



## مروری بر نانوفتوکاتالیست های ادغامی هتروساختار و عملکرد آنها در تولید هیدروژن سبز امیررضا اروج زاده<sup>1</sup>، نسیم سید جبه دار<sup>2</sup>، نیلوفر نصیرپور<sup>3\*</sup>، علی نعمت اله زاده<sup>4\*</sup>

1- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-نانوتکنولوژی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

2- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-نانوتکنولوژی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

3- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

4- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

\* اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، کدپستی: 11367-56119، [niloofar.nasirpour@gmail.com](mailto:niloofar.nasirpour@gmail.com)، [nematollahzadeha@uma.ac.ir](mailto:nematollahzadeha@uma.ac.ir)

### چکیده

نانوفتوکاتالیست های ادغامی با ساختارهای nD/nD (ترکیب ابعاد مختلف نانومتری) در سال های اخیر به عنوان رویکردی نوین و کارآمد برای ارتقاء عملکرد سامانه های تولید هیدروژن از طریق تجزیه نوری آب مورد توجه قرار گرفته اند. این مطالعه، مروری بر انواع اتصالات ناهمگون فتوکاتالیستی شامل نوع اول، دوم، سوم، شاتکی، طرح Z و طرح S دارد و نقش کلیدی طراحی ابعادی (nD/nD) و مهندسی باند انرژی را در بهبود عملکرد این مواد تحلیل می کند. ساختارهای نوع S به دلیل توانایی بالا در تفکیک فضایی بارها و حفظ پتانسیل اکسایش-کاهش، در میان هتروساختارها عملکرد برتری نشان داده اند. همچنین، ترکیباتی با آرایش های 0 بعدی / 2 بعدی و 1 بعدی / 3 بعدی به دلیل سطح تماس بالا، انتقال مؤثر بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره، توانسته اند نرخ تولید هیدروژن را به طور چشمگیری افزایش دهند. بررسی داده های تجربی نشان می دهد که فتوکاتالیست های نظیر CdS/ZnS، CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و CdS/NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LDH در قالب ساختارهای نوع S یا نوع دوم، بازده کوانتومی ظاهری تا 46.9 درصد و نرخ تولید هیدروژن تا 25491.2  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  را ارائه داده اند. در مجموع، تلفیق مهندسی نانو ساختارها، انتخاب مواد مناسب و طراحی هوشمند اتصالات ناهمگون، نقشی اساسی در توسعه فتوکاتالیست های نسل جدید برای تولید هیدروژن سبز ایفا می کند.

کلیدواژه ها: نانومواد، تولید هیدروژن، بازده کوانتومی، فتوکاتالیست، اتصال ناهمگون

## A review on integrated heterostructure nanophotocatalysts and their performance in green hydrogen production

Amirreza Oroujzadeh<sup>1</sup>, Nasim Seyyed Jobbedar<sup>2</sup>, Niloofar Nasirpour<sup>3,\*</sup>, Ali Nematollahzadeh<sup>4,\*</sup>

1- MS.c Student of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2- MS.c Student of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

4- Professor of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

\* P.O.B. 11367-56119, Ardabil, Iran, [niloofar.nasirpour@gmail.com](mailto:niloofar.nasirpour@gmail.com), [nematollahzadeha@uma.ac.ir](mailto:nematollahzadeha@uma.ac.ir)

Received: 03 May 2025 Accepted: 05 August 2025

### Abstract

nD/nD hybrid nanophotocatalysts—combinations of different nanoscale dimensions—have recently gained attention as an innovative and efficient approach to improve the performance of hydrogen production systems via photocatalytic water splitting. This review provides an overview of various photocatalytic heterojunction configurations, including Type I, Type II, Type III, Schottky junctions, Z-scheme, and S-scheme systems, and analyzing the crucial roles of dimensional

design (nD/nD) and band structure engineering in enhancing the photocatalytic activity. Among these, S-scheme heterostructures have demonstrated superior performance due to their effective spatial separation of photogenerated charge carriers and preservation of strong redox potential. Moreover, multidimensional hybrids such as 0D/2D and 1D/3D architectures, with their increased interfacial area, efficient charge transport, and reduced electron-hole recombination, have shown significantly enhanced hydrogen evolution rates. Experimental findings reveal that photocatalysts such as CdS/ZnS, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and CdS/NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LDH—configured as S-scheme or Type II heterojunctions—achieve apparent quantum yields of up to 46.9% and hydrogen evolution rates as high as 25,491.2 μmol/g·h. Overall, the integration of nanostructural engineering, selection of suitable material, and rational heterojunction design plays a vital role in the advancement of next-generation photocatalysts for green hydrogen production.

**Keywords:** Nanomaterials, Hydrogen evolution, Quantum yield, Photocatalyst, Heterojunction

الکتریسیته حتی در دمای اتاق هستند. اگر به حفره‌ها و الکترون‌ها زمان کافی قبل از بازترکیب جفت الکترون-حفره داده شود، بارالکتريکی تولید شده به سطح کاتالیست انتقال پیدا می‌کند و می‌تواند برای شروع واکنش‌های ردوکس با مواد جذب‌شده بر روی سطح کاتالیست، مورد استفاده قرار گیرد [2].

تجزیه فتوکاتالیستی آب به منظور تولید هیدروژن و اکسیژن، دارای مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی است، زیرا این فرآیند از انرژی خورشیدی استفاده می‌کند و هیدروژن را به روشی بدون انتشار گازهای گلخانه‌ای تولید می‌کند. برای استفاده مستقیم از تابش خورشید در این واکنش، حضور یک فتوکاتالیست با قابلیت جذب مؤثر نور خورشید ضروری است، زیرا آب به‌خودی‌خود نسبت به طیف مرئی شفاف است و نمی‌تواند انرژی نورمرئی را جذب کند. در اینجا فتوکاتالیست (فتوکاتالیست نیمه‌هادی) به‌عنوان حسگر نوری عمل می‌کند و وظیفه‌ی جذب فوتون‌های تابشی را بر عهده دارد. این فتوکاتالیست نباید حل شود، بلکه به‌صورت ذرات جامد پراکنده‌شده در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا فتوکاتالیست‌ها معمولاً نیمه‌هادی‌های نامحلول هستند که فعالیت آن‌ها وابسته به سطح تماس با نور و محیط واکنش است. اکثر کاتالیزورها فقط می‌توانند از فوتون‌های پرانرژی طیف خورشیدی (ناحیه‌ی UV و در برخی موارد قسمت بالایی طیف مرئی) استفاده کنند. یک فتوکاتالیست مطلوب برای تولید هیدروژن باید دارای ویژگی‌هایی از قبیل: 1- داشتن یک گاف انرژی مناسب برای پشتیبانی حداکثری از طیف خورشیدی، 2- موقعیت مناسب لایه هدایت، لایه ظرفیت برای هدایت واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در تجزیه آب، 3- پایداری در محیط ردوکس، 4- هزینه پایین تولید و بهره‌برداری، 5- قابلیت بازیافت، 6- فراوانی، 7- مقاومت در برابر خوردگی و 8- مناسب بودن برای تولید در مقیاس بزرگ باشد [2].

فتوکاتالیست‌های مؤثر معمولاً شامل اجزای کاتیونی اصلی و اوربیتال‌های s, p, d خالی برای ایجاد کف لایه‌های هدایت خود هستند. اجزای کاتیون اصلی می‌توانند کاتیون‌های فلزی با اوربیتال لایه ظرفیت d<sup>10</sup> (مانند Ga<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) یا کاتیون‌های فلزی انتقالی (کاتیون‌های حاصل از فلزات واسطه) با اوربیتال لایه ظرفیت d<sup>0</sup> (مانند W<sup>6+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>) باشند. علاوه بر این، نیتريد کاتیون فلزات واسطه d<sup>0</sup>، به عنوان مثال Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>، LaTiO<sub>2</sub>N و TaON به عنوان گزینه‌های تولید فتوکاتالیستی هیدروژن به صورت مؤثر مورد بررسی قرار می‌گیرند [3].

از سال 1972، از مواد فتوکاتالیستی برای تولید هیدروژن استفاده شده است. در این سال فوجیشیما و هوندا<sup>1</sup> سلول‌های اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) متصل

## 1- مقدمه

به‌علت افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی، سطح آلودگی در جهان به‌سرعت در حال افزایش است. سوزاندن سوخت‌های فسیلی، انتشار گازهای گلخانه‌ای و سایر آلاینده‌های سمی در محیط‌زیست، منجر به گرمایش کره زمین و سایر اثرات منفی زیست‌محیطی می‌شود. در چند دهه گذشته، دانشمندان در سراسر جهان به دنبال منابع انرژی پایدار، ایمن و سازگار با محیط‌زیست بوده‌اند [1]. هیدروژن، یک انرژی پاک و پایدار است که به‌عنوان سوخت آینده در نظر گرفته شده‌است. اهمیت هیدروژن به‌عنوان سوخت، به‌دلیل انرژی گرمایی بالایی است که در اثر احتراق تولید می‌کند (2860 kJ mol<sup>-1</sup>) که بسیار بیشتر از بنزین (1370 kJ mol<sup>-1</sup>) یا سایر اشکال سوخت‌های فسیلی است. در عین حال، سوختن هیدروژن زیان‌مند نیست و هیچ محصول جانبی مضر تولید نمی‌کند. در حال حاضر تولید هیدروژن همراه با دی‌اکسیدکربن است که یک گاز گلخانه‌ای محسوب می‌شود. در میان روش‌های مختلف برای تولید هیدروژن سبز، از جمله الکترولیز آب با انرژی‌های تجدیدپذیر، فرایندهای ترموشیمی خورشیدی و تولید زیستی با میکروارگانیسم‌ها، استفاده از فتوکاتالیست‌ها با بهره‌گیری از انرژی خورشیدی به‌عنوان یکی از روش‌های بسیار امیدبخش و نویدبخش در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. دلیل اصلی برتری این روش نسبت به سایر گزینه‌ها، در سادگی عملیاتی، کاهش هزینه‌های زیرساختی و عدم نیاز به شرایط سخت عملیاتی مانند دما یا فشار بالا نهفته است. برخلاف الکترولیز که نیازمند جریان برق پایدار (حتی اگر از منبع تجدیدپذیر باشد) و سامانه‌های پیچیده الکترولیتی است، با روش‌های زیستی که وابسته به رشد و پایداری میکروارگانیسم‌ها در شرایط خاص هستند، فتوکاتالیست‌ها می‌توانند مستقیماً از نور خورشید برای تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن استفاده کنند، بدون آن‌که نیاز به تجهیزات پیچیده یا هزینه‌بر داشته باشند [1].

با تکیه بر فناوری نانو می‌توان فتوکاتالیست‌هایی مبتنی بر یک طول موج معین نظیر نور مرئی، نور فرابنفش یا نور فروسرخ تولید کرد که با اعمال این طول موج‌ها فرایند فتوکاتالیست شکل گیرد و فرایند شیمیایی تولید هیدروژن را سرعت بخشد. هنگامی که نور با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی فاصله لایه فتوکاتالیست نیمه‌هادی تابیده می‌شود، الکترون‌ها از لایه ظرفیت کاتالیست به لایه هدایت برانگیخته می‌شوند و حفره‌هایی در لایه ظرفیت ایجاد می‌شود. فتوکاتالیست همیشه باید یک ماده نیمه‌هادی باشد، زیرا فقط این مواد قادر به تولید و ترکیب جفت الکترون-حفره (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) پایدار در مواجهه با نور یا جریان

<sup>1</sup> Fujishima and Honda

**شکل 1** نمایش واکنش‌ها در حین تجزیه آب روی یک فتوکاتالیست نیمه‌هادی: (i) جذب نور، (ii) جداسازی و انتقال بار و (iii) واکنش‌های ردوکس [2]

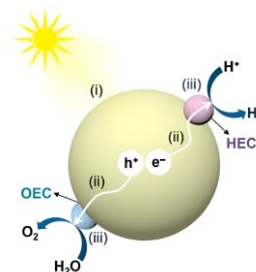
فتوکاتالیست‌ها به‌عنوان کاتالیست‌هایی تعریف می‌شوند که می‌توانند تبدیلات شیمیایی واکنش دهنده‌ها را با جذب نور انجام دهند. فتوکاتالیست‌ها را می‌توان بسته به نحوه ساخت، به شش دسته زیر طبقه‌بندی کرد: 1- فتوکاتالیست‌های مولکولی، 2- فتوکاتالیست‌های سنتی مبتنی بر نیمه‌هادی، 3- فتوکاتالیست نقطه کوانتومی، 4- فتوکاتالیست‌های دو بعدی، 5- فتوکاتالیست‌های هتروساختار ادغامی نانویی، 6- کاتالیست‌های سنتی با کمک فتولتائیک<sup>6</sup> مبتنی بر نیمه‌هادی.

در این مقاله انواع هتروساختارهای فتوکاتالیستی که در فرایند تولید هیدروژن به روش فتوکاتالیستی قابل استفاده است مورد ارزیابی قرار گرفته است. انواع ترکیب فتوکاتالیست‌ها به صورت n بعدی/n بعدی که برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته‌اند، بررسی شده است. همچنین بازده تولید هیدروژن با استفاده از این فتوکاتالیست‌ها مقایسه شده است. همچنین مکانیسم تولید هیدروژن توسط ساختارهای مختلف تحلیل شده است.

## 2- مکانیسم تولید هیدروژن توسط نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار

همانطور که اشاره شد، رابط بین فتوکاتالیست‌های هتروساختار از طریق تماس نزدیک بین دو یا چند نیمه‌هادی با ویژگی‌های الکترونی متفاوت ایجاد می‌شود. زمانی که این نانوذرات با یکدیگر ترکیب می‌شوند، به دلیل اختلاف در سطح انرژی فرمی ( $E_n$ ) بین دو ماده، الکترون‌ها از ماده‌ای با انرژی فرمی بالاتر به سمت ماده‌ای با انرژی فرمی پایین‌تر منتقل می‌شوند تا تعادل الکترونی برقرار شود. این انتقال بار اولیه منجر به تشکیل یک میدان الکتریکی داخلی در ناحیه مرزی می‌شود. همان‌طور که در شکل 2 مشاهده می‌شود، در اتصال بین نیمه‌هادی نوع p (مانند  $Co_3O_4$ ) و نیمه‌هادی نوع n (مانند  $ZnIn_2S_4$ )، پس از تماس، الکترون‌ها از  $ZnIn_2S_4$  (با  $E_n$  بالاتر) به  $Co_3O_4$  (با  $E_n$  پایین‌تر) منتقل می‌شوند. در نتیجه‌ی این انتقال سطح انرژی فرمی در  $ZnIn_2S_4$  کاهش و در  $Co_3O_4$  افزایش می‌یابد تا جایی که سطوح انرژی فرمی این دو به تعادل برسد. در اثر این تعادل سطح انرژی لایه‌ی ظرفیت و لایه‌ی هدایت  $ZnIn_2S_4$  پایین‌تر از همین لایه‌ها در  $Co_3O_4$  قرار می‌گیرد. نهایتاً در سمت  $ZnIn_2S_4$  یک ناحیه تجمع الکترون در لایه هدایت (CB) و در سمت  $Co_3O_4$  یک ناحیه با تخلیه الکترون و تجمع حفره در لایه ظرفیت (VB) ایجاد می‌شود. در نتیجه، تحت تابش نور، الکترون‌های تولیدشده به‌طور مؤثر در لایه هدایت  $ZnIn_2S_4$  تجمع یافته و با کاهش پروتون‌ها ( $H^+$ )، هیدروژن ( $H_2$ ) تولید می‌کنند. از سوی دیگر، حفره‌های تولیدشده در لایه ظرفیت  $Co_3O_4$  باقی می‌مانند و واکنش اکسایش آب را به پیش می‌برند. این تفکیک فضایی بارها، به‌دلیل وجود میدان داخلی و نیروهای کولنی، احتمال بازترکیب الکترون-حفره را کاهش داده و کارایی فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد [4].

به پلاتین (Pt)، را برای تولید هیدروژن مورد آزمایش قرار دادند. در این روش توانستند با استفاده از یک سلول فتوالکتروشیمیایی که از تکنیک معلق کردن ذرات نیمه‌هادی یک فتوکاتالیست ناهمگن (استفاده از ذرات فتوکاتالیست به‌صورت پراکنده (معلق) در محیط مایع (مثل آب) به‌جای ثابت کردن آن‌ها روی یک سطح یا الکتروود) به‌دست آمده بود و با کمک نور خورشید هیدروژن تولید نمایند. در فتوکاتالیست‌ها برای تولید چهار الکترون، سطح نانوبلور باید در مدت زمان کوتاهی توسط چهار فوتون با انرژی مناسب برخورد کند. چگالی شار فوتون خورشید بسیار زیاد ( $2000 \mu mol s^{-1} m^{-2}$ ) برآورد شده است. حداقل 4 میلی‌ثانیه طول می‌کشد تا فوتون‌ها توسط نانوذرات جذب شوند. طول عمر حامل‌های بار یک میکروثانیه تخمین زده می‌شود. بنابراین، به‌دست آوردن شار خورشیدی برای تکمیل واکنش تجزیه آب بسیار دشوار است. همچنین چالش دیگری که وجود دارد، بازترکیبی سریع الکترون‌ها و حفره‌ها است که در نهایت منجر به ظرفیت کم استفاده از نور و در نتیجه، بازده فتوکاتالیستی پایین می‌شود. علاوه بر این، توسعه یک ماده واحد که هم طیف وسیعی از نور را جذب کند و هم قابلیت ردوکس کارآمد را به نمایش بگذارد، دشوار است. جذب گسترده نور خورشید نیاز به گاف انرژی باریکی دارد و این در حالی است که برای افزایش قابلیت ردوکس نیاز به گاف انرژی زیاد است. بنابراین یکی از راه‌ها، استفاده از نانومواد هتروساختار است که از اتصالات ناهمگون تشکیل شده‌اند. هتروساختارها معمولاً از اتصالات ناهمگون<sup>2</sup> بین نیمه‌هادی‌ها و فلزها در نانوفتوکاتالیست‌های ترکیبی، از نوع رابط جامد-جامد<sup>3</sup> تشکیل شده‌اند. این اتصال ممکن است شامل پیوندهای شیمیایی ضعیف (وان دروالسی)، پیوندهای کووالانسی موضعی یا تماس مستقیم سطحی بین دو نیمه‌هادی با ترازهای انرژی متفاوت باشد. در این مواد حتی در چگالی شار کم ساختار لایه‌ای هم می‌تواند به فرایند جذب نور کمک کند، فقط باید بار تولیدشده مسافت کمی را طی کنند. فرایند تجزیه فتوکاتالیستی آب با استفاده از یک فتوکاتالیست نیمه‌هادی، شامل سه مرحله اصلی است که مطابق با نشانه‌گذاری (i)، (ii) و (iii) در شکل 1 نشان داده شده است. این مراحل عبارتند از: (i) جذب نور؛ فتوکاتالیست با جذب فوتون‌های خورشیدی، جفت‌های الکترون-حفره تولید می‌کند. (ii) جداسازی و انتقال بارها: الکترون و حفره از یکدیگر جدا شده و به سطح کاتالیست‌های مربوط هدایت می‌شوند، الکترون به سمت کاتالیست تکامل هیدروژن (HEC)<sup>4</sup> و حفره به سمت کاتالیست تکامل اکسیژن (OEC)<sup>5</sup>. (iii) واکنش‌های سطحی: در OEC، حفره‌ها آب را اکسید کرده و  $O_2$  تولید می‌کنند و در HEC الکترون‌ها پروتون‌ها را کاهش داده و  $H_2$  حاصل می‌شود [2].



<sup>4</sup> Hydrogen Evolution Catalyst  
<sup>5</sup> Oxygen Evolution Catalyst  
<sup>6</sup> Photovoltaics

<sup>1</sup> Heterostructure  
<sup>2</sup> Heterojunctions  
<sup>3</sup> solid-solid interface

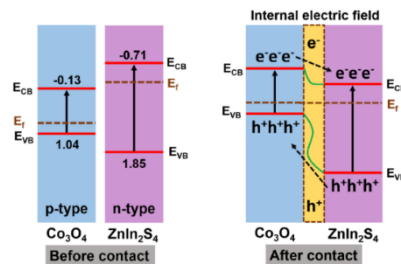
اتصالات ناهمگون در فتوکاتالیست‌های هتروساختار به شش گروه: نوع اول<sup>۲</sup>، نوع دوم<sup>۴</sup>، نوع سوم<sup>۵</sup>، اتصال شانتکی<sup>۶</sup>، طرح Z<sup>۷</sup> و طرح S<sup>۸</sup> دسته‌بندی می‌گردند.

### 3-1- اتصالات ناهمگون نوع اول

همان‌طور که در شکل 3 مشاهده می‌شود، اتصالات ناهمگون نوع اول از اتصال دو یا چند نیمه‌هادی با خواص الکترونی متفاوت، مانند گاف انرژی ترازهای VB، CB و غلظت حامل‌های بار تشکیل می‌شود. در این نوع هتروساختار، هر دو نوار ظرفیت و رسانش یکی از نیمه‌هادی‌ها، به‌طور کامل در درون نوارهای انرژی نیمه‌هادی دیگر قرار می‌گیرند. به عبارتی، نوارهای انرژی ماده‌ی با گاف باریک‌تر درون نوارهای ماده‌ی با گاف انرژی پهن‌تر جای می‌گیرند. در نتیجه‌ی این چینش، الکترون‌ها و حفره‌های نوری تولیدشده در نیمه‌هادی با گاف باریک‌تر، هر دو در یک ناحیه متمرکز می‌شوند. این موضوع احتمال بازترکیب مستقیم الکترون-حفره را افزایش می‌دهد و ممکن است منجر به کاهش کارایی فتوکاتالیستی گردد. با این حال، تمرکز بار در یک ناحیه می‌تواند مزایایی همچون انتقال سریع بار، واکنش‌پذیری بالا و تسهیل فرایندهای سطحی را نیز به همراه داشته باشد. اتصالات ناهمگون نوع اول از نظر ساختاری ساده هستند و معمولاً فرایند سنتز آسان‌تری نسبت به سایر انواع اتصالات ناهمگون دارند. همچنین به دلیل تمرکز ترازهای انرژی در یک ماده، اغلب دارای قابلیت جذب نور مطلوب و پتانسیل بالای اکسایش و احیا در محیط‌های نوری مناسب هستند. با این وجود، برای کاربردهایی که به جداسازی مؤثر حامل‌های بار نیاز دارند، استفاده از اتصالات ناهمگون نوع دوم یا طرح‌های Z و S توصیه می‌شود [6].

### 3-2- اتصالات ناهمگون نوع دوم

در اتصالات ناهمگون نوع دوم، پس از تحریک نوری، هر دو فتوکاتالیست با جذب فوتون، جفت‌های الکترون-حفره تولید می‌کنند. در این ساختار، الکترون‌های تولیدشده در نوار رسانش فتوکاتالیست اول به دلیل اختلاف تراز انرژی، به سمت نوار رسانش فتوکاتالیست دوم منتقل می‌شوند، در حالی که حفره‌های تولیدشده در نوار ظرفیت فتوکاتالیست دوم نیز به سمت نوار ظرفیت فتوکاتالیست اول جریان می‌یابند. به این ترتیب، جداسازی بارها در هر دو ماده مختلف انجام می‌شود: الکترون‌ها در فتوکاتالیست دوم و حفره‌ها در فتوکاتالیست اول تجمع می‌یابند. در نتیجه، از یک سو تجمع الکترون‌ها در فتوکاتالیست دوم موجب تسهیل واکنش‌های کاهش می‌شود و از سوی دیگر تجمع حفره‌ها در فتوکاتالیست اول شرایط را برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون فراهم می‌سازد. با وجود مزیت تفکیک مؤثر بار الکتریکی در این نوع اتصالات ناهمگون، از دیدگاه ترمودینامیکی عملکرد آن محدود است، زیرا در اثر انتقال بار، الکترون‌ها در تراز انرژی پایین‌تری در نوار رسانش فتوکاتالیست دوم قرار می‌گیرند که دارای پتانسیل احیای ضعیف‌تری هستند. به‌طور مشابه، حفره‌هایی که در نوار ظرفیت فتوکاتالیست اول باقی می‌مانند نیز از پتانسیل اکسیداسیون کمتری برخوردارند. این کاهش انرژی شیمیایی فعال، موجب کاهش پتانسیل کلی فرایندهای ردوکس می‌شود و عملکرد فتوکاتالیستی را تضعیف می‌کند. علاوه بر این، از منظر دینامیکی نیز چالش‌هایی وجود دارد. دافعه بین الکترون‌های تجمع‌یافته در نوار رسانش فتوکاتالیست دوم مانع از



شکل 2 مکانیسم تولید هیدروژن توسط فتوکاتالیست هتروساختار Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [4]

برای مقایسه و ارزیابی کارایی فتوکاتالیست‌ها در فرآیند تولید هیدروژن، از شاخصی به نام بازده کوانتومی ظاهری (AQY)<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. این شاخص نشان‌دهنده نسبت بین تعداد مولکول‌های هیدروژن تولیدشده به تعداد فوتون‌های تابیده شده به سطح فتوکاتالیست است و بیان می‌کند که چه درصدی از انرژی نوری ورودی در واکنش فتوکاتالیستی مؤثر واقع شده است. بازده کوانتومی ظاهری به‌صورت درصد بیان می‌شود و یکی از مهم‌ترین معیارها برای سنجش عملکرد فتوکاتالیست‌ها محسوب می‌گردد. مقدار AQY به عوامل مختلفی از جمله طول موج منبع نور، شدت تابش، زمان واکنش، مساحت ناحیه تابش، شرایط محیطی (مانند pH، دما، غلظت بستر واکنش) و ضریب خاموشی نوری وابسته است. برای دستیابی به بازده کوانتومی ظاهری هیدروژن می‌توان از رابطه زیر بهره برد:

$$AQY = \frac{N_{H_2}}{N_{p,\lambda}} \times 100 = \frac{2 \times \text{Number of } H_2 \text{ molecules}}{\text{Number of incident photons}} \quad (1)$$

که در آن p شدت نور، s ناحیه تابش، t زمان تولید هیدروژن،  $\lambda$  طول موج نور فرودی، h ثابت پلانک و c سرعت نور است.

همچنین نرخ تولید هیدروژن (HER)<sup>۲</sup> یکی از شاخص‌های کلیدی برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در فرآیند تجزیه نوری آب است. این پارامتر نشان می‌دهد که یک فتوکاتالیست در واحد جرم و زمان، چه مقدار هیدروژن تولید می‌کند و معمولاً با واحد میکرومول بر گرم در ساعت ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) بیان می‌شود. رابطه محاسبه نرخ تولید هیدروژن به صورت زیر است:

$$R_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{m \times t} \quad (2)$$

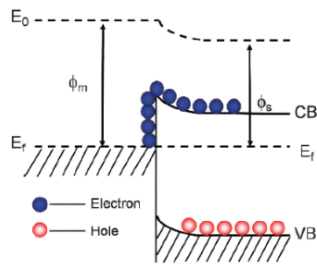
این رابطه‌ی ساده، امکان مقایسه‌ی دقیق بین عملکرد فتوکاتالیست‌های مختلف را فراهم می‌کند. نرخ بالای تولید هیدروژن نشان‌دهنده‌ی کارایی نوری بالا، جذب مؤثر فوتون‌ها، و قابلیت مطلوب در جداسازی و انتقال بارهای نوری (الکترون-حفره) در ساختار فتوکاتالیست است. بنابراین، این پارامتر نقش کلیدی در بهینه‌سازی طراحی مواد فتوکاتالیستی برای کاربردهای انرژی پاک، به‌ویژه تولید هیدروژن خورشیدی، ایفا می‌کند [5].

### 3-3- انواع اتصالات ناهمگون در نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار

همان‌طور که پیش از این اشاره شد هتروساختارها نوعی ساختار هستند که از دو یا چند لایه از نیمه‌هادی‌های مختلف که دارای گاف‌های انرژی متفاوتی‌اند تشکیل شده‌اند. عامل ارتباطی بین این هتروساختار، اتصالات ناهمگون است.

<sup>5</sup> Type III  
<sup>6</sup> Schottky junction  
<sup>7</sup> Z-scheme  
<sup>8</sup> S-scheme

<sup>1</sup> Apparent quantum yield  
<sup>2</sup> Hydrogen evolution rate  
<sup>3</sup> Type I  
<sup>4</sup> Type II



شکل 4 شماتیک فتوکاتالیست با اتصال ناهمگون شاتکی [7]

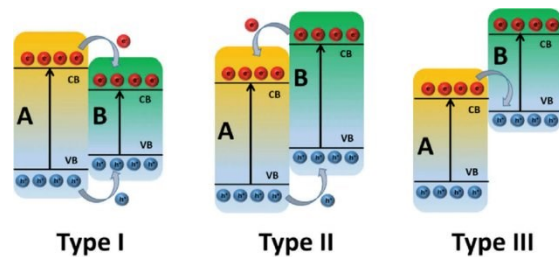
در هنگام تابش نور با انرژی کافی، نیمه‌هادی فوتون‌ها را جذب کرده و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند، که منجر به تولید جفت‌های الکترون-حفره می‌گردد. الکترون‌های برانگیخته شده به دلیل اختلاف تراز انرژی، به سمت فلز منتقل می‌شوند و در آنجا می‌توانند در واکنش‌های کاهشی سطحی شرکت کنند. در همین حال، حفره‌ها در نوار ظرفیت نیمه‌هادی باقی می‌مانند و در واکنش‌های اکسیداسیون مشارکت می‌کنند. سد پتانسیلی ایجاد شده در این نوع اتصال، با ممانعت از بازترکیب مستقیم الکترون‌ها و حفره‌ها، موجب افزایش بازده جداسازی بار و در نتیجه بهبود عملکرد فتوکاتالیستی سیستم می‌شود [7].

### 3-5- اتصالات ناهمگون طرح Z

شکل 5 شماتیکی از عملکرد یک فتوکاتالیست اتصالات ناهمگون با طرح Z را نشان می‌دهد که اساس آن بر الگوی فتوسنتز طبیعی در گیاهان استوار است و به‌طور مؤثر به تفکیک فضایی بارهای نوری و افزایش پتانسیل واکنش‌های ردوکس کمک می‌کند. علت نام‌گذاری این اتصال بدلیل شباهت مسیر انتقال حامل‌های بار در این ساختار به شکل حرف Z در زبان انگلیسی است؛ به‌طوری‌که الکترون از یک نیمه‌هادی با انرژی پایین‌تر به دیگری منتقل شده و حفره نیز در جهت مخالف منتقل می‌شود، که این موجب حفظ بالاترین پتانسیل‌های احیاء و اکسایش هر دو نیمه‌هادی می‌گردد [8].

شکل 5، شماتیکی از یک فوتوکاتالیست ناهمگون طرح Z را نشان می‌دهد. در این نوع ساختار، دو نیمه‌هادی با ترازهای انرژی مناسب، یعنی  $g-C_3N_4$  و  $Bi_4NbO_8Cl$ ، به‌گونه‌ای با هم ترکیب شده‌اند که فرآیند انتقال بار در مسیر بهینه‌ای انجام می‌شود. پس از تابش نور خورشید، هر دو نیمه‌هادی تحریک شده و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش انتقال می‌یابند. در این میان، الکترون‌های باقی‌مانده در نوار رسانش  $g-C_3N_4$  به دلیل داشتن پتانسیل احیاء بالا ( $E_{CB} = -1.13 \text{ eV}$ ) قادرند  $O_2$  را به رادیکال سوپراکسید ( $\cdot O_2^-$ ) کاهش دهند. به‌طور هم‌زمان، حفره‌های باقی‌مانده در نوار ظرفیت  $Bi_4NbO_8Cl$  که دارای پتانسیل اکسایش بالا هستند ( $E_{VB} = 2.20 \text{ eV}$ )،  $OH^-$  را به رادیکال هیدروکسیل ( $\cdot OH$ ) اکسید می‌کنند [8].

انتقال پیوسته الکترون‌ها از فتوکاتالیست اول می‌شود. همچنین، حفره‌های موجود در نوار ظرفیت فتوکاتالیست اول و حفره‌های منتقل شده از فتوکاتالیست دوم به دلیل بار مشابه یکدیگر را دفع کرده و باعث کاهش جداسازی فضایی بارها می‌شوند. افزون بر این، جذب الکترون‌های تولید شده در فتوکاتالیست اول توسط حفره‌های تولید شده در فتوکاتالیست دوم منجر به بازترکیب مجدد بارها شده و میزان انتقال مؤثر بار از طریق مسیرهای داخلی یا خارجی را کاهش می‌دهد. در مجموع، این عوامل موجب کاهش توانایی ردوکس و محدودیت در عملکرد کلی هتروساختار نوع دوم می‌شوند [6]. (شکل 3)



شکل 3 شماتیک فتوکاتالیست با اتصال ناهمگون نوع اول، نوع دوم و نوع سوم

### 3-3- اتصالات ناهمگون نوع سوم

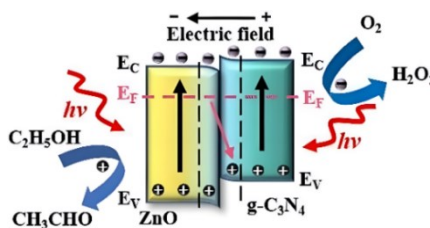
در اتصالات ناهمگون نوع سوم (شکل 3)، روند انتقال بار مشابه با اتصالات ناهمگون نوع دوم انجام می‌شود؛ به این صورت که الکترون‌ها در نوار رسانش یکی از نیمه‌هادی‌ها و حفره‌ها در نوار ظرفیت نیمه‌هادی دیگر انباشته می‌شوند و با جداسازی فضایی بارها، به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی کمک می‌کنند. تفاوت کلیدی این ساختار با هتروساختار نوع دوم در چینش انرژی نوارها است. در نوع سوم، نوار ظرفیت نیمه‌هادی دوم بسیار نزدیک به نوار رسانش نیمه‌هادی اول قرار دارد، به‌طوری‌که هم نوار رسانش و هم نوار ظرفیت دو نیمه‌هادی به‌طور کامل از یکدیگر جدا هستند و هیچ هم‌پوشانی انرژی وجود ندارد. این آرایش منجر به جداسازی شدیدتر بارهای نوری می‌شود و می‌تواند در برخی موارد به کاهش بازترکیب و بهبود فرآیندهای ردوکس کمک کند [6].

### 3-4- اتصالات ناهمگون شاتکی

اتصال شاتکی از تماس بین یک فلز و یک نیمه‌هادی تشکیل می‌شود. در این نوع اتصال، تابع کار فلز ( $\phi_m$ ) معمولاً بزرگ‌تر از تابع کار نیمه‌هادی ( $\phi_s$ ) است. هنگامی که فلز و نیمه‌هادی در تماس مستقیم قرار می‌گیرند، به‌منظور برقراری تعادل در ترازهای فرمی، الکترون‌ها از نیمه‌هادی به فلز جریان می‌یابند. این انتقال بار باعث ایجاد یک سد پتانسیل در ناحیه مرزی می‌شود که به آن سد شاتکی گفته می‌شود. در نتیجه‌ی این پدیده، لایه‌های انرژی نیمه‌هادی خمیده می‌شوند و یک ناحیه تخلیه الکترونی در نزدیک سطح مشترک تشکیل می‌شود؛ ناحیه‌ای که فاقد حامل بار آزاد است. این ناحیه نقش مهمی در جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره و همچنین در جهت‌دهی به انتقال بارها دارد [7]. شکل 4 شماتیک عملکرد فتوکاتالیست هتروساختار اتصال شاتکی را نشان می‌دهد.

شرکت می‌کنند. مسیر جهت‌دار انتقال بار در این ساختار تحت تأثیر میدان الکتریکی داخلی و اختلاف ترازهای فرمی بین دو نیمه‌هادی است، که منجر به تقویت جداسازی الکترون-حفره، کاهش بازترکیب، و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد [10].

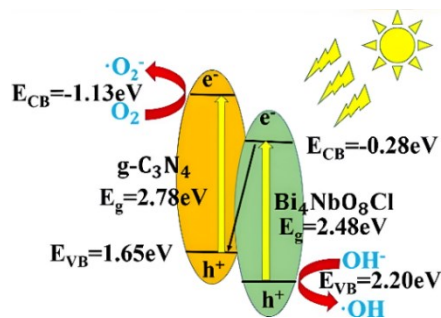
مسیر انتقال بار در یک هتروساختار طرح S را می‌توان به این صورت شرح داد که: 1- در فتوکاتالیست‌های احیا، موقعیت لایه هدایت و لایه ظرفیت بالاتر هستند و تابع کار در مقایسه با فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون کوچکتر است. هنگامی که فتوکاتالیست‌های احیا و فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون با یکدیگر در تماس هستند، الکترون‌های موجود در فتوکاتالیست‌های احیا به‌طور خودبه‌خود به فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون انتقال پیدا می‌کنند. این عمل منجر به تشکیل یک لایه تخلیه الکترون در نزدیکی رابط فتوکاتالیست‌های احیا می‌شود. به‌طور مشابه، تشکیل یک لایه تجمع الکترون در نزدیکی رابط فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون هم وجود دارد. بنابراین، فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون دارای بار منفی و فتوکاتالیست‌های احیا دارای بار مثبت می‌باشند. 2- هنگامی که فتوکاتالیست‌های احیا و فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون با یکدیگر تماس پیدا می‌کنند، انرژی سطح فرمی سعی می‌کند سطح یکسانی را در هر دو طرف حفظ کند. اما برای دستیابی به این عمل، خمش<sup>1</sup> در نوارها به‌وجود می‌آید که منجر به ترکیب مجدد الکترون‌های لایه هدایت فتوکاتالیست‌های احیا با حفره‌های لایه ظرفیت فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون می‌شود. 3- فتوالکترون‌های تولید شده در لایه هدایت فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون با حفره‌های لایه ظرفیت تمایلی برای باز ترکیب شدن دارند، زیرا جاذبه کولمبی<sup>2</sup> بین این دو ذره با بار مخالف وجود دارد [10]. بنابراین، سه عامل میدان الکتریکی داخلی، خمش نوری، و جاذبه کولمبی، نیروهای محرکه لازم جهت ترکیب مجدد الکترون‌ها در لایه هدایت فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون و حفره‌های لایه ظرفیت فتوکاتالیست‌های احیا را ایجاد می‌کند. از این رو، الکترون‌ها و حفره‌های بی‌فایده از طریق بازترکیبی حذف می‌شوند، در حالی که الکترون‌های قدرتمند تولید شده توسط فوتون‌های نوری در لایه هدایت، فتوکاتالیست‌های احیا و حفره‌های لایه ظرفیت فتوکاتالیست‌های اکسیداسیون برای درگیر شدن در واکنش‌های فتوکاتالیستی حفظ می‌شوند [10].



شکل 6 شماتیک فتوکاتالیست با اتصال ناهمگون طرح S [10]

#### 4- انواع نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار n بعدی/n بعدی (nD/nD) در تولید هیدروژن

در ایجاد فتوکاتالیست‌های هتروساختار دو نوع خاص از مورفولوژی ابعاد نانویی با یکدیگر ترکیب می‌شوند. ابعاد و نانو مورفولوژی‌های مورد استفاده در این



شکل 5 شماتیک فتوکاتالیست با اتصال ناهمگون طرح Z [8]

در این ساختار، الکترون‌های نوار رسانش  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  و حفره‌های نوار ظرفیت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  از پتانسیل‌های ردوکس ضعیف‌تری برخوردارند، به‌صورت هدفمند بازترکیب می‌شوند. این بازترکیب کنترل شده باعث می‌شود که تنها حامل‌های بار با انرژی مناسب برای واکنش‌های اکسایش و احیا باقی بمانند و در واکنش‌های سطحی مؤثر مشارکت کنند. ویژگی برجسته طرح Z در این است که با جدا کردن فضاهای واکنش اکسایش و احیا، ضمن افزایش راندمان جداسازی بارهای نوری، قدرت الکترون‌ها و حفره‌ها در انجام واکنش‌های شیمیایی حفظ می‌شود. با این حال، این ساختار محدودیت‌هایی نیز دارد، از جمله نرخ پایین استفاده از نور، حساسیت زیاد به pH محیط و دشواری در کنترل فرآیند انتقال بار. بنابراین، بهینه‌سازی ساختار و ترکیب نیمه‌هادی‌ها برای ارتقاء بازده تبدیل انرژی در این سیستم‌ها امری ضروری است [8].

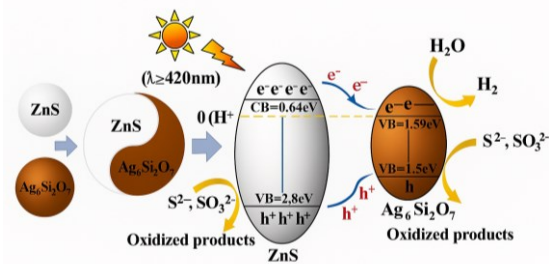
#### 3-6- اتصالات ناهمگون طرح S

به‌دلیل محدودیت‌های ساختاری و عملکردی اتصالات ناهمگون فتوکاتالیستی طرح Z، نظیر کنترل دشوار مسیر بار و حساسیت به شرایط محیطی، نیاز به توسعه یک مکانیزم جایگزین با کارایی بالا احساس می‌شود. در این راستا، فتوکاتالیست‌های اتصالات ناهمگون نوع S معرفی شدند که ضمن حفظ قدرت ردوکس بالا، امکان کنترل دقیق مسیر انتقال بار نوری را فراهم می‌کنند [9]. این نوع هتروساختارها را می‌توان بر اساس ساختارهای فیزیکی لایه‌ای یا از منظر واکنش‌پذیری، به‌صورت فتوکاتالیست‌های احیای (RP) و اکسیداسیون (OP) طبقه‌بندی کرد. در این ساختار، برخلاف اتصالات ناهمگون نوع دوم که الکترون‌ها در نوار رسانش فتوکاتالیست اکسیداسیون و حفره‌ها در نوار ظرفیت فتوکاتالیست احیا تجمع می‌یابند و قدرت ردوکس کاهش می‌یابد، در طرح S مسیر انتقال بار به‌گونه‌ای هدایت می‌شود که حامل‌های تولید شده (الکترون‌ها و حفره‌ها) در نوار رسانش فتوکاتالیست احیا و حفره‌های فعال در نوار ظرفیت فتوکاتالیست اکسیداسیون باقی می‌مانند. در نتیجه، پتانسیل ردوکس کل سیستم حفظ یا حتی تقویت می‌شود [9].

در شکل 6 نیز این مکانیسم به‌روشنی نشان داده شده‌است؛ ترکیب  $\text{ZnO}$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به‌عنوان یک مثال از اتصالات ناهمگون نوع S معرفی شده است. در این سیستم، با تابش نور، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. سپس، الکترون‌های  $\text{ZnO}$  به نوار رسانش  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  منتقل شده و در آنجا در واکنش احیای  $\text{O}_2$  به  $\text{H}_2\text{O}_2$  مشارکت می‌کنند. هم‌زمان، حفره‌های نوار ظرفیت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به  $\text{ZnO}$  بازگشته و در واکنش اکسایش  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  به  $\text{CH}_3\text{CHO}$

<sup>2</sup> Coulombic attraction

<sup>1</sup> Band bending

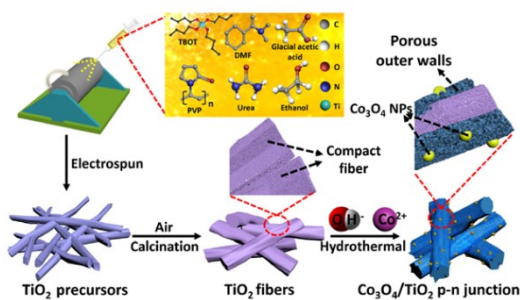


شکل 7 مکانیسم فوتوکاتالیستی و طریقه ادغام فوتوکاتالیست ZnS/Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1]

#### 4-2- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 0 بعدی / 1 بعدی (0D/1D)

فتوکاتالیست‌های هتروساختار 0 بعدی / 1 بعدی نسل جدیدی از نانوساختارهای ترکیبی هستند که در آن‌ها نانومواد صفر بعدی مانند نقاط کوانتومی یا نانوذرات بر روی بسترهای یک بعدی نظیر نانومیله‌ها، نانولوله‌ها یا نانوالیاف بارگذاری می‌شوند. این طراحی ساختاری، به‌واسطه افزایش سطح تماس، مسیر انتقال کوتاه‌تر برای بارهای نوری و فراهم‌سازی کانال‌های هدایت جهت‌دار، می‌تواند به‌طور مؤثری عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود دهد. از مزایای کلیدی این نوع فتوکاتالیست‌ها می‌توان به افزایش حساسیت نوری، ارتقاء جداسازی الکترون-حفره، و پایداری عملکردی بالاتر نسبت به فتوکاتالیست‌های ساده اشاره کرد. در این ساختارها، هنگامی که نور خورشید به سطح نیمه‌هادی‌ها می‌تابد، جفت‌های الکترون-حفره در ساختار برانگیخته می‌شوند. حضور نانومواد صفر بعدی در تماس با ساختار یک بعدی، باعث می‌شود الکترون‌ها و حفره‌ها در مسیرهای جداگانه و مؤثر به سمت سطوح واکنش انتقال یابند؛ نتیجه‌ی این فرآیند، افزایش نرخ تولید هیدروژن و کاهش بازترکیب بارها خواهد بود [12].

شکل 8، یک نمونه از ساخت فتوکاتالیست Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> را نمایش می‌دهد. در این مسیر سنتز، ابتدا ترکیبی از مواد اولیه نظیر تترابوتیل تیتانات (TBOT)، DMF، PVP، اوره، اتانول و اسیداستیک آماده می‌شود. این محلول با استفاده از فرآیند الکتروریسی به نانوالیاف پیش‌ساز TiO<sub>2</sub> تبدیل شده و سپس تحت عملیات کلسینه شدن در هوا به نانوالیاف خالص TiO<sub>2</sub> تبدیل می‌گردد. در مرحله بعد، با روش هیدروترمال، نانوذرات Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به‌صورت یکنواخت روی سطح TiO<sub>2</sub> بارگذاری می‌شوند. در نتیجه، یک هتروساختار طرح Z تهیه می‌شود [12].



6 Nanobelts  
7 Nano tubes  
8 Nano Sheets  
9 Nano Porous Materials

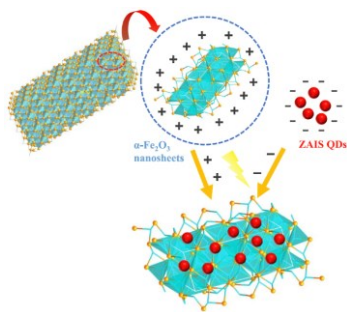
هتروساختارها عبارت‌اند از: صفر بعدی (0-D) مانند نانو خوشه‌ها<sup>1</sup>، نقاط کوانتومی<sup>2</sup> و نانوذرات و نقاط کوانتومی کربنی<sup>3</sup>، یک بعدی (1-D) مانند نانومیله‌ها<sup>4</sup>، نانوسیم‌ها<sup>5</sup>، نانونوارها<sup>6</sup> و نانولوله‌ها<sup>7</sup>، دو بعدی (2-D) مثل لایه‌های نازک و نانو صفحات<sup>8</sup> و ساختار سه بعدی (3-D) مانند مواد نانومتخلخل‌ها<sup>9</sup> و نانوجل‌ها. از جمله روش‌های رایج جهت سنتز مواد هتروساختار، هیدروترمال، سولوترمال و یا سونوشیمیایی است. با استفاده از این روش‌های سنتز و با ترکیب نیمه‌هادی‌ها با یکدیگر و یا فلزات مختلف، می‌توان هتروساختارهایی با گاف انرژی باریک ایجاد کرد [11].

#### 4-1- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 0 بعدی / 0 بعدی (0D/0D)

فتوکاتالیست‌های هتروساختار صفر بعدی/صفر بعدی، سامانه‌هایی هستند که از ترکیب دو نوع نانوساختار صفر بعدی مانند نقاط کوانتومی، نانوذرات یا نانوخوشه‌ها تشکیل می‌شوند. این ساختارها به دلیل اندازه بسیار کوچک (کمتر از 20 نانومتر) در تماس مستقیم با یکدیگر قرار گرفته و اتصال فشرده‌ای بین فازها ایجاد می‌کنند. مزایای کلیدی این ساختارها شامل مساحت سطح ویژه بالا، گاف انرژی قابل تنظیم، بهبود جداسازی بارهای نوری و افزایش پایداری فتوکاتالیستی است. از مهم‌ترین نیمه‌هادی‌هایی که در این هتروساختارها استفاده می‌شوند می‌توان به نقاط کوانتومی کربنی (CQDs)، سولفید کادمیوم (CdS) و سولفید روی (ZnS) اشاره کرد. نقاط کوانتومی کربنی، نانوساختارهایی با قطر کمتر از 10 نانومتر هستند که از منابع آلی طبیعی مانند گلوکز قابل سنتز هستند و به دلیل خواص اپتیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان، در افزایش جذب نور، تسهیل انتقال بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره بسیار مؤثرند. همچنین، ZnS به دلیل گاف انرژی مناسب، پایداری شیمیایی بالا، توانایی قوی در انجام واکنش‌های اکسایش و احیا، و تحرک الکترونی بالا یکی از فتوکاتالیست‌های پایه در این ساختارها محسوب می‌شود. CdS نیز با داشتن گاف انرژی باریک (حدود 2.42 eV) و جذب نور مؤثر در ناحیه مرئی، گزینه مناسبی برای تولید هیدروژن فتوکاتالیستی است. با این حال، محدودیت اصلی این مواد، ترکیب سریع الکترون‌های برانگیخته شده با حفره‌هاست که کارایی آن‌ها را در واکنش‌های نوری کاهش می‌دهد. برای رفع این مشکل، تشکیل هتروساختارهای ترکیبی میان این نانوساختارها با سایر نیمه‌هادی‌ها، فلزات یا ترکیبات معدنی پیشنهاد شده است [11].

در شکل 7، یک نمونه از چنین هتروساختاری بین ZnS و Ag<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>26</sub> به‌صورت شماتیک نشان داده شده است. تحت تابش نور مرئی ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )، هر دو نیمه‌هادی تحریک می‌شوند و جفت‌های الکترون-حفره تولید می‌کنند. سپس، الکترون‌ها از Ag<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>26</sub> به ZnS منتقل شده و در نوار رسانش آن با پتانسیل بالا تجمع می‌یابند (CB = -0.64 eV)، که می‌تواند پروتون‌ها را به گاز H<sub>2</sub> احیا کند. از سوی دیگر، حفره‌ها در نوار ظرفیت Ag<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>26</sub> باقی مانده و در واکنش‌های اکسیداسیون ترکیبات گوگردی مانند S<sup>2-</sup> و SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> شرکت می‌کنند. این جداسازی فضایی بارها و انتقال جهت‌دار الکترون و حفره نقش کلیدی در افزایش راندمان سیستم فتوکاتالیستی دارد [1].

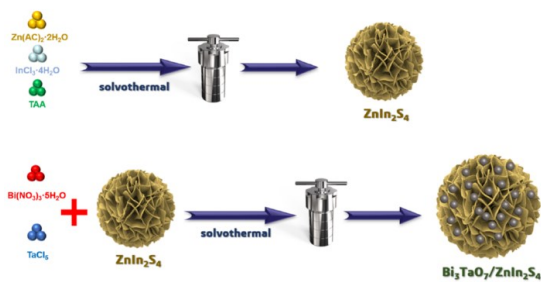
1 Nano Clusters  
2 Quantum Dots  
3 Carbon quantum dots  
4 Nano Rods  
5 Nano wires



شکل 9 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار ZAIS/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نقاط کوانتومی ZAIS و نانوصفحات  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]

به بیان دیگر، هتروساختارهای صفربعدی/سه بعدی به عنوان یک راهکار کارآمد برای مهار بازترکیب الکترون-حفره شناخته می‌شوند و نقش مهمی در بهبود عملکرد فتوکاتالیست‌ها دارند. نانو ساختارهای سه بعدی، به واسطه سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل بهم پیوسته، وزن سبک و پایداری مکانیکی خوب، بستر مناسبی برای تثبیت نانوذرات صفر بعدی هستند. این ویژگی‌ها موجب می‌شوند نور درون ساختار به دام افتاده و بازتاب شود، که باعث افزایش جذب فوتون و عملکرد فتوکاتالیستی نهایی می‌گردد. همچنین، نزدیکی فیزیکی نانوذرات و کاهش فاصله انتقال بار در این ساختارها، باعث تسریع واکنش‌های احیا و اکسایش می‌شود [14].

سنتز این ساختار به این صورت است که در مرحله اول، نانوساختار گل مانند ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> به استفاده از ترکیب Zn(AC)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O و InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O و TAA در روش سولووترمال تهیه می‌شود. در مرحله دوم، با افزودن پیش‌سازهای نیترات بیسموت و تانتالیم کلرید و اعمال دوباره روش سولووترمال، نانوذرات Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> به طور یکنواخت روی سطح ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> لایه‌نشانی می‌شوند و ساختار نهایی به دست می‌آید که یک فتوکاتالیست هتروساختار طرح S است (شکل 10) [14].



شکل 10 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> نقاط کوانتومی Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> و نانو گل‌های سه بعدی ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [14]

#### 4-5- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/1 بعدی (1D/1D)

نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/1 بعدی با ترکیب دو یا چند نانوساختار خطی مانند نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها و یا نانولوله‌ها شکل می‌گیرند. این نوع از آرایش ساختاری باعث بهبود چشمگیر عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود، زیرا با حفظ تماس گسترده بین فازها، انتقال الکترون در راستای طولی ساختار را تسهیل کرده و هم‌زمان بازترکیب بارهای نوری را کاهش می‌دهد. مزایایی

شکل 8 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>، نانوذرات Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و نانو الیاف TiO<sub>2</sub> [12]

#### 4-3- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 0 بعدی/2 بعدی (0D/2D)

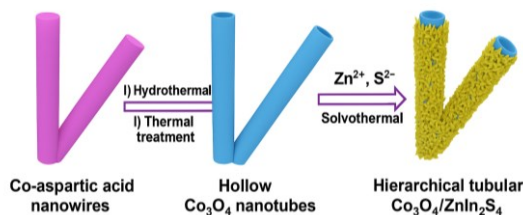
فتوکاتالیست‌های هتروساختار صفر بعدی/دو بعدی از ترکیب نقاط کوانتومی یا نانوذرات صفر بعدی با نانوساختارهای صفحه‌ای دو بعدی تشکیل می‌شوند. این ساختارها با هدف بهینه‌سازی عملکرد نوری، انتقال بار و فعالیت سطحی طراحی می‌شوند و از جمله مؤثرترین معماری‌ها برای ارتقاء کارایی فتوکاتالیستی به‌شمار می‌روند. نانومواد دو بعدی، نظیر نانورق‌های اکسیدهای فلزی، دارای خواصی منحصر به فرد هستند که ناشی از محدود شدن الکترون‌ها در صفحات نازک و حضور پیوندهای کووالانسی قوی درون صفحه‌ای است. این ویژگی‌ها باعث پایداری مکانیکی بالا، رسانایی مناسب و قابلیت ایجاد سطوح فعال زیاد در واکنش‌های فتوکاتالیستی می‌شوند. همچنین، سطح ویژه بالا در این مواد موجب افزایش انرژی سطحی و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری سطحی خواهد شد. استفاده از نانوذرات یا نقاط کوانتومی مانند ZnS، CdS، یا نقاط کوانتومی مبتنی بر عناصر گروه 3 الی 6 جدول تناوبی نظیر ZAIS (Zn-Ag-In-S) می‌تواند ویژگی‌های جذبی و ظرفیت انتقال بار را در سیستم تقویت کند. در بسیاری از موارد، فلزات نجیب نظیر پلاتین، نقره و طلا یا اکسیدهای آن‌ها نیز به عنوان کمک‌کاتالیست<sup>1</sup> برای تسهیل واکنش‌های سطحی و کاهش انرژی فعال‌سازی در ساختار به کار می‌روند [13].

در شکل 9، تشکیل یک هتروساختار صفر بعدی/دو بعدی بین نانوصفحات  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (هماتیت) به عنوان بستر دو بعدی و ZAIS QDs (نقاط کوانتومی قرمز) به عنوان فاز صفر بعدی به نمایش درآمده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، نانوصفحات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دارای بار سطحی مثبت هستند که امکان جذب نقاط کوانتومی منفی ZAIS را فراهم می‌کند. پس از ترکیب، تحت تابش نور، این ساختار می‌تواند الکترون‌ها و حفره‌ها را به طور مؤثر تولید، جداسازی و منتقل کند. اتصال میان این دو فاز موجب شکل‌گیری نقطه‌ی تماس فعال با انتقال بار سریع و کاهش بازترکیب الکترون-حفره می‌شود. همچنین وجود اتصال شاتکی و برهم‌کنش‌های قوی سطحی باعث تسریع واکنش‌های احیا و اکسایش در سطح فتوکاتالیست خواهد شد [13].

#### 4-4- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 0 بعدی/3 بعدی (0D/3D)

نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار صفر بعدی/سه بعدی از ترکیب نانوذرات یا نقاط کوانتومی (صفر بعدی) با نانوساختارهای سه بعدی مانند نانوجل‌ها، نانوکره‌های متخلخل و یا صفحات لانه‌زنبوری شکل می‌گیرند. این نوع هتروساختارها به دلیل طراحی فضایی خود، مزایای متعددی از جمله سطح تماس فعال بالا، ظرفیت جذب نور بیشتر، انتقال مؤثرتر بارهای نوری و افزایش مکان‌های فعال واکنش را به همراه دارند.

<sup>1</sup> Cocatalyst

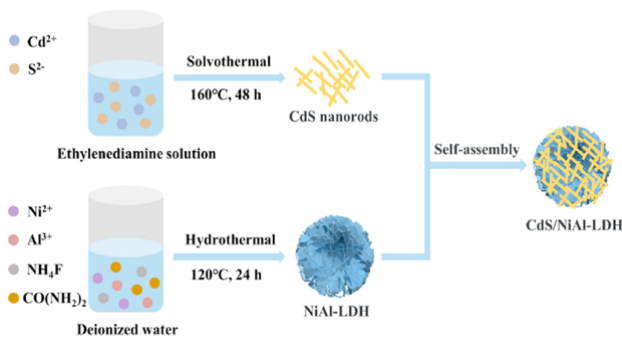


شکل 12 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ، نانولوله‌های توخالی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و نانومیل‌های  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [4]

#### 4-7- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/3 بعدی (1D/3D)

نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/3 بعدی از ترکیب نانوساختارهای تک‌بعدی با ساختارهای سه‌بعدی (نظیر نانوجل‌ها، نانوشبکه‌ها و چارچوب‌های متخلخل) ساخته می‌شوند. این ساختارها با فراهم کردن مسیرهایی مؤثر برای انتقال بار، افزایش جذب نور، کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره و ایجاد تعداد بیشتری از سایت‌های فعال سطحی، کارایی فتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشند [16].

در شکل 13، فرآیند سنتز نانوفتوکاتالیست هتروساختار  $\text{CdS}/\text{NiAl-LDH}$  نشان داده شده است. ابتدا نانومیل‌های  $\text{CdS}$  از محلول اتانول آمین حاوی یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{S}^{2-}$  از طریق فرآیند سولووترمال در دمای  $160^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 48 ساعت تهیه می‌شوند. به‌طور موازی، نانوجل‌های  $\text{NiAl-LDH}$  نیز با استفاده از یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Al}^{3+}$  در آب دیونیزه و از طریق سنتز هیدروترمال در دمای  $120^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت تولید می‌گردند. در نهایت، با ترکیب خودآرایی نانومیل‌های  $\text{CdS}$  با نانوجل‌های  $\text{NiAl-LDH}$ ، فتوکاتالیست کامپوزیتی  $\text{CdS}/\text{NiAl-LDH}$  به‌دست می‌آید. این ساختار ترکیبی با ایجاد یک فتوکاتالیست نوع دوم و فراهم آوردن یک مسیر انتقال بار مؤثر بین مؤلفه‌های 1 بعدی و 3 بعدی، علاوه بر مهار بازترکیب بار، موجب افزایش چشمگیر عملکرد فتوکاتالیستی، به‌ویژه در تولید هیدروژن، می‌شود [16].



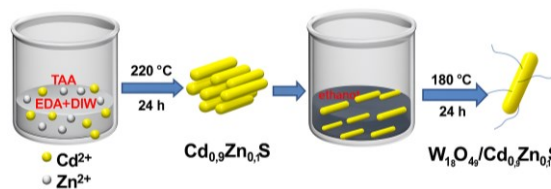
شکل 13 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار  $\text{CdS}/\text{NiAl-LDH}$ ، نانومیل‌های  $\text{CdS}$  و نانوجل‌های  $\text{NiAl-LDH}$  [16]

#### 4-8- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 2 بعدی/2 بعدی (2D/2D)

نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 2 بعدی/2 بعدی با ترکیب یا رشد مستقیم دو نوع نانوماده دو بعدی بر روی یکدیگر ساخته می‌شوند. این ساختارها به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا، خواص الکتریکی منحصربه‌فرد و توانایی در مهار

همچون جذب بهتر نور، افزایش مکان‌های فعال سطحی، جداسازی مؤثر جفت‌های الکترون-حفره و رسانایی مناسب از دیگر ویژگی‌های بارز این فتوکاتالیست‌ها هستند [15].

شکل 11، مسیر سنتز یک هتروساختار 1 بعدی/1 بعدی را به‌خوبی نشان می‌دهد. ابتدا با استفاده از یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$ ، در حضور تیواستامید (TAA)، اتیلن‌دی‌آمین (EDA) و آب دیونیزه، نانومیل‌های  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$  از طریق واکنش هیدروترمال در دمای  $220^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت سنتز می‌شوند. در مرحله دوم، این نانومیل‌ها در حضور گونه  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  و حلال اتانول قرار می‌گیرند و تحت دمای  $180^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت فرآیند واکنش ادامه می‌یابد تا هتروساختار نهایی شکل گیرد. این ساختار 1 بعدی/1 بعدی به دلیل اتصال بین‌سطحی مؤثر و مسیر انتقال بار مستقیم و همچنین ایجاد هتروساختار طرح S، باعث جداسازی بهینه حامل‌های بار نوری و مهار بازترکیب آن‌ها می‌شود [15].



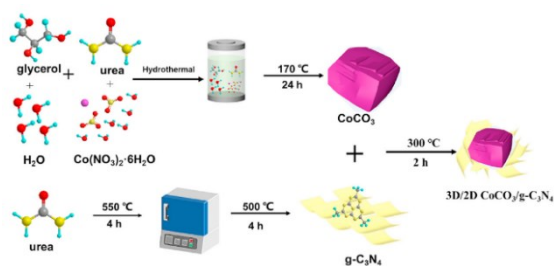
شکل 11 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ ، نانوسیم‌های  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$  و نانوسیم‌های  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  [15]

#### 4-6- نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/2 بعدی (1D/2D)

فتوکاتالیست‌های هتروساختار 1 بعدی/2 بعدی با ترکیب نانوساختارهای یک‌بعدی (مانند نانومیل‌ها، نانوسیم‌ها یا نانولوله‌ها) با نانوساختارهای دو بعدی (مانند نانورق‌ها یا لایه‌های اتمی) طراحی می‌شوند. این نوع ترکیب به‌دلیل بهره‌مندی هم‌زمان از مزایای هر دو ساختار، روشی مؤثر برای ارتقاء عملکرد فتوکاتالیستی محسوب می‌شود. ساختارهای یک‌بعدی امکان انتقال مؤثر تر بار الکتریکی در راستای محوری را فراهم می‌کنند، در حالی که ساختارهای دو بعدی به‌دلیل سطح فعال وسیع، تسهیل در جذب نور و محدودسازی بازترکیب حامل‌های بار، نقش تقویت‌کننده دارند [4].

شکل 12، فرآیند ساخت یک هتروساختار 1 بعدی/2 بعدی را به‌خوبی نشان می‌دهد. ابتدا نانوسیم‌های کو-آسپارتیک‌اسید<sup>1</sup> به‌عنوان پیش‌ساز با استفاده از روش هیدروترمال و عملیات حرارتی به نانولوله‌های توخالی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تبدیل می‌شوند. سپس با بهره‌گیری از روش سولووترمال، یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{In}^{3+}$  و  $\text{S}^{2-}$  روی سطح نانولوله‌های  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تثبیت می‌شوند تا لایه‌های نازکی از  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  به‌صورت دو بعدی روی سطح استوانه‌ای آن رشد کنند. حاصل این فرآیند، هتروساختار لوله‌ای سلسله‌مراتبی  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  است. در این فتوکاتالیست، ساختار توخالی نانولوله‌ها باعث افزایش بازتاب و پراکندگی نور خورشید درون ساختار شده و در نتیجه جذب فوتون و انتقال بار افزایش می‌یابد. علاوه بر این، سطح ویژه بالا در کنار نزدیکی میان فازهای یک‌بعدی و دو بعدی، مکان‌های فعال بیشتری برای واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آب فراهم می‌کند [4].

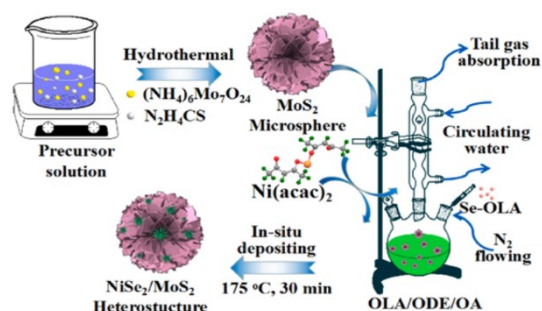
<sup>1</sup> Co-aspartic acid nanowires



شکل 14 شماتیک نانوفتوکاتالیست هتروساختار  $\text{CoCO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، نانوصفحات  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و نانو هشت ضلعی  $\text{CoCO}_3$  [18]

#### 4-10- نانوفتوکاتالیست های هتروساختار 3بعدی/3بعدی (3D/3D)

در میان نانوفتوکاتالیست های هتروساختار، ترکیب نانومواد سه بعدی با یکدیگر برای ساخت فتوکاتالیست های 3بعدی/3بعدی به عنوان یکی از رویکردهای نوین و مؤثر در بهبود عملکرد سامانه های نوری مطرح شده است. این هتروساختارها از اتصال دو نانوماده سه بعدی با ساختارهای متخلخل، مانند نانوجلها، کره های توخالی یا سایر ساختارهای پیچیده حجمی ساخته می شوند که به طور طبیعی دارای سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد و ویژگی های انتقالی پیشرفته هستند [19]. سنتز یک نانوفتوکاتالیست هتروساختار سه بعدی/سه بعدی با استفاده از کره های  $\text{MoS}_2$  و نانوذرات  $\text{NiSe}_2$  امکانپذیر است. در ابتدا، کره های گل مانند  $\text{MoS}_2$  به وسیله روش هیدروترمال از آمونیوم هیتامولیدات و تیواوره تهیه می شوند. سپس با استفاده از رسوب گذاری درجا<sup>1</sup>، نانوذرات  $\text{NiSe}_2$  با استفاده از پیش ماده هایی نظیر  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  و  $\text{Se-OLA}$  در محیط حاوی اولئیک اسید، اولئیل آمین و اکتادسن تثبیت می شوند [19]. ادغام این دو نیمه رسانا منجر به تشکیل یک هتروساختار نوع دوم می شود، زیرا تراز هدایت و ظرفیت  $\text{NiSe}_2$  و  $\text{MoS}_2$  به گونه ای چیده شده اند که الکترون ها از ماده با انرژی بالاتر ( $\text{MoS}_2$ ) به ماده با پایین تر ( $\text{NiSe}_2$ ) منتقل می شوند، در حالی که حفره ها در سمت مخالف باقی می مانند. این جداسازی فضایی بارهای نوری، به طور مؤثری از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری کرده و در نتیجه موجب افزایش کارایی فتوکاتالیستی می شود [19].



شکل 15 سنتز  $\text{NiSe}_2/\text{MoS}_2$ ، کره گلی  $\text{MoS}_2$  و نانوصفحات لبه دار  $\text{NiSe}_2$  [19]

#### 5- بحث و بررسی

بازترکیب حامل های بار، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. حضور عیوب سطحی و ساختارهای حفره دار در این مواد، دو نقش کلیدی ایفا می کنند: اول، افزایش کارایی در جداسازی حامل های بار (الکترون و حفره) و دوم، تسهیل در انتشار مولکولی و انتقال جرم در طی واکنش های فتوکاتالیستی. این ویژگی ها نه تنها باعث افزایش مکان های فعال می شوند، بلکه با کاهش نواحی تجمع، از چسبیدن نانومواد دوبعدی دیگر نیز جلوگیری می کنند [17].

فرآیند سنتز یک نمونه از این هتروساختارها یعنی نانوفتوکاتالیست  $\text{IT-MoS}_2/\text{HCN}$  به این صورت است که در مرحله اول، ماده پیش ساز  $\text{BCN}$  در دمای  $520^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس در هوا حرارت داده می شود تا نانوصفحات حفره دار کربن-نیتروژن ( $\text{HCN}$ ) تولید شود. سپس این ساختار با کمپلکس مولیدات آمونیوم و تیواوره در دی متیل فرم آمید ( $\text{DMF}$ ) ترکیب می شود. در نهایت با اعمال فرآیند هیدروترمال در دمای  $180^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت، نانوصفحات  $\text{IT-MoS}_2$  بر روی  $\text{HCN}$  رشد می کنند و کامپوزیت نهایی به دست می آید. استفاده از فاز فلزی  $\text{IT-MoS}_2$  با رسانایی بالا نقش مهمی در ارتقای کارایی تبدیل انرژی نوری به شیمیایی ایفا می کند [17].

#### 4-9- نانوفتوکاتالیست های هتروساختار 2 بعدی/3 بعدی (2D/3D)

نانوفتوکاتالیست های هتروساختار ترکیبی 3بعدی/2بعدی با هدف بهبود عملکرد نوری، انتقال بار و افزایش مکان های فعال، با ادغام نانومواد سه بعدی و نانوساختارهای دوبعدی طراحی می شوند. نانومواد دوبعدی مانند  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به دلیل دارا بودن ضخامت نازک، سطح ویژه بالا و خواص نوری مطلوب، گزینه ای مناسب برای به دام انداختن نور و تسهیل در انتقال بار هستند. از سوی دیگر، نانوساختارهای سه بعدی مانند  $\text{CoCO}_3$  با شکل هندسی خاص خود، مساحت سطح بزرگ تر، ساختار متخلخل و لبه های فعال فراوانی را فراهم می کنند که مکان های واکنشی را افزایش داده و جذب نور را بهبود می بخشد [18].

در شکل 14، روند سنتز هتروساختار  $\text{CoCO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  نشان داده شده است. در این مسیر، ابتدا نانو مکعب های  $\text{CoCO}_3$  با استفاده از واکنش های هیدروترمال در دمای  $170^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت سنتز می شوند. سپس، نانو صفحات  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  از تجزیه اوره در دمای  $500-550^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس تهیه شده و در نهایت با  $\text{CoCO}_3$  در دمای  $300^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت 2 ساعت ترکیب می گردند تا یک فتوکاتالیست هیبریدی با ساختار 3بعدی/2بعدی تشکیل شود. این ترکیب، به واسطه اتصال مستقیم بین صفحات  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و نانو مکعب های  $\text{CoCO}_3$ ، موجب انتقال کارآمد الکترون ها و حفره ها و کاهش بازترکیب آن ها شده و عملکرد فتوکاتالیستی سیستم را به شکل قابل توجهی ارتقا می دهد. علاوه بر این، توزیع یکنواخت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  در اطراف  $\text{CoCO}_3$  موجب بهبود پایداری ساختار و دسترسی بهتر به مکان های فعال واکنشی می شود [18].

<sup>1</sup> in-situ deposition

سیستم‌هایی با ترکیب نیمه‌هادی‌هایی نظیر  $g-C_3N_4$ ,  $Co_3O_4$ ,  $CdS$ ,  $ZnIn_2S_4$  و  $NiO$  عملکرد نوری و شیمیایی بسیار مناسبی داشته‌اند، که این امر به دلیل تطابق مطلوب در ترازهای باند انرژی، تحرک الکترونی بالا و پایداری ساختاری آن‌هاست. ساختارهای ترکیبی مانند  $0$  بعدی/ $2$  بعدی یا  $1$  بعدی/ $3$  بعدی به دلیل مساحت سطحی بالا و تسهیل در جداسازی بارهای نوری، کارایی فتوکاتالیستی را به‌طور قابل توجهی افزایش داده‌اند. از منظر ترمودینامیکی، ساختارهای نوع  $S$  به دلیل حفظ پتانسیل ردوکس بالا، و از منظر سینتیکی، به دلیل تفکیک جهت‌دار بارها و کاهش بازترکیب، برتری دارند. بنابراین طراحی هتروساختارهایی با اتصال‌های مناسب، مهندسی دقیق باندها و مورفولوژی چندبعدی، کلید افزایش بهره‌وری سیستم‌های فتوکاتالیستی در تولید هیدروژن خورشیدی محسوب می‌شود.

در پایان، باید تأکید کرد که جدول ارائه‌شده تنها بخشی از مطالعات انجام‌شده در این حوزه را پوشش می‌دهد و گستره عظیمی از پژوهش‌ها همچنان در حال انجام است که شامل استفاده از ترکیبات جدید، روش‌های سنتز نوین، افزودنی‌های تقویت‌کننده و طراحی‌های چندوظیفه‌ای برای عملکرد هم‌زمان در حذف آلاینده‌ها و تولید انرژی می‌باشد.

نتایج بررسی ساختارهای مختلف نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار، حاکی از نقش تعیین‌کننده نوع آرایش باند انرژی و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها بر عملکرد فتوکاتالیستی آن‌ها در فرآیند تجزیه نوری آب است. همان‌طور که در جدول 1 مشاهده می‌شود، ترکیب‌های دارای نوع  $S$ ، بیشترین بازده کوانتومی ظاهری و نرخ تولید هیدروژن را در شرایط تابش نور مرئی از خود نشان داده‌اند. ساختارهای نوع  $S$  با انتقال هدفمند فتوالکترون‌ها و حفره‌ها در مسیرهایی مشخص و تقویت‌شده، نه تنها موجب تفکیک فضایی مؤثر جفت‌های الکترون-حفره می‌شوند، بلکه هم‌زمان از بازترکیب آن‌ها جلوگیری کرده و قدرت ردوکس بارهای باقی‌مانده را حفظ می‌کنند. برخلاف هتروساختارهای نوع دوم که در آن‌ها توان ردوکس به دلیل انتقال بارها به سطوح انرژی پایین‌تر کاهش می‌یابد، ساختار نوع  $S$  از ترکیب مجدد کنترل‌شده حامل‌های نوری با انرژی ضعیف‌تر استفاده کرده و حامل‌های نوری قوی‌تر را برای شرکت در واکنش‌های اکسایش و کاهش حفظ می‌کند. جدول 1 مقایسه‌ی بین مطالعات صورت گرفته بر روی نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به جدول 1 بالاترین نرخ تولید هیدروژن مربوط به ساختار  $ReS_2/CdS$  با مقدار نرخ تولید هیدروژن  $150000 \mu mol/g \cdot h$  است که در دسته‌بندی نوع دوم قرار دارد.

جدول 1 انواع فتوکاتالیست‌های ناهم‌ساختار در ابعاد مختلف و عملکرد آنها در تولید هیدروژن سبز

ابعاد	منبع نور	فوتوکاتالیست	نوع هتروساختار	HER ( $\mu mol/g \cdot h$ )	AQY (%)	مرجع
$0$ بعدی/	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$ZnS/Ag_6Si_2O_7$	طرح Z	524.0	-	[1]
$0$ بعدی	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$Ni-P/defect-rich ZnS$	اتصال شاتکی	62.9	2.40 در $\lambda=420$ نانومتر	[20]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$Pt/ZnS-ZnO$	طرح Z	121.8	23.30 در $\lambda=350$ نانومتر	[21]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$NiWO_4/CdS$	طرح S	16880.0	-	[22]
$0$ بعدی/	نور مرئی-فرابنفش	$Co_3O_4/TiO_2$	نوع دوم	3460.0	16.30 در $\lambda=365$ نانومتر	[12]
$1$ بعدی	لامپ 150W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$CdS-SnS_2$	طرح S	35650.0	18.45 در $\lambda=420$ نانومتر	[23]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$CdSe/CN$	طرح S	20100.0	10.20 در $\lambda=420$ نانومتر	[24]
	نور خورشید	$CdS@MnWO_4$	طرح Z	3218.0	-	[25]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$NiO/CdS$	طرح S	7890.0	-	[26]
$0$ بعدی/	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$ZAIS/\alpha-Fe_2O_3$	طرح Z	1770.0	7.48 در $\lambda=450$ نانومتر	[27]
$2$ بعدی	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Ti_3C_2$	طرح S	29300.0	16.00 در $\lambda=420$ نانومتر	[9]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$CeO_2/g-C_3N_4$	طرح Z	203.6	24.96 در $\lambda=380$ نانومتر	[28]
	نور مرئی با طول موج $\lambda \geq 420$ نانومتر	$CdS/\alpha-Fe_2O_3$	طرح Z	1806.0	13.70 در $\lambda=420$ نانومتر	[29]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Cu_2MoS_4$	طرح S	13100.0	24.30 در $\lambda=420$ نانومتر	[30]
$0$ بعدی/	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$NiTiO_3/CdIn_2S_4$	طرح S	5168.6	5.14 در $\lambda=420$ نانومتر	[31]
$3$ بعدی	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/NiCoZn-LDH$	نوع دوم	1100.0	2.70 در $\lambda=420$ نانومتر	[32]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$GDY/CQDs$	طرح Z	1500.8	1.37 در $\lambda=420$ نانومتر	[33]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$CoV-LDH/Zn_xCd_{1-x}S$	طرح S	18438.0	2.96 در $\lambda=420$ نانومتر	[34]
	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$MoS_2/ZIS$	طرح Z	2448.9	-	[35]
$1$ بعدی/	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	$W_{18}O_{49}/Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$	طرح S	66300.0	56.00 در $\lambda=370$ نانومتر	[15]
$1$ بعدی	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	$MWCNT-SiC$	اتصال شاتکی	108.0	-	[36]

[37]	نانومتر $\lambda=420$ در 3.80	6398.0	نوع دوم	CNF/CCN	لامپ LED 3W با طول موج مرئی $\lambda=420$ نانومتر	
[38]	–	2235.0	طرح S	$\text{MoO}_{3-x}/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[4]	نانومتر $\lambda=380$ در 8.51	3844.1	نوع دوم	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	1بعدی/
[39]	نانومتر $\lambda=420$ در 9.13	9440.0	نوع اول	$\text{CdS}/\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	2بعدی
[40]	نانومتر $\lambda=420$ در 4.73	14020.0	طرح Z	$\text{CdS}/\text{ZnS}$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[41]	نانومتر $\lambda=420$ در 32.95	5900.0	طرح Z	$\text{H}_x\text{MoO}_3@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[16]	–	3240	نوع دوم	$\text{CdS}/\text{NiAl-LDH}$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	1بعدی/
[42]	نانومتر $\lambda=420$ در 12.5	951.2	نوع دوم	$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	3بعدی
[43]	نانومتر $\lambda=420$ در 19.2	8703	طرح S	$\text{Pd-TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[44]	نانومتر $\lambda=420$ در 41.8	71200	طرح S	$\text{NiMoO}_4/\text{T-Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	لامپ زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[45]	نانومتر $\lambda=370$ در 7.61	3875	نوع دوم	$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	2بعدی/
[46]	نانومتر $\lambda=380$ در 5.28	1340	طرح S	$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CeO}_2$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	2بعدی
[47]	نانومتر $\lambda=420$ در 11	19800	طرح S	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[48]	نانومتر $\lambda=420$ در 4.87	29810	نوع دوم	$\text{P-CdS}/\text{Ni-MOL}$	نور مرئی	
[49]	–	150100	نوع دوم	$\text{ReS}_2/\text{CdS}$	نور مرئی	
[50]	نانومتر $\lambda=420$ در 1.64	1422	طرح S	$\text{CuS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	زیر نور مرئی و مادون قرمز	2بعدی/
[51]	–	1402/7	طرح S	$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}$	لامپ 500W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	3بعدی
[52]	نانومتر $\lambda=400$ در 10.1	35/85	طرح Z	$\text{CoCO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	
[53]	نانومتر $\lambda=420$ در 1.7	1780	طرح S	$\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	
[54]	نانومتر $\lambda=420$ در 1.8	1080	نوع دوم	$\text{ReS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Sv}$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	3بعدی/
[19]	–	2473/7	نوع دوم	$\text{NiSe}_2/\text{MoS}_2$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 400$ نانومتر	3بعدی
[55]	–	2833	نوع دوم	Bamboo Charcoal/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$	لامپ 300W زونونی با طول موج مرئی $\lambda \geq 420$ نانومتر	

## جمع‌بندی

یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهند که طراحی و مهندسی دقیق نانوفتوکاتالیست‌های هتروساختار، به‌ویژه با بهره‌گیری از معماری نوع S، نقشی محوری در بهینه‌سازی فرآیند تجزیه نوری آب و افزایش بهره‌وری تولید هیدروژن ایفا می‌کند. این ساختارها، از طریق جداسازی مؤثر حامل‌های نوری و حفظ توان ردوکس، موجب ارتقاء عملکرد فتوکاتالیستی شده‌اند. همچنین ترکیب‌های چندبعدی نظیر 0بعدی/0بعدی، 0بعدی/1بعدی، 0بعدی/2بعدی، 0بعدی/3بعدی، 1بعدی/1بعدی، 1بعدی/2بعدی، 1بعدی/3بعدی، 2بعدی/2بعدی، 2بعدی/3بعدی و 3بعدی/3بعدی، با فراهم‌سازی سطح تماس بیشتر و مسیر انتقال بار کوتاه‌تر، می‌توانند از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری کرده و واکنش‌های نوری را تسریع نمایند. نمونه‌هایی از فتوکاتالیست‌ها نظیر  $ZnIn_2S_4/g-C_3N_4$  و  $CdS/ZnS$  در اتصالات ناهمگون نوع S با نوع دوم، عملکردهای بسیار مطلوبی از نظر بازده کوانتومی و نرخ تولید هیدروژن از خود نشان داده‌اند. با این حال، محدودیت‌هایی همچون دوام بلندمدت، هزینه‌های بالا و پیچیدگی سنتز، همچنان مانعی برای توسعه صنعتی این فناوری هستند. بنابراین، ادامه پژوهش‌ها باید به سمت تولید فتوکاتالیست‌هایی با ترکیبات غیرسمی، پایداری بالا، قیمت مناسب و قابلیت کاربرد در شرایط نوری واقعی متمرکز شود. این مسیر می‌تواند زمینه‌ساز دستیابی به سامانه‌های نوری کارآمد برای تولید هیدروژن پاک در مقیاس صنعتی گردد.

## 7- مراجع

- of cationic dyes using solar parabolic trough reactor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 174, pp. 307-318, 2021/10/01/ 2021.
- [11] H. Zheng, Y. Li, H. Liu, X. Yin, and Y. Li, "Construction of heterostructure materials toward functionality," *Chemical Society Reviews*, 10.1039/C0CS00222D vol. 40, no. 9, pp. 4506-4524, 2011.
- [12] L. Wang *et al.*, "Interfacial active-site-rich 0D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/1D TiO<sub>2</sub> p-n heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, p. 131338, 07/01 2021.
- [13] D. Zhang *et al.*, "0D/2D Z-scheme heterojunctions of Zn-AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> QDs/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets for efficient visible-light-driven hydrogen production," *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 128275, 2021/08/01/ 2021.
- [14] K. Wang, X. Shao, K. Zhang, J. Wang, X. Wu, and H. Wang, "0D/3D Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst towards degradation of antibiotics coupled with simultaneous H<sub>2</sub> evolution: In situ irradiated XPS investigation and S-scheme mechanism insight," *Applied Surface Science*, vol. 596, p. 153444, 2022/09/15/ 2022.
- [15] T. Liu *et al.*, "1D/1D W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>S S-scheme heterojunction with spatial charge separation for high-yield photocatalytic H<sub>2</sub> evolution," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 637, pp. 465-476, 2023/05/01/ 2023.
- [16] G. Gao *et al.*, "The construction of 3D hierarchical CdS/NiAl-LDH photocatalyst for efficient hydrogen evolution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 6, pp. 2200-2210, 2023/01/19/ 2023.
- [17] M. Wu *et al.*, "Metallic 1T MoS<sub>2</sub> nanosheet arrays vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C7TA03497K vol. 5, no. 27, pp. 14061-14069, 2017.
- [18] H. Dong *et al.*, "CoCO<sub>3</sub> hierarchical structure embedded on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets to assemble 3D/2D Z-scheme heterojunction towards efficiently and stably photocatalytic hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, 07/01 2021.
- [19] J. Jia, L. Zheng, K. Li, Y. Zhang, and H. Xie, "Two-electron transfer mechanism from 3D/3D nickel selenide/MoS<sub>2</sub> heterostructure accelerates photocatalytic hydrogen evolution and tetracycline hydrochloride removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, p. 132432, 2022/02/01/ 2022.
- [20] S. Zhu, X. Qian, D. Lan, Z. Yu, X. Wang, and W. Su, "Accelerating charge transfer for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production: In-situ constructing Schottky junction via anchoring Ni-P alloy onto defect-rich ZnS," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 269, p. 118806, 02/01 2020.
- [21] X. Wang, Z. Cao, Y. Zhang, H. Xu, S. Cao, and R. Zhang, "All-Solid-State Z-Scheme Pt/ZnS-ZnO Heterostructure Sheets for Photocatalytic Simultaneous Evolution of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>," *Chemical Engineering Journal*, vol. 385, p. 123782, 12/01 2019.
- [22] Y. Tao *et al.*, "Efficient visible-light-driven alcohol oxidation coupled hydrogen production on 0D/0D "n-NiWO<sub>4</sub>/p-CdS" S-scheme heterojunction," *Journal of Materiomics*, vol. 11, no. 4, p. 100997, 2025/07/01/ 2025.
- [23] R. K. Chava, J. Y. Do, and M. Kang, "Enhanced photoexcited carrier separation in CdS-SnS<sub>2</sub> heteronanostructures: a new 1D-0D visible-light photocatalytic system for the hydrogen evolution reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C9TA03059J vol. 7, no. 22, pp. 13614-13628, 2019.
- [24] Y. Wang, H. Wang, Y. Li, M. Zhang, and Y. Zheng, "Designing a 0D/1D S-Scheme Heterojunction of Cadmium Selenide and Polymeric Carbon Nitride for Photocatalytic Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction," (in eng), *Molecules*, vol. 27, no. 19, Sep 23 2022.
- [25] Y. A. Sethi *et al.*, "CdS decorated MnWO<sub>4</sub> nanorod nanoheterostructures: a new 0D-1D hybrid system for enhanced photocatalytic hydrogen production under natural sunlight," *Nanoscale Advances*, 10.1039/D0NA00843E vol. 3, no. 2, pp. 508-516, 2021.
- [26] Y. Lu, Y. Wan, J. Liu, B. Hu, Y. Xie, and X. Li, "Robust photocatalytic hydrogen evolution performance of 0D/1D NiO/CdS S-scheme heterojunction," *Separation and Purification Technology*, vol. 358, p. 130126, 2025/06/07/ 2025.
- [1] K. Zhu *et al.*, "A novel I-type 0D/0D ZnS/Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 175, p. 111206, 2023/04/01/ 2023.
- [2] Q. Zhang and Y. Yin, "All-Inorganic Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Opportunities and Challenges," *ACS Central Science*, vol. 4, no. 6, pp. 668-679, 2018/06/27 2018.
- [3] K. Maeda, "Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts," *ACS Catalysis*, vol. 3, no. 7, pp. 1486-1503, 2013/07/05 2013.
- [4] Y. Zhang, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, and J. Lu, "Fabricating 1D/2D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> core-shell heterostructures with boosted charge transfer for photocatalytic hydrogen production," *Applied Surface Science*, vol. 610, p. 155272, 2023/02/01/ 2023.
- [5] H. Kisch and D. Bahnemann, "Best Practice in Photocatalysis: Comparing Rates or Apparent Quantum Yields?," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 10, pp. 1907-1910, 2015/05/21 2015.
- [6] S. Kumar, A. Kumar, A. Kumar, and V. Krishnan, "Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation," *Catalysis Reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 346-405, 2020.
- [7] X. Ma *et al.*, "Fabrication of novel noble-metal-free ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/WC Schottky junction heterojunction photocatalyst: Efficient charge separation, increased active sites and low hydrogen production overpotential for boosting visible-light H<sub>2</sub> evolution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 901, p. 163709, 2022/04/25/ 2022.
- [8] P. Zhou, J. Yu, and M. Jaroniec, "All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 29, pp. 4920-4935, 2014/08/01 2014.
- [9] J. Tao *et al.*, "Efficient photocatalytic hydrogen evolution coupled with benzaldehyde production over 0D Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>/2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Schottky heterojunction," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 11, no. 7, pp. 1117-1130, 2022/07/01 2022.
- [10] M. H. Barzegar *et al.*, "S-scheme heterojunction g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity for degradation of a binary mixture

- hierarchical direct Z-scheme heterojunction toward efficient visible-light-driven hydrogen evolution," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 285, p. 119818, 2021/05/15/ 2021.
- [42] L. Ma *et al.*, "In situ construction of noble-metal-free coaxial core-shell 1D/3D paraortwayite-type  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1025, p. 180218, 2025/04/25/ 2025.
- [43] M. Du *et al.*, "Significantly boosted photocatalytic hydrogen evolution by Pd-TiO<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanowires heterojunction under simulated sunlight," *Nanotechnology*, vol. 36, no. 18, p. 185603, 2025.
- [44] J. Tian *et al.*, "Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over NiMoO<sub>4</sub>/Twinned-Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S double S-scheme homo-heterojunctions," *Composites Part B: Engineering*, vol. 277, p. 111389, 2024/05/15/ 2024.
- [45] R. Du *et al.*, "2D/2D Heterojunction of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 9, doi: 10.3390/nano12091557
- [46] G. Zhang *et al.*, "Internal electric field engineering of bifunctional 2D/2D heterojunction photocatalyst for cooperative H<sub>2</sub> production and alcohol conversion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 331, p. 122725, 2023/08/15/ 2023.
- [47] J. Wang, Y. Shi, H. Sun, W. Shi, and F. Guo, "Fabrication of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> S-scheme heterojunction for achieving efficient photocatalytic hydrogen production," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 930, p. 167450, 2023/01/05/ 2023.
- [48] W. Yang, M. Xu, K. Y. Tao, J. H. Zhang, D.-C. Zhong, and T. B. Lu, "Building 2D/2D CdS/MOLs Heterojunctions for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Small*, vol. 18, 04/01 2022.
- [49] X.-L. Yin, D.-Q. Liu, L.-L. Li, B. Sun, and Y.-L. Wang, "2D/2D ReS<sub>2</sub>/CdS nanosheets-on-nanoribbon heterostructure for highly efficient H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation," *Renewable Energy*, vol. 251, p. 123456, 2025/10/01/ 2025.
- [50] J. Pan *et al.*, "Near-Infrared-Induced Photothermal Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production for 3D/2D Heterojunctions of Snowflake-like CuS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets," *Inorganic Chemistry*, vol. 62, no. 1, pp. 624-635, 2023/01/09 2023.
- [51] F. Mu *et al.*, "2D/3D S-scheme heterojunction of carbon nitride/iodine-deficient bismuth oxyiodide for photocatalytic hydrogen production and bisphenol A degradation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 612, pp. 722-736, 2022/04/15/ 2022.
- [52] H. Dong *et al.*, "CoCO<sub>3</sub> hierarchical structure embedded on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets to assemble 3D/2D Z-scheme heterojunction towards efficiently and stably photocatalytic hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 63, pp. 32044-32054, 2021/09/13/ 2021.
- [53] Y. Chen *et al.*, "Facile fabrication of the Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production and tetracycline degradation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 61, pp. 975-985, 2024/04/03/ 2024.
- [54] J. Hu *et al.*, "Bifunctional honeycomb hierarchical structured 3D/3D ReS<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Sv heterojunction for efficient photocatalytic H<sub>2</sub>-evolution integrated with biomass oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 453, p. 139957, 2023/02/01/ 2023.
- [55] Y. Qu *et al.*, "3D/3D Bamboo Charcoal/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Bifunctional Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutants and Efficient H<sub>2</sub> Evolution Coupling with Furfuryl Alcohols Oxidation," *Molecules*, vol. 29, no. 11. doi: 10.3390/molecules29112476
- [27] J. Hou, C. Yang, H. Cheng, Z. Wang, S. Jiao, and H. Zhu, "Ternary 3D architectures of CdS QDs/graphene/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterostructures for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10.1039/C3CP51857D vol. 15, no. 37, pp. 15660-15668, 2013.
- [28] S. Zhang *et al.*, "Dopant and Defect Doubly Modified CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets as 0D/2D Z-Scheme Heterojunctions for Photocatalytic Hydrogen Evolution: Experimental and Density Functional Theory Studies," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, no. 34, pp. 11479-11492, 2021/08/30 2021.
- [29] F. Guo, H. Sun, Y. Shi, F. Zhou, and W. Shi, "CdS nanoparticles decorated hexagonal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets with a Z-scheme photogenerated electron transfer path for improved visible-light photocatalytic hydrogen production," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 43, pp. 266-274, 2022/03/01/ 2022.
- [30] J. Yu *et al.*, "A S-scheme 0D/2D heterojunction formed by decorating Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S nanoparticles on Cu<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> plates for efficient photocatalytic hydrogen generation," *Separation and Purification Technology*, vol. 354, p. 128694, 2025/02/19/ 2025.
- [31] X. Liu, Z. Jiang, L. Xu, and C. Liu, "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over 0D/3D NiTiO<sub>3</sub> nanoparticles/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres heterostructure photocatalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 58, pp. 22079-22090, 2023/07/08/ 2023.
- [32] Y. Sun, X. Wang, Q. Fu, and C. Pan, "A novel hollow flower-like 0D/3D Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/NiCoZn-LDH photocatalyst with n-n heterojunction for high hydrogen production," *Applied Surface Science*, vol. 564, p. 150379, 2021/10/30/ 2021.
- [33] D. Xiang, X. Hao, X. Guo, G. Wang, K. Yang, and Z. Jin, "Rational Construction of Z-Scheme Charge Transfer Based on 2D Graphdiyne (g-C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>) Coupling with Amorphous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Quantum Dots for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 9, no. 27, p. 2201400, 2022/09/01 2022.
- [34] X. Guo, C. Chang, G. Wang, X. Hao, and Z. Jin, "CoV-LDH and ZnxCd<sub>1-x</sub>S Solid-Solution Construct 0D/3D S-Scheme Heterojunction for Activated Solar Hydrogen Evolution," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 5064-5075, 2022/04/25 2022.
- [35] T. Liu *et al.*, "Fabrication of carbon-coated 0D/3D MoS<sub>2</sub>/ZIS core-shell hybrid structure with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-evolution from water splitting," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 686, p. 133419, 2024/04/05/ 2024.
- [36] X. Zhou *et al.*, "Metal-free carbon nanotube-SiC nanowire heterostructures with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation," *Catalysis Science & Technology*, 10.1039/C4CY01757A vol. 5, no. 5, pp. 2798-2806, 2015.
- [37] F. Lin *et al.*, "Electrostatic self-assembly combined with microwave hydrothermal strategy: construction of 1D/1D carbon nanofibers/crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen production," *Nano Energy*, vol. 99, p. 107432, 2022/08/01/ 2022.
- [38] X. Yao *et al.*, "Constructing MoO<sub>3-x</sub>/Mn<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>S S-scheme heterojunction with LSPR and photothermal effects for enhanced full spectrum hydrogen evolution," *Applied Surface Science*, vol. 645, p. 158890, 2024/02/01/ 2024.
- [39] G. Yang *et al.*, "Construction of multi-scale 1D/2D CdS/ZnS(en)<sub>0.5</sub> nanorod/nanosheet heterojunction to boost photocatalytic hydrogen generation performance," *Applied Surface Science*, vol. 578, p. 152033, 2022/03/15/ 2022.
- [40] D. Zhang *et al.*, "Air-condition process for scalable fabrication of CdS/ZnS 1D/2D heterojunctions toward efficient and stable photocatalytic hydrogen production," *Carbon Energy*, vol. 5, 12/01 2022.
- [41] F. Xing, C. Cheng, J. Zhang, Q. Liu, C. Chen, and C. Huang, "Tunable charge transfer efficiency in HxMoO<sub>3</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>