

## A Review of Reduced Electron/Hole Recombination in Coupled Photocatalysts for Dyes Degradation

Tala Jalalian<sup>1</sup>, Narjes keramati<sup>\*1</sup>, Narges Fallah<sup>2</sup>

1- Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, P. O. Code: 35131-19111, Semnan, Iran.

2- Department of Chemical Engineerign, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 02- 11- 2022

Accepted: 18 -01 -2023

Available online:27 -02-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.1.2

### Keywords:

Electron/holes

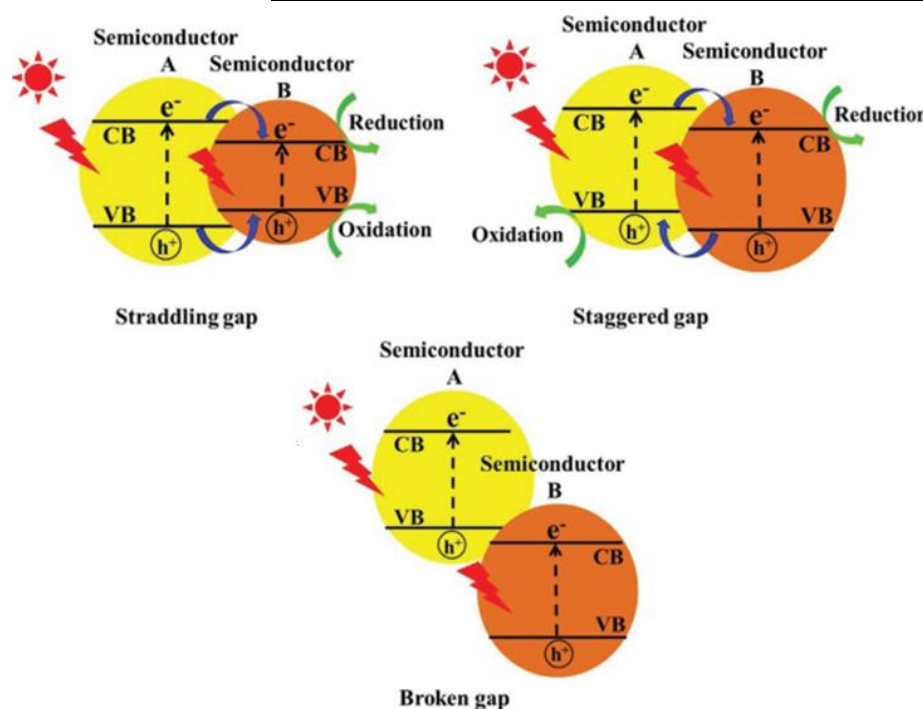
Recombination

Heterogeneous photocatalysts

Dyes degradation

### ABSTRACT

Organic dyes have attracted a lot of attention due to their long-term environmental toxicity and short-term damage to health. The process of photocatalysts with the use of semiconductors for efficient use of solar energy in the degradation of dye pollutants has received much attention for environmental improvement. Electron transfer is the most important and fundamental step in photocatalysts processes. The efficiency of electron transport is the function of the location energy level of valence layer and the conduction layer relative to the reduction potential of the adsorbed particles on the catalyst. One of the methods of preventing recombination of electrons/holes is direct conductivity of electron and holes to the other catalyst. This is possible using heterojunction photocatalysts with different valence and conduction band potentials. In other words, the coupling of two semiconductors, the valence and conduction bands, have different energy levels, causing more effective separation. The purpose of this study is to investigate different Load transmission mechanisms in pair and p-n junction photocatalysts.



\*Corresponding author: [narjeskeramati@semnan.ac.ir](mailto:narjeskeramati@semnan.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



## مروری بر کاهش نوترکیبی الکترون/حفره در کاتالیزورهای نوری جفت‌شده برای تخریب مواد رنگزا

طلا جلالیان<sup>۱</sup>، نرجس کرامتی<sup>۲\*</sup>، نرگس فلاح<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کدپستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

۲- استادیار، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کدپستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۰۸

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۲۸۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.1.2

### واژه‌های کلیدی:

الکترون/حفره

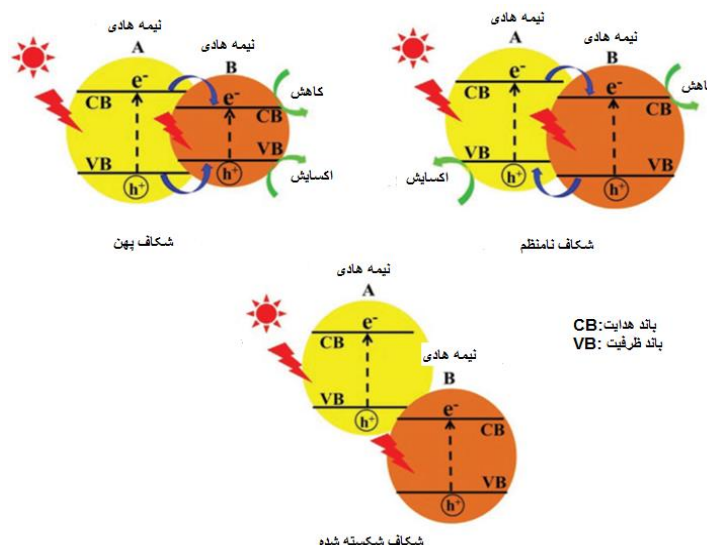
نوترکیبی

کاتالیزور نوری ناهمگن

تخریب مواد رنگزا

### چکیده

رنگ‌های آلی به دلیل سمیت زیست محیطی طولانی مدت و آسیب‌های کوتاه مدت بر سلامتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. فرآیند کاتالیزوری نوری با استفاده از نیمه‌هادی‌ها برای استفاده مؤثر از انرژی خورشیدی در تخریب آلاینده‌های رنگ برای اصلاح محیط‌زیست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. انتقال الکترون، مهم‌ترین و اساسی‌ترین مرحله در فرآیندهای کاتالیزوری نوری محسوب می‌شود. میزان کارایی و بازدهی انتقال الکترون، تابع موقعیت سطح انرژی لایه ظرفیت و لایه هدایت، نسبت به پتانسیل کاهش ذرات جذب شده روی کاتالیزور می‌باشد. یکی از روش‌های ممانعت از بازترکیبی الکترون/حفره تولیدی، هدایت مستقیم الکترون و حفره به سطح کاتالیزور دیگر است. این امر با استفاده از کاتالیزورهای نوری ناهمگن با پتانسیل‌های باند ظرفیت و هدایت مختلف امکان‌پذیر است. به عبارتی، جفت شدن دو نیمه‌رسانا که نوار ظرفیت و رسانایی آن‌ها سطوح انرژی مختلفی دارند، سبب جدایی مؤثرتر بار می‌شود. هدف از این مطالعه، بررسی سازوکارهای انتقال حاملان بار در کاتالیزورهای نوری جفت‌شده و کاتالیزورهای نوری با اتصال p-n می‌باشد.



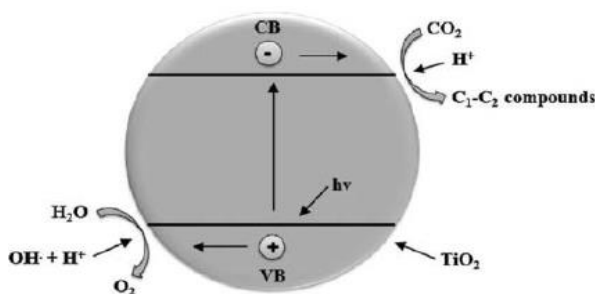
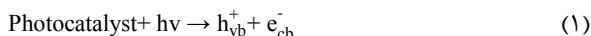
۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به دلیل کاهش منابع آب شیرین، تصفیه پساب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. صنایع رنگرزی از جمله صنایع پر مصرف آب به شمار می‌آید [۱]. رنگرزی در بسیاری از زمینه‌ها مانند نساجی، پوشاک، کاغذسازی، چرم‌سازی، مواد غذایی، دارو و صنایع آرایشی کاربرد دارد که ممکن است به ناچار باعث تخلیه مقدار زیادی از آب زائد حاوی این رنگرزی‌ها در پساب شود. مواد رنگزا به وضوح در آب حتی در غلظت‌های بسیار کم (۱ ppm) قابل مشاهده هستند. تصفیه پساب‌های رنگ بسیار مشکل است زیرا اغلب بسیار سمی، غیرزیست‌تخریب‌پذیر، پایدار در برابر عواملی مانند نور، گرما و اکسیدکننده هستند. مواد رنگزای آلی به دلیل سمیت زیست‌محیطی طولانی مدت و آسیب‌های کوتاه مدت بر سلامتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. وجود مواد رنگزایی مانند کنگو قرمز (CR<sup>۱</sup>)، رودامین - بی (RhB<sup>۲</sup>)، متیلن آبی (MB<sup>۳</sup>)، متیل نارنجی (MO<sup>۴</sup>)، بلور بنفش (CV<sup>۵</sup>)، ایزوپروکروم بلک-تی (EBT<sup>۶</sup>)، مالاویت سبز (MG<sup>۷</sup>)، رنگ‌های آزو<sup>۸</sup>، و سایر رنگ‌های منسوجات سمیت آب را افزایش می‌دهد و باعث مشکلات شدید سلامتی مانند سوزش چشم، تهوع، استفراغ و اسهال می‌شود [۳]. حذف مواد رنگزا و سایر آلاینده‌ها از محیط آبی در سال‌های اخیر به یک کار چالش برانگیز تبدیل شده است. از این رو، راهبردهای متعددی برای مقابله با این مشکل خاص، از جمله ازن‌زنی، صاف‌کردن غشایی، جذب زیستی، حذف تبادل یونی، جذب و تخریب کاتالیزورنوری اتخاذ شده است، که در میان آن‌ها تخریب کاتالیزورنوری مورد توجه قرار گرفته است [۴، ۲]. فرآیند تخریب کاتالیزورنوری زیرمجموعه‌ای از فرآیندهای اکسیدشدن پیشرفته (AOP<sup>۹</sup>) است که شامل یک نیمه‌هادی و اکسیژن برای تولید رادیکال‌ها است و در آن آلاینده‌های سمی توسط تخریب نوری از بین می‌روند. استفاده از روش کاتالیزورنوری در مقایسه با دیگر روش‌های تصفیه آب برتری‌هایی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون تخریب مواد شیمیایی به طور کامل با کمک رادیکال‌های قوی و تبدیل آن‌ها به گونه‌های شیمیایی کم‌ضررتر CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O، تخریب ترکیبات بسیار پایدار، عملکرد بسیار خوب در دما و فشار محیط، نبود آلودگی در محصول نهایی و همچنین اقتصادی و پیشرفته بودن اشاره کرد [۵، ۶]. واژه کاتالیزورنوری به کاتالیزورهایی اطلاق می‌شود که در حضور نور فعال می‌شوند و در طول واکنش بدون تغییر باقی می‌مانند. به طور طبیعی، این یک فناوری "سبز"

است که به وفور در انرژی خورشیدی و اکسیژن هوا پیشرفت می‌کند و در دما و فشار محیط قرار می‌گیرد. این رشته به طیف وسیعی از کاربردها کمک می‌کند که در میان آن‌ها تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های آلی قابل توجه است [۴]. شکاف انرژی که با نام «نوار ممنوعه<sup>۱۰</sup>» نیز شناخته می‌شود، فاصله بین نوار ظرفیت و نوار هدایت در پیکربندی الکترونی مواد است. به عبارت ساده تر، شکاف‌نوار حداقل انرژی مورد نیاز برای تحریک الکترون از نوار ظرفیت تا نوار هدایت است، جایی که می‌تواند آزادانه در مسیر جریان پیدا کند. تفاوت در این شکاف انرژی سبب تمایز مواد رسانا، نیمه‌رسانا و عایق می‌شود. در مواد عایق، الکترون‌های نوار ظرفیت، با یک شکاف انرژی بزرگ از نوار هدایت جدا شده‌اند. به همین دلیل نمی‌توانند مقدار انرژی لازم برای گذار به نوار هدایت را بدست آورند. اما در مواد رسانا، بخشی از نوار ظرفیت با نوار هدایت هم‌پوشانی دارد که باعث جابجایی کسری از الکترون‌ها و رسانایی این مواد می‌شود [۷]. به طور کلی دو نوع کاتالیزورنوری وجود دارد. کاتالیزورنوری همگن که در آن واکنش کاتالیزورنوری در یک فاز همگن رخ می‌دهد و کاتالیزورنوری ناهمگن که در آن کاتالیزورنوری و واکنش‌دهنده‌ها در فازهای مختلف حضور دارند و کاتالیزورنوری در حد واسط آن‌ها رخ می‌دهد [۸].

۲- سازوکار عملکرد کاتالیزورهای نوری

سازوکار عملکرد کاتالیزورهای نوری شامل سه مرحله تحریک نوری الکترون با جذب یک فوتون با انرژی کافی، انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت و تولید الکترون/حفزه است که در شکل ۱ نشان داده شده است و شامل جذب فوتون‌ها که انرژی (hv) بزرگ‌تر از فاصله شکاف‌نوار (BG) کاتالیزورنوری دارند، است و در نتیجه الکترون‌ها (e<sup>-</sup>) را از نوار ظرفیت آن (VB<sup>۱۱</sup>) به باند هدایت (CB<sup>۱۲</sup>) هدایت می‌کند، در نتیجه منجر به ایجاد یک حفزه (h<sup>+</sup>) در نوار ظرفیت می‌شود (رابطه ۱).



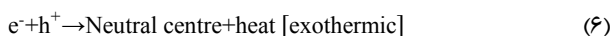
شکل ۱: اصول اولیه کاتالیزورنوری [۵].

Figure 1: Basic principle of photocatalysis [5].

<sup>10</sup> Band gap  
<sup>11</sup> Valence band  
<sup>12</sup> Conduction band

<sup>1</sup> Congo Red  
<sup>2</sup> Rhodamine-B  
<sup>3</sup> Methylene Blue  
<sup>4</sup> Methyl Orange  
<sup>5</sup> Crystal Violet  
<sup>6</sup> Eriochrome Black-T  
<sup>7</sup> Malachite Green  
<sup>8</sup> Azo dyes  
<sup>9</sup> Advanced Oxidation Process

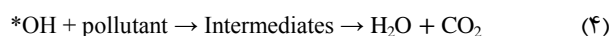
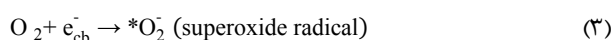
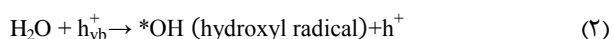
سطح و تجزیه آلاینده‌ها هستند. اگر این  $e^-$  و  $h^+$  به سرعت بعد از تهییج شدن وارد واکنش‌های اکسیدشدن نشوند، ظرف مدت کوتاهی (پیکوثانیه) با هم ترکیب و خنثی می‌شوند، به این پدیده نوترکیبی می‌گویند. این پدیده ممکن است روی سطح کاتالیزور نوری، به عنوان نوترکیبی سطح یا در بخش توده، به عنوان نوترکیبی حجم رخ دهد. نوترکیبی باعث اتلاف انرژی و در نتیجه کاهش بازده کوانتوم می‌شود. واکنش نوترکیبی الکترون/حفره در رابطه ۶ آورده شده است:



#### ۴- اتصال ناهمگن کاتالیزورهای نوری

یکی از روش‌ها برای ممانعت از نوترکیبی، هدایت مستقیم الکترون/حفره بر روی سطوح کاتالیزگر مختلف است. این کار با استفاده از ساختار اتصال ناهمگن کاتالیزورهای نوری که پتانسیل مختلف در باندهای رسانش و ظرفیت دارد، انجام می‌شود (شکل ۲). در هنگام تشکیل جفت الکترون/حفره، الکترون‌های تحریک‌شده از CB کاتالیزوری نوری که دارای پتانسیل بالاتر است به CB کاتالیزور نوری زوج شده با پتانسیل پایین‌تر انتقال می‌یابد. بنابراین جفت الکترون/حفره ایجاد شده به سطوح کاتالیزوری نوری مختلف انتقال می‌یابد و این جداسازی به طور مؤثر بازترکیبی را کاهش می‌دهد در نتیجه کارایی کاتالیزور نوری را افزایش می‌دهد [۱۰].

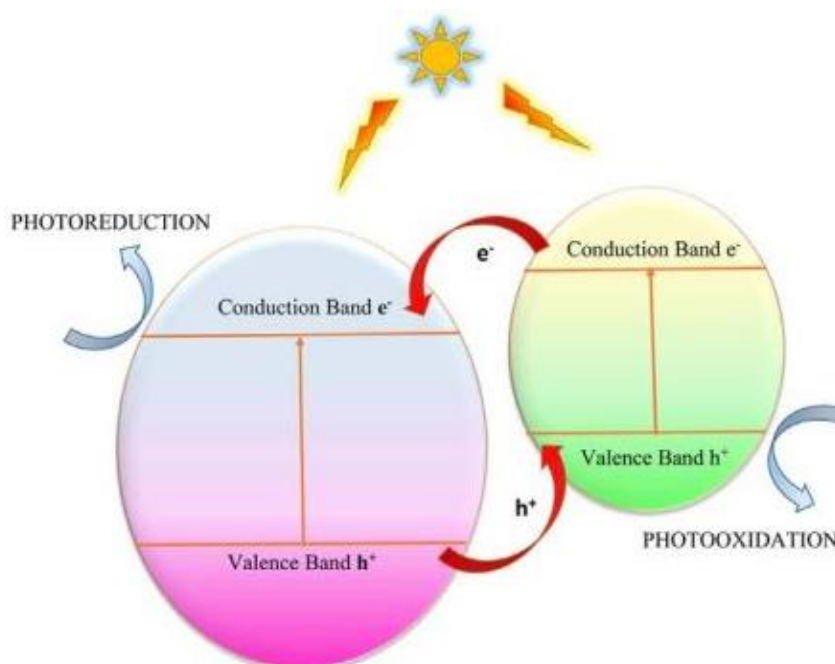
الکترون و حفره تهییج شده سپس با اکسایش و کاهش در دسترس، برای تشکیل رادیکال‌های قدرتمند و ناپایدار (رابطه‌های ۲ و ۳) واکنش می‌دهند که با آلاینده بیشتری واکنش می‌دهند و متعاقباً آن را به  $CO_2$  و  $H_2O$  تبدیل می‌کنند و تعدادی از گونه‌های حدواسط را در مسیر تشکیل می‌دهند (رابطه‌های ۴ و ۵) [۴]. این واکنش‌ها می‌تواند بصورت رابطه ۲ تا ۵ خلاصه شوند:



در نتیجه یک کاتالیزور نوری ماده‌ای است که جفت الکترون-حفره را با جذب نور تولید می‌کند و موجب تغییر شیمیایی ماده رنگزا در تماس با آن می‌شود [۹].

#### ۳- نوترکیبی الکترون/حفره در کاتالیزورهای نوری

شار نوری بر روی یک کاتالیزور نوری منجر به تحریک یک  $e^-$  از VB به CB، و جای خالی آن باعث ایجاد یک حفره  $h^+$  با بار مثبت در نوار ظرفیت می‌شود. این  $e^-$  و  $h^+$  مسئول واکنش‌های اکسیدشدن در



شکل ۲: نمایش طرح‌واره جفت‌شدگی ناهمگن که در آن انتقال الکترون‌ها و حفره‌های بین کاتالیزورهای نوری جفت‌شده از یک سطح به سطح دیگر رخ می‌دهد و در نتیجه از نوترکیبی ممانعت می‌کند [۱۰].

**Figure 2:** Schematic representation of heterogeneous coupling in which the transfer of electrons and holes between the coupled photocatalysts occurs from one surface to another, thereby inhibiting recombination [10].

کاتالیزور هیبریدی، افزایش جداسازی، از نوار پتانسیل بین AgBr و Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> و همچنین قابلیت انتقال استثنایی الکترون MWCNTها نشأت می‌گیرد. موقعیت لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> و AgBr در نقطه صفر بار، را می‌توان از الکترون‌گاتیوی مطلق و شکاف نوری آن با رابطه‌های تجربی ۷ و ۸ پیش‌بینی کرد:

$$E_c = x E_f - \frac{1}{2} E_g \quad (7)$$

$$E_v = E_c + E_g \quad (8)$$

$E_c^4$  و  $E_v^5$  به ترتیب انرژی‌های لبه نوار هدایت و ظرفیت نیمه‌رساناها هستند.  $E_f$  انرژی الکترون‌های آزاد در مقیاس هیدروژن حدود  $eV$  ۴/۵ است.  $x$  الکترون‌گاتیوی نیمه‌رساناها است، که با میانگین هندسی و الکترون‌گاتیوی مطلق اتم‌های تشکیل‌دهنده، محاسبه می‌شود. بنابراین  $E_c$  AgBr و Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> توسط (رابطه ۷) به ترتیب  $(eV/NHE)^y$  و  $(eV/NHE)^x$  محاسبه می‌شوند.  $E_v$  AgBr و Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> توسط (معادله ۸) محاسبه شده که به ترتیب در حدود  $(eV/NHE)$  ۲/۶۷ و  $(eV/NHE)$  ۲/۵۵ است. حفره‌های ایجاد شده می‌توانند به راحتی از Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> به AgBr منتقل شوند، به این دلیل که  $E_v Ag_3PO_4 < E_v AgBr$  است. در همین حال، الکترون‌های تولید شده می‌توانند از AgBr به Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> منتقل شوند، به دلیل  $E_c Ag_3PO_4 < E_c AgBr$  حرکت کنند. فلز نقره می‌تواند الکترون‌ها و حفره‌های تهییج شده را تحت تابش نور مرئی ایجاد کند. سطح شکلی Ag بزرگ‌تر از سطح AgBr بود. بنابراین، الکترون‌های تولید شده در Ag، به راحتی می‌توانند به AgBr، سپس به Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> منتقل شوند. این انتقال حامل‌ها می‌تواند به خوبی توسط MWCNTها ارتقا یابد. از طریق این روش، جفت الکترون/حفره تولید شده می‌توانند به طور موثر جدا شوند و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری نوری افزایش یابد. سازوکار پیشنهادی در شکل ۳ نشان داده شده است.

به منظور اثبات سازوکارهای فوق پیشرفته، از روش فوتولومینسانس<sup>۸</sup> (PL) برای تشخیص جفت الکترون/حفره باز ترکیب شده، در کاتالیزوری نوری سنتز شده استفاده شد. شدت فلوروسانس با مقدار بالاتر، به معنای باز ترکیبی بیشتر جفت الکترون/حفره و فعالیت کاتالیزوری نوری کم‌تر است. AgBr خالص در حدود ۲۸۵ نانومتر تهییج شده، که دارای یک پیک انتشار قوی در حدود ۳۶۳ نانومتر بود. برای Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> خالص، شدت انتشار کم‌تر از AgBr خالص در موقعیت انتشار مشابه بود.

به طور معمول، سه نوع کاتالیزور نوری ناهمگن مرسوم وجود دارد، آن‌هایی که دارای شکاف پهن (نوع I) هستند، آن‌هایی که یک شکاف نامنظم دارند (نوع II)، و آن‌هایی که دارای شکاف شکسته شده (نوع III) هستند. برای کاتالیزور نوری ناهمگن نوع I، نوار هدایت (CB) و نوار ظرفیت (VB) کاتالیزور نوری A به ترتیب بالاتر و پایین‌تر از باندهای مشابه در کاتالیزور نوری B هستند. بنابراین، تحت تابش نور، الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب در CB و VB نیمه‌رسانای B جمع خواهند شد. چون هم الکترون‌ها و هم حفره‌ها در همان نیمه‌رسانا جمع می‌شوند، جفت الکترون/حفره‌ها نمی‌توانند به طور موثر برای کاتالیزور نوری ناهمگن نوع I جدا شوند. علاوه بر این، واکنش اکسایش/کاهش در نیمه‌رسانایی با پتانسیل کاهش کم‌تر رخ می‌دهد در نتیجه به طور قابل توجهی توانایی کاتالیزور نوری ناهمگن در این حالت کمتر است. برای کاتالیزور نوری ناهمگن نوع II، سطح VB و CB در نیمه‌رسانای A بالاتر از سطح متناظر نیمه‌رسانای B هستند. بنابراین الکترون‌های تهییج شده به نیمه‌رسانای B انتقال خواهند یافت، در حالی که حفره‌های تهییج شده به نیمه‌رسانای A تحت تابش نور منتقل خواهند شد که منجر به جداسازی فضایی جفت‌های حفره/الکترون می‌شود. مشابه با ساختار ناهمگن نوع I، توانایی کاهش در کاتالیزور نوری ناهمگن نوع II نیز، به دلیل انجام واکنش‌های کاهش/اکسایش در نیمه‌رسانای B با پتانسیل کاهش پایین‌تر و در نیمه‌رسانای A با پتانسیل اکسایش پایین‌تر، کاهش خواهد یافت. معماری کاتالیزور نوری ناهمگن نوع III، مشابه با کاتالیزور نوری ناهمگن نوع II است، به جز اینکه شکاف نامنظم آنقدر شدید می‌شود که شکاف‌نوارها با هم همپوشانی ندارند. بنابراین، مهاجرت و جداسازی الکترون/حفره بین دو نیمه‌رسانا نمی‌تواند برای ساختار ناهمگن نوع III رخ دهد و آن را برای افزایش جداسازی جفت الکترون/حفره نامناسب می‌سازد. در میان ساختارهای ناهمگن مزبور، مشخص است که ساختار نوع II، که برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری، به دلیل ساختار مناسب آن برای جداسازی فضایی جفت‌های الکترون/حفره استفاده می‌شود، مرسوم‌تر است [۲۸-۱۰]. در ادامه، نتایج تحقیقات اخیر در این زمینه گردآوری و بررسی شده است.

#### ۴-۱- تحقیقات اولیه در مورد کاتالیزورهای نوری ناهمگن

وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۰] کاتالیزور نوری<sup>۲</sup> AgBr-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MWCNTs را ساختند و فعالیت آن را بر روی فوکسین<sup>۳</sup> و ۹ مدل مواد رنگزای قرمز آزمایش و ۹۹ درصد رنگ‌زدایی و ۴۷ درصد معدنی شدن زیر تابش نور مرئی را در عرض ۱۰ دقیقه مشاهده کردند. جداسازی موثر جفت الکترون/حفره برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری ضروری است. برای

<sup>4</sup> Energy conduction

<sup>5</sup> Energy valence

<sup>6</sup> Energy fermi

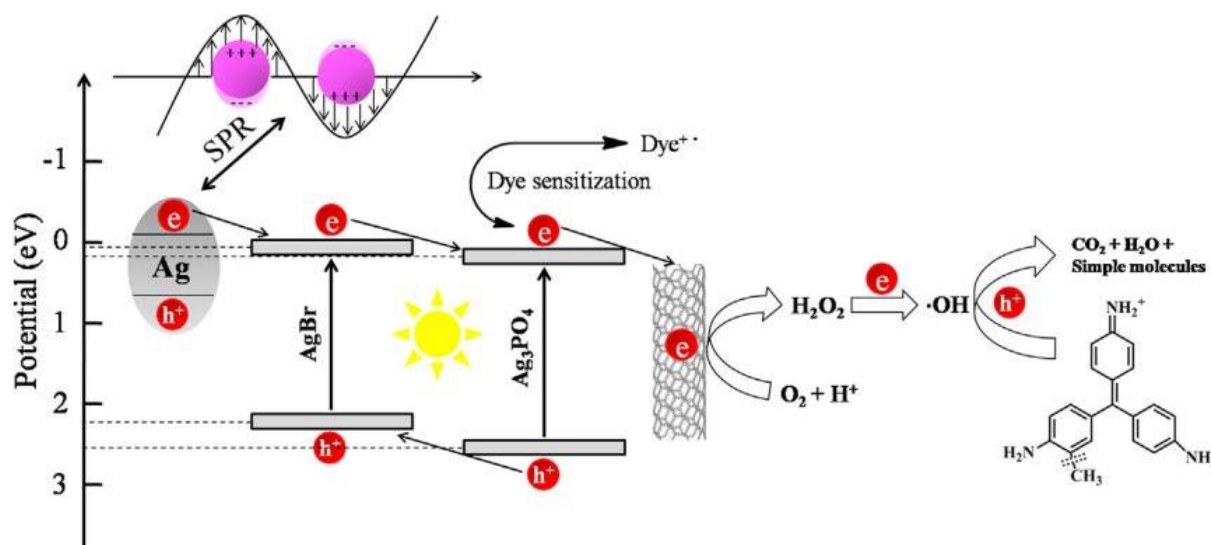
<sup>7</sup> Normal Hydrogen Electrode

<sup>8</sup> Photoluminescence

<sup>1</sup> Wang

<sup>2</sup> Multi-walled carbon nanotubes

<sup>3</sup> fuchsin



شکل ۳: تخریب کاتالیزور نوری مواد رنگزای مخلوط در  $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$  تحت پرتو نور مرئی [۱۰].

Figure 3: Photocatalytic degradation of the mixed dye over  $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$  under visible-light irradiation [10].

انرژی  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  فعالیت بهتری در مقایسه با  $\text{BiOBr}/\text{BiOI}$  نشان می‌دهد.

سازوکار احتمالی جدایی حامل‌های نوری بر روی  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  در شکل ۴ پیشنهاد شده است. به طور کلی، الکترون‌ها از VB بالای  $\text{BiOI}$   $1.03 \text{ eV}$  تا CB پایین  $0.76 \text{ eV}$  منتقل می‌شوند، در حالی که آن‌ها نیز از VB بالای  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$   $1.32 \text{ eV}$  تا CB پایین  $0.86 \text{ eV}$  تحت نور مرئی  $\lambda > 400$  نانومتر منتقل می‌شوند. علاوه بر این، براساس برخی نتایج گزارش شده مربوط به فرآیند تحریک الکترون، الکترون‌ها در VB بالای  $\text{BiOI}$  می‌توانند به موقعیت بالاتر  $2.06 \text{ eV}$  تحت نور مرئی با انرژی کمتر از  $3.10 \text{ eV}$   $\lambda > 400$  نانومتر تهییج شود، به این دلیل که می‌توان آن را به  $1.78 \text{ eV}$  برای  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  به بالا حرکت داد. به این ترتیب، ساختار باند اصلاح شده  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  به یک ساختار تعاملی، مشابه  $\text{BiOBr}/\text{BiOI}$  و  $\text{BiOCl}/\text{BiOI}$  تغییر کرد.  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  می‌تواند حامل‌های نوری بیشتری تحت نور مرئی  $\lambda > 400$  نانومتر در مقایسه با  $\text{BiOBr}/\text{BiOI}$  و  $\text{BiOCl}/\text{BiOI}$  تولید کند. بنابراین، الکترون‌ها در سطح بالاتر  $2.06 \text{ eV}$  به  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  در  $1.78$  منتقل می‌شوند. به طور هم‌زمان، در نقطه مقابل، حفره‌ها از VB بالای  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$   $1.32 \text{ eV}$  به  $\text{BiOI}$   $1.03 \text{ eV}$  حرکت می‌کنند. تخریب ۹۱ درصد MO با کاتالیزور نوری  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  گزارش شده است.

لی<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۳] برای جدایی حامل بار و انتقال بین فوتوالکتروکاتالیزور هیبریدی سه‌تایی  $\text{CdS}/\text{RGO}/\text{TNTs}$  سازوکار شکل ۵ را پیشنهاد دادند.

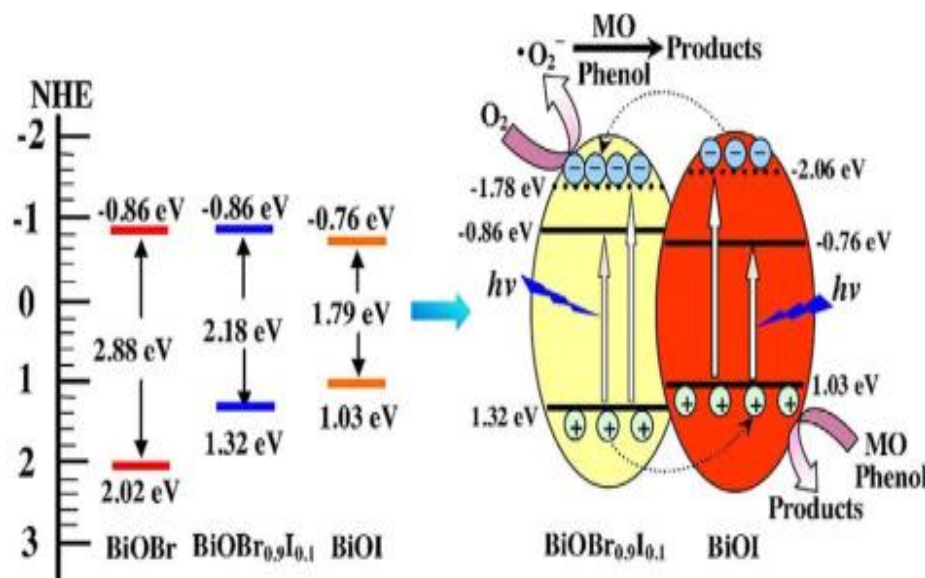
طیف‌های PL،  $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4$  شبیه به  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  بودند، ولی شدت پیک آن کاهش یافت و  $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$  در شدت انتشار کم‌تری تهییج شد. جیا<sup>۱</sup> و همکاران [۱۲] یون  $\text{I}^-$  را به  $\text{BiOBr}/\text{BiOI}$  اضافه کردند که ساختار کاتالیزوری نوری  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  ایجاد شد و فعالیت آن را بر تخریب MO و فتل مورد آزمایش قرار دادند. اضافه کردن یون  $\text{I}^-$  موجب اصلاحات ساختار  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1/\text{BiOI}$  و متعاقباً تولید بیشتر حامل‌های نوری می‌شود. به طور کلی، ساختار باند انرژی به طور قابل توجهی بر جذب نور، توانایی اکسایش و کاهش تخریب نوری تأثیر می‌گذارد و فعالیت نهایی را تعیین می‌کند. انرژی شکاف نوار،  $E_g$  برای  $\text{BiOBr}$ ،  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  و  $\text{BiOI}$  به ترتیب  $2.18$ ،  $2.18$  و  $1.79 \text{ eV}$  از الگوی  $(ah\nu)^2$  در مقابل انرژی  $(h\nu)$  تخمین زده شدند. نتیجه دوم اینکه، پتانسیل VB و CB توسط منحنی‌های موت‌شاتکی<sup>۲</sup> استخراج شدند. انرژی فرمی ( $V_{fb}$ ) با برونمایی از منحنی‌های موت‌شاتکی برابر با  $V$   $-1.06$ ،  $-1.06$  و  $-0.96 \text{ V}$  در مقابل  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  در  $\text{pH } 6.8$  و در مقابل NHE در  $\text{pH } 6.8$  معادل  $-0.86 \text{ V}$ ،  $-0.76 \text{ V}$  و  $-0.76 \text{ V}$  بدست آمد. برای نیمه‌هادی نوع n، پتانسیل CB ( $E_{CB}$ ) تقریباً برابر با  $V_{fb}$ ، به دلیل مقادیر نزدیک است. بنابراین،  $E_{CB}$  متناظر با  $\text{BiOBr}$ ،  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  و  $\text{BiOI}$  به ترتیب برابر با  $-0.86 \text{ V}$ ،  $-0.76 \text{ V}$  و  $-0.76 \text{ V}$  تخمین زده شدند. به علاوه، پتانسیل VB ( $E_{VB}$ ) به طور دیگری با (رابطه ۹) تخمین زده شد. از این رو، مقادیر  $E_{VB}$ ،  $\text{BiOBr}$ ،  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  و  $\text{BiOI}$  متناظر با  $2.02$ ،  $1.32 \text{ eV}$  و  $1.03 \text{ eV}$  است. می‌توان مشاهده کرد که با دوپ شدن  $\text{I}^-$  به طور موثر مقدار  $E_{VB}$  را از  $2.02 \text{ eV}$  به  $1.32 \text{ eV}$  در  $\text{BiOBr}_0.9\text{I}_0.1$  تغییر می‌دهد. بنابراین، ساختار جدید باند

<sup>3</sup> Li

<sup>1</sup> Jia

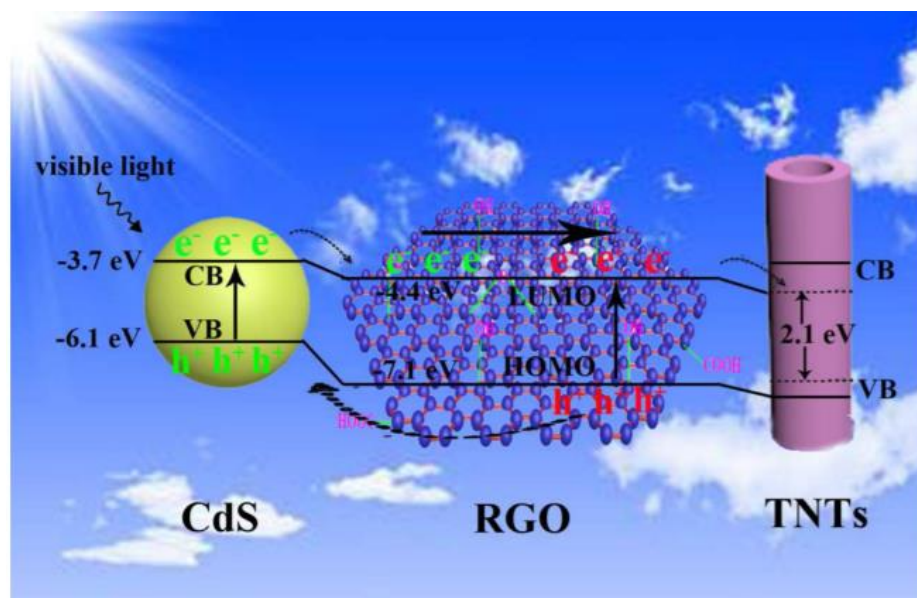
<sup>2</sup> Mott-Schottky





شکل ۴: طرحواره انتقال بار در سطح ساختار ناهمگن BiOBr<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub>/BiOI تحت تابش نور مرئی [۱۲].

Figure 4: Schematic illustration of the charge transfer through the BiOBr<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub>/BiOI heterojunction interface under visible light irradiation [12].



شکل ۵: طرحواره از جدایی سطحی حامل‌های بار نور تولید شده و انتقال بین فوتوالکتروکاتالیزور هیبریدی سه‌تایی CdS/RGO/TNTs [۱۳].

Figure 5: Schematic diagram of the interfacial photogenerated charge carriers separation and transfer within the photoelectrode of ternary CdS/RGO/TNTs hybrids [13].

به صورت هم‌زمان، الکترون‌های روی HOMO<sup>۲</sup> نیز مثل LUMO، به دلیل حساسیت نوری گرافن، که بوسیله گزارش‌های مختلف به اثبات رسیده‌است، تحریک می‌شوند. همه الکترون‌های تحریک‌شده که روی LUMO در RGO ذخیره می‌شوند، متعاقباً به CB TNTs اصلاح‌شده تزریق می‌شوند که فاصله شکاف‌نوار آن‌ها ۱/۲-۲/۳ eV به عنوان تعامل بین الکترون‌های غیرپیوندی گرافن و اتم‌های Ti و یا پیوند شیمیایی بین

تحت تابش نور مرئی، برای لایه حساس بیرونی CdS، الکترون‌های روی نوار ظرفیت VB، ۶/۰۱ eV به نوار هدایت CB، ۳/۷ eV- به دلیل ساختار الکترونیکی منحصر به فرد نیمه‌رسانا  $E_g = ۲/۴$  eV تهیج می‌شوند. سپس الکترون‌های تحریک‌شده از مدار LUMO<sup>۱</sup> در RGO از طریق غلبه بر سد شاتکی بین CdS و RGO جریان پیدا می‌کنند چون سطح انرژی RGO، ۴/۴ eV- کم‌تر از CB، CdS است.

<sup>۲</sup> Highest unoccupied molecular orbital

<sup>۱</sup> Lowest unoccupied molecular orbital

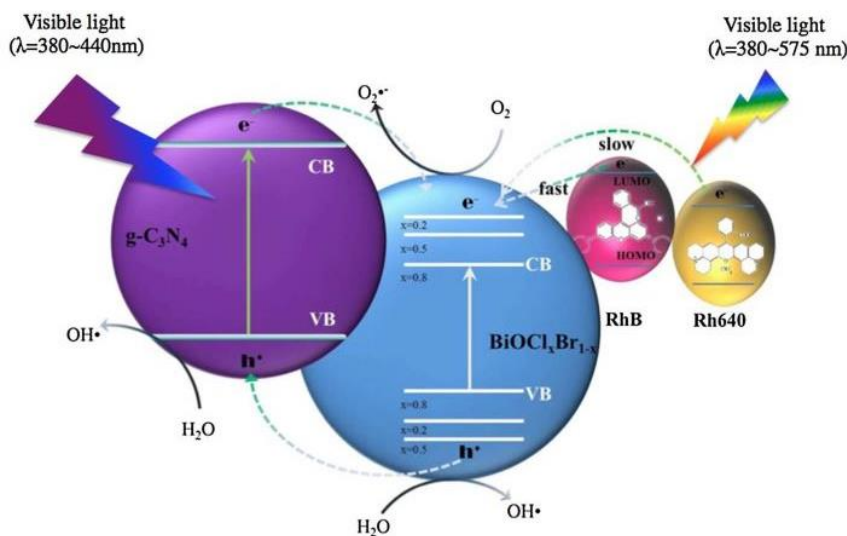
تهییج شده در باند ظرفیت VB،  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  مستعد انتقال به  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  هستند. از سوی دیگر، فرآیند حساسیت به نور می‌تواند درون کاتالیزور نوری هیبریدی  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$  واقع شود. تحت نور مرئی، مولکول‌های  $\text{RhB}^5$  می‌توانند به دلیل شکاف انرژی  $2.23\text{ eV}$  LUMO-HOMO تحریک شوند. الکترون‌های تهییج شده در مولکول‌های  $\text{RhB}$  تمایل به انتقال CB،  $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$  به دلیل پتانسیل بالاتر بین LUMO ماده رنگزا و CB،  $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$  دارند. در نتیجه، حامل‌های نوری در هر دو مولکول  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{RhB}$  به طور موثر از هم جدا می‌شوند. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، تخریب ۱۰۰ درصد ماده رنگزا  $\text{RhB}$  گزارش شده است.

سونگ<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۵] برای بررسی ماهیت فعالیت کاتالیزوری نوری بالا، آزمایش‌هایی در مورد به دام‌انداختن انواع اکسیژن واکنش پذیر، در  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-rGO}$  توسعه و انجام دادند. بنزوکینون<sup>۷</sup> (BQ): روبنده رادیکال  $\text{O}_2^-$ ، اگزالات آمونیم<sup>۸</sup> (AO): روبنده حفره‌ها) و تری بوتیل الکل<sup>۹</sup> (TBA: روبنده OH) مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج تجربی نشان می‌دهد که افزودن BQ در سیستم واکنش هیچ تاثیر آشکاری بر فرآیند تخریب نوری MO ندارد، و نشان دهنده این است که اکسیژن، اولین گونه واکنش در فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری نیست.

$\text{TiO}_2$  و گرافن به اندازه کافی محدود شده است. برای فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری MB، الکترون‌های تهییج شده به راحتی توسط مولکول‌های MB جذب شده روی سطح TNTs، که رادیکال‌های آنیونی سوپراکسید ( $^{\bullet}\text{O}_2^-$ ) را تولید می‌کنند، حبس می‌شوند، زیرا عامل اکسیدکننده قوی برای تجزیه مولکول‌های رنگی هستند. علاوه بر این، برای فرآیند جداسازی آب PEC<sup>۱</sup>، الکترون‌های برانگیخته شده روی CB، در TNTs به سرعت به پشت رسانای Ti و با جریان پیوسته به الکتروود Pt برای تولید هیدروژن از طریق مدار خارجی منتقل می‌شوند. در نتیجه، الکترون‌ها و حفره‌های جدا شده را می‌توان به طور کامل در واکنش‌های PEC و کاتالیزوری نوری استفاده و فعالیت مشابهی حاصل شود. این نتیجه ممکن است ناشی از کم‌ترین میزان نوترکیبی و طولانی‌ترین طول عمر حامل‌ها در سیستم کامپوزیت سه‌تایی باشد. در این پژوهش ۷۰ درصد تخریب MO گزارش شده است.

شی<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۴] گزارش کرده‌اند که ظرفیت جذب اشباع شده  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  حدود  $0.38\text{ mg/g}$  می‌باشد، که بسیار پایین‌تر از  $\text{BiOCl}$  و  $\text{BiOBr}$  است. بنابراین، ظرفیت جذب کاتالیزورهای هیبریدی نمی‌تواند بعد از جفت شدگی  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  با  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  افزایش یابد. بنابراین بهبود کاتالیزوری نوری تنها می‌تواند با تشکیل یک ساختار سطحی خاص، مثل پیوند ناهمگن بین دو نیمه‌رسانای  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  و  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  توضیح داده شود. تحت تابش نور مرئی، هر دو،  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ) می‌توانند به دلیل فاصله شکاف‌نوار در ناحیه مرئی تحریک شوند. طبق محاسبات الکترون‌گاتیوی DFT<sup>۳</sup> و مولیکن<sup>۴</sup>، پتانسیل CB،  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  کم‌تر از  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  است. الکترون‌های تهییج شده در  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  تمایل دارند که به  $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  به دلیل پتانسیل بالاتر آن، منتقل شوند و حفره‌های

- <sup>1</sup> Photoelectrochemical
- <sup>2</sup> Shi
- <sup>3</sup> Density Functional Theory
- <sup>4</sup> Mulliken
- <sup>5</sup> Rhodium boride
- <sup>6</sup> Song
- <sup>7</sup> Benzoquinones
- <sup>8</sup> Ammonium oxalate
- <sup>9</sup> Tert-Butyl Alcohol



شکل ۶: طرح‌واره افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری، کاتالیزور نوری هیبریدی  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  تحت تابش نور مرئی [۱۴].

Figure 6: Schematic illustration of the enhanced photoactivity onto  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  hybrid photocatalyst under visible light irradiation [14].

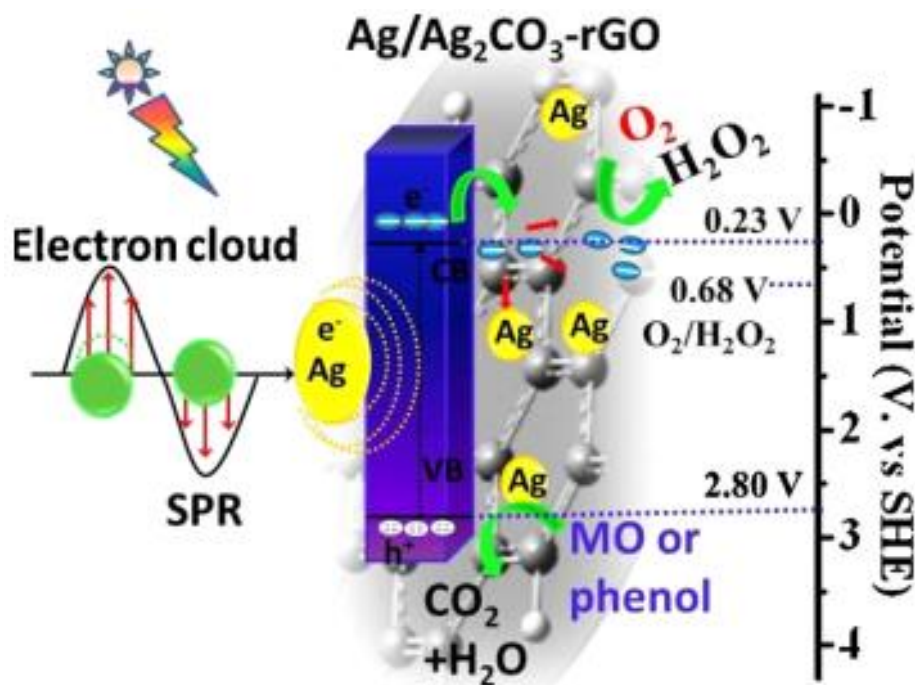


نتایج تجربی بالا، سازوکار ممکن برای توضیح فعالیت کاتالیزوری نوری قابل ملاحظه  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$  پیشنهاد شده است. به دلیل شکاف نواری باریک،  $Ag_2CO_3$  می‌تواند برای به دست آوردن جفت الکترون/حفره تحت تابش نور مرئی به راحتی تحریک شود. به علاوه، گرافن با قابلیت تحرک حامل بار در دمای محیط، به طور قابل توجهی، می‌تواند انتقال و جداسازی الکترون‌های تهییج شده را افزایش دهد. این امر باعث می‌شود که گرافن به عنوان پذیرنده الکترون و انتقال الکترون در سیستم کامپوزیتی کاتالیزور نوری، بازترکیبی جفت الکترون/حفره را سرکوب کند. به این ترتیب، حفره‌هایی که در پشت VB باقی مانده‌اند، می‌توانند به طور مستقیم MO یا فنل را به محصولات بی‌ضرر اکسید کنند (به عنوان مثال،  $H_2O$  و  $CO_2$ ). هم‌زمان، الکترون‌های تهییج شده روی سطح rGO می‌توانند اکسیژن جذب شده برای به دست آوردن  $H_2O_2$  را کاهش دهند، که در نهایت یک گونه اکسنده قدرتمند برای اکسید شدن MO یا فنل است. علاوه بر این، نانوذرات نقره می‌توانند توسط نور مرئی برای تولید یک اثر SPR قوی ناشی از نوسان دسته‌جمعی الکترون‌ها روی سطح فلز، تهییج شوند و اثر SPR می‌تواند باعث ایجاد یک میدان الکتریکی نزدیک روی آن و یا اطراف فلز و نیمه‌رسانا شود.

هنگامی که AO یا TBA به عنوان روپنده مورد استفاده قرار گرفت، فعالیت کاتالیزوری نوری  $Ag/Ag_2CO_3-rGO-1.0$  از ۱۰۰ به ۲۳ درصد (AO) و ۳۵ درصد (TBA) در ۱۵ دقیقه کاهش یافت. بنابراین، حفره‌ها و  $OH^*$  اولین گونه‌های واکنش در فرآیند تخریب نوری MO با استفاده از کاتالیزور نوری  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$  هستند. مطابق با تابع کوبلکا مونک<sup>۱</sup>، فاصله باند غیرمستقیم که از ابتدای لبه‌های منحنی تخمین زده می‌شود در حدود  $2/59 eV$  برای نمونه آماده  $Ag_2CO_3$  است. موقعیت لبه باند ظرفیت در این پژوهش با توجه به مفاهیم الکترون‌گاتیوی، تخمین زده و VB و CB،  $Ag_2CO_3$  برابر با  $2/8$  و  $0/23 V$  محاسبه شد. علاوه بر این، پتانسیل  $Ag_2CO_3$ ، CB از پتانسیل کاهش rGO است، الکترون‌های تهییج شده (e) در  $Ag_2CO_3$ ، CB به سطح منتقل می‌شوند، که جدایی الکترون‌های تهییج یافته (e) و حفره‌ها ( $h^+$ ) را در  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$  ترویج می‌کند. علاوه بر این، پلاسمون نانوذرات Ag در پراکندگی و جذب نور مرئی بسیار کارآمد است، و الکترون‌های آنها نوسان دسته‌جمعی را تحمل می‌کنند تا اثر  $SPR^2$  را به دست آورند. نتایج SPR در میدان الکتریکی نزدیک در سطح و در اطراف نانوذرات نقره قرار دارند. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت  $Ag_2CO_3$  تحت تابش نور مرئی انتقال داده می‌شوند در نتیجه بازترکیبی الکترون‌ها و حفره‌ها را کاهش می‌دهد بنابراین، کاتالیزور نوری  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$ ، فعالیت کاتالیزوری نوری بالا را در حذف کاتالیزوری نوری آلاینده‌ها نشان می‌دهد. براساس

<sup>1</sup> Kubelka – Munk

<sup>2</sup> Surface Plasmon Resonance

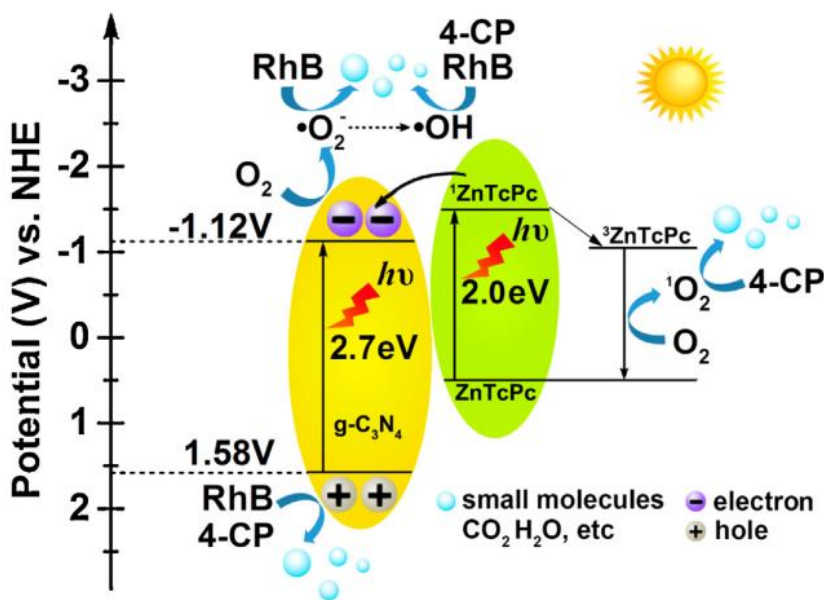


شکل ۷: واکنش کاتالیزوری نوری و سازوکار انتقال بار کاتالیزور نوری  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$  تحت تابش نور مرئی [۱۵].

Figure 7: The photocatalytic reaction and charge transfer mechanism of the  $Ag/Ag_2CO_3-rGO$  photocatalyst under visible-light irradiation [15].

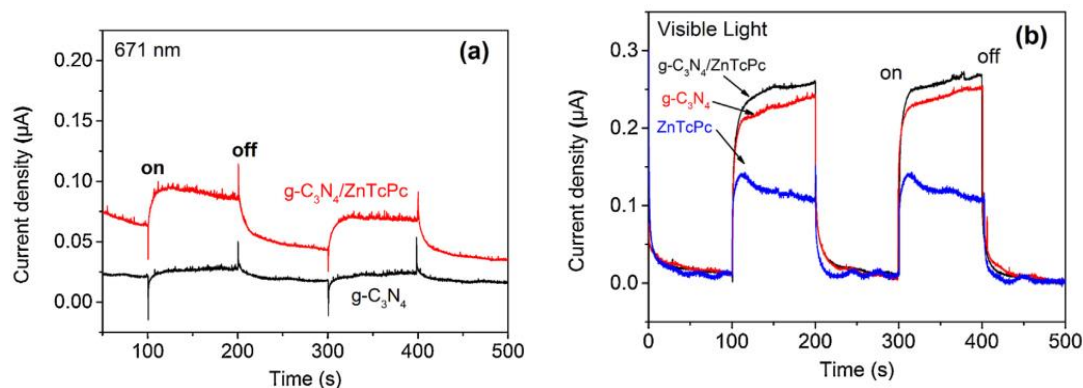
خالی مولکولی (LUMO) ZnTcPc بالاتر از نوار هدایت  $g-C_3N_4$  (CB) است، لذا الکترون‌های تهی‌شده روی ZnTcPc می‌توانند به  $g-C_3N_4$  به راحتی تزریق شوند، که جداسازی بار را کارآمدتر کرده و احتمال بازترکیبی را کاهش می‌دهد. ترکیب  $h^+$  روی  $g-C_3N_4$  نقش مهمی در تجزیه RhB و  $4-CP^+$  دارد. علاوه بر این، الکترون‌های تولیدشده در نوار هدایت  $g-C_3N_4$  می‌تواند واکنش بیشتری با اکسیژن حل شده انجام دهد تا به شکل  $O_2^{\cdot-}$ ، که قادر به تجزیه RhB است، در بیاید. در همین حال، کاهش الکترون یا عدم تناسب  $O_2^{\cdot-}$  نتیجه شده در تشکیل  $H_2O_2$  می‌تواند با الکترون نوار هدایت برای تولید  $OH^{\cdot}$  واکنش نشان دهد. تشکیل گونه‌های فعال شامل  $O_2^{\cdot-}$  و  $OH^{\cdot}$  منجر به افزایش قابل توجه فعالیت کاتالیزوری نوری در سیستم کاتالیزوری  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  و تخریب ۹۸ درصد مواد رنگزا، تحت تابش نور مرئی شد. برای نشان دادن شواهد بیشتر برای پشتیبانی از سازوکار ارائه شده، اندازه‌گیری جریان نوری نسبت به زمان در یک چرخه، تحت تابش لیزر ۶۷۱ نانومتر و نور مرئی  $\lambda > 400$  نانومتر انجام شدند. همانطور که در شکل ۹ (a)، نشان داده شده است،  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  واکنش بهتر نسبت به  $g-C_3N_4$  خالص دارد.

بنابراین اثر SPR می‌تواند تا حد زیادی جداسازی بار در  $Ag_2CO_3$  را ارتقا دهد و الکترون را به rGO منتقل کند، که برای ایجاد حفره‌های بیشتر و گونه‌های  $OH^{\cdot}$  برای تجزیه آلاینده‌ها مفید است، فنل و MO تا ۹۰ درصد تخریب شدند [۱۵].  
لو<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۶] به منظور نشان دادن سازوکار تخریب کاتالیزوری نوری RhB بر روی  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  و  $g-C_3N_4$ ، روپنده‌های BQ،  $KI^{\cdot-}$  و  $IPA^{\cdot-}$  برای سرکوب کردن گونه‌های فعال ممکن به  $O_2^{\cdot-}$ ، حفره ( $h^+$ ) و  $OH^{\cdot}$  به ترتیب اضافه شدند. وقتی BQ و IPA اضافه شدند نرخ حذف RhB هیچ کاهش قابل ملاحظه‌ای نداشت، که دلالت بر این دارد که  $O_2^{\cdot-}$  و  $OH^{\cdot}$  در واکنش کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4$  دخالت ندارد. با این حال، کاهش چشمگیر در حذف RhB در حضور KI دست آمد، و نشان داد که  $h^+$  مهم‌ترین گونه فعال است. این نتیجه هم‌زمان با سیستم کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4$  بدست آمده است. در سیستم کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4/ZnTcPc$ ، ممکن است سه‌گونه فعال در طول تجزیه RhB وجود داشته باشد و  $h^+$  همچنان گونه فعال اصلی در سیستم کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4/ZnTcPc$ ، و به طور هم‌زمان باعث تشکیل  $O_2^{\cdot-}$  و  $OH^{\cdot}$  می‌باشد. سازوکار کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4$  از گونه اصلی  $h^+$  و با کمک زمانی که، سه‌گونه فعال  $g-C_3N_4$  با ZnTcPc جفت شده است، بوجود آمده است. سازوکار کاتالیزوری نوری برای تخریب RhB توسط  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  در شکل ۸ پیشنهاد شده است. جفت الکترون/حفره  $g-C_3N_4$  و ZnTcPc به طور هم‌زمان تحت تابش نور مرئی برانگیخته شدند. پایین‌ترین اوربیتال



شکل ۸: طرح‌واره جداسازی الکترون/حفره و سازوکار واکنش کاتالیزوری نوری  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  تحت تابش نور مرئی [۱۶].

**Figure 8:** Schematic diagram of electron-hole pairs separation and the possible reaction mechanism over  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  photocatalyst under visible light irradiation [16].



شکل ۹: (a) واکنش چگالی جریان نوری گذرا از  $g-C_3N_4$ ،  $ZnTcPc$  و کاتالیزور نوری  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  در یک چرخه تحت نور لیزر ۶۷۱ نانومتر و (b) تابش نور مرئی [۱۶].

Figure 9: (a) The transient photocurrent density response of  $g-C_3N_4$ ,  $ZnTcPc$  and  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  photocatalyst electrodes with light on-off cycles under a 671 nm laser and (b) visible light irradiation [16].

می‌رسد، بازترکیبی الکترون‌ها و حفرة‌ها در کامپوزیت  $Bi_5O_7I/Bi_2O_3$  در مقایسه با  $Bi_2O_3$  تنها، کاهش یافت که به فعالیت بیشتر آن، برای تخریب ۱۰۰ درصد مالاشارت سبز کمک کرد.

چن<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۸] دریافتند دانش بهتر در مورد تاثیر گونه‌های فعال مختلف روبنده‌ها، در تخریب کاتالیزوری نوری در نمونه‌های هیبریدی  $Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$  ممکن است اطلاعات مفیدی را برای درک سازوکار عملکرد کاتالیزوری نوری آنها ارائه دهد. بنابراین، گونه‌های فعال اصلی مثل  $\cdot OH$ ،  $\cdot O_2^-$  و  $h^+$  از طریق افزودن (BQ)، ایزوپروپیل الکل (IPA) و نمک‌های آمونیم اگزالات (AO) به دام افتادند. نتایج حاکی از آن است که فعالیت کاتالیزوری نوری  $Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$  ۲۰ wt% روند کاهشی را به دلیل اضافه کردن گونه‌های فعال مختلف روبنده‌ها نشان می‌دهد. بطور واضح، عملکرد کاتالیزوری نوری  $Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$  ۲۰ wt% به طور قابل توجهی با اضافه کردن عامل AO کاهش می‌یابد، در حالی که فعالیت کاتالیزور نوری با IPA به مقدار کم کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد  $h^+$  نسبت به  $\cdot OH$  گونه‌های فعال مهم‌تری اند که نرخ کاتالیزوری نوری فرآیند واکنش را تعیین می‌کند. علاوه بر این  $\cdot O_2^-$  نقش مهمی در تجزیه ماده رنگزا RhB ایفا می‌کند چرا که شواهد روشنی توسط عامل تله گذاری BQ ارائه شده است.

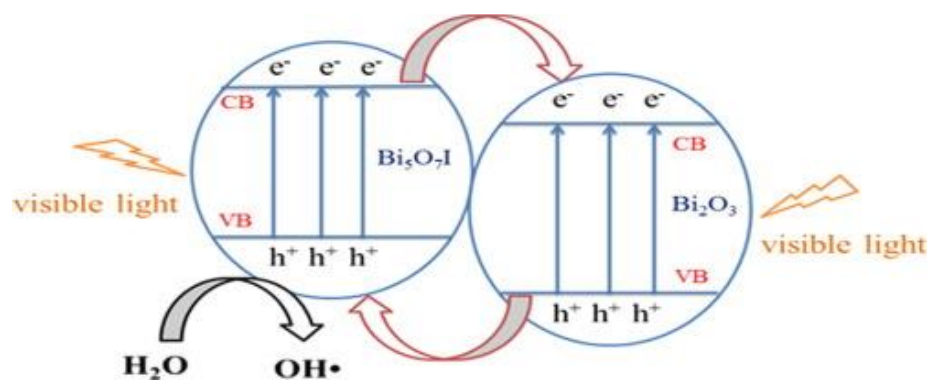
براساس نتایج بالا، سازوکار کاتالیزوری نوری ممکن برای توضیح افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری در شکل ۱۱ پیشنهاد شد. براساس نتایج UV-vis DRS، پتانسیل CB و VB برای  $g-C_3N_4$  برابر  $1.12\text{ eV}$  و  $1.58\text{ eV}$  تخمین زده شدند، و برای  $Bi_2MoO_6$  برابر  $2.31\text{ eV}$  و  $2.32\text{ eV}$  مشخص شدند. هنگامی که کاتالیزور نوری  $Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$  تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، فوتون‌هایی که به کاتالیزور نوری می‌رسند جذب می‌شوند و سپس برای ایجاد جفت الکترون/حفرة و به دلیل پهنای باند محدود متناظر، با منبع نور مرئی تهییج می‌شوند.

منبع نور مرئی با واکنش کاتالیزوری نوری در آزمایش واکنش چگالی جریان نوری گذرا بکار رفت شکل ۹ (b).  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  نیز جریان بالاتر از  $g-C_3N_4$  و  $ZnTcPc$  را نشان می‌دهد. این نشان می‌دهد که جفت الکترون/حفرة تولیدشده در  $g-C_3N_4/ZnTcPc$  به طور موثر تحت تابش نور لیزر و مرئی از هم جدا شده‌اند و نرخ بازترکیبی الکترون/حفرة پایین‌تری دارند.

در پژوهش چنگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۷] براساس طیف‌های PL، اگر مقدار  $Bi_5O_7I$  در کامپوزیت به اندازه کافی بالا باشد، الکترون و حفرة‌های ایجاد شده توسط نور به طور موثر تفکیک می‌شوند، که برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری  $Bi_2O_3$  خالص مطلوب است. تحت تابش نور مرئی، هر دو  $Bi_5O_7I$  و  $Bi_2O_3$  به دلیل شکاف باند نسبتاً کم خود برای تشکیل جفت الکترون/حفرة برانگیخته شدند. به این دلیل که پتانسیل نوار هدایت  $Bi_5O_7I$  ( $-0.05\text{ eV}$ ) و منفی‌تر از  $Bi_2O_3$  ( $0.33\text{ eV}$ ) است، الکترون‌های نوار هدایت  $Bi_5O_7I$  به نوار هدایت  $Bi_2O_3$  انتقال و تزریق خواهند شد و حفرة‌ها در نوار ظرفیت  $Bi_2O_3$  ( $1.13\text{ eV}$ ) به نوار ظرفیت  $Bi_5O_7I$  ( $1.89\text{ eV}$ ) به دلیل پتانسیل مثبت‌تر آن منتقل خواهند شد. بنابراین، الکترون‌های تولید شده توسط نور تمایل دارند که، در نوار هدایت  $Bi_2O_3$  و حفرة‌ها در نوار ظرفیت  $Bi_5O_7I$  انباشته شوند، که میزان بازترکیبی جفت الکترون/حفرة را کاهش می‌دهد. از آنجایی که پتانسیل نوار هدایت  $Bi_2O_3$  نسبت به واکنش الکترون مورد نیاز با  $O_2$  برای تولید  $\cdot O_2^-$  مثبت‌تر است، فقط حفرة‌ها در نوار ظرفیت  $Bi_5O_7I$  می‌توانند با  $H_2O$  یا  $\cdot OH$  برای تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش دهند. سپس، گونه‌های فعال اکسیژن مثل حفرة‌ها و یا رادیکال‌های هیدروکسیل با آلاینده مالاشارت سبز واکنش می‌دهند که بر روی سطح کاتالیزوری نوری جذب‌شده تا مسیر تخریب را تجربه کند. براساس سازوکار شکل ۱۰، هنگامی که مقدار  $Bi_5O_7I$  به بالای ۸۰/۴۸ درصد

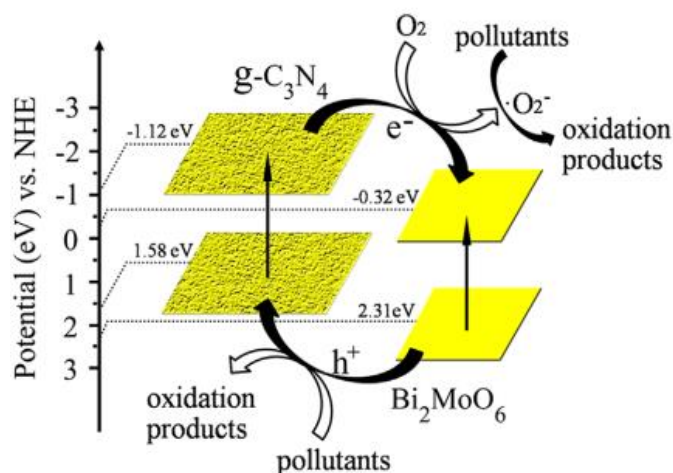
<sup>2</sup> Chen

<sup>1</sup> Cheng



شکل ۱۰: فرآیند جداسازی الکترون و حفره‌ها در کامپوزیت  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  [۱۷].

Figure 10. The separation process of electrons and holes in  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite [17].



شکل ۱۱: طرح‌واره از فرآیند انتقال حامل بار و سازوکار کاتالیزوری نوری امکان‌پذیر از کامپوزیت هیبریدی  $20 \text{ wt}\% \text{ Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  با قرار گرفتن در معرض نور مرئی [۱۸].

Figure 11: Schematic diagram of charge carrier transfer process and possible photocatalytic mechanism of the  $20 \text{ wt}\% \text{ Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  hybrid composites with exposure of visible light illumination [18].

باز ترکیبی حامل‌های بار آزاد ناشی می‌شود و همبستگی قوی بین شدت انتشار PL و جداسازی موثر حامل‌های بار وجود دارد. در مقایسه شدت PL در نانو کامپوزیت  $20 \text{ wt}\% \text{ Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  به طور قابل توجهی کمتر است که نشان‌دهنده جداسازی موثر و سریع‌تر جفت الکترون/حفره است. در نتیجه، منطقی است که نتیجه‌گیری شود که فعالیت کاتالیزوری نوری بالا می‌تواند به انتقال بار سطحی موثر بین  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  نسبت داده شود. در این پژوهش تخریب  $100$  درصد رودامین بی تایید شده است.

وتچاکون<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۹] سنتز هیدروترمال  $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  از نوع کاتالیزور نوری ناهمگن نوع II، برای تخریب کاتالیزوری نوری MB، MO و ترکیبی از MO و MB را گزارش کردند. در نتیجه، کامپوزیت  $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  فعالیت تخریب کاتالیزوری نوری بالاتری نسبت به مخلوط MO و MB، در مقایسه با کاتالیزورهای نوری  $\text{BiVO}_4$  و  $\text{CeO}_2$  نشان داد.

به طور کلی، حفره‌های تهییج‌شده، در نوار ظرفیت (VB) به سرعت با الکترون‌ها در نوار رسانش (CB) ترکیب می‌شوند. که منجر به کارایی کمتر نسبی کاتالیزور نوری می‌شود. با این حال، با توجه به سطح باند مناسب و ساخت فصل مشترک ناهمگن، الکترون‌های تهییج‌شده در CB،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  منتقل می‌شوند و حفره‌ها در VB،  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  به  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  تزریق شوند. به خاطر پتانسیل منفی تر CB،  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ، الکترون‌های روی CB،  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  می‌توانند با مولکول‌های اکسیژن جذب‌شده روی سطح هیبرید واکنش نشان دهند، تا رادیکال‌های  $\text{O}_2^-$  تولید کنند که به طور مستقیم مولکول‌های آلی یا اکسید غیرمستقیم را از طریق تبدیل به رادیکال‌های OH به یک مسیر اکسیدشدن دو-الکترونی اکسید می‌کنند. این فرآیند انتقال بار سطحی طول عمر حامل بار را با سرکوب و بازترکیبی جفت‌های الکترون و حفره را طولانی‌تر می‌کند، که برای افزایش تخریب کاتالیزوری نوری مطلوب‌تر است. PL از



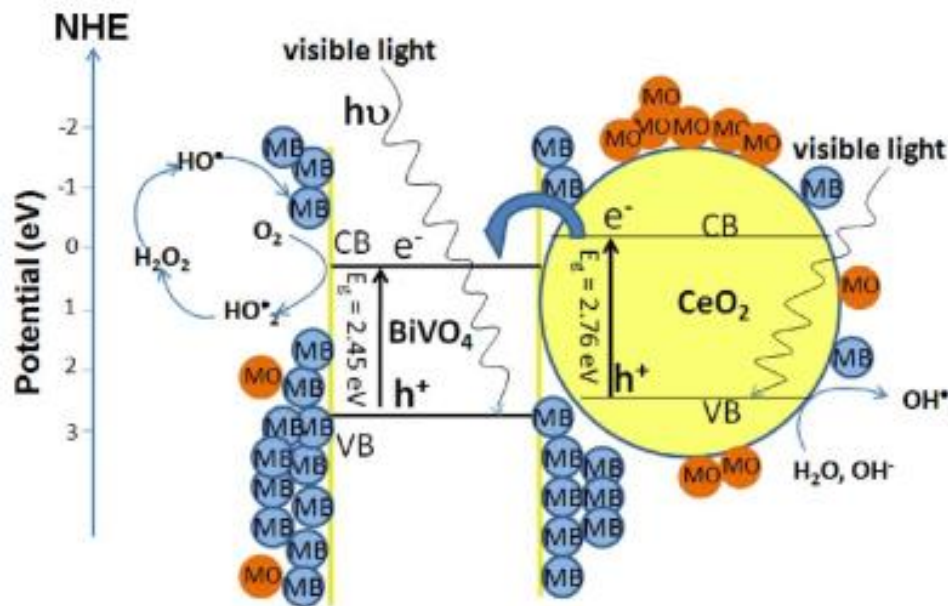
ترجیحا مولکولهای ماده رنگزای آنیونی، مانند MO، بجای MB است. بنابراین، تخریب MB روی سطح  $CeO_2$  بسیار پایین است. در نتیجه جداسازی حامل بار کارآمدتر، و در نتیجه باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری و تخریب ۸۰ درصد مواد رنگزا می شود.

#### ۵- کاتالیزورهای نوری پیوند ناهمگن p-n

تولید برق فوتولتاییک<sup>۱</sup> براساس تشکیل یک اتصال ناهمگن بین نیمه رساناهای نوع n و نوع p است، که حاوی افزودنیهای سه تایی و پنج تایی است که به ترتیب منجر به ایجاد الکترون و حفره در مواد نیمه هادی مربوطه می شود. این پدیده که از تشکیل یک اتصال p-n است نیز می تواند برای کاهش بازترکیبی الکترون و حفره در یک کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار گیرد. پیوند p-n اتصال یک نیمه رسانای مثبت با یک نیمه رسانای منفی است. این نوع پیوند در ساخت دیود نورانی، ترانزیستور، ترانزیستور دوقطبی پیوندی و سلول خورشیدی کاربرد دارد [۲۰]. گرچه هر دو نیمه رسانای مثبت و منفی بکاررفته در پیوند رساناهای خوبی هستند، اما محل پیوند، نارسااست. نارسایی به این دلیل است که در نیمه رسانای مثبت، حفره های الکترونی با بار مثبت و در نیمه رسانای منفی، الکترون ها با بار منفی حامل بار الکتریکی اند و در محل پیوند این دو گونه حامل بار به هم رسیده و همدیگر را خنثی می کنند.

این فعالیت قابل ملاحظه کاتالیزوری نوری کامپوزیت به افزایش موثر جداسازی الکترون/حفره و کشش الکتریکی قوی بین کامپوزیت و مولکول های رنگی نسبت داده می شود. این مطالعه نشان می دهد که جفت مناسب دو نیمه رسانا، دیگر نه تنها کارایی جداسازی الکترون/حفره را افزایش می دهند، بلکه می توانند توانایی جذب کاتالیزور نوری را هم به خوبی نسبت به مواد رنگزای آنیونی و کاتیونی داشته باشند. تصویری از رفتار انتقال الکترون در شکل ۱۲ نشان داده شده است. موقعیت لبه باند نوار هدایت و نوار ظرفیت یک نیمه رسانا را می توان با استفاده از رابطه مربوطه تعیین کرد. CB و VB محاسبه شده به ترتیب برای  $BiVO_4$ ،  $0.28 eV$  و  $2.78 eV$  و برای  $CeO_2$  به ترتیب  $-0.32 eV$  و  $2.44 eV$  بودند. با توجه به شکل ۱۲، زمانی که سیستم  $BiVO_4/CeO_2$  تحت نور مرئی قرار می گیرد ( $> 400$  نانومتر)، هم  $CeO_2$  و هم  $BiVO_4$  می توانند فعال شوند چون شکاف نوار  $CeO_2$  و  $BiVO_4$  مشاهده شده در این مطالعه  $2.76 eV$  و  $2.45 eV$  است. الکترون های برانگیخته در نوار هدایت  $CeO_2$  به نوار هدایت  $BiVO_4$  منتقل می شوند. سپس الکترون ها با مولکول های اکسیژن واکنش می دهند تا سرانجام رادیکال های هیدروکسیل را تشکیل دهند. این رادیکال های هیدروکسیل، مولکول های MB که ترجیحا روی ذرات  $BiVO_4$  جذب می شوند، اکسید خواهند کرد. با این حال، در مورد  $CeO_2$ ، خیلی واضح نیست. اگرچه عوامل اکسیدکننده مانند رادیکال های هیدروکسیل را می توان در سطح  $CeO_2$  تشکیل داد، اما در دسترس بودن گونه MB بر روی سطح، یا نزدیک،  $CeO_2$  انتظار می رود که به طور قابل توجهی کم تر از سطح  $BiVO_4$  باشد. این به خاطر این واقعیت است که ذرات  $CeO_2$  دارای بار سطحی کمی مثبت (در  $pH=7$ ) هستند، که

<sup>1</sup> Wetchakun  
<sup>2</sup> photovoltaic



شکل ۱۲: سازوکار کاتالیزوری نوری ممکن برای تخریب مواد رنگزا (MO, MB) در نانو کامپوزیت  $BiVO_4/CeO_2$  تحت تابش نور مرئی [۱۹].

Figure 12: Possible photocatalytic mechanism for degradation of dyes (MO, MB) over  $BiVO_4/CeO_2$  nanocomposites under visible light irradiation [19].



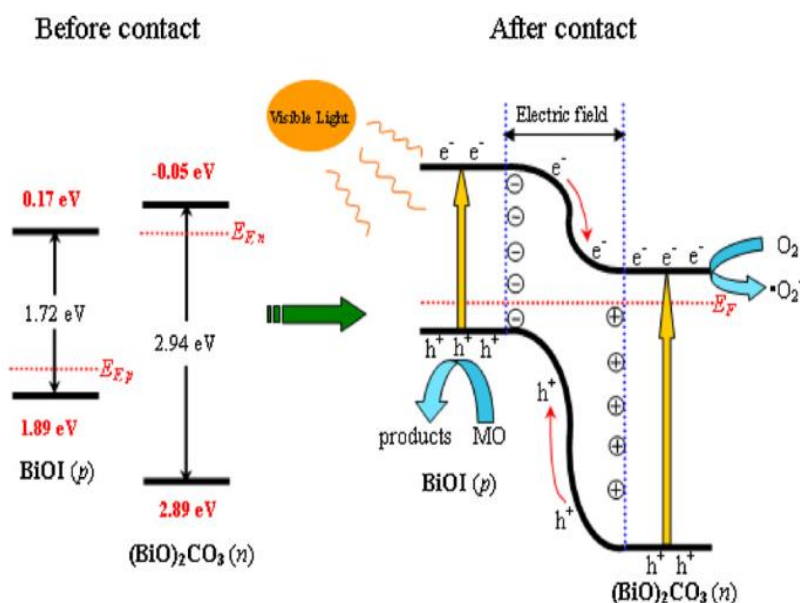
الکتریکی به CB، نیمه‌هادی نوع n و VB نیمه‌هادی نوع p حرکت خواهند کرد، که منجر به تفکیک فضایی جفت الکترون/حفره می‌شود. لازم به ذکر است که فرآیند جداسازی الکترون/حفره نیز از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است زیرا هم CB و هم VB نیمه‌هادی نوع p به طور معمول بالاتر از نیمه‌هادی نوع n در یک کاتالیزور نوری پیوند ناهمگن p-n هستند. در نتیجه، بازده جداسازی الکترون/حفره در کاتالیزور نوری پیوند ناهمگن p-n از کاتالیزور نوری ساختار ناهمگن نوع II با توجه به هم‌افزایی بین میدان الکتریکی داخلی و هم‌محوری نوارها، سریع‌تر است [۲۶-۲۱].

#### ۵-۱- تحقیقات اولیه در مورد کاتالیزورهای نوری پیوند ناهمگن

**p-n**  
در پژوهش کائو<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۲]، به طور کلی پذیرفته شده است که جهت مهاجرت حامل‌های بار تهییج‌شده به موقعیت نسبی لبه باند دو ماده در کامپوزیت کاتالیزور نوری بستگی دارد. سپس حامل‌ها می‌توانند به سطح کاتالیزور منتقل شوند تا با واکنش‌گرهای جذب‌شده واکنش نشان دهند. با توجه به ساختار شکاف‌نوار  $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  و اثرات روبنده‌ها، مسیر ممکن برای سازوکار افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری  $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  به صورت شکل ۱۳ پیشنهاد شده است. در مقایسه با موقعیت CB و VB،  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  و BiOI به تنهایی، به نظر می‌رسد که ساختار باند تودرتو سمت چپ شکل ۱۳ برای جداسازی حامل‌های بار نامطلوب است.

لذا به این ناحیه که خالی از بار الکتریکی است، ناحیه تخلیه می‌گویند. اتصال p-n پیوند پله‌ای بسیار ساده است. این اتصال دارای ناخالصی یکنواخت نوع p در یک طرف از پیوند و نیز ناخالصی نوع n در طرف دیگر است. اگر چه ساختار ناهمگن نوع II می‌تواند به طور ایده‌آل جفت الکترون/حفره را به صورت فضایی جدا کند، افزایش جداسازی جفت الکترون/حفره در ساختار ناهمگن نوع II قادر به غلبه بر نوترکیبی فوق‌سریع الکترون/حفره بر روی نیمه‌رسانا نیست. بنابراین، مفهوم کاتالیزور نوری پیوند ناهمگن p-n پیشنهاد شد، که قادر به تسریع مهاجرت الکترون/حفره برای بهبود عملکرد کاتالیزور نوری با فراهم کردن یک میدان الکتریکی داخلی می‌شود. به طور خاص، یک کاتالیزور نوری پیوند ناهمگن p-n می‌تواند با ترکیب نیمه‌هادی نوع p و نوع n به دست آید. قبل از تابش نور، الکترون‌های روی نیمه‌هادی نوع n در نزدیکی سطح p-n تمایل دارند که به نیمه‌هادی نوع p پراکنده شوند و یک گونه دارای بار مثبت را ترک کنند [۲۶-۲۱]. در همین حال، حفره‌ها در نیمه‌رسانای نوع p در نزدیکی سطح p-n تمایل دارند که در نیمه‌رسانا نوع n پراکنده شوند و یک گونه دارای بار منفی برجای بگذارند.

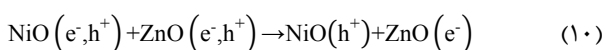
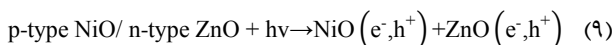
انتشار الکترون/حفره تا زمانی ادامه خواهد یافت که تعادل سطح فرمی در سیستم حاصل شود. در نتیجه، منطقه‌ای نزدیک به سطح p-n برادار می‌شود و یک فضای "بار" یا میدان الکتریکی ایجاد می‌شود. وقتی نیمه‌هادی نوع p و نوع n از طریق نور با یک انرژی برابر یا بالاتر از مقدار شکاف‌نوار خود تابیده می‌شوند، هر دو نیمه‌هادی نوع p و نوع n می‌توانند تحریک و جفت الکترون/حفره، تولید می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌های تهییج‌شده در نیمه‌هادی نوع p و نوع n به ترتیب تحت تاثیر میدان



شکل ۱۳: طرح‌واره جداسازی جفت الکترون/حفره و سازوکار واکنش ممکن بر روی کاتالیزور نوری  $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  تحت تابش نور مرئی [۲۲].

Figure 13: Schematic diagram of electron-hole pairs separation and the possible reaction mechanism over  $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  photocatalyst under visible light irradiation [22].

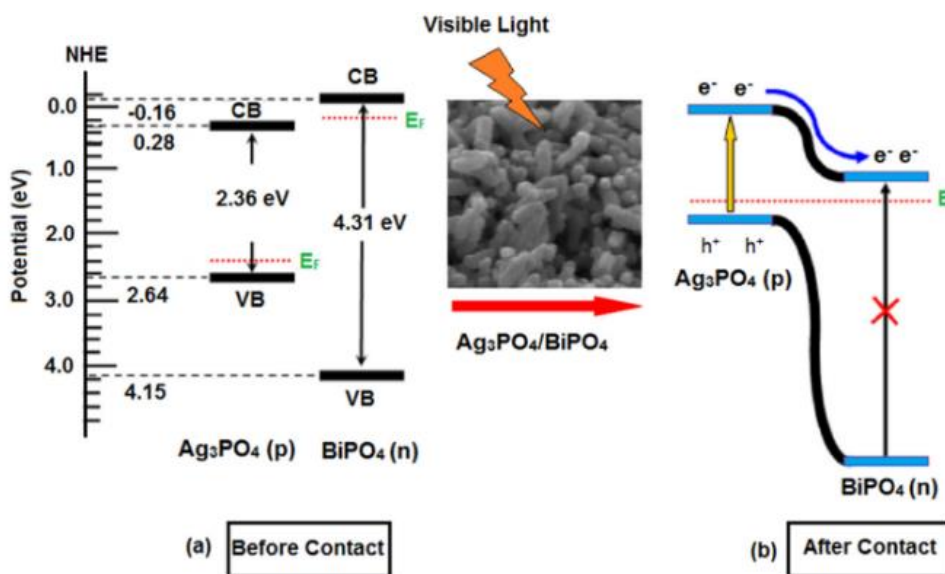
جداسازی زوج‌های الکترون/حفره تولید شده دارد. در کاتالیزور نوری  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$  ساختار ناهمگن p-n نقش مهمی در جداسازی موثر زوج‌های الکترون/حفره تهییج شده ایفا می‌کند. به منظور درک بهتر ساختار ناهمگن p-n در کاتالیزور نوری  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$  ساختار باند انرژی  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  و  $\text{BiPO}_4$  مورد بررسی قرار گرفتند. پتانسیل‌های CB و VB  $\text{BiPO}_4$ ،  $E_{\text{VB}}$  و  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  توسط (رابطه ۱۰) محاسبه شدند. بنابراین مطابق با (رابطه ۱۰)،  $E_{\text{VB}}$ ،  $\text{BiPO}_4$ ،  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  به ترتیب می‌تواند  $4/15$  و  $2/64 \text{ eV}$  در مقابل (NHE) برآورد شود. علاوه بر این، شکاف‌نوار  $\text{BiPO}_4$   $4/31 \text{ eV}$  به ترتیب  $2/36 \text{ eV}$  هستند. CB را می‌توان از طریق (رابطه ۱۱) محاسبه کرد. از این رو، نتیجه می‌شود که  $E_{\text{CB}}$ ،  $\text{BiPO}_4$  و  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  به ترتیب برابر  $0/16 \text{ eV}$  و  $0/28 \text{ eV}$  در مقابل (NHE) هستند.



برای درک بیشتر فعالیت کاتالیزوری نوری  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ ، نمودار ساختار باند انرژی هر دو  $\text{BiPO}_4$  و  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  به صورت طرح‌واره در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Equilibration of Fermi

<sup>2</sup> Reactive Blue 21



شکل ۱۴: طرح‌واره (a) باندهای انرژی n- $\text{BiPO}_4$  و p- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  قبل از تماس و (b) ساختار ناهمگن p-n تولید شده و فرآیند جداسازی بار پس از تماس، تحت نور مرئی [۲۳].

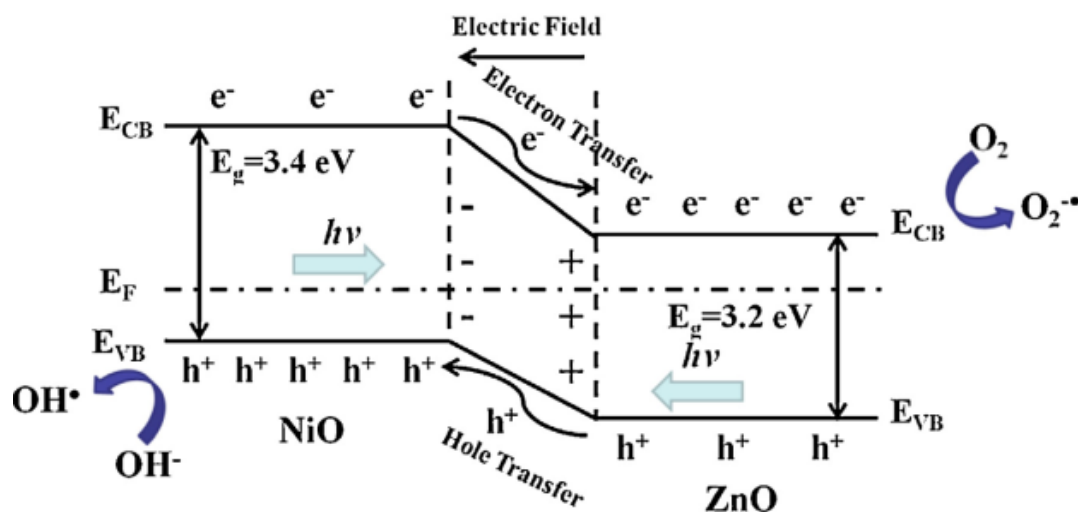
**Figure 14:** Schematic diagrams for the (a) energy bands of n- $\text{BiPO}_4$  and p- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  before contact and (b) generation of the p-n heterojunction and charge separation process after contact under visible light illumination [23].

بنابراین  $h^+$  می‌تواند به طور موثر در VB بالای  $Ag_3PO_4$  که با جاذب‌های واکنش‌دهنده در سطح کاتالیزور نوری واکنش نشان می‌دهند، جمع‌آوری شود. مولکول‌های آب در محلول و پروتون‌ها در VB بالای  $Ag_3PO_4$  به رادیکال‌های فعال هیدروکسیل ( $\bullet OH$ ) اکسید می‌شوند. به این ترتیب، حامل‌های بار به طور موثر از طریق پیوند ناهمگن p-n که در سطح ساختار ناهمگن  $Ag_3PO_4/BiPO_4$  ایجاد شد، جدا شدند. از این رو، فعالیت کاتالیزوری نوری بالا در کامپوزیت  $Ag_3PO_4/BiPO_4$  به شدت به ساختار ناهمگن p-n نسبت داده می‌شود و همچنین جذب نور مرئی قوی به حساسیت  $Ag_3PO_4$  به  $BiPO_4$  نسبت داده می‌شود. تخریب ۱۰۰ درصد  $RB_{21}$  با کامپوزیت  $Ag_3PO_4/BiPO_4$  به دست آمد.

در پژوهش لیو<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۴] فعالیت بالای کامپوزیت  $NiO/ZnO$  برای رنگ‌زدایی MO ممکن است به طور عمده ناشی از مهار نوترکیبی جفت الکترون/حفره با فرآیند انتقال بار باشد. همان طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده، ساختار ناهمگن p-n در سطح بین  $NiO$  و  $ZnO$  با اضافه کردن  $NiO$  به  $ZnO$  تشکیل می‌شود. سپس الکترون‌ها از  $ZnO$  از نوع n به  $NiO$  از نوع p انتقال می‌یابند، در حالی که حفره‌ها از  $NiO$  به  $ZnO$  منتقل می‌شوند تا زمانی که سیستم تعادل را به دست آورد. در همین حال، یک میدان الکتریکی داخلی در فصل مشترک بین  $NiO$  و  $ZnO$  به دلیل انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها ایجاد می‌شود. با تابش نور فوتون‌ها با انرژی بیشتر یا برابر با انرژی شکاف‌نوار  $NiO$  و  $ZnO$ ، جفت‌های الکترون ( $e^-$ ) در نوار هدایت CB و حفره‌ها ( $h^+$ ) در نوار ظرفیت VB با (رابطه ۹) ساخته می‌شوند.

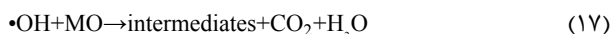
$Ag_3PO_4$  یک نیمه‌هادی از نوع p است که سطح شکلی آن نزدیک VB قرار داده می‌شود، در حالی که  $BiPO_4$  یک نیمه‌هادی نوع n است که سطح فرمی نزدیک به CB قرار داده می‌شود. هنگامی که نیمه‌هادی  $Ag_3PO_4$  توسط  $BiPO_4$  هیبریدی می‌شود تا ساختار ناهمگن p-n تشکیل شود، الکترون‌ها در جهت مخالف پخش خواهند شد، که منجر به تجمع بار منفی در منطقه  $Ag_3PO_4$  در نزدیکی اتصال پیوند می‌شود. همچنین حفره‌هایی که از  $Ag_3PO_4$  p- به منطقه  $n-BiPO_4$  پخش می‌شود، بخش مثبتی را در ناحیه  $n-BiPO_4$  در همسایگی پیوند ناهمگن تشکیل می‌دهد. هنگامی که سطوح شکلی  $BiPO_4$  و  $Ag_3PO_4$  تحت شرایط تعادل ترمودینامیکی قرار می‌گیرند، یک میدان الکتریکی داخلی از  $n-BiPO_4$  به  $p-Ag_3PO_4$  به طور هم‌زمان برای جلوگیری از انتشار بار ساخته شده است. در همین حال، تمام باند انرژی  $Ag_3PO_4$  در این فرآیند به سمت بالا منتقل شدند در حالی که  $BiPO_4$  به سمت پایین منتقل شدند تا حالت تعادل سطوح شکلی  $Ag_3PO_4$  و  $BiPO_4$  بعد از هیبریداسیون به دست آمد که در شکل (۱۴) (b) نشان داده شد، در نتیجه، CB پایین  $Ag_3PO_4$  بالاتر از نیمه‌رسانا  $BiPO_4$  بود.

تحت تابش نور مرئی، زوج‌های الکترون/حفره تنها در عرض  $p-Ag_3PO_4$  تهیج می‌شوند. پس از تحریک  $Ag_3PO_4$  در بالای انرژی شکاف‌نوار، الکترون‌ها تهیج شده از VB به CB ارتقا داده می‌شوند و  $h^+$  را در VB ترک می‌کنند. با توجه به نقش میدان الکتریکی داخلی از  $n-BiPO_4$  به  $p-Ag_3PO_4$ ، الکترون‌ها تهیج شده در پایین CB،  $p-Ag_3PO_4$  به طور قابل توجهی در طول سطح به منطقه  $n-BiPO_4$  مهاجرت کرده و متعاقباً توسط مولکول اکسیژن برای تشکیل  $O_2^{\bullet-}$  یا  $\bullet OH$  گیر می‌افتند. با این حال، پتانسیل VB،  $Ag_3PO_4$  نسبت به  $BiPO_4$  بیشتر است،



شکل ۱۵: طرح کلی ساختار باند انرژی پیشنهادی برای پیوند ناهمگن p-NiO/n-ZnO.  $E_{CB}$ : سطح پایین باند رسانش،  $E_F$ : سطح فرمی،  $E_{VB}$ : سطح بالایی نوار ظرفیت [۲۴].

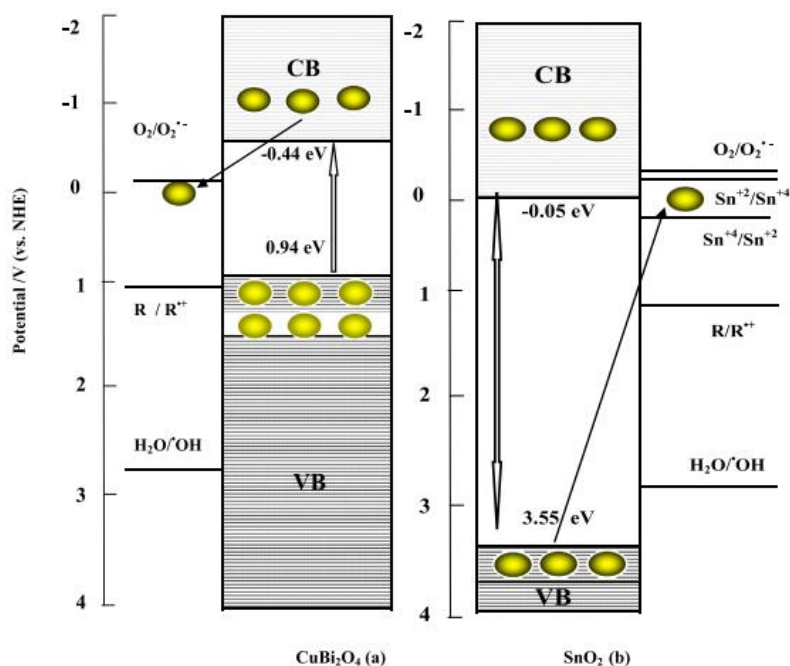
**Figure 15:** Schematic representation of the proposed energy band structure for p-NiO/n-ZnO heterojunction.  $E_{CB}$ : lower level of conduction band;  $E_F$ : Fermi level;  $E_{VB}$ : upper level of valence band [24].



در پژوهش عبدالقادر<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۵]، شکل ۱۶ طرح‌های واکنش (a)  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و (b)  $\text{SnO}_2$  را به ترتیب از نوع p و n برای بهبود جداسازی بار در فرآیند اکسایش-کاهش نشان می‌دهد در تخریب ماده رنگر CR نشان می‌دهد.  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  یک نیمه‌هادی از نوع p است که همیشه پایداری خوبی را تحت نور مرئی UVA نشان می‌دهد، و  $\text{SnO}_2$  به عنوان نیمه‌هادی از نوع n تعیین می‌شود. قبلاً گزارش شده بود که شکاف‌نوار  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  ۱/۳۸ eV است، که می‌تواند توسط فوتون با طول‌موج‌های کم‌تر از ۹۰۰ نانومتر برانگیخته‌شود، در حالی که  $\text{SnO}_2$  با شکاف‌نوار ۳/۵۹ eV ممکن است توسط فوتون با طول‌موج‌های ۳۴۵ نانومتر تحریک شود.

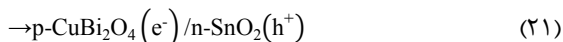
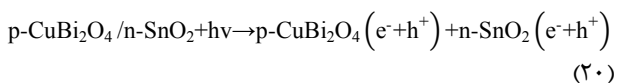
<sup>۱</sup> Abdelkader

انتقال الکترون‌های تهییج‌شده از CB به  $\text{NiO}$ ، CB به  $\text{ZnO}$ ، به خاطر میدان الکتریکی داخلی رخ می‌دهد. در حالی که انتقال حفره‌های تهییج‌شده می‌تواند از VB به  $\text{ZnO}$ ، VB به  $\text{NiO}$  رخ دهد، پیشنهاد می‌شود که الکترون‌ها و حفره‌های تهییج‌شده به طور موثر طبق (رابطه ۱۰) جدا شده‌اند. بنابراین، از نوترکیبی الکترون/حفره ممانعت می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌های تهییج‌شده برای شرکت در واکنش‌های شیمیایی آزاد هستند. رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) از واکنش حفره‌ها با  $\text{OH}^-$  جذب‌شده بر روی  $\text{ZnO}$  و  $\text{NiO}$  شکل می‌گیرند (رابطه ۱۱). الکترون‌ها (حداقل تعدادی از آنها) با الکترون‌های پذیرنده مثل اکسیژن واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های سوپراکسید آنیون  $\bullet\text{O}_2^-$  تولید کنند. شکل  $\bullet\text{O}_2^-$  بیشتر با جذب  $\text{H}_2\text{O}$  برای تولید  $\text{H}_2\text{O}_2$  واکنش نشان می‌دهد، در حالی که رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) به عنوان یک گیرنده الکترون مستقیم بوسیله واکنش با  $\text{e}^-$  و  $\bullet\text{O}_2^-$  عمل می‌کند (رابطه‌های ۱۲ تا ۱۶). این رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) خواص اکسیدکننده بسیار قوی برای معدنی‌سازی نسبی یا کامل مواد شیمیایی آلی دارند و قادر به تخریب ۱۰۰ درصد آلاینده MO طبق (رابطه ۱۷) هستند. به طور کلی، فرآیند جداسازی موثر بار، کارایی انتقال بار سطحی را افزایش می‌دهد و سپس موجب فعالیت بالاتر ساختار ناهمگن  $\text{ZnO}$  از نوع n و  $\text{NiO}$  از نوع p می‌شود.

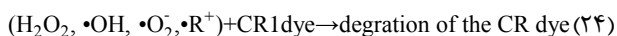


شکل ۱۶: طرح‌واره واکنش (a)  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و (b)  $\text{SnO}_2$  به ترتیب از نیمه‌رسانا نوع n و p برای بهبود جداسازی بار در فرآیند اکسایش-کاهش [۲۵].  
**Figure 16:** Reaction schemes of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{SnO}_2$  (b) as the p- and n-type semi-conductor respectively for charge separation for the reductivity/oxidizability improvement model [25].

پتانسیل بالایی برای مشارکت در مرحله کاهش واکنش دارند. با استفاده از ترکیب  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnO}_2$  احتمال بازترکیبی الکترون و حفره‌ها به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد، در نتیجه منجر به الکترون‌های بیشتر در سطح  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  می‌شود و مقادیر بیشتری از حفره‌ها در سطح  $\text{SnO}_2$  به ترتیب به عنوان اکسیدکننده قدرتمند عمل می‌کنند (رابطه‌های ۲۰ و ۲۱).



فرآیندهای آن را می‌توان در رابطه‌های ۱۲ تا ۱۶ و همچنین رابطه‌های ۲۲-۲۴ نشان داد، که موجب تخریب ماده رنگزا CR تا ۵۸/۰۶ درصد می‌شود.



در پژوهش الازیوتی و همکارانش [۲۶]  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  آماده‌شده یک نیمه‌هادی از نوع p است، که همیشه پایداری خوبی را تحت روشنایی UV نشان می‌دهد و  $\text{CeO}_2$  به عنوان ماده از نوع n مشخص می‌شود. شکل ۱۷ طرح‌های واکنش (a)  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و (b)  $\text{CeO}_2$  را به ترتیب از نوع p و n برای جداسازی بار برای مدل بهبود فرآیند اکسایش/کاهش نشان می‌دهد. هنگامی که کاتالیزور نوری  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و  $\text{CeO}_2$  تحت نور UVA (۳۶۵ نانومتر) قرار می‌گیرند، هر دو کاتالیزور  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و  $\text{CeO}_2$  می‌توانند فعال شوند چون انرژی‌های شکاف نواری  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  مشاهده‌شده در این مطالعه به ترتیب ۳/۱۸ eV و ۱/۳۸ eV بودند. برای  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  شکل (۱۷) (a)، پتانسیل الکتریکی CB،  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  در حدود  $-0/44 \text{ eV/NHE}$  است که منفی‌تر از رادیکال سوپراکسید طبق رابطه ۴۶ است. این نشان داد که الکترون‌های تهییج‌شده در CB مستقیماً  $\text{O}_2$  را به  $\bullet\text{O}_2^-$  تبدیل می‌کند. این  $\bullet\text{O}_2^-$  می‌تواند منجر به انتقال بار به گونه‌ای شود، که در محیط واکنش که ترجیحاً روی ذرات  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  جذب می‌شوند، حاضر شود. از این رو، رادیکال‌های سوپراکسید ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) نوترکیبی حامل‌های بار را کاهش می‌دهد و فعالیت در نور UVA را افزایش می‌دهد. با این حال،  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  VB برابر  $0/94 \text{ eV/NHE}$  است، که منفی‌تر از پتانسیل رادیکال هیدروکسیل طبق رابطه ۴۷ است.

مطابق با موقعیت لبه باند برای  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  تنها شکل a ۱۶، پتانسیل الکتریکی نوار هدایت  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  تقریباً برابر  $0/44 \text{ eV/NHE}$  در pH ۷ است، که نسبت به رادیکال سوپراکسید در pH ۷ منفی‌تر است (رابطه ۱۸). این نشان داد که الکترون تهییج‌شده در نوار هدایت مستقیماً  $\text{O}_2$  را به  $\bullet\text{O}_2^-$  تبدیل می‌کند.

$$E0(\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-)=-0.28 \text{ V/NHE} \quad (18)$$

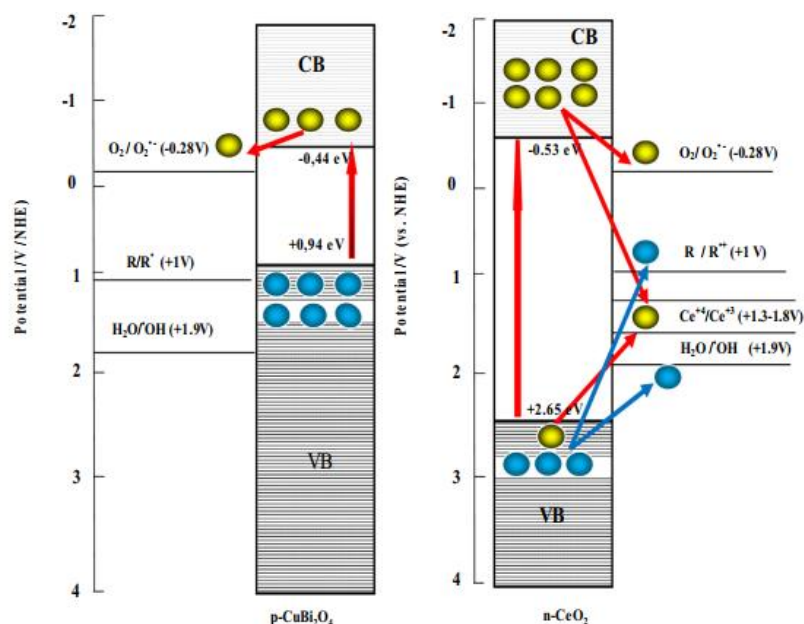
این کاهش  $\bullet\text{O}_2^-$  در نتیجه می‌تواند بار الکتریکی را به گونه‌ای منتقل کند که در محیط واکنش حاضر است و ترجیحاً روی ذرات  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  جذب می‌شود. از این رو، رادیکال‌های سوپراکسید  $\bullet\text{O}_2^-$  نوترکیبی حامل بار را کاهش می‌دهد و فعالیت در نور UVA را افزایش می‌دهد. با این حال، نوار ظرفیت  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  برابر  $0/94 \text{ eV/NHE}$  در pH ۷ است، که بسیار منفی‌تر از مقدار رادیکال هیدروکسیل در pH ۷ است (رابطه ۱۹). حفره‌های تهییج‌شده در  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  قادر به اکسید کردن  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\bullet\text{OH}$  نیستند.

$$E0(\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH})=+2.8 \text{ V/NHE} \quad (19)$$

برای  $n\text{-SnO}_2$  خالص شکل ۱۶ (b) که تنها تحت تابش فرابنفش موثر است ( $\lambda = 345 \text{ nm}$ )، فعالیت کاتالیزوری نوری کمی را تحت نور UVA نشان می‌دهد. این مشاهدات را می‌توان به صورت زیر توضیح داد: کاهش  $\text{Sn}^{+4}$  به  $\text{Sn}^{+2}$  نیاز به پتانسیل  $0/15 \text{ V/NHE}$  در pH ۷ و اکسایش  $\text{Sn}^{+2}$  به  $\text{Sn}^{+4}$  نیاز به  $0/15 \text{ V/NHE}$  در pH ۷ دارند. نوار ظرفیت  $\text{SnO}_2$  در حدود  $0/55 \text{ eV}$  است (در مقابل NHE در pH ۷) است که نسبت به پتانسیل اکسایش  $\text{Sn}^{+2}$  به  $\text{Sn}^{+4}$  مثبت‌تر است. الکترون‌های نوار ظرفیت  $\text{SnO}_2$  می‌تواند در نتیجه  $\text{Sn}^{+2}$  به  $\text{Sn}^{+4}$  اکسید کند. اما نوار هدایت  $\text{SnO}_2$  دارای پتانسیل  $0/05 \text{ V/NHE}$  در pH ۷ است، که منفی‌تر از پتانسیل کاهش  $\text{Sn}^{+4}$  به  $\text{Sn}^{+2}$  است. از این رو، الکترون‌های نوار هدایت  $\text{SnO}_2$  ممکن است قادر به کاهش  $\text{Sn}^{+4}$  به  $\text{Sn}^{+2}$  باشند. کاهش  $\text{Sn}^{+2}$  و اکسایش  $\text{Sn}^{+4}$  را به گونه‌ای انتقال می‌دهند که در محیط واکنش حضور داشته باشند. از این رو، یون‌های Sn می‌تواند نوترکیبی حامل‌های بار را مهار کند و فعالیت در نور UVA را افزایش دهد.

بنابراین هنگامی که نیمه‌هادی از نوع p،  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  و نیمه‌هادی از نوع n،  $\text{SnO}_2$  به هم متصل شدند، تعدادی از پیوندهای ناهمگن p-n  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$  بین پودر  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  و  $n\text{-SnO}_2$  در سطح  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  پر شده از  $n\text{-SnO}_2$  تشکیل خواهند شد. با توجه به موقعیت لبه باند، پتانسیل الکتریکی نوار هدایت  $n\text{-SnO}_2$  آندی‌تر از  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  است، در حالی که پتانسیل حفره نوار ظرفیت  $n\text{-SnO}_2$  مثبت‌تر از  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  است. جفت الکترون/حفره تحت روشنایی نور UVA ایجاد خواهند شد. الکترون‌ها تهییج‌شده توسط  $n\text{-SnO}_2$  به نوار ظرفیت  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  منتقل می‌شوند. سپس این الکترون‌ها با حفره‌های تهییج‌شده در  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  ترکیب می‌شوند. الکترون‌هایی که در  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  هیجان‌زده هستند،





شکل ۱۷: طرح‌واره واکنش و اکانش  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (a) و  $\text{CeO}_2$  (b) را به ترتیب از نیمه‌رسانا نوع p و n برای جداسازی بار برای مدل بهبود فرایند اکسایش/کاهش [۲۶].  
**Figure 17:** Reaction schemes of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{CeO}_2$  (b) as the p and n type respectively for charge separation for the reductivity/oxidizability improvement mode [26].

عنوان نیمه‌هادی از نوع n تعیین می‌شود. شکاف‌نوار  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  برابر  $1.38 \text{ eV}$  است، که می‌تواند توسط فوتون‌ها با طول‌موج‌های کم‌تر از  $900 \text{ nm}$  نانومتر به هیجان آید، در حالی که  $\text{n-CeO}_2$  با شکاف‌نوار در حدود  $3.18 \text{ eV}$  است که می‌تواند توسط فوتون‌ها با طول‌موج‌های  $390 \text{ nm}$  نانومتر تحریک شود. بنابراین، در سطح  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  مملو از  $\text{n-CeO}_2$  می‌شود، و ساختار ناهمگن p-n تشکیل می‌شود. بنابراین هنگامی که  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  یک نیمه‌هادی از نوع p با  $\text{CeO}_2$  یک نیمه‌هادی از نوع n به هم متصل شدند، ساختار ناهمگن p-n بین  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  و  $\text{n-CeO}_2$  تشکیل خواهد شد، و در تعادل میدان الکتریکی داخلی نیز هم‌زمان در فصل مشترک تولید خواهد شد. بنابراین تعدادی از ساختارهای ناهمگن p-n کاتالیزور نوری  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  بعد از اضافه کردن پودر  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  به ریزدانه  $\text{n-CeO}_2$  شکل خواهند گرفت. جفت الکترون/حفره تحت روشنایی نور UVA ایجاد خواهند شد. با تاثیر میدان الکتریکی داخلی، حفره‌ها می‌توانند به آسانی از  $\text{n-CeO}_2$  به  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  انتقال می‌یابند. الکترون‌های تهییج‌شده در  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  با حفره‌های اضافی که از  $\text{CeO}_2$  تزریق می‌شوند، ترکیب می‌شوند. اما الکترون‌ها نمی‌توانند از  $\text{n-CeO}_2$  به  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  حرکت کنند. اگر الکترون‌ها به  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$  منتقل شوند، فعالیت کاتالیزوری نوری به دلیل نوترکیبی کاهش می‌یابد. اگر چه انتقال الکترون‌ها از پتانسیل بین دو CB امکانپذیر است، اما به دلیل میدان الکتریکی داخلی مسدود می‌شود. بنابراین حامل جزئی در  $\text{n-CeO}_2$ ، که عامل کنترل نوترکیبی در گروه نیمه‌رسانای  $\text{CeO}_2$  است، می‌تواند انتقال یابد. در این روش، جفت الکترون ( $e^-$ ) و حفره‌های ( $h^+$ ) تهییج‌شده در دو نیمه‌رساناها که به طور موثر توسط ساختار ناهمگن p-n شکل گرفته بودند در

حفره‌های تهییج‌شده در  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ ، VB قادر به اکسید کردن  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\text{OH}^\bullet$  نیستند. از طرف دیگر،  $\text{CeO}_2$  خالص در شکل (۱۷) (b)، فعالیت کاتالیزوری نوری کمی را تحت نور UVA نشان می‌دهد. از آنجا که VB در  $\text{CeO}_2$  در حدود  $2.65 \text{ eV/NHE}$  و CB در حدود  $0.53 \text{ eV/NHE}$  است، انتظار می‌رود که الکترون‌های تهییج‌شده در  $\text{CeO}_2$ ، CB به طور مستقیم  $\text{O}_2$  را به  $\text{O}_2^\bullet$ ، به دلیل پتانسیل الکتریکی  $\text{CeO}_2$ ، CB  $-0.53 \text{ eV/NHE}$ ، که منفی‌تر از رادیکال سوپراکسید  $-0.28 \text{ eV/NHE}$  است، کاهش دهند.

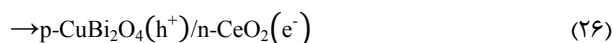
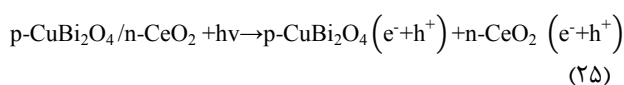
در مقابل، VB،  $\text{CeO}_2$  نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل  $1.8 \text{ eV/NHE}$  مثبت‌تر است و نشان می‌دهد که حفره‌های تهییج‌شده در  $\text{CeO}_2$  می‌توانند  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\text{OH}^\bullet$  و مولکول‌های ماده رنگزا CR به طور مستقیم با  $\text{R}^\bullet$  واکنش نشان دهند. بنابراین، رادیکال‌های سوپراکسید  $\text{O}_2^\bullet$  نوترکیبی حامل بار را سرکوب می‌کند و فعالیت کاتالیزوری نوری را در نور UVA افزایش می‌دهد. علاوه بر این، پتانسیل کاهش برای سریم  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ( $1.3-1.8 \text{ V}$ ) منفی‌تر از  $\text{CeO}_2$ ، VB  $2.65 \text{ eV/NHE}$  و مثبت‌تر از  $\text{CeO}_2$ ، CB  $-0.53 \text{ eV/NHE}$  است. از این رو، الکترون‌های تهییج‌شده در CB و VB،  $\text{CeO}_2$  به ترتیب قادر به کاهش  $\text{Ce}^{4+}$  به  $\text{Ce}^{3+}$  و اکسایش  $\text{Ce}^{3+}$  به  $\text{Ce}^{4+}$  هستند و نوترکیبی بارهای حامل را کاهش می‌دهند. دلیل ممکن برای عملکرد کاتالیزوری نوری افزایش یافته  $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-CeO}_2$  در کاهش کاتالیزوری نوری در ماده رنگزا CR را می‌توان با پیوند ناهمگن p-n که از مدل فرآیند جداسازی الکترون/حفره تحت تابش نور UV تشکیل می‌شود.  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  یک نیمه‌هادی از نوع p است، که همیشه پایداری خوبی را تحت روشنایی مرئی UV نشان می‌دهد و  $\text{CeO}_2$  به

می‌کنند، در حالی که حفره‌ها در VB،  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  قادر به اکسید کردن مولکول‌های ماده رنگزا CR نیستند. این فرآیندها را می‌توان در رابطه‌های ۲۵ تا ۲۶ نشان داد. آنیون‌های سوپراکسید و رادیکال‌های هیدروکسید که از  $n\text{-CeO}_2$  بر روی سطح کاتالیزور  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$  تشکیل شده‌اند، عوامل اکسید کننده موثر در فرآیند اکسید شدن کاتالیزوری نوری CR رابطه ۲۷ هستند:



دلیل اصلی برای فعالیت کاتالیزوری نوری مشاهده شده از کامپوزیت‌های  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$  را می‌توان به  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  نسبت داد که کمتر از  $n\text{-CeO}_2$  فعال است، و موجب تخریب ۸۳/۰۵ درصد ماده رنگزا CR می‌شود. در جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های مورد بررسی آورده شده است.

کاتالیزور  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  جدا شدند و به طور موثر به سطح نیمه‌هادی/ زیرلایه انتقال داده شدند، در نتیجه احتمال بازترکیبی الکترون/حفره کاهش یافت. در نتیجه، اثر خالص حفره‌ها در سطح  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$  به عنوان اکسیدکننده قدرتمند (معادلات ۲۵ و ۲۶) عمل می‌کند. سازوکار کاتالیزوری نوری گام‌به‌گام در رابطه‌های ۲۵ و ۲۶ نشان داده شده است.



الکترون‌های تهییج شده در  $n\text{-CeO}_2$ ، CB و همچنین حفره‌ها در  $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4$ ، VB به ترتیب به عنوان اکسیدکننده قدرتمند عمل

جدول ۱: خلاصه نتایج پژوهش‌های پیشین.

Table 1: Summary of previous research results.

Photocatalysts	Results of heterogeneous photocatalyst coupling	Degradation percentage of dye (%)	Ref.
AgBr- Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MWCNTs	Electrons produced in Ag can easily be transferred to AgBr, then to Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Through this method, the generated electron/hole pairs can be effectively separated and thus increase the photocatalytic activity.	Basic Red & fuchsin 99 %	[10]
BiOBr <sub>0.9</sub> I <sub>0.1</sub> /BiOI	BiOBr <sub>0.9</sub> I <sub>0.1</sub> /BiOI structure can produce more photocarriers under visible light compared to BiOBr/BiOI and BiOCl/BiOI. Finally, photocarriers efficiently separate the BiOBr <sub>0.9</sub> I <sub>0.1</sub> /BiOI heterogeneous junction.	MO 91 %	[12]
CdS/RGO/TNTs	The amount of $\bullet\text{OH}$ produced decreases. This result may be due to the lowest recombination rate and the longest carrier lifetime in the ternary composite system.	MB 70 %	[13]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOCl <sub>0.8</sub> Br <sub>0.2</sub>	Excited electrons in RhB molecules tend to transfer to CB, BiOCl <sub>0.8</sub> Br <sub>0.2</sub> due to the higher potential between the LUMO of the dye and CB, BiOCl <sub>0.8</sub> Br <sub>0.2</sub> . As a result, photocarriers in both g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and RhB molecules are effectively separated.	RhB 100 %	[14]
Ag/Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -rGO	The SPR effect can greatly promote the charge separation in Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and transfer the electron to rGO, which is beneficial to generate more holes and $\bullet\text{OH}$ species for pollutant decomposition.	Phenol & MO 90 %	[15]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnTcPc	The excited electrons on ZnTcPc can be easily injected into g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , which makes the charge separation more efficient and reduces the possibility of recombination. Electron/hole pairs generated in g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnTc are effectively separated under laser and visible light irradiation and have a lower electron/hole recombination rate.	RhB & 4-Chlorophenol 98 %	[16]
Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	When the amount of Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I reaches above 80.48%, the recombination of electrons and holes in the Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composite decreased compared to Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alone, which contributed to its higher activity.	Malachite green 100 %	[17]
20wt% Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	This surface charge transfer process prolongs the carrier lifetime by suppressing the recombination of electron-hole pairs, which is more favorable for enhanced photocatalytic degradation.	RhB 100 %	[18]
BiVO <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	When the amount of BiVO <sub>4</sub> reaches above, the recombination of electrons and holes in the BiVO <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub> composite decreased compared to CeO <sub>2</sub> alone, which contributed to its higher activity.	MO & MB 80 %	[19]

(ادامه جدول ۱)

Photocatalysts	Results of p-n heterojunction photocatalyst	Degradation percentage of dye (%)	Ref.
BiOI/(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	The electron/hole pairs excited by the p-n junction structure formed in p-BiOI/n-(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> are effectively separated. Therefore, the heterogeneous structure of BiOI/(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> showed better photocatalytic properties than (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and BiOI alone, on the degradation of MO under visible light irradiation.	MO 95 %	[22]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /BiPO <sub>4</sub>	The charge carriers were effectively separated through the p-n heterojunction formed at the surface of the Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /BiPO <sub>4</sub> heterogeneous structure. Therefore, the high photocatalytic activity in the Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /BiPO <sub>4</sub> composite is strongly attributed to the heterogeneous p-n structure, and the strong visible light absorption is also attributed to the sensitivity of Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> to BiPO <sub>4</sub> .	Reactive Blue-21 100 %	[23]
NiO/ZnO	In general, the effective charge separation process increases the surface charge transfer efficiency and then leads to higher activity of the heterogeneous structure of n-type ZnO and p-type NiO.	MO 100 %	[24]
CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>	The probability of electron and hole recombination decreases significantly, thus leading to the production of more electrons on the p-CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> surface and more holes on the SnO <sub>2</sub> surface, respectively, which act as powerful oxidants.	CR 83/60 %	[25]
CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	The possible reason for the enhanced photocatalytic performance of p-CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /n-CeO <sub>2</sub> in the photocatalytic reduction of CR dye can be explained by the heterogeneous p-n junction formed by the electron/hole separation process model under UV light irradiation.	CR 83/60 %	[26]

مهندسی نیاز دارد. جهت‌های تحقیقاتی آینده در این زمینه باید بر روی جنبه‌هایی متمرکز باشد. چالش‌های مهم هنوز در توسعه روش‌های مقرون به صرفه، کارآمد و اقتصادی برای تهیه کاتالیزورهای نوری ساختار ناهمگن با کیفیت بالا در مقیاس بزرگ برای کاربردهای عملی باقی می‌مانند. علاوه بر این، پیشرفت بیشتر در کنترل ریخت آن‌ها، سطح تماس و بلوری شدن لازم است. برای دستیابی به درک عمیق‌تر سازوکار و سینتیک مهاجرت در کاتالیزورهای نوری ساختار ناهمگن، پیشرفت‌های بعدی در محاسبات نظری بسیار مطلوب هستند که تصویر واقعی فرآیندهای کاتالیزورهای نوری ساختار ناهمگن روشن کنند.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد می‌باشد که در دانشکده نانوفناوری دانشگاه سمنان و دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام شده است. نویسندگان از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی انجام شده برای انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### ۶- نتیجه گیری

رنگرزی در بسیاری از زمینه‌ها مانند نساجی، پوشاک، کاغذسازی، چرم‌سازی، مواد غذایی، دارو و صنایع آرایشی کاربرد دارد. وجود رنگ‌ها در پساب سمیت آب را افزایش می‌دهد و باعث مشکلات شدید سلامتی مانند سوزش چشم، تهوع، استفراغ و اسهال می‌شود. در میان روش‌های مختلف تصفیه پساب تخریب کاتالیزوری نوری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این بررسی، ارزیابی مختصری از دستاوردهای فعلی در حوزه کاتالیزورهای نوری جفت‌شده و سازوکارهای مختلف برای تحریک موثر و جداسازی جفت الکترون/حفزه تهیه‌شده با نمونه‌ها و کاربردها مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه ساختار ناهمگن نوع II دارای کارایی جداسازی الکترون/حفزه خوبی هستند، اما هنوز مشکلاتی وجود دارند که کاربردهای عملی آن‌ها را محدود می‌کنند. به عنوان مثال، واکنش‌های اکسایش و کاهش در ساختار کاتالیزور نوری ناهمگن نوع II در نیمه‌رساناها، به ترتیب با پتانسیل کاهش و اکسایش کمتری انجام می‌گیرند در نتیجه توانایی اکسیدشدن خود را تا حد زیادی سرکوب می‌کنند. بنابراین، بررسی ساختارهای دیگر برای ایجاد فضایی برای انتقال بهینه بار حائز اهمیت است. کاربردهای عملی و تجاری سازی کاتالیزورهای نوری ساختار ناهمگن به پیشرفت قابل توجه بیشتری در

#### ۷- مراجع

1. R. Nejat, M. Hoseinzade, " Investigation of the Effect of H<sub>3</sub>PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>40</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light Irradiation", Journal of Color Science and Technology, 16, 3, 225-236, 2022.
2. B. Chang, D. Guan, Y. Tian, Z. Yang, X. Dong, "Convenient synthesis of porous carbon nanospheres with tunable pore

- structure and excellent adsorption capacity". *J. Hazard. Mater.* 262. 256-64, **2013**.
3. N. Basavaraj, A. Sekar, R. Yadav, "Review on green carbon dot-based materials for the photocatalytic degradation of dyes: Fundamentals and future perspective". *Mater. Adv.* **2021**.
  4. A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, "Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution". *J. Ind. Eng. Chem.* 97. 111-28, **2021**.
  5. F. Saadati, N. Keramati, M. Mehdipour Ghazi, "Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 757-82, **2016**.
  6. D. Friedmann. "A general overview of heterogeneous photocatalysis as a remediation technology for wastewaters containing pharmaceutical compounds", *Water*, 14, 3588, **2022**.
  7. H. Yan, X. Wang, M. Yao, X. Yao, "Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of  $\text{TiO}_2$ ", *Prog. Nat. Sci.* 23(4). 402-407, **2013**.
  8. M. Ghaemizade, M. Mehrizi, "Application of Photocatalysts and Their Effective Parameters in the Treatment of Colored Wastewaters", *Journal of Studies in Color World*, 9. 2, 9-20, **2019**.
  9. Z. Kaeimi, A. Alahvardi, F. Osheni, "Investigation on the Removal of Dyes from Wastewater Using Alumina Composite Nano Adsorbent", *Journal of Studies in Color World*, 10, 2, 41-59, **2020**.
  10. S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, H. He. "Highly efficient photocatalytic treatment of dye wastewater via visible-light-driven  $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$ ", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 383. 128-36, **2014**.
  11. M. Asgharian, M. Mehdipourghazi, B. Khoshandam, N. Keramati. "Photocatalytic degradation of methylene blue with synthesized  $\text{rGO/ZnO/Cu}$ ", *Chem. Phys. Lett.* 719. 1-7, **2019**.
  12. X. Jia, J. Cao, H. Lin, Y. Chen, W. Fu, S. Chen. "One-pot synthesis of novel flower-like  $\text{BiOBr}_{0.9}\text{I}_{0.1}/\text{BiOI}$  heterojunction with largely enhanced electron-hole separation efficiency and photocatalytic performances". *J. Mol. Catal. A: Chem.* 409, 94-101, **2015**.
  13. H. Li, Z. Xia, J. Chen, L. Lei, J. Xing, "Constructing ternary  $\text{CdS/reduced graphene oxide/TiO}_2$  nanotube arrays hybrids for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic activity", *Appl. Catal. B*, 168. 105-13, **2015**.
  14. S. Shi, MA. Gondal, SG. Rashid, Q. Qi, AA. Al-Saadi, ZH. Yamani, Y. Sui, Q. Xu, K. Shen. "Synthesis of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$  hybrid photocatalysts and the photoactivity enhancement driven by visible light", *Colloids Surf., A*. 461. 202-11, **2014**.
  15. S. Song, B. Cheng, N. Wu, A. Meng, S. Cao, J. Yu. "Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic  $\text{Ag/Ag}_2\text{CO}_3\text{-rGO}$  for photocatalytic elimination of pollutants", *Appl. Catal., B*, 181. 71-8, **2016**.
  16. W. Lu, T. Xu, Y. Wang, H. Hu, N. Li, X. Jiang, W. Chen. "Synergistic photocatalytic properties and mechanism of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  coupled with zinc phthalocyanine catalyst under visible light irradiation", *Appl. Catal., B*, 180. 20-8, **2016**.
  17. L. Cheng, Y. Kang, " $\text{Bi}_5\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity", *Catal. Commun.* 72. 16-9, **2015**.
  18. W. Chen, GR. Duan, TY. Liu, SM. Chen, XH. Liu. "Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates hybridized with  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets as highly efficient visible light responsive heterojunction photocatalysts for Rhodamine B degradation", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 35. 45-54, **2015**.
  19. N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, AI. Minett, J. Chen. " $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3718-23, **2012**.
  20. G. Yang, W. Yan, Q. Zhang, S. Shen, S. Ding. "One-dimensional  $\text{CdS/ZnO}$  core/shell nanofibers via single-spinneret electrospinning: tunable morphology and efficient photocatalytic hydrogen production", *Nanoscale Adv.* 5, 12432-12439, **2013**.
  21. L. Sinatra, AP. LaGrow, W. Peng, AR. Kirmani, A. Amassian, H. Idriss, OM. Bakr. "A  $\text{Au/Cu}_2\text{O-TiO}_2$  system for photocatalytic hydrogen production. A pn-junction effect or a simple case of in situ reduction?", *J. Catal.* 322. 109-17, **2015**.
  22. J. Cao, X. Li, H. Lin, S. Chen, X. Fu. "In situ preparation of novel p-n junction photocatalyst  $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  with enhanced visible light photocatalytic activity", *J. Hazard. Mater.* 239. 316-24, **2012**.
  23. N. Mohaghegh, E. Rahimi, MR. Gholami. " $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$  p-n heterojunction nanocomposite prepared in room-temperature ionic liquid medium with improved photocatalytic activity", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39. 506-14, **2015**.
  24. Y. Liu, G. Li, R. Mi, C. Deng, P. Gao. "An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis", *Sens. Actuators, B*. 191. 537-44, **2014**.
  25. E. Abdelkader, L. Nadjia, B. Ahmed. "Preparation and characterization of novel  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$  p-n heterojunction with enhanced photocatalytic performance under UVA light irradiation". *Sens. Actuators, B*. 27, 76-91, **2015**.
  26. A. Elaziouti, N. Laouedj, A. Bekka, RN. Vannier. "Preparation and characterization of p-n heterojunction  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  and its photocatalytic activities under UVA light irradiation". *Sens. Actuators, B*. 27, 120-35, **2015**.

**How to cite this article:**

T. Jalalian, N. keramati, N. Fallah, A Review of Reduced Electron/Hole Recombination in Coupled Photocatalysts for Dyes Degradation, *J. Stud. Color world*, 12, 4(2022), 293-314.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.1.2