



تهیه نانوچندسازه $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ و بررسی کاربرد آن به عنوان نانوکاتالیست در واکنش تکامل هیدروژن به روش شکافت فوتوکاتالیستی آب

لادن نخعی^۱، فریبا فتحی راد^{۱*}، مریم فیاضی^۲، آریتا زندی^۳

۱- گروه نانوفناوری، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

۲- گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی - دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

۳- گروه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

چکیده: در پژوهش حاضر، نانوچندسازه‌های $WO_3/g-C_3N_4$ و $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ حاوی نانوذرات تنگستن تری اکسید و مس (I) اکسید بر روی بستر کربن نیتريد گرافیتی سنتز شدند. ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی نانو ساختارهای سنتز شده توسط روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی بازتاب نشری (DRS) بررسی شد. عملکرد نانوچندسازه‌ها به عنوان کاتالیست کاند در فرایند شکافت فوتوکاتالیستی آب مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که نانوچندسازه $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ بالاترین چگالی جریان و کمترین اضافه ولتاژ را در واکنش تکامل هیدروژن ایجاد می‌کند. این بهبود در عملکرد فوتوالکتروشیمیایی را می‌توان به افزایش مساحت سطح و افزایش انتقال الکترون ناشی از کوپل بستر کربنی با نانوذرات اکسیدی نسبت داد. افزون‌بر بررسی‌های عملی، نانوکاتالیست $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ با نرم افزار متریکال استودیو شبیه سازی شد و الگوی XRD و ساختار الکترونی آن با نتایج عملی مقایسه شد. الگوی XRD نظری تطابق خوبی با الگوی XRD تجربی نشان داد. براین اساس، نانوچندسازه پیشنهادی می‌تواند به خوبی به عنوان کاتالیست کاتدی در تولید سوخت پاک هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: نیم‌رسانا، فوتوکاتالیست، تکامل هیدروژن، شکافت آب.

*f_fathirad@yahoo.com

بشر نخواهند بود. از طرفی به دلیل آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از پیشرفت صنایع و رو به اتمام بودن منابع سوخت‌های فسیلی، اندیشیدن به راهکارهای مناسب برای برطرف کردن این مشکلات امری ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱]. پس، یکی از راهکارهای مؤثر، استفاده از سوخت‌های پاک، زیست سازگار و تجدیدپذیر است. هیدروژن با توجه به فراوانی منابع بالقوه و

۱- مقدمه

امروزه دو چالش اساسی ناشی از پیشرفت تکنولوژی و نادیده گرفتن پیامدهای آن پیش روی بشر است. با پیشرفت تکنولوژی و افزایش تقاضای انرژی، سوخت‌های فسیلی پاسخگوی نیازهای

در سال‌های اخیر، نانوساختارهای کربنی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. وانگ و همکارانش، گزارش کرده‌اند که $g-C_3N_4$ می‌تواند فعالیت موثری در تجزیه فتوکاتالیستی آب نشان دهد [۱۵].

براین اساس در کار حاضر، نانوذرات نیم‌رسانای اکسید فلزی (WO_3 و Cu_2O) بر روی بستر کربن نیتريد گرافیتی سنتز شدند. WO_3 بدلیل باند گپ غیر مستقیم و محل قرار گیری مناسب باند والانس، فتوکاتالیست خوبی به شمار می‌رود، براحتی در ناحیه نور مرئی برانگیخته شده و حفره به اشتراک می‌گذارد [۱۶]. نانوذرات Cu_2O از مهم‌ترین نیم‌رساناهای نوع p و شفاف است [۱۷] که از باند گپ مستقیم معادل ۲ eV برخوردار است. این نانوذرات با توجه به انرژی گاف خود می‌تواند کارایی فتوکاتالیستی بالایی در گستره نور مرئی داشته باشند. کوپل این نانوذرات بر بستر نیم رسانای کربن نیتريد گرافیتی، به دلیل اثر هم افزایی، منجر به ایجاد یک باند گپ مناسب برای شکافت فتوکاتالیستی آب در ناحیه مرئی و تولید هیدروژن با بازده بالا می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش سنتز

سنتز کربن نیتريد گرافیتی:

به منظور سنتز بستر کاتالیست از روش سنتز حرارتی استفاده شد [۱۱]. به این صورت که ۲۰ گرم اوره داخل کروزه ریخته و در دمای ۵۵۰ به مدت ۳ ساعت درون کوره حرارت داده شد.

سنتز نانوذرات مس (I) اکسید:

۱۰۰ میلی لیتر محلول محتوی ۲/۴۹ گرم سولفات مس و ۳/۴ گرم گلوکز در حمام آب با دمای ۶۰°C قرار داده شد و سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۳ مولار قطره قطره به آن اضافه گردید. رسوب بدست آمده چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده و در آن با دمای ۶۰°C خشک شد.

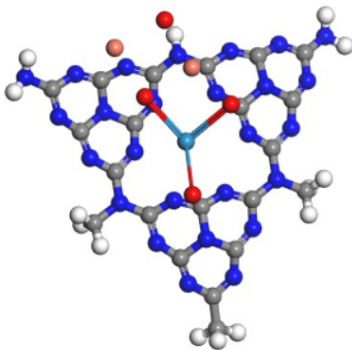
تهیه نانوجندسازه $WO_3/g-C_3N_4$:

۰/۳ گرم پودر $g-C_3N_4$ درون ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حاوی ۰/۱۶۵ گرم اسید آسکوربیک و ۰/۰۴۸ گرم سدیم تنگستات ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج سونیک قرار گرفت.

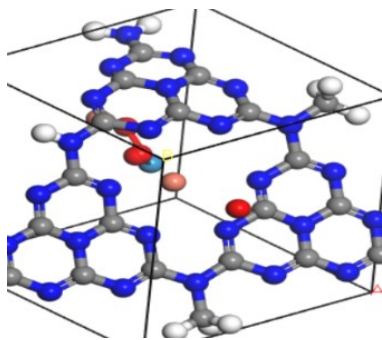
امکان تبدیل آن به شکل‌های متفاوت انرژی، بهترین و ارزشمندترین گزینه برای جایگزینی سوخت‌های هیدروکربنی محسوب می‌شود. هیدروژن را می‌توان از منابع طبیعی متنوعی مانند آب، متان و مواد آلی دیگر تولید کرد. فناوری‌های متفاوتی برای استخراج هیدروژن از ترکیبات مشابه وجود دارد [۲-۴]. هر کدام از این فناوری‌ها به انرژی نیاز دارد، که دوباره با توجه به خصوصیات فنی چون صرفه اقتصادی، ضریب اطمینان، پایداری، انعطاف پذیری با چالش‌های متفاوتی روبرو می‌شود. تولید هیدروژن از آب با استفاده از انرژی خورشید می‌تواند بطور قابل توجهه‌ای در پاکیزگی و حفظ منابع سوخت و محیط زیست موثر باشد. برای تولید هیدروژن به کمک انرژی خورشید روش‌های مختلفی از قبیل: فوتوبرق‌کافت، فوتوالکتروشیمیایی، فوتوکاتالیستی، فتوزیستی و سیستم‌های تخریب نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵-۷].

کاتالیست‌ها افزون بر اینکه در فرایند اکسایش پیشرفته جهت حذف آلاینده‌های زیست محیطی استفاده می‌شوند [۸-۱۲]، همچنین، باعث بهبود تولید هیدروژن به روش شکافت آب برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌شود. توسعه سریع روش‌های تولید نانوساختارها موجب پدیدار شدن انواع پیشرفته نیم‌رساناهای نانومقیاس شده است. ویژگی‌هایی مانند کنترل ابعاد، شکل، ترکیب شیمیایی و میکروساختار نیم رساناها، موجب شده تا اهمیت و نقش فتوکاتالیستی این ترکیبات در حوزه‌هایی مانند محیط زیست و انرژی‌های تجدید پذیر افزایش یابد [۱۳]. در فرایند تولید هیدروژن، میزان باند گپ، ساختار و نقص بلوری و نیز ریخت شناسی ذرات فتوکاتالیست تأثیر مهمی دارد. اگر باند گپ فتوکاتالیست خیلی عریض باشد، فقط امواج الکترومغناطیسی با طول موجی در محدوده پرتو فرابنفش می‌توانند با استفاده از آن جذب شوند. با این حال، اگر باند گپ بسیار باریک باشد، بسیاری از الکترون‌های برانگیخته به دلیل فرایندهای بازترکیبی بین الکترون‌های جدا شده و حفره‌ها، نمی‌توانند به طور مؤثر استفاده شوند. بر این اساس طراحی نانوساختارهای حاوی نیم‌رساناهای با باندگپ مطلوب برای جذب نور در ناحیه مرئی که فرایند انتقال الکترونی را برای الکترولیز آب و تولید هیدروژن تسهیل کند، حائز اهمیت است [۱۴].

استفاده از Force Field +MM، روش نیمه تجربی، AM1، و در نهایت با روش آغازین و برپایه (STO-3G) بهینه سازی شد. به صورت فایل ورودی نرم افزار متریکال استودیو ذخیره شد. ساختارهای WO_3 و Cu_2O تنها با Force Field MM + بهینه سازی و به صورت فایل ورودی نرم افزار متریکال استودیو ذخیره شد. در مرحله بعد سه لایه Cu_2O و $g-C_3N_4$ و WO_3 را با نرم افزار متریکال استودیو طراحی و با ماژول Forcite بر مبنای مکانیک کلاسیک دوباره بهینه سازی اولیه انجام شد. سپس از همان ماژول با استفاده از Dynamic متعادل سازی دما (NVT) و فشار (NPT) انجام شد. در نهایت محاسبات نظریه تابعی چگالی از طریق ماژول CASTEP بر پایه روش plane-wave-pseudo-potential انجام شد. عملکرد (PBE) از تقریب (GGA) به عنوان تابع تبادل-همبستگی استفاده شد. الگوی XRD و ساختار نواری و باند گپ ساختار بدست آمد. شکل ۱ شبیه سازی ساختار $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ و شکل ۲ ساختار $Cu_2O/g-C_3N_4/WO_3$ پس از متعادل سازی فشار و دما را نشان می دهد.



شکل ۱ شبیه سازی ساختار چندسازه $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$



شکل ۲ ساختار چندسازه $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ پس از متعادل سازی فشار و

دما

سوسپانسیون حاصل به اتوکلاو منتقل شد و سپس در آن با دمای $120^\circ C$ برای مدت ۲۰ ساعت قرار گرفت. رسوب بدست آمده پس از چندین مرتبه شستشو در آن با دمای $80^\circ C$ قرار گرفت. پودر حاصل برای انجام عمل کلسیناسیون درون کوره با دما $550^\circ C$ به مدت ۳ ساعت قرار داده شد.

تهیه نانوجندسازه $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$:

مخلوط $0.3/g$ گرم $WO_3/g-C_3N_4$ و $0.05/g$ گرم Cu_2O به مدت ۱۰ دقیقه آسیاب شد. سپس، پودر حاصل با ۵۰ میلی لیتر اتانول مخلوط و برای مدت یک ساعت تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفت. پس از حذف اتانول، برای انجام کلسیناسیون برای مدت ۵ ساعت درون کوره با دمای $400^\circ C$ قرار گرفت.

آماده سازی سوسپانسیون محتوی کاتالیست:

۱ میلی گرم از هر نانوجندسازه بطور جداگانه با ۵۰۰ میکرولیتر آب و ۵۰۰ میکرولیتر اتانول مخلوط و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول همگن حاصل شود.

آماده سازی الکتروکد کار:

از شیشه (FTO شیشه های یک طرف رسانا) در ابعاد ۲ در ۱ سانتیمتر به عنوان الکتروکد کار در فرایند تکامل فتوالکتروشیمیایی هیدروژن استفاده شد. به منظور پاکسازی سطح الکتروکد، قطعه مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه، به ترتیب در حلال های متانول، اتانول، آب دی یونیزه تحت امواج سونیک قرار گرفت. پس از شستشو قطعات FTO در کوره با دمای $200^\circ C$ حرارت داده شدند. در ادامه ۴ میکرولیتر از سوسپانسیون کاتالیست به روش پوشش قطره ای بر یک سانتیمتر مربع از سطح قرار داده شد. دوباره بستر برای ۳۰ دقیقه در کوره با دمای $350^\circ C$ قرار گرفت، تا کاتالیست بر سطح کاند تثبیت شود.

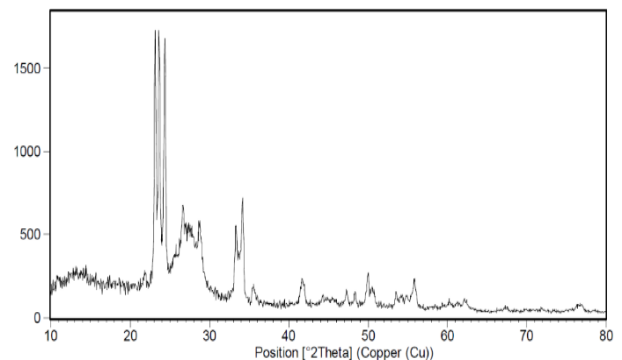
محاسبات نظری:

برای بررسی نظری ساختار فتوکاتالیست $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$ شبیه سازی با نرم افزار متریکال استودیو انجام و در نهایت داده های بدست آمده با داده های تجربی مقایسه شد. برای شروع محاسبات ابتدا هریک از ساختارهای $g-C_3N_4$ و WO_3 و Cu_2O در نرم افزارهای هایپرکم طراحی و سپس، ساختار $g-C_3N_4$ با

۳- نتایج و بحث

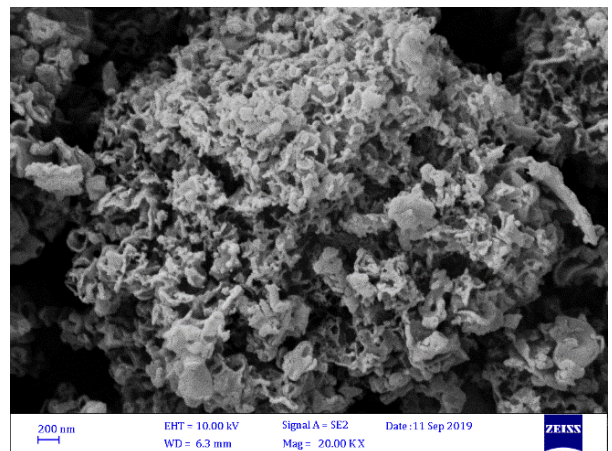
۳-۱- مشخصه یابی نانوجندسازه‌ها

شکل ۳، الگوی XRD نانوکاتالیست $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در زوایای 2θ 23.1° ، 24.4° ، 26.6° ، 28.6° ، 33.3° ، 34.1° و 49.9° مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۲۰۰)، (۱۲۰)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۲۲۰) و (۴۰۰) است. که نشان دهنده تشکیل ساختار کریستالی WO_3 (JCPDSNO ۱۰۳-۴۳) بر روی بستر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (پیک موجود در 27° درجه) است.



شکل ۳ الگوی XRD مربوط به نانوجندسازه $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

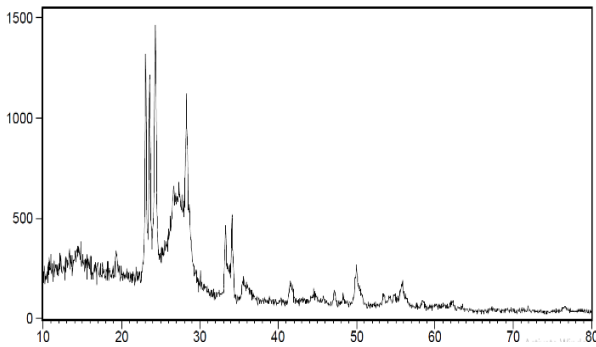
شکل ۴، تصویر FESEM مربوط به ساختار $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، این نانوجندسازه دارای ریخت-شناسی نامنظم و ناهموار شبه مرجانی است [۱۸]. که این ساختار ظرفیت جذب آن را برای گونه‌های واکنش‌گر بالا برده و به دنبال آن باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود.



شکل ۴ تصویر FESEM مربوط به ساختار $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

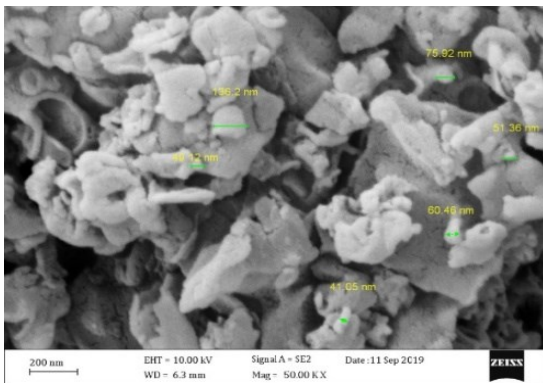
ساختار کریستالی و خلوص فازی نانوجندسازه $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با الگوی XRD بررسی شد. شکل ۵، الگوی

XRD نانوجندسازه را نشان می‌دهد. پیک موجود در 27° درجه مربوط به کریستالیت گرافیتی و پیک‌های موجود در زوایای تقریبی 11° ، 24° ، 26° ، 33° ، 48° ، 50° ، 55° و 62° درجه مربوط به نانوذرات WO_3 است. پیک‌های 29.6° و 36.5° و 42.4° و 61.5° درجه نشان دهنده نانوساختار O_2Cu است. این الگو XRD بخوبی تشکیل نانوجندسازه را تأیید می‌کند.



شکل ۵ الگوی XRD مربوط به نانوجندسازه $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$

شکل ۶ تصویر FESEM مربوط به ساختار $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، این نانوجندسازه دارای مورفولوژی نامنظم و ناهموار شبه مرجانی است [۱۸]. که این ساختار موجب افزایش سطح دسترسی نانوجندسازه و موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود.



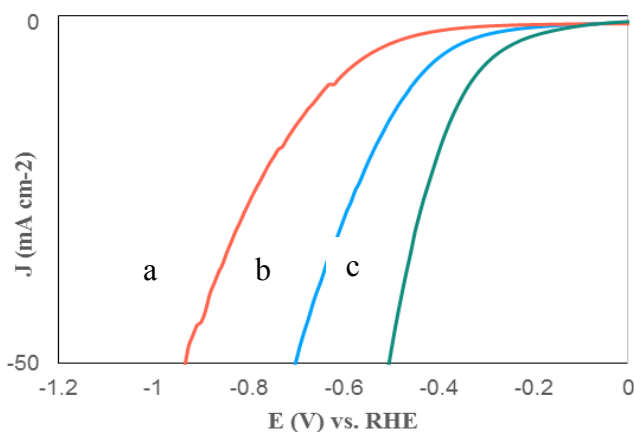
شکل ۶ تصویر FESEM مربوط به نانوجندسازه $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$

شکل ۷، طیف DRS نانوکاتالیست $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ است. این نانوکاتالیست دارای باند گپ غیر مستقیم معادل 1.90 eV و 1.68 eV الکترون ولت بدست آمد. نانوذرات O_2Cu اکسید فلزی نیم‌رسانا نوع P و دارای باند گپ مستقیم 2 eV الکترون ولت و WO_3 اکسید فلزی نیم‌رسانا نوع n و دارای باند گپ غیرمستقیم 2.7 eV الکترون ولت است. همچنین $\text{g-C}_3\text{N}_4$ نیم‌رسانای غیر فلزی و ایزوتایپ ساختار همگن با باند گپ 2.7 eV الکترون ولت است [۱۹].

هیدروکسید در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۰- ولت را نشان می‌دهد. در تمامی اندازه گیری‌های انجام شده، پتانسیل محاسبه شده نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl با کمک معادله زیر به پتانسیل نسبت به الکتروود هیدروژن برگشتی تبدیل شده است.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \text{ pH} + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (1)$$

همان طور که در شکل دیده می‌شود، پتانسیل شروع تولید هیدروژن در سطح کاتد پوشش داده شده با نانوجندسازه WO₃/g-C₃N₄/Cu₂O نسبت به سایر الکتروودها مثبت‌تر است. به عبارت دیگر اضافه ولتاژ کمتری برای تولید هیدروژن در سطح این چندسازه مورد نیاز است. افزون بر این میزان چگالی جریان در یک پتانسیل ثابت برای این نانوجندسازه نسبت به سایر ساختارها بیشترین مقدار است.

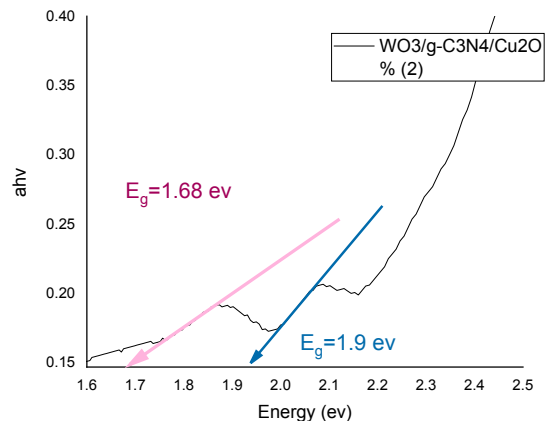


شکل ۱۰ ولتاموگرام‌های روبش خطی در فرایند تکامل هیدروژن در سطح FTO پوشش داده شده با (a) g-C₃N₄/Cu₂O و (b) WO₃/g-C₃N₄ و (c) WO₃/g-C₃N₄/Cu₂O

۲-۲-۳ نتایج محاسبات نظری

الگوی XRD نانوساختار WO₃/g-C₃N₄/Cu₂O بدست آمده از محاسبات نظری و سنتز تجربی در شکل های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است.

کوپل این دو اکسید فلزی با نسبت به ترتیب ۱ درصد و ۱۰ درصد با بستر غیرفلزی نتیجه بسیار خوبی در کاهش باند گپ نانوجندسازه نهایی نشان داد. این امر به دلیل قرارگیری مناسب پتانسیل های نوار ظرفیت و رسانش هریک از نانو ساختارها نسبت به یکدیگر است، که موجب کاهش باند گپ ساختار هتروجانکشن نهایی می شود.



شکل ۹ طیف DRS و باند گپ مربوط به WO₃/g-C₃N₄/Cu₂O

۲-۳-۲ بررسی عملکرد نانوجندسازه ها در واکنش تکامل هیدروژن

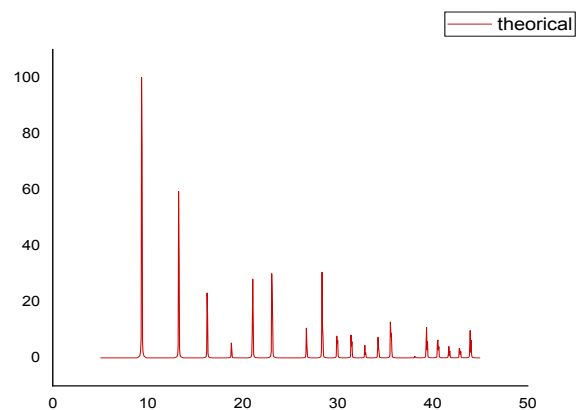
۱-۲-۳ بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

به طور کلی فعالیت کاتالیستی یک الکتروود تحت تأثیر عملکرد سایت‌های فعال و نحوه عبور الکترون ها می باشد. در صورتی که الکترون به راحتی بین سطح الکتروودها و گونه های الکتریکی انتقال یابد، چگالی جریان افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت خواص کاتالیستی یک الکتروود به ماهیت نانو مواد و ریخت‌شناسی سطح آن وابسته است. افزون بر این، در طول واکنش تکامل هیدروژن حباب‌هایی بر سطح الکتروود ایجاد می‌شود که به علت عدم جابه جایی و کاهش سطح الکتروود، باعث ایجاد مانع می‌شود. بنابراین، اضافه ولتاژ HER افزایش یافته و در نهایت از فعالیت کاتالیستی نانو مواد کاسته می‌شود. برای بررسی و مقایسه فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای سنتزی از روش ولتامتری روبشی خطی استفاده شد. شکل ۱۰، ولتاموگرام‌های ثبت شده در فرایند تکامل هیدروژن مربوط به شیشه FTO پوشش داده نشده و پوشش داده شده با نانوساختارهای متفاوت در محلول ۱/۰ مولار پتاسیم

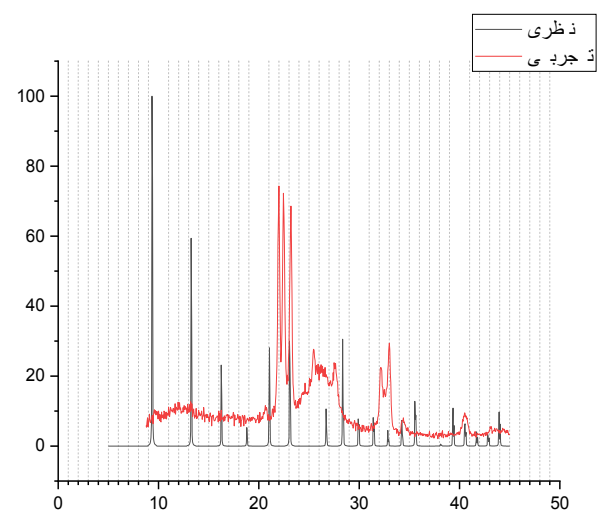
نانوذرات تشکیل دهنده آن تا حد زیادی کاهش یافته است. این امر بدلیل نقش موثر محل قرار گیری پتانسیل‌های نوار رسانش و نوار ظرفیت نانوذرات انتخاب شده بر ساختار نانوچندسازه نهایی است. ولتاموگرام‌های الکتروشیمیایی روبش خطی جهت بررسی فعالیت کاتالیتیکی نانوساختارهای سنتز شده به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، نانوچندسازه $WO_3/C_3N_4/Cu_2O$ بیشترین چگالی جریان را در کمترین اضافه ولتاژ نسبت به سایر نانوساختارها دارد. این امر بدلیل کاهش نرخ بازترکیب بدنال افزایش مراکز بازترکیب در این نانوچندسازه است. در نهایت، ساختار $WO_3/C_3N_4/Cu_2O$ را با نرم افزار متریکال استودیو شبیه سازی و از مقایسه الگوی XRD و ساختار الکترونی آن با نتایج تجربی، تشابه ۳۰ درصدی در الگوی XRD بدست آمد. روند محاسبه نرم افزار بدون پیوند بین نانوذرات و بستر انجام شد. در صورت وارد کردن پیوند بین نانوذرات نیم‌رسانا و بستر طبق پیوندهای شناخته شده، همچنین استفاده از پایه‌های بزرگ‌تر و افزایش دقت محاسبات، الگوی نهایی بدست‌آمده از محاسبات نظری به الگوی تجربی نزدیک‌تر خواهد شد. پس، در نظر گرفتن پیوندهای ممکن بین بستر و نانوذرات کوپل شده می‌تواند برای محاسبات نظری راه گشا باشد.

مراجع

- [1] A.M.M.I. Qureshy, E. Dincer, "A new integrated renewable energy system for clean electricity and hydrogen fuel production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 1, 20944-55, 2021.
- [2] M. Ahmed, I. Dincer, "A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: challenges and future directions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 5, 2474-2507, 2019.
- [3] D. Afzali, F. Fathirad, "Performance Investigation of Bimetallic Nanocatalysts for Improvement of Ethylene Glycol and Glycerol Oxidation Process in Fuel Cell", In Persian, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 39, 3, 93-100, 2020.
- [4] A.R. Madram, M. Mohebbi, M. Nasiri, M.R. Sovizi, "Preparation of Ni-P-CeO₂ electrode



شکل ۱۱ الگوی XRD محاسباتی ساختار $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$



شکل ۱۲ الگوی XRD تجربی ساختار $WO_3/g-C_3N_4/Cu_2O$

همان طور که از مقایسه دو الگوی XRD بدست آمده از محاسبات نظری و سنتز تجربی مشاهده می‌شود، هر دو الگو دارای پیک های مشترک در زوایای 23° و 26.7° و 33.0° و 34.2° و 40.3° هستند. تشابه ۳۰ درصدی، تطابق خوب دو الگوی XRD نشان می‌دهند.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، با در نظر گرفتن ساختار الکترونی نانوذرات نیم‌رسانا و ویژگی نوری آنها نانوچندسازه هایی برای تولید هیدروژن به روش برق کافت آب طراحی و سنتز شدند. پس از تأیید ساختار با روش‌های XRD، FESEM و DRS نانوچندسازه $WO_3/C_3N_4/Cu_2O$ برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، باند گپ این نانوچندسازه برای فرایند تولید هیدروژن در مقایسه با

- [15] R. Wang, J. Yan, M. Zu, S. Yang, X. Cai, Q. Gao, Y. Fang, S. Zhang, S. Zhang, "Facile synthesis of interlocking g-C₃N₄/CdS photoanode for stable photoelectrochemical hydrogen production," *Electrochimica Acta*, Vol. 279, 74–83, 2018.
- [16] S. Yao, F. Qu, G. Wang, and X. Wu, "Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, 724, 695–702, 2017.
- [17] H. Azadi, H. D. Aghdam, R. Malekfar, and S. M. Bellah, "Effects of energy and hydrogen peroxide concentration on structural and optical properties of CuO nanosheets prepared by pulsed laser ablation," *Results Phys.*, 15, 102610, 2019.
- [18] J. Singh, A. Arora, S. Basu, "Synthesis of coral like WO₃/g-C₃N₄ nanocomposites for the removal of hazardous dyes under visible light," *Journal of Alloys and Compound.*, 808, 151734, 2019.
- [19] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, N.P. Shetti, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi, "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: a review," *Carbon*, 149, 693, 2019.
- and study on electrocatalytic properties for hydrogen evolution reaction", 5, 1-11, 2018.
- [5] J. Safaei, et al., "Graphitic carbon nitride (gC₃N₄) electrodes for energy conversion and storage: a review on photoelectrochemical water splitting, solar cells and supercapacitors," *J. Material Chemistry A*, 6, 45, 22346–22380, 2018.
- [6] J. Wang, "Development of Graphitic Carbon Nitride based Semiconductor Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation." KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [7] C. Acar, "Experimental investigation and analyses of continuous type hybrid photoelectrochemical hydrogen production systems." PhD Thesis, University of Ontario, Canada, 2016.
- [8] A. Shokri, "Using Mn based on lightweight expanded clay aggregate (LECA) as an original catalyst for the removal of NO₂ pollutant in aqueous environment" *Surfaces and Interfaces* 21, 100705, 2020.
- [9] A. Shokri, K. Mahanpoor, "Removal of Ortho-Toluidine from Industrial Wastewater by UV/TiO₂ Process" *Journal of Chemical Health Risks*, 6(3), 213-223, 2016.
- [10] M. Saghi, A. Shokri, A. Arastehnodeh, M. Khazaeinejad, A. Nozari, "The photo degradation of methyl red in aqueous solutions by α-Fe₂O₃/SiO₂ nano photocatalyst", *Journal of Nanoanalysis*, 5(3), 163-170, 2018.
- [11] A. Shokri, A. Bayat, K. Mahanpoor, "Employing Fenton-like process for the remediation of petrochemical wastewater through Box–Behnken design method", *Desalination and Water Treatment*, 166, 135–143, 2019.
- [12] A. Shokri, "Employing Sono-Fenton Process for Degradation of 2-Nitrophenol in Aqueous Environment Using Box–Behnken Design Method and Kinetic Study", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93, 243–249, 2019.
- [13] H. Over, "Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. By Edward L. Wolf.," *ChemPhysChem*, 6, 8, 1661, 2005.
- [14] W.J. Jo, "Solar energy conversion via photovoltaics and photocatalysis." PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2017.



Preparation of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocomposite and study its application as nanocatalyst in hydrogen evolution reaction by photocatalytic water splitting

L. Nakhei¹, F. Fathirad^{1*}, M. Fayazi², A. Zandi³

1- Department of Nanotechnology, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

2- Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

3- Semiconductors Group, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

Abstract: In the present work, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocomposites containing tungsten trioxide and copper (I) oxide nanoparticles were synthesized on a graphitic carbon nitride substrate. The structural and morphological characteristics of the synthesized nanostructures were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), and diffuse reflection spectroscopy (DRS). The performance of nanocomposites as cathodic catalysts was investigated and compared in the photocatalytic water splitting process. The results showed that the $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocomposite produces the highest current density and the lowest overvoltage in the hydrogen evolution reaction. This improvement in photoelectrochemical performance can be attributed to the increase in surface area and electron transfer due to the synergetic effect between carbon substrate and oxide nanoparticles. In addition to practical studies, the $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocatalyst was simulated with Materials Studio software and the XRD pattern and its electronic structure were compared with the practical results. The theoretical XRD pattern showed good agreement with the experimental XRD pattern. Accordingly, the proposed nanocomposite can be well used as a cathodic catalyst in the production of pure hydrogen fuel.

Keywords: Semiconductor, Photocatalyst, Hydrogen evolution, Water splitting