

Vật liệu kim loại chuyển tiếp chalcogenides và phosphides: Phương pháp chế tạo và khả năng quang xúc tác tách nước

Nguyễn Thanh Tùng*, Đào Sơn Lâm, Nguyễn Hoàng Tùng,
Bùi Thị Hoa, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Tiến Thành

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Email: tungnt@ims.vast.ac.vn

Nhận bài: 07/02/2023; Hoàn thiện: 04/5/2023; Chấp nhận đăng: 08/8/2023; Xuất bản: 25/8/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.89.2023.3-14>

TÓM TẮT

Hiện nay, các nghiên cứu phát triển các nguồn năng lượng hydro có khả năng tái tạo và sạch đang ngày càng gia tăng về số lượng và chất lượng. Hydro được cho là một loại nhiên liệu tiềm năng, sạch và an toàn với môi trường, được coi là giải pháp bền vững khắc phục sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch hiện nay. Việc tạo ra hydro thông qua các nguồn tài nguyên vô tận như nước và năng lượng mặt trời đang ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm. Tách hydro từ nước nhờ năng lượng ánh sáng mặt trời được coi là một phương pháp mới nhằm sản xuất hydro hiệu quả, lâu dài. Rất nhiều các nghiên cứu đang tập trung và phát triển các chất xúc tác quang để sản xuất hydro từ nước. Hầu hết các chất xúc tác quang đang được khám phá và sử dụng đều có hoạt tính xúc tác cao và độ bền tốt, giá thành thấp cho các phản ứng điện hóa trong phản ứng tách nước và pin nhiên liệu. Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp có chọn lọc một số thành tựu đạt được gần đây trong nghiên cứu chế tạo và đặc trưng quang xúc tác tách nước sử dụng vật liệu kim loại chuyển tiếp dichalcogenides và phosphides.

Từ khóa: Vật liệu xúc tác; Tách nước; Vật liệu kim loại chuyển tiếp.

1. MỞ ĐẦU

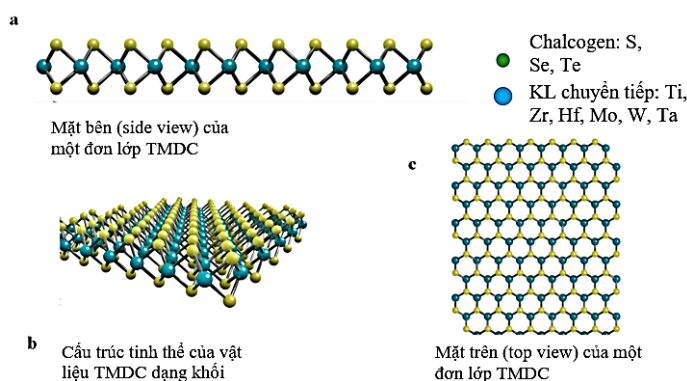
Hiện nay, việc sản xuất hydro thông qua ánh sáng mặt trời, nước và chất xúc tác quang là một công nghệ tiềm năng, thân thiện với môi trường và hiệu quả kinh tế cao [1]. Đối với con người, năng lượng hydro có thể được sử dụng để sưởi ấm trong nhà và làm nhiên liệu cho các hoạt động sinh hoạt, giao thông. Về mặt môi trường, hydro là nhiên liệu không có carbon, không tạo ra CO₂ trong quá trình đốt cháy, không gây hiệu ứng nhà kính. Đặc biệt, về mặt năng lượng, hydro là chất có mật độ năng lượng cao nhất, gấp 2,4 lần so với khí tự nhiên. Đó cũng là lý do hydro được sử dụng cho pin nhiên liệu để tạo ra điện hoặc bằng cách đốt cháy để tạo ra nhiệt sử dụng sinh hoạt trong cuộc sống hàng ngày. Như chúng ta đã biết hydro có thể được tạo ra từ nước và ánh sáng mặt trời, hai được cho là nguồn tài nguyên vô tận. Phương pháp tạo ra hydro dựa vào hai nguồn tài nguyên này được coi là phương pháp sạch, an toàn với môi trường và có thể tái tạo, giúp giải quyết tình trạng thiếu hụt năng lượng và ô nhiễm môi trường [2]. Quá trình quang xúc tác được coi là chìa khóa để tách nước thành hydro và oxy (sau đây gọi tắt là tách nước) một cách hiệu quả nhất. Để có một quá trình quang xúc tác hiệu quả, cần phải sử dụng một chất xúc tác quang có hoạt tính mạnh từ đó giúp quá trình sản xuất hydro ổn định, đạt hiệu suất tốt. Kể từ khi Fujishima và Honda [3] sử dụng điện cực TiO₂ để tách nước bằng xúc tác quang, một loạt lớn các chất xúc tác quang khác đã được nghiên cứu để tách nước bằng năng lượng mặt trời; ví dụ, CdS, CuS, C₃N₄, ZnO, BiVO₄, MoS₂ [4-8],...

Cho đến nay, xúc tác quang bán dẫn là chất đang được nghiên cứu phổ biến nhất cho quá trình tách nước bằng phản ứng quang điện hóa. Chất xúc tác quang bán dẫn về cơ bản có thể được chia thành hai loại, oxit kim loại và chalcogenide kim loại. Hiện nay, các nghiên cứu về chất xúc tác quang bán dẫn đã đạt được những tiên bộ nhất định nhưng cũng chỉ ra một số hạn chế khiến chúng vẫn chưa thể đưa vào ứng dụng trong thực tế. Oxit kim loại có bề rộng vùng cấm lớn, cần năng lượng vùng tử ngoại của quang phổ mặt trời để xảy ra quá trình quang xúc tác.

Bên cạnh đó, một số chất bán dẫn chỉ có ưu thế hoặc về khả năng khử nước hoặc oxy hóa, do đó, chúng không thích hợp để tách nước tổng thể. Các chất bán dẫn này thường có thời gian sống của cặp điện tử - lỗ trống ngắn dẫn đến sự phân tách điện tích không hiệu quả [9-12]. Một số hợp chất của các kim loại chuyển tiếp với chalcogen (transition metal dichalcogenides - TMDC) và phốt-pho (transition metal phosphides – TMP) gần đây đã nổi lên như các thể hệ vật liệu mới có tiềm năng lớn trong các ứng dụng quang xúc tác tách nước. TMDC có công thức chung là MX_2 , trong đó M là kim loại chuyển tiếp (transition metal -TM) (Mo, W, Ti, Zr, Hf, Nb,...) và X là nguyên tố chalcogen (S, Se hoặc Te). TMPs là hợp chất giữa phốt-pho (P) và kim loại chuyển tiếp và hầu như tất cả các nguyên tố kim loại chuyển tiếp có thể được phốt-pho hóa để tạo thành TMP. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp và phân tích một số kết quả tiêu biểu gần đây trong chế tạo và nghiên cứu đặc trưng quang xúc tác tách nước của một số hợp chất của kim loại chuyển tiếp kể trên (TMDC, TMP).

2. VẬT LIỆU XÚC TÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP DICHALCOGENIDES TMDC

Trong số các vật liệu mới có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng mặt trời, các nghiên cứu gần đây tập trung nhiều đến vật liệu kim loại chuyển tiếp dichalcogenide hai chiều TMDC vốn đã thu hút được sự quan tâm trong vài thập kỷ qua [13, 14]. Vật liệu TMDC đại diện cho một nhóm vật liệu mới có cấu trúc phân lớp như được minh họa trong hình 1. Vật liệu này có độ dày vài nguyên tử [13-15]. Hình 1a mô tả mặt bên (side view) của đơn lớp (monolayer) TMDC, mỗi lớp là một thanh ba nguyên tử. Hình 1b mô tả cấu trúc tinh thể của TMDC dạng khối trong đó có một số lớp xếp chồng lên nhau và hình 1c mô tả mặt cắt (top view) của đơn lớp TMDC.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể TMDC: ảnh mô phỏng hình chiếu cạnh (a) của đơn lớp; (b) ảnh mô phỏng dạng khối; (c) ảnh mô phỏng từ trên xuống đơn lớp [13-15].

Không giống như graphene, đơn lớp TMDC có độ dày ba nguyên tử bao gồm một lớp nguyên tử kim loại chuyển tiếp như Zr, Hf, Ti, Ta, Mo được kẹp giữa hai mặt phẳng của nguyên tử chalcogen như S, Se và Te [14, 15]. Có lực van der Waals yếu tồn tại giữa các lớp và các liên kết cộng hóa trị trong các lớp. TMDC sở hữu các đặc tính điện tử nổi bật và diện tích bề mặt riêng lớn [13, 15]: (i) chúng rất nhạy sáng và có độ rộng vùng cấm thích hợp để tách nước, (ii) chúng có tốc độ tái hợp điện tử-lỗ trống chậm khi so sánh với các chất xúc tác quang thông thường và (iii) chúng có diện tích bề mặt riêng cao, nhiều tâm hoạt động có hoạt tính xúc tác cao [9, 10].

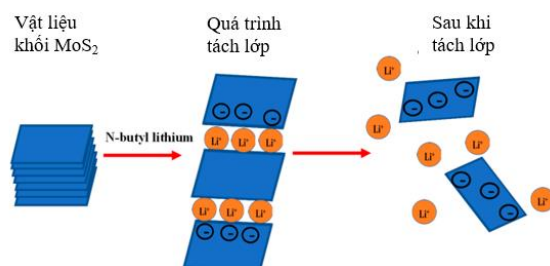
Mặc dù có những ưu điểm nêu trên, nhưng chúng vẫn còn một số nhược điểm làm cản trở khả năng ứng dụng thực tế của chúng, đó là: (i) năng lượng exciton cao nên hoạt tính quang xúc tác không cao; (ii) nhiều chất bán dẫn 2D dễ bị oxy hóa trong không khí hoặc dung dịch dẫn đến bị keo tụ hoặc phân hủy bởi ánh sáng; (iii) sự tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống; (iv) nhiều chất bán dẫn 2D không có đủ thế oxy hóa và khử thích hợp để xảy ra phản ứng tách nước [9]. Nhiều phương pháp đã được sử dụng trong những năm qua để khắc phục những nhược điểm này, bao gồm pha tạp kim loại hoặc phi kim, tạo ra các khuyết tật và tạo ra lớp tiếp xúc với chất bán dẫn hoặc kim loại khác [4, 9, 16].

2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu TMDC

a. Phương pháp tách lớp

Phương pháp tách lớp có thể được chia thành hai phương pháp bóc tách cơ học và bóc tách dạng lỏng, được sử dụng trong việc chế tạo các vật liệu đơn lớp và vài lớp TMDC. Tách lớp cơ học là quá trình vật lý sử dụng kỹ thuật băng keo để tách các lớp vật liệu khỏi vật liệu khối. Lực kết dính của băng keo giúp phá vỡ lực van der Waals để các lớp vật liệu thoát ra. Các lớp được tách có thể trải qua quá trình bóc tách liên tiếp để có thể tạo ra được mẫu có một hay một vài đơn lớp, sau đó, chúng được lắng đọng trên chất nền. Cách này giúp tạo ra các tấm nano đơn lớp chất lượng cao nhưng với sản lượng thấp. Báo cáo đầu tiên về việc tách lớp cơ học TMDC từ vật liệu khối được công bố vào năm 2005 bởi Novoselov và cộng sự liên quan đến việc phân lập các đơn lớp của MoS_2 và NbSe_2 [17].

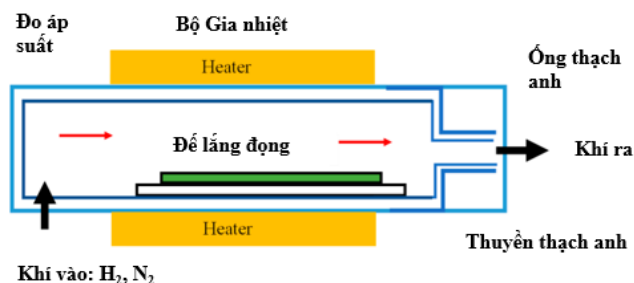
Trong khi đó, tách lớp dạng lỏng là một phương pháp dựa trên dung dịch cho sản lượng lớn hơn. Tách lớp dạng lỏng có thể được chia nhỏ thành hai loại chính. Ở loại một, mẫu chung được phân tán vào dung môi hoặc chất hoạt động bề mặt thích hợp, sau đó được tách thông qua quá trình siêu âm (sonication process). Loại thứ hai là một quy trình hai bước với quá trình tách lớp xen kẽ trong dung môi [18, 19]. Phương pháp này đòi hỏi phải chèn các kim loại kiềm vào vật liệu dạng khối với các hợp chất như LiBH_4 , n-butyl lithium hoặc các hợp chất organolithium trong dung môi trong 7 – 14 ngày ở nhiệt độ phòng hoặc ở 100°C trong 3 - 4 ngày (hình 2).



Hình 2. Quá trình tách lớp dạng lỏng các lớp MoS_2 từ vật liệu khối sử dụng lớp chèn Lithium [18].

b. Lắng đọng hơi hóa học

Lắng đọng hơi hóa học (chemical vapour deposition - CVD) là một phương pháp liên quan đến sự phân hủy hoặc phản ứng hóa học của các tiền chất dạng khí bằng nhiệt. Sản phẩm được tạo ra trên chất nền hoặc không có chất nền. CVD được sử dụng rộng rãi trong thập kỷ qua như một cách tiếp cận bottom-up để tổng hợp các vật liệu 2D khác nhau [7, 20-25]. Trong quá trình tổng hợp, khí trơ (ví dụ, Ar) và khí H_2 được đưa vào, giúp loại bỏ quá trình oxy hóa vật liệu, đồng thời giảm sự hình thành các tạp chất [7, 21, 25]. Hình 3 minh họa sơ đồ của một quá trình CVD.



Hình 3. Sơ đồ minh họa quá trình CVD.

Một phương pháp tương tự đó là vận chuyển hơi hóa học (chemical vapour transport - CVT), phương pháp này thường được sử dụng để tổng hợp các TMDC nhóm IV-B hơn là các phương pháp lắng đọng đơn thuần (CVD) [26-28]. Tuy nhiên, CVT cần sử dụng các halogen như I_2 làm khí vận chuyển và được sử dụng cho các đơn tinh thể dạng khối. Ngoài ra, quá trình tổng hợp

bằng CVT mất nhiều ngày để thí nghiệm được hoàn thành. Các vật liệu tổng hợp sau đó được tách lớp thành các tấm một hoặc vài lớp [27]. CVT cũng được sử dụng để tổng hợp trichalcogenides kim loại chuyển tiếp (MX_3) sau đó bị nhiệt phân để tạo ra MX_2 [28]. Wen và cộng sự đã tổng hợp các bông nano (nanoflakes) ZrS_2 bằng cách phản ứng tỷ lệ hợp thức giữa nguyên tố lưu huỳnh S và $ZrCl_4$, trong đó S được thêm vào tới dư do nó dễ bay hơi ở nhiệt độ cao. ZrS_3 được hình thành và sau đó bị phân hủy thành ZrS_2 khi đun nóng thêm. Nhiệt độ tối ưu được quan sát ở 800 °C và không thấy có sự xuất hiện của tạp chất [25].

c. Phương pháp tổng hợp hóa ướt

Phương pháp tổng hợp hóa ướt liên quan đến việc sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc polyme trong quá trình tổng hợp. Phương pháp này được cho là chế tạo vật liệu nano dễ dàng hơn ở nhiệt độ thấp như 130 °C và kiểm soát tốt hơn các thông số động học, ngược lại với CVD đòi hỏi nhiệt độ cao ít nhất 400 °C và có thể chạy trong vài giờ trước khi phản ứng xảy ra để hoàn thành [29]. Phương pháp tổng hợp hóa ướt có ba biến thể chính bao gồm kỹ thuật tổng hợp dạng keo, thủy nhiệt, và sol gel.

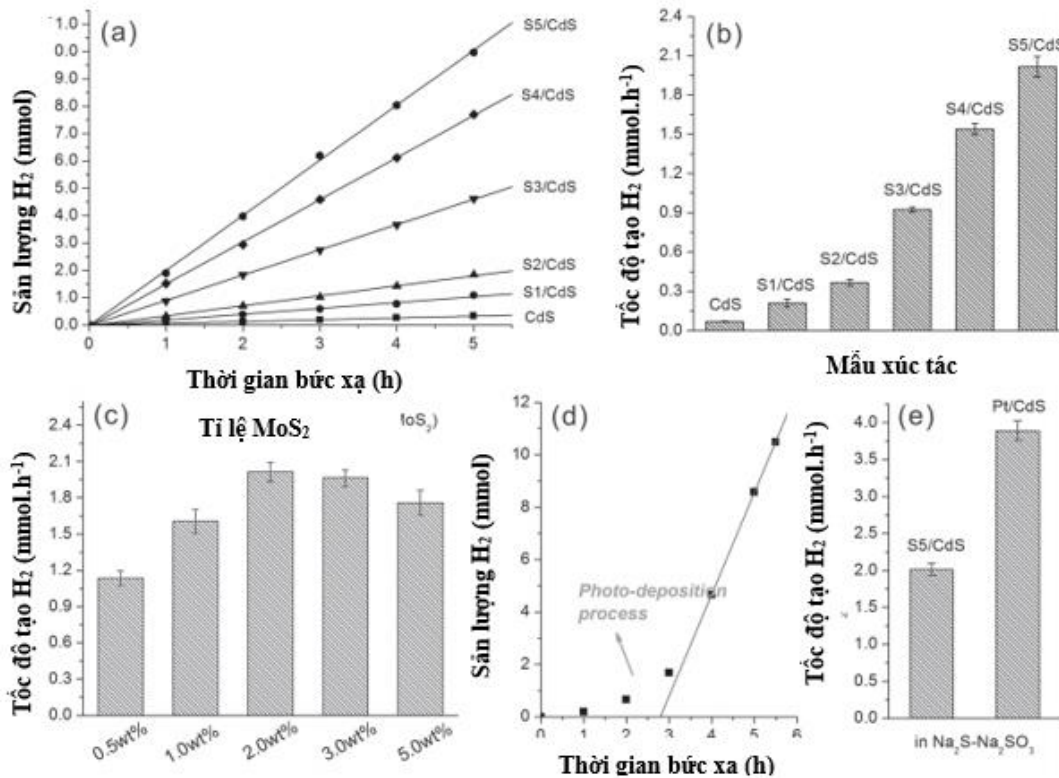
Tổng hợp dạng keo có những ưu điểm như dễ dàng định hướng và giữ đúng độ tinh thể, tính phân tán đơn sắc và kiểm soát các cạnh của TMDC [13, 30, 31]. Phương pháp này đã được sử dụng rộng rãi để chế tạo chấm lượng tử, hạt nano kim loại và nhiều vật liệu nano khác nhau. Khi được áp dụng để tổng hợp TMDC, các biến số phản ứng bao gồm thời gian phản ứng, nhiệt độ, đặc tính của tiền chất kim loại, tiền chất chalcogen và loại phối tử được sử dụng trở nên rất quan trọng trong xác định hình dạng và kích thước của vật liệu nano được tạo thành [29]. Kỹ thuật tổng hợp này có thể được chia nhỏ thành hai dạng là kỹ thuật bơm luồng và tổng hợp một bước (one-pot synthesis) [29, 32]. Việc sử dụng các phối tử trong quá trình tổng hợp giúp kiểm soát hình thái các tinh thể nano/micro bán dẫn bằng cách phối hợp với bề mặt của các hạt nano đang phát triển [32]. Phương pháp tổng hợp này khá phổ biến vì tính đơn giản của nó, tạo ra nhiều hình thái khác nhau như hình thái dạng chiếc lược (comb-like), dạng đĩa (disk-like), dạng đuôi gai (dendrite-like), dạng bông tuyết (snowflake-like), dạng hình que (rod-like), dạng hoa (flower-like) và dạng lông nhím (urchin-like).

Phương pháp thủy nhiệt cũng là một phương pháp tổng hợp linh hoạt và hiệu quả để tạo ra các vật liệu oxit nano với các dạng hình thái khác nhau. Quá trình này đòi hỏi các chất phản ứng được hòa tan trong dung môi, sau đó được đưa vào nồi hấp. Tính linh hoạt của phương pháp thủy nhiệt giúp dễ dàng điều chỉnh các thông số phản ứng để tạo ra vật liệu nano với các đặc tính và chất lượng mong muốn. Phương pháp này rất thích hợp để sản xuất các sản phẩm có các mảng hình dạng khác nhau.

Phương pháp sol-gel là một phương pháp phổ biến để chế tạo các chất xúc tác oxit kim loại như oxit của Ti và Si. Nhiều loại vật liệu bao gồm cấu trúc nano, hạt vật liệu nano, thủy tinh, gốm sứ và nanocomposit thường được chế tạo bằng phương pháp này. Quá trình sol-gel thường diễn ra trong ba bước: thủy phân, ngưng tụ và làm khô. Sol-gel có thể được chia thành hai loại: phương pháp sol-gel trong nước và phương pháp sol-gel trong dung môi hữu cơ khác [33]. Đây là phương pháp rất thích hợp để sản xuất các TMDC nhóm VI-B và nano composite của chúng [34-36] với một số ưu điểm như nhiệt độ tổng hợp thấp, độ tái lập cao, hiệu quả về chi phí và sản phẩm có độ tinh khiết cao, độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn [37].

2.2. Khả năng xúc tác của vật liệu TMDC trong phản ứng tách nước

Các vật liệu TMDC đã nhận được rất nhiều sự chú ý vì các đặc tính của chúng như độ rộng vùng cấm phù hợp với năng lượng ánh sáng mặt trời, mức độ kết tinh cao và nhiều đặc tính tuyệt vời khác trong việc sử dụng chúng để sản xuất khí hydro [7, 14, 61-64]. Rất nhiều vật liệu TMDC đã được chứng minh là chất xúc tác quang tốt để tách nước, bao gồm $MoSe_2$, MoS_2 , WS_2 , NiS , $NiSe$, WSe_2 , SnS_2 và ReS_2 [38-40]. Một số chất bán dẫn khác như HfS_2 , ZrS_2 , $TcSe_2$ và TaS_2 cũng đang được dự đoán là chất xúc tác quang khá tốt [2, 9].



Hình 4. (a, b) Hoạt tính xúc tác trong phản ứng tách H₂ của các mẫu khác nhau, trong đó, lượng chất xúc tác là 2,0% (về trọng lượng); (c) Tải lượng SL-MoS₂ được tối ưu hóa trên CdS; (d) Hoạt động sản xuất H₂ quang xúc tác của CdS với 0,65% Pt; (e) So sánh hoạt tính của SL-MoS₂/CdS với Pt/CdS [41].

Bên cạnh vật liệu xúc tác quang TMDC đơn thuần, vật liệu xúc tác quang TMDC tổ hợp cũng được sử dụng để cải thiện các quá trình quang xúc tác. Thực tế, TMDC có thể được tích hợp với các chất xúc tác quang khác như TiO₂, ZnO, CdS, CuS, g-C₃N₄,... để tăng cường hoạt tính xúc tác của chúng. Chất xúc tác quang tổ hợp TMDC cần phải có một tiếp xúc tốt giữa TMDC và chất đồng xúc tác để đẩy nhanh quá trình truyền điện tử trong bề mặt phân cách. Do đó, việc thiết kế cấu trúc giữa chất xúc tác quang TMDC và chất đồng xúc tác nói trên đóng một vai trò quan trọng để nâng cao hiệu suất quang xúc tác [9, 10]. Có nhiều nghiên cứu về việc sử dụng MoS₂ với chất đồng xúc tác làm tăng cường đáng kể hoạt động của chất xúc tác quang. CdS là một chất xúc tác quang phổ biến, nhưng nó có nhược điểm là dễ bị ăn mòn quang và độc tính lớn của Cd đối với môi trường. Ma và cộng sự [41] đã chế tạo chất xúc tác lai CdS-MoS₂ bằng cách xử lý siêu âm. Sự hiện diện của MoS₂ đã thúc đẩy đáng kể hiệu suất tách nước, gấp hơn hai lần so với khi chỉ sử dụng CdS. Tuy nhiên, do mặt phân cách giữa MoS₂ và CdS yếu, MoS₂ dễ tách khỏi CdS nên hoạt tính của chúng bị giảm khoảng 35% sau bốn chu kỳ hoạt động. Chang và cộng sự [42] đã chứng minh rằng vật liệu TMDC tích hợp với chất bảo vệ đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác (hình 4). Trong nghiên cứu của họ về phản ứng tách nước sử dụng MoS₂ được lắng đọng trên CdS với sự có mặt của NaS-Na₂SO₃ và axit lactic làm chất bảo vệ. Lượng hydro sinh ra trong trường hợp sử dụng axit lactic cao hơn so với NaS-Na₂SO₃, tuy nhiên, độ ổn định của chất xúc tác thì tốt hơn trong Na₂S-Na₂SO₃ so với axit lactic. Bên cạnh đó, việc sử dụng một hoặc một vài đơn lớp MoS₂ (<7 lớp) sẽ tạo ra lượng hydro tối đa so với số lớp MoS₂ nhiều hơn (7–122 lớp). Sản lượng khí hydro tạo ra là lớn nhất khi sử dụng đơn lớp MoS₂ lần lượt là 0,00259 mmol h⁻¹ và 0,00201 mmol h⁻¹ và điều này phụ thuộc vào 3 yếu tố sau: (i) đơn lớp MoS₂ có mức thấp nhất của vùng dẫn (conduction band minimum) âm hơn thế khử H⁺/H₂, (ii)

các vị trí cạnh (edge sites) rất quan trọng đối với việc sản xuất hydro và đơn lớp có rất nhiều vị trí hoạt động được lộ ra (exposed active sites) được sinh ra do nguyên tử (S) không bão hòa không liên kết với các lớp khác (như trong vật liệu khối) và (iii) tốc độ tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống của MoS₂ ở dạng đơn lớp thì chậm hơn so với dạng khối (do tiếp xúc tốt hơn giữa đơn lớp MoS₂ và CdS).

Nhiều nghiên cứu cũng đã chỉ ra việc cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ khi kết hợp TMDC. Li và cộng sự [43] đã tổng hợp vật liệu lai MoS₂/TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt và nhận thấy hiệu suất tách nước của MoS₂/TiO₂ cao hơn TiO₂ và MoS₂ lần lượt là 2,19 và 3,15 lần. Hiệu suất quan sát được vẫn duy trì ổn định sau 4 chu kỳ sử dụng, được cho là kết quả của sự tương tác chặt chẽ giữa chất đồng xúc tác và chất quang xúc tác. Gần đây, Zhang và cộng sự đã [44] chế tạo titania anatase trung tính với tính chất quang dẫn và xúc tác quang cao so với TiO₂ tinh thể nano P25 bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu TMDC tổ hợp TiO₂-MoS₂ cho thấy hoạt tính quang xúc tác cao hơn đối với quá trình tách nước so với TiO₂ và MoS₂ riêng lẻ. Tinh thể xốp của hỗn hợp TiO₂-MoS₂ tạo ra tốc độ giải phóng H₂ là 0,55 mmolh⁻¹, cao hơn 4 lần so với hỗn hợp MoS₂-TiO₂ (P25). Điều này cho thấy vật liệu TMDC tổ hợp có tiềm năng có thể thay thế các kim loại quý như Pt và Pd. Chỉ với tải lượng MoS₂ 1% đã có thể dẫn đến sự giải phóng H₂ cao hơn 200 lần so với TiO₂, mặc dù còn chưa có sự thống nhất trong các kết quả về tải lượng tối đa của MoS₂ [45].

Feng và cộng sự [46] đã chế tạo tổ hợp nano bốn thành phần Mn-Cds-MoS₂-TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt và thí nghiệm trên tổ hợp nano này cho thấy sản lượng H₂ vượt trội lên tới mức 408,27 mmolh⁻¹, tương ứng gấp 30,08 lần so với TiO₂, 5,18 lần TiO₂-MoS₂ và 2,52 lần cho CdS-Mn-TiO₂. Hiệu suất quang xúc tác được cải thiện đáng kể, chủ yếu là do hiệu ứng tổng hợp của CdS-Mn, MoS₂ và TiO₂, tạo thành hệ thống sơ đồ Z trong điện cực CdS-Mn/MoS₂/TiO₂, không chỉ tăng tốc hiệu quả quá trình truyền điện tích qua giao diện mà còn bảo toàn khả năng oxy hóa khử mạnh của các điện tử và lỗ trống được sinh ra. Đây là một trong những kết quả cao nhất được báo cáo cho đến nay đối với chất xúc tác phân tách nước quang xúc tác.

MoS₂ cũng đã được sử dụng để cải thiện tính chất quang xúc tác của ZnO. Yuan và cộng sự [47] đã lắng đọng MoS₂ trên ZnO bằng thủy nhiệt qua đó, làm tăng tốc độ giải phóng H₂ của nó lên 14,8 lần so với ZnO. Sự tăng cường hoạt tính xúc tác này được giải thích là do khả năng ngăn chặn quá trình tái hợp của các cặp lỗ trống - điện tử trên ZnO. Nghiên cứu tương tự gần đây đã được thực hiện bởi Chang và cộng sự [48], trong đó họ xây dựng các dị cấu trúc p-n MoS₂-ZnO với diện tích bề mặt lớn bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu tổ hợp này mang lại hoạt tính xúc tác cao nhất lên tới 145,6 μmolh⁻¹, sau đó, hiệu suất giảm khi tăng thêm lượng MoS₂.

Bảng 1. Hiệu quả tách hydro của một số vật liệu TMDC.

Chất xúc tác	Phương pháp chế tạo	Hoạt tính	Tài liệu tham khảo
CdS/MoS ₂	Thủy nhiệt kết hợp siêu âm	1,75 mmol/h	[41]
MoS ₂ /CdS	Tách lớp bằng siêu âm	2,59 mmol/h	[42]
MoS ₂ /TiO ₂ nanobelt	Thủy nhiệt	75 mmol/h	[43]
MoS ₂ /TiO ₂	Tách lớp	0,55 mmol/h	[44]
MoS ₂	Thủy nhiệt	22,11 mmol/h	[45]
MoS ₂ /TiO ₂	Thủy nhiệt	391,11 mmol/h	[45]
ZnS/CdS-Mn/MoS ₂ /TiO ₂	Thủy nhiệt	408,27 mmol/h	[46]
MoS ₂ -ZnO	Thủy nhiệt	768 mmol/h	[47]
MoS ₂ /ZnO	Thủy nhiệt và hoá ướt	145,6 mmol/h	[48]
Bi ₂ O ₃ /MoS ₂	Thủy nhiệt	10 mmol/h	[49]
p-MoS ₂ /n-CeO ₂	Thủy nhiệt	508,44 μmol/h	[50]

Oxit bismut cũng là một chất bán dẫn tốt được ứng dụng trong các quá trình quang xúc tác. Khalid và cộng sự [49] đã xây dựng tổ hợp nano của Bi₂O₃-MoS₂ bằng phương pháp thủy nhiệt

Tổng quan

với thành phần thay đổi từ 0 – 15% (về trọng lượng) của MoS₂. Hiệu suất HER cao nhất thu được với tỉ lệ của MoS₂ là 11% (10 μmolh⁻¹), cao hơn gấp mười lần so với Bi₂O₃ và MoS₂ riêng rẽ. Sự tăng cường này là do khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng nhìn thấy của vật liệu TMDC tổ hợp và sự tái kết hợp chậm của các điện tử và lỗ trống dẫn đến sự tăng hiệu suất tách nước.

Việc sử dụng vật liệu TMDC MoS₂ tổ hợp với CeO₂ làm quang xúc tác cho quá trình tách nước được Swain và cộng sự [50] nghiên cứu chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Sản lượng tốt nhất là khi 2% (về trọng lượng) của MoS₂ được lắng đọng trên CeO₂ để tạo thành tiếp giáp p-n với hiệu suất 508,44 μmolh⁻¹, cao hơn nhiều (57 lần) so với CeO₂. Ngoài ra, kết quả còn cho thấy vật liệu xúc tác tổ hợp vẫn hoạt động ổn định sau 3 chu kỳ. Bảng 1 tổng hợp hiệu quả tách nước của một số vật liệu TMDC hiện nay.

3. Vật liệu xúc tác kim loại chuyển tiếp phosphides TMP

3.1. Phương pháp chế tạo vật liệu TMP

Gần đây, khi khoa học tổng hợp và công nghệ nano phát triển, nhiều phương pháp tổng hợp tiên tiến được áp dụng để chế tạo vật liệu kim loại chuyển tiếp phosphides TMP từ phot-pho hữu cơ và hypophosphite [51]. Các phương pháp tổng hợp TMP có cấu trúc nano được phân loại dựa trên các nguồn phot-pho được sử dụng. Quy trình chế tạo TMP liên quan đến các nguồn phot-pho và phot-pho hữu cơ thường cho các phản ứng pha dung dịch trong khi các nguồn phot-pho vô cơ thường được sử dụng trong các phản ứng pha khí - rắn.

a. Từ nguồn phot-pho hữu cơ

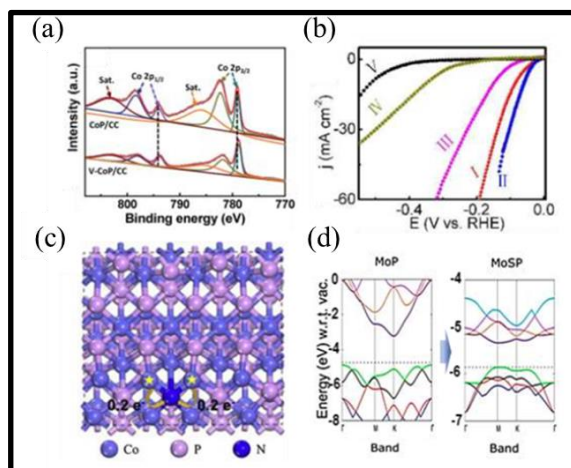
Phot-pho hữu cơ được sử dụng rộng rãi làm nguồn phot-pho để tổng hợp TMP có cấu trúc nano [52]. Các dung dịch hữu cơ có điểm sôi cao (ví dụ, oleylamine và octadecene) được sử dụng để cho phép nhiệt độ phản ứng tăng lên khoảng 300 °C, trong đó liên kết cộng hóa trị C-P có thể bị bẻ gãy và quá trình phot-pho hóa tiền chất kim loại diễn ra để tạo ra TMP. Nhờ lợi thế của hiệu ứng liên kết phối trí mạnh mẽ của nguyên tử P trong phân tử phot-pho hữu cơ, nhiều loại phot-pho kim loại chuyển tiếp 3d, 4d, 5d đã được tổng hợp [53]. Các hạt nano FeP [54], CoP [55] và Ni₂P [56] được kết tinh tốt và có kích thước đồng nhất đã được chuẩn bị cho thấy tiềm năng lớn cho quá trình điện phân. Hình thái, kích thước và cấu trúc pha của các phot-pho kim loại được tạo ra từ nguồn phot-pho hữu cơ này có thể được điều chỉnh bởi các thông số phản ứng, bao gồm nhiệt độ, loại dung môi được chọn hoặc tỷ lệ mol của kim loại với phot-pho [57, 58]. Tuy nhiên, để đảm bảo tránh được phot-pho dễ cháy ở nhiệt độ phản ứng cao, các phản ứng cần phải thực hiện trong điều kiện loại bỏ oxy.

Một quy trình khác để tổng hợp TMP/carbon là phương pháp khung hữu cơ kim loại (metal organic framework - MOF) dựa trên các phối tử hữu cơ chứa phot-pho. Phương pháp này có ưu thế tạo ra các tâm kim loại phân tán đồng đều và cấu trúc nano carbon [59]. MOF thể hiện khả năng tương thích tốt của các tâm kim loại khác nhau để cung cấp cấu trúc lưỡng kim hoặc đa kim đồng nhất thông qua các liên kết phối trí ở cấp độ nguyên tử. Khi các phối tử hữu cơ chứa phot-pho và kim loại chuyển tiếp được lựa chọn một cách khéo léo, các TMP có cấu trúc nano lai với carbon pha tạp dị nguyên tử có thể được tổng hợp với diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp và thành phần hóa học mong muốn cũng như độ dẫn điện vượt trội bằng một quy trình nhiệt phân một bước đơn giản [60]. Bên cạnh đó, quá trình nhiệt phân chất lỏng chứa ion P và các tiền chất kim loại cũng được chứng minh để tổng hợp các TMP. Với việc sử dụng chất lỏng ion [BMIM].PF₆ làm nguồn phot-pho, hỗn hợp TMP và carbon pha tạp dị nguyên tử cũng có thể được tạo ra thông qua xử lý nhiệt một bước [61].

b. Từ nguồn phot-pho vô cơ

Mặc dù các TMP và các TMP/carbon lai tổng hợp từ nguồn phot-pho hữu cơ có thể điều chỉnh được kích thước nhưng khó có thể kiểm soát cấu trúc hình học của chúng. Nguồn phot-pho vô cơ như hypophosphite có thể phân hủy tạo ra PH₃ ở nhiệt độ trên 250 °C, sau đó, PH₃ có thể

phản ứng trực tiếp với tiền chất kim loại (ví dụ, oxit, hydroxit, v.v.) để tạo ra TMP (trong một quy trình tương tự như quy trình lắng đọng hơi hoá học) [62]. Cần lưu ý rằng cách tiếp cận dựa trên hypophosphite này có thể giữ lại hình thái và kích thước của tiền chất kim loại ở mức độ tối đa. Sự kết hợp của tổng hợp thủy nhiệt với xử lý sau bằng phốt-pho vô cơ giúp cho quá trình tổng hợp các phốt-pho kim loại cấu trúc nano được dễ dàng hơn. Ví dụ, có thể dùng phương pháp này để chuẩn bị các mảng dây nano FeP [63], CoP/CNT nanohybrid [54] và các hạt WP_2 [64]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước cũng chỉ ra rằng phương pháp này sinh ra khí độc PH_3 không phản ứng hết, cần được thu hồi và xử lý một cách hợp lý.



Hình 5. (a) Phổ XPS của CoP/CC và V-CoP/CC trong Co 2p [69]. (b) Các đường cong đo điện thế quét tuyến tính (LSV) của Mn-Co-P/Ti (I), Pt/C trên lưới Ti (II), CoP/Ti (III), tiền chất hydroxit /Ti (IV) và lưới Ti trần (V) [70]. (c) Hình minh họa sự chuyển electron từ nguyên tử Co sang N trên CoP (210) pha tạp N [71]. (d) Biểu đồ vùng năng lượng của MoP và MoP pha tạp S [72].

Ngoài quá trình tổng hợp thủy nhiệt, quá trình lắng đọng điện hóa cũng đã chứng minh được tính hiệu quả trong tổng hợp các phốt-pho kim loại từ phốt-pho vô cơ. Ví dụ, các thanh nano CoP dạng lưới được phát triển trên lớp bột xốp Ni được điều chế bằng phương pháp lắng đọng điện hóa sử dụng nguyên liệu $CoCl_2$ và NaH_2PO_2 ở nhiệt độ phòng [65]. Không sử dụng quy trình tiêu tốn năng lượng và phức tạp cũng như các nguồn phốt-pho độc hại, quá trình lắng đọng điện hóa này với bột xốp Ni làm điện cực làm việc đã làm tăng hiệu quả khử Co^{2+} và $H_2PO_2^-$, do đó tạo ra CoP kết tinh tốt trong khí N_2 . Phương pháp lắng đọng điện hóa này cũng đã được dùng để chế tạo thành công các màng CoP lắng đọng trên nền Cu [66]. Ngoài ra, phốt-pho nguyên chất và phốt-phát cũng được sử dụng để chế tạo TMP [67, 68]. Lưu ý rằng các TMP được điều chế bằng phương pháp này trải qua quá trình ủ lâu dài ở nhiệt độ cao nên dễ bị thiêu kết và kết tụ. Bên cạnh đó, phương pháp này sẽ tạo ra phốt-pho trắng và phosphine siêu độc, vì vậy, cần phải có thiết bị phản ứng kín khí và vận hành một cách nghiêm ngặt.

3.2. Khả năng xúc tác của vật liệu TMP trong phản ứng tách nước

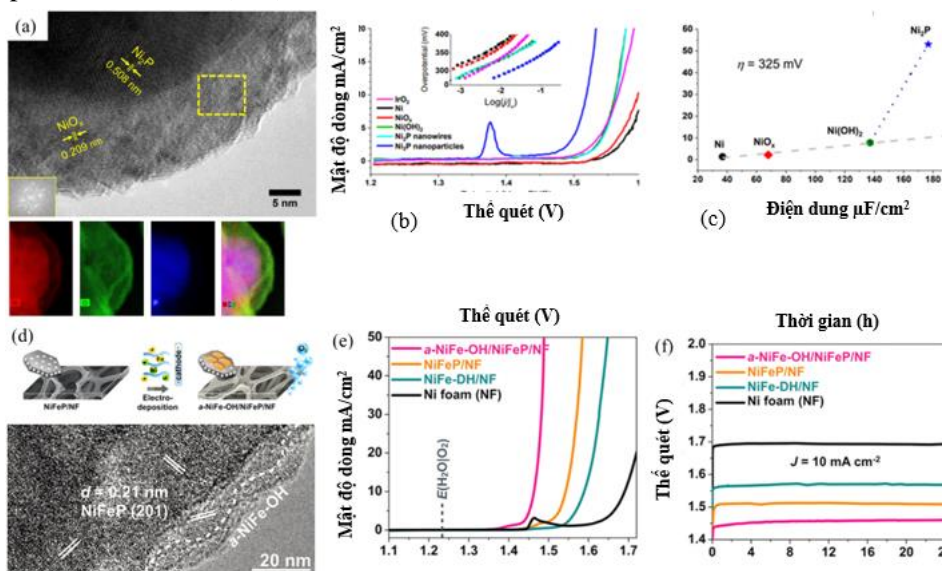
a. Ứng dụng làm vật liệu cho phản ứng HER

Một số vật liệu TMP, chẳng hạn như MoP, Ni_2P và CoP, đã nhận được sự quan tâm đáng kể trong vai trò là những lựa chọn thay thế cho các chất xúc tác dựa trên kim loại quý do độ dẫn điện cao của chúng trong các phản ứng xúc tác quang điện hóa. Nhiều nghiên cứu tập trung kiểm soát thành phần, hình thái và các vật liệu tích hợp đã được thực hiện và đánh giá để tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu TMPs hơn nữa.

Phần lớn các nghiên cứu để cải tiến chất xúc tác dựa trên TMPs được tập trung vào việc điều chỉnh thành phần của chất xúc tác bằng cách pha tạp với các nguyên tố kim loại, chẳng hạn như vanadium, đồng, mangan, niken [73],... Pha tạp thường để điều chỉnh sự tương tác điện tử của

Tổng quan

các nguyên tử ở vị trí hoạt động nhằm cải thiện động lực học phản ứng của chúng. Xiao và cộng sự đã báo cáo kết quả nghiên cứu vật liệu phốt phát cobalt pha tạp vanadium (V-CoP) như là chất xúc tác điện HER mạnh [69]. Cũng trong nghiên cứu này, vật liệu V-CoP trên nền carbon (V-CoP/CC) yêu cầu mức quá thế là 123 mV để tạo ra mật độ dòng điện 10 mA cm^{-2} , nhỏ hơn đáng kể so với vật liệu CoP/CC [74]. Hiệu ứng này được giải thích bởi sự tương tác mạnh mẽ giữa V và Co trong V-CoP sau khi kết hợp V vào CoP, ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của CoP. Trong phổ quang điện tử tia X (XPS), người ta có thể quan sát thấy sự dịch chuyển đỉnh của Co và P trong V-CoP sang vùng năng lượng liên kết thấp hơn, so với đỉnh của Co và P trong CoP. Điều này cho thấy sự gia tăng mật độ điện tử đối với CoP sau khi kết hợp V vào CoP (hình 5(a)), làm tăng cường khả năng truyền điện tích và đẩy nhanh động học so với CoP. Liu và cộng sự cũng chứng minh hiệu suất HER của chất xúc tác CoP pha tạp Mn dưới các chất điện ly trung tính và chứng minh ảnh hưởng của việc pha tạp lên hoạt tính của HER [98]. So với CoP, hoạt tính HER của Mn-CoP được cải thiện nhiều hơn, như trong hình 5(b). Theo tính toán của tác giả, mạng tinh thể CoP có 8,3% tỷ lệ tối ưu để thay thế các nguyên tử Co bằng Mn trên CoP (101). Hơn nữa, ΔG_H của nguyên tử Mn trên Mn-CoP (101) thể hiện giá trị thấp hơn ($-0,11 \text{ eV}$) so với ΔG_H của nguyên tử Co trên CoP (101) ($-0,14 \text{ eV}$). Do đó, về mặt năng lượng các nguyên tử H được ưu tiên hấp phụ trên Mn-CoP (101).



Hình 6. (a) Ảnh HRTEM, FFT và EDS của các hạt nano Ni_2P sau khi tiền xử lý điện hóa ở 1,5 V so với RHE trong một giờ [75]. (b) Đường cong phân cực LSV của vật liệu nano Ni_2P , Ni NP, NiO NP, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ và IrO_2 trong KOH 1M. Hình chèn vào là biểu đồ Tafel của hoạt tính OER. (c) Mối tương quan của hoạt động điện xúc tác, cụ thể là mật độ dòng điện ở thế quá mức là 325 mV, với điện dung điện hóa của các vật liệu niken khác nhau [76]. (d) Sơ đồ tổng hợp và ảnh HRTEM của chất xúc tác điện phân lớp a-NiFe-OH/NiFeP/NF cho quá trình oxy hóa nước. (e) Đường cong phân cực LSV được hiệu chỉnh IR cho NiFe-OH/NiFeP/NF, NiFeP/NF, NiFe-OH/NF và NF trong 1 M KOH. (f) Thử nghiệm độ ổn định điện thế theo thời gian ở mật độ dòng điện 10 mA/cm^2 [77].

Gần đây, không chỉ các nguyên tử kim loại mà cả các nguyên tử phi kim, chẳng hạn như nito (N) và lưu huỳnh (S), cũng được sử dụng làm chất pha tạp để cải thiện các hoạt tính HER. Men và cộng sự đã tổng hợp CoP pha tạp N thông qua xử lý nhiệt của $\text{Co}(\text{OH})\text{F}/\text{CC}$ được điều chế bằng thủy nhiệt với amoni bicarbonat (nguồn N) và natri hypophosphite (nguồn P) [71]. So với CoP, thì N-CoP/CC thể hiện hoạt tính HER tốt hơn khi nó cần một mức quá thế là 74 mV để đạt được mật độ dòng điện 10 mA cm^{-2} , trong khi mức quá thế của CoP thì cao hơn khá nhiều (136

mV). Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do độ bền liên kết trên bề mặt xúc tác của N-CoP giảm xuống dẫn đến phản ứng tách nước thuận lợi hơn, tương ứng với giá trị ΔG_H đã giảm từ $-1,003$ eV đối với CoP (210) xuống -0.314 eV đối với N-CoP (210) sau khi pha tạp N của CoP. Hơn nữa, theo phân tích mật độ điện tích, mỗi nguyên tử trong số hai nguyên tử Co ở cầu Co-Co chuyển 0,2 electron sang nguyên tử N liền kề do độ âm điện của N lớn hơn P (hình 5(c)). Sự giảm tương tác liên kết giữa Co và H trong N-CoP là phù hợp với kết quả dựa trên ΔG_H . Các chất xúc tác MoP pha tạp S cũng thể hiện sự tăng cường hoạt tính của HER tương tự [72, 73]. Theo Liang và cộng sự, MoP chứa 3,4% S cho thấy hoạt tính và động học HER tối ưu với thế quá mức và độ dốc Tafel lần lượt là 142 mV tại 10 mA cm^{-2} và 98 mV dec^{-1} . Hiệu ứng pha tạp S đối với MoP có thể được giải thích bằng các kết quả tính toán như thể hiện trong hình 5(d). Theo đó, dải điện tử của MoP trở nên nhỏ hơn từ $\sim 2,18$ eV đến $\sim 0,62$ eV khi MoP được pha tạp với S, chỉ ra rằng sự pha tạp của các nguyên tử S có thể làm biến đổi vùng hóa trị và vùng dẫn, làm cho tính linh động của điện tử tăng cao. Hơn nữa, so sánh năng lượng tự do kích hoạt dự đoán rằng MoP pha tạp S có thể có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn MoP (ΔG_H của MoP, MoP pha tạp S 10% và 5% lần lượt là 17,5; 14,0 và 12,9 kcal mol⁻¹). Tóm lại, pha tạp các nguyên tố kim loại và phi kim có thể làm thay đổi trạng thái điện tử của chất xúc tác là một phương pháp hiệu quả để nâng cao hoạt tính của chất xúc tác.

b. Ứng dụng làm vật liệu cho phản ứng OER

Trong những năm gần đây, vật liệu dị thể của TMP với các loại vật liệu khác được chú trọng nghiên cứu nhiều hơn cho các ứng dụng về xúc tác OER. Stern và cộng sự đã chứng minh rằng bên cạnh hoạt tính xúc tác cho phản ứng HER Ni₂P cũng có hoạt tính xúc tác cao đối với OER trong KOH 1 M trên điện cực carbon thủy tinh ($\eta_{10}/\text{GCE} = 290$ mV) (hình 6(a-c)) [75, 76]. Kết quả cho thấy thành phần bề mặt của các NP Ni₂P đã thay đổi đáng kể để tạo thành các loại niken/hydroxit đa tinh thể và hình thành cấu trúc vỏ lõi Ni₂P@NiO_x. Hoạt tính cao hơn của cấu trúc dị thể khi so với các oxit/hydroxit khác của Ni là do lõi Ni₂P đóng vai trò như chất hỗ trợ dẫn điện trong việc cung cấp đường dẫn điện tử hiệu quả đến lớp vỏ NiO_x. Như trong hình 6(d), Liang và cộng sự đã chứng minh sự hình thành cấu trúc dị thể NiFe-OH/NiFeP/Ni được chế tạo bằng phương pháp mạ điện [77]. Sự hình thành của niken hydroxit được thực hiện dưới điện thế catốt, thay vì chuyển pha tại chỗ dưới điện thế anốt, dẫn đến tính ổn định được nâng cao hơn nhiều. Các đường cong phân cực hiệu chỉnh iR chứng tỏ hoạt tính OER đáng kể của chất xúc tác ($\eta_{10}/\text{foam} = 270$ mV) trong 1 M KOH (hình 6(e)). Độ ổn định điện thế của nó được duy trì trong 24 giờ như thể hiện trong hình 6(f), và vẫn giữ nguyên cấu trúc ban đầu của nó mà không có những thay đổi hình thái đáng kể (trong phân tích SEM) sau khi thử nghiệm OER. Bảng 2 liệt kê hiệu quả tách nước của một số vật liệu TMP thông qua mức quá thế tại mật độ dòng 10 mA/cm² (Vật liệu có mức quá thế càng thấp thì càng tốt hơn).

Bảng 2. Mức quá thế tại mật độ dòng 10 mA/cm² của một số vật liệu TMP.

Chất xúc tác	Phương pháp chế tạo	Mức quá thế (tại 10 mA/cm ²)	Tài liệu tham khảo
V-CoP	Thủy nhiệt kết hợp phốt-pho hoá	47 mV	[70]
N-CoP	Nung trong NaH ₂ PO ₂	74 mV	[72]
S-MoP	Điện hoá và lắng đọng hơi hoá học	86 mV	[73]
Cu-CoP	Thủy nhiệt kết hợp phốt-pho hoá	44 mV	[74]
MoP/MoS ₂	Thủy nhiệt kết hợp phốt-pho hoá	54 mV	[75]
Fe-O-P	Thủy nhiệt kết hợp phốt-pho hoá	96 mV	[77]

6. KẾT LUẬN

Bài báo đã tổng hợp có chọn lọc một số tiến bộ trong nghiên cứu các hợp chất của kim loại chuyển tiếp dạng dichalcogenides (TMDC) và dạng phosphides (TMP) làm chất xúc tác hoạt tính

cao trong phản ứng tách nước. TMDC có thể đóng vai trò như một chất phù hợp thúc đẩy sự tăng cường hoạt tính quang xúc tác của các oxit kim loại bán dẫn. Quá trình tạo ra hydro tăng lên khi tải lượng chất đồng xúc tác tăng lên cho đến khi nó đạt đến tải lượng tối ưu do mật độ các vị trí hoạt động tăng lên, sau đó, nó giảm xuống do hiệu ứng che phủ cản trở chất xúc tác quang (làm cản trở sự hấp thụ ánh sáng của chất xúc tác chính). Các nguyên tử P trong TMPs đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng HER bằng cách ảnh hưởng đến độ dẫn điện tử và khả năng phản ứng. Các vật liệu dựa trên TMDCs và TMPs có hiệu quả về chi phí và hiệu suất cao đã được công nhận là một giải pháp đầy hứa hẹn cho chế tạo hydro trong tương lai gần.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài mã số TDHYD0.04/22-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ahmad, I.; Arther, S.; Khan, R. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43, 6011–6039, (2018).
- [2]. Fadojutimi, P.O.; Gqoba, S.S.; Tetana, Z.N.; Moma, J. *Catalysts*, 12, 468, (2022).
- [3]. Fujishima, A.; Honda, K.; Kikuchi, S. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 108–113, (1969).
- [4]. Peng, W.; Li, Y.; Zhang, F.; Zhang, G.; Fan, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 4611–4626, (2017).
- [5]. Zhang, N.; Zhang, Y.; Pan, X.; Yang, M.-Q.; Xu, Y.-J. *J. Phys. Chem. C*, 116, 18023–18031, (2012).
- [6]. Du, J.; et al. *Ceram. Int.* 44, 3099–3106, (2018).
- [7]. Fu, L.; et al. *Adv. Mater.* 29, 1700439–1700446, (2017).
- [8]. Pihosh, Y. et al. *Sci. Rep.* 5, 11141, (2015).
- [9]. Su, T.; Shao, Q.; Qin, Z.; Guo, Z.; Wu, Z. *ACS Catal.* 8, 2253–2276, (2018).
- [10]. Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7787–7812, (2014).
- [11]. Sumesh, C.K.; Peter, S.C. *Dalton Trans.* 34, 12772–12802., (2019).
- [12]. Kumaravel, V. et al. *Catalysts*, 9, 276, (2019).
- [13]. Jeong, S. et al. *Chem. Mater.* 28, 1965–1974, (2016).
- [14]. Yan, C. et al. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1803305, (2018).
- [15]. Singh, A.K. et al. *Appl. Mater. Today*, 13, 242–270, (2018).
- [16]. Rahmanian, E.; Malekfar, R.; Pumera, M. *Chem. Eur. J.* 24, 18–31, (2018).
- [17]. Novoselov, K.S. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 10451–10453, (2005).
- [18]. Coleman, J.N.; et al. *Science*, 331, 568–571, (2011).
- [19]. Sherrell, P.C. et al. *ACS Omega*, 3, 8655–8662, (2018).
- [20]. O'Brien, M. et al. *Sci. Rep.* 6, 19476, (2016).
- [21]. Zhang, M.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 7051–7054, (2015).
- [22]. Liu, E.; et al. *Nat. Commun.* 6, 6991, (2015).
- [23]. Pawbake, A.S.; Pawar, M.S.; Jadkar, S.R.; Late, D.J. *Nanoscale*, 8, 3008–3018, (2016).
- [24]. Zhang, Z. et al. *Nanotechnology*, 30, 182002, (2019).
- [25]. Wen, Y.; Zhu, Y.; Zhang, S. *RSC Adv.* 5, 66082–66085, (2015).
- [26]. Muhammad, Z.; et al. *Nano Res.* 11, 4914–4922, (2018).
- [27]. You, J.; Hossain, D.; Luo, Z. *Nano Converg.* 5, 26–32, (2018).
- [28]. Tenne, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5124–5132, (2003).
- [29]. Tan, C.; Zhang, H. *Nat. Commun.* 6, 7873, (2015).
- [30]. Mansouri, A.; Semagina, N. *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 4408–4412, (2018).
- [31]. Razgoniaeva, N. et al. *Just Add Ligands.* *Chem. Mater.* 30, 1391–1398, (2018).
- [32]. Qiao, L.; Swihart, M.T. *Adv. Colloid Interface Sci.* 244, 199–266, (2017).
- [33]. Rajput, N. *Int. J. Adv. Eng. Technol.* 7, 1806–1811, (2015).
- [34]. Zheng, W. et al. *Adv. Funct. Mater.* 26, 6371–6379, (2016).
- [35]. Marco Vittorio, N.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 34392–34400, (2018).
- [36]. Guo, X.; Yin, P.; Wang, Z.; Yang, H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 85, 140–148, (2017).
- [37]. Thiagarajan, S.; Anandavelu, S.; Vikraman, D.; Books on Demand: Norderstedt, Germany, (2017).
- [38]. Rosman, N.N.; et al. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43, 18925–18945, (2018).
- [39]. Chen, Y.; Sun, H.; Peng, W. *Nanomaterials*, 7, 62, (2017).
- [40]. Lu, Q.; Yu, Y.; Ma, Q.; Chen, B.; Zhang, H. *Adv. Mater.* 28, 1917–1933, (2015).
- [41]. Ma, S.; Xie, J.; Wen, J.; He, K.; Li, X.; Liu, W.; Zhang, X. *Appl. Surf. Sci.* 391, 580–591, (2016).
- [42]. Chang, K. et al. *Adv. Energy Mater.* 10, 1402279, (2015).

- [43]. Li, H. et al. *Nanoscale*, 8, 6101–6109, (2016).
- [44]. Zhang, P.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Commun.* 51, 7187–7190, (2015).
- [45]. Dong, Z. et al. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 189, 032042, (2018).
- [46]. Feng, H.; Zhou, W.; Zhang, X.; Zhang, S.; Liu, B.; Zhen, D. *Adv. Compos. Lett.* 28, (2019).
- [47]. Yuan, Y.-J.; Wang, F.; Hu, B.; Lu, H.-W.; Yu, Z.-T.; Zou, Z.-G. *Dalton Trans.* 44, 10997, (2015).
- [48]. Chang, Y.C.; Lin, Y.W.; Lu, M.Y. *Mater. Chem. Phys.* 266, 124560, (2021).
- [49]. Khalid, N.R.; Israr, Z.; Tahir, M.B.; Iqbal, T.H. *Int. J. Hydrog. Energy*, 15, 8479–8489, (2020).
- [50]. Swain, G.; Sultana, S.; Naik, B.; Parida, K. *ACS Omega*, 2, 3745–3753, (2017).
- [51]. P. Yu et al. *Nano Energy*, 58, 244-276, (2019).
- [52]. M. Sun, H. Liu, J. Qu, J. Li. *Adv. Energy Mater.* 6, 1600087, (2016).
- [53]. J. F. Callejas et al. *Chem. Mater.* 28, 6017-6044, (2016).
- [54]. J. F. Callejas et al. *ACS Nano*, 8, 11101-11107, (2014).
- [55]. E. J. Popczun et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 5427-5430, (2014).
- [56]. E. J. Popczun et al. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 9267-9270, (2013).
- [57]. Weng, C.-C., Ren, J.-T., & Yuan, Z.-Y. *ChemSusChem.* (2020).
- [58]. G. Zhang, G. Wang, Y. Liu, H. Liu, J. Qu, J. Li. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 14686-14693, (2016).
- [59]. H. Tabassum et al. *Adv. Energy Mater.* 7, 1601671, (2017).
- [60]. X. Wang et al. *Nano Energy*, 62, 745-753, (2019).
- [61]. J. Xiao, Z. Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Q. Lv, F. Jing, K. Chi, S. Wang. *Nano Energy*, 51, 223, (2018).
- [62]. Q. Guan, W. Li. *J. Catal.* 271, 413-415, (2010).
- [63]. P. Jiang, Q. Liu, Y. Liang, J. Tian, A. M. Asiri, X. Sun. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 12855, (2014).
- [64]. Q. Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 6710-6714, (2014).
- [65]. Y. P. Zhu, Y. P. Liu, T. Z. Ren, Z. Y. Yuan. *Adv. Funct. Mater.* 25, 7337-7347, (2015).
- [66]. F. H. Saadi et al. *J. Phys. Chem. C*, 118, 29294-29300, (2014).
- [67]. J. Jiang, et al. *J. Mater. Chem. A*, 3, 499-503, (2015).
- [68]. M. Pi, T. Wu, D. Zhang, S. Chen, S. Wang. *Nanoscale*, 8, 19779-19786, (2016).
- [69]. X. Xiao et al. *Chem. Sci.* 9, 1970-1975, (2018).
- [70]. T. T. Liu et al. *ACS Catal.* 7, 98-102, (2017).
- [71]. Y. Men, P. Li, F. Yang, G. Cheng, S. Chen, W. Luo, *Appl. Catal. B Environ.* 253, 21-27, (2019).
- [72]. K. Liang, et al., *ACS Catal.* 9, 651-659, (2019).
- [73]. L. Wen et al. *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 3835-3842, (2018).
- [74]. A. Wu et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 25986-25995, (2019).
- [75]. L. Yu, H. Hu, H. Wu, X. Lou, *Adv. Mater.* 29, 1604563, (2017).
- [76]. L.-A. Stern, L. Feng, F. Song, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* 8, 2347-2351, (2015).
- [77]. H. Liang, et al. *ACS Energy Lett.* 2, 1035-1042, (2017).

ABSTRACT

Transition metal chalcogenides and phosphides: Synthesis and Photocatalytic properties

Currently, the interest in developing renewable and clean hydrogen energy sources is increasing in both quantity and quality. Hydrogen is considered a potential clean and safe fuel for the environment, which is considered to be a solution that will overcome the current dependence on petroleum-based ones. The generation of hydrogen through inexhaustible resources such as water and solar energy has been receiving more and more attention. Solar-powered water-splitting methods are considered a new approach to produce long-lasting, efficient hydrogen. Numerous studies are focusing on developing photocatalysts for the production of hydrogen from water. Most of the explored and used photocatalysts have high catalytic activity and good stability, low cost for electrochemical reactions in water splitting and fuel cells. In this report, we review selected recent advances for several photocatalysts using transition metal materials dichalcogenides and phosphides. This study will focus on analyzing related issues including fabrication methods and their applications in (photo)electrochemical water splitting.

Keywords: Catalytic materials; Water splitting; Transition metal materials.