Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 4, No.3
page 43-55 ,fall 2020

Photocatalytic Reduction of Carbon dioxide to Renewable Methane using Titanium dioxide modified with Bismuth and Copper

Mohsen Moradi[a], Afsanehsadat Larimi[b]*, Farhad Khorasheh[a], Reza Nematollahi[a]

a- Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
b-Department of chemical and process engineering, Niroo research institute, Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: The conversion of anthropogenesis CO_2 gas into value-add chemicals known as solar fuel technology attracted much consideration from the beginning of the 21st century owing to the potential of this technology in solving the climate change and energy shortage issues.
Research Approach: In the current study, Bismuth and copper modified TiO_2 were prepared using sol-gel and wet impregnation method in order to investigate as a catalyst for photocatalytic conversion of carbon dioxide into renewable methane.
Main Results: The results of X-ray diffraction analysis, Field emission scanning microscope images and Transmission electron microscope images demonstrated that titanium dioxide nanoparticles with 20 nm in size were synthesized that after the addition of bismuth, the size of particles became smaller. Also, using energy dispersive x-ray analysis and elemental mapping technique, it was determined that the bismuth and copper were uniformly inserted in the prepared nanoparticles. Diffuse reflectance spectroscopy showed that the bandgap became smaller in bismuth and copper-containing samples, which resulted in visible light absorption. In addition, photoluminescence spectroscopy showed an impressive decrease in the rate of electron-hole separation in the prepared nanocomposite. The result of CO_2 photoreduction experiments revealed that the incorporation of 3 wt% Bismuth and 1.5 wt% copper into the structure of TiO_2 would increase the amount of methane production to 7.6 times greater than bare TiO_2. This superior activity for methane generation could be related to the ability of bismuth compounds in adsorption and activation of carbon dioxide molecules and also the efficient separation of charge carriers given by copper. Additionally, the smaller particle size and increase in the surface area had also a positive effect on the CO_2 reduction enhancement.

key words

Photocatalytic reduction of Carbon dioxide

Titanium oxide modification

Renewable methane

Renewable methane

impregnation of copper

*To whom correspondence should be addressed:
alarimi@nri.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۹ ، صفحه ۵۵-۴۳

احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن به متان تجدیدپذیر توسط دی اکسیدتیتانیوم اصلاح شده با بیسموت و مس

محسن مرادی[۱]، افسانه سادات لاریمی[۲*]، فرهاد خراشه[۱]، رضا نعمت الهی[۱]

۱-دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۲-گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیـــده

تبدیل گاز گلخانه ای دی اکسیدکربن به مواد شیمیایی با ارزش افزوده که به عنوان فناوری سوخت‌های خورشیدی شناخته شده است به دلیل داشتن پتانسیل رفع هم زمان مشکل گرمایش جهانی و محدودیت منابع انرژی، از آغاز قرن بیست ویکم توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در همین راستا، در پژوهش حاضر فوتوکاتالیست دی اکسیدتیتانیوم (TiO_2) اصلاح شده با بیسموت و مس(CuBiT)، با استفاده از روش سل ژل و تلقیح مرطوب تهیه شده و به عنوان کاتالیزور در تبدیل فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن به متان تجدیدپذیر ارزیابی شد. نتایج آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) صحت ساخت نانوذرات TiO_2 با اندازه بلور های حدود ۲۰ نانومتر را تأیید کردند که با افزودن بیسموت به ساختار آن، اندازه ذرات کوچک تر شدند. همچنین، به کمک آزمون های طیف-سنجی انرژی پرتو ایکس (EDX) و آزمون پراکندگی عناصر (Elemental mapping) مشخص شد که بیسموت و مس به طور یکنواخت در ساختار نانوذرات وارد شده اند. آزمون طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS) نیز کوچک تر شدن گاف انرژی را در نمونه های حاوی بیسموت و مس نشان داد که موجب جذب نور در ناحیه مرئی می شود. به علاوه، نتایج آزمون طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) نیز کاهش چشمگیر نرخ بازترکیبی الکترون و حفره ها را در نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می دهد. نتایج آزمایش های احیای دی اکسیدکربن مشخص کرد که واردکردن ۳ درصد وزنی بیسموت و ۱/۵ درصد وزنی از مس در ساختار TiO_2 میزان تولید متان را نسبت به TiO_2 خالص تا ۶/۳ برابر افزایش خواهد یافت. این فعالیت فوق العاده در تولید متان را می-توان به توانایی ترکیبات بیسموت در جذب و فعال سازی مولکول‌های دی اکسیدکربن و جداشدن موثر حاملان بار که به وسیله مس ایجاد شده است، نسبت داد. مزید بر موارد مذکور، کوچک تر شدن اندازه ذرات در کنار افزایش سطح ویژه کاتالیست نیز نقش مثبت قابل توجهی در بهبود بازده احیای دی اکسیدکربن داشته است.

کلمـات کلیـدی

احیای فوتوکاتالیستی
دی اکسیدکربن
اصلاح دی اکسید تیتانیوم
متان تجدیدپذیر
تلقیح مس

*مسئول مکاتبات:
alarimi@nri.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

۱ مقدمه

افزایش جمعیت، مهم ترین عامل افزایش تقاضای انرژی در جهان است. براساس پیش بینی های انجام گرفته، جمعیت جهان تا سال ۲۰۵۰ به ۹/۴ میلیارد نفر خواهد رسد. بر همین اساس، میزان مصرف انرژی تا سال ۲۰۵۰ دو برابر و تا پایان قرن به سه برابر مقدار کنونی خواهد رسید. این افزایش مصرف انرژی مستقیماً منجر به افزایش انتشار بی رویه دی اکسید کربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی به درون جو زمین می شود [۱]. تجمع دی اکسیدکربن در جو به دلیل اثر گلخانه ای باعث گرم شدن کره زمین می شود که آثار آن در قالب ذوب شدن یخ‌های قطبی، افزایش سطح آب دریاها و غیریکنواختی بارش‌ها درسطح زمین نمایان شده است. از این رو، تلاش برای رفع مشکل دی اکسیدکربن مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته است و راهکارهای متفاوتی برای رویارویی با این مشکل مانند جذب دی اکسیدکربن و تزریق آن به درون زمین، حرکت به سمت انرژی‌های تجدیدپذیر و کاهش وابستگی به منابع نفت و گاز پیشنهاد شده است. شایان گفتن است که به دلیل وابستگی زیرساخت‌های فعلی به منابع فسیلی، امکان انتقال سریع به انرژی‌های تجدیدپذیر و پاک وجود ندارد. درضمن، این واقعیت را باید در نظر داشت که انرژی‌های تجدیدپذیر کنونی مانند انرژی باد، برق آبی، زمین گرمایی و زیست توده در بهترین شرایط، ظرفیت لازم را برای تأمین انرژی جهان به خصوص با این آهنگ افزایش، ندارند [۲]. بر این اساس، نیاز به انرژی تجدیدپذیر جدید با ظرفیت بالا اجتناب ناپذیر است. در این میان، انرژی خورشیدی بالاترین ظرفیت را در میان سایر انرژی‌های تجدیدپذیر دارد. خورشید به مراتب هزاران برابر بیش تر از مقدار انرژی مورد نیاز بشر را به زمین می دهد. در این راستا، توسعه انرژی های تجدیدپذیر مبتنی بر نور خورشید یکی از راهکارهای مناسب برای تأمین انرژی در آینده است. فرایند فوتوسنتز مصنوعی یا به عبارتی احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن روشی نسبتاً نوین و مناسب است که می تواند علاوه بر جمع آوری و ذخیره سازی انرژی بی پایان خورشید به مواد با ارزش افزوده، از طریق مصرف دی‌اکسیدکربن اثرات منفی گازهای گلخانه ای را نیز کاهش -دهد [۳]. در این فرایند انرژی فراوان و تجدیدپذیر خورشید به کمک فوتوکاتالیست‌ها، دی اکسید کربن و آب را به هیدروکربن‌های سبک تبدیل می کند. این واکنش با توجه به نوع فوتوکاتالیست، محصولات گوناگونی از هیدروکربن‌های تک-کربنی مانند متان، فرمیک اسید و متانول و ترکیبات چندکربنی مانند اتان و اتیلن را تولید می کند که برای تولید انرژی یا به-عنوان ماده اولیه صنایع شیمیایی کاربردهای گوناگونی دارند [۴].

تاکنون نیمه رساناهای مختلفی به عنوان فوتوکاتالیست در فرایند تبدیل دی اکسیدکربن به مواد با ارزش افزوده استفاده شده اند که یکی از مشهور ترین آن ها دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) بوده است. این ماده که بیش ترین تحقیقات در احیای دی-اکسیدکربن بر روی آن انجام شده است به سبب پایداری بالا، خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، قیمت پایین و خواص خودتمیزشوندگی کاربردهای گسترده ای را در زمینه‌های مختلف به خود اختصاص داده است [۵و۶]. متأسفانه، TiO_2 خالص به دلیل ویژگی‌هایی مانند گاف انرژی بالا و باز ترکیب شدن سریع الکترون و حفره ها، امکان فعالیت در شرایط نور مرئی و استفاده از طیف وسیع انرژی خورشید در کنار بازدهی بالا را ندارد. به همین دلیل، راهکارهای متفاوتی نظیر وارد کردن فلزات و نافلزات در ساختار شبکه TiO_2، اصلاح اندازه ذرات و ریخت شناسی (morphology)، ایجاد هتروساختار (Heterostructure) با سایر فوتوکاتالیست‌ها، اصلاح سطح (surface modification) و غیره برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2 در واکنش احیای دی اکسیدکربن به کار رفته است. با این حال، به دلیل ماهیت غیر خودبه خودی بودن فوتوسنتز مصنوعی و نیاز به انرژی ورودی زیاد برای انجام واکنش، آهنگ تولید محصولات بسیار پایین است [۷]. برمبنای شواهد موجود در تحقیقات گذشته، جذب و فعال سازی مولکول پایدار دی اکسیدکربن اولین مرحله واکنش و محدود کننده آن است. بر این اساس، تلاش‌های زیادی در جهت تغییر ساختار سطح TiO_2 به منظور ایجاد سایت‌های فعال جدید که توانایی جذب و احیای دی اکسیدکربن را دارند، صورت گرفته است [۸]. اخیراً، استفاده از بیسموت به عنوان عامل موثر در بهبود احیای دی اکسیدکربن مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. محاسبات تئوری نظریه تابع چگالی (Density functional theory) نشان داده است که وجود اکسیدبیسموت بر روی سطح TiO_2 جذب و فعال سازی دی اکسیدکربن را بهبود می دهد [۹]. به سبب ویژگی های منحصربه فرد ترکیبات حاوی بیسموت مانند $Bi_4Ti_3O_{12}$ [۱۰]، BiOBr [۱۱-۱۳]، $Bi_4O_5Br_2$ [۱۴، ۱۵] و Bi_2WO_6 [۱۶]، این مواد به طور گسترده ای برای بهبود بازده تبدیل دی اکسیدکربن به محصولات با ارزش مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین استفاده از مس نیز موجب افزایش بازده تولید هیدروکربن‌ها می شود. مس و اکسیدهای آن نقش موثری در افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2 و دیگر نیمه رسانا ها از طریق انتقال الکترون‌های برانگیخته شده دارند [۱۷]. برای نمونه، اخیراً وارد کردن مس در نانوسیم های $W_{18}O_{49}$ بازده تولید متان را در مقایسه با نانوسیم های $W_{18}O_{49}$ تقویت نشده ۴/۲ برابر افزایش داد [۱۸]. در پژوهش دیگری آلاییدن TiO_2 با نانوذرات

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

مس بازده تولید متان را ۱/۷ برابر افزایش داد [۱۹]. از این رو، این پژوهش با تمرکز بر استفاده از بیسموت به عنوان وارد شونده به ساختار و مس به عنوان کاتالیزور کمکی سعی دارد تا احیای دی اکسیدکربن بر روی TiO_2 را بهبود دهد. دراین تحقیق، بیسموت و مس با درصدهای وزنی مختلف به TiO_2 اضافه شده و عملکرد آن ها در احیای دی اکسیدکربن بررسی و ارزیابی می شود. در پایان نیز، با استفاده از روش‌های مشخصه یابی مختلف و نتایج به دست آمده، سازوکاری برای احیای دی‌اکسیدکربن ارائه می شود.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

کلیه مواد استفاده شده در این پژوهش دارای بالاترین نوع آزمایشگاهی بوده و بدون خالص سازی بیش تر مورد استفاده قرار گرفته اند. تیتانیوم تترااِیزوپروپوکسید(TTIP) ، ایزوپروپانول ($CH_3CHOHCH_3$)، استیک اسید (CH_3COOH) ، بیسموت - نیترات ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) و مس نیترات ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

۲-۲ روش ها

۲-۲-۱ ساخت فوتوکاتالیست

دی اکسید تیتانیوم خالص (T) و دی اکسید تیتانیوم تقویت شده با بیسموت (xBiT) با درصدهای وزنی مختلف بیسموت از صفر تا ۵ درصد که با x نشان داده می شود، با استفاده از روش سل-ژل بر پایه حلال الکلی تهیه شدند. به این منظور، ۱۰ میلی لیتر تیتانیوم تترااِیزوپروپوکسید به ۳۰ میلی لیتر ایزوپروپانول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم-زده شد. هم زمان در ظرف دیگری، ۶ میلی لیتر استیک اسید ۱ مولار به ۱۰ میلی لیتر ایزوپروپانول اضافه شد. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، مخلوط دوم شامل استیک اسید به مخلوط اول به صورت قطره قطره اضافه می شود تا فرایند آب کافت TiO_2 کامل شود. در این مرحله سل سفید رنگی در ظرف اول تشکیل می شود که به مدت ۲۴ ساعت هم زده می شود تا ژل TiO_2 حاصل شود. پس از این مرحله، مقدار مشخصی از نمک نیترات بیسموت در ۱۰ میلی لیتر ایزوپروپانول حل شده و به سل TiO_2 اضافه می-شود و به مدت ۱۲ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی هم زده می شود. درنهایت، ژل سفید رنگ به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد تکلیس می شود. به ازای ۱۰ میلی لیتر تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید ۲/۶ گرم TiO_2 از طریق محاسبات استوکیومتری به دست می آید. اما پس از فرایند تکلیس حدود ۲/۲ گرم TiO_2 حاصل می شود که حدود ۸۵٪ بازده ساخت کاتالیست را نشان می دهد. فرایند ساخت TiO_2 خالص نیز کاملاً مشابه آنچه که شرح داده شد، بوده و تنها مرحله اضافه کردن نمک بیسموت حذف می شود.

برای تهیه نانوکامپوزیت اصلاح شده با مس (yCuBiT) که y بیان کننده درصد وزنی مس است از روش تلقیح مرطوب استفاده شد. به این منظور، مقدار ۰/۵ گرم از ۳BiT توسط حمام فراصوت در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی مس نیترات با غلظت‌های متفاوت حل شده و به مدت ۶ ساعت هم زده می شود. سپس محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و در دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه می شود. لازم به توضیح است که در این پژوهش ۳ درصد وزنی از بیسموت بهترین عملکرد احیای دی اکسیدکربن را داشته است و ۳BiT نام گذاری شده است. سپس، درصدهای مختلف بین صفر تا ۲ درصد وزنی از مس بر روی ۳BiT تلقیح شدند.

۲-۲-۲ مشخصه یابی فوتوکاتالیست‌ها

ساختار و فاز بلوری نمونه‌ها با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس به وسیله دستگاه PANAlytical XPert Pro تحت تابش پرتو ایکس CuKα با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر انجام گرفت. زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه در حالت پیوسته با طول گام اندازه گیری ۰/۰۲۶ درجه در این آزمون استفاده شد. روش طیف سنجی بازتاب پخشی توسط دستگاه طیف سنجی نوری مدل Avaspec-2048-TEC برای بررسی میزان جذب نور فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده و اندازه گیری گاف انرژی (bandgap) آن ها به کار گرفته شد. در این روش بازتاب نمونه‌ها توسط رابطه کوبلکا-مانک (Kubelka-Munk) به جذب تبدیل می شوند و به وسیله نمودار تاک (Tauc) باندگپ آن‌ها محاسبه شد. به منظور بررسی ریخت شناسی (Morphology) نانوساختارها نیز از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TScan-Mira III استفاده شد. در کنار تصاویر میکروسکوپی، آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy dispersive X-ray) و نقشه پراکندگی عناصر (Elemental mapping) نیز به منظور بررسی عناصر موجود در نمونه و نحوه پراکنده شدن آن ها انجام گرفتند. به منظور بررسی دقیق تر ساختار فوتوکاتالیست های تهیه شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به کمک میکروسکوپ مدل ZEISS EM900 مجهز به پرتو ایکس ۸۰ کیلوولت تهیه شدند. هم دمای جذب نیتروژن نمونه‌ها نیز توسط دستگاه Belorp Mini II به دست آمد. سپس، با استفاده از معادله BET سطح ویژه فوتوکاتالیست‌ها و به کمک رابطه کلوین توزیع اندازه حفرات محاسبه شد. به منظور بررسی نرخ بازترکیبی الکترون-حفره نیز از

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

طیف سنجی فوتولومینسانس به وسیله دستگاه Agilent g9800a استفاده شد.

۳-۲-۲ روش انجام واکنش احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن

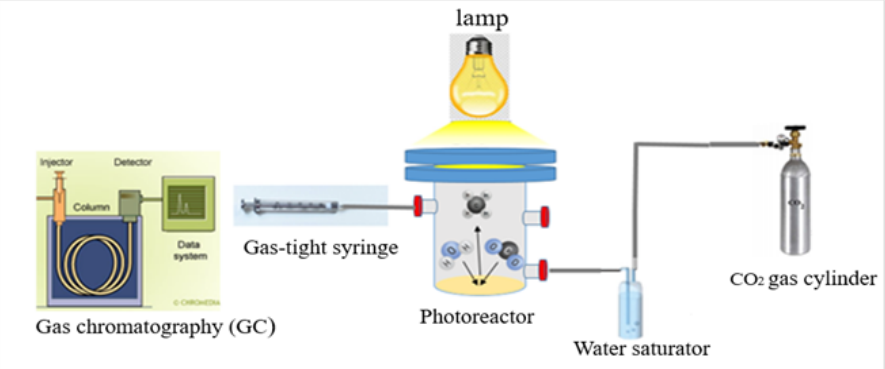
واکنش احیای دی اکسید کربن در راکتور ناپیوسته فاز گاز در دما و فشار محیط انجام گرفت که طرح واره سامانه طراحی شده در شکل (۱) ترسیم شده است. فوتوراکتور طراحی شده متشکل از استوانه شیشه‌ای به ارتفاع ۱۰ سانتی متر و قطر ۶ سانتی متر است که پنجره ای با جنس کوارتز در بالای آن تعبیه شده که برای گذردهی نور فرابنفش مناسب است. منبع نور در این واکنش، لامپ بخار جیوه با توان ۲۵۰ وات است که در فاصله ۵ سانتی متری در بالای راکتور قرار می گیرد.

پیش از شروع واکنش، ۰/۲ گرم از پودر کاتالیست در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر به وسیله دستگاه فراصوت پراکنده شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا فیلم نازک یکنواختی در کف راکتور تشکیل شود. سپس جریان گاز دی اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۹۹۵ ٪ پس از عبور از درون اشباع کننده آب، وارد راکتور شد. با تنظیم دمای اشباع کننده آب می توان میزان رطوبت موجود در راکتور را تنظیم کرد که در تمام آزمایش ها ۴۰ درجه بوده است تا میزان رطوبت درون راکتور ۳۰ درصد باشد. پس از ۲۰ دقیقه عبور گاز دی اکسیدکربن و اطمینان از خروج هوای درون راکتور، لامپ روشن شده و واکنش آغاز گشت. سپس، با گذشت ۱۰ ساعت از شروع واکنش، ۲ میلی لیتر از گاز درون راکتور توسط سرنگ درزبندی شده از محل تعبیه شده برای نمونه-گیری گرفته شد و غلظت محصولات توسط دستگاه سوانگاری گازی مدل Agilent 7890A مجهز به شناساگر یونیزاسیون شعله (FID) اندازه گیری شد. در تمام آزمایش ها از هلیم به عنوان گاز حامل با دبی جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه، دمای ستون ۳۰ درجه و دمای شناساگر ۲۵۰ درجه به عنوان پارامتر های ورودی دستگاه سوانگاری گازی استفاده شدند. بازده تولید محصولات به وسیله رابطه (۱) به صورت زیر به دست می آید:

$$\text{Rate}\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right) = \frac{(C_t - C_0).V}{m_c} \qquad (۱)$$

که C_t و C_0 به ترتیب غلظت متان در لحظه شروع و پایان واکنش، V حجم فوتوراکتور و m_c جرم کاتالیست است.

برای اطمینان از تولید واقعی محصولات طی واکنش فوتوکاتالیستی، در شرایط عدم نور و عدم حضور فوتوکاتالیست، واکنش‌ها تکرار شدند.



شکل ۱ طرح واره فوتوراکتور احیای دی اکسیدکربن
Figure 1. Schematic of CO_2 reduction photoreactor.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی فوتوکاتالیست‌ها

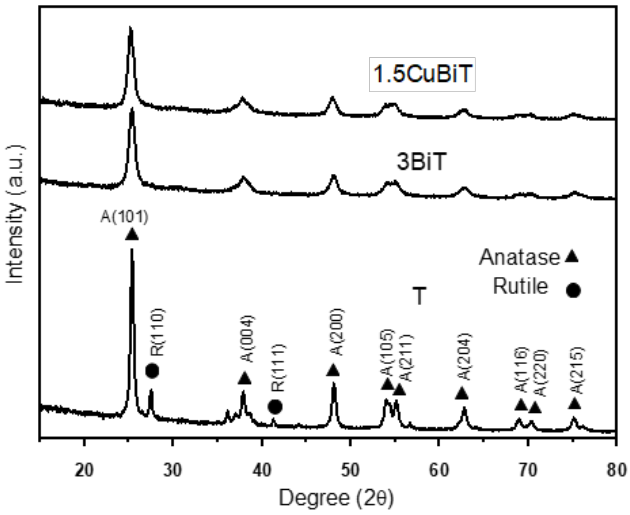
پس از ساخت TiO_2 و نانوکامپوزیت‌های CuBiT، به منظور بررسی ساختار فوتوکاتالیست و اطمینان از تشکیل ساختار بلوری مورد نظر، آزمون پراش اشعه ایکس انجام گرفت که الگوی پراش نمونه‌ها در شکل (۲) آمده است. قله‌های به دست آمده در نمونه T با استاندارد های JCPDS 21-1272 و JCPDS 21-1276 به خوبی تطابق دارد که به ترتیب بیان کننده فاز آناتاز و روتایل در نمونه‌ها است که بر روی قله های موجود در شکل (۲) علامت گذاری شده است.

بر مبنای شدت قله‌ها فاز غالب نانو کاتالیست فاز آناتاز است و فاز روتایل درصد کم تری را به خود اختصاص داده است. با استفاده از رابطه (۲) می توان به صورت کمی نسبت وزنی دو فاز را محاسبه کرد [۲۰].

$$Wt_A = \frac{1}{1 + 1.26\frac{I_R}{I_A}} \qquad (۲)$$

در رابطه (۲)، Wt_A کسر وزنی فاز آناتاز، I_R ارتفاع پیک صفحه (۱۱۰) فاز روتایل و I_A ارتفاع پیک صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز است. با محاسبه نسبت ارتفاع پیک ها

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]



شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس فوتوکاتالیست‌های T، ۳BiT و ۱٫۵CuBiT
Figure 2. X-ray diffraction pattern of photocatalysts T, 3BiT and 1.5CuBiT.

مشخص شد که کاتالیزور T از ۸۳٪ فاز آناتاز و ۱۷٪ فاز روتایل تشکیل شده است. وجود این دو فاز در کنار یکدیگر سبب انتقال حاملان بار شده و از باز ترکیب شدن الکترون و حفره جلوگیری می کند [۲۱]. در واقع، انتخاب دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد برای تکلیس که از مرجع [۲۲] به عنوان دمای بهینه تکلیس اقتباس شده است، سبب شده تا بخشی از فاز آناتاز به روتایل تبدیل شود. عموماً در TiO_2 خالص هنگامی که دمای تکلیس حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد یا بالاتر باشد بخشی از فاز آناتاز به فاز روتایل تبدیل می شود و نیز در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد تمام فاز آناتاز به فاز روتایل تبدیل خواهد شد[۲۳]. با مقایسه نمونه T با نمونه ۳BiT مشاهده می شود که با آنکه دمای کلسیناسیون در نمونه های تقویت شده با بیسموت نیز همان ۵۰۰ درجه سانتی گراد بوده است اما قله‌های فاز روتایل در نمونه ۳BiT حذف شده اند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزودن بیسموت مانع از تبدیل شدن فاز آناتاز به روتایل شده است. درحقیقت اتم‌های بیسموت مانع از نفوذ و جابه جایی اتم‌های اکسیژن و تیتانیوم در دمای بالا شده‌اند که بازتاب آن در تک فاز شدن ۳BiT نمایان شده است [۲۴]. به علاوه، قله جدیدی مربوط به عنصر بیسموت در نمونه ۳BiT مشاهده نشد که احتمالاً به دلیل درصد پایین بیسموت و پخش شدن یکنواخت آن است. همچنین ۳BiT نسبت بهT قله‌هایی پهن‌تر با ارتفاع کم تر دارد که بنابر رابطه شرر بیان کننده ریز شدن بلور ها و کاهش بلورینگی ۳BiT است. به طور مشابه با نمونه ۳BiT، در نمونه ۱٫۵CuBiT نیز با وجود این که مس بر روی سطح نشانده می‌شود قله جدیدی ظاهر نشده است که نشان می دهد یا به دلیل مقدار پایین مس، فاز بلوری مجزایی تشکیل نشده است یا اینکه به سبب مقدار کم عنصر مس، دستگاه پراش اشعه ایکس امکان تشخیص قله‌های مربوط به آن را نداشته است. برای تخمین اندازه دانه های بلوری کاتالیزور از معادله شرر استفاده شد که در رابطه (۳) به صورت زیر آمده است:

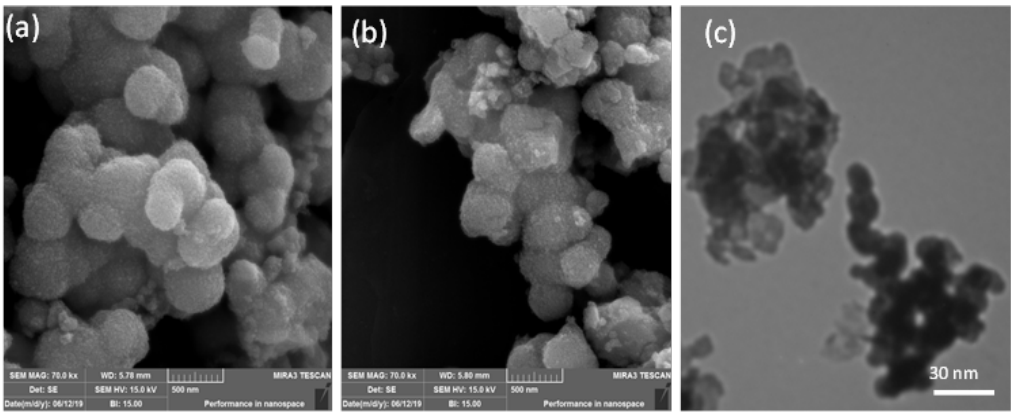
$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos(\theta)} \qquad (۳)$$

که D اندازه بلور، β عرض قله در نصف شدت بیشینه، θ زاویه براگ مربوط به پیک و λ طول‌موج پرتوی ایکس است. با توجه به معادله شرر می‌توان دریافت که هر چه β بزرگ‌تر باشد، اندازه ذرات ماده کوچک‌تر است، درواقع قله نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی پهنای بیش تری دارد. با استفاده از معادله شرر و پهنای قله صفحات (۱۰۱) اندازه بلور های آناتاز T، ۳BiT و ۱٫۵CuBiT به ترتیب ۲۴/۶، ۱۴/۷۵ و ۱۲/۸ نانومتر تخمین زده شدند. اندازه بلور، یکی از پارامترهای مهم و اثرگذار بر خواص فوتوکاتالیستی است. هنگامی که بلور ها کوچک می شوند بازترکیب شدن الکترون و حفره‌ها که یکی از مهم ترین موانع عملکرد فوتوکاتالیست‌ها است، کاهش می یابد [۲۵].

به منظور بررسی عمیق تر ریخت شناسی کاتالیست های تهیه شده به روش سل ژل، از نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شد که در شکل ۳ آورده شده است.

در تصاویر شکل (۳) قسمت (a) و (b) به وضوح ریخت کروی نانوذرات دیده می شود که در واقع از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی از نانوذرات T کلوخه های درشت تر تقریباً کروی شکل در ابعاد بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر شکل گرفته اند که اندازه گیری آن ها توسط

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

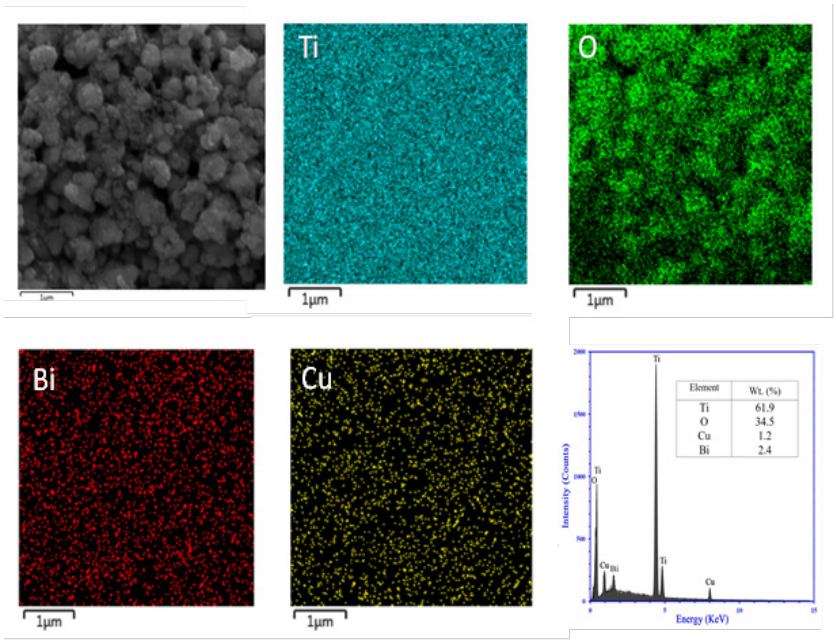


شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (b) ، T (a) ۱,۵CuBiT و (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ۱,۵CuBiT
Figure 3. The scanning electron microscope images of (a) T, (b) 1.5CuBiT and (c) transmission electron image of 1.5CuBiT.

نرم افزار ImageJ و از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفته است. به وضوح دیده می شود که نمونه های T و ۳BiT ریخت مشابهی دارند که نشان می دهد وارد کردن بیسموت اثر قابل ملاحظه ای بر ریخت کاتالیزور نداشته است. شکل (۳) قسمت (c) نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ۱,۵CuBiT را نشان می دهد. در این تصویر، نانوذرات کروی شکل با اندازه هایی کمتر از ۲۰ نانومتر قابل مشاهده هستند. ذکر این نکته الزامی است که آنچه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دیده می شود درواقع کلوخه هایی متشکل از صدها نانوذره کاتالیزور است؛ درحالی که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات کاتالیزور با درجه پایین تری از کلوخگی قابل مشاهده هستند که می توان اندازه واقعی نانوذرات را مشاهده کرد.

مقدار عناصر نشانده شده در ساختار ۱,۵CuBiT و توزیع آن ها توسط آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در شکل (۴) آمده است. همان طور که در شکل (۴) مشخص است عناصر بیسموت و مس به طور کاملاً یکنواخت پخش شده اند که بیان-کننده دمای مناسب تکلیس و روش مناسب تهیه کاتالیزور است. همچنین درصد وزنی مس و بیسموت حاصل از آزمون پراش انرژی پرتو ایکس به ترتیب ۱/۲ و ۲/۴ بودند که به مقدار نظری وارد شده در هنگام تهیه کاتالیزور نزدیک است. هرچند که این آزمون به صورت نقطه ای مقدار عناصر را اندازه گیری می کند و ممکن است درصد بیسموت و مس در کل ماده به صورت کاملاً یکنواخت نباشد. با این حال، یافته های بیان شده در بالا به خوبی صحت کاتالیزور های ساخته شده را تأیید می کند.

شکل (۵) قسمت (a) هم دمای جذب نیتروژن



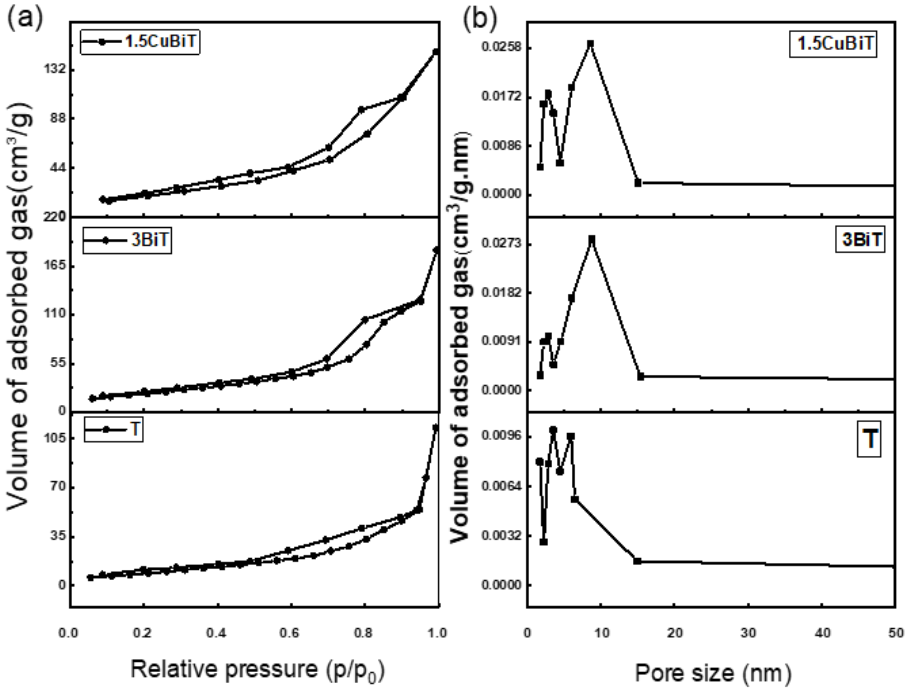
شکل ۴ آزمون طیف سنجی انرژی پرتو ایکس و نقشه پراکندگی عناصر برای ۱,۵CuBiT
Figure 4. Energy dispersive x-ray and elemental mapping analysis for 1.5CuBiT.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

فوتوکاتالیست‌ها را نشان می دهد. براساس استاندارد IUPAC تمام هم دماها از نوع IV است که مربوط به مواد متخلخل است و نوع حلقه پسماند (hysteresis loop) نیز معرف حفرات صفحه ای شکل است. همچنین، توزیع اندازه حفرات در شکل (۵) قسمت (b) بیانگر وجود مزوحفرات است. وجود مزوحفرات با اندازه بین ۲ تا ۵۰ نانومتر بستر مناسبی را برای انتقال واکنش دهنده‌ها و محصولات فراهم می کند که به کاهش مقاوت انتقال جرم و افزایش بازده واکنش کمک می کند. به علاوه، با افزایش سطح ویژه کاتالیزور تعداد موقعیت‌های قابل دسترس برای انجام واکنش نیز بیش تر می شود. بر مبنای هم دمای BET، سطح ویژه کاتالیزورها برای T، ۳BiT و۱,۵CuBiT به ترتیب ۳۷/۸، ۸۰/۴، ۷۵/۲ مترمربع بر گرم است که نشان می دهد سطح ویژه فوتوکاتالیست‌ها به ترتیب T <۱,۵CuBiT<۳BiT افزایش یافته است. بنابراین، اثرکوچک شدن اندازه ذرات ۳BiT به شکل قابل ملاحظه‌ای در افزایش سطح ویژه فوتوکاتالیست نمایان شده است. با این حال، پس از افزودن مس، سطح ویژه اندکی کاهش یافته است که می سازد. به همین دلیل، بررسی میزان جذب نور کاتالیزور های ساخته شده از اهمیت بالایی برخوردار است. از این رو در این پژوهش، کاتالیزور ها تحت آزمون طیف-سنجی بازتاب پخشی قرار گرفتند. در این آزمون که مختص ارزیابی خواص نوری مواد پودری است به جای اندازه گیری مستقیم جذب نور، بازتاب نور در هر طول موج اندازه گیری می شود. سپس داده های بازتاب نور به دست آمده از دستگاه طیف سنجی نوری توسط معادله کوبلکا-مانک طبق رابطه (۴) به جذب نور تبدیل می شوند:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (۴)$$

که R بازتاب نور در هر طول موج و F جذب نور در هر طول موج است. برای محاسبه گاف انرژی نیز از رسم تغییرات $(F(R).h\nu)^{0.5}$ بر حسب hν نموداری حاصل می شود (نمودار تاک) که محل برخورد خط مماس در ناحیه خطی نمودار با محور طول مقدار گاف انرژی را نشان می دهد.



شکل ۵-(a) هم دمای جذب نیتروژن فوتوکاتالیست‌های T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT در دمای ۷۷ کلوین (b) توزیع اندازه حفرات در فوتوکاتالیست‌های T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT

Figure 5. (a) Nitrogen adsorption isotherm of photocatalysts T, 3BiT and 1.5CuBiT at 77 K (b) pore size distribution of photocatalysts T, 3BiT and 1.5CuBiT.

احتمال دارد به دلیل قرار گرفتن ذرات مس در درون حفرات و مسدود کردن آن‌ها باشد [۲۶].

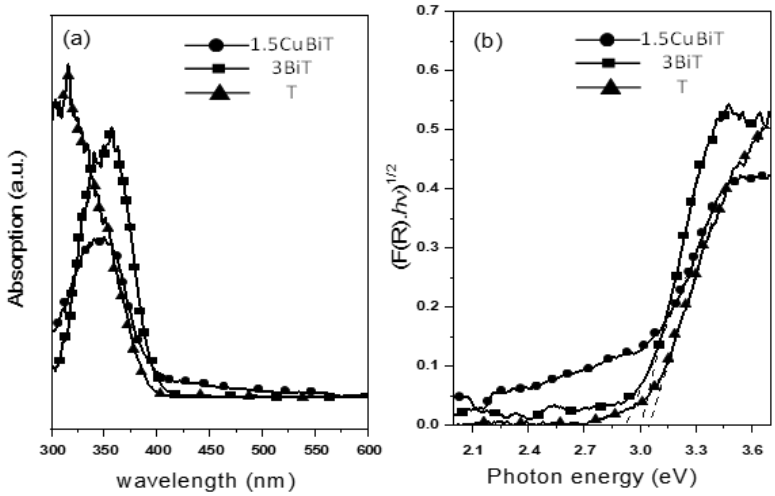
یکی از مهم ترین پارامترهای واکنش‌های فوتوکاتالیستی، جذب نور است. جذب نور اولین مرحله واکنش های فوتوکاتالیستی است که ماهیت آن را از سایر واکنش ها که گرما نیرو محرکه اصلی آن ها است، متمایز

شکل (۶) قسمت (a) نمودار جذب نور بر حسب طول موج را برای T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT بیان می کند. همان طور که انتظار می رود T تنها در بازه طول موج‌های کم تر از ۴۰۰ نانومتر توانایی جذب فوتون‌های نور را دارد و در طول موج های کم تر از ۴۰۰ نانومتر جذب نور با شیب تندی کاهش می یابد. در مورد ۳BiT و

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

۱,۵CuBiT، جذب نور اندکی به سمت طول موج‌های بزرگ تر کشیده شده است اما همچنان جذب نور در طول موج کم تر از ۴۰۰ نانومتر وجود دارد. با ترسیم خط مماس بر بخش خطی نمودار Tauc (شکل (۶) قسمت (b)) گاف انرژی T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT به ترتیب برابر ۳/۰۷ ، ۲/۹۷ و ۲/۸۹ الکترون ولت به دست آمد.

گسیل فوتولومینسانس، آزمون مناسبی برای بررسی سرنوشت الکترون و حفره‌های تولید شده است. طیف فوتولومینسانس به طور مستقیم از باز ترکیب شدن الکترون‌ها و حفره‌ها ایجاد می شود و به همین دلیل یکی از بهترین روش‌های بررسی نرخ بازترکیبی الکترون و حفره است. شکل (۷) طیف فوتولومینسانس

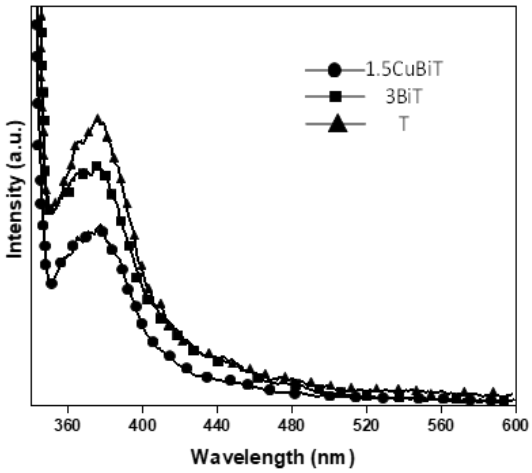


شکل ۶ (a) طیف جذب نور T، ۳BiT و b) ۱,۵CuBiT) نمودار Tauc نمونه‌های T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT جهت تعیین گاف انرژی فوتوکاتالیست‌ها

Figure 6. (a) Light absorption spectrum of T, 3BiT and 1.5CuBiT (b) Tauc plot of samples T, 3BiT and 1.5CuBiT for measuring the bandgaps of photocatalysts.

کاهش گاف انرژی TiO_2 اصلاح شده را می توان به ایجاد ترازهای جدید انرژی که به اعداد اکسایش مختلف بیسموت و مس مرتبط است، نسبت داد [۲۷]. با وجود اینکه در واکنش‌های فوتوکاتالیستی جذب نور نقش بسیار مهمی ایفا می کند با این حال این مشخصه به تنهایی نمی تواند برای احیای دی اکسیدکربن کافی باشد چرا که جذب نور درصورتی به انجام واکنش منجر خواهد شد که الکترون و حفره‌ها از هم جدا شده، به سطح رسیده و در واکنش‌های احیا و اکسایش شرکت کنند. در این راستا، طیف فوتوکاتالیست‌ها را نشان می دهد.

قله پهن هر سه نمونه T، ۳BiT و۱,۵CuBiT در حوالی ۴۰۰ نانومتر از بازترکیب الکترون‌های برانگیخته شده تراز رسانش با حفره‌های تراز ظرفیت ناشی می شود. همان طور که در شکل (۷) دیده می شود، دنباله این قله‌ها به طول موج‌های ناحیه مرئی نیز کشیده شده‌اند که نشان دهنده وجود نقص‌هایی در بین تراز ظرفیت و رسانش TiO_2 است. قابل توجه است که ارتفاع قله‌های فوتولومینسانس به صورت ۳BiT<۱,۵CuBiT<T کاهش یافته است. این روند نشان می دهد که با



شکل ۷ طیف فوتولومینسانس T، ۳BiT و ۱,۵CuBiT

Figure 7. Photoluminescence spectrum of T, 3BiT and 1.5CuBiT.

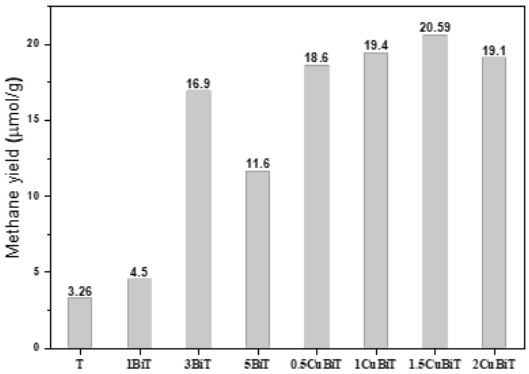
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

وارد کردن بیسموت و تلقیح کردن مس، نرخ بازترکیبی الکترون و حفره کاهش یافته است. به این ترتیب می توان برداشت کرد که بیسموت و مس مراکزی برای به دام انداختن الکترون و حفره هستند که از بازترکیب شدن الکترون‌ها و حفره‌ها که موجب هدر رفتن انرژی فوتون‌های نور می شود جلوگیری کرده‌اند و همان طور که در شکل (۷) دیده می شود مس نقش پررنگ تری در کاهش بازترکیبی الکترون-حفره دارد. به طور کلی نتایج آزمایش‌های مشخصه یابی مذکور نشان دهنده بهتر شدن خواص فیزیکی-شیمیایی TiO_2 به دنبال وارد کردن بیسموت و تلقیح کردن مس به منظور احیای دی اکسیدکربن است.

۳-۲ نتایج احیای دی اکسید کربن

در ابتدا لازم به توضیح است که در پژوهش حاضر متان، تنها محصول عمده واکنش بوده و دیگر هیدروکربن ها در صورت تولید نیز به اندازه ای مقدار تولیدشان ناچیز بوده است که قابل اندازه گیری نبوده اند. به همین دلیل، بازده تولید متان به عنوان معیار عملکرد فوتوکاتالیست ها انتخاب شده است. در پژوهش های گذشته نیز متان به عنوان محصول اصلی واکنش احیای دی-اکسیدکربن بر روی TiO_2 گزارش شده است [۲۸،۲۹]. همچنین، با استفاده از آزمایش های کنترلی در شرایط عدم وجود نور، کاتالیزور و دی اکسیدکربن مشخص شد که وجود هر سه عامل برای احیای دی اکسیدکربن الزامی بوده و متان تولید شده در واکنش از دی اکسیدکربن وارد شده به راکتور حاصل شده است. شکل (۸) مقدار تولید متان پس از ۱۰ ساعت واکنش احیای دی اکسیدکربن را نشان می دهد. میزان تولید متان در حضور ۳BiT برابر است با ۶/۱۲۹ میکرومول برگرم که نسبت به میزان تولید متان در حضور TiO_2 خالص و نیز بهبود یافته با ۱ و ۵ درصد وزنی از بیسموت بیش تر است.

براساس شکل (۸)، هنگامی که بیسموت به میزان ۱ درصد در ساختار TiO_2 وارد می شود (۱BiT) مقدار تولید متان افزایش می یابد اما این مقدار، اندکی بیش تر از TiO_2 خالص (T) است. در حالی که وقتی درصد وزنی بیسموت تا ۳ درصد افزایش می یابد تولید متان به شکل قابلملاحظه ای افزایش یافته و به ۱۶/۹ میکرومول برگرم می رسد. این افزایش احتمالاً به بهبود جذب دی اکسیدکربن که مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است مرتبط است. اکسید بیسموت (Bi_2O_3) به تنهایی یا ترکیب آن با TiO_2 که به تشکیل فاز ($Bi_2Ti_2O_7$) می انجامد منجر به افزایش بازده تولید متان شده است [۹،۳۰]. هرچند که وجود فاز های ($Bi_2Ti_2O_7$) و (Bi_2O_3) در طیف پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده در این پژوهش دیده نشدند اما این موضوع نمی تواند عدم وجود این فازها را اثبات کند؛ چراکه ممکن است به دلیل درصد پایین عنصر بیسموت این فاز ها به صورت بسیار کوچک در ساختار پراکنده شده باشند؛ به گونه ای که پایین تر از حد تشخیص دستگاه پراش پرتو ایکس بوده است. با این حال، اگر چه وارد کردن بیسموت به افزایش تولید متان کمک کرده است اما با وارد کردن مقدار بیش تری بیسموت (۵ درصد وزنی در شکل ۸)، تولید متان نسبت به حالتی که ۳ درصد وزنی، افت کرده است. به بیان دیگر، وارد کردن بیسموت به ساختار TiO_2 مقداری بهینه داشته که در اینجا ۳ درصد وزنی بوده است. بیسموت در درصدهای بالا به مراکزی برای بازترکیبی الکترون و حفره مبدل می شود که بازده احیای دی اکسیدکربن را کاهش می دهد.

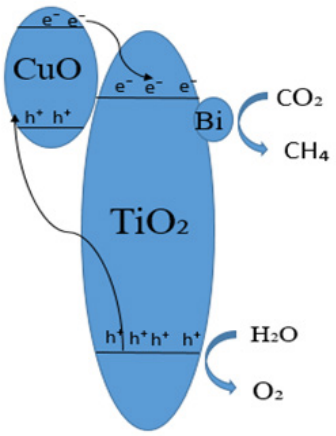


شکل ۸ بازده تولید متان پس از ۱۰ ساعت واکنش

Figure 8. Yield of methane production after 10 h of reaction.

پس از تلقیح کردن مس در ۳BiT، تولید متان افزایش یافته است. با افزودن مس در ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی مقدار تولید متان به ترتیب ۱۸/۶، ۱۹/۴، ۲۰/۵۹ و ۱۹/۱ میکرومول برگرم شده است که بالاتر از نمونه‌های اصلاح شده با بیسموت هستند. این نتایج نشان می دهد که مس نیز نقش فزاینده ای در احیای دی اکسیدکربن داشته است. یون‌های مس می توانند

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]



شکل ۹ سازوکار پیشنهادی احیای دی اکسیدکربن توسط کامپوزیت ۱٫۵CuBiT
Figure. 9 Proposed mechanism of carbon dioxide reduction using 1.5CuBiT composite.

به صورت واردشونده به درون ساختار، عمل کرده و با به دام انداختن حاملان بار به کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره کمک کنند. همچنین مس توانایی بالایی در جذب دی اکسیدکربن دارد. اکسیدمس نیز می‌تواند با ایجاد هتروساختار نوع p-n به جداشدن الکترون‌ها کمک کرده و بازده احیای دی اکسیدکربن را افزایش دهد. این نوع هتروساختار در فصل مشترک بین دو نیمه رسانا یکی از نوع n (در اینجا TiO_2) و دیگری از نوع p (CuO) تشکیل می شود که به انتقال الکترون‌ها از اکسید مس به TiO_2 و انتقال حفره‌ها از TiO_2 به اکسیدمس منجر می شود. به این ترتیب جدایش بار حاصل شده به بهبود احیای دی-اکسیدکربن کمک می کند. در این حالت اکسیدمس به صورت فوتوکاتالیست کمکی عمل کرده است [۳۱]. طرح واره سازوکار احیای دی اکسیدکربن بر روی فوتوکاتالیست استفاده شده در این پژوهش در شکل (۹) ترسیم شده است. به طورکلی برای احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن، فوتوکاتالیست می بایست علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی، خواص کاتالیزوری مناسبی نیز برای فعال سازی و احیای دی اکسیدکربن داشته باشد [۳۲]. در همین راستا، در این مطالعه بیسموت و مس در TiO_2 وارد شده تا به آن ویژگی‌های یک کاتالیزور مناسب برای احیای دی اکسیدکربن را بدهد. بنابر نتایج به دست آمده، وارد کردن بیسموت و تلقیح کردن مس توانسته است با بهبود بخشیدن TiO_2، بازده تولید متان را از ۳/۲۶ به ۲۰/۵۹میکرومول برگرم افزایش دهد که دستاورد ارزشمندی در تبدیل دی اکسیدکربن به مواد با ارزش افزوده محسوب می شود. با این وجود، هنوز بازده احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن بر روی کاتالیزورهای شناخته شده بسیار پایین است و همچنان نیاز به توسعه فوتوکاتالیست‌هایی نوین تر با بازدهی بالاتر برای تولید سوخت تجدیدپذیر وجود دارد.

۴ نتیجه گیری

به طور خلاصه، TiO_2 تقویت شده با بیسموت در درصدهای وزنی بین صفر تا پنج به روش سل‌ژل تهیه شده و برای احیای فوتوکاتالیستی دی اکسیدکربن ارزیابی شدند. نتایج نشان دادند که ۳ درصد وزنی از بیسموت (۳BiT) بیش ترین تولید متان را در طول ۱۰ ساعت داشته است. سپس ۳BiT با مقادیر مختلف از مس بهبود داده شد. با استفاده از آزمایش‌های راکتوری در نهایت مشخص شد که ۱/۵ درصد وزنی از مس بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را در احیای دی اکسیدکربن دارد. در این پژوهش ۱٫۵CuBiT که TiO_2 اصلاح شده توسط ۳ درصد وزنی از بیسموت و ۱/۵ درصد از مس است، توانست به بازده تولید متان ۲۰/۵۹ میکرومول بر گرم دست یابد که نسبت به TiO_2 خالص ۶/۳ برابر افزایش داشته است. به نظر می رسد نقش موثر بیسموت در جذب و فعال سازی مولکول‌های پایدار دی اکسیدکربن در کنار جدا سازی موثر الکترون و حفره‌ها توسط اکسیدمس دلیل افزایش چشمگیر تولید متان باشد. بیسموت علاوه بر جذب دی اکسیدکربن با جلوگیری از نفوذ اتم‌های اکسیژن و تیتانیوم مانع از رشد بلورها شده و به این ترتیب سطح ویژه را افزایش داده است که به افزایش موقعیت‌های فعال منجر می شود. همچنین کاهش طیف فوتولومینسانس پس از افزودن بیسموت و مس بیانگر بهبود جداسازی حاملان بار بوده که الکترون‌ها وحفره‌های بیش تری را در اختیار دی اکسید کربن و آب قرار می دهد. مجموع این عوامل موجب شدند که بازده احیای دی اکسیدکربن در ۱٫۵CuBiT بسیار بیشتر از TiO_2 خالص شود.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

مراجع

[1] Cook, T. R., Dogutan, D. K., Reece, S. Y., Surendranath, Y., Teets, T. S., & Nocera, D. G, Solar Energy Supply and Storage for The Legacy and Nonlegacy Worlds, Chemical Reviews, 2010) ,6502-6474 :(11)110).
[2] Centi, G., & Perathoner, S, Towards Solar Fuels from Water and CO_2. ChemSusChe: Chemistry & Sustainability Energy & Materials: 2010) ,208-195 :(2)3).
[3] Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K, Photocatalytic Reduction of CO2 on TiO2 and Other Semiconductors, Angewandte Chemie International Edition, 2013) 7408-7372 :(29)52).
[4] Centi, G., & Perathoner, S, Opportunities and Prospects in the Chemical Recycling of Carbon dioxide to Fuels, Catalysis Today, 2009) 205-191 :(4-3)148).
[5] Torres, J.A., Nogueira, A.E., da Silva, G.T., Lopes, O.F., Wang, Y., He, T. & Ribeiro, C. Enhancing TiO_2 Activity for CO_2 Photoreduction through MgO Decoration. Journal of CO_2 Utilization, 35, pp.,114-106 2020)).
[6] Zhao, Q., Li, H., Zhang, L. & Cao, Y., Study of PdO Species on Surface of TiO_2 for Photoreduction of CO_2 into CH_4. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 384, p.2019 ,112032.
[7] Low, J., Cheng, B., & Yu, J, Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO2 Reduction Performance of TiO_2: A Review, Applied Surface Science, 2017) 686-658 :392).
[8] Lingampalli, S. R., Ayyub, M. M., & Rao, C. N. R, Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon dioxide, ACS omega, :(6)2 2017) 2748-2740).
[9] Nolan, M, Adsorption of CO_2 on Heterostructures of Bi2O3 Nanocluster-Modified TiO_2 and the Role of Reduction in Promoting CO_2 Activation, ACS Omega, :(10)3 2018) 13128-13117).
[10] Liu, Lizhen, Hongwei, H., Fang, C., Hongjian, Y., Na, T., Yihe, Z., & Tierui, Z., Cooperation of Oxygen Vacancies and 2D Ultrathin Structure Promoting CO2 Photoreduction Performance of Bi4Ti3O12. Science Bulletin (2020).
[11] Kong, X.Y., Ng, B.J., Tan, K.H., Chen, X., Wang, H., Mohamed, A.R. and Chai, S.P., Simultaneous Generation of Oxygen Vacancies on Ultrathin BiOBr Nanosheets During Visible-Light-Driven CO_2 Photoreduction Evoked Superior Activity and Long-term Stability. Catalysis Today, 314, pp.2018) 27-20).
[12] Ye, L., Deng, Y., Wang, L., Xie, H. & Su, F., Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Carbon Dioxide Conversion. ChemSusChem, 16)12), pp.2019) 3701-3671).
[13] Wu, J., Li, X., Shi, W., Ling, P., Sun, Y., Jiao, X., Gao, S., Liang, L., Xu, J., Yan, W. & Wang, C., Efficient Visible-Light-Driven CO_2 Reduction Mediated by Defect-Engineered BiOBr Atomic Layers. Angewandte Chemie, 28)130), pp.2018) 8859-8855).
[14] Bai, Y., Yang, P., Wang, L., Yang, B., Xie, H., Zhou, Y. & Ye, L., Ultrathin $Bi_4O_5Br_2$ Nanosheets for Selective Photocatalytic CO_2 Conversion into CO. Chemical Engineering Journal, 360, pp.2019) 482-473).
[15] Jin, X., Lv, C., Zhou, X., Xie, H., Sun, S., Liu, Y., Meng, Q. & Chen, G., A Bismuth Rich Hollow $Bi_4O_5Br_2$ Photocatalyst Enables Dramatic CO2 Reduction Activity. Nano Energy, 64, p.103955 2019)).
[16] Xiao, L., Lin, R., Wang, J., Cui, C., Wang, J. & Li, Z., A novel Hollow-hierarchical Structured Bi_2WO_6 with Enhanced Photocatalytic Activity for CO_2 Photoreduction. Journal of colloid and interface science, 523, pp.2018) 158-151).
[17] Xiong, Z., Lei, Z., Kuang, C. C., Chen, X., Gong, B., Zhao, Y., & Wu, J. C, Selective Photocatalytic Reduction of CO_2 into CH_4 over Pt-Cu_2O TiO_2 nanocrystals: The Interaction between Pt and Cu_2O Cocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 703-695 :202 2017)).
[18] Zhang, M., Cheng, G., Wei, Y., Wen, Z., Chen, R., Xiong, J., Li, W., Han, C. & Li, Z., Cuprous ion (Cu+) Doping Induced Surface/ Interface Engineering for Enhancing the CO2 Photoreduction Capability of W18O49 Nanowires. Journal of Colloid and Interface Science, (2020).
[19] Zhao, J., Li, Y., Zhu, Y., Wang, Y. and Wang, C., Enhanced CO_2 Photoreduction Activity of Black TiO−2 coated Cu Nanoparticles under Visible Light Irradiation: Role of Metallic Cu. Applied Catalysis A: General, 510, pp.41-34 2016)).

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]

[20] Spurr, R.A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer. Analytical chemistry, 5)29), pp.1957) ,762-760).
[21] Miyagi, T., Kamei, M., Mitsuhashi, T., Ishigaki, T., & Yamazaki, A, Charge Separation at the Rutile/Anatase Interface: A Dominant Factor of Photocatalytic Activity, Chemical Physics Letters, 2004) 402-399 :(6-4)390).
[22] Tahir, M. & Amin, N.S., Photocatalytic CO2 Reduction and Kinetic Study over In/TiO2 Nanoparticles Supported Microchannel Monolith Photoreactor. Applied Catalysis A: General, 467, pp.2013) ,496-483).
[23] Wetchakun, N., Incessungvorn, B., Wetchakun, K. & Phanichphant, S. Influence of Calcination Temperature on Anatase to Rutile Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles Synthesized by the Modified sol–gel Method. Materials Letters, 82, pp.2012) ,198-195).
[24] Bagwasi, S., Tian, B., Zhang, J., & Nasir, M, Synthesis, Characterization and Application of Bismuth and Boron Co-doped TiO_2: A Visible Light Active Photocatalyst, Chemical Engineering Journal, 2013) 118-108 :217).
[25] Farbod, M., & Khademalrasool, M, Synthesis of TiO_2 Nanoparticles by a Combined sol–gel Ball Milling Method and Investigation of Nanoparticle Size Effect on Their Photocatalytic Activities, Powder technology, 2011) 348-344 :(3)214).
[26] Tasbihi, M., Fresno, F., Simon, U., Villar-García, I.J., Pérez-Dieste, V., Escudero, C. & Víctor, A., On the Selectivity of CO_2 Photoreduction Towards CH_4 Using Pt/TiO_2 Catalysts Supported on Mesoporous Silica. Applied Catalysis B: Environmental, 239, pp.2018) 76-68).
[27] Abdullah, H., Khan, M. M. R., Ong, H. R., & Yaakob, Z, Modified TiO_2 Photocatalyst for CO_2 Photocatalytic Reduction: An Overview, Journal of CO_2 Utilization, 2017) 32-15 :22).
[28] Dilla, M., Schlögl, R. & Strunk, J., Photocatalytic CO_2 Reduction Under Continuous Flow High-Purity Conditions: Quantitative Evaluation of CH4 Formation in the Steady-State. ChemCatChem, 4)9), pp.-696 2017) ,704).
[29] Dilla, M., Becerikli, A.E., Jakubowski, A., Schlögl, R. & Ristig, S., Development of a Tubular Continuous Flow Reactor for the Investigation of Improved Gas–Solid Interaction in photocatalytic CO_2 Reduction on TiO_2. Photochemical & Photobiological Sciences, 2)18), pp.2019) ,318-314).
[30] Walker, R. J., Pougin, A., Oropeza, F. E., Villar-Garcia, I. J., Ryan, M. P., Strunk, J., & Payne, D. J, Surface Termination and CO2 Adsorption onto Bismuth Pyrochlore oxides, Chemistry of Materials, 2015) 96-90 :(1)28).
[31] Zhao, L., Cui, T., Li, Y., Wang, B., Han, J., Han, L., & Liu, Z, Efficient Visible Light Photocatalytic Activity of p–n Junction CuO/TiO2 Loaded on Natural Zeolite, RSC Advances, 2015) 64502-64495 :(79)5).
[32] Tasbihi, M., Schwarze, M., Edelmannová, M., Spöri, C., Strasser, P., & Schomäcker, R, Photocatalytic Reduction of CO_2 to Hydrocarbons by Using Photodeposited Pt Nanoparticles on Carbon-doped Titania, Catalysis Today, 2019) 14-8 :328).

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-15]