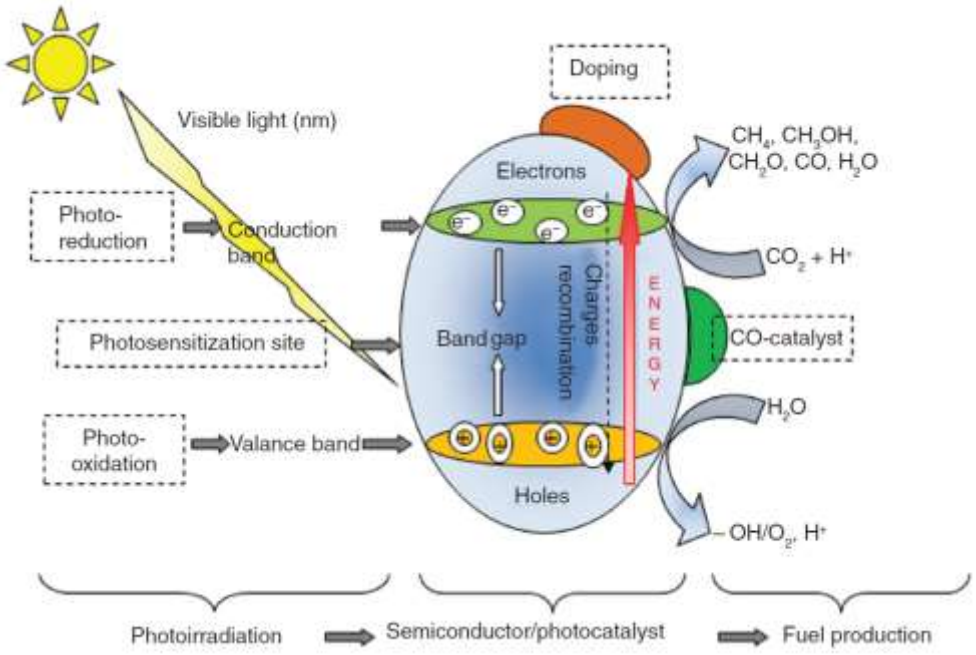
پژوهشگاه نیرو

NRI-ER-869-PPCPN35-00-L

ساخت و ارزیابی کاتالیست های نوین و سیستم راکتوری بهینه جهت تبدیل CO_2 به مواد با ارزش افزوده



نام مدیر پروژه: افسانه سادات لاریمی

نام مجری: سید احمد احمدی

DOI: 10.30503/nripress.2020.239


بسم الله الرحمن الرحيم

ساخت و ارزیابی کاتالیست‌های نوین و سیستم راکتوری بهینه جهت تبدیل CO_2 به مواد با ارزش افزوده

مدیر پروژه:

افسانه سادات لاریمی

مجری:

سید احمد احمدی

انتشارات پژوهشگاه نیرو

خرداد ۱۴۰۰

کد گزارش: NRI-ER-869-PPCPN35-00-L

DOI: 10.30503/nripress. 2020.239

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

ساخت و ارزیابی کاتالیست های نوین و سیستم راکتوری بهینه جهت تبدیل CO2 به مواد با ارزش افزوده / مدیر پروژه. افسانه سادات لاریمی. پژوهشگاه نیرو، ۱۴۰۰.

۱۲۶ ص.: مصور، نمودار

۱. مدیر پروژه و تهیه کننده گزارش: افسانه سادات لاریمی. ۲. مجری: سید احمد احمدی.

انتشارات پژوهشگاه نیرو

گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

کلیه حقوق قانونی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای بلوار شهید دادمان، پژوهشگاه نیرو، کدپستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳

تلفن: ۹-۸۸۰۷۹۴۰۱

نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶

وبگاه: www.nri.ac.ir

پست الکترونیک انتشارات: publications@nri.ac.ir

فرم تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب افسانه سادات لاریمی متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب به شرح زیر است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

همکاران :

۱. افسانه سادات لاریمی

پیشگفتار

احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به عنوان یکی از روش‌های نوید بخش به منظور تولید طیف گسترده‌ای از سوخت‌های تجدیدپذیر هیدروکربنی با استفاده از نور خورشید و در حضور فوتوکاتالیست-ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش نمونه‌های فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و بیسموت با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند. همچنین به منظور سنتز نمونه‌های حاوی پلاتین از روش رسوب نوری جهت نشاندن ذرات پلاتین بر روی دی‌اکسیدتیتانیوم به‌کارگرفته شد. نانوفوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فوتوالکتریک اشعه ایکس (XPS)، آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS) و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و آنالیز فوتولومینسانس (PL) مشخصه یابی شدند. همچنین با استفاده از روش تخلخل‌سنجی BET سطح ویژه آن‌ها اندازه‌گیری و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورفولوژی ذرات بررسی شد. بعد از انجام آزمایش‌های احیای فوتوکاتالیستی دی-اکسید کربن و یافتن درصد بهینه برای نیکل و بیسموت، نمونه دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با درصدهای بهینه از نیکل و بیسموت به صورت همزمان، بالاترین میزان فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. میزان متان تولیدی در حضور نمونه نهایی دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و بیسموت برابر با ۲۱/۱۳ µmol/gcat که این مقدار تقریبا ۶/۵ برابر میزان متان تولیدی در حضور نمونه دی‌اکسید تیتانیوم خالص (۳/۲۶ µmol/gcat) بود. به‌وسیله بارگذاری مقدارهای متفاوت از بیسموت (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی) و همچنین مقادیر مختلف پلاتین (۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی) مشخص شد که دی‌اکسیدتیتانیوم اصلاح‌شده با بیسموت و پلاتین در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم خالص به‌طور چشمگیری احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن را بهبود می‌بخشد که می‌توان این افزایش عملکرد را به بهبود جدایش بارهای الکتریکی و جذب و واکنش‌پذیری آسان‌تر دی‌اکسید کربن که به دنبال واردکردن پلاتین و بیسموت حاصل‌شده است، نسبت داد. همچنین نتایج آزمایش‌های راکتوری نشان داد که اصلاح دی‌اکسیدتیتانیوم با ۱/۵ درصد وزنی پلاتین و ۳ درصد وزنی بیسموت حداکثر میزان تولید متان با بیشینه آهنگ ۲۰/۵۹ میکرومول بر گرم در مدت ۱۰ ساعت تابش نور دارد که نسبت به دی‌اکسیدتیتانیوم خالص۶/۳ برابر افزایش را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد خصلت ذاتی ترکیبات حاوی بیسموت در جذب دی‌اکسیدکربن و کاهش بازترکیبی الکترون و حفره توسط پلاتین، عمده‌ترین دلایل بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده باشند.

کلیدواژه‌ها: نانوفتوکاتالیست، دی‌اکسید تیتانیوم، نیکل، بیسموت، پلاتین، تبدیل نوری دی‌اکسیدکربن

فهرست مطالب

Error! Bookmark not defined......چکیده
ب.....فهرست مطالب
و.....فهرست شکلها
ح.....فهرست جدول‌ها
۱.....۱- مقدمه و معرفی پژوهش
۱.....۱-۱- وضعیت و تقاضای انرژی در جهان
۲.....۱-۲- وضعیت دیاکسید کربن در جهان
۳.....۱-۳- میزان انتشار گاز دیاکسید کربن در ایران
۳.....۱-۴- روشهای بازیابی دیاکسید کربن
۴.....۱-۴-۱- روش ریفرمینگ
۴.....۱-۴-۲- روش ترموشیمیایی
۴.....۱-۴-۳- روش الکتروشیمیایی
۵.....۱-۴-۴- روش فتوکاتالیستی
۵.....۱-۵- اهداف پژوهش حاضر
۶.....۱-۶- ترتیب نگارش گزارش
۷.....۲- مبانی نظری و پیشینه پژوهش
۷.....۲-۱- فتوکاتالیست
۷.....۲-۲- دیاکسید تیتانیوم
۸.....۲-۳- دستهبندی مواد جامد
۱۰.....۲-۴- مکانیسم واکنشهای فتوکاتالیستی
۱۲.....۲-۵- تبدیل فتوکاتالیستی دیاکسید کربن به هیدروکربنها
۱۲.....۲-۵-۱- پارامترهای مؤثر در فرآیند بازیابی دیاکسید کربن و تبدیل به آن هیدروکربنها
۱۲.....۲-۵-۱-۱- اثر پتانسیل کاهش
۱۴.....۲-۵-۱-۲- اثر pH
۱۴.....۲-۵-۱-۳- اثر موقعیت لایه هدایت نیمهرسانا
۱۵.....۲-۵-۱-۴- اثر فشار
۱۶.....۲-۵-۱-۵- اثر دما
۱۶.....۲-۵-۱-۶- اثر اندازه ذره
۱۷.....۲-۵-۱-۷- اثر فاز بلوری فتوکاتالیست (TiO_2)
۱۸.....۲-۵-۱-۸- اثر انتقال فاز در فتوکاتالیست
۱۸.....۲-۵-۱-۹- اثر میزان تبلور
۱۸.....۲-۵-۱-۱۰- اثر شدت نور و طول موج
۱۹.....۲-۵-۱-۱۱- طبیعت فتوکاتالیست

۲-۵-۱-۱۲- مقدار فتوکاتالیست ۱۹
۲-۵-۱-۱۳- اثر رطوبت ۱۹
۲-۵-۱-۱۴- اثر غلظت اکسیژن ۲۰
۲-۶- خوردگی سطح فتوکاتالیست ۲۰
۲-۷- غیرفعال شدن و احیای فتوکاتالیستها ۲۰
۲-۸- معایب دیاکسید تیتانیوم به عنوان یک فتوکاتالیست ۲۱
۲-۹- روشهای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی دیاکسید تیتانیوم ۲۱
۲-۹-۱- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از عناصر فلزی ۲۲
۲-۹-۲- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از عناصر نافلز ۲۲
۲-۹-۳- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از دوپ کردن همزمان دو عنصر مختلف ۲۲
۲-۹-۴- تأثیر دوپ کردن نیکل و بیسموت در ساختار TiO_2 ۲۳
۲-۹-۵- اصلاح اکسید تیتانیوم با استفاده از ایجاد هترواتصال با سایر نیمه‌رساناها ۲۴
۲-۱۰- رسوب نوری Pt/TiO_2 ۲۶
۲-۱۰-۱- اثر گونه فداشونده ۳۰
۲-۱۰-۲- اثر pH ۳۳
۲-۱۰-۳- اثر Cl^- و نمک پلاتین ۳۴
۲-۱۰-۴- اثر وجود اکسیژن ۳۵
۲-۱۱- روش های سنتز نانو ذرات دیاکسید تیتانیوم ۳۵
۲-۱۱-۱- روشهای تولید نانوذرات TiO_2 در فاز مایع ۳۶
۲-۱۱-۲- روشهای تولید نانوذرات TiO_2 در فاز بخار ۳۶
۲-۱۱-۳- روش سل ژل و پارامترهای مؤثر بر آن ۳۶
۲-۱۱-۳-۱- نوع ماده پیشسازنده ۳۸
۲-۱۱-۳-۲- نوع حلال ۳۹
۲-۱۱-۳-۳- سورفکتانت ۳۹
۲-۱۱-۳-۴- pH هیدرولیز ۴۰
۲-۱۱-۳-۵- خشک کردن ۴۰
۲-۱۱-۳-۶- کلسینه کردن(تکلیس) ۴۰
۲-۱۲- پارامترهای مؤثر بر واکنش ۴۱
۲-۱۲-۱- اثر وجود ناخالصی‌ها ۴۲
۲-۱۲-۲- اثر وجود اکسیژن در محیط واکنش ۴۳
۲-۱۲-۳- اثر بخارآب بر روی واکنش ۴۴
۲-۱۲-۴- اثر شدت نور ۴۴
۲-۱۲-۵- اثر غلظت دی‌اکسیدکربن ۴۵
۲-۱۳- طراحی فتوراکتورهای شیمیایی برای بازیابی دیاکسید کربن ۴۵
۲-۱۳-۱- دستهبندی عمومی فتوراکتورهای شیمیایی برای احیای فتوکاتالیستی دیاکسید کربن ۴۶

۲-۱۳-۱-۱- فتوراکتورهای دوغابی ۴۷
۲-۱۳-۱-۲- فتوراکتورهای بستر ثابت ۴۹
۲-۱۳-۱-۳- فتوراکتورهای غشایی ۵۱
۳- مواد، روش و دستگاهها ۵۳
۳-۱- مقدمه ۵۳
۳-۲- مواد شیمیایی لازم جهت سنتز فتوکاتالیستها ۵۳
۳-۳- طراحی سیستم آزمایش ۵۴
۳-۳-۱- انتخاب فتوراکتور مناسب جهت انجام آزمایش ۵۴
۳-۳-۲- طراحی و ساخت فتوراکتور انتخاب شده ۵۴
۳-۳-۳- سیستم آزمایش ۵۵
۳-۴- تهیه فتوکاتالیستها ۵۶
۳-۴-۱- سنتز دیاکسید تیتانیوم خالص ۵۶
۳-۴-۲- سنتز دیاکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و بیسموت ۵۶
۳-۴-۳- سنتز دیاکسید تیتانیوم دوپ شده با پلاتین و بیسموت ۵۸
۳-۵- روشهای مشخصهیابی و آنالیز فتوکاتالیستهای تهیه شده ۵۸
۳-۵-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ۵۹
۳-۵-۲- آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS) ۶۰
۳-۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۶۰
۳-۵-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۶۰
۳-۵-۵- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) ۶۱
۳-۵-۶- تخلخل سنجی و سطح ویژه (BET) ۶۱
۳-۵-۷- آنالیز فوتولومینسانس (PL) ۶۱
۳-۵-۸- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ۶۲
۳-۵-۹- آنالیز طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ۶۲
۳-۵-۱۰- کروماتوگرافی گازی (GC) ۶۳
۳-۵-۱۱- روش انجام آزمایش ۶۳
۴- تجزیه و تحلیل نتایج ۶۵
۴-۱- نتایج و بحث ۶۵
۴-۲- بررسی نتایج آنالیزهای مشخصهیابی فتوکاتالیستهای حاوی Bi و Ni ۶۵
۴-۲-۱- بررسی نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ۶۵
۴-۲-۲- نتایج طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS) ۶۷
۴-۲-۳- نتایج طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) ۶۹
۴-۲-۴- نتایج اندازهگیری سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات (BET) ۷۰
۴-۲-۵- طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ۷۳
۴-۲-۶- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۷۴

۴-۲-۷- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۷۸
۴-۲-۸- نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) ۸۰
۴-۲-۹- بررسی نتایج طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ۸۲
۴-۳- بررسی نتایج آنالیزهای مشخصهیابی فتوکاتالیستهای حاوی Bi و Pt ۸۳
۴-۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس ۸۳
۴-۳-۲- نتایج طیف‌سنجی بازتاب پخشی ۸۵
۴-۳-۳- نتایج طیف‌سنجی فوتولومینسانس ۸۶
۴-۳-۴- نتایج آزمون BET ۸۷
۴-۳-۵- نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز ۹۰
۴-۳-۶- ریختشناسی فوتوکاتالیست‌ها ۹۱
۴-۳-۷- بررسی نتایج طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ۹۵
۴-۴- نتایج واکنش احیای فتوکاتالیستی دیاکسید کربن ۹۶
۴-۴-۱- تأثیر دوپ کردن بیسموت بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ۹۷
۴-۴-۲- تاثیر دوپ کردن نیکل بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ۹۷
۴-۴-۳- تأثیر دوپ کردن مشترک نیکل و بیسموت بر فعالیت فتوکاتالسیتی TiO_2 ۹۸
۴-۴-۴- نقش پلاتین ۹۹
۴-۴-۵- دلایل افت تولید متان در درصدهای بالای بیسموت و پلاتین ۱۰۰
۴-۴-۶- نقش هم‌زمان پلاتین و بیسموت ۱۰۰
۵- نتیجهگیری و روند پیش رو ۱۰۱
۵-۱- جمعبندی و نتیجهگیری ۱۰۱
۵-۲- پیشنهادها برای کارهای آتی ۱۰۲
منابع ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

شکل ۲–۱. ساختارهای بلوری دیاکسید تیتانیوم (الف) روتایل (ب) بروکایت (ج) آناتاز [۲۳]..... ۸
شکل ۲–۲. چگونگی تشکیل الکترون- حفره در جسم نیمهرسانا و انتقال آنها به سطح جسم [۲۵]..... ۹
شکل ۲–۳. شمایی از فرآیند واکنش فتوکاتالیستی در سطح نیمهرسانا [۲۹]..... ۱۱
شکل ۲–۴. موقعیت پتانسیل لایه هدایت و لایه ظرفیت نیمهرسانا و پتانسیل کاهش ترمودینامیکی مواد مختلف در شرایط pH=7 [۳۶]..... ۱۵
شکل ۲–۵. شماتیک ترازهای انرژی ایجاد شده پس ازدوپ کردن فلزات و نافلزات در شبکه TiO_2 [۴۹]. ۲۳
شکل ۲-۶- انواع حالت‌های تشکیل هتروساختارها بین دو نیمه‌رسانا[۷۵]..... ۲۵
شکل ۲-۷- نمای فرایند رسوب نوری a) رسوب نوری کاهشی b) رسوب نوری اکسایشی [۸۵]..... ۲۷
شکل ۲-۸- نمایی از واکنش‌هایی که در طول فرایند نشت نوری رخ می‌دهد. فلز M با ثابت سرعت k_1 در حال رسوب بر روی سطح نیمه‌رسانا است. هم‌زمان گاز هیدروژن نیز تولید می‌شود.از روی میزان تولید هیدروژن می‌توان به عملکرد فرایند رسوب نوری پی برد [۸۵]..... ۲۸
شکل ۲-۹- پتانسیل احیای محلول‌های آبی حاوی فلزات مختلف. با مقایسه این شکل با شکل می‌توان دریافت که کدام نیمه‌رساناها توانایی احیا کردن هرکدام از فلزات را از محلول آن‌ها دارد [۸۵]..... ۲۹
شکل ۲-۱۰- اثر گونه فداشونده بر فاصله ذرات پلاتین و سرعت تولید هیدروژن بر روی ریفورمینگ اتانول [۸۵]..... ۳۲
شکل ۲-۱۱- پتانسیل اکسایش رادیکال‌های فداشوندههای مختلف [۸۵]..... ۳۲
شکل ۲-۱۲- سرعت واکنش رسوب نوری توسط پیش سازنده‌های مختلف در محیط‌های گازی هوا، نیتروژن واکسیژن [۸۵]..... ۳۵
شکل ۲-۱۳- میزان تولید متان و دی‌اکسیدکربن در فرایند پاک‌سازی جریانی برحسب زمان [۱۰۲]..... ۴۳
شکل ۲–۱۴. دستهبندی فتوراکتورهای شیمیایی طراحی شده برای فرآیند احیای فتوکاتالیستی CO2 و تبدیل به سوخت [۱۲۰]..... ۴۷
شکل ۲–۱۵. شمای کلی از یک فتوراکتور دوغابی [۱۲۰]..... ۴۸
شکل ۲–۱۶. شمای کلی از یک فتوراکتور بستر ثابت [۱۲۳]..... ۵۰
شکل ۲–۱۷. شمای کلی از یک غشا و مکانیسم واکنش که در یک فتوراکتور غشایی اتفاق میافتد[۱۲۰]. ۵۲
شکل ۳–۱. تصویر واقعی از فتوراکتور بستر ثابت استفاده شده در پژوهش..... ۵۵
شکل ۳–۲. شمای کلی از سیستم آزمایشی استفاده شده در پژوهش..... ۵۵
شکل ۳–۳. شمای کلی ازروش سنتز کاتالیستها..... ۵۷
شکل ۴–۱. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونههای سنتز شده..... ۶۶
شکل ۴–۲. طیف بازتاپ پخشی نمونههای دیاکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با بیسموت..... ۶۷
شکل ۴–۳. طیف بازتاب پخشی نمونههای دیاکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با نیکل..... ۶۷
شکل ۴–۴. نمودار Tauc برای تخمین انرژی باندگپ TiO_2 و نمونههای دوپ شده با بیسموت..... ۶۸
شکل ۴–۵. نمودار Tauc برای تخمین انرژی باندگپ نمونههای دوپ شده با نیکل و TNi1Bi3..... ۶۹
شکل ۴–۶. طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیستهای تهیه شده..... ۷۰

شکل ۴–۷. نمودار ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نمونههای تهیه شده ۷۱
ادامه شکل ۴–۷ ۷۲
شکل ۴–۸. طیف مادون قرمز نمونه اصلاح شده نهایی TNi1Bi3 ۷۴
شکل ۴–۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TiO_2 ۷۵
شکل ۴–۱۰. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TNi1 ۷۶
شکل ۴–۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TBi3 ۷۷
شکل ۴–۱۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TNi1Bi3 ۷۸
شکل ۴–۱۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) الف) TiO_2، ب) TNi1، ج) TBi3، د) TNi1Bi3 ۷۹
شکل ۴–۱۴. نمودار میلهای توزیع اندازه ذرات نمونه TNiBi3 ۷۹
شکل ۴–۱۵. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TiO_2 ۸۰
شکل ۴–۱۶. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TNi1 ۸۱
شکل ۴–۱۷. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TBi3 ۸۱
شکل ۴–۱۸. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TNi1Bi3 ۸۲
شکل ۴–۱۹. طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس ۸۳
شکل۴-۲۰- الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیستهای سنتز شده ۸۴
شکل۴-۲۱- طیف بازتاب پخشی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده ۸۵
شکل ۴-۲۲- طیف فوتولومینسانس فوتوکاتالیستهای سنتز شده ۸۷
شکل ۴-۲۳- نمودار ایزوترم جذب نیتروژن فوتوکاتالیستها ۸۸
شکل ۴-۲۴-توزیع اندازه حفرات فوتوکاتالیست‌ها ۸۹
شکل ۴-۲۵-طیف مادون‌قرمز فوتوکاتالیست T ۹۰
شکل ۴-۲۶-تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه T ۹۱
شکل۴-۲۷-آنالیز EDX و Mapping نمونه T ۹۲
شکل۴-۲۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 3Bi-T ۹۲
شکل ۴-۲۹-آنالیز EDX و Mapping نمونه 3Bi-T ۹۳
شکل ۴-۳۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 1.5Pt@3Bi-T همراه با آنالیز EDX ۹۳
شکل ۴-۳۱-تصاویر میکروسکوپ الکترونی 1.5Pt@3Bi-T با استفاده از شناساگر الکترون‌های پراکنده‌شده برگشتی ۹۴
شکل ۴-۳۲-تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) T، (ب) 3Bi-T و (ج) 1.5Pt@3Bi-T ۹۴
شکل۴-۳۳-نمودار توزیع اندازه ذرات 1.5Pt@3Bi-T براساس تصاویر TEM ۹۵
شکل۴-۳۴-طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس 1.5Pt-T ۹۶
شکل ۴–۳۵. نمودار میزان تولید متان در حضور فتوکاتالیستهای تهیه شده ۹۶
شکل ۴-۳۶-بازده تولید متان فوتوکاتالیستها ۹۹

فهرست جدول‌ها

جدول ۲ - ۱. واکنشهای احتمالی در کاهش دیاکسید کربن و آب تحت عبارات پتانسیلهای کاهشی ترمودینامیکی در مقابل الکترود نرمال هیدروژنی (NHE) [۳۱] ۱۳
جدول ۲-۲- جدول مقایسه احیای دی‌اکسیدکربن بر روی فوتوکاتالیستهای مختلف ۲۵
جدول ۳ - ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیستها ۵۳
جدول ۳ - ۲. مقادیر استفاده شده از نمکهای نیکل و بیسموت در تهیه نمونهها ۵۷
جدول ۳-۳- فوتوکاتالیست های مختلف سنتز شده همراه با نام‌گذاری اختصاری آن‌ها ۵۸
جدول ۴ - ۱. اندازه تخمینی کریستالها با استفاده از معادله دبای شرر ۶۶
جدول ۴ - ۲. میزان انرژی باندگپ فتوکاتالیستهای تهیه شده ۶۹
جدول ۴ - ۳. مقادیر سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین اندازه حفرات کاتالیستهای تهیه شده ۷۳
جدول۴-۴-خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده ۹۰

۱- مقدمه و معرفی پژوهش

۱-۱- وضعیت و تقاضای انرژی در جهان

در حال حاضر یکی از منابع اصلی برای تأمین انرژی در جهان سوخت‌های فسیلی می‌باشند که در موارد مختلفی همچون: حمل‌ونقل، گرمایش و تولید الکتریسیته به کار می‌روند. سوخت‌های فسیلی جز منابع تجدید ناپذیر می‌باشند و منابع آن‌ها زمان زیادی را نیاز داشته تا دوباره تشکیل شده و در اختیار بشر قرار گیرند [۱]. طبق گزارش ارائه شده بریتیش پترولیوم[1] در سال ۲۰۱۸، میزان مصرف انرژی در سال ۲۰۱۷، نسبت به سال ۲۰۱۶، ۲/۲٪ ، رشد داشته است که این مقدار سریعترین رشد مصرف انرژی از سال ۲۰۱۳ می‌باشد [۲].

انرژی برای برطرف کردن نیازهای زندگی روزمره و همچنین برای راحتی هر چه بیشتر سبک زندگی انسان لازم است. در دهه‌های گذشته با توجه به رشد سریع جمعیت، تقاضای انرژی نیز افزایش یافته است که زیرساخت‌های انرژی تقریبا وابسته به سوخت‌های فسیلی می‌باشد [۳]. سالانه انرژی مصرف شده در جهان در حال حاضر حدود ۱۷/۹۳ تراوات (TW) است [۲]. پیش‌بینی شده است در پایان این قرن مصرف سالانه انرژی به بیش از ۵۰ TW برسد، که با توجه به روند رو به رشد نیاز به انرژی پیش‌بینی می شود طی ۴۲ سال آینده تمامی ذخایر نفتی جهان تخلیه شوند [۴]. با توجه به کاهش سریع سوخت‌های فسیلی شامل: نفت، گاز و زغال‌سنگ، توسعه منابع سوخت‌های تجدیدپذیر در مقادیر مورد نیاز در سراسر جهان از اهمیت بالایی برخوردار است. به منظور توسعه فن‌آوری‌های انرژی‌های تجدید پذیر، توجه بیشتری به روش های نوین شده است [۵].

منابع اصلی انرژی تجدیدپذیر شامل نور خورشید، باد، جذر و مد، انرژی زمین‌گرمایی، زیست توده‌ها و انرژی گرمایی هستند که تمامی این منابع قابلیت تولید الکتریسیته بدون انتشار گاز CO_2 را دارا می‌باشند [۶]. منابع تجدیدپذیر انرژی می‌توانند به عنوان جایگزینی مناسب برای منابع انرژی‌های تجدیدناپذیر قلمداد شوند.

فن‌آوری انرژی هسته‌ای را نیز به عنوان یکی از منابع خوب برای تأمین منابع انرژی می‌توان در نظر گرفت. با توجه به شرایط موجود این منبع انرژی نیز توانایی فراهم کردن سوخت مایع جهت حمل‌ونقل و همچنین توانایی تولید ۱۰ TW انرژی در سال را ندارد، از طرفی اگر امکان تأمین انرژی از این روش صورت گیرد، همه‌ی منابع اورانیومی که تاکنون شناخته شده‌اند در عرض ۱۰ سال به طور کامل مصرف خواهند شد [۷]. علاوه بر موارد گفته شده این فن‌آوری ایمن نبوده و می‌تواند فاجعه‌ای مانند نیروگاه هسته‌ای ژاپن که بر اثر زلزله و سونامی در سال ۲۰۱۱ رخ داد را به همراه داشته باشد.

[1] British Petroleum

با این حال استفاده از زیست توده‌ها می‌تواند راهی برای تبدیل زباله‌ها به ثروت در نظر گرفته شود. با تبدیل باقیمانده و ضایعات جنگل‌ها و محصولات کشاورزی، یا مواد زائد جامد به انرژی یا سوخت می‌توان تقریبا ۷ الی ۱۰ TW انرژی تولید کرد [۸].

انرژی بادی و انرژی برق‌آبی نیز به ترتیب در حدود ۲/۱ TW و ۱/۵ TW انرژی را تولید می‌کنند. انرژی بدست آمده از جزر و مد اقیانوس‌ها نیز در حال حاضر حدود ۲ TW می‌باشد. انرژی خورشیدی با توجه به این که معایبی همچون پراکندگی و متناوب بودن را دارا می‌باشد، اما با متوسط شار ۱۲۰۰۰۰ TW می‌تواند به عنوان یک منبع مناسب تأمین انرژی در نظر گرفته شود. امروزه با توجه به تکنولوژی‌ها و فن‌آوری‌های حاضر در این زمینه، مقدار بسیار کمی از انرژی منتشر شده توسط نور خورشید به سطح زمین قابل استفاده است [۹]. در نتیجه می‌بایست فن‌آوری‌های مربوط به هر یک از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر جهت تأمین انرژی کافی در قرن ۲۱ و فراتر از آن مورد بررسی قرار بگیرند.

سوخت خورشیدی یکی از فن‌آوری‌های ممکن برای استفاده از منبع تجدیدپذیر انرژی خورشید می‌باشد. سوخت خورشیدی یک سوخت شیمیایی مصنوعی و سنتز شده است که به شیوه‌ی مستقیم یا غیرمستقیم از انرژی نور خورشید و با استفاده از روش‌های فوتوشیمیایی تولید می‌شود. تهیه و فرآوری سوخت خورشیدی، با هدف تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی، از طریق روش‌های مبتنی بر ترموشیمی و الکتروشیمی برای ایجاد واکنش‌های شیمیایی ویژه‌ای انجام می‌شود که با بهره‌گیری از نور و گرمای خورشید، با کاهش پروتون عنصر سنگین‌تر، هیدروژن تولید می‌کنند و یا دی‌اکسید کربن را به ترکیبات آلی تبدیل می‌کنند.

۱-۲- وضعیت دی‌اکسید کربن در جهان

امروزه سوخت‌های فسیلی یکی از منابع اصلی تأمین انرژی محسوب می‌شوند. با این حال به علت افزایش مستمر در تقاضای انرژی انسان‌ها، آن ها به تدریج در حال از بین رفتن می‌باشند. احتراق سوخت‌های فسیلی منجر به انتشار مقدار زیادی از گاز CO_2 در جو زمین می‌شود، که نتیجه آن باعث تغییرات اقلیمی جهانی و بسیاری از مشکلات زیست محیطی می‌باشد. علم فیزیک نشان می‌دهد که گاز دی‌اکسید کربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی تنها گاز گلخانه‌ای می‌باشد که با شرایط آب‌وهوایی در جو زمین ارتباط شدیدی دارد. طبق گزارش‌های ارائه شده از سازمان آژانس بین‌المللی انرژی، با گذشت زمان کنترل افزایش دمای کره زمین با نرخ $^{\circ}C$ ۲ در سال سخت‌تر و هزینه‌برتر خواهد شد. انتشار CO_2 انسانی که به صورت عمده از احتراق سوخت‌های فسیلی در جهان منتشر می‌شود، به عنوان اصلی‌ترین عامل گرم شدن کره‌زمین شناخته می‌شود. میزان نرخ تقریبی افزایش غلظت گاز CO_2 در حدود ۱ درصد در سال تخمین زده شده است، اما این مقدار در ۲۵ سال گذشته بیشتر از ۲ درصد در هر سال بوده است، که نگرانی های زیست‌محیطی جهانی را به وجود آورده است [۳], [۱۰], [۱۱].

در بین سال‌های ۱۹۷۵ تا ۲۰۰۲ میزان افزایش غلظت این گاز به صورت میانگین در حدود ۱/۵ ppm در هر دوره بوده است که میزان انتشار این گاز به صورت میانگین در بین سال‌های ۲۰۱۳ تا ۲۰۱۷ در حدود

۳۳ هزار میلیون تن در جهان گزارش شده است. این در حالی است که بر اساس برآوردهای به عمل آمده از دپارتمان انرژی US، فرآیندهای طبیعی تنها قادر به جذب نیمی از این مقدار گاز می‌باشند. علاوه بر نکات ذکر شده برای کنترل دمای کره زمین و جلوگیری از افزایش درجه حرارت جهانی می‌بایست حدود ۵۰ الی ۸۰ درصد از گاز CO_2 منتشر شده، گزارش شده در سال ۲۰۰۰، تا سال ۲۰۵۰ کاهش پیدا کند [۲], [۱۲].

ازدیاد گاز دی‌اکسید کربن زمانی مطلوب خواهد بود که به صورت صحیحی در تبدیل سوخت خورشیدی به کار گرفته شود، که این فرآیند جهت بازیابی گاز دی‌اکسید کربن و جلوگیری از افزایش دمای کره‌زمین می‌باشد. فرآیندهای دیگری برای تولید سوخت از گاز CO_2 وجود دارد که می‌توان به معایبی همچون: دمای بالای عملیاتی و ولتاژ الکتریکی بالا جهت شکستن مولکول CO_2، هزینه‌بر بودن و ناپایداری آن‌ها اشاره کرد. در مقایسه با سایر روش‌ها تبدیل فتوکاتالیستی سوخت خورشیدی از پایداری بالاتری برخوردار است که از دلایل آن می‌توان به اضافه نکردن انرژی مازاد و غیرمخرب بودن اشاره کرد. پایداری فتوکاتالیستی و شرایط عملیاتی مناسب یکی از دلایل انتخاب این فن‌آوری برای بازیابی گاز CO_2 می‌باشد. همچنین لازم است در جهت رشد و بهبود این فن‌آوری، انتخاب فتوکاتالیست‌های حساس به نور خورشید و طراحی مناسب فتوراکتورهای خورشیدی در مقیاس صنعتی مورد توجه قرار گیرند. این فن‌آوری که نسبتا جدید محسوب می‌شود در راه پیشرفت خود چالش‌ها و مسائل حل نشده زیادی را شامل می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به گزینش‌پذیری واکنش فتوکاتالیستی و بهبود بازدهی آن‌ها اشاره کرد [۱۳], [۱۴].

۱-۳- میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن در ایران

افزایش انتشار گاز دی‌اکسید کربن و افزایش جهانی دمای کره زمین یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی می‌باشد که ایران هم به عنوان بخشی از جهان با آن مواجه است. در سال ۲۰۱۷ در ایران انتشار گاز دی‌اکسید کربن، ۶۳۳/۷ میلیون تن گزارش شده است که این آمار و ارقام نشان می‌دهد ایران در رتبه ۸ام تولید گاز دی‌اکسید کربن در بین کشورهای جهان قرار دارد. الگوی نامناسب مصرف انرژی، راندمان پایین و تلفات انرژی یکی از چالش های مربوط به بخش انرژی در ایران است. کشور ایران در راه تامین انرژی به طور عمده به نفت و گاز وابسته است، که این امر موجب به انتشار مقدار بالایی از گازهای گلخانه‌ای در ایران شده است. با توجه به این شرایط، ایران نیز می‌بایست برخی سیاست‌ها و استراتژی‌هایی را در جهت کنترل آلودگی هوا و کاهش میزان تولید دی‌اکسید کربن را در دستور کار دولت قرار دهد [۲], [۱۵].

۱-۴- روش‌های بازیابی دی‌اکسید کربن

یکی از موانع اصلی برای ایجاد فرآیندهای صنعتی وابسته به دی‌اکسید کربن، پایین بودن سطح انرژی آن می‌باشد. به بیان دیگر، برای این کار، دی‌اکسید کربن پایدار و سطح انرژی بالایی جهت تبدیل به مواد

شیمیایی ارزشمند و سوخت لازم می‌باشد. در سال های اخیر، فن‌آوری‌ها و تکنولوژی‌های مختلفی جهت تبدیل گاز دی‌اکسید کربن به سوخت مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است، که از جمله آن‌ها می توان به روش ریفرمینگ، ترموشیمیایی، پلاسما اصلاح شده و احیای فتوکاتالیستی CO_2 و غیره اشاره کرد [۱۱].

۱-۴-۱- روش ریفرمینگ[1]

در روش ریفرمینگ، گاز CO_2 را می‌توان از طریق یک واکنش گرماگیر، در محدوده عملیاتی ۸۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۸ الی ۱۰ بار به گاز سنتز که شامل گاز هیدروژن و مونوکسید کربن می‌باشد تبدیل کرد. تبدیل گاز CO_2 به هیدروژن و مونوکسید کربن با استفاده از معادله (۱-۱) شرح داده می‌شود [۱۶].

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \quad ,\Delta H = +247\,\frac{KJ}{mol} \qquad (۱-۱)$$

با توجه به معادله بالا، راندمان واکنش و تولید گاز سنتز می‌تواند با افزایش درجه حرارت واکنش افزایش پیدا کند. از طرفی در دمای بالا این امکان وجود دارد که ثبات و پایداری کاتالیزور مورد تأثیر قرار بگیرد. در دمای بالاتر، کک بیشتری تولید شده و رسوب بیشتری بر سطح کاتالیست بر جای می‌گذارد، که این رسوب می‌تواند باعث غیر فعال شدن کاتالیست و همچنین گرفتگی راکتور شود.

۱-۴-۲- روش ترموشیمیایی[2]

در این روش با استفاده از انرژی حرارتی دی‌اکسید کربن را به مونوکسید کربن تبدیل می‌کنند. با توجه به این که این واکنش گرماگیر می‌باشد (معادله (۱ - ۲))، دمای بالایی برای انجام واکنش مورد نیاز است. نکته‌ای که در مورد این واکنش حائز اهمیت می‌باشد این است که این واکنش بسیار برگشت‌پذیر بوده و برای افزایش تولید محصولات ضروری است که مونوکسید کربن از دی‌اکسید کربن به سرعت جدا شده یا سرد شود [۱۷], [۱۸].

$$CO_2 \xrightarrow{\Delta} CO + \frac{1}{2}O_2 \qquad (۱ - ۲)$$

۱-۴-۳- روش الکتروشیمیایی[3]

این روش با استفاده از انرژی الکتریسیته، واکنش بین دی‌اکسید کربن و آب اتفاق می‌افتد. با اعمال پتانسیلی که بین کاتد و آند اتفاق می‌افتد، دی‌اکسید کربن با استفاده از الکترون‌های دریافتی از کاتد، احیا می‌شود و همچنین آب نیز در الکترود آند الکترون خود را از دست داده و اکسید می‌شود. انرژی الکتریسیته‌ای که برای انجام واکنش اکسیداسیون و احیا مورد نیاز می‌باشد را می‌توان از طریق سلول‌های

[1] Reforming
[1] Thermochemical
[2] Electrochemical

خورشیدی تأمین کرد. در این سلول الکتروشیمیایی نوع الکترودها بر روی گزینش‌پذیری و بازدهی واکنش کاهش دی‌اکسید کربن تأثیرگذار می‌باشد. از معایب این روش می‌توان به بازدهی پایین و پتانسیل بالای مورد نیاز آن اشاره کرد [۱۹].

۱-۴-۴- روش فتوکاتالیستی

فتوکاتالیست‌ها در زمینه‌های مختلف علمی مورد استفاده قرار گرفته و توجه خاص محققان را به خود جلب کرده‌اند. یکی از مزایای استفاده از این روش جهت بازیابی دی‌اکسید کربن شرایط عملیاتی معمولی آن می‌باشد. در این روش که به احیای فتوکاتالیستی معروف می‌باشد، با استفاده از یک منبع نور مانند نور خورشید، گاز دی‌اکسید کربن کاهش یافته و محصولاتی همچون متان، متانول، فرمالدهید تولید می‌شود. در این فن‌آوری، ثبات کاتالیست و عملکرد راکتوری آن مورد توجه قرار گرفته است. کاهش فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن با استفاده از مولکول‌های آب (H_2O) به عنوان یک عامل کاهنده در معادلات (۱ – ۳) و (۱ – ۴) آمده است.

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{hv,catalyst} CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \qquad (۳ - ۱)$$

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{hv,catalyst} CH_4 + 2O_2 \qquad (۴ - ۱)$$

معادلات (۱ – ۳) و (۱ – ۴) این مطلب را نشان می‌دهد که تنها با یک مرحله و با استفاده از انرژی خورشیدی می‌توان سوخت‌های تجدیدپذیری مانند متان (CH_4) و متانول (CH_3OH) را بدست آورد. به همین علت امروزه این واکنش‌ها که بر مبنای فوتوتکنولوژی[1] می‌باشند، به عنوان یکی از امیدوارکننده ترین راه‌حل‌های موجود جهت حل مشکلات زیست‌محیطی و سوخت شناخته می‌شوند. این گازها همچنین می‌توانند در کاهش گازهای گلخانه‌ای در آینده‌ای نزدیک سودمند واقع شوند. با این حال هنوز هم سوالات و چالش‌های بسیاری پیرامون این تکنولوژی در راستای بهبود تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری محصولات واکنش وجود دارد. از این رو لازم است تحقیقات بیشتری بر روی این موضوعات صورت گرفته تا رشد و توسعه این تکنولوژی با سرعت بیشتری صورت گیرد. با تحقیقات بیشتر پیرامون این موضوع می‌توان فتوکاتالیست‌ها و راکتورهای کارآمدی را طراحی و در مقیاس صنعتی به کار برد. استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع تجدیدپذیر این امکان را به ما می‌دهد که بتوان CO_2 را به مواد شیمیایی با ارزش بیشتر تبدیل کرد، که منجر به تولید انرژی پایدار و کاهش تولید و انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود [۱۸].

۱-۵- اهداف پژوهش حاضر

هدف از پژوهش حاضر بررسی روند فتوکاتالیستی تبدیل CO_2 به سوخت‌های هیدروکربنی می‌باشد. تمرکز اصلی مطالب بر روی ارائه فتوکاتالیست اصلاح شده دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد که عناصر بیسموت و

[1] Phototechnology

نیکل و پلاتین در ساختار آن قرار گرفته‌اند. همچنین عملکرد راکتوری آن‌ها نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر موارد ذکر شده نیز برخی از مواردی که می‌توانند بر روی روند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن تأثیرگذار باشند در این پژوهش مورد بحث قرار گرفته‌اند.

۱-۶- ترتیب نگارش گزارش

در فصل دوم این گزارش به بررسی اصول فتوکاتالیستی و تحقیقاتی که در این زمینه در سال‌های مختلف انجام شده است اشاره شده است. در فصل سوم گزارش مواد شیمیایی استفاده شده و روش تهیه و سنتز فتوکاتالیست‌ها ارائه شده است و در انتها روش انجام آزمایش و مکانیسم واکنش مورد بحث قرار گرفته است. در فصل چهارم به بررسی آنالیزهای مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌ها و نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها اختصاص یافته است. و در آخر و در فصل پنجم به نتیجه‌گیری از پژوهش حاضر پرداخته شده، و پیشنهادهایی برای بهبود راندمان احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن ارائه شده است.

۲- مبانی نظری و پیشینه پژوهش

۲-۱- فتوکاتالیست

فتوکالیست از دو کلمه فتو و کاتالیست که نقش همزمان نور و کاتالیست را در یک واکنش شیمیایی نشان می‌دهد، تشکیل شده است. تفاوت کاتالیست و فتوکاتالیست را این گونه می‌توان تشریح کرد که در کاتالیست‌ها، تشکیل یک حد واسط باعث تسریع و پیشرفت واکنش می‌شود، ولی در فتوکاتالیست‌ها در اثر جذب نور بر روی فتوکاتالیست یک جفت الکترون- حفره تشکیل می‌شود که این عمل باعث تسریع در واکنش شیمیایی می‌گردد [۱۳], [۲۰].

یک فتوکاتالیست خوب باید خواصی همچون موارد زیر را دارا باشد:

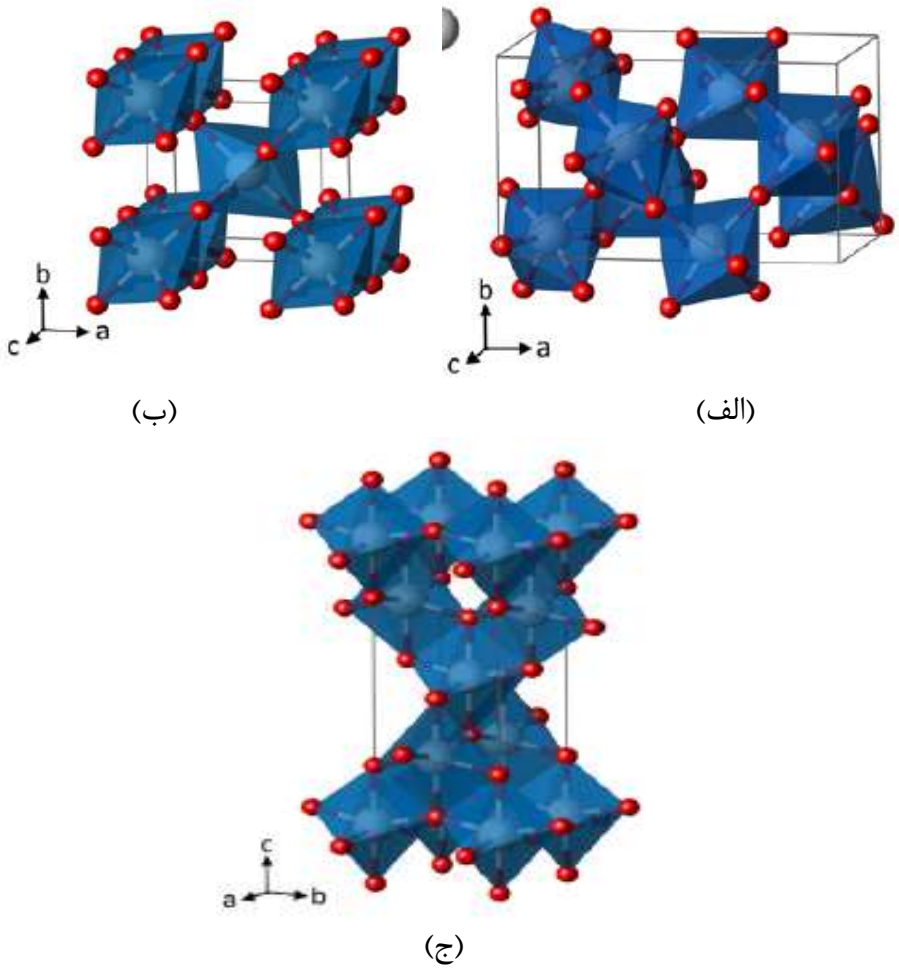
- غیرسمی باشد
- ارزان قیمت و کم‌هزینه باشد
- از نظر نوری پایدار باشد
- از نظر نوری فعال باشد
- از نظر بیولوژیکی و شیمیایی خنثی باشد
- در ناحیه نور مرئی و نزدیک به نور بنفش قابل استفاده و فعال باشد
- مقاومت در برابر خوردگی داشته باشد

دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با نیمه‌رساناهایی همچون CdS، Fe_2O_3، ZnS، ZnO، WO_3، WSe_2 و V_2O_5 ،به عنوان یکی از بهترین فتوکاتالیست‌های موجود مورد توجه و استفاده بسیاری از محققان قرار گرفته است . همچنین از این ماده در مقیاس گسترده و در مصارف زیست‌محیطی می‌توان بهره برد [۲۰], [۲۱].

۲-۲- دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، عضوی از خانواده اکسید فلزات واسطه می‌باشد. از خواص آن می‌توان به سفیدرنگ بودن، ضریب شکست بالا، درخشندگی، خنثی بودن، مقاومت حرارتی مناسب، پایدار از نظر شیمیایی، غیرسمی بودن، ارزان قیمت بودن اشاره کرد که این خواص و ویژگی‌ها این پتانسیل را ایجاد کرده که از این ماده به عنوان اصلی‌ترین و عمده‌ترین ماده اولیه سفیدرنگ در صنایع مختلفی همچون: رنگ‌سازی، کاغذسازی، پلاستیک، سرامیک و مواد آرایشی مورد استفاده قرار گیرد. از دیگر ویژگی‌های دی‌اکسید تیتانیوم این است که، این ماده منعکس کننده اشعه فرابنفش نور خورشید می‌باشد که از این سو می‌توان از آن در تولید کرم‌های ضد آفتاب بهره برد. همچنین می‌توان در ساخت خمیردندان، پوشش قرص‌ها از پودر دی‌اکسید تیتانیوم استفاده کرد. دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند به سه فرم بلوری شامل آناتاز، روتایل و بروکایت ظاهر شود، که تنها دو فرم اول نقش مهمی را در کاربردهای صنعتی ایفا می‌کنند که این می‌تواند به علت سنتز سخت‌تر ساختار بروکایت باشد. ساختار آناتاز و روتایل به صورت زنجیره‌های

هشت‌وجهی TiO_6 می‌باشند. شکل (۲ – ۱) ساختار واحد هر سلول بلورهای روتایل، بروکایت و آناتاز را نشان می‌دهد [۲۲], [۲۳].



(ب) (الف)

(ج)

شکل ۲-۱. ساختارهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم (الف) روتایل (ب) بروکایت (ج) آناتاز [۲۳]

۲-۳- دسته‌بندی مواد جامد

مواد جامد را در حالت کلی می‌توان به سه دسته‌بندی کلی تقسیم کرد که عبارتند از: رساناها، نارساناها (عایق‌ها) و نیمه‌رساناها.

جامدات رسانا: در این مواد سطوح انرژی به صورت پیوسته و متراکم وجود دارد که باعث می‌شود الکترون‌ها بتوانند به راحتی انتقال یابند و بین این سطوح به حرکت درآیند. در فلزات با افزایش دما، لرزش‌های حرارتی شبکه فلزی مانع از انتقال آزادانه الکترون‌ها در جسم شده در نتیجه رسانایی آن‌ها کاهش می‌یابد.

جامدات نارسانا (عایق): این مواد رسانای جریان الکتریسیته و الکترون‌ها نبوده که علت آن این است که فاصله زیادی بین لایه‌های الکترونی پر و خالی آن وجود دارد، که این فاصله زیاد انرژی زیادی را برای برانگیختن الکترون‌ها طلب می‌کند. افزایش دما می‌تواند انرژی لازم جهت برانگیختگی الکترون‌ها را تأمین کرده و در نتیجه انتقال الکترون‌ها و رسانایی این مواد را افزایش دهد.

جامدات نیمه‌رسانا، این مواد بین دو حالت رسانا و عایق قرار دارند. این مواد دارای یک ناحیه خالی از انرژی هستند. این ناحیه از نوار ظرفیت[1] تا نوار هدایت[2] را شامل می‌شود. به این ناحیه "نوار فاصله" و یا به اصطلاح "باندگپ یا گاف انرژی[3]" گفته می‌شود. مقدار انرژی باندگپ برای فاز های آناتاز و روتایل به ترتیب برابر ۳/۲ eV و ۳/۰۲ eV است و این دو فاز به ترتیب می‌توانند طول موج‌های کم‌تر از ۳۸۷ nm و ۴۱۰ nm را جذب کنند.

در صورتی که یک جسم نیمه‌رسانا فوتونی با انرژی ($h\upsilon$) مساوی یا بزرگتر از انرژی باندگپ خود جذب کند، این انرژی باعث برانگیخته کردن یک الکترون (e^-) از لایه ظرفیت به لایه هدایت جسم می‌شود. در نتیجه‌ی مهاجرت الکترون به لایه هدایت، یک بار مثبت به نام حفره (h^+) در نوار ظرفیت به وجود می‌آید. معادله تشکیل یک جفت الکترون- حفره به صورت معادله (۲ – ۱) می‌باشد.

$$Photocatalyst \xrightarrow{h\upsilon} e^- + h^+ \qquad (۲ - ۱)$$

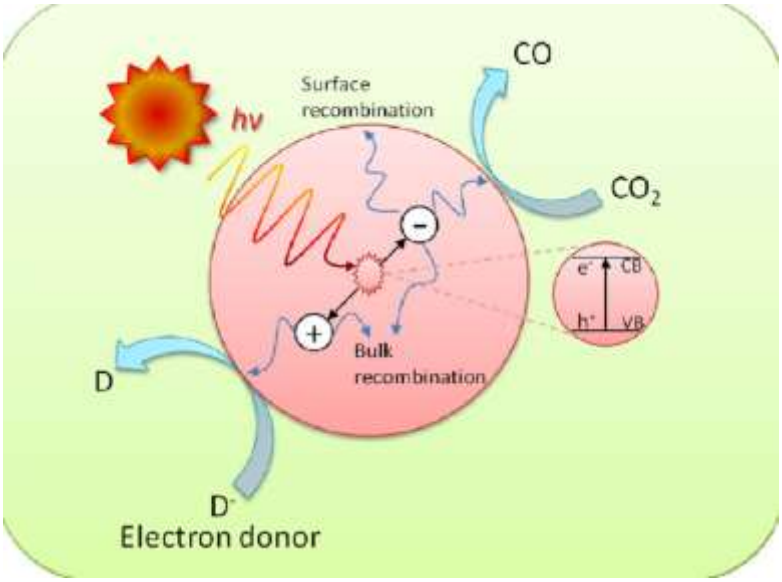
جفت الکترون- حفره‌ای که در اثر جذب فوتون در جسم نیمه‌رسانا تشکیل شده است می‌تواند مسیرهای مختلفی را طبق شکل (۲ – ۲) طی کند.

جفت الکترون- حفره می‌تواند به صورت جداگانه به سطح جسم مهاجرت کرده و در واکنش‌های اکسایش- کاهش با ترکیبات جذب شده روی سطح شرکت کنند.

جفت الکترون- حفره می‌تواند در درون جسم بازترکیب شده و انرژی حرارتی آزاد کند. (طبق معادله (۲ – ۲))

$$e^- + h^+ \longrightarrow heat \qquad (۲ - ۲)$$

جفت الکترون- حفره سطح می‌توانند در روی سطح بازترکیب شده و انرژی حرارتی آزاد کنند [۲۰], [۲۴], [۲۵].



شکل۲–۲. چگونگی تشکیل الکترون- حفره در جسم نیمه‌رسانا و انتقال آن‌ها به سطح جسم [۲۵]

[1] Valance band
[2] Conduction band
[3] Band gap

به ماده‌ای که این ویژگی‌ها را در خود جای داده و با جذب انرژی نور و بدون این که خود ماده مصرف شود باعث انجام یک واکنش شیمیایی می‌گردد فتوکاتالیست گفته می‌شود. فتوکاتالیست‌های بسیاری در مقیاس‌های مختلف صنعتی و آزمایشگاهی در دسترس بوده که از میان آن‌ها دی‌اکسید تیتانیوم یکی از شایع‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها می‌باشد که در تبدیل آلاینده‌های آلی به مواد بی‌ضرر به کار گرفته می‌شود [۱۳].

۲-۴- مکانیسم واکنش‌های فتوکاتالیستی

یک واکنش فتوکاتالیستی که روی سطح یک فتوکاتالیست در حال اتفاق است از چندین مرحله تشکیل شده است:

ایجاد جفت الکترون- حفره‌ها در اثر برانگیخته شدن الکترون‌ها در اثر جذب انرژی فوتون‌های نور

مهاجرت جفت الکترون- حفره‌ها به سطح جسم نیمه‌رسانا

جدایش الکترون‌ها و حفره‌ها توسط تله‌های موجود در سطح

انجام واکنش اکسایش- کاهش در حضور الکترون‌ها و حفره‌ها با مواد جذب شده روی سطح فتوکاتالیست

دفع فرآورده‌های واکنش و بازسازی سطح فتوکاتالیست [۳], [۲۶].

یک نیمه‌رسانای خوب برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

- پتانسیل ردوکس حفره ایجاد شده در لایه ظرفیت به قدر کافی مثبت باشد تا بتواند به عنوان یک گیرنده الکترون در واکنش شرکت کند. (رادیکال‌های $^{\bullet}OH$، تولید کرده و دی‌اکسید کربن را به سوخت تبدیل کند.)
- پتانسیل الکترون ایجاد شده در لایه هدایت به قدر کافی منفی باشد تا بتواند به عنوان یک دهنده الکترون در واکنش شرکت کند [۲۰].

می‌توان فعالیت فتوکاتالیستی را اینگونه تشریح کرد که، زمانی که فوتون‌هایی با طول موج مشخص به سطح نیمه‌رسانا برخورد می‌کنند، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت به حالت برانگیخته درآمده و به نوار هدایت مهاجرت می‌کنند، در نتیجه حفره‌های مثبتی در نوار ظرفیت نیمه‌رسانا باقی می‌ماند که این حفره‌ها می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال‌های $^{\bullet}OH$ را تولید کنند که در بین عوامل اکسیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل بیشترین پتانسیل اکسیدکنندگی را دارا می‌باشند.

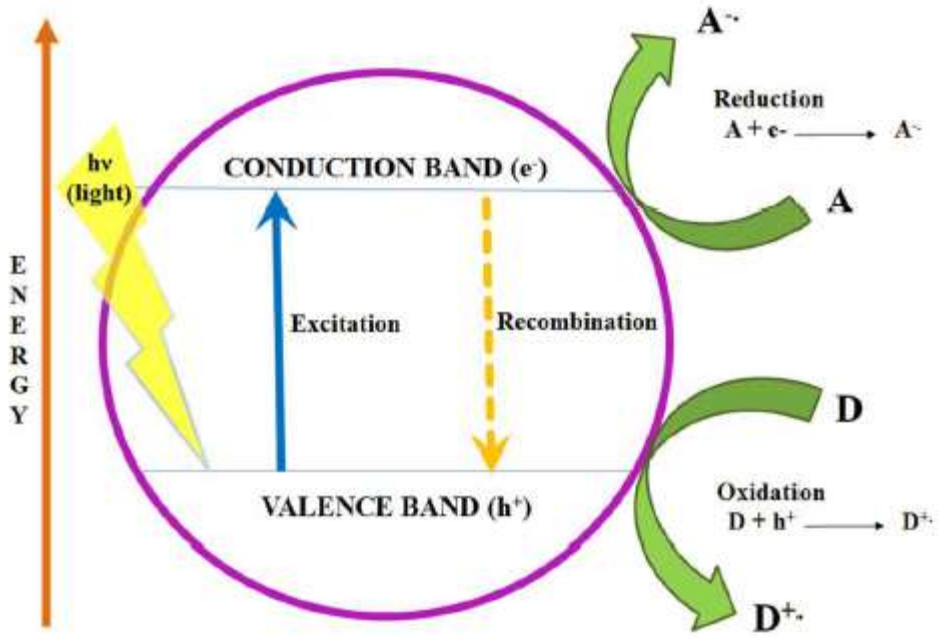
حداقل طول موجی که برای برانگیخته کردن الکترون و مهاجرت از لایه ظرفیت به لایه هدایت مورد نیاز است به مقدار انرژی باندگپ فتوکاتالیست وابسته بوده و طبق معادله (۲ — ۳) محاسبه می‌گردد.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{min}} \qquad (۳ - ۲)$$

در اثر انرژی‌ای که نیمه‌رسانا جذب می‌کند، جفت الکترون- حفره به وجود می‌آید. اگر تله مناسبی برای به دام انداختن این جفت الکترون- حفره‌ها تعبیه نشود، انرژی جذب شده توسط نارسانا فقط در عرض چند نانوثانیه توسط بازترکیبی از بین می‌رود. اگر تله مناسب یا موقعیت‌های معیوب سطحی جهت به دام

انداختن آن‌ها در سطح نیمه‌رسانا موجود باشد، می‌توان از بازترکیبی حاملان بار جلوگیری کرد که به دنبال آن می‌تواند واکنش ردوکس را به همراه داشته باشد. [۲۰], [۲۷].

در ادامه مکانیسم و شمای کلی یک واکنش فتوکاتالیستی نشان داده شده است. شکل (۲ – ۳) فرآیند فتوکاتالیستی که در سطح نیمه‌رسانا رخ می‌دهد را نمایش می‌دهد. نخستین مرحله در فرآیند واکنش فتوکاتالیستی برانگیختگی نیمه‌رسانا در اثر تشعشعی است که میبایست انرژی برابر یا بزرگ‌تر از گاف انرژی فتوکاتالیست بر آن بتابد و در نتیجه آن جفت الکترون- حفره به وجود می‌آید ($\lambda<\lambda_{min}$) [۲۷], [۲۸].



شکل۲–۳. شمایی از فرآیند واکنش فتوکاتالیستی در سطح نیمه‌رسانا [۲۹]

اتفاقاتی که در یک فرآیند فتوکاتالیستی بر روی دی‌اکسید تیتانیوم رخ می‌دهد را می‌توان در معادلات (۲ – ۴) الی (۲ – ۱۸) به صورت کلی نشان داد.

برانگیخته شدن فتوکاتالیست:

$$TiO_2 \xrightarrow{hv>3.2eV} e^- + h^+ \qquad (۴ - ۲)$$

بازترکیب شدن الکترون و حفره‌هایی که در مرحله اول تشکیل شده‌اند ، که در نتیجه آن انرژی آزاد می‌شود (واکنش برگشتی):

$$e^- + h^+ \longrightarrow Heat \qquad (۵ - ۲)$$

به دام افتادن حاملان بار توسط تله‌های موجود در سطح:

$$Ti^{IV}\,(OH^-/H_2O) + h^+ \longrightarrow Ti^{IV} - OH^{\bullet} \qquad (۶ - ۲)$$

$$Ti^{IV} - OH^{\bullet} \longrightarrow Ti^{IV}\,(OH^-/H_2O) + h^+ \qquad (۷ - ۲)$$

$$Ti^{IV} + e^- \longrightarrow Ti^{III} \qquad (۸ - ۲)$$

$$Ti^{III} + O_2 \longrightarrow Ti^{IV} - O_2^- \qquad (۹ - ۲)$$

آلاینده آلی (S) و محصولات واسطه (Q_j) تولید شده روی سطح فتوکاتالیست جذب سطحی می‌شوند:

$$Site + S \longrightarrow S_{ads} \quad (۱۰ - ۲)$$

$$Site + Q_j \longrightarrow Q_{j_{ads}} \quad (۱۱ - ۲)$$

آلاینده‌های آلی توسط رادیکال‌های هیدروکسیل مورد حمله قرار گرفته و محصولات واسطه تولید می‌شوند:

$$Ti^{IV} - OH^{\bullet} + S_{ads} \longrightarrow Ti^{IV} + Q_{j_{ads}} \quad (۱۲ - ۲)$$

$$Ti^{IV} - OH^{\bullet} + S \longrightarrow Ti^{IV} + Q_j \quad (۱۳ - ۲)$$

همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل به محصولات واسطه حمله کرده و محصولات جدیدی تولید می‌کنند:

$$Ti^{IV} - OH^{\bullet} + Q_{j_{ads}} \longrightarrow Ti^{IV} + Q_{j+1_{ads}} \quad (۱۴ - ۲)$$

$$Ti^{IV} - OH^{\bullet} + Q_j \longrightarrow Ti^{IV} + Q_{j+1} \quad (۱۵ - ۲)$$

واکنش های دیگر:

$$e^- + Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + 2H^+ \longrightarrow Ti^{IV}(H_2O_2) \quad (۱۶ - ۲)$$

$$Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + 2H^+ \longrightarrow Ti^{IV}(HO_2^{\bullet}) \quad (۱۷ - ۲)$$

$$Ti^{IV}(H_2O_2) + Ti^{IV} - OH^{\bullet} \longrightarrow Ti^{IV}(HO_2^{\bullet}) + Ti^{IV}(H_2O) \quad (۱۸ - ۲)$$

مکانیسمی که در بالا نشان داده شد فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی می‌باشد. علاوه بر مکانیسم ارائه شده در بالا، مکانیسم‌های دیگری نیز وجود دارند که واکنش‌هایی می‌باشند که در آن‌ها، اکسایش به صورت غیرمستقیم و به وسیله رادیکال‌های هیدروکسیل روی سطح فتوکاتالیست و یا به صورت مستقیم توسط حفره‌های نوار ظرفیت، است را شامل می‌شوند [۲۷], [۳۰].

۲-۵- تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به هیدروکربن‌ها

۲-۵-۱- پارامترهای مؤثر در فرآیند بازیابی دی‌اکسید کربن و تبدیل به آن هیدروکربن‌ها

در فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به هیدروکربن‌ها عوامل و فاکتورهای مختلفی تأثیرگذار می‌باشند که در ادامه به بررسی چندین عامل مهم و تأثیرگذار در این فرآیند پرداخته می‌شود.

۲-۵-۱-۱- اثر پتانسیل کاهش

عامل کاهش‌دهنده در فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن نقش بسیار مهمی را بازی می‌کند و احیای اجزا معمولا به پتانسیل کاهشی آن‌ها وابسته می‌باشد. پتانسیل آب برای تولید هیدروژن مقدار قابل‌توجهی کم‌تر از پتانسیل کاهشی دی‌اکسید کربن برای تولید CO_2^- است. در نتیجه انتظار می‌رود در هنگام واکنش کاهش CO_2 در حضور آب، به دلیل کم‌تر بودن پتانسیل کاهشی آب، آب به جای دی‌اکسید کربن کاهش پیدا کند. اگر میزان هیدروژن تولیدی در فاز گاز کم باشد، نشان‌دهنده این می‌باشد که رقابت کم‌تری میان آب و دی‌اکسید کربن در فرآیند کاهشی وجود دارد. در صورتی که مقدار گاز هیدروژن

تولیدی بالا باشد، می‌بایست طبق ملاحظات ترمودینامیکی واکنش در شرایط عملیاتی دیگری انجام گرفته که پیشنهاد می‌شود در غیاب آب مایع صورت گیرد [۳۱].

کاهش دی‌اکسید کربن و تولید محصولاتی همچون متان و متانول، نیازمند یک عامل کاهنده می‌باشد که این جز به عنوان منبع هیدروژن در واکنش عمل می‌کند. در بین مواردی که می‌توان به عنوان منبع هیدروژن استفاده کرد استفاده از آب بسیار بحث برانگیز است. تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن در حضور آب نسبت به تجزیه آب که پتانسیل کوچک‌تری دارد، کار دشواری است، از این رو برای بررسی محصولات هیدروکربنی احتمالی که از کاهش دی‌اکسید کربن بدست می‌آیند، در نظر گرفتن فرآیندهای پایه‌ای که می‌تواند در طی واکنش احیای دی‌اکسید کربن رخ دهد مطلوب به نظر می‌آید. لیست واکنش-هایی که ممکن است در طی احیای دی‌اکسید کربن در حضور آب رخ دهد، به همراه مقادیر پتانسیل‌های کاهشی آن‌ها در جدول شماره (۲ – ۱) آمده است [۱۳], [۳۱].

جدول ۲ - ۱. واکنش‌های احتمالی در کاهش دی‌اکسید کربن و آب تحت عبارات پتانسیل‌های کاهشی ترمودینامیکی در مقابل الکترود نرمال هیدروژنی (NHE) [۳۱]

شماره معادله	پتانسیل	واکنش
۱	-0.9eV	$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^-$
۲	-0.41eV	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
۳	-0.61eV	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$
۴	-0.52eV	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$
۵	-0.48eV	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$
۶	-0.38eV	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$
۷	-0.24eV	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$
۸	-0.166eV	$H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH + H_2O$
۹	-0.05eV	$H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + 2H_2O$
۱۰	+0.044eV	$H_2CO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 2H_2O$
۱۱	+0.478eV	$2CO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O$
۱۲	+0.311eV	$2CO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$
۱۳	+0.209eV	$2CO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 2H_2O$
۱۴	+0.145eV	$2C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HCOO^-$
۱۵	+0.157eV	$HCOO^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$

فرآیندهایی که در آن‌ها انتقال چند الکترون وجود دارد (جدول (۲ – ۱) معادلات ۲ الی ۶) در برابر فرآیندی که در آن فقط یک الکترون منتقل می‌شود (معادله ۱) از جهت این که برای انتقال هر الکترون انرژی کم‌تری نیاز است مطلوب‌تر می‌باشد. در نتیجه برای بررسی محصولات احتمالی واکنش، بررسی جایگاه نوار ظرفیت و نوار هدایت نیمه‌رسانا می‌تواند سودمند واقع شود. اگر الکترون‌هایی که توسط نور تابیده شده، پتانسیل واکنش کاهشی کمتر از لایه هدایت نیمه‌رسانا را داشته باشند برای تولید محصول مطلوب می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. از مقایسه پتانسیل نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیوم که۰/۵ eV- می‌باشد در مقابل پتانسیل‌های ترمودینامیکی موجود در معادلات موجود در جدول شماره(۲ – ۱)، می-توان دریافت که به دلیل این که پتانسیل‌های کاهشی آن‌ها کمتر از پتانسیل لایه هدایت دی‌اکسید تیتانیوم است، واکنش های موجود برای تولید متان و متانول مناسب‌تر خواهند بود [۳۱].

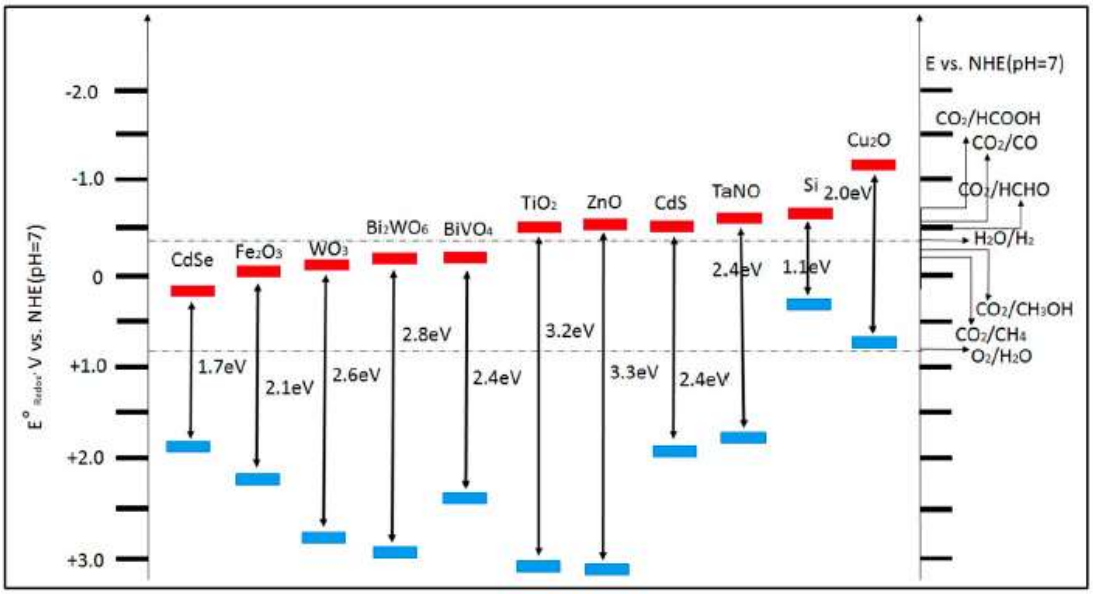
۲-۵-۱-۲- اثر pH

مقدار متوسط pH برای احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن مطلوب‌تر بوده و در حین احیای CO_2 نیز ممکن است کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها تولید گردند. این مواد اگر چه عامل‌های اکسنده حفره‌ای بهتری می‌باشند ولی پایداری بیشتری نسبت به دی‌اکسید کربن داشته و کاهش آن‌ها به نسبت سخت‌تر می‌باشد. در pH های پایین‌تر و غلظت بالای پروتون، پتانسیل کاهشی دی‌اکسید کربن کاهش پیدا می‌کند. اگرچه در غلظت بالاتر پروتون، مقدار هیدروژن بیشتری توسط تجزیه آب در مقایسه با کاهش دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. همچنین در pH های پایین‌تر لایه هدایت مثبت‌تر شده و برای کاهش CO_2 و تولید متانول مناسب‌تر است [۳۱].

۲-۵-۱-۳- اثر موقعیت لایه هدایت نیمه‌رسانا

بازدهی نیمه‌رساناها برای انتقال الکترونی که توسط نور تابیده برانگیخته شده، و به سمت اجزای جذب شده می‌رود، به لایه هدایت نیمه‌رسانا و پتانسیل ردوکس گونه‌های جذب شونده بستگی دارد. مقدار انرژی باندگپ (فاصله بین لایه هدایت و لایه ظرفیت نیمه‌رسانا) توانایی جسم را در جذب فوتون‌ها نشان می‌دهد. برای احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن موادی با انرژی باندگپ بزرگ از جهت این که می‌توانند پتانسیل ردوکس کافی برای انجام این واکنش تأمین کنند، مطلوب‌تر می‌باشند، البته به این نکته باید توجه کرد که هر چقدر میزان انرژی باندگپ نیمه‌رسانا بزرگتر باشد، انرژی بیشتری را برای برانگیخته کردن الکترون نیاز دارد. نوار انرژی باندگپ برخی نیمه‌رساناها تحت عبارات پتانسیل‌های کاهشی برای احیای دی‌اکسید کربن توسط آب در شکل (۲ – ۴) نشان داده شده است. در حالت کلی می‌توان گفت پتانسیل کاهشی نسبی گیرنده الکترون از نظر ترمودینامیکی باید کم‌تر از لایه هدایت جسم نیمه‌رسانا (مثبت‌تر) باشد [۳۲].

آنپو[1] و همکاران [۳۳] و لیو[2] و همکاران [۳۴] کاهش فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن را در حضور انواع مختلف ساختار دی‌اکسید تیتانیوم آزمایش کردند. نتایج آزمایشات نشان داد فاز آناتاز برای تولید متان مناسب بوده و فاز روتایل بازدهی بالاتری برای تولید متان و متانول از خود نشان می‌دهد. اینوئه[3] و همکاران [۳۵] فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن را در حضور TiO_2، WO_3، ZnS و CdS آزمایش کرده و نتایج آزمایش احیای دی‌اکسید کربن و تبدیل آن به متان، متانول، فرمیک اسید و فرمالدهید را گزارش کردند و این نکته را بیان کردند که تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به متان یک فرآیند کاهشی است که در چند مرحله اتفاق می‌افتد.



شکل۲–۴. موقعیت پتانسیل لایه هدایت و لایه ظرفیت نیمه‌رسانا و پتانسیل کاهش ترمودینامیکی مواد مختلف در شرایط pH=7 [۳۶]

۲-۵-۱-۴- اثر فشار

غلظت دی‌اکسید کربن حل شده در آب به علت انحلال‌پذیری پایین آن بسیار کم بوده و با افزایش فشار غلظت این گاز در آب نیز بیشتر می‌شود [۲۰]. همچنین گزارش شده است که با افزایش غلظت دی‌اکسید کربن ناشی از افزایش فشار، در محیط‌های آبی گزیش‌پذیری محصولات افزایش پیدا کرده است. آزمایشاتی که توسط میزونو[4] و همکارانش انجام شده است، تأثیر فشار دی‌اکسید کربن را بر کاهش این گاز در محیط‌هایی که TiO_2 در آب و هیدروکسید است را نشان می‌دهد. در شرایط پر فشار (۲۵۰۰ kPa)، گونه‌های CH_4، C_2H_4 و C_2H_6 در فاز گاز مشاهده شدند. آن‌ها گزارش کردند که تولید متان با افزایش فشار از ۵۰۰ تا ۲۵۰۰ کیلوپاسکال به شدت افزایش پیدا می‌کند. همچنین در این شرایط عملیاتی، افزایش

[1] Anpo
[2] Liu
[3] Inoue
[4] Mizuno

کمی، در تولید فرمیک اسید در فاز مایع نیز مشاهده شد. در حالت کلی افزایش فشار دی‌اکسید کربن در آب و هیدرکسید سدیم باعث افزایش در روند احیای دی‌اکسید کربن می‌شود [۲۸].

۲-۵-۱-۵- اثر دما

دما در واکنش‌های فتوکاتالیستی نه تنها بر روی سینتیک واکنش تأثیرگذار بوده بلکه بر میزان جذب سطحی گونه‌ها بر روی سطح نیز تأثیرگذار است. معمولا به همراه افزایش دما، راندمان تجزیه فتوکاتالیستی نیز افزایش پیدا می‌کند [۳۷]. احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به علت این که انحلال پذیری با افزایش دما کاهش می‌یابد، عموما در دمای محیطی مانند دمای اتاق صورت می‌گیرد. همچنین در دماهای بالاتر با توجه به افزایش در فرکانس برخورد و نرخ نفوذ، راندمان واکنش افزایش پیدا می‌کند. با توجه به این موارد، شرایط بهینه دمایی در محدوده بین K ۳۵۳-۲۹۳ گزارش شده است که در شرایط خارج از این محدوده فعالیت کاهش پیدا می‌کند [۲۸], [۳۸].

۲-۵-۱-۶- اثر اندازه ذره

اندازه ذرات فتوکاتالیست یکی از پارامترهای ساختاری فتوکاتالیست بوده که عامل مهمی در فرآیندهای فتوکاتالیستی محسوب می‌شود. این پارامتر به طور مستقیم بر روی سطح ویژه کاتالیست تأثیرگذار بوده، و تعامل بین مقدار فوتون جذب شده و منعکس شده و واکنش‌گرها بر روی آن به این پارامتر وابسته می‌باشد. در حالت کلی هرچه اندازه ذرات فتوکاتالیست کوچک‌تر باشد، سطح ویژه بزرگتر بوده و فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری انتظار می‌رود، زیرا با افزایش سطح ویژه سایت‌های فعال به ازای هر متر مربع افزایش یافته و به دنبال آن سرعت انتقال حاملان بار در سطح نیز افزایش پیدا می‌کند و از سوی دیگر میزان جذب شده دی‌اکسید کربن بر روی سطح فتوکاتالیست بیشتر می‌شود. ذکر این نکته حائز اهمیت است که راندمان فرآیند فتوکاتالیستی همواره با کاهش اندازه ذرات افزایش پیدا نمی‌کند، و دلیل آن را می‌توان این گونه تفسیر کرد که افزایش فعالیت فتوکاتالیستی تا حد مشخصی با کاهش اندازه ذرات ادامه می‌یابد و بعد از یک حد مشخص به علت فرآیند بازترکیب شدن حاملان بار فعالیت فتوکاتالیستی کاهش پیدا می‌کند.

در حالت کلی فرآیند بازترکیبی جفت الکترون- حفره را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

- بازترکیب الکترون- حفره در حجم فتوکاتالیست
- بازترکیب الکترون- حفره در سطح فتوکاتالیست

در مورد ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، اگر اندازه ذرات بزرگ باشد، بازترکیب حجمی سهم بیشتری را از بازترکیبی الکترون- حفره شامل می‌شود، در این صورت با کاهش اندازه ذرات می‌توان بازترکیبی حجمی حاملان بار را کاهش داد. با کاهش اندازه ذرات فتوکاتالیست، سطح ویژه افزایش یافته و به همراه آن سایت‌های فعال موجود روی سطح نیز افزایش یافته و در اختیار واکنش قرار می‌گیرد، در نتیجه سرعت انتقال حاملان بار بیشتر شده و راندمان فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر می‌شود. هنگامی که اندازه نانوذرات

خیلی کوچک شوند، بازترکیب سطحی الکترون- حفره نقش پررنگ‌تری را بازی کرده و اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. در مواردی که ذرات بسیار کوچک باشند، الکترون- حفره‌ها در جایی تولید می‌شوند که به سطح فتوکاتالیست بسیار نزدیک بوده و این باعث می‌شود سریعا به سطح رسیده و در آنجا بازترکیب شوند، در این شرایط تله‌های موجود در سطح به هم نزدیک بوده و نیروی کافی برای تفکیک الکترون- حفره ها وجود ندارد. در این شرایط الکترون- حفره‌ها قبل از این که به گونه‌های جذب شده در سطح منتقل شوند بازترکیب شده و از بین می‌روند. در این شرایط یک اندازه بهینه برای ذرات وجود دارد که در آن راندمان فعالیت فتوکاتالیستی بیشترین مقدار را دارا می‌باشد [۳۹], [۴۰].

کاسی[1] و همکاران [۴۱] اندازه بهینه، ۱۴ نانومتر را برای ذرات دی‌اکسید تیتانیوم جهت کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید گزارش کرده‌اند، که در این اندازه ذره، بیشترین مقدار تولید متان و متانول را در حضور کاتالیست‌های سنتز شده مشاهده کردند.

۲-۵-۱-۷- اثر فاز بلوری فتوکاتالیست (TiO_2)

برای دی‌اکسید تیتانیوم فازهای آناتاز و روتایل هر دو قابلیت استفاده در واکنش‌های فتوکاتالیستی دارا می‌باشند، اگر چه واکنش‌ها در فاز آناتاز فعالیت بیشتری داشته و علت آن این است که سطح فرمی[2] فاز آناتاز از فاز روتایل بیشتر است. در این فاز ظرفیت جذب اکسیژن کم‌تر بوده و تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطحی آن بیشتر است. موقعیت یون‌های اکسیژن روی سطح خارجی بلورهای فاز آناتاز دارای ساختار مثلثی بوده که باعث بهبود جذب مواد آلی می‌گردد، و در عین حال موقعیت یون‌های تیتانیوم شرایط خوبی را جهت واکنش با مواد آلی که روی سطح جذب شده است را فراهم می‌کند. این در حالی است که چیدمان ساختاری مناسب، در فاز روتایل وجود نداشته و این موضوع یکی از دلایل بالاتر بودن فعالیت فتوکاتالیستی فاز آناتاز نسبت به روتایل می‌باشد [۱۳], [۳۹].

در برخی موارد مانند تجزیه H_2S فاز روتایل فعالیت بیشتری دارد. با این حال ترکیب دو فاز آناتاز و روتایل فعالیت بیشتری را از خود نشان می‌دهند. گزارش‌هایی موجودند که این مسأله را ادعا کرده و بیان می‌کنند مخلوط ۷۰-۷۵٪ آناتاز و ۳۰-۲۵٪ روتایل فعالیت بهتری از فاز آناتاز خالص از خود نشان می‌دهد. در توجیه این ادعا می‌توان این گونه بیان کرد که ارتباط فازهای آناتاز و روتایل می‌تواند سبب تفکیک و جدایی بهتر الکترون- حفره‌ها گردد. زمانی که دی‌اکسید تیتانیوم مخلوطی از دو فاز آناتاز و روتایل باشد، الکترون ار لایه ظرفیت آناتاز به لایه هدایت روتایل که پایین تر از لایه هدایت آناتاز است منتقل شده که در ادامه از سرعت بازترکیبی الکترون- حفره‌ها کاسته می‌شود [۲۷], [۴۲].

[1] Kočí
[2] Fermilevel

۲-۵-۱-۸- اثر انتقال فاز در فتوکاتالیست

تغییر فاز آناتاز به روتایل یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که بر روی عملکرد دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک فتوکاتالیست تأثیرگذار است. پایداری فازهای دی‌اکسید تیتانیوم برای سه حالت بلوری طبق داده‌های کالری‌متری به شکل (آناتاز < بروکایت < روتایل) است. در نتیجه این امکان وجود دارد که فاز آناتاز مستقیما به روتایل یا ابتدا به بروکایت و سپس روتایل تبدیل شود.
آنتالپی انتقال فاز از آناتاز به روتایل بسیار کم (۱/۶ KJ/mol- _ ۱/۳-) می‌باشد. با توجه به این که آنتالپی انتقال فاز از آناتاز به روتایل کم می‌باشد، در دمای اتاق این انتقال بسیار کند صورت می‌گیرد، به طوری که عملا صورت نمی‌پذیرد. انتقال به فاز روتایل عموما در دمای $^{\circ}C$ ۶۰۰-۷۰۰ صورت می‌پذیرد در حالت کلی می‌توان گفت افزایش دمای عملیاتی سبب تسریع در انتقال فاز می‌شود [۴۲], [۴۳].

۲-۵-۱-۹- اثر میزان تبلور

ریز بودن اندازه ذرات و مقادیر بالای سطح ویژه فتوکاتالیست، تنها عوامل مؤثر بر فعالیت فتوکاتالیستی نبوده و در کنار آن‌ها میزان تبلور فتوکاتالیست هم از اهمیت خاصی برخوردار است، به نحوی که میزان بالای تبلور می‌تواند اثر بزرگ بودن اندازه ذرات فتوکاتالیست را جبران کند. به همراه افزایش میزان تبلور، تولید حاملان بار نیز افزایش پیدا می‌کند. با افزایش دما، فرآیند هسته‌سازی درون سل سرعت بیشتری پیدا می‌کند که می‌توان نتیجه گرفت در دمای بالاتر تبلور سریع‌تر رخ می‌دهد، به نحوی که با افزایش دما اندازه بلورهای فتوکاتالیست بزرگ‌تر شده و بلورینگی نسبی آن نیز افزایش پیدا می‌کند [۴۴].

۲-۵-۱-۱۰- اثر شدت نور[1] و طول موج[2]

با توجه به مقدار انرژی باندگپ دی‌اکسید تیتانیوم، طول موج‌های کوتاه‌تر از ۳۸۷ nm برای فعال کردن آن مورد نیاز است، در نتیجه معمولا از نور فرابنفش[3] یا نزدیک به آن برای به راه انداختن و فعال‌سازی واکنش‌های فتوکاتالیستی استفاده می‌شود. شدت نور تابیده به سطح فتوکاتالیست از جمله پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر سرعت واکنش است. در حالت کلی می‌توان ادعا کرد که عملکرد فتوکاتالیستی دی-اکسید تیتانیوم با افزایش شدت نور، افزایش پیدا می‌کند. باید به این نکته نیز توجه شود که افزایش بیش از حد شدت نور موجب بازترکیبی حاملان بار شده و پیشنهاد می‌شود که در صورت پایین بودن غلظت آلاینده‌های آلی از نور با شدت کم‌تری استفاده شود تا به علت بازترکیبی الکترون- حفره‌ها انرژی مصرف شده به هدر نرود [۱۳].
طول موج نور تابیده شده بر بازده واکنش احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن تأثیر می‌گذارد. تابش نورهایی با طول موج کوتاه‌تر (۲۵۴ nm) برای احیای دی‌اکسید کربن در حضور دی‌اکسید تیتانیوم

[1] Light intensity
[2] Wavelength
[3] Ultraviolet

مناسب‌تر است [۴۵]. همچنین تان[1] و همکاران [۴۶] مشاهده کردند که با افزایش طول موج بالاتر از نور فرابنفش کاهش قابل توجهی در بازده واکنش اتفاق می‌افتد.

۲-۵-۱-۱۱- طبیعت فتوکاتالیست

دی‌اکسید تیتانیوم تنها ۲ الی ۵ درصد نور خورشید را جذب می‌کند. در حالی که با اصلاحاتی که روی آن صورت می‌پذیرد مانند دوپ کردن با فلزات یا نافلزات، که انرژی باندگپ را کم‌تر می‌کند، می‌تواند نور در ناحیه مرئی را نیز جذب کند. محققان بسیاری به این نتیجه رسیدند که TiO_2 دوپ شده با نیتروژن یکی از مؤثرترین فتوکاتالیست‌های اصلاح شده است. همچنین در تحقیقات دیگر نشان داده شده است که TiO_2 لایه نشانی شده روی یک پایه نسبت به حالت پودری سطح ویژه بیشتری داشته و این توانایی را داشته که بتواند ترکیبات مورد نظر را روی سایت‌های فعال جذب کند [۳۷].

۲-۵-۱-۱۲- مقدار فتوکاتالیست

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، فعالیت واکنش نه تنها به خواص فتوکاتالیست وابسته است، بلکه نیز به مقدار فتوکاتالیست بستگی دارد. به همراه افزایش مقدار (غلظت) فتوکاتالیست، سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی افزایش پیدا می‌کند، دلیل این موضوع را می‌توان این‌گونه شرح داد که در این حالت نور بیشتری توسط فتوکاتالیست‌ها جذب شده و به همراه آن الکترون- حفره بیشتری تولید می‌شود و در اختیار واکنش قرار می‌گیرد. با این حال افزایش بیش از حد در مقدار فتوکاتالیست می‌تواند اثر منفی داشته باشد به این صورت که، ازدیاد ذرات کاتالیستی مانع از رسیدن بخشی از فوتون‌های نوری می‌شود [۳۷].

۲-۵-۱-۱۳- اثر رطوبت

منبع رادیکال‌های هیدروکسیل، بخار آب موجود در محیط است. افزایش رطوبت در محیط انجام واکنش، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده را افزایش داده و باعث افزایش در سرعت واکنش می‌شود. البته اگر غلظت آب در محیط واکنش بالا باشد، بین مولکول‌های بخار آب موجود و واکنشگرها در جذب سطحی بر روی سایت‌های فعال رقابت به وجود آمده و باعث بسته شدن سایت‌های فعال توسط مولکول‌های آب می‌شود، که می‌تواند سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار دهد. می‌توان گفت در محدوده‌هایی با رطوبت کم، با افزایش رطوبت نسبی، سرعت واکنش به آهستگی افزایش پیدا کرده، در حالیکه در رطوبت‌های نسبی بالا با افزایش میزان رطوبت از سرعت واکنش کاسته می‌شود [۳۷].

[1] Tan

۲-۵-۱-۱۴- اثر غلظت اکسیژن

اتم‌های اکسیژن گونه‌ای مؤثر برای دریافت الکترون از لایه هدایت نیمه‌رسانا می‌باشد. مولکول‌های اکسیژن که روی سطح فتوکاتالیست جذب شده‌اند، می‌توانند سریعا الکترون‌هایی که به سطح فتوکاتالیست انتقال یافته‌اند را به دام انداخته و سبب جلوگیری از بازترکیبی حاملان بار گردند. می‌توان گفت اگر غلظت اکسیژن در محیط واکنش افزایش پیدا کند، سرعت واکنش نیز بیشتر می‌شود. جذب سطحی رقابتی، بین مولکول‌های اکسیژن و آلاینده‌ها قوی نمی‌باشد [۱۳], [۲۶].

۲-۶- خوردگی سطح فتوکاتالیست

با توجه به نکاتی که پیرامون چگونگی واکنش‌های فتوکاتالیستی ذکر شد، تابش نور به سطح فتوکاتالیست باعث نفوذ و انتقال حاملان بار به سطح فتوکاتالیست می‌شود و جفت الکترون- حفره‌ها به دام می‌افتند. الکترون- حفره‌هایی که در سطح فتوکاتالیست وجود دارند، باعث وقوع فرآیند اکسایش و کاهش در سطح فتوکاتالیست می‌شوند. اگر حاملان باری که به سطح مهاجرت کرده‌اند، به سرعت توسط واکنش‌های اکسایش- کاهش حذف یا جابجا نشوند، باعث ایجاد تغییرات شیمیایی غیر قابل برگشتی روی لایه بیرونی (سطحی) فتوکاتالیست خواهند شد. تغییر در رنگ فتوکاتالیست و میزان هدایت الکتریکی می‌تواند پارامترهای مناسبی برای ارزیابی و سنجش میزان پیشرفت خوردگی فتوکاتالیست در اثر تابش نور باشد. برای مثال تغییر رنگ الکترودهای دی‌اکسید تیتانیوم که پس از مدتی فعالیت در محیط واکنش رخ می‌دهد [۲۲].

۲-۷- غیرفعال شدن و احیای فتوکاتالیست‌ها

پس از مدتی که دی‌اکسید تیتانیوم در محیط واکنش قرار بگیرد، به مرور زمان فعالیت فتوکاتالیستی آن کاهش پیدا می‌کند. تولید مواد حد واسط و محصولات نهایی واکنش فتوکاتالیستی و دیگر موادی که روی سطح جذب می شوند، می توانند باعث وقوع این پدیده شوند. مناسب‌تر است برای مصارف در زندگی واقعی و نه در محیط‌های آزمایشگاهی، فعالیت دی‌اکسید تیتانیوم برای واکنش‌های فتوکاتالیستی، برگشت‌پذیر باشد.

سه راه‌حل ممکن جهت احیای فعالیت فتوکاتالیست‌های غیر فعال وجود دارد:

- احیای حرارتی: در این روش مواد واسطه با افزایش دما از سایت‌های فعال فتوکاتالیست حذف می‌گردند. جهت احیای کامل فتوکاتالیست‌ها، دمای بالاتر از ۴۲۰ °C لازم می‌باشد.
- احیای فتوکاتالیستی: با استفاده از این روش، فتوکاتالیست‌ها در حضور جریان اکسیژن، زیر نور فرابنفش قرار گرفته تا با استفاده از تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلاینده‌ای که به صورت جذب سطحی روی کاتالیست تجمع یافته‌اند حذف گردند.
- احیای فتوکاتالیست از طریق شست‌وشو: در این روش با استفاده از حلالی مانند آب مقطر، فتوکاتالیست‌ها را شست‌وشو داده و سپس در دمای حدود ۱۰۰ °C خشک می‌گردند [۳۷].

۲-۸- معایب دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک فتوکاتالیست

یکی از ایرادات وارده به TiO_2 به عنوان یک فتوکاتالیست، کوچک بودن ضریب انتقال الکترون به اکسیژن، بالا بودن نرخ بازترکیبی حاملان بار و تجزیه غیر انتخابی آلاینده‌هاست. همین مسأاله می‌تواند فتواکسیداسیون ترکیبات آلی روی سطح TiO_2 را محدود کند. همچنین TiO_2 قادر به جذب نور با طول موج بیشتر از ۳۸۰ nm نمی‌باشد که تنها می‌توان بخش کوچکی در حدود ۲ تا ۵ درصد انرژی نور خورشید را برای فعالیت فتوکاتالیستی بکار گیرد در حالیکه نور مرئی حدود ۴۵ درصد طیف خورشید را تشکیل می‌دهد . از نقطه نظر علمی بهبود جداسازی الکترون-حفره‌های برانگیخته شده و افزایش میزان بهره بردن از طیف گسترده‌تر از نور خورشید می‌تواند از اهمیت بسزایی برخوردار باشد [۴۷], [۴۸].
اصلاح سیستم فتوکاتالیستی سه مزیت عمده دارد [۴۹]:

- افزایش جدایی حاملان و جلوگیری از بازترکیبی آن‌ها که به دنبال آن افزایش راندمان فعالیت فتوکاتالیستی را به همراه دارد.
- افزایش محدوده جذب نور، به این صورت که نیمه‌رساناهایی که مقدار باندگپ بزرگی دارند را می‌توان با اصلاحاتی در ناحیه نور مرئی نیز فعال کرد.
- تغییر راندمان یا گزینش‌پذیری برای یک محصول خاص

۲-۹- روش‌های بهبود فعالیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم

روش‌های مختلفی برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها وجود دارد که از جمله روش‌های مؤثر می‌توان به کنترل نرخ بازترکیبی الکترون- حفره‌ها، کاهش انرژی باندگپ، افزایش جذب نور نیمه‌رسانا در ناحیه نور مرئی و بهبود در میزان جذب واکنش‌دهنده‌ها بر روی فتوکاتالیست اشاره کرد.
کنترل نرخ بازترکیب شدن حاملان بار شامل الکترون- حفره‌هایی که توسط نور ایجاد می‌گردند، به فتوکاتالیست‌ها کمک می‌کند که انتقال بار به سمت موادی که روی سطح جذب شده‌اند بیشتر شود. در مطالعات پیشین چندین روش در راستای افزایش فرآیند جداسازی حاملان بار به منظور افزایش راندمان و بازدهی واکنش احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن صورت گرفته است. این روش‌ها می‌توانند به مانع شدن از تجمع مازاد جفت الکترون-حفره‌ها کمک کرده، که در نتیجه می‌توان واکنش‌های اکسایش-کاهش را پیش برد.
کاهش انرژی باندگپ کمک می‌کند فتوکاتالیست، فوتون‌هایی با طول موج بیشتر و انرژی کم‌تر را جذب کرده که باعث می‌شود طیف گسترده‌تری از نور جذب فتوکاتالیست شود، که در نتیجه نرخ تولید جفت الکترون- حفره افزایش یافته (الکترون‌های برانگیخته شده) و راندمان فرآیند فتوکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد.
یکی از روش‌های ممکن استفاده از فتوکاتالیست‌های حاوی عناصر فلزی و عناصر نافلزی جهت ایجاد سایت‌هایی برای به دام انداختن حاملان بار می‌باشد. ایجاد معایب و بی‌نظمی‌های موجود در سطح و در بالک، بارهای الکتریکی برانگیخته شده را به دام انداخته و از بازترکیب آن‌ها جلوگیری و زمان عمر آن ها

را افزایش می‌دهد [۲۲]. خواص نوری و الکتروشیمیایی دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند با افزودن یون‌های فلزی و نافلزی ارتقا یابد [۲۸].

۲-۹-۱- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از عناصر فلزی

افزودن فلزات به دو صورت می‌تواند رخ دهد، این فلزات می‌توانند به صورت نانو ذرات روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفته و یا در ساختار و شبکه آن قرار گیرند. افزودن فلزاتی همچون Pt [۵۰]، Au [۵۱]، Ni [۵۲]، [۵۳]، Cu [۵۴]، Fe [۵۵]، Ag [۵۶]، In [۵۷] و غیره به ساختار TiO_2 می‌تواند با ایجاد تغییرات در ویژگی‌های سطحی، خواص فتوکاتالیستی آن را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین با افزودن فلزات، راندمان و گزینش‌پذیری محصول خاصی را می‌توان بهبود بخشید. برای مثال افزودن پلاتین به ساختار TiO_2 گزینش‌پذیری متان در واکنش فتوکاتالیستی تبدیل دی‌اکسید کربن را افزایش می‌دهد که در نتیجه جدایی حاملان بار برای واکنش‌های اکسایش-کاهش می‌باشد [۱۰].

۲-۹-۲- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از عناصر نافلز

اصلاح فتوکاتالیست با استفاده از دوپ کردن نافلزات، باعث ایجاد ساختار سطحی ناهمگن شده که می‌تواند خواص و فعالیت TiO_2 را در منطقه نور مرئی افزایش دهد [۲۸]. مطالعات و تحقیقات نسبتا گسترده‌ای در این زمینه صورت گرفته شده است و فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 دوپ شده با عناصری همچون N [۵۸]، Bi [۵۹]، C [۶۰]، S [۶۱] وF [۶۲] گزارش شده است. ایما[1] و همکاران [۶۳] گزارش دادند که TiO_2 دوپ شده با آنیون‌ها از کارایی فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به TiO_2 دوپ شده با کاتیون‌ها برخوردار است، زیرا این یون‌ها مراکز بازترکیبی الکترون-حفره ایجاد نکرده که این پدیده ناشی از وجود اوربیتال‌های d در محدوده باندگپ TiO_2 می‌باشد. لیو[2] و همکاران [۶۴] گزارش دادند که کم شدن مؤثر پهنای باندگپ تنها در صورتی اتفاق می‌افتد که TiO_2 با آنیون‌هایی دوپ شود که، الکترونگاتیویته پایین-تری نسبت به اکسیژن داشته باشند. برای مثال بگواسی[3] و همکاران [۶۵] کاهش انرژی باندگپ را در فتوکاتالیست‌های TiO_2 دوپ شده با بیسموت گزارش دادند که همگی نمونه‌ها مقادیر باندگپ کمتری نسبت به نمونه خالص از خود نشان دادند.

۲-۹-۳- اصلاح فتوکاتالیست TiO_2 با استفاده از دوپ کردن همزمان دو عنصر مختلف

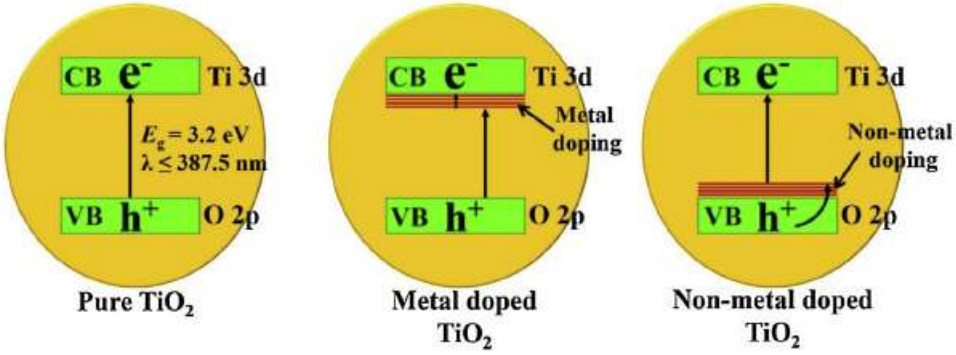
دوپ کردن همزمان یک جفت از عناصر فلز- نافلز، فلز- فلز و یا نافلز- نافلز در ساختار TiO_2 می‌تواند به صورت همزمان اثری مشترک جهت بهبود فعالیت فتوکاتالیستی از خود نشان دهد که می‌تواند ناشی از جذب بهتر نور در ناحیه مرئی بوده و همچنین به عنوان یک عامل پیشگیری کننده برای بازترکیبی جفت الکترون- حفره‌های برانگیخته شده عمل کند [۵][۶۶]–[۶۸].

[1] Yi Ma
[2] Liu
[3] Bagwasi

در حین دوپ کردن همزمان فلز- نافلز، عنصر نافلز باعث جذب بیشتر نور در ناحیه قرمز رنگ نور مرئی شده و عنصر فلزی باعث تسهیل در انتقال حاملان بار شده که در نتیجه آن نرخ بازترکیبی آن‌ها کاهش می‌یابد. عناصر دوپ شونده علاوه بر کوچک کردن بهنای باندگپ، ترکیب آن‌ها می‌تواند باعث تشکیل ساختارهای غیریکنواخت (برای مثال ساختارهای الکترونی) در مقایسه با نانوذرات خالص TiO_2 شود [۲۸].

۲-۹-۴- تأثیر دوپ کردن نیکل و بیسموت در ساختار TiO_2

همانطور که پیشتر اشاره شد یکی از عوامل محدودکننده TiO_2، بالا بودن انرژی باندگپ آن می‌باشد که تنها امکان استفاده از نور فرابنفش را برای TiO_2 فراهم می‌کند در حقیقت، نور فرابنفش تنها بخش کوچکی (حدود ۵٪) از انرژی خورشید را پوشش می‌دهد، بنابراین استفاده بیشتر از انرژی خورشید به شدت مورد توجه محققان می‌باشد. همانطور که اشاره شد دوپ کردن یکی از رایج‌ترین روش‌های توسعه جذب نور به سمت ناحیه مرئی می‌باشد. هنگامی که عنصری در شبکه TiO_2 دوپ می‌شود به جای اتم‌های اصلی شبکه قرار گرفته و با ایجاد ترازهای انرژی جدید در بین لایه ظرفیت و رسانش TiO_2 باعث کوچک شدن انرژی باندگپ می‌شود. شکل (۲ – ۵) ایجاد ترازهای انرژی جدید و محل آن‌ها را نشان می‌دهد. طبق شکل فلزات با ایجاد ترازهای انرژی در پایین لایه رسانش و نافلزات با ایجاد ترازهای انرژی در بالای لایه ظرفیت سبب کوچک شدن انرژی باندگپ می‌شوند [۴۹].



شکل۲–۵. شماتیک ترازهای انرژی ایجاد شده پس ازدوپ کردن فلزات و نافلزات در شبکه TiO_2 [۴۹]

چندین مطالعه تجربی و نظری در مورد تأثیر دوپ کردن نیکل بر بازده فتوکاتالیستی TiO_2 انجام شده است. نیکل به دلیل داشتن شعاع یونی مشابه تیتانیوم یک گزینه مناسب برای جانشینی با اتم‌های تیتانیوم در شبکه TiO_2 می‌باشد. همچنین ثبات در فعالیت فتوکالیستی TiO_2 با نیکل سبب شده است که نیکل به عنوان یک عنصر مناسب برای دوپ کردن و اصلاح ساختاری انتخاب شود [۶۹]. علاوه بر این دوپ کردن نیکل در ساختار TiO_2 به طور مؤثری انرژی باندگپ را کاهش و با کاهش اندازه کریستال‌ها، سطح ویژه کاتالیست را افزایش می‌دهد [۷۰]. دوی[1] و همکاران [۷۱] با سنتز دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل (۰/۰۲ تا ۱ درصد اتمی) به روش سل ژل مشاهده کردند که جذب نور در ناحیه مرئی با افزایش

[1] Devi

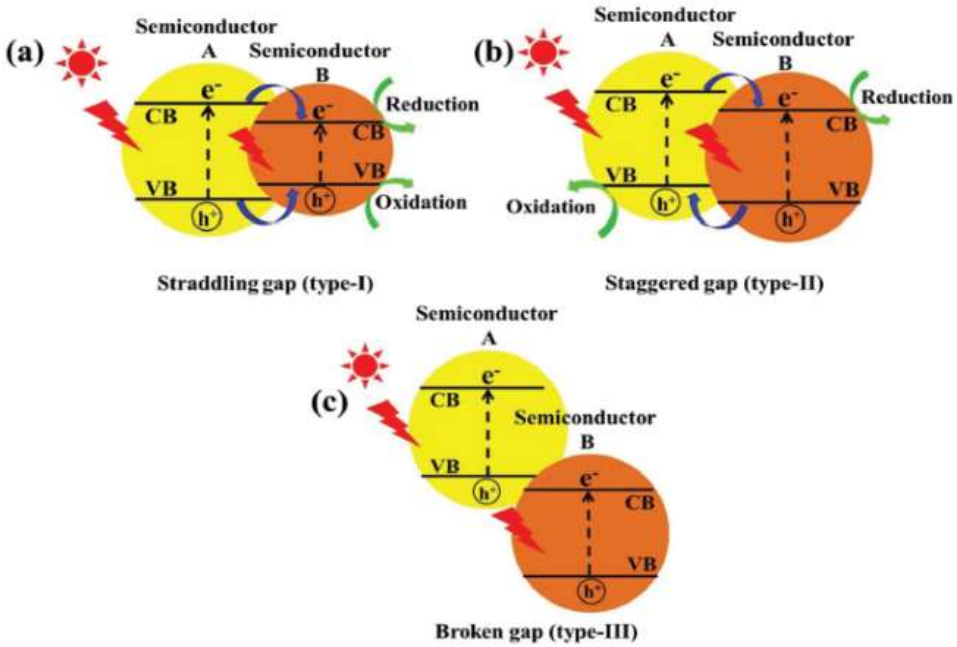
غلظت نیکل افزایش و انرژی باندگپ کاهش یافته است، همچنین نمونه ۰/۰۸ ٪ اتمی از نیکل بالاترین فعالیت فتوکاتالیستی را برای حذف متیل نارنجی تحت تابش طبیعی نور خورشید از خود نشان داد. ناخاته[1] و همکاران [۷۲] با سنتز نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با ۵ و ۷ درصد وزنی مشاهده کردند که فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های دوپ شده ۶۳ برابر نمونه دی‌اکسید تیتانیوم خالص برای حذف رنگ متیل آبی تحت تابش نور مرئی است. همچنین بایونگ[2] و همکاران [۳] نشان دادند که تولید متان در فرآیند احیای فتوکاتالسیتی دی‌اکسید کربن در درصدهای پایین نیکل دوپ شده عملکرده بهتری داشت، و با افزایش غلظت نیکل سطح ویژه فتوکاتالیست کاهش و مراکز بازترکیبی الکترون- حفره‌ها بیشتر می‌شود.

در واکنش احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن دو عامل حیاتی برای پیشرفت واکنش وجود دارد: جذب گاز واکنش‌دهنده بر روی سطح فتوکاتالیست و جداسازی حاملان بار برانگیخته شده در اثر جذب فوتون-های نوری و قرار گرفته شده در اختیار واکنش. انتخاب بیسموت به علت داشتن هدایت الکتریکی مناسب و جذب عالی دی‌اکسید کربن که به راحتی با Bi_2O_3 ترکیب شده و با تبدیل به $(BiO)_2CO_3$ می‌تواند یک عامل مناسب جهت ارتقا فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 برای احیای دی‌اکسید کربن و تولید متان باشد [۷۳]. بگواسی[3] و همکاران [۶۵] گزارش دادند که راندمان خوب TiO_2 دوپ شده با بیسموت مربوط به توانایی جذب خوب نور در ناحیه مرئی و به عنوان یک عامل مؤثر در جلوگیری از بازترکیبی حاملان بار می‌باشد. همچنین ترکیب بیسموت با یک عنصر دیگر به عنوان دوپ شونده یک پیشرفت فوق‌العاده در فعالیت فتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد. بدین منظور در این پژوهش به بررسی اثر همزمان دو بهبود دهنده نیکل و بیسموت پرداخته می‌شود.

۲-۹-۵- اصلاح اکسید تیتانیوم با استفاده از ایجاد هترواتصال[4] با سایر نیمه‌رساناها

هترو اتصال‌ها نوع دیگری از روش‌های بهبود فوتوکاتالیست‌ها محسوب می‌شوند. به‌طور کلی، هترو اتصال به مرز مشترک بین دو نیمه‌رسانا با ساختار ترازهای انرژی متفاوت گفته می‌شود که پس از تماس با یکدیگر هم‌تراز می‌شوند. هترواتصال ها بر مبنای حالت اولیه تراز انرژی نیمه‌رساناها نسبت به یکدیگر، به دسته‌های گوناگون طبقه‌بندی می‌شوند. درصورتی‌که باند رسانش و ظرفیت یکی از نیمه‌رساناها بین باند رسانش و ظرفیت نیمه‌رسانای دیگر قرار بگیرد هترو اتصال حاصله را نوع ۱ می‌نامند. اگر تنها باند رسانش یا ظرفیت یکی از نیمه‌ها درون باند گپ دیگری قرار بگیرد نوع ۲ و اگر ترازهای انرژی نیمه‌رسانا درون هم قرار نگیرند نوع ۳ حاصل می‌شود. جهت درک بهتر نمای هر ۳ نوع هترو اتصال در شکل (۲-۶) آمده است. هنگامی‌که هترو اتصال‌ها برقرار می‌شوند الکترون‌ها و حفره‌ها بین نیمه‌رساناها تبادل شده که موجب کاهش بازترکیبی الکترون و حفره و افزایش عملکرد فوتوکاتالیست می‌شود [۷۴].

[1] Nakhate
[2] Byeong
[3] Bagwasi
[4] Heterojunction



شکل۲-۶- انواع حالت‌های تشکیل هتروساختارها بین دو نیمه‌رسانا[۷۵].

به‌عنوان نمونه‌ای موفق از استفاده از هترو اتصال‌ها، وانگ[1] و همکاران پلاتین و مس را بر روی کاتالیست TiO_2 به‌وسیله دو مرحله متوالی رسوب نوری سنتز کردند که به ساختار هسته پوسته تبدیل شد. در این نانو کامپوزیت، الکترون‌ها توسط پلاتین از TiO_2 گرفته‌شده و به CuO داده می‌شود .[۷۵] علاوه بر روش‌هایی که تاکنون بیان شدند، استفاده از پایه‌های کربنی مانند اکسید گرافن، نانولوله‌های کربنی تک دیواره، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و یا پایه‌های چهارچوب فلزی-آلی[2] که جذب CO_2 بالایی دارند نیز در ادبیات پژوهشی موجود است [۷۶]. این مواد کربنی همانند فلزات توانایی گرفتن الکترون‌ها از لایه رسانش نیمه‌رسانا را دارند که به‌این‌ترتیب در بهبود واکنش مؤثر واقع می‌شوند [۷۷]. هرکدام از موارد بالا را به تفسیر می‌توان شرح داد. در جدول۲-۲، تعدادی از پژوهش‌های پیشین که از این روش‌ها برای احیای فوتوکاتالیستی CO_2 استفاده‌شده است برای مقایسه آمده است.

جدول۲-۲- جدول مقایسه احیای دی‌اکسیدکربن بر روی فوتوکاتالیست‌های مختلف

فوتوکاتالیست	نرخ تولید متان	شرایط راکتوری	منبع نور	نوع راکتور	مرجع
Pt/C-doped TiO_2	۲/۵ میکرومول بر گرم	۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست در مدت‌زمان تابش ۱۴ ساعت	لامپ ۸ وات جیوه (nm ۲۵۴)	ناپیوسته فاز مایع	[۷۸]

[1] Wang et al.
[2] Metal-Organic framework

$Pt\text{-}MgO/TiO_2$	۵/۲ میکرومول بر گرم برساعت	۲۰ میلی‌گرم کاتالیست مدت‌زمان تابش ۱۰ ساعت	لامپ زنون ۱۰۰ وات (۷۸۰ nm- ۳۲۰)	ناپیوسته فاز گاز	[۷۹]
$Pt\text{-}rGO/TiO_2$	۰/۲۸۳ میکرومول بر گرم بر ساعت	۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست	لامپ چراغ روشنایی روز ۱۵ وات	پیوسته فاز گاز	[۸۰]
$Pt\text{-}TiO_2$ /MWCNT	۱/۹ میکرو مول بر گرم برساعت	۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست زمان تابش ۱۲ ساعت	لامپ چراغ روشنایی روز ۱۵ وات	پیوسته فاز گاز	[۸۱]
$Pt\text{-}TiO_2$ supported on Al_2O_3 foam	۱۵/۵میک رومول بر گرم	۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست زمان تابش ۱۲ ساعت	لامپ ۸ وات جیوه (۲۵۴ nm)	ناپیوسته فاز گاز	[۸۲]
Fe-N codoped TiO_2	۲۸/۱۵ میکرومول بر گرم بر ساعت	۳۰۰ میلی‌گرم کاتالیست	لامپ ۷۰ وات جیوه	پیوسته فاز گاز	[۸۳]
PtO_x/Bi_2WO_6	۴/۳۵ میکرومول برگرم بر ساعت	۲۰ میلی‌گرم کاتالیست زمان تابش ۶ ساعت	لامپ زنون ۵۰۰ وات	ناپیوسته فاز گاز	[۸۴]
Cu-promoted In_2O_3/TiO_2	۱۸۱ میکرومول بر گرم برساعت	۲۵ میلی گرم کاتالیست زمان تابش ۱۰ ساعت	لامپ جیوه ۵۰۰ وات (۳۶۵ nm)	ناپیوسته فاز گاز	[۸۵]

۲-۱۰- رسوب نوری Pt/TiO_2

تابش نور به مخلوطی از ذرات نیمه‌رسانا در محلول آبی حاوی نمک فلزات سبب نشستن نانو ذرات فلزی یا اکسیدی بر روی سطح نیمه‌رسانا می‌شود. این پدیده رسوب نوری نام‌گذاری شده است که در سال

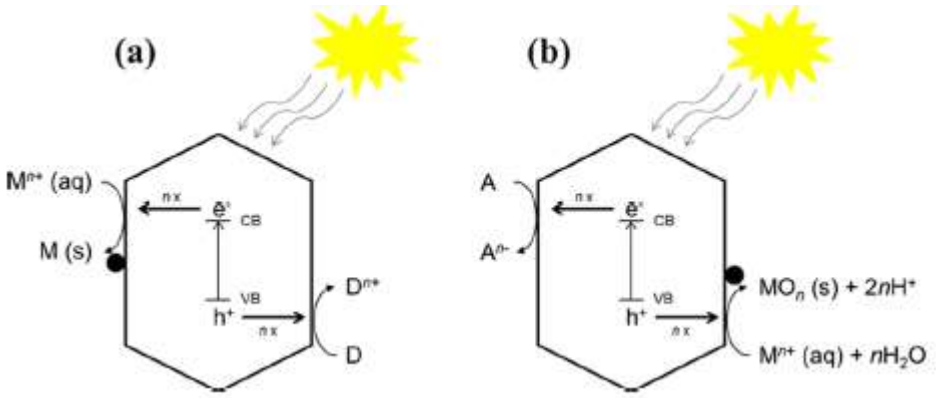
۱۹۶۵ میلادی توسط کلارک و وندجیدیز[1] کشف شد. ایشان با استفاده از اشعه فروسرخ نشان دادند که فلز نقره پس از تابش نور به مخلوطی از اکسید تیتانیوم و نیترات نقره بر روی سطح TiO_2 تشکیل‌شده است. یکی از مهم‌ترین پژوهش‌هایی که نقطه عطفی در فرآیند رسوب نوری محسوب می‌شود و توجه سایر محققان را به این روش جلب کرد، توسط کراتلر و بارد[2] در سال ۱۹۷۸ گزارش شد. در این پژوهش، آن‌ها پلاتین را بر روی اکسید تیتانیوم به روش رسوب نوری در مخلوط دوغابی شامل پودر آناتاز، هیدروکلروپلاتینیک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم کربنات و اسید استیک، رسوب دادند. در طول واکنش، از گاز نیتروژن برای خارج کردن اکسیژن و دی‌اکسیدکربن استفاده شد و مخلوط دوغابی واکنش تا دمای ۵۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد. این محققان نشان دادند که با این روش نانو ذرات پلاتین به‌صورت یکنواخت بر روی سطح اکسید تیتانیوم پخش می‌شود. پس‌ازاین مطالعه، روش رسوب نوری به‌عنوان راهکاری برای بهبود فوتوکاتالیست‌ها توجه محققان را به خود جلب کرد [۸۶].

نانو ذرات اکسید فلزات بر روی نیمه‌رساناها که به روش رسوب نوری سنتز شده‌اند کاربردهای فراوانی در زمینه‌های سوخت‌های خورشیدی فوتوکاتالیستی، تصفیه پساب و تصفیه هوا دارند. نانو ذرات در این کاربردها بیشتر نقش کمک کاتالیست داشته و همان‌طور که قبل تر بیان شد، نقش‌های متفاوتی ازجمله کاهش نوترکیبی جفت الکترون حفره از طریق گرفتن الکترون‌ها از تراز هدایت نیمه‌رسانا، ایجاد سایت‌های فعال برای انجام واکنش‌های شامل انتقال الکترون، تشدید جذب نور به‌وسیله نانو ذرات پلاسمونی به‌خصوص در مورد نقره و طلا از نقش‌های مختلف این روش بهبود دادن فوتوکاتالیست‌ها است.

رسوب نوری به دو روش کاهشی و اکسایشی انجام می‌شود. معادله کلی واکنش رسوب نوری کاهشی که موجب نشاندن ذرات فلز بر روی سطح فوتوکاتالیست می‌شود، به‌صورت معادله (۲-۱۹) است. در حالت رسوب نوری اکسایشی نیز اکسید نانو ذرات از طریق واکنش دادن با حفره‌ها توسط معادله کلی (۲-۲۰) تولید می‌شوند. شکل‌های (۲-۷) و (۲-۸) نمای کلی واکنش رسوب نوری را نشان می‌دهد.

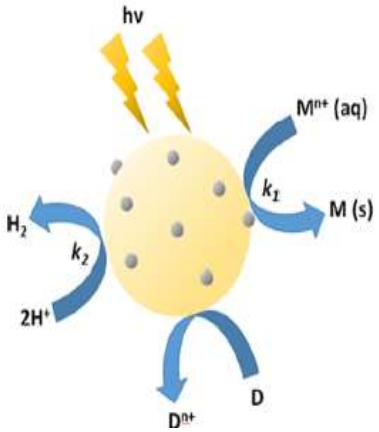
$$M^{n+}(aq)+ne^- \rightarrow M(s) \qquad (۱۹-۲)$$

$$M^{n+}(aq)+nh^+ +nH_2O \rightarrow MO_n(s)+2nH^+ \qquad (۲۰-۲)$$



شکل ۲-۷- نمای فرایند رسوب نوری a) رسوب نوری کاهشی b) رسوب نوری اکسایشی [۸۵]

[1] Clark and Vondjidis
[2] Kraeutler and Bard



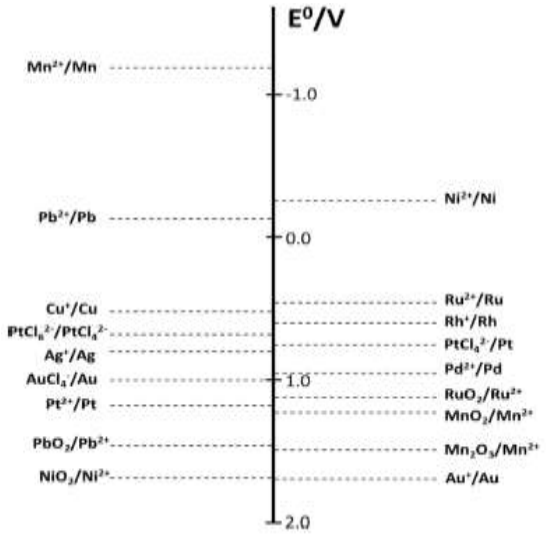
شکل ۲-۸- نمایی از واکنش‌هایی که در طول فرایند نشت نوری رخ می‌دهد. فلز M با ثابت سرعت k_1 در حال رسوب بر روی سطح نیمه‌رسانا است. هم‌زمان گاز هیدروژن نیز تولید می‌شود.از روی میزان تولید هیدروژن می‌توان به عملکرد فرایند رسوب نوری پی برد [۸۵].

برای آنکه ازنظر ترمودینامیکی رسوب نوری نمک فلزات امکان‌پذیر باشد بایستی چند شرط برقرار باشد:

۱- پتانسیل احیا و اکسایش نمک مربوطه که قرار است بر روی نیمه‌رسانا رسوب دهد نسبت به تراز انرژی اکسایش و کاهش نیمه‌رسانا موقعیت مناسبی داشته باشد. به‌عنوان‌مثال برای واکنش احیا، تراز هدایت نیمه‌رسانا منفی‌تر از پتانسیل احیای فلز و برای واکنش اکسایش تراز ظرفیت نیمه‌رسانا مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش گونه‌ای باشد که قرار است به ترتیب احیا یا اکسید شود. اکسید شونده علاوه بر نمک فلزات می‌تواند آب یا گونه فداشونده نیز باشد. در شکل (۲-۹) پتانسیل اکسایش و احیای پیش ماده‌های فلزات مختلف آورده شده است.

۲- در این فرایند همانند واکنش‌های فوتوکاتالیستی بایستی فوتون‌های نور انرژی لازم برای برانگیختگی نیمه‌رسانا را داشته باشند و سوم این برانگیختگی باید منجر به جدا شدن حاملین بار شده که امکان انجام واکنش را فراهم آورد.

برخی محققان با اعمال تغییراتی در روش متداول رسوب نوری سعی بر بهتر بهبود کارایی فوتوکاتالیست های تهیه‌شده به این روش داشتند. به‌عنوان‌مثال برخی از آن‌ها مخلوطی از نیمه‌رسانا و نمک پیش سازنده فلز را با یکدیگر مخلوط کرده تا یون‌های فلزی بر روی سطح نیمه‌رسانا جذب شوند. سپس ذرات جامد را از مخلوط با استفاده از فیلتر جدا کرده و در فاز گاز با تابش نور واکنش رسوب نوری را انجام دادند. با توجه به اینکه نوع ماده پیشگام، زمانی که یون‌ها در محلول آبی حضور دارند بازمانی که خشک‌شده متفاوت است، رسوب نوری حاصل از آن‌ها نیز بنابر زمان تابش نور و نوع آن‌ها متفاوت خواهد بود [۸۶].



شکل ۲-۹- پتانسیل احیای محلول‌های آبی حاوی فلزات مختلف. با مقایسه این شکل با شکل می‌توان دریافت که کدام نیمه‌رساناها توانایی احیا کردن هرکدام از فلزات را از محلول آن‌ها دارد [۸۵].

علاوه بر رسوب نوری روش‌های دیگری برای نشاندن نانو ذرات کمک کاتالیستی بر روی سطح نیمه‌رساناها وجود دارد این روش‌ها شامل تلقیح[1] ،کاهش شیمیایی[2]، نشست الکتروشیمیایی[3]، لایه نشانی اتمی[4]، پاشش[5] و مخلوط کردن فیزیکی است. در بین این روش‌ها، روش رسوب نوری از جذابیت بالایی برخوردار است چراکه بعضی از دیگر روش‌ها نیاز به اعمال پتانسیل الکتریکی یا ایجاد دماهای بالا هست درحالی‌که در روش رسوب‌شیمیایی تنها تابش نور در یک راکتور ساده دوغابی لازم است. از دیگر مزایای این روش امکان کنترل بر روی اندازه و حالت اکسایش نانو ذرات نشان داده‌شده است علاوه بر اندازه هندسه نانو ذرات نیز بر روی نیمه رسانه‌هایی که سطح آن‌ها به‌خوبی مهندسی و کنترل‌شده است قابل‌کنترل است [۸۶].

فرایند رسوب نوری نانو ذرات بر روی اکسید تیتانیوم توسط محققان زیادی به کار گرفته‌شده است. نانو ذرات مختلفی ازجمله پلاتین [۸۷]، نقره[۸۸]، طلا [۸۹]، پالادیوم [۹۰] و حتی اکسید فلزات مانند PbO_2 [۹۱] و RuO_2 [۹۲] به این روش رسوب داده‌شده‌اند. علاوه بر نانو ذرات، رسوب نوری نیمه‌رساناها مانند CdS [۹۳] بر روی TiO_2 مطالعه شده است. در بعضی از این دستگاه‌ها رسوب نوری برای ایجاد ساختارهای هسته پوسته یا کمک کاتالیست‌های دوفلزی و یا حتی چندفلزی استفاده‌شده است.

مقایسه عملکرد نیمه‌رساناهای حاوی کمک کاتالیستها که به روش‌های رسوب نوری یا دیگر روش‌ها سنتز شده‌اند در ادبیات پژوهشی موجود است. بااین‌حال نتیجه‌گیری کلی در مورد آن‌ها قابل‌استخراج نیست. برخی محققان ادعا می‌کنند روش رسوب نوری روش مناسب‌تری نسبت به سایر روش‌های نشاندن نانو ذرات برای دستیابی به خاصیت فوتوکاتالیستی بالا است درحالی‌که برخی دیگر عکس این باور رادارند.

[1] Impregnation
[2] Chemical reduction
[3] electrochemical deposition
[4] Atomic-layer deposition
[5] Sputtering

تفاوت این نتیجه‌گیری‌ها می‌تواند به تفاوت دراندازه ذرات (اکسید) فلز، درجه کلوخه شدن ذرات و حالت اکسایش نانو ذرات مرتبط باشد که به‌طور مستقیم به روش سنتز مربوط است [۸۶].

نمونه از این تحقیقات توسط زیانگ و همکاران انجام‌شده است. آن‌ها از سه روش مختلف برای نشاندن پلاتین بر روی اکسید تیتانیوم استفاده کردند. درروش اول از تلقیح نمک پلاتین و سپس خشک کردن و کاهش آن در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر گاز هیدروژن Pt/TiO_2 را ساختند. در روش دوم با استفاده از محلول کاهش شیمیایی توسط محلول آن‌ها با مقایسه ۳ روش به این نتیجه رسیدند که اندازه نانو ذرات پلاتین در هر سه روش تقریباً یکسان و حدوداً دو نانومتر بوده است و تفاوت اصلی در حالت اکسایش پلاتین در نانو ذرات بوده است رسوب نوری در حضور گلیسرول موجب تولید نانو ذرات پلاتین در حالت فلزی شده است اما در دیگر روش‌ها مخلوطی از ترکیبات پلاتین با اعداد اکسایش ۲ و۴ تولیدشده‌اند که سبب پایین آمدن عملکرد نوری تولید هیدروژن شده است. این مطالعه نشان داد که پلاتین فلزی فعال‌ترین گونه برای انجام واکنش فوتوکاتالیستی شکافت آب بوده است و بیان‌کننده مزیت روش رسوب نوری نسبت به سایر روش‌ها است. همچنین، این محققان ذکر کردند که رسوب نوری زمانی مؤثر است که غلظت اکسید تیتانیوم و گلیسرول در مخلوط دوغابی پایین باشد هنگامی‌که این غلظت بالا باشد پلاتین اکسیدی تولید می‌شود که نویسندگان دلیل آن را سرعت بالای فرایند نشاندن ذرات می‌دانند که منجر به اکسید شدن جزئی پلاتین شده است. آن‌ها به‌صورت حدسی به این نتیجه رسیدند که احیای کامل پلاتین زمانی که فرایند نشاندن بسیار سریع باشد تکمیل نمی‌شود. بنابراین، تنظیم غلظت بهینه نانو ذرات اکسید تیتانیوم و غلظت مناسب فداشونده که وظیفه واکنش با حفره‌ها را دارد و نیز زمان تابش نور و شدت آن از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر کیفیت فوتوکاتالیست نهایی است [۹۴].

در ادامه این بخش پارامترهای مختلف رسوب نوری که بر عملکرد فوتوکاتالیستی Pt/TiO_2 اثرگذار هستند موردبررسی قرار می‌گیرد.

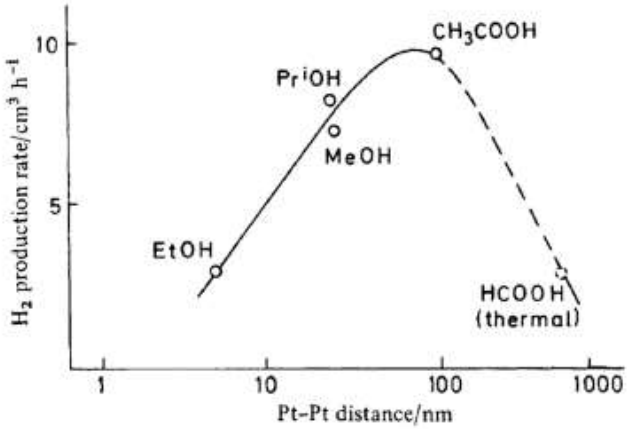
۲-۱۰-۱- اثر گونه فداشونده

در سال ۱۹۸۴ سانگ بوم[1] [۸۷] و همکاران اثبات کردند که وجود عامل فداشونده در رسوب نوری تأثیر قابل‌توجهی بر احیای پلاتین بر روی آناتاز دارد. در پژوهش ایشان از اسید استیک و نمک سدیم آن به‌عنوان گونه فداشونده استفاده‌شده بود. آن‌ها با استفاده از اسپکتروسکوپی فوتوالکترون پرتوایکس[2] نشان دادند که وجود یا عدم وجود مخلوط اسید استیک و سدیم استات به نسبت مشخص (بافر با pH مساوی ۴/۰۷) به‌شدت بر روی عدد اکسایش پلاتین حاصل از فرآیند رسوب نوری اثرگذار است. در غلظت‌های پایین از مخلوط بافری، پلاتین با عدد اکسایش بالا (Pt^{2+} و Pt^{4+}) تشکیل شد. درحالی‌که، با افزایش غلظت بافر یا به عبارتی همان‌گونه فداشونده، میزان پلاتین فلزی (عدد اکسایش صفر) افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که میزان احیای پلاتین وابسته به‌سرعت واکنش حفره‌ها است. ازآنجایی‌که مولکول‌های آلی سرعت اکسایش بالاتری نسبت به آب دارند، از این مواد جهت گونه فداشونده استفاده می‌شود. جالب توجه

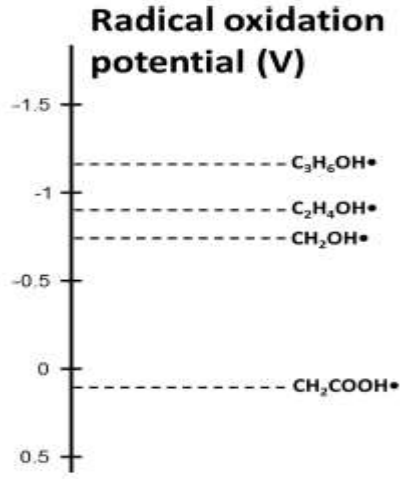
[1] Sungbom et al.
[2] X-ray photo electron spectroscopy

است هنگامی‌که تجزیه فوتوکاتالیستی متانول بر روی اکسید تیتانیوم حاوی پلاتین انجام می‌شود، اکسید پلاتین به‌صورت درجا به پلاتین فلزی تبدیل می‌شود. به همین دلیل تابش محلول‌های حاوی متانول روش مؤثری برای احیای اکسید پلاتین به فلز پلاتین است. تأثیر بالای متانول در احیای کامل پلاتین توسط لی و چوی[1] [۹۵] نیز اثبات‌شده است آن‌ها از اکسید تیتانیوم تجاری دگوسا به‌عنوان فوتوکاتالیست استفاده کردند و در غلظت‌های بالا و پایین از متانول رسوب نوری را بررسی کردند. احیای کامل پلاتین به نانو ذرات فلزی Pt^0 در غلظت بالا از متانول انجام گرفت درحالی‌که Pt^{2+} گونه اصلی در غلظت‌های پایین متانول بود. به نظر می‌رسد که رادیکال‌های متانول که از اکسایش متانول توسط حفره‌ها ایجاد می‌شود، در احیای پلاتین نقش دارد. تنها مشکل استفاده از غلظت بالای متانول ایجاد ذرات بزرگ در غلظت‌های بالای متانول است. موریکیا[2] و همکاران [۹۶] نیز رسوب نوری پلاتین بر روی فاز آناتاز را در حضور ایزوپروپانول تحت شرایط شدت نور متوسط در جریان گاز نیتروژن بررسی کردند. نتایجی که به دست آوردند حاکی از این بود که با افزایش زمان تابش نور، نانو ذرات پلاتین بزرگ‌تر می‌شوند. از طرف دیگر، هنگامی‌که غلظت نمک پلاتین در سطح ۰/۵٪ درصد وزنی از TiO_2 باشد کلوخه‌هایی از نانو ذرات پلاتین مستقل از مدت تابش نور تشکیل می‌شود. رشد ذرات پلاتین در طول زمان تابش به دلیل نقش کمک کاتالیستی پلاتین برای احیای پیش ماده است. در غلظت‌های بالاتر از ۰/۵٪ از ماده پیشگام، تنها ٪۶۰ از ذرات پلاتین به‌طور کامل به حالت فلزی احیا شدند. این درجه از احیا به حالت فلزی با نتایج لی و چوی که بیان‌کننده احیای کامل پلاتین در حضور گونه فداشونده است، متضاد است. چراکه طبق دیدگاه آن‌ها تمام پلاتین در غلظت بالای عامل فداشونده به شکل پلاتین فلزی بایستی احیا می‌شد. بنابراین به نظر می‌رسد که این تفاوت به تفاوت گونه‌های فدا شونده (ایزوپروپانول در برابر متانول) مربوط است. ناکاماتسو[3] و همکاران [۹۷] با به کار گرفتن گونه‌های فدا شونده مختلف و اندازه گرفتن نزدیکترین فاصله ذرات پلاتین کنار هم، مدلی برای رابطه بین اندازه ذرات پلاتین با پتانسیل احیای رادیکال گونه فداشونده ارائه دادند. بنابر مشاهدات آن‌ها رادیکال‌های آلی تشکیل‌شده با پتانسیل احیای بالا موجب افزایش هسته‌زایی ذرات پلاتین می‌شود که به ایجاد ذرات پلاتین کوچک‌تر بافاصله کمتر خواهد انجامید. شکل (۲-۱۰) آهنگ تولید هیدروژن را برای فوتوکاتالیست‌هایی که با گونه‌های مختلف از فداشونده‌ها ساخته‌شده بودند براساس فاصله بین ذرات پلاتین احیا شده نشان می‌دهد. نمودار پتانسیل اکسایش رادیکل گونه‌های فدا شونده نیز در شکل (۲-۱۱) آمده است. هرچه پتانسیل اکسایش گونه مثبت‌تر باشد، قدرت احیاکنندگی آن کمتر است. بنابراین در نمونه اسید استیک که ضعیف‌ترین قدرت احیاکنندگی را دارد، ذرات درشت‌تر بافاصله بیشتر ایجادشده است.

[1] Lee and Choi
[2] Murcia et al.
[3] Nakamatsu et al.



شکل ۲-۱۰- اثر گونه فداشونده بر فاصله ذرات پلاتین و سرعت تولید هیدروژن بر روی ریفورمینگ اتانول [۸۵].



شکل ۲-۱۱- پتانسیل اکسایش رادیکال‌های فداشونده‌های مختلف [۸۵].

در حقیقت براساس مدل ناکاماتسو الکترون‌های لایه رسانش TiO_2 موجب احیای پلاتین نمی‌شوند، بلکه، رادیکل حاصل از ربایش حفره‌های TiO_2 به‌وسیله گونه فداشونده، پلاتین را احیا می‌کند.

قابل تذکر است که باوجود قدرت بالای احیا ایزوپروپانول طبق مدلی که ناکاماتسو پیشنهاد داده بود بایستی ایزوپروپانول در سمت چپ‌تر از اتانول در نمودار قرار می‌گرفت. علت این عدم تطابق، مقدار بالای استفاده از عامل ایزوپروپانول (۵۰٪ حجمی) در مقایسه با دیگر در آزمایش بوده است که مطابق با لی و چوی [۹۵] هنگامی‌که غلظت فداشونده بالا باشد ذرات بزرگ‌تر و فاصله آن‌ها بیشتر می‌شود. نکته دیگری که از این شکل قابل‌برداشت است وجود یک نقطه بهینه است که نشان می‌دهد هنگامی‌که فاصله بین نانو ذرات زیاد و اندازه آن‌ها بزرگ باشد تولید هیدروژن بیشتر است. ناکاماتسو دلیل این موضوع که چرا ذرات کوچک‌تر بافاصله کمتر خاصیت فوتوکاتالیستی ضعیف‌تر از خود نشان داده‌اند را به دلیل ممانعت رسیدن نور به اکسید تیتانیوم در حالت وجود ذرات کوچک بافاصله کم می‌داند.

۲-۱۰-۲- اثر pH

pH واکنش رسوب نوری اثر بسیار مهمی در تعیین مقدار و خصوصیات پلاتین نشانده شده بر روی TiO_2 دارد. قابل توجه است که پیش ماده پلاتین یعنی H_2PtCl_6 در محیط آبی هیدرولیز شده و نوع کمپلکس حاصل از آن وابستگی شدیدی به pH محیط دارد. واکنش هیدرولیز $PtCl_6^{2-}$ موجب آزاد شدن لیگاندهای کلر و گرفتن لیگاندهای OH^- می‌شود که در رابطه (۲-۲۱) آمده است. رابطه تعادلی (۲-۲۱) نشان می‌دهد هنگامی‌که محیط بازی باشد لیگاندهای هیدروکسیل در کمپلکس پلاتین افزایش‌یافته که بر روی سینتیک رسوب نوری و حالت اکسایش ذرات پلاتین اثرگذار خواهد بود.

$$[Pt(OH)_nCl_{6-n}]^{2-} + OH^- \Leftrightarrow [Pt(OH)_{n+1}Cl_{5-n}]^{2-} + Cl^- \quad (۲۱-۲)$$

$$[Pt(OH)_4Cl_2]^{2-} + 4h^+ \Leftrightarrow PtO_2 + O_2 + 4H^+ + 2Cl^- \quad (۲۲-۲)$$

$$[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Pt(OH)_2 + 4Cl^- \quad (۲۳-۲)$$

بر طبق پژوهش‌های زی[1] و همکاران[۹۸] ، رسوب نوری پلاتین بر روی فاز آناتاز در pH های پایین و خنثی موجب ایجاد گونه $Pt(OH)_2$ می‌شود درحالی که در pH های بالا علاوه بر $Pt(OH)_2$ مقداری PtO_2 نیز تشکیل می‌شود. در حقیقت در محیط بازی، غلظت یون $Pt(OH)_4Cl_2^{2-}$ در محیط واکنش بالا بوده که برمبنای واکنش (۲-۲۲) با پذیرفتن حفره از TiO_2 منجر به رسوب PtO_2 می‌شود. این درحالی است که در محیط‌های خنثی یا اسیدی بر طبق واکنش (۲-۲۳) کمپلکس پلاتین ($Pt(OH)_4Cl_2^{2-}$ و یا $Pt(OH)Cl_5^{2-}$) با گرفتن دو الکترون به‌صورت $Pt(OH)_2$ رسوب می‌کند. با بررسی دقیق‌تر توسط آنالیز XPS مشخص شد که در pH های زیر ۱۲ گونه PtO_2 تشکیل نمی‌شود. همچنین، در مورد مقدار پلاتین رسوب داده در زمان تابش نور یکسان ولی در pH های مختلف می‌توان گفت که در pH های بالا مقدار رسوب بیشتر از pH های پایین است به‌طوری‌که در محیط‌های اسیدی نزدیک pH صفر رسوب اصلاً تشکیل نمی‌شود و سرعت هیدرولیز $PtCl_6^{2-}$ در حضور یون H^+ کاهش می‌یابد [۹۸]. pH علاوه براثر گذاشتن بر روی واکنش هیدرولیز $PtCl_6^{2-}$، بر روی ویژگی‌های سطحی TiO_2 نیز اثر می‌گذارد. هنگامی‌که واکنش رسوب‌گذاری نوری در محیط اسیدی (کمتر از IEP اکسید تیتانیوم) انجام می‌شود، سطح TiO_2 بار مثبت دارد که در جذب $PtCl_6^{2-}$ و محصولات هیدرولیز شده حاصل از آن نقش مثبت دارد. در این حالت، غلظت آنیون‌ها بر روی سطح افزایش می‌یابد و به‌این‌ترتیب بازدهی دریافت الکترون‌ها از لایه رسانش TiO_2 بالا می‌رود. درنتیجه این امر، سرعت‌بالای رسوب‌گذاری نوری به ایجاد ذرات درشت بر روی سطح TiO_2 می‌انجامد. به همین دلیل نمی‌توان ریخت شناسی ذرات را به‌خوبی کنترل کرد. هنگامی‌که pH در بازه ۵ تا ۷ قرار دارد، به دلیل نزدیک بودن pH به نقطه IEP، ذرات TiO_2 تمایل به کلوخه شدن دارند و تنها بخشی از سطح TiO_2 در اختیار یون‌های Pt قرار دارد. درنتیجه، بیشتر ذرات پلاتین به شکل کلوخه‌های درشت ظاهر می‌شوند. اما هنگامی‌که pH به شکل قابل‌ملاحظه‌ای بازی باشد، ذرات اکسید تیتانیوم به دلیل دافعه بارهای همنام سطح از یکدیگر فاصله گرفته و غلظت یون‌های پلاتین پایین می‌آید. درنتیجه، ذرات ریزتر با توزیع اندازه باریک‌تر حاصل می‌شود[۹۹] . لازم به ذکر است که نتایج مرجع [۹۹]

[1] Xi et al.

با آنچه در بخش اثر گونه فداشونده بیان شد، تناقضی ندارد و درمجموع می‌توان گفت که اگر گونه فداشونده وجود نداشته باشد یا قدرت احیای رادیکال آن پایین باشد (مانند اسید استیک) در ناحیه اسیدی رسوب نوری تشکیل نمی‌شود. اما در شرایط حضور گونه فداشونده قوی مثل اتانول، تشکیل رسوب در pH های پایین با سرعت بیشتر از pH های بالا انجام می‌گیرد و پلاتین به شکل نانو ذرات Pt^0 رسوب می‌کند. این تفاوت در سرعت رسوب پلاتین در pH های مختلف به تفاوت در جذب یون‌ها بر روی سطح برمی‌گردد. در مورد عدد اکسایش باید گفت که چه در شرایط حضور گونه فداشونده و یا در غیاب آن در ناحیه اسیدی Pt^0 و در ناحیه بازی Pt^{2+} و یا Pt^{4+} تشکیل می‌شود. درمجموع می‌توان نتیجه گرفت که برای ساختن پلاتین فلزی بایستی واکنش در محیط اسیدی و در حضور فداشونده انجام شود. ولی برای ساختن اکسید پلاتین باید واکنش رسوب نوری در محیط بازی و در غیاب فداشونده انجام گیرد. لازم به ذکر است اکسید پلاتین عملکرد کاتالیستی ضعیف‌تری دارد که در تحقیقات مختلفی نیز اثبات‌شده است.

۲-۱۰-۳- اثر Cl^- و نمک پلاتین

در ادامه بررسی‌های زی [۹۸]، اثر وجود غلظت بالای یون کلر از طریق افزودن نمک NaCl به محیط واکنش بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از نقش ممانعت کنندگی کلر از هیدرولیز پلاتین بود که مانع از تشکیل PtO_2 در محیط بازی و همچنین رسوب پلاتین در محیط اسیدی شده بود. بنابراین هیدرولیز $PtCl_6^{2-}$ در غیاب یون کلر اضافی نقش مهمی برای رسیدن به‌سرعت بالای نشاندن پلاتین بر روی اکسید تیتانیوم در شرایط عدم وجود گونه فداشونده خواهد داشت.

همان‌طور که مقدمه این بخش گفته شد شیمی این واکنش به‌شدت تحت تأثیر وجود گونه فداشونده، نوع پیش سازنده پلاتین و pH و... است. محلوانا وکریک[1] [۱۰۰] در پژوهش دیگری اثر رسوب نوری پلاتین را با استفاده از کمپلکس‌های کلرو $PtCl_6^{2-}$ و $PtCl_4^{2-}$ در محیط اسیدی و در شرایط عدم وجود گونه فداشونده بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مکانیسم هیدرولیز و رسوب نوری کمپلکس‌های $PtCl_6^{2-}$ و $PtCl_4^{2-}$ با یکدیگر بسیار متفاوت است که نشان می‌دهد پیش ماده اولیه پلاتین نقش مهمی در رسوب نوری دارد.

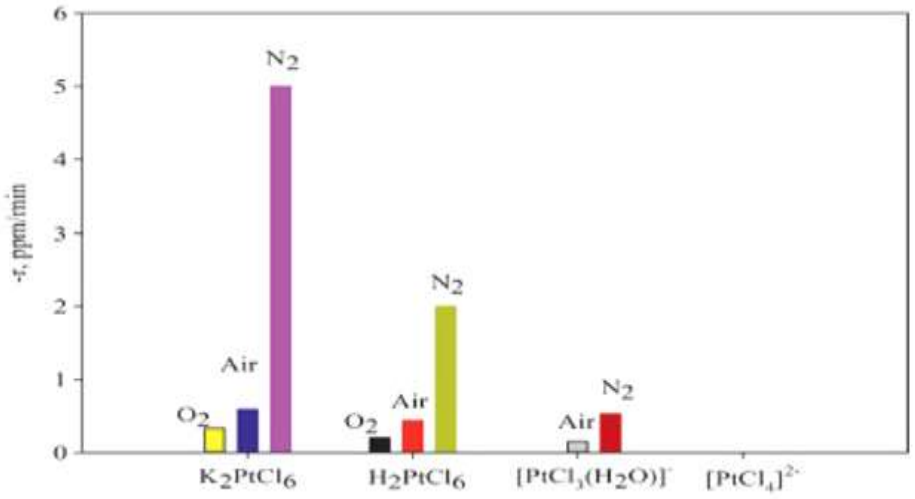
هرمن[2] و همکاران [۱۰۱] اثر مواد پیشگام پلاتین را بر روی سرعت رسوب نوری در حضور و عدم حضور فداشونده در محیطی بی‌هوازی مطالعه کردند. مواد پیشگام موردمطالعه آن‌ها H_2PtCl_6، Na_2PtCl_6، $H_2Pt(OH)_6$ و $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ بودند. نتایج نشان داد که پیشگام $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ سرعت بسیار پایینی در رسوب نوری دارد که به ماهیت غیر یونی بودن و عدم جذب کافی بر روی سطح مربوط می‌شود. حداکثر بازدهی ظاهری کوانتومی فرایند رسوب نوری در حدود ۰/۰۵ بود. در ضمن، هرمن اثر دما بر روی آهنگ سرعت واکنش را بررسی کرد که از معادله آرنیوسی باانرژی فعال‌سازی کمتر از ۱۰ کیلوژول بر مول پیروی می‌کرد. بر این اساس نتیجه گرفتند که در دمای بالا سرعت رسوب نوری به دلیل جذب پایین‌تر ماده پیشگام کمتر نخواهد شد. متأسفانه، نویسندگان اثر دما را بر روی عدد اکسایش و اندازه نانو

[1] Mahlamvana and Kriek
[2] Hermann et al.

ذرات پلاتین بررسی نکردند. ایشان به این نتیجه رسیدند که در دمای اتاق اندازه ذرات به‌شدت وابسته به زمان تابش نور است که با افزایش آن ذرات کوچک به‌سرعت رشد می‌کنند و بزرگ می‌شود.

۲-۱۰-۴- اثر وجود اکسیژن

محلوانا و کریک [۱۰۰]رسوب نوری را در حضور و عدم حضور اکسیژن انجام دادند که مشخص شد اکسیژن به دلیل عملکرد رقابتی برای گرفتن الکترون‌ها سرعت نشاندن پلاتین را به‌شدت کاهش می‌دهد. ایشان نشان دادند که دمیدن گاز خنثی در محیط واکنش به‌منظور بیرون راندن اکسیژن، سرعت رسوب نوری را به شکل قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. شکل (۲-۱۲) آهنگ رسوب نوری را برای نمک‌های مختلف در محیط گاز نیتروژن، هوا و گاز اکسیژن نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۲-۱۲) مشخص است سرعت واکنش هنگامی‌که جریان گازی خنثی در محیط واکنش وجود داشته باشد به‌شدت افزایش می‌یابد. همچنین تفاوت سرعت رسوب‌گذاری در نمک‌های پیش سازنده مختلف نشان می‌دهد که نوع ماده پیشگام نیز در این فرآیند بسیار مهم است. K_2PtCl_6 بیشترین سرعت رسوب را دارد درحالی‌که $PtCl_4^{2-}$ هیچ‌گونه فعالیت رسوب‌گذاری نوری ندارد.



شکل ۲-۱۲- سرعت واکنش رسوب نوری توسط پیش سازنده‌های مختلف در محیط‌های گازی هوا، نیتروژن واکسیژن [۸۵].

۲-۱۱- روش های سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم

ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در مقیاس نانو با استفاده از روش‌های مختلفی که هر کدام ویژگی‌های منحصر به فرد خود را داراست قابل تهیه می‌باشد.

روش‌های سنتز دی‌اکسید تیتانیوم را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم کرد [۱۳]:

- تهیه نانوذرات اکسید تیتانیوم در فاز مایع
- تهیه نانوذرات اکسید تیتانیوم در فاز بخار

۲-۱۱-۱- روش‌های تولید نانوذرات TiO_2 در فاز مایع

- روش سل ژل[۱]
- روش میکروامولسیون[۲]
- روش هیدروترمال[۳]
- روش رسوبی[۴]

۲-۱۱-۲- روش‌های تولید نانوذرات TiO_2 در فاز بخار

در این دسته‌بندی، اساس طبقه بندی بر پایه فاز ماده پیش‌سازنده که می‌تواند یکی از حالت‌های جامد، مایع یا بخار باشد و همچنین منبع انرژی مورد استفاده برای تشکیل حالت فوق اشباع در سیستم می‌باشد.
روش‌هایی که پیش‌سازنده فاز جامد باشد:

- تراکم در گاز خنثی[۵]
- تخلیه جرقه[۶]
- برون‌پاشی یونی[۷]

روش‌هایی که پیش‌سازنده فاز مایع یا بخار باشد:

- روش شعله[۸]
- روش چگالش بخارهای شیمیایی[۹]

در ادامه به دلیل اهمیت بسزای روش سل ژل، این روش به تفصیل توضیح داده شده است، و مزایا و معایب آن ذکر شده است.

۲-۱۱-۳- روش سل ژل و پارامترهای مؤثر بر آن

روش سل ژل یکی از روش‌های متداول و پرکاربرد از میان روش‌های سنتز فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. این روش صرفا برای دستیابی به ساختار شیمیایی کاملا یکنواخت نبوده بلکه، با استفاده از این روش همچنین می‌توان به خوبی به ساختارهای پایدار در دماهای پایین رسید. همچنین خواص ترکیبی و ریزساختاری نمونه‌هایی در ابعاد نانو را می‌توان از طریق کنترل مواد شیمیایی پیش‌سازنده و شرایط فرآیند تنظیم کرد [۱۰۲]–[۱۰۴].

[2] Sol Gel method
[3] Microemulsion
[4] Hydrothermal method
[5] Precipitation method
[5] Inert gas condensation
[6] Spark discharge generation
[7] Ion sputtering
[8] Flame method
[9] Chemical vapor condensation

از این روش برای سنتز TiO_2 به صورت فیلم نازک، پودر و غشا استفاده می‌شود. این روش دارای مزایایی همچون: خلوص بالا و یکنواختی محصول نهایی، انعطاف پذیری در اضافه کردن ناخالصی حتی در غلظت-های بالا، کنترل استوکیومتری و پارامترهای فرآیندی می‌باشد [۳۷], [۱۰۵].

به طور کلی امتیازات روش سل ژل برای سنتز TiO_2 نسبت به دیگر روش‌های سنتز عبارت است از [۳۷]:

- خلوص بالاتر محصول نهایی
- دمای پایین فرآیند
- یکنواختی بهتر محصول
- ساخت محصولات خاصی نظیر فیلم
- شرایط اختلاط بهتر برای کاتالیست‌های چند جزیی
- کنترل مؤثرتر اندازه ذرات، شکل و دیگر خواص فتوکاتالیستی
- امکان طراحی ساختار و خواص فتوکاتالیست نهایی از طریق انتخاب دقیق نوع ماده پیش‌سازنده و دیگر پارامترهای سنتز

این روش سنتز به دو دسته تقسیم می‌شود: روش آلکوکسیدی و غیر آلکوکسیدی، که با توجه به روشی که استفاده می‌شود، بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست نهایی تأثیرگذار است.

در روش غیر آلکوکسیدی، از نمک‌های معدنی مثل کلریدها، استات‌ها، نیترات‌ها، کربنات‌ها و غیره استفاده می‌شود. در حین استفاده از این روش باید یک مرحله اضافی جهت حذف آنیون‌های معدنی نیز وجود داشته باشد. در روش آلکوکسیدی که برای سنتز دی‌اکسید تیتانیوم متداول‌تر است، از آلکوکسیدهای فلز به عنوان ماده پیش‌سازنده استفاده می‌شود. در این روش، از طریق هیدرولیز و پلیمریزاسیون آلکوکسیدهای تیتانیوم، سل، ژل یا رسوب دی‌اکسید تیتانیوم به وجود می‌آید. که مراحل هیدرولیز و پلیمریزاسیون آن به شکل زیر می‌باشد [۱۳], [۲۸], [۱۰۶].

هیدرولیز :

$$M(OR)_n + H_2O \longrightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + ROH \qquad (۲۴ - ۲)$$

پلیمریزاسیون (چگالش):

$$M(OR)_n + M(OR)_{n-1}(OH) \longrightarrow M_2O(OR)_{2n-2} + ROH \qquad (۲۵ - ۲)$$

$$2\,M(OR)_{n-1}(OH) \longrightarrow M_2O(OR)_{2n-2} + H_2O \qquad (۲۶ - ۲)$$

و واکنش کلی به صورت:

$$M(OR)_n + \frac{n}{2}H_2O \longrightarrow MO_{n/2} + nROH \qquad (۲۷ - ۲)$$

که برای دی‌اکسید تیتانیوم به صورت زیر است:

$$Ti(OR)_4 + H_2O \longrightarrow Ti(OR)_3(OH) + ROH \qquad (۲۸ - ۲)$$

$$Ti(OR)_4 + Ti(OR)_3(OH) \longrightarrow Ti_2O(OR)_6 + ROH \qquad (۲۹ - ۲)$$

$$2Ti(OR)_3(OH) \longrightarrow Ti_2O(OR)_6 + H_2O \qquad (۳۰ - ۲)$$

$$Ti(OR)_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4ROH \qquad (۳۱ - ۲)$$

جهت کنترل مناسب‌تر تولید نانوذرات بهتر است مراحل مربوط به قسمت هیدرولیز و چگالش به صورت جداگانه انجام شوند، از این رو می‌توان از اسید یا باز به عنوان کاتالیست استفاده کرد. ثابت شده است که کاتالیست اسیدی سرعت واکنش هیدرولیز را بیشتر می‌کند. از این رو ماده پیش‌سازنده به طور کامل هیدرولیز شده و میزان بلورینگی (تبلور) محصول نهایی را بهبود می‌بخشد. در حالی که کاتالیست بازی باعث پیشرفت مرحله چگالش شده و باعث می‌شود کاتالیست نهایی دارای ساختار آمورف[1] و شامل لیگاند-های هیدرولیز نشده آلکوکسید باشد.

پس از هیدرولیز و چگالش، لازم است عملیات حرارتی در حدود $^{\circ}C$ ۶۰۰ - ۴۰۰ جهت حذف مواد آلی و بلورینگی کاتالیست نهایی صورت پذیرد. در مرحله کلسیناسیون، کم شدن سطح ویژه در اثر به هم پیوستن و رشد ذرات، جدا شدن گروه‌های هیدروکسیل سطحی و انتقال فاز اجتناب ناپذیر است. کاتالیست نهایی حاصل شده، اغلب به وسیله یک حلال شستشو و سپس سانتریفیوژ می‌شود. حلال مورد استفاده ممکن است روی ترکیبات شیمیایی، بلورینگی ذرات و همچنین بار سطحی ذرات از طریق پیوندهای تشکیل شده با سطح اثرگذار باشد. یک راه حل مؤثر برای رفع این مشکل این است که به جای استفاده از حلال، ذرات حاصل در حضور آب دوبار تقطیر شده دیالیز شوند. جهت سنتز فیلم نازک نانوساختار، سل را اغلب در اتوکلاو قرار داده تا ذرات به صورت کنترل شده رشد داشته باشند و به اندازه مطلوب برسند. عملیات حرارتی در ناحیه حدودی $^{\circ}C$ ۴۵۰، موجب حذف افزودنی‌های آلی می‌شود. نکته‌ای که حائز اهمیت است این است که گرم و سرد شدن نمونه باید به آهستگی صورت گرفته تا در اثر شوک حرارتی از ترک خوردن فیلم نازک پیشگیری شود.

در روش سل ژل در حالیکه از قالب‌ها[2] استفاده شود می‌توان کاتالیست‌هایی با ساختار مزومتخلخل[3] و با سطح ویژه بالا سنتز کرد. از سورفکتانت‌های یونی یا خنثی می‌توان به عنوان قالب در این روش استفاده کرد. در صورتیکه از دو روش سل-ژل و هیدروترمال به صورت همزمان استفاده شود، باز هم می‌توان کاتالیست‌هایی با ساختار مزو و سطح ویژه بسیار بالا، حتی در صورت اعمال عملیات حرارتی تا $^{\circ}C$ ۵۰۰ سنتز کرد.

محصولات تولید شده با استفاده از روش سل ژل، کاربردهای مختلفی همچون در زمینه‌های نوری، الکترونیک، انرژی، فضانوردی، بیوسنسورها و فن‌آوری جداسازی دارند [۱۳], [۳۷].

در ادامه به بررسی برخی از پارامترهای مؤثر بر روش سنتز سل ژل می‌پردازیم.

۲-۱۱-۳-۱- نوع ماده پیش‌سازنده

آلکوکسیدهای تیتانیوم که در روش سل ژل می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند عبارتند از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید $Ti(OC_3H_6)_4$، تیتانیوم ترابوتوکساید $Ti(OC_4H_9)_4$ و تیتاینوم ترا اتوکساید $Ti(OC_2H_5)_4$.

[1] Amorphous
[2] Template
[3] Mesoporous

در صورتی که سرعت هیدرولیز و چگالش بالا باشد، تولید ذرات ریز و یکنواخت سخت‌تر خواهد بود. اگر از گروه‌های آلکوکسیدی شاخه‌داری همچون ایزوپروپوکساید استفاده شود، می‌توان سرعت هیدرولیز و چگالش را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش داد. در صورتی که از کلرید تیتانیوم $TiCl_4$ به عنوان ماده پیش‌سازنده جهت تولید اکسید تیتانیوم استفاده شود، محصول همراه با مقدار زیادی HCl خواهد بود، و چون HCl به عنوان یک ماده سمی شناخته می‌شود، استفاده از آلکوکسیدهای تیتانیوم بیشتر توصیه می‌شود [۱۳].

۲-۱۱-۳-۲- نوع حلال

از میان پارامترهای تأثیرگذار سنتز در ساختار و فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2، اثر نوع حلال استفاده شده در سنتز می‌باشد. حلال استفاده شده در روش سنتز می‌تواند از میان آب، الکل و یا مخلوطی از هر دو انتخاب شود. بهناجادی[1] و همکاران [۱۰۷] نشان دادند که نوع حلال استفاده شده در سنتز بر روی اندازه ذرات اثرگذار است. نتایج آن‌ها نشان داد اندازه سایز کریستال‌ها و درصد فاز روتایل تشکیل شده در مقایسه با فاز آناتاز با تغییر نوع حلال از متانول به اتانول و ایزوپروپانول افزایش می‌یابد.

واکنش هیدرولیز در حضور الکل بدون آب بخوبی انجام نمی پذیرد. از سمت دیگر سرعت واکنش هیدرولیز آلکوکسیدهای تیتانیوم با آب بالا می‌باشد. از این رو برای مطلوب کردن سرعت واکنش‌پذیری بالای آلکوکسید، میبایست آلکوکسید مورد نظر را با در الکل حل کرده و سپس محلول حاصل را به محلول آب و الکل اضافه کنیم. استفاده از الکل در محلول اولیه پایداری آن را افزایش داده و از تشکیل رسوب پیشگیری می‌کند.

در مورد تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید استفاده از ایزوپروپانول پیشنهاد می‌شود. هنگامی که از ایزوپروپانول به عنوان حلال استفاده شود، کمپلکس‌های الیگومری تشکیل شده که به دلیل نحوه قرارگیری اتم‌ها در آن، به آهستگی هیدرولیز می‌شوند. آهستگی در سرعت واکنش هیدرولیز و چگالش باعث تولید سل با اندازه ذرات کوچک‌تر می شود. در صورت استفاده از اتانول به عنوان حلال، تشکیل کمپلکس‌های الیگومری کمتر خواهد بود و قسمت غالب مونومرهای باقی‌مانده در محلول، مرحله هیدرولیز و چگالش را سریع‌تر کرده و سل با اندازه ذرات بزرگتری تولید می‌شود. هنگام استفاده از ایزوپروپانول تبلور فاز آناتاز در دماهای پایین‌تری نسبت به استفاده از اتانول به عنوان حلال پیش می‌رود [۱۳].

۲-۱۱-۳-۳- سورفکتانت[2]

استفاده از سورفکتانت‌ها تبلور را به تأخیر انداخته و موجب کوچک‌تر شدن اندازه ذرات و افزایش در مقدار سطح ویژه می‌شود. از سوی دیگر سورفکتانت باعث ضخیم‌تر شدن فیلم TiO_2 در مقایسه با شرایط مشابه که از این ماده در سنتز استفاده نشده باشد می‌شود. در حین عملیات حرارتی سورفکتانت‌ها از ساختار

[1] Behnajady
[1] Surfactant

بلوری نهایی خارج شده و جای خالی باقی‌مانده از آن‌ها باغث ایجاد تخلخل می‌شود. بکارگرفتن سورفکتانت‌ها باعث می‌شود قطر حفرات تشکیل شده بزرگ‌تر و همچنین به دلیل افزایش تخلخل‌ها شاخص انکسار نور کاهش یافته و تغییر فاز به تأخیر می‌افتد. استفاده از سورفکتانت‌ها زمان رسیدن به فاز آناتاز را کم‌تر می‌کند [۱۰۸], [۱۰۹].

۲-۱۱-۳-۴- pH هیدرولیز

هنگامی که محلول آلکوکسید و الکل به آب اضافه شود، سریعا رسوب تشکیل می‌شود. این پدیده حتی در مواقعی که نسبت مولی آب به آلکوکسید بسیار بالا است نیز اتفاق می‌افتد. برای معتدل کردن فعالیت آلکوکسیدها و جلوگیری از واکنش‌های چگالش که در راستای بدست آوردن ذراتی یکنواخت‌تر است می‌توان از اسیدها و بازها (به عنوان کاتالیست) برای کنترل واکنش‌هایی که در حین سنتز سل ژل اتفاق می افتد استفاده کرد.
نقطه ایزوالکتریک[1] یک ماده ، نقطه‌ای است که آن pH، ماده از نظر بار الکتریکی خنثی است. برای دی‌اکسید تیتانیوم نقطه ایزوالکتریک در محدوده pH=۵-۸ است. در pH های خنثی بار الکتریکی به صفر می رسد. و سلی که به دست آمده است در این محدوده رنگ شیری و سفید رنگی دارد. در pH های خنثی تمایل به تشکیل فاز آناتاز بیشتر می‌باشد [۱۳].

۲-۱۱-۳-۵- خشک کردن

اکسید تیتانیوم سنتز شده، قبل از عملیات حرارتی یا تکلیس باید ابتدا خشک شود. این مرحله به چند روش مختلف امکان‌پذیر است که برخی از آن‌ها عبارتند از: خشک کردن در دمای اتاق، خشک کردن در آون، خشک کردن انجمادی، خشک کردن در اثر حرارت‌دهی با مایکروویو. در خشک کردن به روش حرارت‌دهی در آون، ذرات از بیرون به درون حرارت داده شده و خشک می‌شوند. در خشک کردن به روش انجمادی حلال موجود در خلأ تصعید شده و از ساختار خارج می‌شود. در حرارت دهی با استفاده از مایکروویو ماده به صورت همزمان از درون و بیرون حرارت دیده و خشک می‌شود.
زندی[2] و همکاران [۱۱۰] تأثیر خشک کردن در دمای اتاق و استفاده از آون را برای دی‌اکسید تیتانیوم بررسی کردند و گزارش دادند که متوسط اندازه ذرات برای پودری که در دمای اتاق خشک شد، حدودا ۵ برابر اندازه ذراتی بود که در آون در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰ خشک شد.

۲-۱۱-۳-۶- کلسینه کردن[3](تکلیس)

ژل خشک شده اکسید تیتانیوم شامل ناخالصی‌های زیادی می‌باشد و بصورت ساختار آمورف می‌باشد. این ژل خشک شده میبایست بعد از خشک شدن تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و کلسینه شود تا ذرات از

[1] Isoelectric Point
[2] Zandi
[2] Calcination

حالت آمورف به حالت بلوری درآیند. فاز کریستالی اکسید تیتانیوم تأثیر بسزایی روی عملکرد و فعالیت فتوکاتالسیتی داشته و همچنین میزان بلورینگی وابستگی شدیدی به دمای کلسیناسیون دارد، به این صورت که با افزایش دمای کلسیناسیون، میزان بلورینگی نیز افزایش پیدا می کند [۱۱۱], [۱۱۲].

افزایش زمان و دمای کلسیناسیون هر دو موجب افزایش اندازه ذرات، کاهش سطح ویژه همچنین تغییر فاز آناتاز به روتایل می‌شود [۱۱۳]. آفایراج[1] و همکاران [۱۱۴] نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را به روش هیدروترمال سنتز کردند و اثر دمای کلسیناسیون را روی ساختار تشکیل شده گزارش کردند. در دمای حدود $^{\circ}C$ ۵۰۰ فاز غالب بصورت آناتاز می باشد و با افزایش دما میزان بلورینگی افزایش یافته است. با افزایش دما از ۷۰۰ تا $^{\circ}C$ ۹۰۰ شدت تشکیل فاز روتایل افزایش داشته است. هنگامی که دمای کلسیناسیون به $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ رسید تنها فاز روتایل در آنالیز پراش اشعه ایکس قابل شناسایی بود. چن[2] و همکاران [۱۱۵] نیز گزارش دادند که تشکیل فاز روتایل در دمای بالاتر از $^{\circ}C$ ۶۰۰ اتفاق افتاد.

با افزایش سطح ویژه فتوکاتالیست، فعالیت فتوکاتالیست نیز بیشتر می‌شود. با افزایش دما ابتدا سطح ویژه سطح افزایش می‌یابد، زیرا به تدریج مواد باقی‌مانده در ساختار تجزیه می‌شوند. این روند تا جایی ادامه پیدا می‌کند که در یک دمای خاص به بیشترین مقدار سطح ویژه می‌رسیم. از این نقطه به بعد با افزایش دما، سطح ویژه کاهش پیدا می‌کند، زیرا به تدریج ساختار فتوکاتالیست بسته شده و متلاشی می‌شود تا جایی که دی‌اکسید تیتانیوم به صورت متراکم درآمده که در اثر چگال‌تر شدن، سطح ویژه بسیار کمی دارد. در بعضی موارد ممکن است افزایش دمای کلسیناسیون باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیست شود، در حالیکه سطح ویژه در این شرایط کاهش یافته است، علت این پدیده می‌تواند افزایش درجه بلورینگی فتوکاتالیست سنتز شده همراه با افزایش دما باشد. افزایش میزان تبلور از بازترکیب شدن الکترون-حفره‌های برانگیخته شده توسط انرژی فوتون‌های نوری، جلوگیری می‌کند [۱۱۳].

برای عملیات حرارتی و کلسیناسیون کاتالیست می‌توان از مایکروویو بهره برد. مزیت استفاده از این دستگاه این است که میزان حرارت‌دهی را یکنواخت‌تر کرده و مدت زمان تکلیس کوتاه‌تر و همچنین قابل‌کنترل می‌باشد، و انرژی مصرف شده نیز کم‌تر می‌باشد. همچنین مرحله کلسیناسیون می‌تواند در محیط‌های مختلفی همچون هوا، نیتروژن و اکسیژن صورت پذیرد [۱۱۱].

۲-۱۲- پارامترهای مؤثر بر واکنش

در این بخش به بررسی پارامترهای مختلف راکتوری احیای دی‌اکسیدکربن پرداخته می‌شود. ابتدا مقدمه‌ای از شرایط آزمایشگاهی واکنش بر مبنای ادبیات پژوهشی[3] آورده شده است. سپس اثر پارامترهای مختلف با تکیه‌بر راکتور پیوسته فاز گاز بیان خواهد شد. لازم به توضیح است که مطالعه جامع و کاملی از انواع پارامترها شامل میزان و نسبت واکنش‌دهنده‌ها، فشار، دما، طیف طول‌موج نور و شدت آن وجود ندارد. لذا این بخش صرفاً نتایج پژوهش‌های موسسه تحقیقات کاتالیست لایب نیتز[4] را در برمی‌گیرد. این

[1] Aphairaj
[2] Chen
[3] Literature review
[4] Leibniz Institute for catalysis

موسسه به دلیل وجود شبهات فراوان احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن در ادبیات پژوهشی، طی مطالعات منظم به بررسی موشکافانه این واکنش بر روی اکسید تیتانیوم در فاز گاز و در راکتور پیوسته تحت شرایط بسیار خالص پرداختند تا اثر عوامل آلاینده را حذف و میزان تولید واقعی محصولات را محور ارزیابی‌های خود قرار دهند. خلاصه‌ای از نتایج این پژوهش که در چند مقاله منتشرشده است، در ادامه بررسی می‌شود. مطالعه کامل نتایج این تحقیقات برای خواننده علاقه‌مند توصیه می‌گردد.

معمولاً احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن در فاز گاز در راکتورهای های پیوسته یا ناپیوسته انجام می‌شود که در صورت نیاز به افزایش فشار جنس راکتور را از فولاد زنگ نزن می‌سازند. فوتوکاتالیست‌ها به‌صورت پودری یا به‌صورت پراکنده‌شده بر روی سطوح شیشه‌ای در راکتور قرار می‌گیرند. راکتور از گاز دی‌اکسیدکربن پر می‌شود و هوای داخل راکتور قبل از آن بایستی خالی‌شده باشد. سپس، مقدار مشخصی آب به راکتور اضافه می‌شود تا محیط واکنش یک محیط شامل گاز کربن‌دی‌اکسید با مقدار اندکی آب باشد. معمولاً اصلی‌ترین محصولاتی که درواقع در فاز گاز تولید می‌شوند متان، کربن مونوکسید و هیدروژن هستند. در بعضی از مراجع تولید متانول نیز گزارش‌شده است. از دیدگاه علم کاتالیست های هتروژن، تولید متان، کربن مونوکسید و هیدروژن در فاز گاز منطقی است چراکه این مواد به‌راحتی از سطح کاتالیست واجذب و وارد فاز گاز می‌شوند.

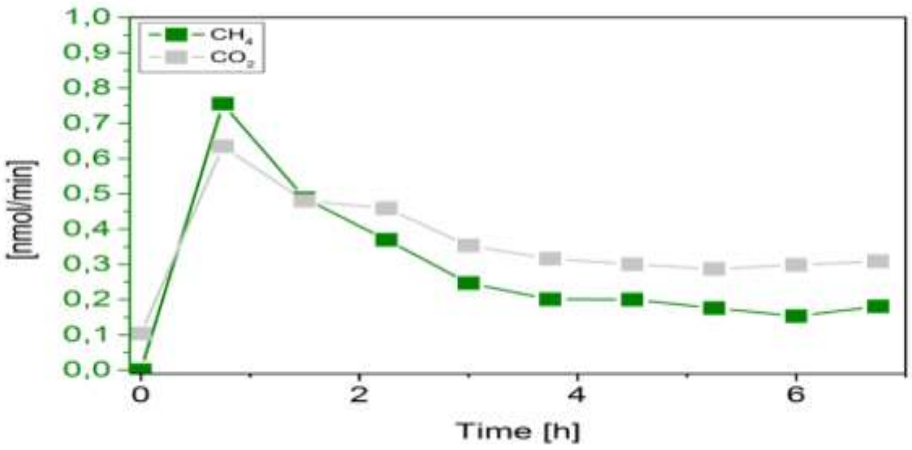
در فاز مایع معمولاً واکنش در راکتورهای دوغابی انجام می‌شود در این حالت مقدار آب بسیار بیشتر از مقدار استوکیومتری است و گاز دی‌اکسیدکربن در داخل آب حل‌شده است. گاهی اوقات برای افزایش حلالیت دی‌اکسیدکربن در آب می‌توان فشار سیستم را افزایش داده و یا از نمک‌های بازی مانند سود برای افزایش حلالیت دی‌اکسیدکربن در آب استفاده کرد. معمولاً محصول این نوع واکنش در فاز مایع متانول است که بسته به نوع فوتوکاتالیست فرمالدهید و فرمیک اسید نیز تولید می‌شوند. همچنین گاز هیدروژن و گاز کربن منواکسید نیز تولید ممکن است که تولید شوند که از فاز مایع گریخته و وارد فاز گاز بالای مایع در راکتور خواهند شد [۱۱۶].

۲-۱۲-۱- اثر وجود ناخالصی‌ها

با توجه به تحقیقات پیشین که نقش کربن‌های باقیمانده در ساختار فوتوکاتالیست بر روی تولید محصولات را با استفاده از انواع آزمایش‌های مختلف و برچسب‌گذاری ایزوتوپی[1] نشان دادند محققان موسسه لایبنیتز برای بررسی این موضوع احیای دی‌اکسیدکربن را در یک راکتور پیوسته فاز گاز با خلوص بالا از واکنش‌دهنده‌ها و تحت شرایط کاملاً کنترل‌شده انجام دادند. آن‌ها قبل از شروع واکنش در جریان گاز خالص هلیوم با مقدار مشخصی از آب (۸۶۰۰ ppm) به مدت‌زمان ۶ ساعت محصولات خروجی از راکتور را پایش کردند که در شکل (۲-۱۳) آمده است. در ابتدا متان و دی‌اکسیدکربن تولیدشده‌اند ولی پس از گذشت حدود ۳ الی ۴ ساعت میزان آن‌ها کاهش‌یافته و پایدار شدند. تولید دی‌اکسیدکربن می‌تواند ناشی از اکسایش کربن‌های باقیمانده در ساختار باشد. متان نیز به دلیل کاهش دی‌اکسیدکربن تولیدشده و یا

[1] Isotope labeling

از کربن‌های باقیمانده در ساختار تولیدشده است که مورد دوم محتمل‌تر است. آن‌ها در تحقیقات خود قبل از شروع هر آزمایش، این مرحله را انجام داده و آن را پاک‌سازی جریانی[1] نامیدند تا اثر مواد باقیمانده را به حداقل برسد [۱۱۷].



شکل ۲-۱۳- میزان تولید متان و دی‌اکسیدکربن در فرایند پاک‌سازی جریانی برحسب زمان [۱۰۲].

۲-۱۲-۲- اثر وجود اکسیژن در محیط واکنش

این محققان پالسی از گاز اکسیژن با غلظت ppm ۲۵ به جریان ورودی اضافه کردند که نتایج نشان داد پس از افزودن اکسیژن سرعت تولید متان کاهش می‌یابد تا زمانی که غلظت اکسیژن به زیر ppm ۵ رسید این مشاهده نشان می‌دهد که وجود اکسیژن سبب کاهش تولید محصول شده است. چند دلیل عمده برای این مشاهده وجود دارد: دلیل اول اینکه اکسیژن می‌تواند سبب برگشتن واکنش شود که همان اکسید شدن هیدروکربن‌ها است و از طرف دیگر اکسیژن معمولاً بر روی نقص‌های سطحی اکسید تیتانیوم جذب می‌شود که این سایت‌ها نقش مهمی در فعال‌سازی دی‌اکسیدکربن برای واکنش دارند. بنابراین به نظر می‌رسد که رقابت اکسیژن و دی‌اکسیدکربن برای جذب بر روی سایت‌های فعال عامل دیگری برای کاهش تولید متان باشد. علاوه بر این دو مورد، برخی محققان معتقدند که نقص اکسیژن سایت فعال مهمی برای احیای دی‌اکسیدکربن است که وجود اکسیژن سبب پر کردن این نقص‌ها و غیرفعال کردن سایت‌های جذب دی‌اکسیدکربن می‌شود. یکی از نکات مهم عدم وجود اکسیژن در جریان خروجی از راکتور است. علی‌رغم این‌که اکسیژن یکی از محصولات واکنش است اما به دلیل عدم واجذب اکسیژن یا حد واسط‌های دارای اکسیژن از روی سطح و اشباع شدن سطح توسط آن‌ها، اکسیژن در جریان گاز خروجی ظاهر نمی‌شود. از سوی دیگر این فرضیه نیز وجود دارد که بخشی از اکسیژن‌های واکنش جهت پر کردن نقص‌های شبکه مصرف می‌شوند. این موضوع بامطالعه دقیق‌تر واقعیت نقش اکسیژن در احیای دی‌اکسیدکربن توسط همین گروه تحقیقاتی اثبات‌شده است. آن‌ها از اکسید ایریدیم بر روی اکسید تیتانیوم به‌عنوان کاتالیست اکسایش آب استفاده کردند. در این شریط با انجام واکنش شکافت آب، اکسیژن

[1] Flow cleaning

در زمان‌های اولیه واکنش به مقداری کمتری نسبت به مقدار استوکیومتری تولید شد، ولی پس از مدتی، مقدار تولید اکسیژن به نسبت استوکیومتری رسید. این نتایج حاکی از مصرف اکسیژن در جای دیگری به‌جای آزاد شدن آن است که فرضیه بیان‌شده در سطور قبل را تأیید می‌کند [۱۱۸].

۲-۱۲-۳- اثر بخارآب بر روی واکنش

این محققان برای بررسی نقش آب در واکنش احیای دی‌اکسیدکربن، با تغییر فشار جزئی بخارآب در گاز ورودی به راکتور اثر آن را بر روی تولید محصولات بررسی کردند. در اولین آزمایش تنها دی‌اکسیدکربن و گاز خنثی به‌عنوان ورودی به راکتور وارد شد تا اثر آب‌های باقی‌مانده جذب‌شده بر روی سطح کاتالیست بر روی عملکرد فوتوکاتالیستی فرآیند بررسی شود. پس از مرحله پاک‌سازی سطح و با شروع انجام واکنش پس از حدود ۸ ساعت سرعت تولید محصولات کاهش یافت که این امر به دلیل عدم وجود منبع هیدروژن است که در اینجا آب است. این آزمایش نشان داد که آب‌های سطحی جذب‌شده بر روی اکسید تیتانیوم در واکنش شرکت کرده‌اند. در همین راستا، مقداری بخارآب به‌صورت پالسی به جریان ورودی راکتور اضافه شد که سبب افزایش دوباره سرعت تولید متان شد هرچند که سرعت تولید متان را به‌اندازه‌ای قبل از اضافه کردن پالس آب افزایش نداد. این آزمایش نشان می‌دهد که وجود آب برای انجام واکنش الزامی است چراکه در ابتدا آب‌های باقیمانده بر روی سطح در واکنش شرکت می‌کنند و پس از اتمام آن‌ها سرعت واکنش کاهش می‌یابد [۱۱۹]. در آزمایش دیگری غلظت آب در جریان ورودی را تغییر دادند تا اثر غلظت‌های مختلف را بررسی کنند. هنگامی‌که غلظت آب در جریان ورودی راکتور به‌طور فراوانی زیاد کردند، سرعت تولید متان کاهش یافت ولی هنگامی‌که اشباع کننده آب خاموش شد، تولید متان دوباره افزایش یافت. بنابراین این محققان نتیجه گرفتند که غلظت‌های پایین از آب برای انجام واکنش مناسب‌تر است و افزایش بیش‌ازاندازه آب در جریان ورودی اثر منفی بر سرعت واکنش احیای دی‌اکسیدکربن دارد. اثر منفی افزایش غلظت آب در جریان ورودی را می‌توان به دلیل جذب راحت‌تر آب بر روی سطح اکسید تیتانیوم نسبت به دی‌اکسیدکربن و یا احتمال رقابت آب و دی‌اکسیدکربن برای گرفتن الکترون‌ها بر روی سطح توجیه کرد.

۲-۱۲-۴- اثر شدت نور

با تغییر شدت نور، اثر افزایش آن بر تولید محصولات بررسی شد. براساس نتایج به‌دست‌آمده، وابستگی بیشتری بین شدت نور و میزان تولید محصولات در شدت‌های پایین وجود دارد. به‌طوری‌که افزایش شدت نور به افزایش غلظت حامل‌های انتقال بار به گونه‌های سطحی برای انجام واکنش منجر می‌شود. از سوی دیگر با افزایش شدت نور، نوترکیبی الکترون و حفره نیز افزایش می‌یابد. اثر هم‌زمان این دو پدیده به‌گونه‌ای است که با افزایش شدت نور، سرعت افزایش تولید محصولات کاهش می‌یابد به‌گونه‌ای که سرعت تولید متان متناسب با جذر شدت نور است. این رابطه در بازه شدت نور بین ۳۰ W/m^2 تا ۱۷۰۰ W/m^2 مشاهده‌شده است. بسیار محتمل است که تولید محصولات درشدت نور کمتر از ۳۰ W/m^2 رابطه خطی

داشته باشد. افزایش بیشتر شدت نور از مقدار مشخص به دلیل محدودیت‌های انتقال جرم اثر قابل‌ملاحظه‌ای بر تولید محصول ندارد [۱۱۹].

۲-۱۲-۵- اثر غلظت دی‌اکسیدکربن

با تغییر غلظت دی‌اکسیدکربن از صفرتا ppm ۷۰۰۰ و بررسی روند افزایش سرعت تولید متان مشخص شد که تنها تا غلظت ppm ۱۰۰۰ از دی‌اکسیدکربن سرعت تولید متان به‌طور فراوانی افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر غلظت دی‌اکسیدکربن به ppm ۷۰۰۰ سرعت تولید متان افزایش می‌یابد اما افزایش آن به‌صورت قابل‌ملاحظه نخواهد بود. جالب است که افزایش غلظت بیشتر از ppm ۷۰۰۰ سبب کاهش تولید متان می‌شود. این مشاهده کمی عجیب و غیرقابل‌باور است. هر فوتوکاتالیست لازم است که دو نقش را ایفا کند اول، جاذب نور باشد به این معنی که با جذب فوتون‌های نور و ایجاد و جداسازی الکترون حفره، آن‌ها را به سطح فوتوکاتالیست برساند که وارد واکنش شوند. نقش دوم آن‌ها همانند کاتالیستهای هتروژن است که بایستی سایت‌های فعال برای جذب و فعال‌سازی واکنش‌دهنده‌ها را داشته و درعین‌حال امکان واجذب محصولات را نیز فراهم کند. به نظر می‌رسد جذب دی‌اکسیدکربن مرحله محدودکننده در واکنش باشد بنابراین سایت‌های فعال مخصوصی برای آن بایستی وجود داشته باشند. علاوه بر این در یک نوع فوتوکاتالیست می‌تواند چندین نوع سایت برای جذب دی‌اکسیدکربن وجود داشته باشد که هرکدام نقش‌های متفاوتی داشته باشند. به همین دلیل افزایش غلظت دی‌اکسیدکربن از یک‌میزان مشخص می‌تواند با پر کردن سایت‌های فعال منجر به کاهش تولید محصولات شود [۱۱۷].

۲-۱۳- طراحی فتوراکتورهای شیمیایی برای بازیابی دی‌اکسید کربن

امروزه فتوکاتالیز با استفاده از تشعشعات نوری، به عنوان یک تکنولوژی پایدار و مطلوب، از این جهت که در شرایط عملیاتی با دمای پایین، فشار نرمال و بدون نیاز به انرژی زیاد ورودی اتفاق می‌افتد از توجهات خاصی برخوردار می‌باشد. تبدیل دی‌اکسید کربن با استفاده از فتوتکنولوژی[1] می‌تواند به تأمین منابع انرژی جدید کمک کرده و بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی را حل کند. با این حال راندمان فعالیت فتوکاتالیستی و گزینش‌پذیری برای بازیابی دی‌اکسید کربن بسیار کم‌تر از حد مطلوب می‌باشد که لازم است این مشکلات بهبود یابند. عملکرد فرآیند فتوکاتالیستی می‌تواند توسط دو روش بهبود یابد: یک توسعه فتوکاتالیست‌های جدید و دو، بهبود در طراحی راکتورهای فتوکاتالیستی. اگر چه توسعه چشمگیری در استراتژی‌های افزایش بهره‌وری از مواد نیمه‌رسانا به عنوان فتوکاتالیست انجام شده است، با این حال، روش دیگر برای افزایش کارایی سیستم فتوکاتالیستی روش‌های مهندسی است. با استفاده از رویکرد مهندسی در طراحی فتوراکتورهای شیمیایی، از جمله شدت نور، نوع نور، نوع بستر، دما و فشار راکتور می‌توان گزینش‌پذیری و راندمان فرآیند فتوکاتالیستی را به بیشینه مقدار خود رساند [۱۲۰].

[1] Photo technology

به طور کلی فتوراکتورها مکانی هستند که محصولات واکنش در آن‌ها از تماس بین فتوکاتالیست‌ها، واکنش‌دهنده‌ها و فوتون‌ها تولید می‌شوند. سه پارامتر کلیدی در طراحی سیستم واکنشی احیای دی‌اکسید کربن، شامل: ۱- فاز واکنش ۲- نوع راکتور (ناپیوسته[۱]، پیوسته[۲] و شبه ناپیوسته[۳]) و ۳- نوع بستر کاتالیست (بستر ثابت[۴] و بستر سیال[۵]) می‌باشند [۲۸].

در طول دو دهه گذشته، یک پیشرفت تدریجی در طراحی راکتورهای فتوکاتالیستی وجود داشته است که راکتورهای مورد استفاده در این فرآیندها شامل راکتورهای دوغابی، بستر ثابت و فتوراکتورهای غشایی هستند. راکتورهای دوغابی بیشترین استفاده را داشته و شامل سیستم سه فازی هستند که در آن‌ها بستر کاتالیست به صورت سیال در آمده و برای افزایش انتقال جرم بین واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیست همزده می‌شود در نتجه سطح زیادی را تحت تابش قرار می‌دهد. در فتوراکتورهای بستر ثابت، فتوکاتالیست‌ها روی یک ساپورت ثابت شده و درون فتوراکتور تحت تابش مستقیم نور از دیواره‌های فتوراکتور قرار می‌گیرند. در راکتورهای بستر ثابت، نیازی به جداسازی کاتالیست‌ها نمی‌باشد، اما توزیع نور یکی از اصلی-ترین دغدغه‌ها در این نوع از راکتورها می‌باشد. فتوراکتورهای غشایی از دو قسمت تشکیل و توسط یک غشا از هم تفکیک می‌شوند. واکنش در فتوراکتورهای غشایی به صورت بسیار کنترل شده اتفاق افتاده و از بروز واکنش برگشتی جلوگیری می‌کند، با این حال مسأله محدودیت انتقال بار و جرم یکی از چالش‌های این نوع از فتوراکتورهای شیمیایی می‌باشد [۱۲۰].

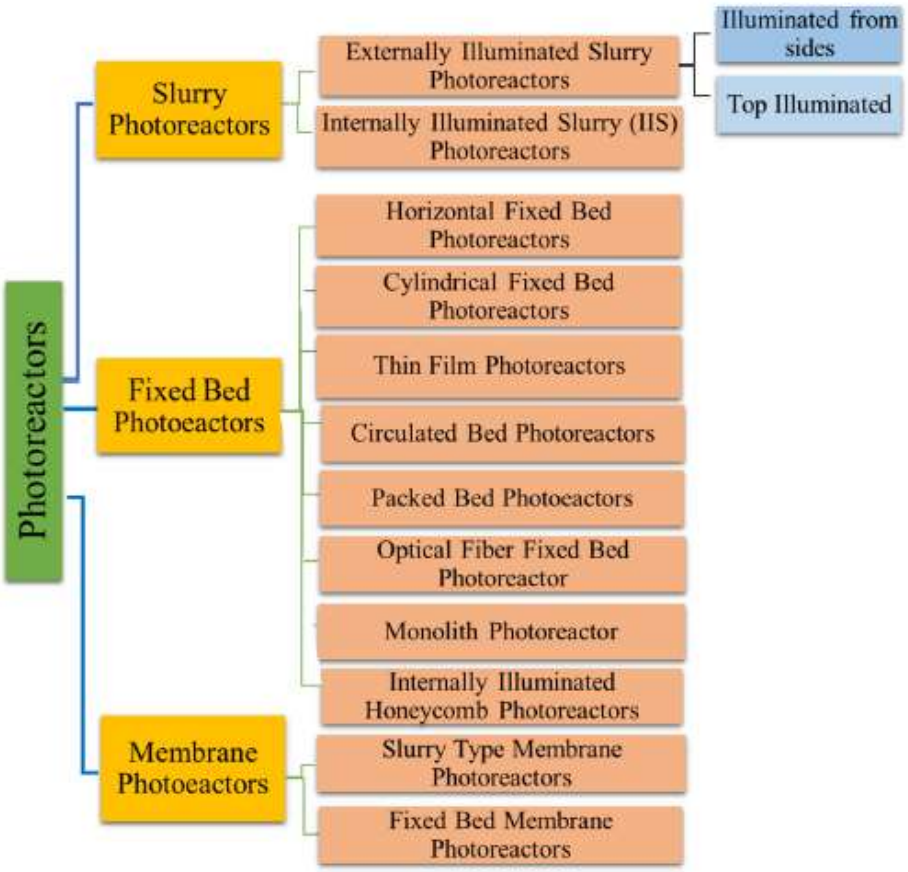
۲-۱۳-۱- دسته‌بندی عمومی فتوراکتورهای شیمیایی برای احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن

طراحی یک فتوراکتور مبتنی بر ارزیابی دقیق از عواملی است که می تواند بر عملکرد راکتور تأثیرگذار باشد. به عنوان مثال، منبع نور، پیکربندی هندسی برای گذردادن نور، مواد سازنده فتوراکتور، مباحث انتقال حرارت و ویژگی های اختلاط و جریان می‌تواند از پارامترهای اساسی در طراحی فتوراکتورهای شیمیایی باشد. منبع تابش نور، طیف وسیعی از طول و شدت موج مورد استفاده در فرآیند فتوکاتالیستی را نشان می دهد. عملکرد فتوراکتور وابسته به بازده جمع‌آوری فوتون‌ها می‌باشد. هرچه توانایی جذب نور توسط فتوراکتور بیشتر باشد، کارآمدی آن افزایش پیدا کرده که این ویژگی فتوراکتور به هندسه آن بستگی دارد. بنابراین ، در طراحی فتوراکتور ، نوع منبع نور و محل قرارگیری آن نقش اساسی دارد. مصالح ساخت فتوراکتور انتخاب شده با ضرورت انتقال نور محدود می شود. فتوراکتورهای شیمیایی می‌توانند از مواد مختلفی همچون، فولاد ضد زنگ، پیرکس و کوارتز ساخته شوند.

علاوه بر این، در طراحی فتوراکتور نحوه عملکرد، نوع بستر، تعداد فازهای درگیر در واکنش، غشای مورد استفاده و نوع منبع نوری از فاکتورهای مهمی می‌باشند که باید در نظر گرفته شود و بر اساس آن طبقه بندی فتوراکتورها انجام می شود. براساس حالت عملیاتی، می‌توان فتوراکتورها را به دو دسته پیوسته و

[1] Batch
[2] Continuous
[3] Semi-batch
[4] Fixed bed
[5] Fluidized bed

ناپیوسته تقسیم‌بندی کرد. راکتورهای فتوکاتالیستی نیز می توانند بر اساس فازهای درگیر در واکنش به ۲ دسته: ۱- سیستم دوفازی (گاز-کاتالیست و مایع-کاتالیست) و ۲- سیستم سه فازی (کاتالیست در فاز جامد و محصولات و واکنش‌دهنده‌ها در فاز مایع و جامد) طبقه بندی شوند. همچنین بر اساس بستر کاتالیست ، سیستم فتوراکتور را می توان به سه دسته کلی تقسیم‌بندی کرد: فتوراکتورهای دوغابی ، فتوراکتورهای بستر ثابت و فتوراکتورهای غشایی، که در حالت دقیق‌تر می‌توان به دسته بندی ارائه شده در شکل (۲ – ۱۴) توجه کرد [۱۲۰].



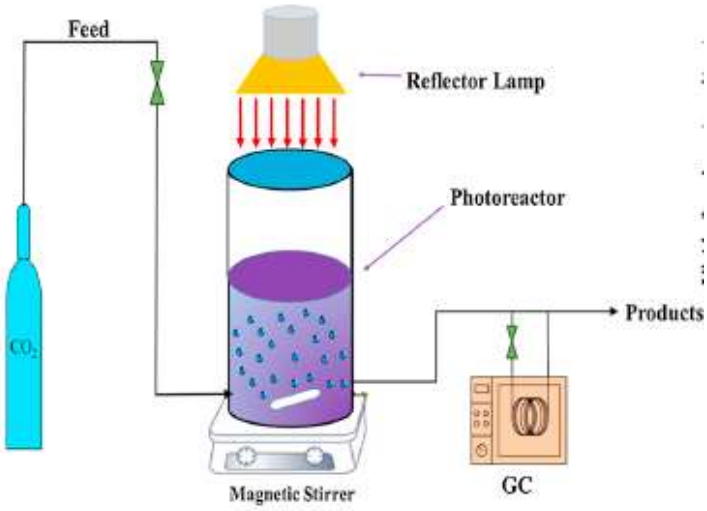
شکل ۲–۱۴. دسته‌بندی فتوراکتورهای شیمیایی طراحی شده برای فرآیند احیای فتوکاتالیستی CO2 و تبدیل به سوخت [۱۲۰]

۲-۱۳-۱-۱- فتوراکتورهای دوغابی

فتوراکتورهای دوغابی رایج‌ترین نوع از راکتورهای سه‌فازی می‌باشند که گاز دی‌اکسید کربن در فاز گاز، واکنش‌دهنده (اغلب آب) در فاز مایع و کاتالیست در فاز جامد می‌باشد (شکل (۲ – ۱۵)). فتوکاتالیست‌ها در این نوع از فتوراکتورها، معمولا از طریق یک همزن مغناطیسی به حالت معلق در می‌آیند. همچنین می‌توان با تزریق گاز توسط فشار کمپرسور یا از طریق حباب‌های گاز ذرات را به صورت معلق درآورد و از رسوب ذرات جلوگیری کرد. به دلیل تحرکات بستر راکتور، فتوراکتورهای دوغابی، به نام فتوراکتورهای بستر سیال نیز نامیده می‌شوند. فتوراکتورهای دوغابی می‌توانند تحت شرایط پیوسته و یا ناپیوسته برای سیستم‌های ناهمگن عمل کنند. در این نوع از راکتورها روند با تزریق CO_2 به راکتور آب‌بندی شده آغاز

می‌شود، (بعضی از آن‌ها ممکن است ابتدا هوا را با استفاده از خلاء برای بهبود خلوص از بین ببرند)، سپس راکتور تحت تابش نور قرار می‌گیرد.

راکتورهای دوغابی بر اساس تجمع محصولات گازی به دو دسته، پیوسته و ناپیوسته تقسیم‌بندی می‌شوند، زیرا جمع آوری محصولات مایع همیشه به صورت ناپیوسته و در پایان زمان واکنش صورت می‌پذیرد. در فرآیند ناپیوسته، CO_2 به صورت حباب برای چند لحظه وارد فتوراکتور شده و سپس فتوراکتور برای انجام واکنش درزبندی شده و تحت تابش نور قرار می‌گیرد. در حالیکه در فتوراکتورهای پیوسته، CO_2 به صورت مداوم به راکتور تزریق شده و محصولات گازی (مانند متان، مونوکسید کربن، هیدروژن و غیره) به صورت پیوسته توسط دستگاه آنالیز، بررسی می‌شوند. همچنین محصولات مایع درون راکتور به عنوان محلول آبی با آب انباشته می شوند و می توان با استفاده از سرنگ در بازه‌های زمانی برای بررسی میزان تولید محصول جمع‌آوری شوند. عمده‌ترین محصولات مایع که اغلب در فتوراکتورهای دوغابی بدست می‌آیند عبارتند از: متانول، فرمالدئید و اسید فرمیک [۱۲۰].



شکل ۲–۱۵. شمای کلی از یک فتوراکتور دوغابی [۱۲۰]

اولا[1] و همکاران [۱۲۱] در سال ۲۰۱۲، با استفاده از یک فتوراکتور دوغابی سه فازی به حجم ۱۷۰۰ میلی‌لیتر، و با استفاده از فتوکاتالیست ۱ درصد وزنی پالادیم دوپ شده روی دی‌اکسید تیتانیوم، و شرایط عملیاتی ۲۵ $^{\circ}C$ و ۱ bar که تحت تابش ۲ لامپ فرابنفش با توان ۸ W بود، معادله سرعت واکنش تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به متان را بدست آوردند و معادله (۲ – ۳۲) را برای تولید متان گزارش دادند.

$$rate\ CH_4 = 0.06T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_4}{g_{cat}*hr}\right) \qquad (۳۲ - ۲)$$

آسی[2] و همکاران [۱۲۲] نیز با طراحی یک فتوراکتور دوغابی سه فازی به حجم ۱۰۰میلی‌لیتر، و با استفاده از فتوکاتالیست $AgBr/TiO_2$ ، و فشار ۷/۵ MPa که تحت تابش یک لامپ زنون با توان ۱۵۰ W که با

[1] Ola
[2] Asi

استفاده از یک فیلتر قسمت فرابنفش آن‌را حذف می‌کردند، معادله سرعت واکنش تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به متان را بدست آوردند، و معادله (۲ – ۳۳) را برای نرخ تولید متان گزارش دادند.

$$rate\ CH_4 = 25.71T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_4}{g_{cat}*hr}\right) \qquad (۳۳ - ۲)$$

۲-۱۳-۱-۲- فتوراکتورهای بستر ثابت

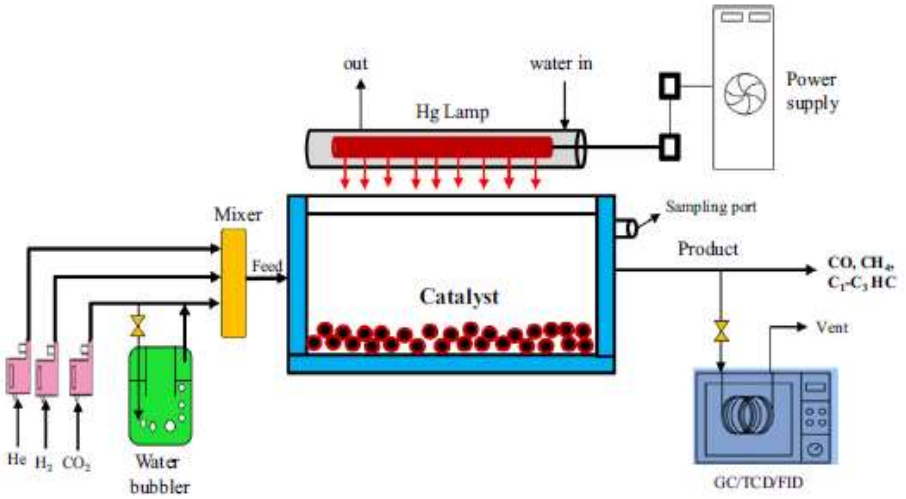
برای سال‌های متمادی، فتوراکتورهای دوغابی برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی استفاده شده‌اند، اما کوچک بودن اندازه ذرات فتوکاتالیست استفاده از این فتوراکتورها را محدود کرده و جداسازی یا حذف فتوکاتالیست‌ها نیازمند هزینه اضافی می‌باشد. ذرات فتوکاتالیستی که دارای عمق نفوذ کم می‌باشند، منجر به فعالیت کم فتوراکتورهای دوغابی خواهند شد. این محدودیت‌ها محققان را وادار به ساخت کلاس جدیدی از فتوراکتورهای شیمیایی به نام بستر ثابت کرده است (شکل (۲ – ۱۶)) که دارای مزیت‌های زیادی نسبت به راکتورهای دوغابی می‌باشد:

- در این نوع از فتوراکتورها، فتوکاتالیست روی یک ساپورت، ثابت شده و همچنین فرآیند می‌تواند به صورت پیوسته عمل کند که هزینه جداسازی کاتالیست حذف خواهد شد.
- این راکتورها می‌توانند در سیستم دو فازی گاز-جامد که آب و هیدروژن در فاز گازی همراه با دی‌اکسید کربن می‌باشند استفاده شوند.
- طراحی مواد و به ویژه کوچک بودن اندازه ذرات و کاهش مرزهای دانه فتوکاتالیست، ممکن است، نقش تأثیر گذاری در معرض بودن سایت‌های فتوکاتالیستی داشته باشد.
- فوتون‌ها مستقیما و بدون هیچ‌گونه مانعی به سطح فتوکاتالیست که در معرض نور باشد می‌رسند. علاوه بر این برای حل مشکل عمق نفوذ کم در راکتورهای بستر ثابت، می‌توان با بکارگیری فیلم نازک، سطح بیشتری از فتوکاتالیست را در معرض فوتون‌ها قرار داد.
- در فتوراکتورهای بستر ثابت می‌توان از دانه‌ها با ذرات بزرگ‌تر استفاده کرد که منجر به افت فشار کم‌تر و نرخ بیشتر انتقال جرم خارجی می‌شود.
- همچنین فتوراکتورهای بستر ثابت، افت فشار کمی داشته که در چنین سیستم‌هایی هزینه‌های عملیاتی کاهش پیدا می‌کند.

با این حال توزیع نور به عنوان یک عامل محدود کننده در این سیستم‌ها مطرح می‌شود که تحت تأثیر موقعیت هندسی منبع نور و فاصله منبع نور تا فتوکاتالیست‌ها می‌باشد.

فتوراکتورهای بستر ثابت، از دو بخش اصلی تشکیل می‌شوند، محفظه فتوراکتور و بستر. محفظه فتوراکتور اغلب از گونه‌های مختلفی همچون شیشه یا استیل ضدزنگ ساخته می‌شود. در این راکتورها، فتوکاتالیست‌ها به صورت پودر در انتهای راکتور بی‌حرکت شده یا بر روی ساپورت‌های مختلفی همچون، شیشه و فیبرهای نوری ثابت می‌شوند که در نتیجه از هزینه‌های جداسازی کاتالیست جلوگیری می‌شود. شکل این ساپورت‌ها ممکن است، کروی، استوانه‌ای، مستطیلی و یا بسیاری از ساختارهای دیگر باشد.

در یک راکتور فتوکاتالیستی، جذب انرژی تابشی از طریق بستر کاتالیستی به عواملی مانند ضخامت فیلم فعال فتوکاتالیست، اندازه و شکل ذرات بستگی دارد. فیلم‌های نازک کاتالیستی و اندازه کوچک فتوکاتالیست اجازه می‌دهد تا عمق نفوذ نور که به داخل مکان‌های فعال فتوکاتالیست وارد می‌شود، بیشتر شود که منجر به بهبود راندمان و درصد تبدیل می‌شود، اما تابش نور مداوم ممکن است باعث آسیب به فتوکاتالیست شود زیرا عملکرد مداوم ممکن است منجر به افزایش درجه حرارت شده که در نتیجه به جذب کمتر واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست و کاهش بهره‌وری می‌انجاد. از طرف دیگر، لایه ضخیم فتوکاتالیست، یا اندازه ذرات بزرگ‌تر فتوکاتالیست ممکن است عمق نفوذ نور را کم‌کرده و بنابراین، مکان-های فعال جهت انجام واکنش کم می‌شود. بنابراین، انتخاب ضخامت و اندازه ذرات بهینه از فتوکاتالیست یک فاکتور مهم در هنگام طراحی فتوراکتورهای بستر ثابت است [۱۲۰].



شکل ۲–۱۶. شمای کلی از یک فتوراکتور بستر ثابت [۱۲۳]

شارما[1] و همکاران [۱۲۴] با استفاده از یک فتوراکتور بستر ثابت به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که به صورت سه فازی بود، با استفاده از کاتالیست نیکل بارگذاری شده روی دی‌اکسید تیتانیوم (Ni/TiO_2) که بر روی فیبر کربن فعال قرار داشت، و تحت تابش‌های لامپ فرابنفش با قدرت W ۲۰، نرخ تولید متانول را در دمای عملیاتی $^{\circ}C$ ۸۰ را مطابق معادله (۲ – ۳۴) گزارش دادند.

$$rate\ CH_4 = 377T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_3OH}{g_{cat}*hr}\right) \qquad (۳۴ - ۲)$$

طهیر[2] [۵۵] با استفاده از Fe/TiO_2 و راکتور بستر ثابت ناپیوسته که تحت تابش یک لامپ جیوه‌ای با توان W ۲۵۰ بود، نرخ تولید متان را برای فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به صورت معادله (۲ – ۳۵) گزارش داد.

$$rate\ CH_4 = 0.4T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_4}{g_{cat}*hr}\right) \qquad (۳۵ - ۲)$$

[1] Sharma
[2] Tahir

ژیونگ[1] و همکاران [۱۲۵] با استفاده از یک فتوراکتور بستر ثابت به حجم ۳۷۵ mL و فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید دوپ شده با وانادیوم و تنگستن که تحت تابش نور لامپ زنون با توان ۳۰۰W قرار داشت، نرخ تولید متان را در دمای $^{\circ}C$ ۵۰ طبق معادله (۲ – ۳۶) گزارش دادند.

$$rate\ CH_4 = 1.94T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_4}{g_{cat}*hr}\right) \qquad (۳۶ - ۲)$$

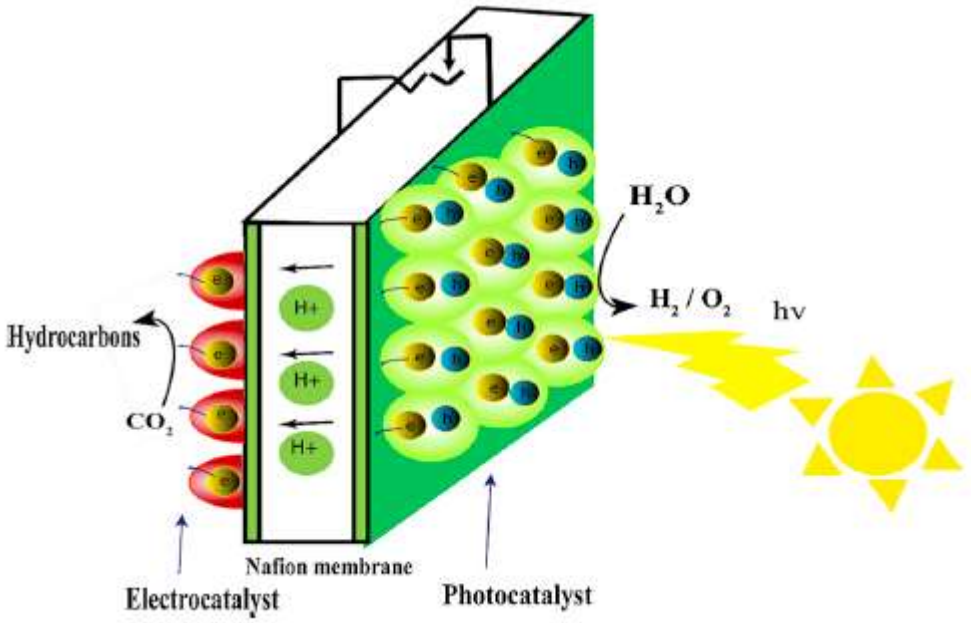
۲-۱۳-۱-۳- فتوراکتورهای غشایی

فتوراکتورهای غشایی بر اساس استفاده از غشاها در طبقه‌بندی جداگانه‌ای قرار می‌گیرند. این نوع از راکتورها از ادغام غشا، فتوکاتالیست و گهگاه الکتروکاتالیست با هم طراحی می‌شود. فتوراکتورهای غشایی همچنین می‌توانند بر مبنای نوع بستر به دوغابی یا بستر ثابت تقسیم‌بندی شوند. فتوراکتورهای غشایی برای انجام واکنش‌های جداگانه به روش کنترل شده مهندسی استفاده می‌شوند. اگرچه این نوع از فتوراکتورها اجازه اختلاط محلول‌ها، واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را نمی‌دهند، با این حال، انتقال الکترون-ها و حفره‌ها ممکن است میان بخش‌های مختلف صورت پذیرد.

همانگونه که در شکل (۲ – ۱۷)، شمایی از یک غشا را مشاهده می‌کنید، غشا بین محفظه‌ها قرار گرفته و انتقال الکترون‌ها ممکن است از طریق راکتور یا خارج از راکتور از طریق سیم متصل به آن انجام شود. این فتوراکتورها مانند سلول‌های سوخت معکوس کار می‌کنند که در آن هر محفظه مانند نیم سلول کار می‌کند. در این رویکرد، واکنش تجزیه آب همزمان با احیای دی‌اکسید کربن به منظور تولید هیدروکربن‌ها انجام می‌شود. در یک قسمت، تجزیه فتوکاتالیستی آب اتفاق افتاده و در قسمت دیگر تبدیل دی‌اکسید کربن به سوخت انجام می‌شود [۱۲۰], [۱۲۶].

فتوراکتورهای غشایی نسبت به دیگر فتوراکتورها از امتیازات خاصی برخوردار است، ۱- از انجام واکنش برگشتی به علت تولید هیدروژن و اکسیژن که در قسمت‌های مختلف اتفاق می‌افتد جلوگیری می‌شود، ۲- به علت اینکه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در قسمت‌های مجزا اتفاق می‌افتد، واکنش بسیار تحت کنترل بوده و گزینش‌پذیری محصولات نیز بالا می‌باشد. علی‌رغم داشتن برخی مزایا ، بازده این نوع از راکتور بسیار پایین است که می‌تواند ناشی از: ۱- محدودیت‌های انتقال جرم واکنش‌دهنده به سطح کاتالیست باشد، ۲- پایین بودن سطح در معرض واکنش نسبت به وزن کاتالیست، ۳- فاصله‌ای که باید توسط الکترون- حفره‌ها طی شود تا از غشا عبور کند نسبتا زیاد بوده که ممکن است واکنش‌های ناخواسته اتفاق افتاده و در نتیجه محصولات نامطلوب تولید شود [۱۲۷].

[1] Xiong



شکل۲–۱۷. شمای کلی از یک غشا و مکانیسم واکنش که در یک فتوراکتور غشایی اتفاق می‌افتد[۱۲۰]

ژو[1] و همکاران [۱۲۸] یک فتوراکتور غشایی (دوغابی) که حجم هر قسمت از فتوراکتور ۲۲۵ میلی‌لیتر بود و از سه فاز تشکیل و به صورت ناپیوسته کار می‌کرد، طراحی کردند. این راکتور تحت تابش شبیه‌ساز نور خورشید قرار گرفت و معادله (۲ – ۳۷) برای نرخ تولید متان ارائه دادند.

$$rate\ CH_4 = .725T \quad : T(hr) \quad \& \quad rate\left(\frac{\mu mol.CH_4}{g_{cat} * hr}\right) \qquad (۳۷ - ۲)$$

[1] Zhu

۳- مواد، روش و دستگاه‌ها

۳-۱- مقدمه

در فصل گذشته، اصول و انواع مختلف فتوکاتالیست‌ها، انواع مختلف فتوراکتورها و مطالعات انجام شده پیرامون احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن و تولید هیدروکربن‌ها بررسی شد. همان‌گونه که در فصل قبل اشاره شد، فتوراکتورهای بسترثابت، نوعی فتوراکتور می‌باشند که فتوکاتالیست‌ها بر پایه‌هایی از جنس‌های مختلفی همچون سیلیس، گرافن و ... قرار می‌گیرد و به صورت ساکن ثابت نگه داشته شده و تحت تابش نور (فرابنفش یا مرئی) قرار می‌گیرد. در این فاز با انتخاب فتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با عناصر مختلف، به نحوه سنتز و تعیین مشخصات آن‌ها پرداخته شده است. در فاز بعدی نیز با انتخاب فتوراکتور بستر ثابت واکنش صورت خواهد پذیرفت و نتایج تحلیل خواهند شد.

۳-۲- مواد شیمیایی لازم جهت سنتز فتوکاتالیست‌ها

در این قسمت مواد شیمیایی مورد استفاده جهت سنتز تیتانیوم دی‌اکسید خالص و دوپ شده با عناصر نیکل بیسموت نام برده شده است.

در این پژوهش از تیتانیوم تترا ایزوپروپکساید (شرکت مرک آلمان، با خلوص ۹۹/۹۹ ٪) به عنوان پیش-سازنده دی‌اکسید تیتانیوم، ایزوپروپانول (شرکت مرک آلمان، با خلوص ۹۹/۹۹٪) به عنوان حلال، نمک نیترات نیکل ۶ آبه (شرکت مرک آلمان، با خلوص ۹۹/۹۹ ٪) به عنوان منبع تأمین کننده نیکل، از نمک نیترات بیسموت ۵ آبه (شرکت مرک آلمان، با خلوص ۹۹/۹۹ ٪) به عنوان منبع تأمین کننده بیسموت، از هیدروکلروپلاتینیک ۶ آبه (شرکت مرک آلمان) بع عنوان منبع تامین کننده پلاتین، از اسید استیک (Glaccial ، شرکت مرک آلمان ، ۱۰۰٪) برای کنترل واکنش هیدرولیز استفاده شده است.

اطلاعات مواد استفاده شده در این پژوهش در جدول (۳ – ۱) آورده شده است.

جدول ۳-۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز فتوکاتالیست‌ها

ردیف	نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	جرم ملکولی g/mole	شرکت سازنده
۱.	تیتانیوم تترا ایزوپروپکساید	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	۹۹/۹۹	۲۸۴/۲۲	مرک آلمان
۲.	ایزوپروپانول	$(CH_3)_2CHOH$	۹۹/۹۹	۶۰/۱۰	مرک آلمان
۳.	نمک نیترات نیکل ۶ آبه	$Ni(NO_3)_2.6H2O$	۹۹/۹۹	۲۹۰/۷۹	مرک آلمان
۴.	نمک نیترات بیسموت ۵ آبه	$Bi(NO_3)_3.5H2O$	۹۹/۹۹	۴۸۵/۰۷	مرک آلمان

۵.	هگزاکلروپلاتینیک اسید ۶ آبه	$H_2PtCl_6.6H_2O$	-	۵۱۷/۹۴	مرک آلمان
۶.	استیک اسید (Glaccial)	CH_3CO_2H	۹۹/۹۹	۶۰/۰۵	مرک آلمان
۷.	آب مقطر	H_2O	-	۱۸	زلال ایران

۳-۳- طراحی سیستم آزمایش

۳-۳-۱- انتخاب فتوراکتور مناسب جهت انجام آزمایش

با توجه به این که واکنش‌دهنده‌های این فرآیند مولکول‌های آب و دی‌اکسید کربن می‌باشند و حلالیت دی‌اکسید کربن در آب بسیار ناچیز می‌باشد، فتوراکتور فاز گازی جهت افزایش تماس واکنش‌دهنده‌ها و در نتیجه تولید محصول بیشتر انتخاب شد.

با توجه به این واکنش به صورت ناپیوسته مد نظر بود، ابتدا فتوراکتورهایی که به صورت ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفته بودند مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند و فتوراکتور بستر ثابت برای این واکنش در نظر گرفته و طراحی شد. فتوراکتورهای بستر ثابت، عموما دارای یک صفحه از جنس کوارتز برای گذردهی نور می‌باشد که نور از طریق آن به درون محفظه راکتور تابیده می‌شود.

۳-۳-۲- طراحی و ساخت فتوراکتور انتخاب شده

بخش اصلی فتوراکتور شامل یک بخش استوانه‌ی سربسته شیشه‌ای است، که ضلع بالایی آن از جنس کوارتز بوده و توسط پلاستیک فشرده شده روی استوانه قرار می‌گیرد، این امر امکان تابش نور از بیرون به درون راکتور را فراهم می‌کند. روی بدنه راکتور سه ورودی تعبیه شده است. یک وروی جهت ورود ترکیب دی‌اکسید کربن و بخار آب، یک خروجی جهت تخلیه هوای موجود در راکتور پیش از شروع واکنش و در نهایت یک خروجی جهت نمونه‌گیری از گاز درون فتوراکتور می‌باشد. تمامی قطعه‌ها توسط ۵ میله پیچدار و مهره‌هایی با فاصله‌های یکسان از یک‌دیگر محکم نگه داشته شدند. تمامی روزنه‌ها و شکاف‌های فتوراکتور توسط سپتوم (septum) گرفته می‌شود.

قطر استوانه ۷ سانتی‌متر و ارتفاع استوانه ۱۶ سانتی‌متر بود و حجم فتوراکتور ۶۰۰ میلی‌لیتر است. شکل (۳ – ۱) تصویر واقعی از فتوراکتور بسترثابت ساخته شده را نشان می‌دهد.

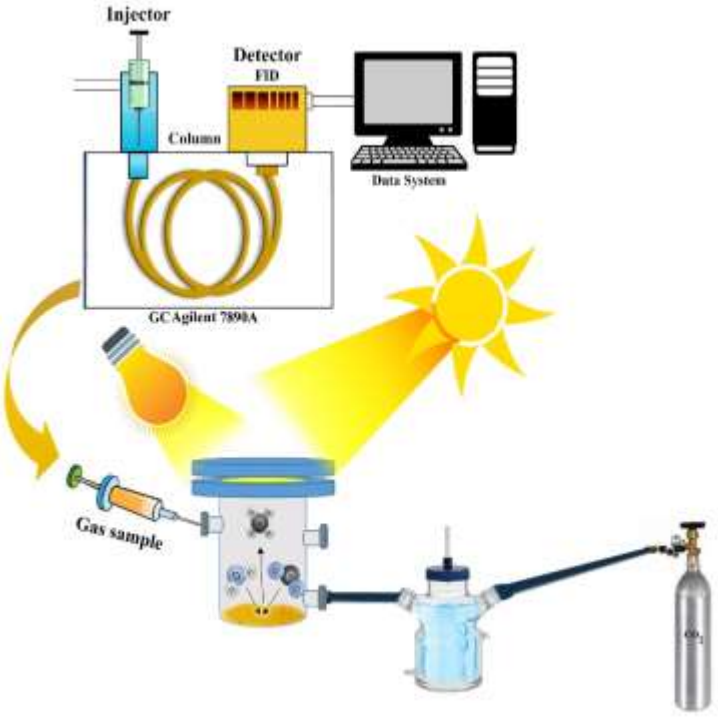


شکل ۳–۱. تصویر واقعی از فتوراکتور بستر ثابت استفاده شده در پژوهش

۳-۳-۳- سیستم آزمایش

سیستم آزمایش شامل سه قسمت اصلی می‌باشد. قسمت اول کپسول تغذیه کننده سیستم می‌باشد که شامل کپسول گاز دی‌اکسید کربن با خلوص (۹۹/۹۸ ٪) و یک مخزن آب جهت ترکیب آب و گاز دی‌اکسید کربن برای ورود به راکتور است. قسمت دوم شامل محفظه فتوراکتور با حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر و یک لامپ گازی بخارات جیوه با توان ۲۵۰ وات (Osram) است که برای تأمین منبع نور فتوراکتور در بالای فتوراکتور قرار می‌گیرد. قسمت سوم دستگاه شامل GC[1] (Agilent 7890A) مجهز به آشکارساز FID[2] و ستون HP5 می باشد. برای نمونه‌گیری از سورنگ ۲ میلی‌لیتری (Hamilton) استفاده شد.

شمای کلی از سیستم آزمایشی در شکل (۳ – ۲) نشان داده شده است.



شکل۳–۲. شمای کلی از سیستم آزمایشی استفاده شده در پژوهش

[1] Gas chromatography
[2] Flame ionization detector

۳-۴- تهیه فتوکاتالیست‌ها

برای تهیه فتوکاتالیست‌های مورد نظر با توجه به مزایای روش سل ژل از این روش جهت سنتز استفاده شد.

۳-۴-۱- سنتز دی‌اکسید تیتانیوم خالص

در گام نخست برای سنتز دی‌اکسید تیتانیوم خالص ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر تیتانیوم تترا ایزوپروپکساید به همراه ۳۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول درون یک بشر ریخته (محلول شماره ۱) و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. همزمان ۷ میلی‌لیتر اسید استیک به همراه ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول درون بشر دیگری ریخته (محلول شماره ۲) و توسط همزن مغناطیسی هم زده شد.
سپس محلول دوم به صورت قطره قطره به محلول اول اضافه و محلول دوغابی و سفیدرنگی تشکیل شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد.
این محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲ ساعت در آون قرار گرفت تا خشک شود و سپس، زیر هود آزمایشگاهی در هاون کوبیده و به صورت پودر سفید رنگی حاصل شد.
پودر حاصل در کوره‌ای با شیب دمایی صعودی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در دمای ۴۸۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد.

۳-۴-۲- سنتز دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و بیسموت

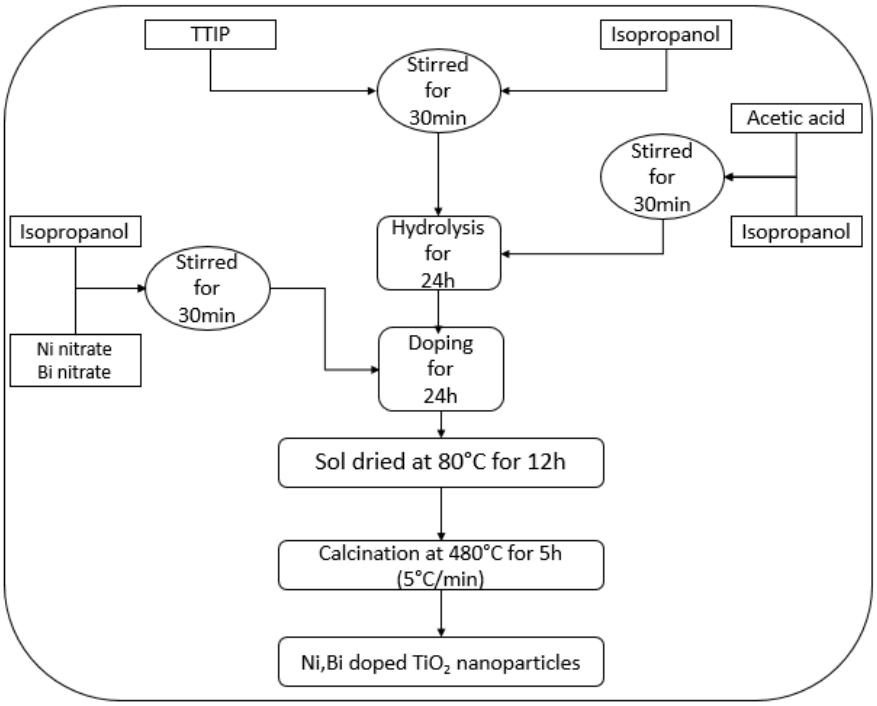
ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر تیتانیوم تترا ایزوپروپکساید به همراه ۳۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول درون یک بشر ریخته (محلول شماره ۱) و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. همزمان ۷ میلی‌لیتر اسید استیک به همراه ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول درون بشر دیگری ریخته (محلول شماره ۲) و توسط همزن مغناطیسی هم زده شد.
سپس محلول دوم به صورت قطره قطره به محلول اول اضافه و محلول دوغابی و سفید رنگی تشکیل شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد.
در این قسمت برای دوپ کردن تکی یا دوتایی عناصر نیکل و بیسموت، مقادیر مشخص از نمک نیترات نیکل و بیسموت را که در جدول (۳ – ۲) آمده است، درون ۱۰ میلی‌لیتر از ایزوپروپانول حل شد. در این قسمت با توجه به سرعت انحلال پایین نیترات نیکل در ایزوپروپانول، دما را کمی افزایش داده تا به ۴۰ درجه سانتی‌گراد برسد. این محلول به مدت ۴۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده و سپس به محلول سفید رنگ اصلی اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد.
این محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲ ساعت در آون قرار گرفت تا خشک شود و سپس، زیر هود آزمایشگاهی در هاون کوبیده و به صورت پودر سفید رنگی حاصل شد.

پودر حاصل در کوره ای با شیب صعودی دمایی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در دمای ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. پودر حاصل از این مرحله به‌خوبی در هاون خرد و ریز شده و در ظروف مخصوص جهت نگهداری ریخته شد.

همچنین به منظور حفظ راحتی برای هر نمونه از نام‌گذاری اختصاری استفاده شد که با توجه به درصدهای مختلف وزنی از نیکل و بیسموت دوپ شده در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم بود. نام اختصاری هر یک از نمونه‌ها در جدول شماره (۳ – ۲) آمده است.

جدول ۳-۲. مقادیر استفاده شده از نمک‌های نیکل و بیسموت در تهیه نمونه‌ها

نام نمونه	درصد وزنی (wt%)		مقادیر وزنی استفاده شده (mg)	
	Bi	Ni	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$
TiO_2	۰	۰	۰	۰
TBi1	۱	۰	۵۰	۰
TBi3	۳	۰	۱۵۰	۰
TBi5	۵	۰	۲۵۰	۰
TNi0.5	۰	۰/۵	۰	۵۴
TNi1	۰	۱	۰	۱۰۸
TNi1.5	۰	۱/۵	۰	۱۶۳
TNi1Bi3	۳	۱	۱۵۰	۱۰۸



شکل ۳–۳. شمای کلی ازروش سنتز کاتالیست‌ها

۳-۴-۳- سنتز دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با پلاتین و بیسموت

نشاندن نانو ذرات پلاتین با استفاده از روش رسوب نوری نیازمند راکتور دوغابی و محیط گاز خنثی نیتروژن در کنار تابش نور است. به این منظور از راکتور فوتوکاتالیستی واکنش اصلی در این مرحله نیز استفاده شد. ۵۰۰ میلی‌گرم از دی‌اکسید تیتانیوم خالص یا دوپ شده با بیسموت در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی (۲۰٪ حجمی متانول) پراکنده شد. سپس حجم مشخصی از محلول کلروپلاتینیک اسید (۴g/L) به محلول حاصل اضافه شد. به‌منظور ایجاد نانو ذرات فلزی، جریان گاز نیتروژن به درون راکتور به‌طور پیوسته وارد می‌شود تا اکسیژن را خارج کند. همان‌طور که از نام این روش مشخص است، تابش نور سبب احیای نمک پلاتین بر روی سطح فوتوکاتالیست پایه می‌شود. به این منظور، از لامپ بخار جیوه مدل اسرام ۲۵۰ وات جهت تابش نور از بالا به مخلوط واکنش استفاده شد. پس از تهیه محلول و ریختن آن در راکتور، تابش نور به مدت‌زمان ۶ ساعت انجام می‌گیرد. سپس مخلوط حاصل سانتریفیوژ شده و چند بار با آب مقطر شسته می‌شود. درنهایت محلول نهایی در دمای۹۰ درجه به مدت ۱۲ساعت خشک می‌شود تا فوتوکاتالیست Pt/TiO_2 به دست آید.

همچنین به منظور حفظ راحتی برای هر نمونه از نام‌گذاری اختصاری استفاده شد که با توجه به درصدهای مختلف وزنی از پلاتین و بیسموت دوپ شده در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم بود. نام اختصاری هر یک از نمونه‌ها در جدول شماره (۳ – ۳) آمده است.

جدول ۳-۳- فوتوکاتالیست های مختلف سنتز شده همراه با نام‌گذاری اختصاری آن‌ها

نام‌گذاری	مقادیر وزنی استفاده‌شده (mg)		درصد وزنی (wt%)	
اختصاری لاتین	$H_2PtCl_6.6H_2O$	$Bi(NO_3)_3.5H2O$	$H_2PtCl_6.6H_2O$	$Bi(NO_3)_3.5H2O$
1Pt-T	۱۰/۵	۰	۱	۰
1.5Pt-T	۱۵/۷۷	۰	۱/۵	۰
2Pt-T	۲۱	۰	۲	۰
1.5Pt@3Bi-T	۱۵/۷۷	۱۵۰	۱/۵	۳

۳-۵- روش‌های مشخصه‌یابی و آنالیز فتوکاتالیست‌های تهیه شده

انواع آزمون‌های مشخصه‌یابی مختلف جهت بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست‌های تهیه شده انجام گرفت. این آزمون‌ها شامل آنالیز پراش اشعه ایکس، آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی، تخلخل سنجی BET، طیف سنجی فتولومینسانس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس می‌باشند. هر کدام از موارد بالا ویژگی‌های خاص از فتوکاتالیست‌های تهیه شده را بررسی می‌کنند که در این بخش به طور مختصر بیان می‌شوند.

۳-۵-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس[1] (XRD)

- تحلیل کیفی داده‌ها:

مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. پس الگوی پراش هر ترکیب منحصر به فرد است. برای مثال در یک ماده یکسان که دارای فازهای کریستالی مختلف می‌باشد (مثلا دی‌اکسید تیتانیوم که دارای سه فاز مختلف می باشد)، نیز الگوهای پراش متفاوت می‌باشند. بنابراین با مطالعه زاویه‌ای که پیک‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و همچنین شدت نسبی هر پیک، می‌توان نوع مواد و فازهای تشکیل‌دهنده آن را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف یا بی‌شکل که ساختار کریستالی نداشته باشند، پیک‌های مشخص تشکیل نمی‌دهند، این در حالی است که مواد بلوری که دارای ساختار کریستالی می‌باشند، پیک‌های مشخص و در زوایای مشخص ایجاد می‌کنند.

- تحلیل کمی داده‌ها

به منظور آنالیز کمی، روش‌های زیادی وجود دارد که به مرور زمان گسترش پیدا کرده‌اند. یکی از ابتدایی-ترین و ساده‌ترین روش‌ها، استفاده از معادله شرر[2] می‌باشد. جهت تحلیل کمی، در گام نخست پیک‌های ماده را مشخص نموده، و در ادامه شدت و زاویه‌ی هر پیک، استخراج می‌شود. با توجه به مشخصات پیک‌ها، می‌توان با استفاده از قانون براگ فاصله بین صفحات کریستالی (d) را بدست آورد. طبق قانون براگ می‌توان دریافت که هر چه پیک در زاویه‌ی کم‌تر تشکیل شده باشد، فاصله بین صفحات بیشتر است.

- روش شرر

با استفاده از عرض پیک در نصف شدت بیشینه[3] (FWHM) می‌توان اندازه کریستال‌ها را به طور تقریبی اندازه‌گیری کرد. از این رو ابتدا شدیدترین پیک را در زاویه $\theta 2$ در نظر گرفته و پهنای پیک را در نصف شدت پیک به دست می‌آوریم. اکنون با استفاده از معادله شرر می‌توانیم اندازه تقریبی از کریستال‌ها (D) را محاسبه کنیم. رابطه شرر به صورت معادله (۳ – ۱) می‌باشد:

$$D = \frac{0.89*\lambda}{\beta.cos\theta} \qquad (۱ - ۳)$$

که D اندازه کریستال، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه، θ زاویه براگ مربوط به پیک و λ طول موج پرتوی ایکس می‌باشد.

با توجه به معادله شرر می‌توان دریافت که هر چه FWHM بزرگتر باشد، اندازه ذرات ماده کوچک‌تر است، در واقع پیک نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی پهنای بیشتری دارند [۹۷].

[1] X-Ray Diffraction
[1] Scherrer equation
[3] Full width at Half Maximum

۳-۵-۲- آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS)[1]

بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌های سنتز شده با آنالیز طیف عبوری پخشی توسط تبدیل ریاضی داده‌های بازتاب پخشی و مقایسه داده‌های تبدیل یافته برای طول موج‌های متفاوت انجام می‌شود، تا اطلاعات مفید طیف استخراج گردد. یکی از مفیدترین تبدیل‌های داده‌های بازتاب عبوری توسط تئوری کوبلکا-مانک[2] ارائه شده است. معادله کوبلکا-مانک در هر طول موجی بصورت معادله (۳ – ۲) می‌باشد:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = F(R) \qquad (۲ - ۳)$$

که R بازتاب نمونه مورد مطالعه نسبت به یک ماده مرجع $(R = \frac{R_{sample}}{R_{Ref}})$ می‌باشد.

برای محاسبه مقدار انرژی باندگپ می‌بایست نقطه انحنا در نمودار تاک[3] که از رسم تغییرات $(F(R) * hv)^{\frac{1}{2}}$بر حسب hv ایجاد می‌شود را بدست آورد. از رسم خط مماس در منحنی ایجاد شده و نقطه تقاطع آن با محور x مقدار انرژی باندگپ محاسبه می‌شود [۹۸].

۳-۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)[4]

میکروسکوپ الکترونی تابشی (SEM)[5] نوعی میکروسکوپ الکترونی است که با اسکن سطح نمونه توسط اشعه الکترونی پر انرژی، تصاویری از نمونه‌ها در محدوده اسکن شده ارائه می‌دهد. الکترون‌های پرانرژی به اتم‌های نمونه برخورد کرده و تولید سیگنال می‌کنند. سیگنال‌های دریافتی اطلاعاتی در مورد مورفولوژی سطح نمونه، اندازه دانه‌ها و نحوه دانه‌بندی نمونه‌های آنالیز شده در اختیار ما قرار می‌دهند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، تصویربرداری با وضوح فوق العاده بالا را در ولتاژهای کم و مسافت‌های کاری کوچک فراهم می‌کند. تنها منبع الکترونیکی که برای تصویربرداری با وضوح بالا طراحی شده و برای انواع مختلفی از مواد مناسب است، انتشار میدانی است که از اسلحه انتشار دهنده الکترونی برای انتشار الکترون ها استفاده می کند. میکروسکوپ الکترونی تابشی که از این اسلحه به عنوان انتشار دهنده الکترون استفاده می‌کند، با نام میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) شناخته می‌شود [۹۹].

۳-۵-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)[6]

خواص نمونه‌های نانوساختار به شکل و اندازه‌ی آن‌ها وابسته است، به همین سبب مطالعه پیرامون شکل، اندازه و آرایش نمونه‌های نانو ساختار از نظر فهم پدیده‌های موجود و در نهایت استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف ضروری است. میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری ابزارهایی ویژه برای مشخص کردن

[3] Diffuse reflectance spectroscopy
[1] Kubelka-Munk
[2] Tauc
[3] Field emission scanning electron microscopy
[4] Scanning electron microscopy
[1] Transmission electron microscopy

ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می‌شوند که مطالعات ریزساختاری نمونه با قدرت بالا، و بزرگنمایی خیلی زیاد را امکان پذیر می‌سازند. موارد ذکر شده سبب شده است که آنالیز TEM امروزه به یک تکنیک مهم در بسیاری از تحقیقات پیشرفته شیمی، فیزیک، بلورشناسی، علم مواد و زیست‌شناسی شناخته شود [۱۰۰].

۳-۵-۵- آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[1] (EDS)

همچنین می‌توان در کنار تصاویر میکروسکوپ الکترونی می‌توان از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به منظور تعیین کمی درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه مورد مطالعه بهره برد. این آنالیز مشخصه‌یابی بر مبنای ایجاد انرژی پرتوهای ایکس هنگام برخورد الکترون‌ها با عناصر موجود در نمونه می‌باشد. هر عنصر موجود در نمونه پرتو ایکس انرژی مخصوص به خود را ساطع می‌کندکه این اتفاق معیار تفاوت بین عناصر و تشخیص آن‌ها توسط دستگاه می‌باشد. همچنین، در هنگام آنالیز محلی که پرتو ایکس از آن ساطع می‌شود نیز تعیین شده که می‌تواند نقشه‌ای از پراکندگی عناصر را در اختیار ما قرار دهد.

۳-۵-۶- تخلخل سنجی و سطح ویژه[2] (BET)

روش BET جهت بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه مواد از اهمیت بالایی برخوردار است. این روش بر اساس جذب سطحی بوده که کاملا غیرمخرب و نسبت به سایر روش‌ها ارزان قیمت‌تر بوده و قابلیت تحلیل داده‌های موجود در این روش، بسیار دقیق، راحت و مؤثر می‌باشد. این اندازه‌گیری‌ها بر اساس اندازه‌گیری میزان حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح نمونه در دمای ثابت می‌باشد. سلول حاوی نمونه مورد نظر در درون مخزن با دمای ثابت قرار گرفته و با افزایش تدریجی فشار گاز حامل و سپس با کاهش تدریجی فشار گاز حامل، میزان جذب حجم گاز توسط نمونه محاسبه می‌شود. اطلاعات بدست آمده از این فرآیند به صورت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده بدست می‌آید که می‌توان سطح ویژه نمونه مورد آنالیز، قطر، حجم و توزیع سایز حفره‌های ماده را محاسبه کرد. از این آنالیز می‌توان در تحقیقات مختلفی از جمله نانوفناوری، صنایع پلیمری و نساجی، الکترونیک، انرژی و غیره بهره برد [۱۰۱].

۳-۵-۷- آنالیز فوتولومینسانس[3] (PL)

در آنالیز فوتولومینسانس الکترون‌های ماده مورد نظر با گرفتن انرژی از فوتون‌های تابیده شده به تراز با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. در حالیکه الکترون در حالت برانگیخته وجود دارد بار دیگر از طریق نشر

[2] Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
[3] Brunauer, Emmett , Teller
[1] Photoluminescence

نور و انرژی فوتون‌ها به حالت تعادل خود برمی‌گردد. این نشر به صورت طیفی بر حسب طول موج (به طور معمول از ۹۰۰-۴۰۰ نانومتر) می‌باشد. در این روش فوتون‌هایی می‌توانند الکترون‌های نمونه را تهییج کنند که، انرژی بزرگتر از انرژی باندگپ نمونه داشته باشند. این آنالیز غیرمخرب بوده و عموما برای مشخصه‌یابی الکترونیکی و نوری نمونه‌های نیمه‌رسانا کاربرد دارد. یکی از کاربردهای اصلی این آنالیز برای تشخیص میزان نسبی بازترکیبی جفت الکترون- حفره‌ها می‌باشد [۱۰۲].

۳-۵-۸- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز[1] (FTIR)

طیف سنجی مادون قرمز بر مبنای جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌پذیرد. این آنالیز به عنوان تکنیکی پرقدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی موجود در نمونه به کار می‌رود. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحا ارتعاش‌های پیوندی و خمشی نام‌گذاری می‌شوند. ارتعاش پیوندی به دو صورت متقارن و نامتقارن و ارتعاشات خمشی به صورت‌های نوسانی، قیچی‌وار، رفت و برگشتی و تاب‌خورده دسته‌بندی می‌شوند. این آنالیز روشی مناسب و سودمند جهت شناساسی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آن‌ها و نیز پیوندهای فلز-لیگاند می‌باشد.

۳-۵-۹- آنالیز طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس[2] (XPS)

آنالیز طیف سنجی فتوالکتریکی پرتو ایکس یا همان آنالیز XPS یک آنالیز دقیق برای اندازه گیری و تعیین ترکیب شیمیایی و تعیین نوع پیوند در سطح بکار می‌رود. در آنالیز XPS نمونه در یک محفظه با خلاء بسیار بالا قرار می‌گیرد و به سطح آن پرتوهای تک انرژی اشعه ایکس تابیده می‌شود. بر اثر برخورد اشعه ایکس به نمونه، الکترون‌هایی با جذب انرژی اشعه ایکس از مدارهای مختلف انرژی اتم ها خارج می شوند. این الکترون های خارج شده فوتوالکترون پرتو ایکس نامیده می شوند. در آنالیز XPS بیشتر الکترون‌های خروجی از لایه‌های بیرونی مورد توجه هستند. انرژی جنبشی الکترون های خروجی برابر است با انرژی اشعه ایکس (که وابسته به طول موج آن است) منهای انرژی‌ای که لازم است تا الکترون دریافت کند تا از مدار اتم خارج شود. انرژی که الکترون باید دریافت کند تا از اتم خارج شود را تابع کار می‌نامند. این مقدار برای هر عنصر در هر لایه و تراز انرژی مقداری متفاوت و مشخص است. از این رو الکترون‌های خارج شده از سطح نمونه در آنالیز XPS وارد یک آشکارساز بسیار حساس می‌شوند. این آشکار ساز می‌تواند تعداد و انرژی الکترون‌های ورودی را اندازه گیری کند. با مشخص بودن انرژی اشعه ایکس ورودی، می‌توان مشخص کرد که هر انرژی از الکترون مربوط به چه عنصری است و بر اساس تعداد الکترون‌های خروجی با انرژی‌های مربوط به هر عنصر می‌توان مقدار آن عنصر را در نمونه اندازه‌گیری کرد.

[2] Fourier-Transform Infrared spectroscopy
[2] X-ray Photoelectron spectroscopy

۳-۵-۱۰- کروماتوگرافی گازی (GC)[1]

کروماتوگرافی گازی در سال ۱۹۵۲ به وسیله جیمز و مارتین برای جداسازی مقادیر کم اسیدهای چرب به کار گرفته شد. این روش یک روش فیزیکی برای جداسازی، اندازه‌گیری و شناسایی اجزای فرار می‌باشد. در آنالیز GC با دو نوع فاز در ارتباط هستیم: فاز ساکن و متحرک. فاز متحرک یک گاز بوده و فاز ساکن می‌تواند یک ماده جاذب جامد یا مایع پوشش داده شده باشد. فاز متحرک وظیفه شویش نمونه‌ها در طول ستون و خارج کردن آن‌ها از ستون را بر عهده دارد. گاز حامل باید یک گاز بی‌اثر باشد تا با فاز ساکن، حلال و یا نمونه‌ها واکنش ندهد، به همین دلیل معمولا از نیتروژن، هیدروژن یا هلیم استفاده می‌شود. هلیم به دلیل قیمت بالا و هیدروژن به علت خطر انفجار کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند، در نتیجه گاز نیتروژن بهترین انتخاب خواهد بود. هر کروماتوگرام از چند پیک تشکیل شده است که در شرایط ایده‌آل که جداسازی بصورت کامل اتفاق بیافتد، هر پیک به یک جز از نمونه مربوط می‌شود، ولی در واقعیت ممکن است این شرایط مهیا نبوده و چند پیک همپوشانی داشته باشند.

هرچند از اطلاعات بدست آمده از کروماتوگرافی گازی برای آنالیز کیفی نمونه استفاده می‌شود، ولی کاربرد اصلی و سودمند آن آنالیز کمی و تعیین مقدار تمامی و یا قسمتی از اجزای نمونه تزریق شده به سیستم است. بین غلظت اجزا و مساحت پیک‌های نشان داده شده توسط GC ارتباط مستقیم و قابل اطمینانی وجود دارد. مساحت پیک‌های نشان داده شده کروماتوگرام برای نمونه، با پیک‌های کروماتوگرام نمونه استاندارد مقایسه می‌شود و غلظت اجزا بدست می‌آید. همچنین بجای مقایسه مساحت پیک‌ها از روش مقایسه ارتفاع پیک‌ها نیز می‌شود استفاده کرد.

۳-۵-۱۱- روش انجام آزمایش

برای تولید متان از فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن، ابتدا یک گرم از فتوکاتالیست‌های سنتز شده را درون ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و درون فتوراکتور ریخته می‌شود. سپس فتوراکتور را درون آون قرار داده تا یک لایه نازک از فتوکاتالیست در انتهای فتوراکتور نشانده شود. قبل از شروع واکنش گاز دی‌اکسید کربن خالص از درون یک اشباع کننده آب گذر کرده و به طور پیوسته و به مدت ۲۰ دقیقه وارد راکتور شده تا هوای باقی‌مانده در فتوراکتور تخلیه شود. سپس فتوراکتور به حالت ایزوله درآمده، تحت تابش لامپ گازی بخارات جیوه با توان ۲۵۰ وات که بالای فتوراکتور قرار گرفته است قرار می‌گیرد. در نهایت و با استفاده از سرنگ مخصوص دستگاه کروماتوگرافی گازی از فتوراکتور نمونه گرفته و به دستگاه GC تزریق می‌شود تا محصولات درون راکتور به صورت کیفی تجزیه و تحلیل شوند.

مکانیسم واکنش احیای فتوکاتالیستی برای تبدیل دی‌اکسید کربن به متان بصورت معادلات زیر پیشنهاد می‌شود (معادلات (۳ -۳) تا (۳ – ۸)) [۱۸]:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \qquad (۳ - ۳)$$

[1] Gas Chromatography

$$H_2O + 2h^+ \longrightarrow 1/2O_2 + 2H^+ \quad (۴ - ۳)$$

$$CO_2(aq.) + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCOOH \quad (۵ - ۳)$$

$$H\ COOH + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCHO + H_2O \quad (۶ - ۳)$$

$$HCHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3OH \quad (۷ - ۳)$$

$$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad (۸ - ۳)$$

مطابق مکانیسم پیشنهادی بالا، تولید یک مول متان مستلزم مصرف یک مول دی‌اکسید کربن می‌باشد. از آنجایی که تمامی اتصالات در سیستم آزمایشی درزگیری شده بودند و از طرف دیگر فشار درون فتوراکتور و مجاری آن برابر با فشار اتمسفر بود، بدین ترتیب امکان نشت دی‌اکسید کربن به خارج و یا نفوذ هوا به داخل فتوراکتور بعید به نظر می‌رسید.

از طرفی می‌توان مقدار تولید متان از تبدیل دی‌اکسید کربن را بصورت معادله (۳ – ۹) بیان کرد:

$$rate_{CO_2\ conversion\ to\ methane} = \frac{[CH_4]_T - [CH_4]_0}{g_{cat.} \times T} : \frac{\mu mol}{g_{cat}.hr} \quad (۹ - ۳)$$

که در این رابطه‌ها $g_{cat.}$ جرم فتوکاتالیست بر حسب گرم، $[CH_4]_T$ نشان‌دهنده غلظت متان تولید شده بر حسب میکرولیتر در لحظه T بر حسب ساعت و $[CH_4]_0$ غلظت اولیه متان موجود در سیستم آزمایشی می‌باشد. در این معادلات به دلیل این که میزان تابش محدودکننده واکنش در نظر گرفته شده است فرض بر این است که غلظت واکنش‌دهنده‌ها بر سرعت واکنش تاثیری نداشته و سینتیک واکنش از طریق تابش ورودی مدیریت می‌شود.

۴- تجزیه و تحلیل نتایج

۴-۱- نتایج و بحث

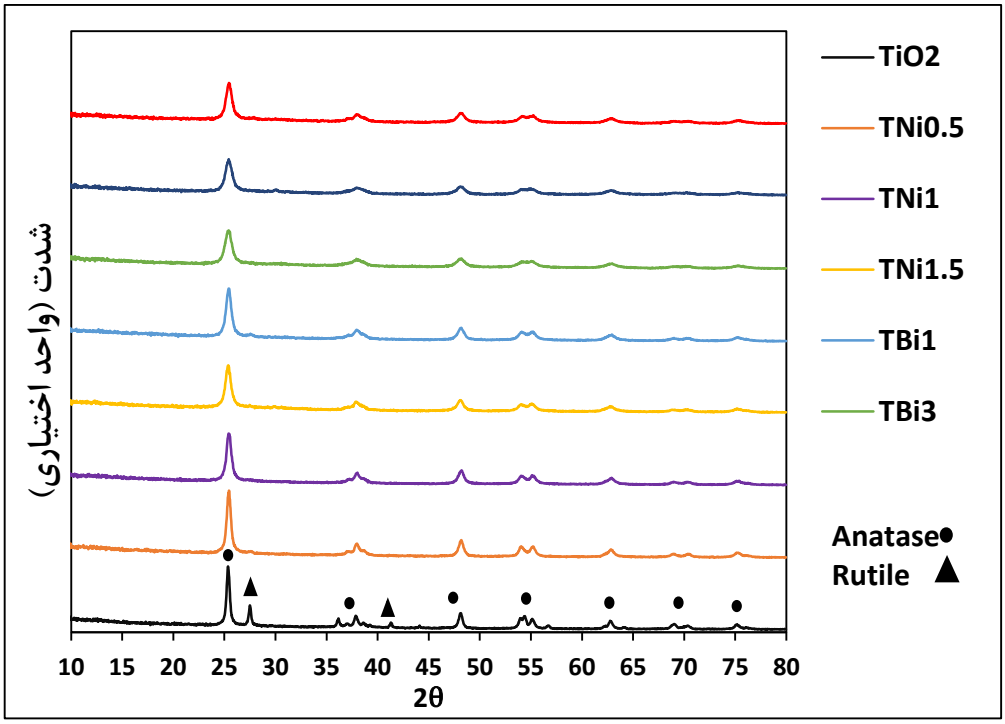
در فصل سوم به بررسی مواد مورد استفاده، نحوه سنتز فتوکاتالیست‌ها و نحوه انجام آزمایشات مشخصه یابی پرداخته شد. در این فصل به ارائه نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌های سنتز شده و تحلیل نتایج آن‌ها پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است در تمام بخش‌های این فصل از نامگذاری اختصاری فتوکاتالیست‌ها که در فصل سوم و جداول (۳ – ۲) و (۳ – ۳) معرفی شده است، استفاده می‌شود.

۴-۲- بررسی نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌های حاوی Bi و Ni

در این بخش به بررسی نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌های جدول (۳ – ۲) پرداخته می‌شود.

۴-۲-۱- بررسی نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به هر یک از نمونه‌های سنتزشده در شکل (۴ – ۱) آورده شده است. با استفاده از نرم‌افزار High Score Plus وجود فازهای آناتاز و روتایل در نمونه‌های سنتز شده شناسایی شد. با توجه به نتایج مشخص شد که نمونه TiO_2 از دو فاز آناتاز و روتایل تشکیل شده است. همانطور که از الگوی نمونه TiO_2 مشخص است پیک‌های مربوط به فاز آناتاز شدت بیشتری داشته که نشان می‌دهد فاز آناتاز فاز غالب در نمونه TiO_2 بوده و فاز روتایل در درصدهای پایین‌تر در نمونه موجود است. از نقطه نظر ترمودینامیک فاز روتایل فاز پایدارتری نسبت به فاز آناتاز می‌باشد. هنگام کلسینه کردن دی‌اکسید تیتانیوم در دماهای بالا (حدودا بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) فاز آناتاز به فاز روتایل تبدیل می‌گردد. با توجه به مقایسه بین الگوی نمونه TiO_2 و نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت می‌توان دریافت که قرار گرفتن بیسموت و نیکل در ساختار سبب عدم انتقال فاز آناتاز به روتایل شده است. این نتیجه را می‌توان این چنین توجیه کرد که وجود اتم‌های بیسموت و نیکل مانع از نفوذ و تغییر آرایش اتم‌ها در ساختار جهت تغییر فاز کریستالی شده است. همچنین طبق الگوهای بدست آمده، قرار گرفتن نیکل و بیسموت باعث کاهش شدت پیک صفحه (۱۰۱) (پیک موجود در حدود $\theta 2$ /۵° = ۲۵) فاز آناتاز در مقایسه با صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز در TiO_2 شده است، که این کاهش ارتفاع پیک نشان می‌دهد با افزایش غلظت نیکل و بیسموت میزان کریستالی بودن ساختار کاهش داشته است [۱۰۳].



شکل ۴-۱. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده

همچنین، قابل مشاهده است که با افزایش غلظت عنصر دوپ شونده پیک‌ها در مقایسه با نمونه TiO_2 پهن‌تر شده‌اند. بر طبق رابطه دبای- شرر که رابطه بین پهنای پیک در نیمه ماکزیمم را با اندازه کریستال-های نمونه مشخص می‌کند، هرچه پیک‌ها پهن‌تر باشند، کریستال‌ها ریزتر می‌شوند. در نتیجه به علت این که پهنای پیک‌های صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز در همه‌ی نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت از پهنای پیک نمونه TiO_2 بیشتر است، می‌توان نتیجه گرفت که دوپ کردن باعث کاهش اندازه کریستال‌ها شده است. بعلاوه، این کاهش ارتفاع با افزایش غلظت دوپ شونده بیشتر شده است. با استفاده از رابطه دبای شرر اندازه کریستال‌ها برای همه‌ی نمونه‌ها تخمین زده شد، که در جدول (۴ – ۱) آورده شده است. کاهش اندازه ذرات به کاهش نرخ بازترکیبی حاملان بار و افزایش عملکرد فتوکاتالسیتی کمک می‌کند. همچنین با کاهش اندازه ذرات عموما سطح ویژه افزایش پیدا می‌کند که در این حالت سایت‌های فعال بیشتری برای انجام واکنش در اختیار واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد .

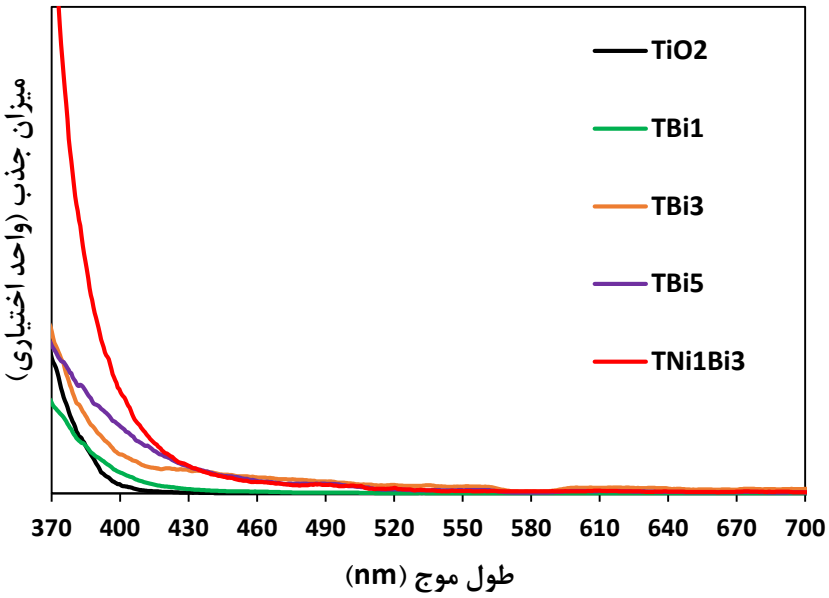
قابل توجه است که پیک جدیدی مربوط به عناصر بیسموت و نیکل در الگوی نمونه‌های دوپ شده دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد این عناصر به خوبی در ساختار پخش شده یا به دلیل پایین بودن درصد دوپ شونده امکان شناسایی آن برای دستگاه وجود نداشته است [۱۰۴].

جدول ۴-۱. اندازه تخمینی کریستال‌ها با استفاده از معادله دبای شرر

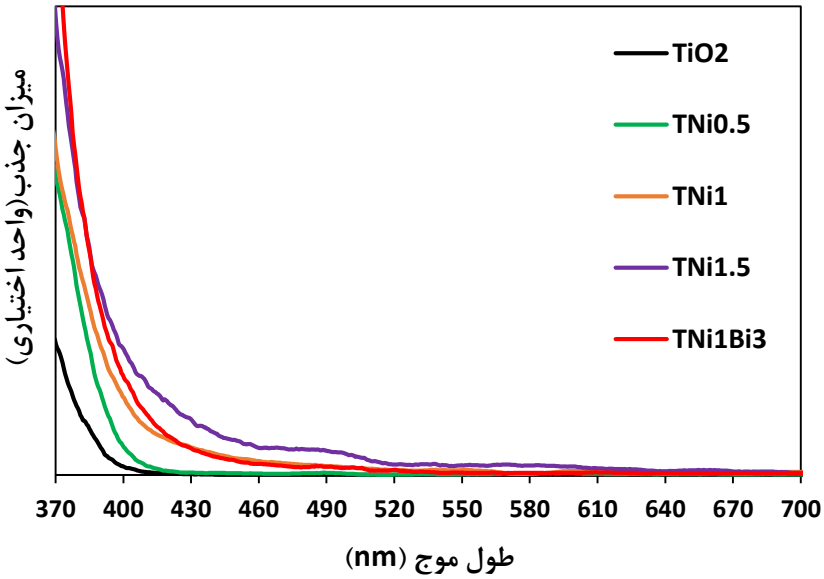
نمونه	TiO_2	TNi0.5	TNi1	TNi1.5	TBi1	TBi3	TBi5	TNi1Bi3
سایز کریستال (nm)	۲۴/۰۶	۱۸/۹۹	۱۵/۹۴	۱۴/۱۸	۱۴/۷۵	۱۲/۰۵	۱۱/۰۹	۱۳/۳۰

۴-۲-۲- نتایج طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS)

از آنجایی که یکی از مهم‌ترین و اولین مراحل واکنش‌های فتوکاتالیستی جذب فوتون‌های نور توسط فتوکاتالیست‌ها می‌باشد، بررسی و تحلیل خواص نوری فتوکاتالسیت‌ها لازم و ضروری است. در این راستا میزان جذب نور فتوکاتالیست‌ها در طول موج‌های مختلف در شکل (۴ – ۲) و (۴ – ۳) رسم شده است.



شکل ۴-۲. طیف بازتاب پخشی نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با بیسموت

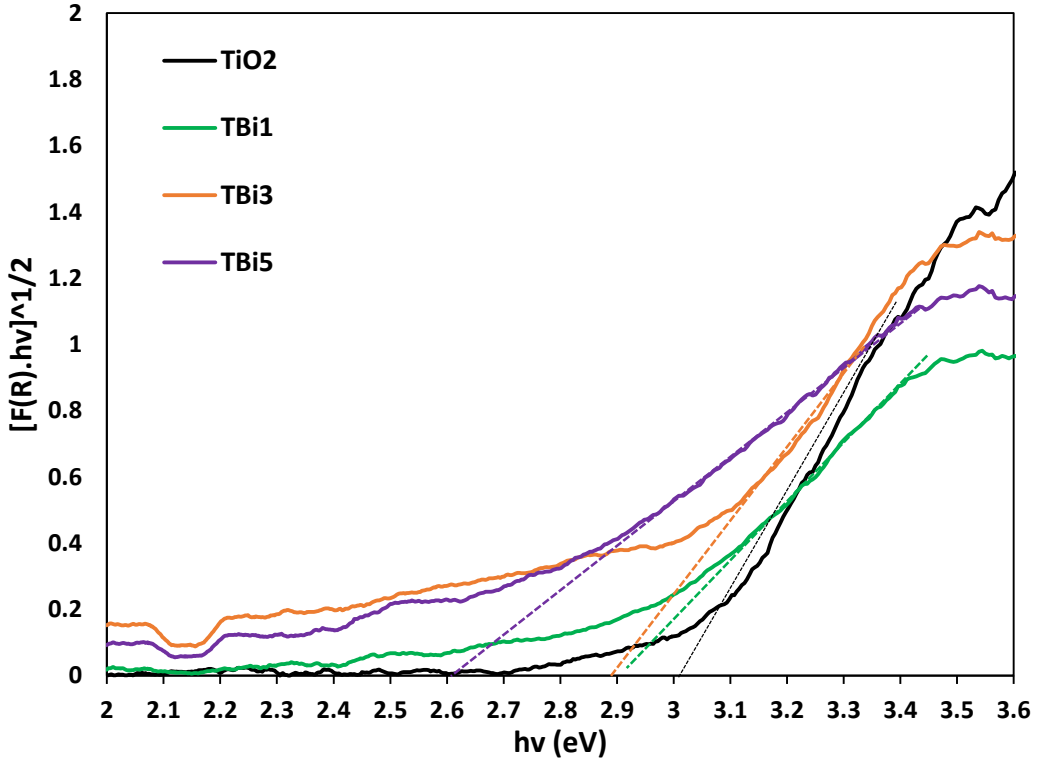


شکل ۴-۳. طیف بازتاب پخشی نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با نیکل

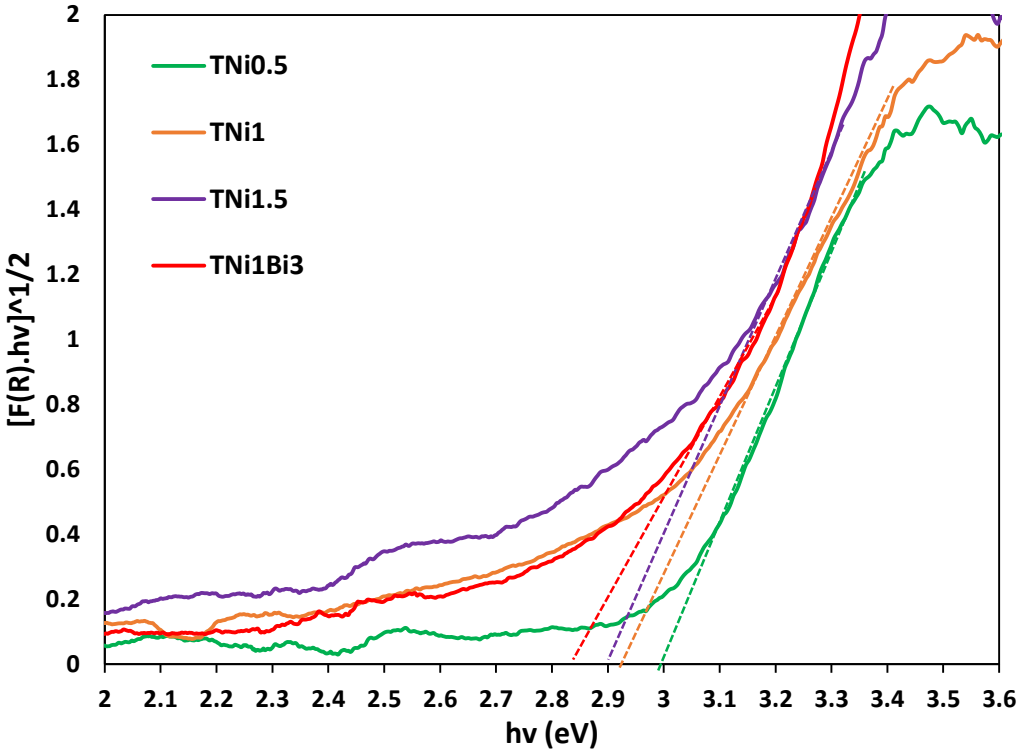
همانطور که انتظار می‌رود تمامی نمونه‌ها در ناحیه فرابنفش دارای پیک پهن برای جذب نور می‌باشند که مربوط به باندگپ دی‌اکسید تیتانیوم و برانگیخته شدن الکترون‌ها از لایه ظرفیت به لایه هدایت می‌باشد. در نمونه TiO_2 در طول موج ۴۰۰ nm میزان جذب نور به شدت کاهش پیدا می‌کند که معرف لبه جذب برای دی‌اکسید تیتانیوم خالص و باندگپ حدود ۳ الکترون ولت می‌باشد. هنگامی که نیکل و بیسموت به عنوان عنصر دوپ شونده وارد ساختار دی‌اکسید تیتانیوم می‌شوند دامنه جذب نور در قسمت مرئی کشیده می‌شود، این پدیده با افزایش درصد عنصر دوپ شونده در ناحیه مرئی بیشتر می‌شود.

با استفاده از معادله Kubelka_Munk و رسم نمودار Tauc که در شکل‌های (۴ – ۴) و (۴ – ۵) نشان داده شده است، میزان انرژی باندگپ برای تمامی فتوکاتالیست‌ها محاسبه شد که نتایج در جدول (۴ -۲) آورده شده است. در نمونه TiO_2 الکترون‌ها از لایه ظرفیت O 2p به لایه هدایت Ti 3d برانگیخته می‌شوند. در نمونه‌های دوپ شده با نیکل یک لایه از Ni 3d در پایین لایه هدایت قرار می‌گیرد. بنابراین جذب نور در نمونه‌های دوپ شده با نیکل در ناحیه مرئی به انتقالات اوربیتال‌های d-d اختصاص دارد. در حضور بیسموت، پهنای انرژی باندگپ نازک‌تر شده است که به لایه تشکیل شده Bi 6s در بالای لایه ظرفیت O 2p مربوط است [۷۱], [۱۰۵], [۱۰۶].

در نمونه TNi1Bi3 به علت حضور نیکل و بیسموت به طور همزمان میزان انرژی باندگپ به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش داشته است. در نهایت می‌توان این نتیجه را گرفت که دوپ کردن نیکل و بیسموت بصورت تکی یا همزمان میزان انرژی باندگپ را کاهش داده که نتیجه این پدیده سبب بهبود فعالیت فتوکاتالسیتی TiO_2 می‌شود.



شکل ۴-۴. نمودار Tauc برای تخمین انرژی باندگپ TiO_2 و نمونه‌های دوپ شده با بیسموت



شکل ۴-۵. نمودار Tauc برای تخمین انرژی باندگپ نمونه‌های دوپ شده با نیکل و TNi1Bi3

جدول ۴-۲. میزان انرژی باندگپ فتوکاتالیست‌های تهیه شده

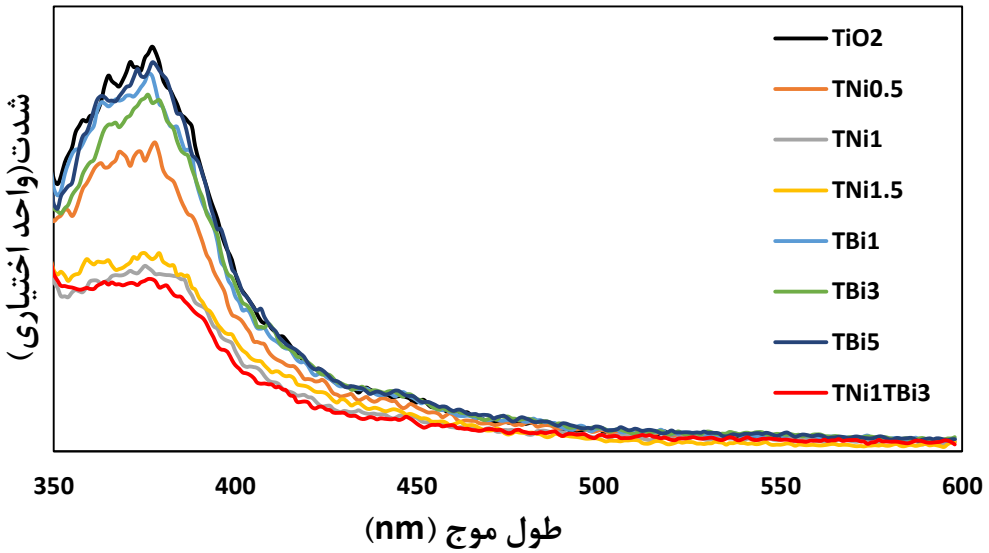
نمونه	TiO2	TNi0.5	TNi1	TNi1.5	TBi1	TBi3	TBi5	TNi1Bi3
انرژی باندگپ (eV)	۳/۰۵	۲/۹۹	۲/۹۲	۲/۸۹	۲/۹۱	۲/۸۹	۲/۶۲	۲/۸۴

۴-۲-۳- نتایج طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)

اگر چه طیف‌سنجی بازتاب پخشی اطلاعات سودمندی درباره خواص و ویژگی‌های نوری فتوکاتالیست‌ها در اختیار می‌گذارد، با این حال نمی‌توان اطلاعاتی و درک روشنی از سرنوشت فوتون‌های جذب شده بدست آورد. یکی از اصلی‌ترین و مهم‌ترین محدودیت‌های فتوکاتالیست‌ها ناپایداری الکترون‌های برانگیخته شده در اثر جذب فوتون‌های نوری و بازترکیبی آن‌ها با حفرات می‌باشد. از این جهت، طیف‌سنجی فوتولومینسانس ابزاری مؤثر برای اندازه‌گیری نرخ بازترکیبی الکترون- حفره‌ها می‌باشد چرا که به طور مستقیم از همین پدیده ناشی می‌شود. شکل (۴ – ۶) طیف نشری فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

طبق شکل (۴ – ۶) ، تمامی فتوکاتالیست‌ها در محدوده بین ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر پیک پهنی دارند که مربوط به بازترکیبی حاملان بار در فاصله تراز ظرفیت و رسانش دی‌اکسید تیتانیوم است. شدت طیف فوتولومینسانس همه‌ی نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت از نمونه TiO_2 کم‌تر است. شدت طیف

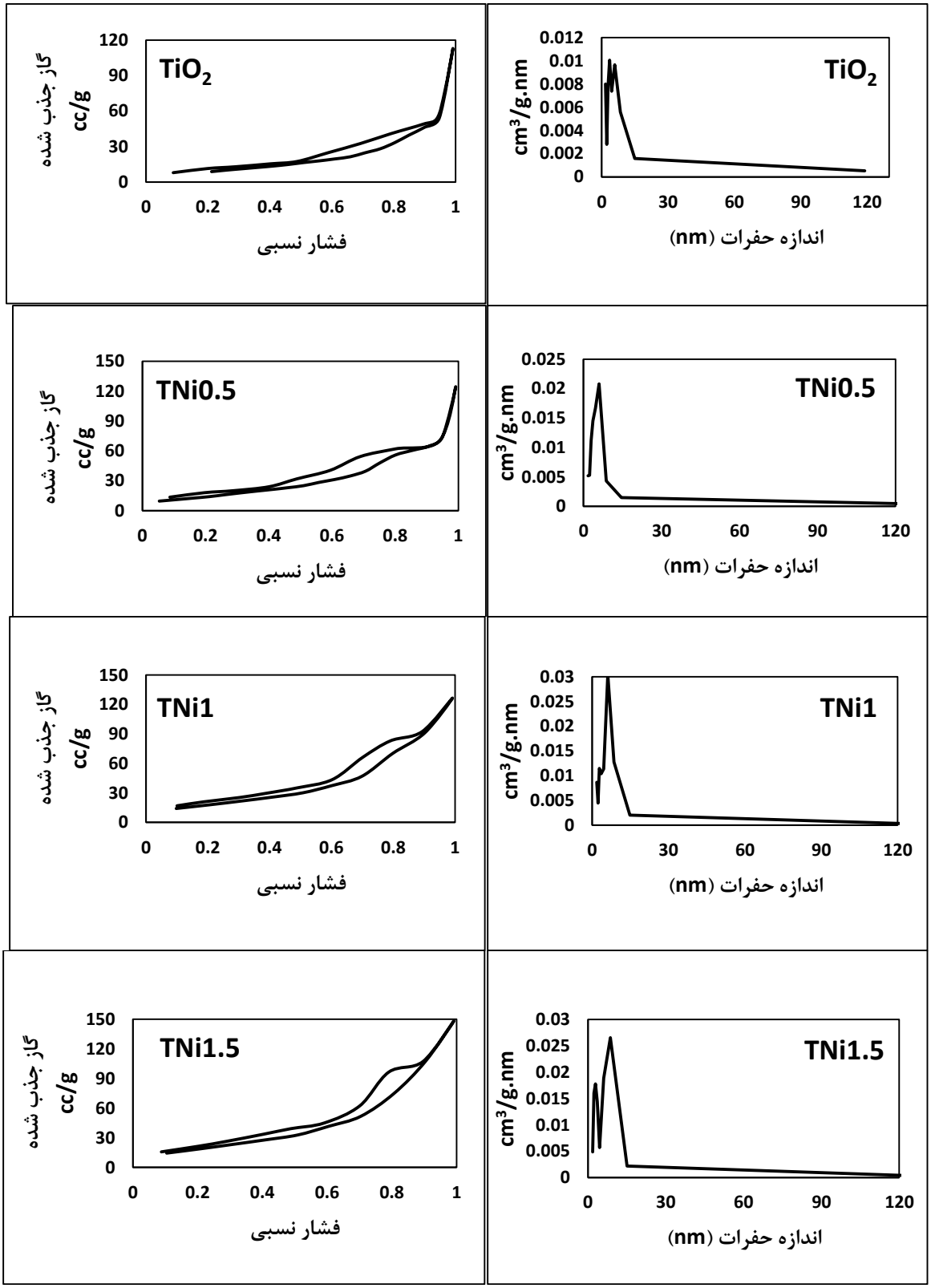
فوتولومینسانس از نمونه TBi1 به نمونه TBi3 کاهش پیدا می‌کند ولی در نمونه TBi5 شدت طیف افزایش پیدا می‌کند که دلیل آن ممکن است این باشد که مقادیر اضافی بیسموت در ساختار به عنوان مراکزی برای باز ترکیبی الکترون- حفره‌ها عمل می‌کنند. در نمونه‌های دوپ شده با نیکل مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نیکل از ۰/۵ به ۱ درصد افت فاحشی در شدت پیک صورت می‌گیرد. با این حال شدت پیک در نمونه TNi1.5 کمی بالاتر از نمونه TNi1 قرار گرفت که دلیل آن می‌تواند ایجاد مراکز جدید بازترکیبی حاملان بار باشد. شدت پیک در نمونه TNi1Bi3 از همه کم‌تر است که پایین‌ترین شدت بازترکیبی را نشان می‌دهد. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس به این معناست که در این نمونه‌ها الکترون- حفره‌های کمتری با یک‌دیگر بازترکیب شده‌اند که در نتیجه شدت پایین‌تری حاصل شده است. اتم‌های نیکل و بیسموت به عنوان دام‌هایی برای به دام انداختن الکترون‌های برانگیخته شده عمل‌کرده و باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی می‌شوند [۱۰۷].



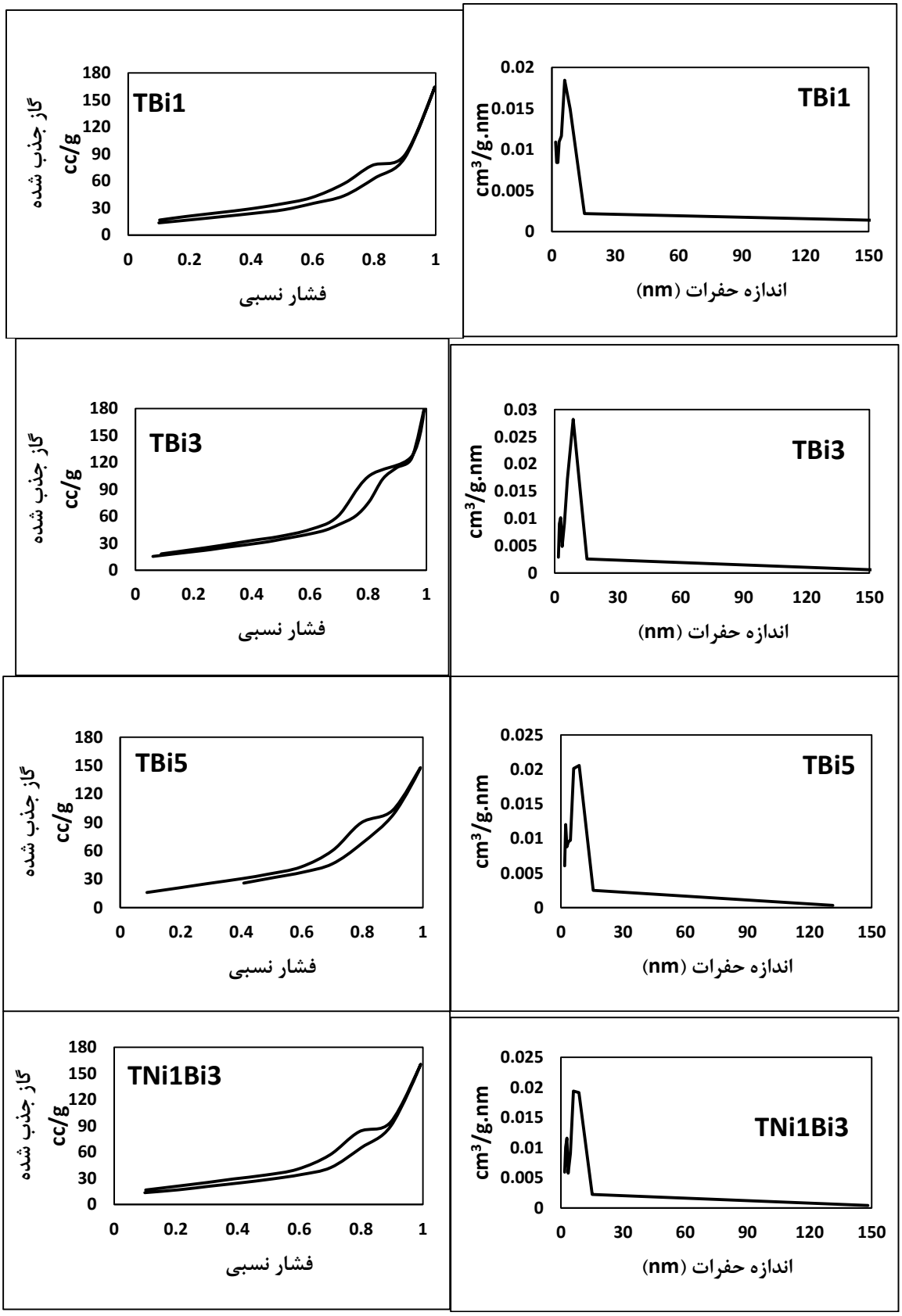
شکل ۴-۶. طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های تهیه شده

۴-۲-۴- نتایج اندازه‌گیری سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات (BET)

یکی از مرسوم‌ترین روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه و توزیع حفرات در مواد متخلخل استفاده از ایزوترم جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین می‌باشد. در شکل (۴ – ۷) نمودارهای ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن برای فتوکاتالیست‌های تهیه شده آورده شده است. تمامی ایزوترم‌ها در شاخه واجذب حلقه پسماند داشته و طبق تقسیم‌بندی سیستم آیوپاک تمامی ایزوترم‌ها از نوع هیسترسیس شماره ۴ می‌باشند که نشان-دهنده ساختار متخلخل و با اندازه حفرات در ابعاد مزو می‌باشند. با مقایسه محور عمودی نمودارهای شکل (۴ – ۷) (تصاویر سمت راست) واضح است که تمامی نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت مقدار جذب گاز بیشتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص دارند. با توجه به نتایج مشخص است قرار گرفتن نیکل و بیسموت در ساختار TiO_2 بر خواص بافتی آن تأثیر گذاشته و با جلوگیری از رشد دانه‌ها باعث افزایش در سطح ویژه می‌شود [۵۷].



شکل ۴-۷. نمودار ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نمونه‌های تهیه شده


TBi1
گاز جذب شده cc/g
فشار نسبی
TBi1
cm³/g.nm
اندازه حفرات (nm)
TBi3
گاز جذب شده cc/g
فشار نسبی
TBi3
cm³/g.nm
اندازه حفرات (nm)
TBi5
گاز جذب شده cc/g
فشار نسبی
TBi5
cm³/g.nm
اندازه حفرات (nm)
TNi1Bi3
گاز جذب شده cc/g
فشار نسبی
TNi1Bi3
cm³/g.nm
اندازه حفرات (nm)

ادامه شکل ۴–۷.

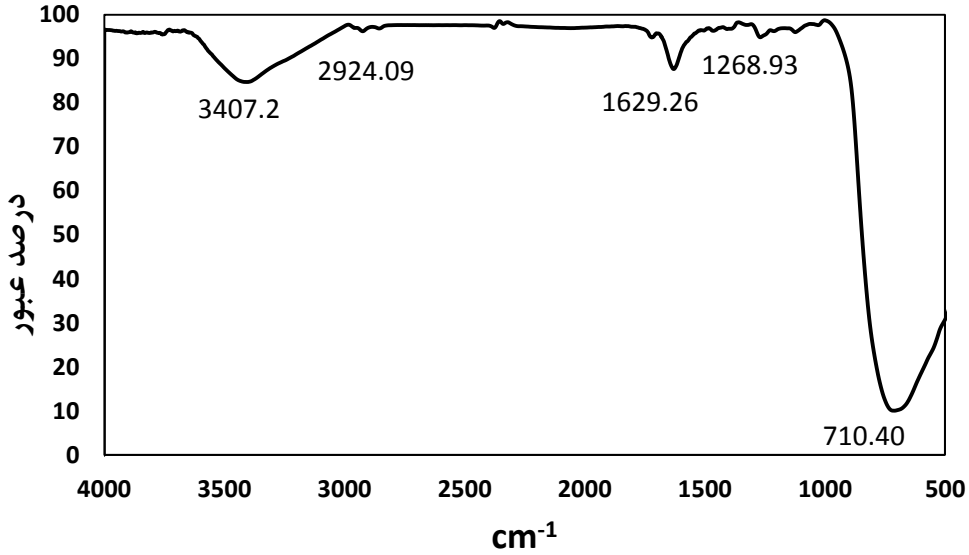
مقادیر سطح ویژه در جدول (۴ – ۳) آورده شده است مشخص می‌کند تمامی نمونه‌های اصلاح شده با نیکل و بیسموت دارای سطح ویژه بزرگتری نسبت به TiO_2 خالص می‌باشند که این سطح ویژه بیشتر می‌تواند در اختیار گاز دی‌اکسید کربن و مولکول‌های آب برای انجام واکنش قرار بگیرد.
طبق مقادیر بدست آمده برای سطح ویژه نمونه‌های دوپ شده با بیسموت، در ابتدا با افزایش غلظت بیسموت سطح ویژه و حجم حفرات افزایش پیدا می‌کند اما در نمونه TBi5 سطح ویژه و حجم حفرات روند کاهشی داشته که دلیل آن می‌تواند مسدود شدن تعدادی از حفرات در اثر قرارگرفتن مقادیر اضافی از اتم‌های بیسموت و ترکیبات اکسید بیسموت درون حفرات باشد. با بررسی نمونه‌های دوپ شده با نیکل مشخص شد که سطح ویژه و حجم حفرات با افزایش درصد نیکل افزایش پیدا کرد.
با توجه به شکل (۴ – ۷) (تصاویر سمت چپ) که توزیع حفرات را برای تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد، حفرات در اندازه بین ۲ تا ۲۰ نانومتر توزیع شده‌اند که مقادیر میانگین اندازه آن‌ها در جدول (۴ – ۳) آورده شده است. به طور کلی کاهش اندازه حفرات در کنار افزایش سطح ویژه، بازتابی از کاهش اندازه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و بیسموت می‌باشد که می‌تواند یک عامل بهبود دهنده و مثبت در واکنش احیای دی‌اکسید کربن تلقی گردد [۵۷].

جدول ۴-۳. مقادیر سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین اندازه حفرات کاتالیست‌های تهیه شده

نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات (cc/g)	میانگین اندازه حفرات (nm)
TiO_2	۳۷/۸۸	۰/۱۷	۱۸/۴
TNi0.5	۵۸/۶۰	۰/۱۹	۱۳/۱
TNi1	۶۹/۳۷	۰/۱۹	۱۱/۳
TNi1.5	۷۶/۴۰	۰/۲۲	۱۲/۰
TBi1	۶۵/۳۰	۰/۲۵	۱۵/۵
TBi3	۸۰/۳۹	۰/۲۸	۱۴/۱
TBi5	۶۹/۸۹	۰/۲۲	۱۳/۰
TNi1Bi3	۶۶/۵۶	۰/۲۴	۱۴/۹

۴-۲-۵- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

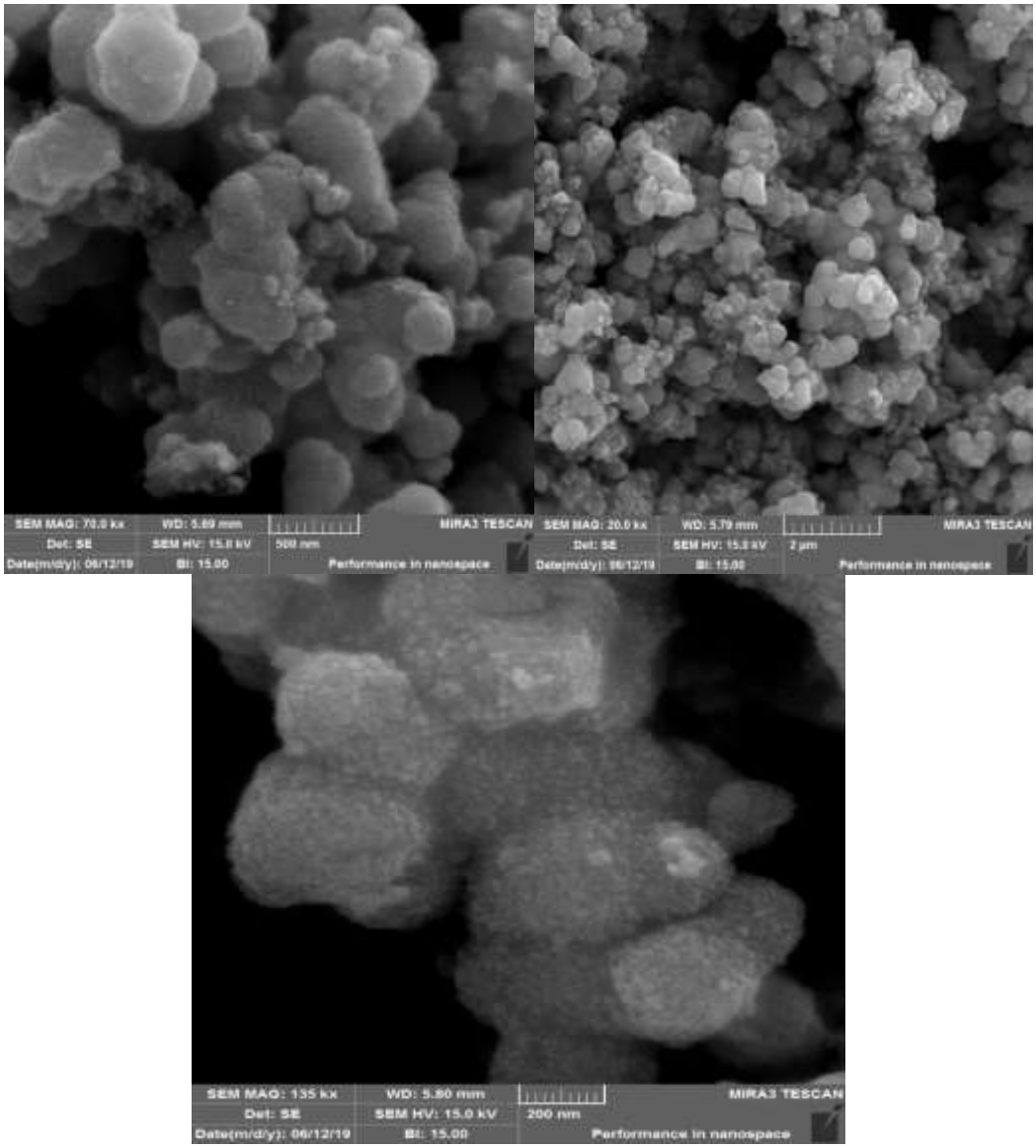
نتیجه آنالیز FTIR برای نمونه اصلاح شده نهایی TNi1Bi3 در شکل (۴ – ۸) آمده است. پیک پهن در فاصله cm^{-1} ۳۳۰۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) می‌باشد. پیک‌های موجود در cm^{-1} ۲۸۶۰ و cm^{-1} ۲۹۴۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیل ($-CH_2-$) می‌باشد. پیک موجود در cm^{-1} ۱۶۲۹ نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی پیوند H-O-H که به جذب ملوکول‌های جذب شده آب اشاره دارد. همچنین پیک شدید در cm^{-1} ۷۱۰ نشان‌دهنده تشکیل پیوند اکسیژن و فلز می‌باشد که می‌تواند مربوط به پیوند Ti-O و یا Ni-O باشد [۱۰۸], [۱۰۹].



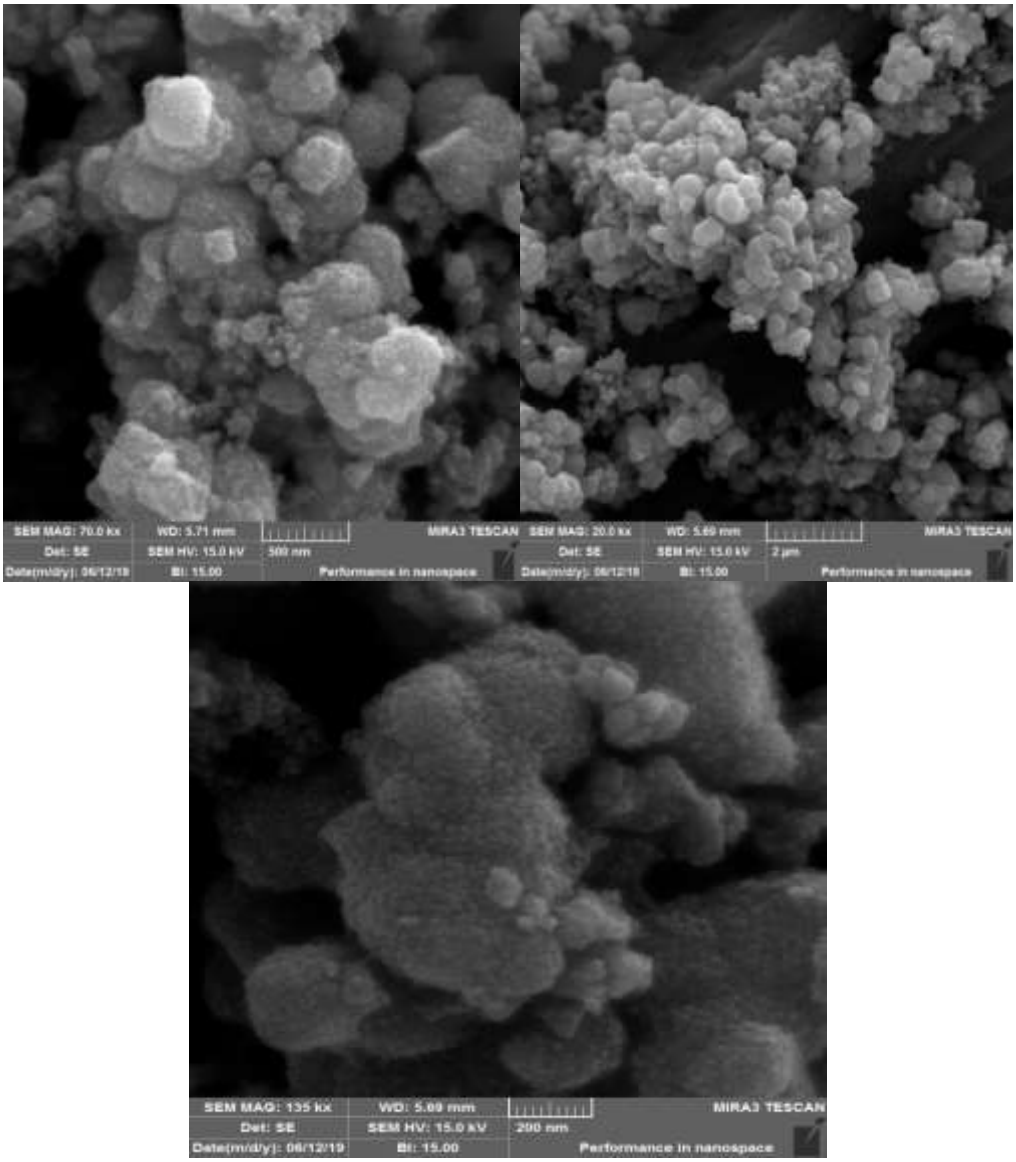
شکل ۴-۸. طیف مادون قرمز نمونه اصلاح شده نهایی TNi1Bi3

۴-۲-۶- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

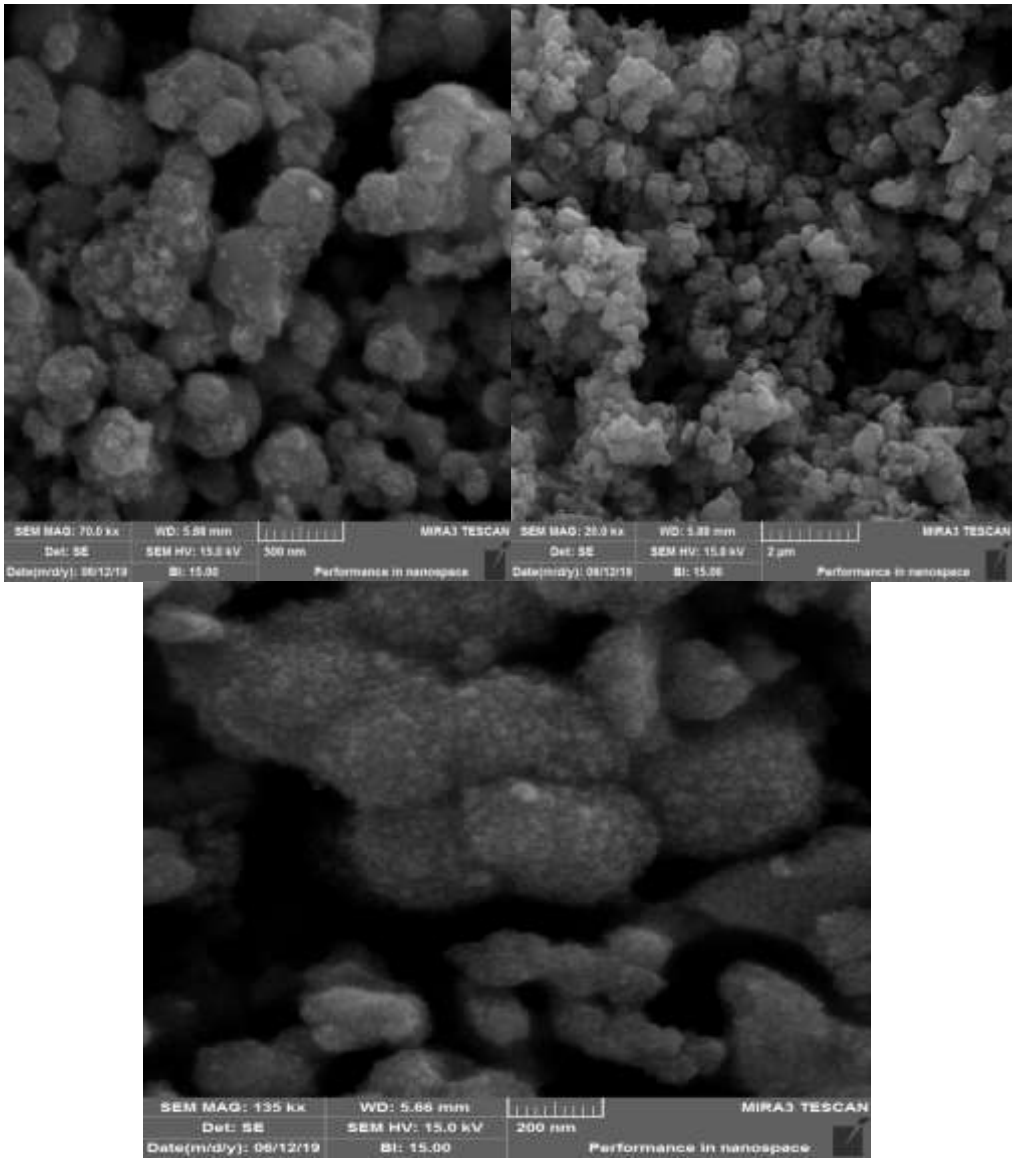
به منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی فتوکاتالیست‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در سه مقیاس µm ۲، nm ۵۰۰ و nm ۲۰۰ برای TiO_2 خالص و نمونه‌های اصلاح یافته TNi1، TBi3 و TNi1Bi3 استفاده شد. تصاویر مربوط به آنالیز FESEM برای نمونه‌های مختلف در شکل‌های (۴ – ۹) الی (۴ – ۱۲) آورده شده است. طبق تصاویر عکس‌برداری شده از نمونه‌ها مشخص شد که نمونه‌ها به خوبی به حالت کریستالی درآمده و ذرات به طور غالب به شکل کروی با میانگین اندازه ذرات بین nm ۲۰ - ۱۰ می‌باشند. همچنین میانگین اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر آنالیز FESEM در تطابق خوبی با نتایج بدست آمده از آنالیز XRD می‌باشد. همچنین تشکیل ذرات کروی با ساختار مزوحفره ممکن است به مرحله رشد کریستال‌های دی‌اکسید تیتانیوم توسط کنترل فرآیند هیدرولیز هنگام سنتز نمونه‌ها باشد. همچنین تمامی نمونه‌ها از تخلخل نسبتا خوبی برخوردار می‌باشند که در تصاویر قابل ملاحظه می‌باشد [۵۷].



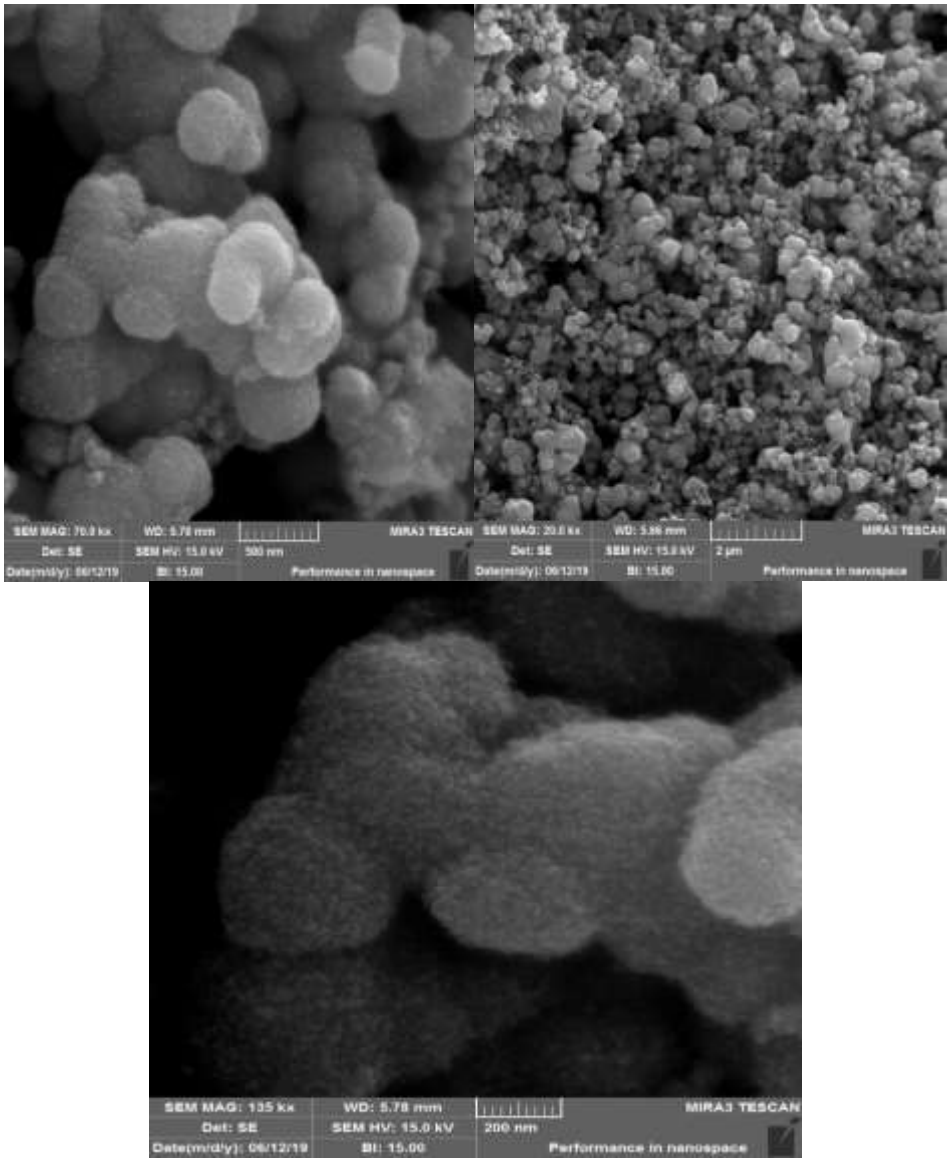
شکل ۴-۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TiO_2



شکل ۴-۱۰. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TNi1



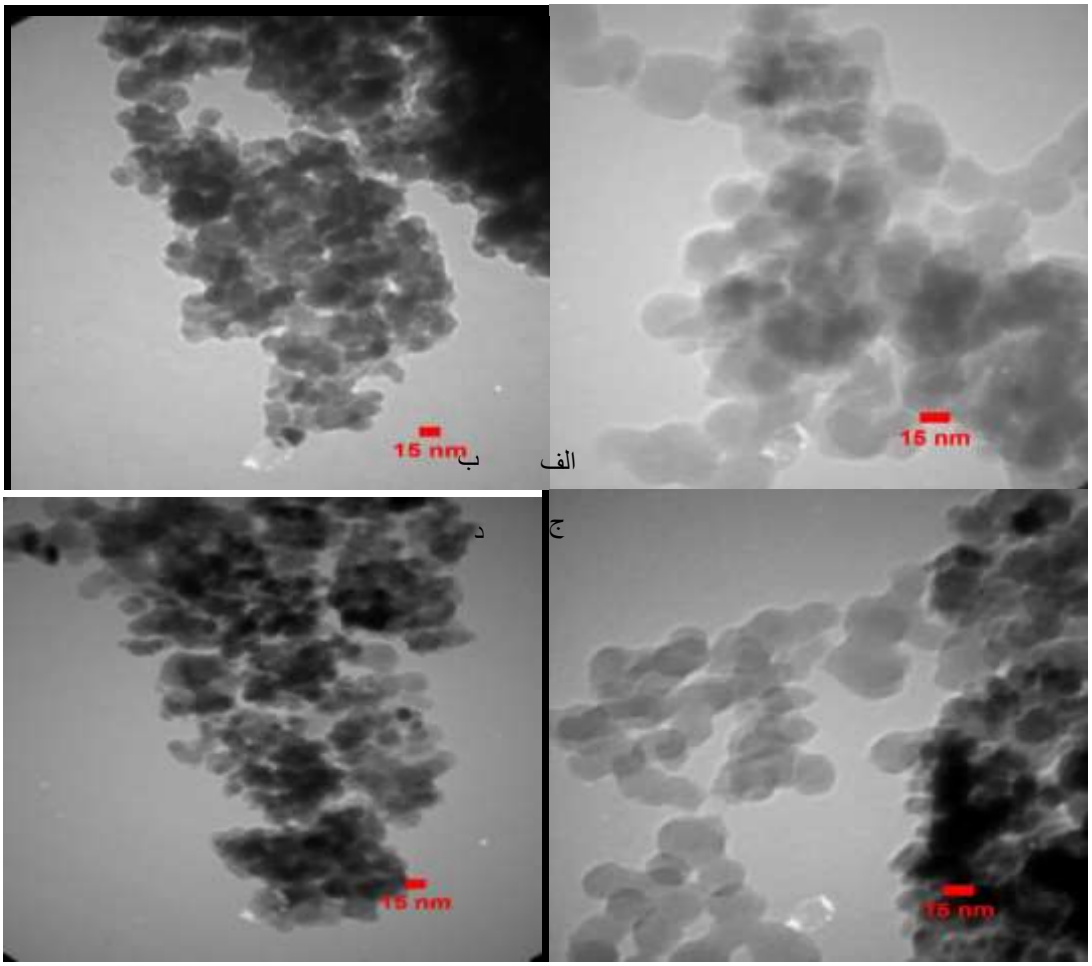
شکل ۴-۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TBi3



شکل ۴-۱۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه TNi1Bi3

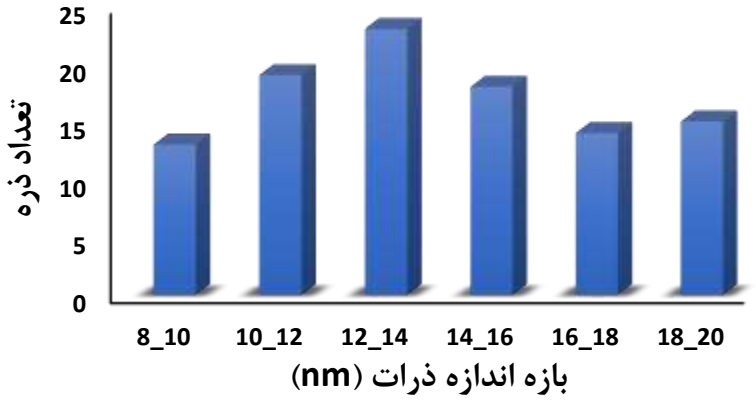
۴-۲-۷- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

از تصاویر میکروسکوپ الکتروبی عبوری برای نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص قبل از از اصلاح (TiO_2)، نمونه‌های بهینه دوپ شده با نیکل و بیسموت (TNi1 و TBi3) و نمونه اصلاح‌یافته نهایی (TNi1Bi3) جهت بررسی دقیق‌تر اندازه ذرات نانوفتوکاتالیست‌ها استفاده شد (شکل (۴ – ۱۳)). طبق تصاویر نانوذرات تشکیل شده اغلب بصورت کروی در اندازه بین ۲۰ nm - ۱۰ نزدیک به اندازه تخمینی کریستال‌ها با استفاده از معادله شرر که در بخش (۴ – ۲ – ۱) بدست آمد، می‌باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تفاوت آشکاری را در خواص مورفولوژیکال نمونه ابتدایی (TiO_2) و نمونه‌های اصلاح اصلاح یافته نشان نمی‌دهد که این موضوع در تطابق با تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی می‌باشد. همچنین نقاط سیاه در نمونه TNi1Bi3 می‌تواند به پدیده آگلومراسیون، قرار گیری نیکل و بیسموت در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم و برهمکنش کریستال‌های کوچک مربوط باشد.



شکل ۴-۱۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) الف) TiO_2، ب) TNi1، ج) TBi3، د) TNi1Bi3

به منظور بررسی بیشتر از نرم افزار Image J و Excel برای یافتن توزیع اندازه ذرات به کمک تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری در مقیاس ۱۵ nm برای نمونه نهایی (TNi1Bi3) استفاده شد. در ابتدا برای این کار تعدادی ذره بصورت تصادفی اندازه‌گذاری و سپس نمودار میله‌ای توزیع اندازه ذرات بر حسب اندازه ذرات رسم شد (شکل (۴ – ۱۴)).

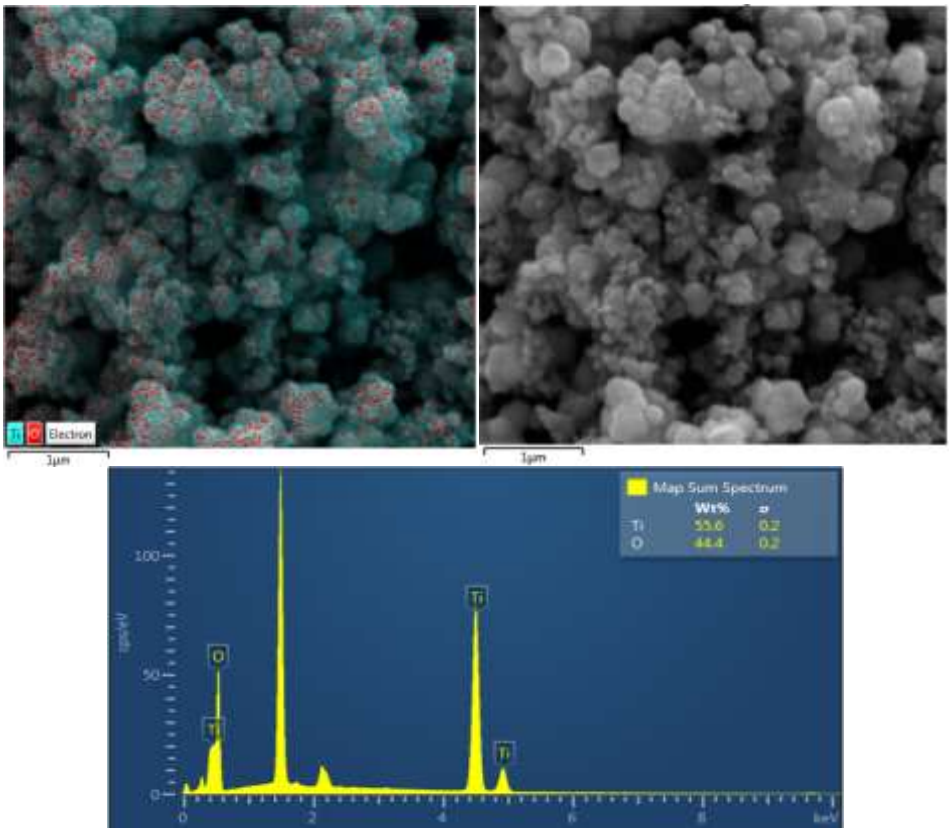


شکل ۴-۱۴. نمودار میله‌ای توزیع اندازه ذرات نمونه TNiBi3

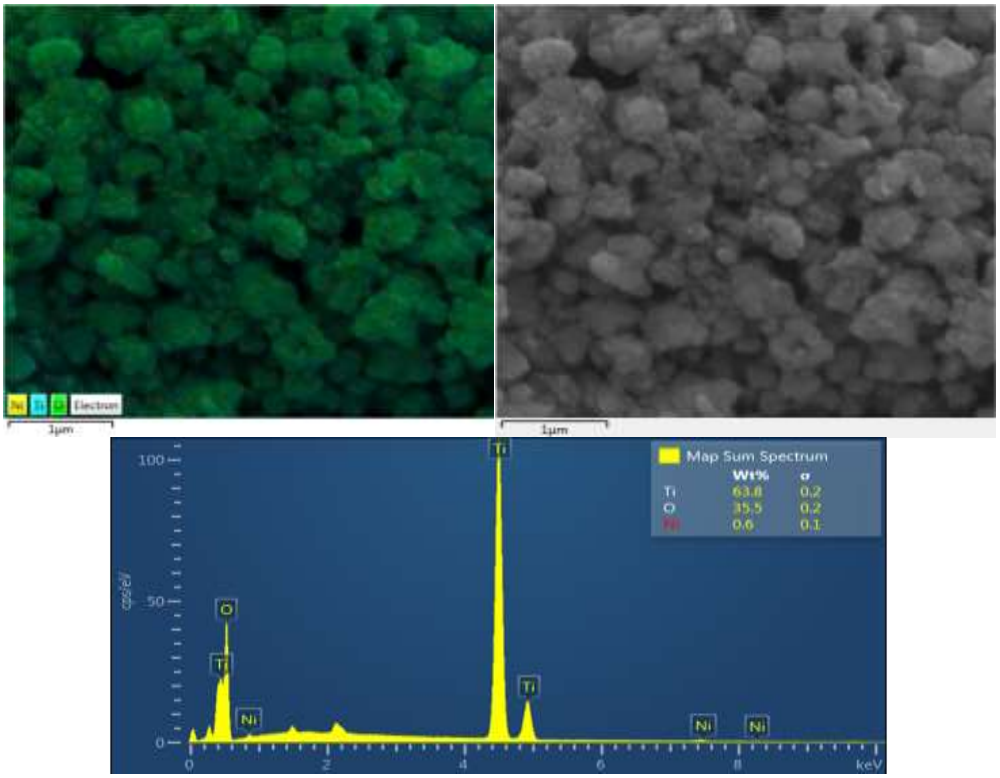
بر اساس نمودار میله‌ای توزیع اندازه ذرات که برای نمونه اصلاح یافته نهایی بدست آمد، مشخص شد که بازه تقریبی اندازه ذرات بین ۱۶ nm - ۱۰ می‌باشد که تطابق خوبی با نتایج بدست آمده برای این نمونه از آنالیز XRD از خود نشان می‌دهد.

۴-۲-۸- نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

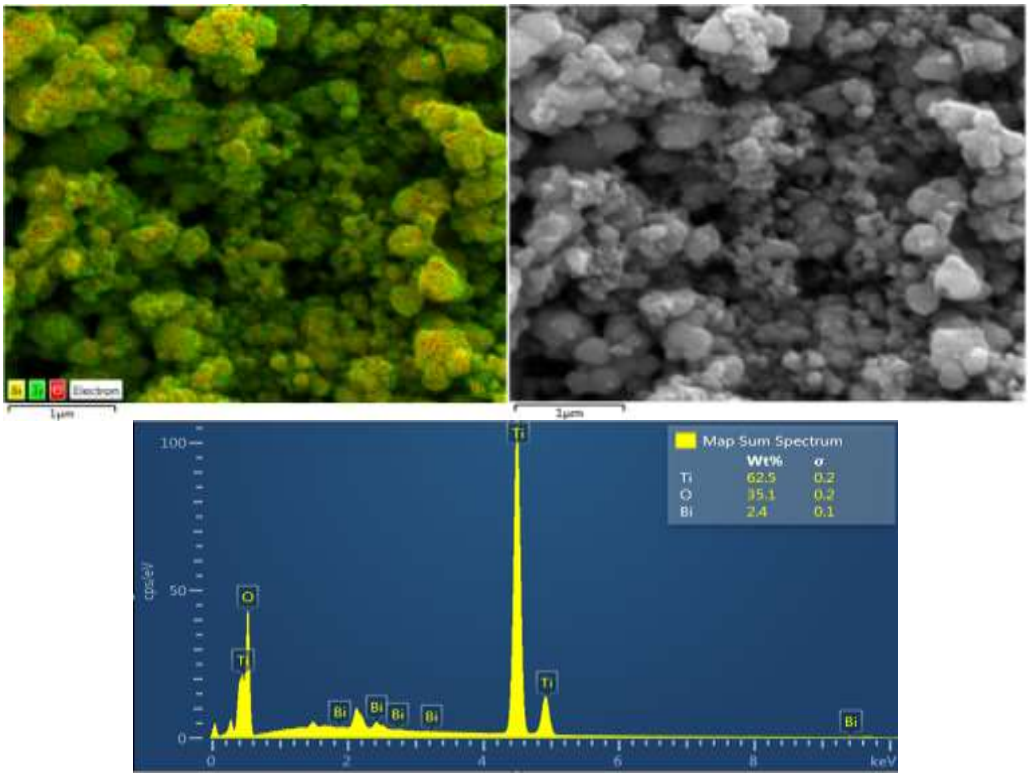
به منظور اثبات حضور عناصر نیکل و بیسموت در ساختار TiO_2 از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد، که نتایج آن برای نمونه‌های TiO_2، TNi1، TBi3 و نمونه اصلاح یافته نهایی TNi1Bi3 به ترتیب در شکل‌های (۴ – ۱۵) تا (۴ – ۱۸) به تصویر درآمده است. طبق نتایج مشخص شد که عناصر نیکل و بیسموت به خوبی در ساختار پخش شده و میزان کمی عناصر نشان داده شده توسط دستگاه تطابق خوبی با مقادیر تئوری محاسبه شده در حین سنتز دارد.



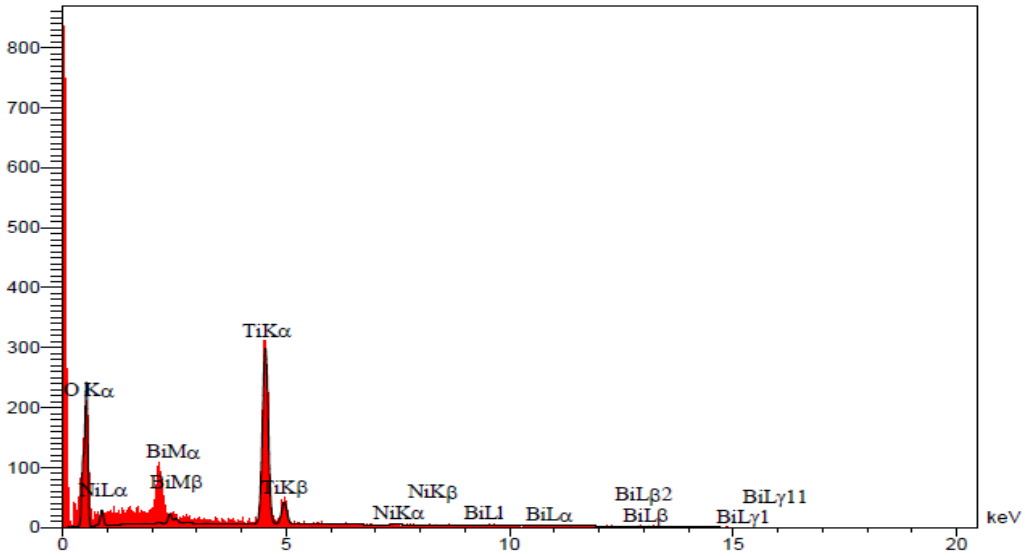
شکل ۴-۱۵. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TiO_2



شکل ۴-۱۶.. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TNi1



شکل ۴-۱۷. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TBi3

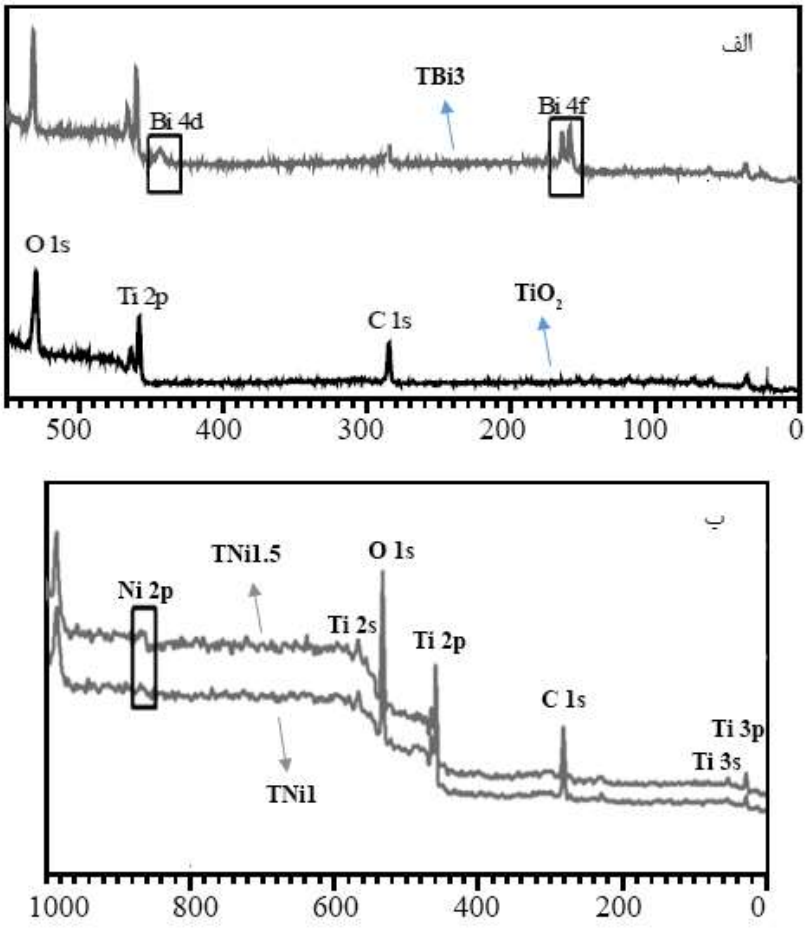


شکل ۴-۱۸. نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TNi1Bi3

با توجه به شکل (۴ - ۱۸) که نتیجه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه اصلاح‌یافته نهایی (TNi1Bi3) می‌باشد، سیگنال‌های در حدود ۰/۹ keV و ۲/۵ keV به ترتیب مربوط به اتم‌های نیکل و بیسموت می‌باشد که حضور این دو عنصر را در نمونه TNi1Bi3 در بین اجزا اصلی تیتانیوم و اکسیژن که با پیک‌هایی در حدود ۴/۸ keV و ۰/۵ keV نشان داده شده است تأیید می‌کند.

۴-۲-۹- بررسی نتایج طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

شکل (۴ – ۱۹) قسمت (الف) طیف فوتوالکترون پرتو ایکس نمونه‌های TiO_2 و TBi3 را نشان می‌دهد. همانطور که به وضوح قابل مشاهده است، طیف TBi3 نسبت به TiO_2 خالص دارای پیک‌های Bi 4d و Bi 4f اضافه هست. شکل (۴ – ۱۹) قسمت (ب) طیف فوتوالکترون پرتو ایکس نمونه‌های TNi1 و TNi1.5 را نشان می‌دهد. همانطور که به وضوح قابل مشاهده است با افزایش محتوای Ni، شدت پیکک مربوط به Ni 2p افزایش می‌یابد. این پیک نشان دهنده دوپ شدن Ni در ساختار TiO_2 است [۱۴۴]. پیک C 1s مربوط به پس زمینه است.

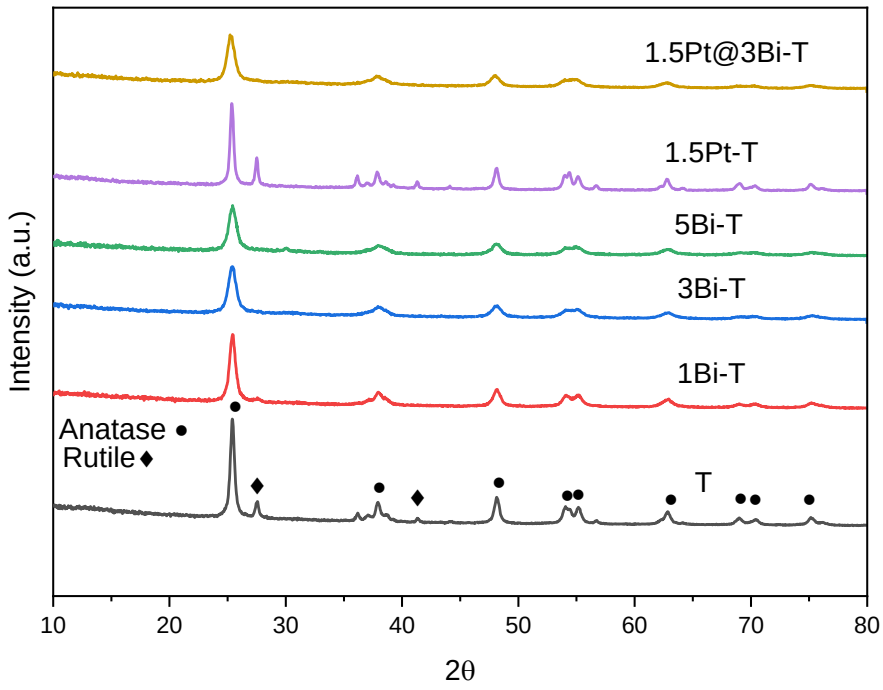


شکل ۴-۱۹. طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس

۴-۳- بررسی نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌های حاوی Bi و Pt

۴-۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در شکل (۴-۲۰) نشان داده‌شده است. با استفاده از نرم‌افزار High Score Plus وجود فاز آناتاز و روتایل در نمونه T شناسایی شد که به ترتیب با علامت دایره و لوزی در بالای پیک‌های نمونه T قرارگرفته است.



شکل۴-۲۰- الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

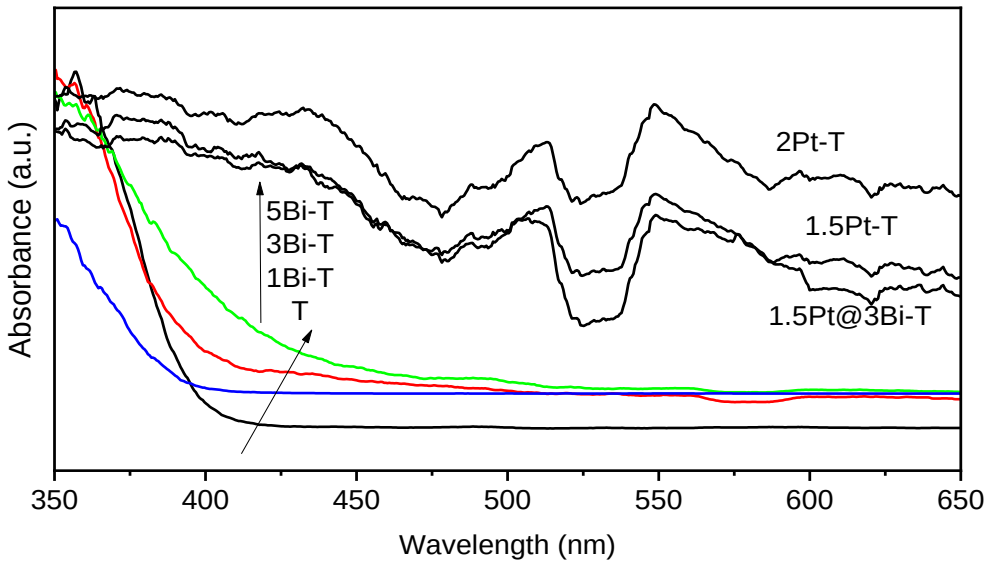
همان‌طور که از الگوی نمونه T مشخص است پیک‌های فاز آناتاز شدت بیشتری دارند که نشان می‌دهد بیشتر ساختار دی‌اکسید تیتانیوم متشکل از فاز آناتاز بوده و فاز روتایل در درصد پایین در نمونه T وجود دارد. با مقایسه بین الگوی نمونه T با نمونه‌های دوپ شده با بیسموت یعنی 1Bi-T، 3Bi-T و 5Bi-T می‌توان دریافت که شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز در فوتوکاتالیست‌های دوپ شده نسبت به T کاهش‌یافته است. کاهش ارتفاع پیک‌ها نشان می‌دهد که پس از دوپ کردن بیسموت در اکسید تیتانیوم میزان بلوره‌ای بودن ساختار کاهش‌یافته است. این کاهش ارتفاع با افزایش درصد بیسموت بیشتر شده که به ترتیب از نمونه T تا نمونه 5Bi-T ارتفاع بیشتر کاهش‌یافته است. بعلاوه، این پیک‌ها نسبت به نمونه T پهن‌تر نیز شده‌اند. بر طبق رابطه دبای-شررکه رابطه بین پهنای پیک در نیمه ماکزیمم را با اندازه بلوره‌های ماده بیان می‌کند، هرچه بلوره‌ها ریزتر باشند پیک‌ها پهن‌تر می‌شوند. ازآنجاکه پهنای پیک صفحه (۱۰۱) آناتاز نمونه‌های 1Bi-T، 3Bi-T و 5Bi-T بیشتر از T است، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه بلوره‌ها پس از دوپ کردن بیسموت کاهش‌یافته است. با استفاده از رابطه دبای شرر اندازه بلوره‌ها برای T، 1Bi-T، 3Bi-T و 5Bi-T به ترتیب ۲۴/۶، ۱۴/۷۵، ۱۲/۰۵ و ۱۱/۰۹ نانومتر تخمین‌زده شدند. کاهش اندازه ذرات به کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره و افزایش عملکرد فوتوکاتالیست‌ها کمک می‌کند. همچنین با کاهش اندازه ذرات عموماً سطح ویژه افزایش‌یافته و سایت‌های بیشتری برای انجام واکنش در اختیار واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد [۱۴۵]. یکی دیگر از تفاوت‌های بین الگوی XRD دی‌اکسید تیتانیوم خالص (T) و نمونه‌های دوپ شده با بیسموت در حذف شدن پیک‌های روتایل در نمونه‌های حاوی بیسموت است. ازنقطه‌نظر ترمودینامیکی فاز روتایل فاز پایدارتری است و هنگامی‌که دی‌اکسید تیتانیوم کلسینه می‌شود در دماهای بالا (حدوداً ۵۰۰ درجه سلسیوس) فاز آناتاز به فاز روتایل تبدیل می‌شود. درحالی‌که نتایج XRD این پژوهش نشان می‌دهد هنگامی‌که بیسموت در ساختار دوپ شده باشد فاز

روتایل وجود ندارد. این نتیجه را می‌توان چنین توجیه کرد که وجود اتم‌های بیسموت مانع از نفوذ و تغییر آرایش اتم‌های اکسیژن و تیتانیم جهت تغییر فاز بلوره‌ای شده است [۶۵].

قابل‌ذکر است که پیک‌های جدیدی که مربوط به عنصر بیسموت باشد در الگوی 1Bi-T و 3Bi-T دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد یا این عناصر به‌صورت کاملاً یکنواخت بر روی سطح پخش‌شده‌اند و یا اینکه به دلیل درصد پایین دوپ شونده، دستگاه XRD امکان شناسایی آن‌ها را نداشته است. با در نظر گرفتن شعاع یونی بیسموت (۱۰۳ پیکومتر) در مقایسه با شعاع یونی تیتانیوم (۶۱ پیکومتر) به نظر می‌رسد که یون‌های بزرگ بیسموت قابلیت وارد شدن به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم را نداشته باشند که احتمال تشکیل فاز ثانویه را بیشتر می‌کند [۱۳۰]. در همین راستا، پیک جدیدی در زاویه ۳۰ درجه در الگوی نمونه 5Bi-T ظاهرشده است که با بررسی‌های بیشتر مشخص شد که احتمالاً مربوط به تشکیل فاز $Bi_2Ti_2O_7$ است. وجود این فاز به سبب داشتن ویژگی‌های قلیایی به جذب شیمیایی دی‌اکسیدکربن کمک می‌کند که تشکیل آن در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش‌شده است [۱۴۷]. در مورد نمونه‌های حاوی پلاتین نیز پیک مربوط به نانو ذرات فلزی پلاتین وجود ندارد که می‌تواند به دلیل درصد پایین پلاتین در ساختار قابل‌شناسایی نبوده باشد.

۴-۳-۲- نتایج طیف‌سنجی بازتاب پخشی

ازآنجایی‌که اولین و یکی از مهم‌ترین مراحل واکنش‌های فوتوکاتالیستی جذب فوتون‌های نور است، بررسی خواص نوری فوتوکاتالیست‌ها لازم و ضروری است. به این منظور میزان جذب نور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در طول‌موج‌های مختلف در شکل (۴-۲۱) رسم شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود تمام نمونه‌ها در ناحیه نور فرابنفش دارای پیک پهن جذب هستند که مربوط به باند گپ دی‌اکسیدتیتانیوم و برانگیخته شدن الکترون‌ها از لایه ظرفیت به لایه رسانش است. در نمونه T در طول‌موج ۴۰۰ nm جذب به‌شدت کاهش می‌یابد که معرف لبه جذب دی‌اکسید تیتانیوم خالص با باند گپ حدود ۳ الکترون‌ولت است.

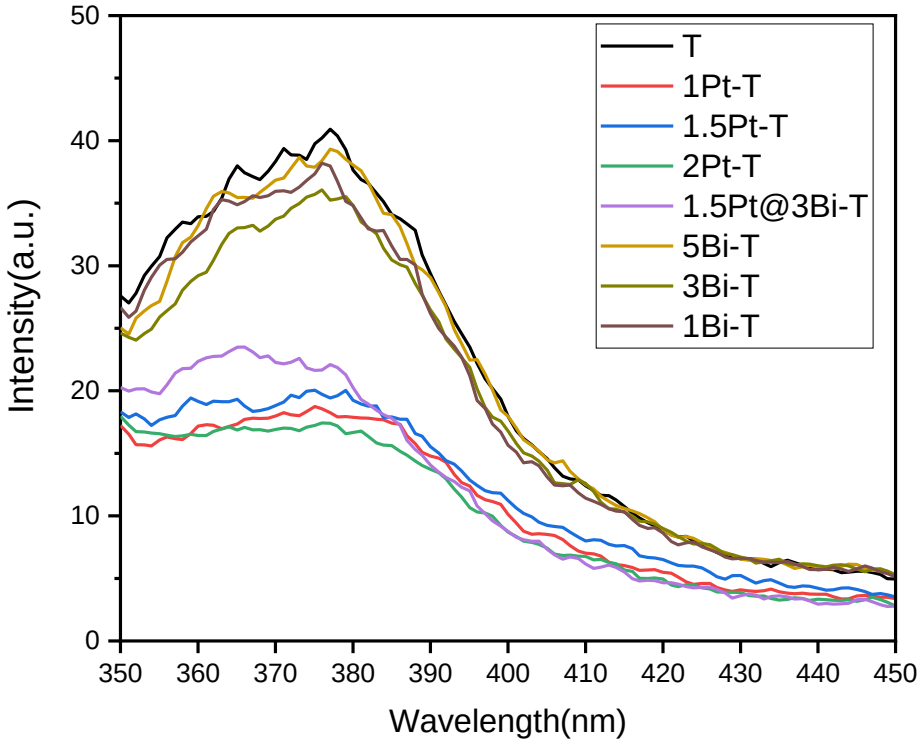


شکل۴-۲۱- طیف بازتاب پخشی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

اما هنگامی‌که بیسموت در ساختار دوپ می‌شود دامنه جذب به نور مرئی کشیده می‌شود که مربوط به ایجاد سطوح انرژی جدید در فاصله بین باند گپ دی‌اکسید تیتانیوم است [۱۴۸]. هرچه درصد دوپ شونده بیسموت بیشتر می‌شود، جذب در ناحیه مرئی نیز بیشتر می‌گردد (شکل ۴-۴).
در مورد طیف فوتوکاتالیست‌های حاوی پلاتین نیز جذب در کل ناحیه فرابنفش و مرئی دیده می‌شود. این رفتار در پژوهش‌های گذشته نیز مشاهده‌شده که به توجه به رنگ خاکستری مایل به مشکی نمونه‌های حاوی پلاتین منطقی است. دلیل این پدیده را می‌توان به خواص فلزی پلاتین مخصوصاً در ذرات درشت که مشابه با پلاتین توده هستند، نسبت داد [۱۴۹].

۴-۳-۳- نتایج طیف‌سنجی فوتولومینسانس

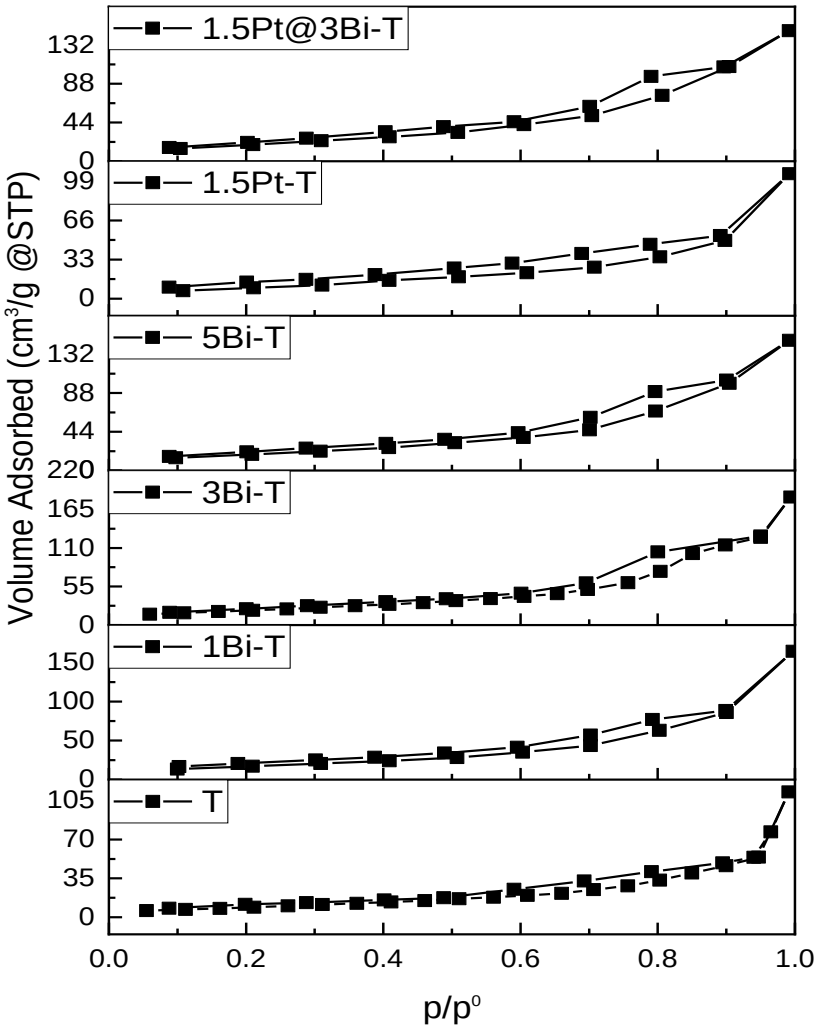
اگرچه طیف‌سنجی بازتاب پخشی اطلاعات مفیدی درباره خواص نوری فوتوکاتالیست‌ها در اختیار می‌گذارد بااین‌حال نمی‌تواند اطلاعات و درک روشنی از سرنوشت فوتون‌های جذب‌شده را بیان کند. یکی از بزرگ‌ترین محدودیت‌های فوتوکاتالیست‌ها ناپایداری الکترون‌های برانگیخته‌شده و بازترکیب شدن آن‌ها است. در این راستا، طیف‌سنجی فوتولومینسانس ابزاری مؤثر برای اندازه‌گیری نرخ بازترکیبی الکترون-حفره است چراکه به‌طور مستقیم از همین پدیده ناشی می‌شود. شکل (۴-۲۲) طیف نشری فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. براساس شکل (۴-۲۲)، تمام فوتوکاتالیست‌ها در محدوده بین ۳۶۰ تا ۴۱۰ نانومتر پیک پهنی دارند که مربوط به بازترکیب شدن الکترون‌ها و حفره‌ها بین تراز رسانش و ظرفیت دی‌اکسیدتیتانیوم است. همچنین، شدت طیف فوتولومینسانس نمونه‌های بهبودیافته با پلاتین شامل 1Pt-T، 1.5Pt-T، 2Pt-T و 1.5Pt@3Bi-T نسبت به دی‌اکسیدتیتانیوم خالص (T) کاهش‌یافته است. مقدار کاهش نیز متناسب با درصد پلاتین است که نمونه 2Pt-T پایین‌ترین شدت بازترکیبی را داشته است. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس به این معنا است که در این فوتوکاتالیست‌ها الکترون‌ها و حفره‌های کمتری با یکدیگر ترکیب‌شده‌اند که به‌این‌ترتیب شدت پایین‌تری حاصل‌شده است. درنتیجه، می‌توان نتیجه گرفت که پلاتین با به دام انداختن الکترون‌ها، مانع از بازترکیب شدن آن‌ها می‌شود که به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی منجر خواهد شد. لازم به ذکر است که درمیان تمام فلزات، پلاتین بهترین عملکرد را در کاهش بازترکیبی الکترون و حفره داشته است. در مورد طیف فوتولومینسانس دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با بیسموت نیز، اگرچه کاهش شدت بازترکیبی مشاهده می‌شود اما چشمگیر مشابه پلاتین به‌صورت چشمگیر نبوده است. به نظر می‌رسد که به دام انداختن الکترون‌ها در سایت‌های Bi-O علت این کاهش بوده است. بعلاوه، طیف 3Bi-T پایین‌تر از سایر نمونه‌های حاوی بیسموت قرارگرفته است و حالت بیشینه‌ای را در کاهش بازترکیبی به وجود آورده که کاملاً مشابه با پژوهش پیشین بوده است [۱۵۰]–[۱۵۲]. این روند مؤید رفتار دوگانه دوپ شونده بیسموت است که در درصد پایین مانع از بازترکیبی الکترون-حفره شده ولی در درصدهای بالا به مراکزی برای بازترکیب شدن الکترون و حفره تبدیل‌شده است.



شکل ۴-۲۲- طیف فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

۴-۳-۴- نتایج آزمون BET

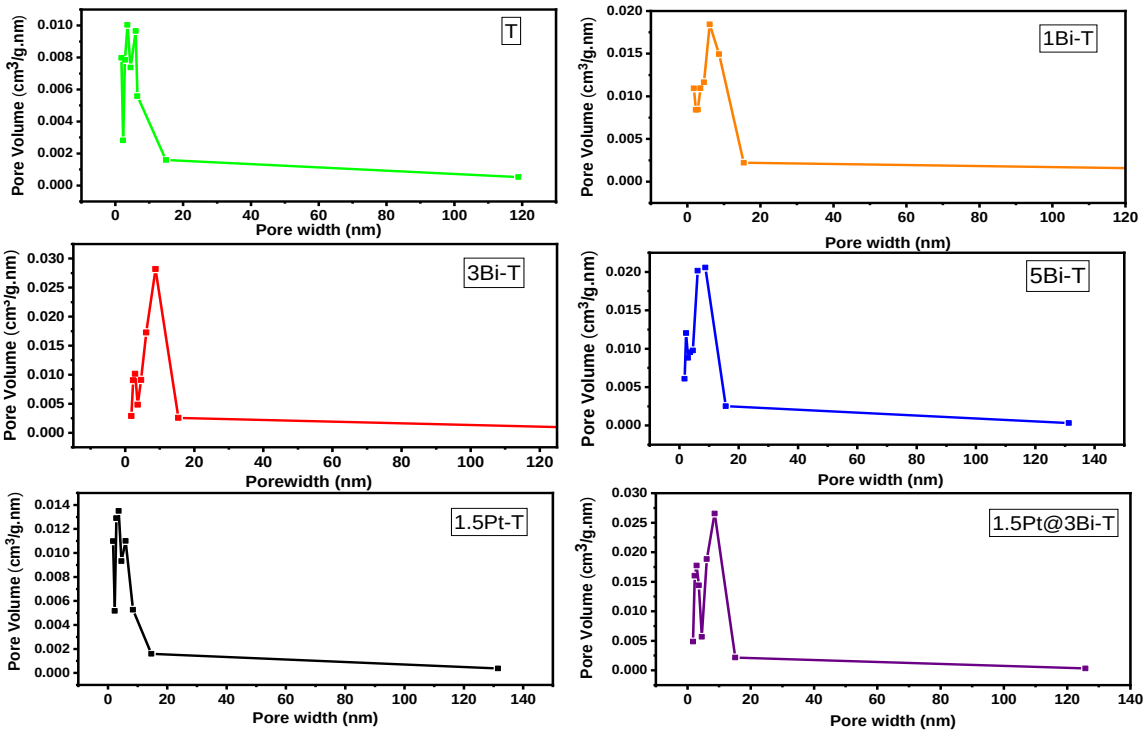
یکی از متداول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه و توزیع حفرات در مواد متخلخل با استفاده از ایزوترم جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین است. در شکل (۴-۲۳) ایزوترم جذب نیتروژن فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده آمده است. تمام ایزوترم‌های شکل (۴-۲۳) دارای در شاخه واجذب حلقه پسماند دارند که نشان‌دهنده مزو حفره بودن نمونه‌ها است. براساس دسته‌بندی سیستم آیوپاک ایزوترم‌ها از نوع ۴ هستند که معرف مواد متخلخل با اندازه ذرات در ابعاد مزو است.



شکل ۴-۲۳- نمودار ایزوترم جذب نیتروژن فوتوکاتالیست‌ها

با مقایسه محور عمودی نمودارهای شکل (۴-۲۳) مشخص است که نمونه‌های 1Bi-T، 3Bi-T و 5Bi-T مقدار جذب گاز بیشتری (۱۶۴/۴، ۱۸۲/۶و ۱۴۷ سانتی‌متر مکعب بر واحد گرم) نسبت به اکسید تیتانیوم خالص (۱۱۲/۹۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم) دارند که نشان می‌دهد با دوپ کردن بیسموت حجم حفرات بیشتر شده است. حجم کل حفرات برای T، 1Bi-T، 3Bi-T و5Bi-T به ترتیب ۰/۱۷، ۰/۲۵، ۰/۲۸ و ۰/۲۲ سانتی‌متر مکعب بر گرم است. با استفاده از ایزوترم جذب BET، سطح ویژه T، 1Bi-T، 3Bi-T و5Bi-T به ترتیب ۳۷/۸، ۶۵/۳، ۸۰/۴ و ۶۹/۹ مترمربع بر گرم به دست آمدند. درنتیجه در کاتالیست‌های حاوی بیسموت سطح ویژه بالاتری برای انجام واکنش در اختیار دی‌اکسیدکربن قرار می‌گیرد. با مقایسه ایزوترم‌های جذب مشخص شد که با افزایش درصد بیسموت تا ۳ درصد وزنی سطح ویژه و حجم حفرات افزایش می‌یابد ولی پس‌ازآن با افزایش بیشتر درصد بیسموت اندکی کاهش در سطح ویژه و اندازه حفرات حاصل می‌شود. این کاهش سطح را می‌توان به‌قرار گرفتن نانو ذرات در داخل حفرات و مسدود کردن آن‌ها نسبت داد [۱۳۷]. جالب‌توجه است هنگامی‌که نانو ذرات پلاتین روی سطح نشانده می‌شوند سطح ویژه مقدار اندکی افزایش و یا کاهش می‌یابد. به‌عنوان‌مثال، ۱/۵ درصد وزنی پلاتین بر روی

دی‌اکسیدتیتانیوم موجب افزایش سطح ویژه از ۳۷/۸ مترمربع بر گرم به ۳۸/۶ مترمربع بر گرم می‌شود درحالی‌که همین ۱/۵ درصد وزنی پلاتین در نمونه ۳ درصد وزنی از بیسموت موجب کاهش سطح ویژه از ۸۰/۴ به ۷۶/۴ مترمربع برگرم در نمونه 1.5Pt-T نسبت به 1.5Pt@3Bi-T می‌گردد. جهت بررسی دقیق‌تر ساختار حفرات، توزیع اندازه آن‌ها در شکل (۴-۲۴) رسم شده است.



شکل ۴-۲۴-توزیع اندازه حفرات فوتوکاتالیست‌ها

با توجه به شکل (۴-۲۴)، حفرات در اندازه بین ۲ تا ۲۰ نانومتر توزیع‌شده‌اند که متوسط اندازه آن‌ها در T، 1Bi-T، 3Bi-T و5Bi-T به ترتیب ۸/۱۴، ۱۵/۶، ۱۴ و ۱۳ نانومتر هستند. به‌طورکلی، کاهش اندازه حفرات در کنار افزایش سطح ویژه بازتابی از کاهش اندازه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با بیسموت است که می‌تواند به‌عنوان یک عامل مثبت در احیای دی‌اکسیدکربن تلقی شود.

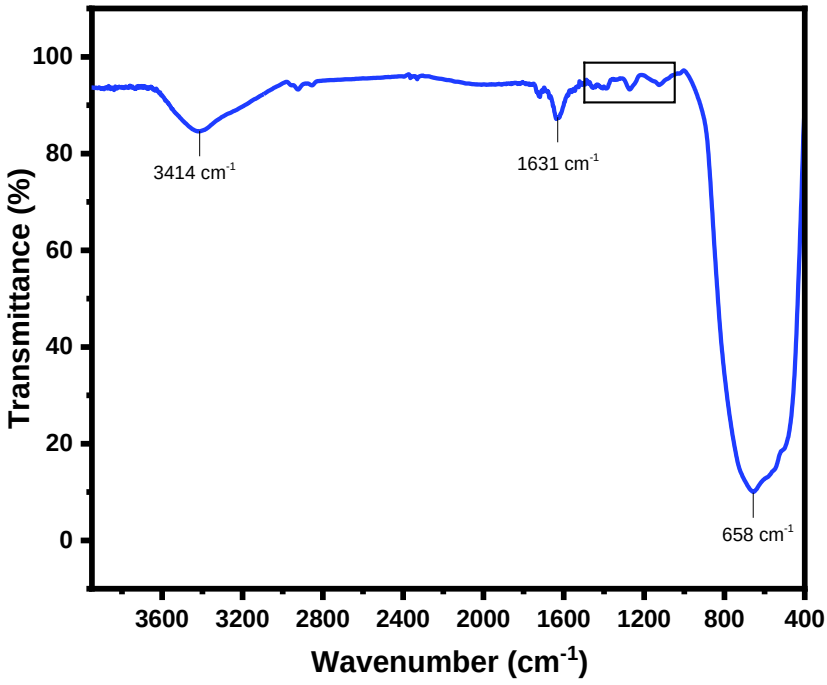
به‌منظور مقایسه ساده‌تر فوتوکاتالیست‌ها، برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها که در آنالیزهای ذکرشده بررسی شدند، در جدول (۴-۴) آمده است.

جدول۴-۴-خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده

کاتالیست	اندازه بلوره (nm)	باند گپ (الکترون‌ولت)	سطح ویژه (m^2/g)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	متوسط قطر حفرات (nm)
T	۲۴/۶	۳/۰۳	۳۷/۸	۰/۱۷۴	۱۷/۴۸
1Bi-T	۱۴/۷۵	۳/۰۰	۶۵/۳	۰/۲۵۴	۱۵/۵۸
3Bi-T	۱۲/۰۵	۲/۹۱	۸۰/۴	۰/۲۸۳	۱۴/۰۶
5Bi-T	۱۱/۰۹	۲/۶۴	۶۹/۸	۰/۲۲۸	۱۳/۰۸
1.5Pt@3Bi-T	۹/۸۵	-	۷۶/۴	۰/۲۲۹	۱۲/۰۱

۴-۳-۵- نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز

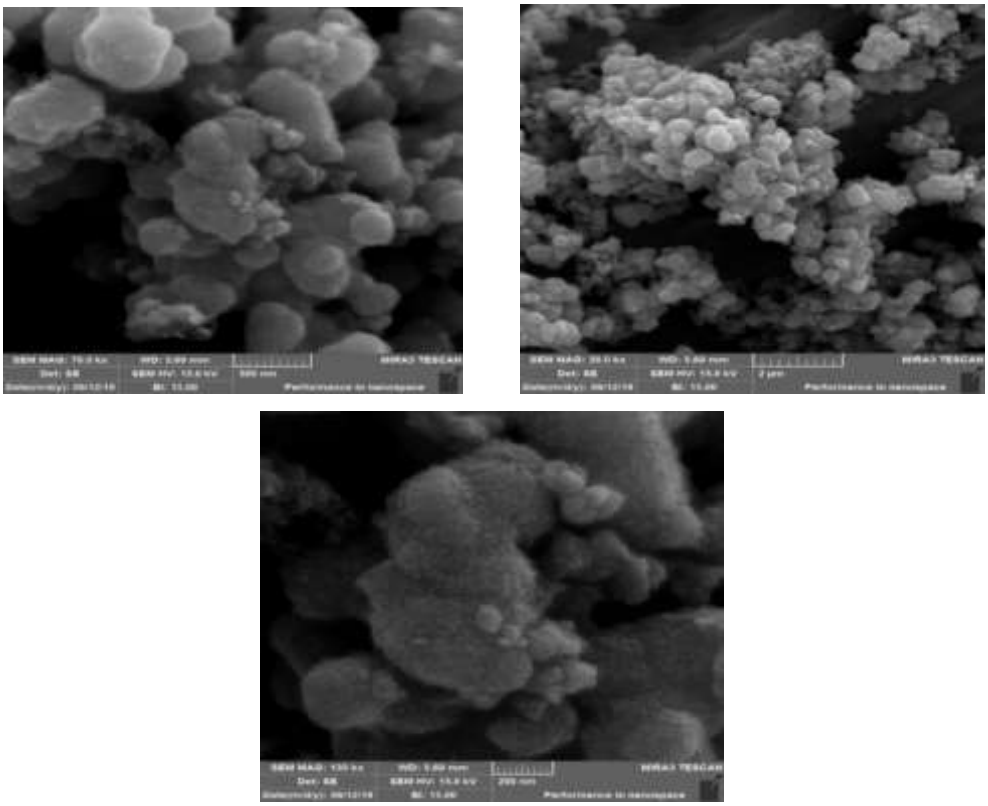
به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم، تنها از نمونه T طیف مادون‌قرمز تبدیل فوریه گرفته شد که در شکل (۴-۲۵) دیده می‌شود. سه پیک عمده در طیف شکل قابل‌مشاهده است. پیک پهن بین cm^{-1} ۴۰۰ تا ۸۰۰ مربوط به ارتعاشات پیوندهای Ti-O و Ti-O-Ti است. همچنین پیک‌های موجود در عدد موج ۳۴۱۴ مربوط به ارتعاشات پیوند هیدروکسیل و پیک در ۱۶۳۱ نیز مربوط به مولکول‌های آب جذب‌شده روی سطح است [۱۵۴]. در بازه بین ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ نیز که با یک جعبه در شکل مشخص‌شده است پیک‌های ضعیفی دیده می‌شود که احتمالاً از ناخالصی‌های کربنی حاصل از پیش سازنده‌های آلوکسایدی ناشی شده است.



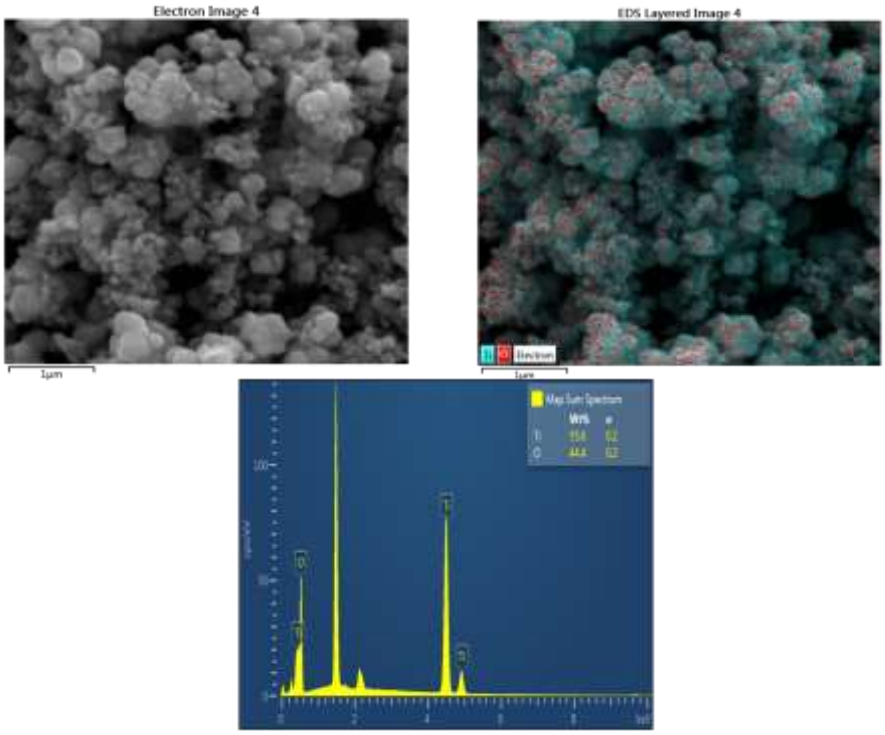
شکل ۴-۲۵-طیف مادون‌قرمز فوتوکاتالیست T

۴-۳-۶- ریخت‌شناسی فوتوکاتالیست‌ها

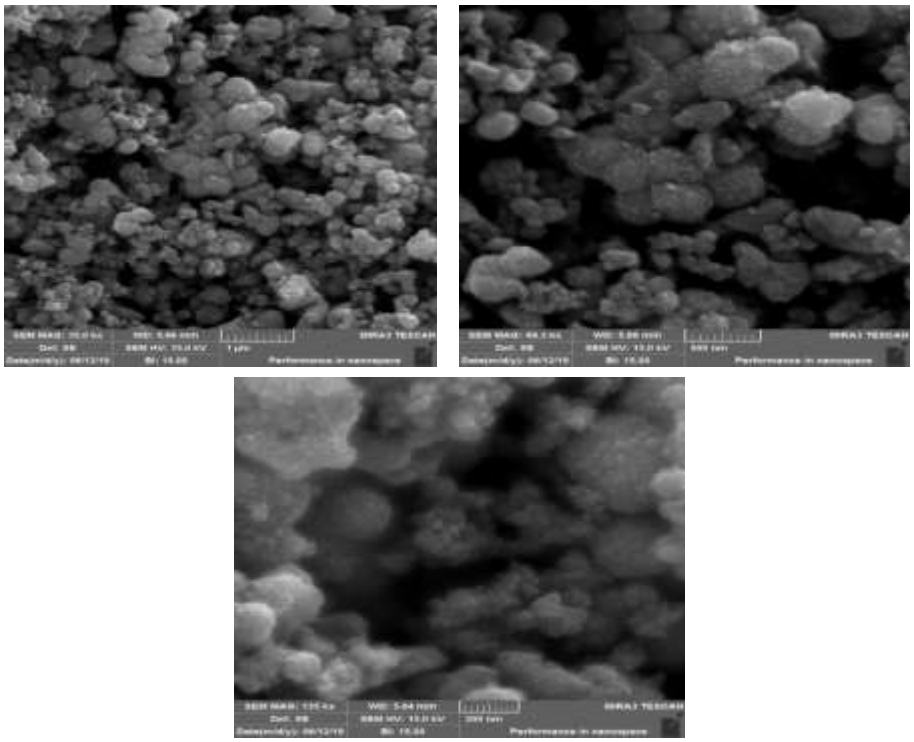
به‌منظور بررسی شکل ساختاری نانو ذات، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در بزرگنمایی‌های متفاوت تصویربرداری شدند. شکل (۴-۲۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه T در بزرگنمایی‌های متفاوت و شکل (۴-۲۷) آنالیز EDX و Mapping نمونه T است. به‌طور مشابه شکل‌های (۴-۲۸) و (۴-۲۹) نیز مربوط به نمونه 3Bi-T و شکل (۴-۲۹) مربوط به 1.5Pt@3Bi-T هستند. تصاویر هر سه نمونه وجود نانو ذرات تقریباً کروی را نشان می‌دهد که از تجمع آن‌ها در کنار یکدیگر کلوخه‌های درشت‌تری تشکیل‌شده است. همچنین نتایج آنالیز EDX نیز بیان‌کننده یکنواختی توزیع عناصر تیتانیوم، اکسیژن و بیسموت است که شاهدی بر صحیح بودن روش سنتز و دوپ کردن بیسموت است. آنالیز EDX شکل (۴-۱۱) نشان می‌دهد درصد وزنی بیسموت ۲/۴ درصد بوده که به مقدار نظری آن یعنی ۳ درصد نزدیک است. در شکل (۴-۳۰) آنالیز EDX درصد وزنی پلاتین را حدود ۳۲ درصد نشان می‌دهد. علت این درصد بالای پلاتین درواقع نزدیک بودن انرژی پرتوایکس پلاتین و طلا است. ازآنجاکه طلا به‌عنوان روکش بر روی نمونه پوشش داده می‌شود، درصد وزنی مجموع پلاتین و طلا حدود ۳۲ درصد بوده است. بنابراین جهت تعیین مقدار واقعی پلاتین، استفاده از این روش مناسب نیست.



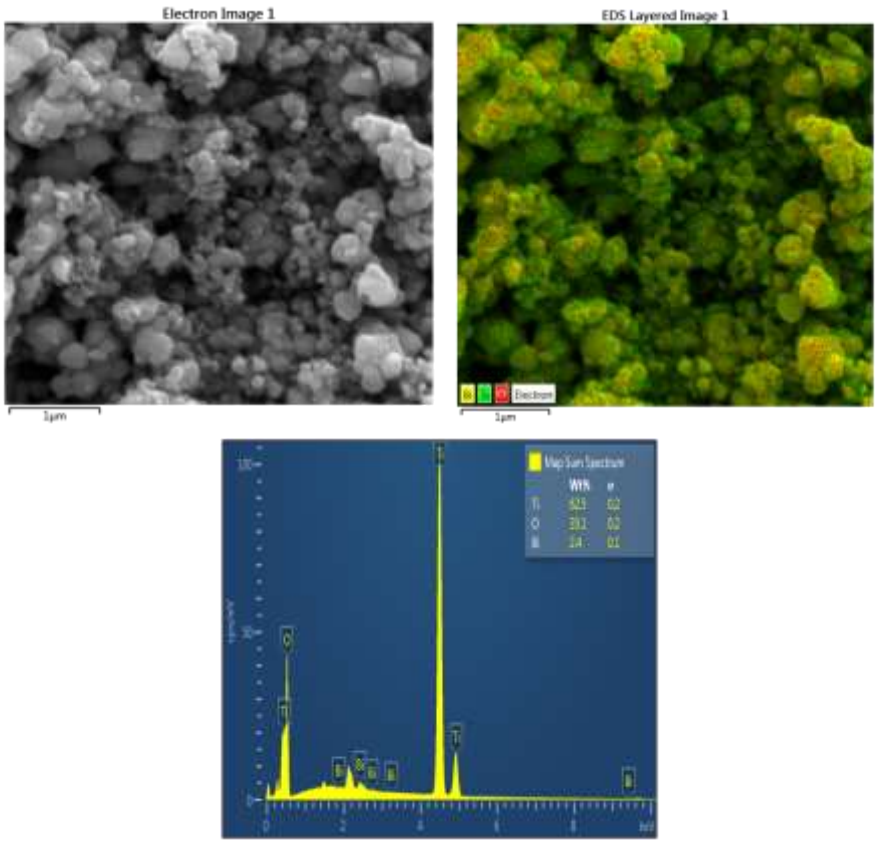
شکل ۴-۲۶-تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه T



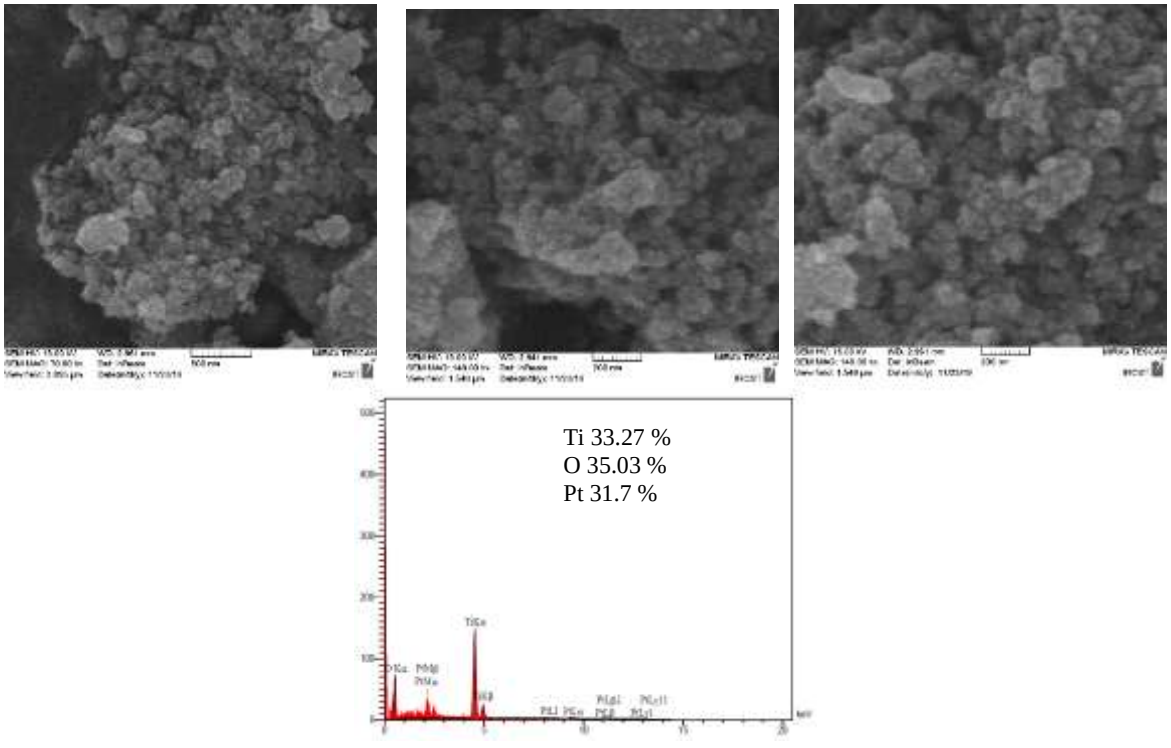
شکل۴-۲۷-آنالیز EDX و Mapping نمونه T



شکل۴-۲۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 3Bi-T

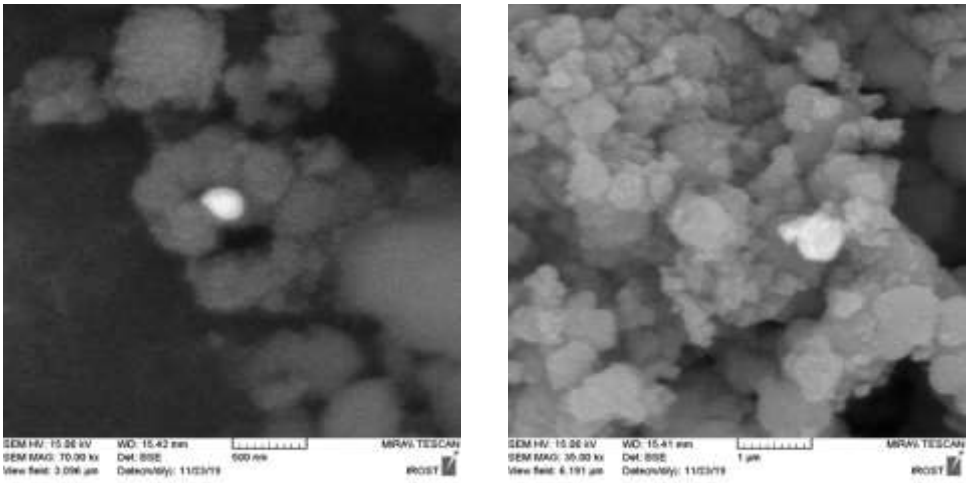


شکل ۴-۲۹-آنالیز EDX و Mapping نمونه 3Bi-T



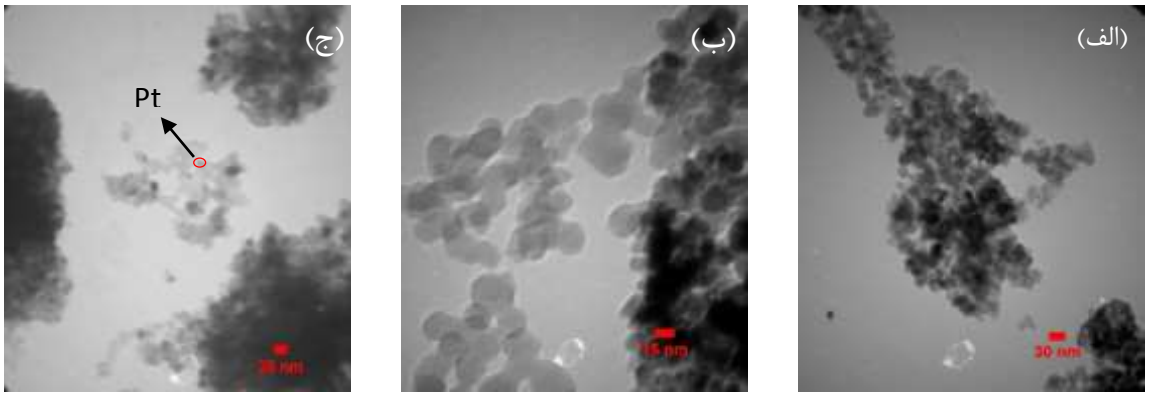
شکل ۴-۳۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 1.5Pt@3Bi-T همراه با آنالیز EDX

با توجه به اینکه وجود ذرات پلاتین به‌طور واضح در تصاویر میکروسکوپ الکترونی دیده نمی‌شود، شناساگر الکترون‌های پراکنده‌شده برگشتی[1] جهت تصویربرداری از نمونه 1.5Pt@3Bi-T بکار گرفته شد. در این نوع شناساگرها به‌جای استفاده از الکترون‌های ثانویه[2] از الکترون‌هایی که توسط هسته عناصر پراکنده‌شده‌اند جهت تصویربرداری استفاده می‌شود. ازآنجایی‌که میزان الکترون‌های برگشتی به میزانی سنگینی هسته عناصر بستگی دارد ذرات پلاتین به شکل نقاط روشن دیده می‌شوند. شکل (۴-۳۱) مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 1.5Pt@3Bi-T است که به کمک الکترون‌های پراکنده‌شده برگشتی تهیه‌شده‌اند. نقاط روشن موجود در این تصاویر تأییدکننده وجود پلاتین است که در پژوهشی دیگری نیز مشابه با همین تصاویر دیده می‌شود [۷۸].



شکل ۴-۳۱-تصاویر میکروسکوپ الکترونی 1.5Pt@3Bi-T با استفاده از شناساگر الکترون‌های پراکنده‌شده برگشتی

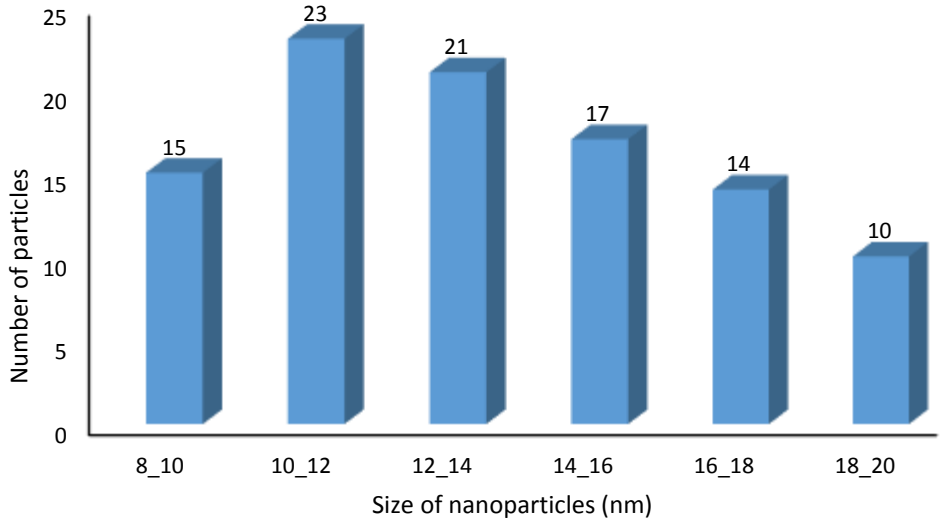
به منظور بررسی جزئی‌تر ساختار فوتوکاتالیست‌ها، از میکروسکوپ الکترونی عبوری جهت بررسی ساختار نانو ذرات استفاده شد که در شکل (۴-۳۲) آورده شده است.



شکل ۴-۳۲-تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) T، (ب) 3Bi-T و (ج) 1.5Pt@3Bi-T.

[1] Back-scattered electrons
[2] Secondary electrones

در هر سه تصویر شکل (۴-۳۲)، ذرات به شکل تقریباً کروی هستند که در تطابق با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی است. در برخی بخش‌های تصاویر شکل (۴-۳۲) که نواحی تیره‌رنگ هستند ذرات بر روی‌هم قرارگرفته‌اند که اجازه عبور پرتو الکترونی را نداده‌اند. در برخی بخش‌ها نیز ذرات به شکل کاملاً جدا از هم قرارگرفته‌اند. در تصویر (ج) شکل (۴-۳۲)، وجود ذرات پلاتین نیز مشاهده می‌شود که بر روی تصویر علامت‌گذاری شده است. به‌طورکلی تصاویر شکل (۴-۳۲) اثبات‌کننده وجود نانو ذرات با ابعادی در تطابق با آنالیز XRD و SEM هستند. با استفاده از نرم‌افزار ImageJ اندازه ذرات 1.5Pt@3Bi-T بر اساس تصاویر TEM ارزیابی شدند که در شکل (۴-۳۳) نمودار توزیع اندازه آن‌ها رسم شده است.

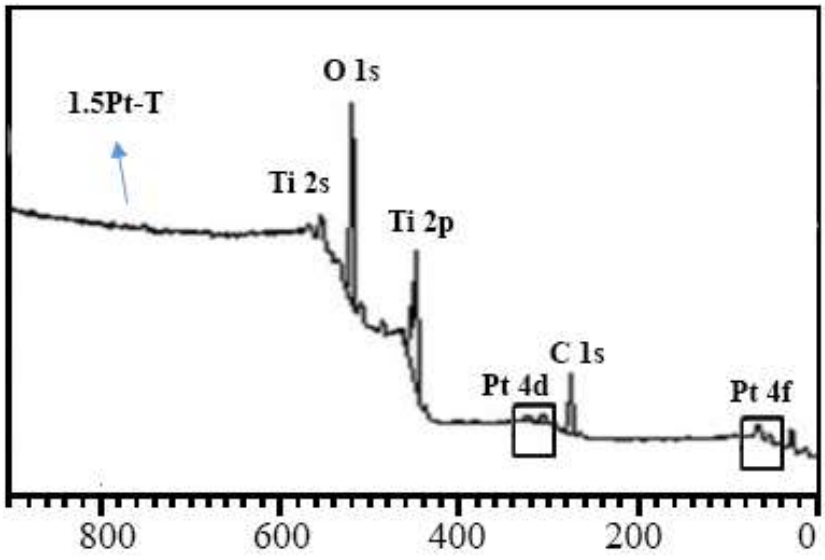


شکل۴-۳۳-نمودار توزیع اندازه ذرات 1.5Pt@3Bi-T براساس تصاویر TEM

براساس شکل (۴-۱۵)، بیشتر ذرات در بازه ۸ تا ۱۶ نانومتر قرار دارند و ذرات ۱۰ تا ۱۲ نانومتری نیز بیشترین فراوانی را دارند. این نتایج نشان می‌دهد مقدار واقعی اندازه ذرات اندکی از مقدار محاسبه‌شده از الگوی XRD بزرگ‌تر بوده و در کل با مقدار منتج شده از XRD تطابق خوبی دارد.

۴-۳-۷- بررسی نتایج طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

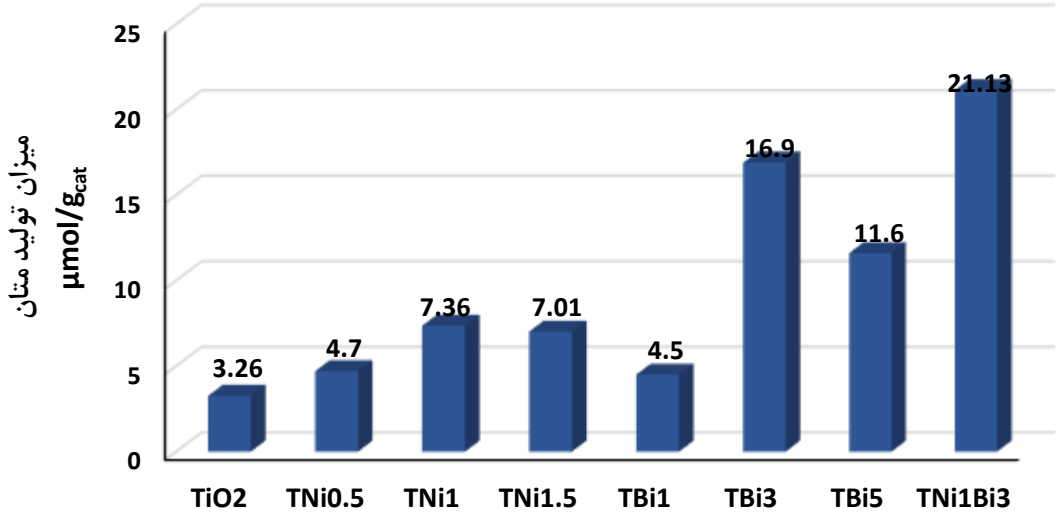
شکل (۴ – ۳۵) طیف فوتوالکترون پرتو ایکس نمونه 1.5Pt-T را نشان می‌دهد. همانطور که به وضوح قابل مشاهده است این طیف شامل پیک‌های O، Ti و Pt است. این موضوع تاییدی بر وجود ترکیب هر سه اتم در سطح نمونه است. پیک C مربوط به پس زمینه است.



شکل۴-۳۴-طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس 1.5Pt-T

۴-۴- نتایج واکنش احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن

روش انجام آزمایش‌های فتوکاتالیستی به طور مفصل در فصل ۳ بیان شده است. در این بخش تنها نتایج بدست آمده از تست‌های راکتوری و واکنش ارائه می‌شوند. محصول عمده در این واکنش‌ها متان بوده و میزان متان تولیدی به عنوان معیار سنجش عملکرد فتوکاتالیست‌ها انتخاب شده است. در شکل (۴ – ۳۵) نمودار میزان متان تولیدی بعد از ۱۰ ساعت واکنش تحت تابش نور یک لامپ گازی بخارات جیوه با توان ۲۵۰ وات، در فتوراکتور طراحی شده در حضور فتوکاتالیست‌های مختلف آورده شده است. طبق نمودار شکل (۴ – ۳۵) نرخ تولید متان در فتوکاتالیست‌های بهبود یافته با بیسموت و نیکل نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص به شکل چشمگیری افزایش یافته است که این موضوع تأیید کننده صحیح بودن روش انتخاب شده برای بهبود خواص فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.



شکل ۴-۳۵. نمودار میزان تولید متان در حضور فتوکاتالیست‌های تهیه شده

با توجه به نمودار میزان تولید متان در حضور فتوکاتالیست‌های مختلف ذکر چند نکته در رابطه با تفسیر نتایج بدست آمده ضروری می‌باشد.

۴-۴-۱- تأثیر دوپ کردن بیسموت بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2

با مقایسه میزان متان تولیدی در حضور نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با بیسموت (TBi1، TBi3 و TBi5) و دی‌اکسید تیتانیوم خالص (TiO_2) افزایش در میزان تولیدی متان مشاهده شد. این روند صعودی با افزایش درصد وزنی بیسموت تا ۳ درصد وزنی افزایش پیدا می‌کند ولی با افزایش غلظت بیسموت بعد از ۳ درصد وزنی نرخ تولید متان کاهش داشته است. در نتیجه به نظر می‌رسد که ۳ درصد وزنی بیسموت مقدار بهینه بدست آمده برای تولید متان باشد نتایج بدست آمده نسبتا در تطابق خوبی با آنالیزهای مشخصه‌یابی متفاوت از جمله آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS)، آنالیز فوتولومینسانس (PL) و تخلخل سنجیBET بود. در هر سه نمونه دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح یافته با بیسموت، میزان انرژی باندگپ به ترتیب با افزایش غلظت بیسموت، روند کاهشی از خود نشان داد، که این اتفاق یک اثر مثبت برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی می‌باشد. با این حال، میزان متان تولیدی در حضور TBi5 کم‌تر از میزان متان تولیدی در حضور TBi3 بود که دلیل آن می‌تواند ایجاد مراکز بازترکیبی جدید الکترون-حفره‌ها توسط ذرات اضافی بیسموت باشد.

قابل توجه است که نمونه دوپ شده با ۱ درصد وزنی بیسموت به میزان ۴/۵ میکرومول تولید متان داشته است که نسبت به نمونه TiO_2 خالص با ۳/۲۶ میکرومول متان، اندکی بهبود یافته است، این در حالی است که در حضور نمونه‌های دوپ شده با ۳ و ۵ درصد وزنی بیسموت به ترتیب برابر ۱۶/۹ و ۱۱/۶ میکرومول متان تولید شده است. طبق مطالعات پیشین که در فصل دوم به آن پرداخته شد این افزایش قابل ملاحظه نشان می‌دهد در درصد های بالاتر از بیسموت با افزایش در میزان جذب شیمیایی گاز دی‌اکسید کربن که به نظر می‌رسد یکی از مراحل محدود کننده واکنش باشد، باعث جذب بهتر و واکنش پذیری دی‌اکسید کربن شده است.

۴-۴-۲- تاثیر دوپ کردن نیکل بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2

همانطور که قبلا نیز اشاره شد با وارد شدن نیکل به درون شبکه دی‌اکسید تیتانیوم باعث ایجاد ترازهای انرژی در بین لایه ظرفیت و هدایت شده و با به تله انداختن الکترون‌های برانگیخته شده توسط انرژی فوتون احتمال بازگشت الکترون به حفرات لایه ظرفیت و واکنش بازترکیبی الکترون-حفره را کاهش می‌دهد که نتایج آزمون مشخصه‌یابی فوتولومینسانس نیز این موضوع را تأکید می‌کند. به بیان دیگر، اتم‌های نیکل الکترون- حفره‌های مورد نیاز چرخه کاتالیزوری را تأمین می‌کنند. این امر باعث افزایش میزان تولید متان شده است. همچنین دوپ کردن نیکل باعث جذب بهتر نور در ناحیه مرئی شده که می‌تواند باعث افزایش راندمان فعالیت فتوکاتالیستی گردد. همانطور که از نتایج آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی نیز مشخص است با افزایش درصد نیکل میزان انرژی باندگپ نیز همواره کاهش پیدا می‌کند.

طبق نمودار شکل (۴ – ۳۵) میزان تولید متان در هر سه نمونه دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل (TNi0.5، TNi1 و TNi1.5) با افزایش درصد وزنی نیکل نسبت به TiO_2 افزایش یافته است. این روند صعودی تا ۱ درصد وزنی نیکل ادامه پیدا کرده است و با افزایش درصد وزنی نیکل بعد از ۱ درصد، روند کاهشی پیدا کرده است که به نظر می‌رسد تجمع ذرات نیکل به صورت مراکزی برای بازترکیبی الکترون-حفره‌ها عمل کرده است و باعث کاهشی اندک در راندمان فعالیت فتوکاتالیستی شده است. در نتیجه به نظر می‌رسد ۱ درصد وزنی از نیکل میزان بهینه بدست آمده برای دوپ کردن نیکل در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم باشد.

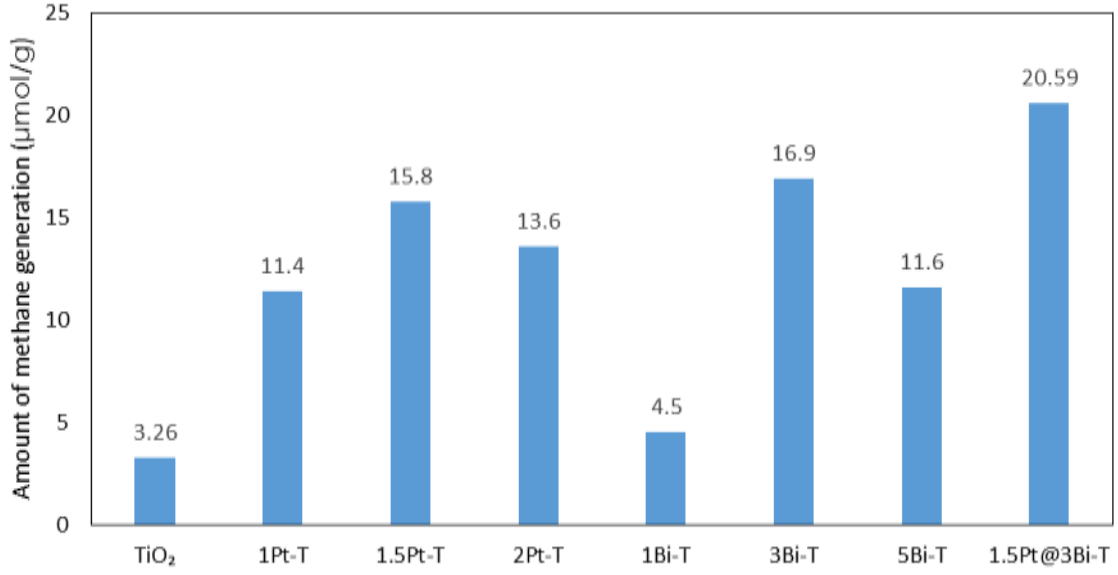
۴-۴-۳- تأثیر دوپ کردن مشترک نیکل و بیسموت بر فعالیت فتوکاتالسیتی TiO_2

همانطور که قبل تر به آن پرداخته شد وارد شدن نیکل و بیسموت به درون ساختار TiO_2 باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی و افزایش میان تولید متان شده است. افزایش سطح ویژه فتوکاتالیست، افزایش میزان جذب نور و کاهش نرخ بازترکیبی حاملان بار، عوامل تأثیری گذار در بهبود عملکرد فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت می‌باشد. افزایش سطح ویژه، به افزایش سایت‌های فعال واکنش، برای جذب بهتر مولکول‌های واکنش‌دهنده کمک می‌کند. همچنین وارد شدن نیکل و بیسموت با بهبود خواص نوری که در کاهش میزان انرژی باندگپ قابل مشاهده است راندمان فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر این عناصر به عنوان تله‌هایی برای به دام انداختن الکترون-حفره‌ها عمل کرده و باعث می‌شوند الکترون-حفره‌های بیشتری در اختیار واکنش با مولکول‌های جذب شده روی سطح قرار بگیرد. در نتیجه دوپ کردن همزمان نیکل و بیسموت در مقدار بهینه با بهبود خواص فتوکاتالیستی باعث بهبود میزان تولید متان در واکنش احیای دی‌اکسید کربن شده است. طبق نمودار شکل (۴ – ۳۵) میزان تولید متان در حضور نمونه یک درصد وزنی نیکل و ۳ درصد وزنی بیسموت (TNi1Bi3) به میزان ۲۱/۱۳ میکرومول برگرم بوده که در مقایسه با میزان متان تولیدی در حضور TiO_2 خالص ۶/۵ برابر افزایش داشته است.

مواردی که در بالا به آن اشاره شد دلایل بهبود رفتار فتوکاتالیست‌های سنتز شده را مشخص می‌کند. با توجه به این که مکانیزم دقیق واکنش احیای دی‌اکسید کربن به علت پیچیدگی فراوان در دسترس نبوده و تنها با استفاده از روش‌های مشخصه‌یابی درجا قابل پیش‌بینی می‌باشد، در این پژوهش مکانیزم واکنش بررسی نشده است. از سوی دیگر، به علت این‌که در مقالات و پژوهش‌های قبلی سیستم‌های آزمایشگاهی متفاوت و منحصر به فرد به کار برده شده است و شرایط استاندارد مشخصی موجود نیست، کار مقایسه با نتایج پیشین را سخت و دشوار می‌کند. علاوه بر این منابع نوری متفاوت و مقادیر متفاوت کاتالیست در پژوهش‌ها، امکان مقایسه نتایج را دوچندان سخت‌تر می‌کند. هدف این پژوهش مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم خالص با نمونه‌های اصلاح‌شده با بیسموت و نیکل، در تولید متان بود. افزایش در میزان تولید متان در حضور نمونه‌های بهبودیافته حاکی از اثر مثبت نیکل و بیسموت در دی‌اکسید تیتانیوم در راستای تولید متان از فرآیند احیای دی‌اکسید کربن است.

۴-۴-۴- نقش پلاتین

در نمودار شکل (۴-۳۶) میزان تولید متان پس از ۱۰ ساعت واکنش در راکتور ناپیوسته توسط دی‌اکسیدتیتانیوم بهبودیافته با پلاتین آورده شده است. سرعت تولید متان در فوتوکاتالیست‌های بهبودیافته با بیسموت و پلاتین نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص افزایش چشمگیری داشته است که اثبات‌کننده صحیح بودن روش انتخاب‌شده برای اصلاح دی‌اکسیدتیتانیوم است.



شکل ۴-۳۶-بازده تولید متان فوتوکاتالیست‌ها

با توجه به میزان تولید متان در کاتالیست‌های مختلف و همچنین نتایج آنالیزهای مشخصه یابی، ذکر نکاتی پیرامون نقش پلاتین و بیسموت در افزایش سرعت احیای دی‌اکسیدکربن ضروری است.

۱- همان‌طور که انتظار می‌رفت، با نشاندن درصدهای وزنی مختلف از نانو ذرات پلاتین بر روی اکسید تیتانیوم (۱، ۱/۵ و۲ درصد)، تولید متان افزایش می‌یابد. این افزایش نیز مشابه با عنصر بیسموت در درصد وزنی خاصی بهینه می‌شود که در این پژوهش ۱/۵ درصد پلاتین مقدار بهینه بوده است. در ادبیات پژوهشی پذیرفته‌شده است که ذرات پلاتین به دلیل داشتن تابع کار بزرگ‌تر از تراز رسانش نیمه‌رساناها، به‌وسیله گرفتن الکترون‌های تراز رسانش دی‌اکسیدتیتانیوم مانع بازترکیب شدن آن‌ها با حفره‌ها می‌شوند. کاهش نرخ بازترکیبی فوتوکاتالیست‌های حاوی پلاتین به‌خوبی از نتایج آزمون فوتولومینسانس قابل استناد است. بعلاوه، درزمینهٔ احیای دی‌اکسیدکربن نقش پلاتین فراتر از گرفتن الکترون‌ها است. پلاتین به‌عنوان یک سایت فعال واکنش عمل می‌کند. احیای دی‌اکسیدکربن به متان نیاز به انتقال ۸ الکترون و ۸ پروتون دارد که پلاتین با داشتن چگالی الکترونی بالا و جلوگیری کردن از واجذب حد واسطه‌های واکنش مخصوصاً کربن‌منواکسید گزینش پذیری نسبت به متان را افزایش می‌دهد.

۲- استفاده از روش رسوب نوری یکی از موارد دیگری است که در بهبود عملکرد نانو ذرات پلاتین نقش مهمی داشته است. در این روش نانو ذرات در محل‌هایی از سطح اکسید تیتانیوم تشکیل می‌شوند که الکترون‌ها تمایل بیشتری به رسیدن به آن بخش‌ها داشته‌اند [۱۳۹]. به‌این‌ترتیب، پس از قرار گرفتن این

ذرات در آن محل‌ها، نرخ بازترکیبی الکترون-حفره نسبت به حالتی که ذرات به‌صورت تصادفی روی سطح پخش‌شده باشند کمتر خواهد بود.

۴-۴-۵- دلایل افت تولید متان در درصدهای بالای بیسموت و پلاتین

همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، پلاتین و بیسموت در درصدهای مشخصی تولید متان بالاتری دارند که پس‌ازآن میزان تولید کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان به درشت شدن اندازه ذرات، پخش شدن غیریکنواخت آن‌ها، کاهش سطح ویژه و تبدیل‌شدن ذرات پلاتین و بیسموت به مراکزی برای بازترکیبی در درصدهای بارگذاری بالا اشاره کرد. همچنین به‌طور خاص در مورد پلاتین، هنگامی‌که بیش‌ازاندازه روی سطح پخش‌شده باشد، مانع از رسیدن نور به فوتوکاتالیست می‌شود که به‌این‌ترتیب بازدهی واکنش فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد.

۴-۴-۶- نقش هم‌زمان پلاتین و بیسموت

پس از یافتن درصد بهینه بیسموت و پلاتین، فوتوکاتالیست 1.5Pt@3Bi-T سنتز شد و مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفت. مقدار تولید متان از تمام نمونه‌های قبلی بیشتر بود. این نتیجه اثبات می‌کند که وجود پلاتین با توانایی بالای گرفتن الکترون‌ها در کنار یک‌گونه جذب‌کننده دی‌اکسیدکربن اثر مشترکی ایجاد می‌کند که از حالت جداگانه آن‌ها عملکرد بهتری در احیای دی‌اکسیدکربن دارد. با توجه به این‌که مکانیسم دقیق واکنش احیای دی‌اکسیدکربن بسیار پیچیده بوده و تنها با استفاده از روش‌های مشخصه یابی درجا[1] قابل‌بررسی است، در اینجا مکانیسم واکنش بررسی نشده است. مکانیسم‌های پیشنهادشده براساس مقالات معتبر به‌طور مفصل در فصل دوم بخش بیان‌شده است. متأسفانه به دلیل اینکه مقالات علمی مرتبط هرکدام از سیستم آزمایشگاهی منحصربه‌فرد خود در احیای دی‌اکسیدکربن استفاده کرده‌اند و استاندارد مشخصی در این زمینه وجود ندارد کار مقایسه نتایج با سایر مقالات بسیار دشوار است. اگرچه سرعت تولید معمولاً برحسب μmol/g یا μmol/g.h گزارش می‌شود اما این سرعت‌ها به دلیل تفاوت در مقدار کاتالیست استفاده‌شده و عدم اطمینان از اینکه کل کاتالیست در واکنش شرکت کرده است در کنار منابع نوری مختلف با شدت‌های متفاوت موجب می‌شود که کار مقایسه دشوار گردد. به همین دلیل، در این پژوهش هدف ما مقایسه تولید متان بین دی‌اکسید تیتانیوم بهبودیافته با دی‌اکسید تیتانیوم خالص است که بر مبنای نتایج، افزایش تولید متان نسبت به دی‌اکسیدتیتانیوم خالص در فوتوکاتالیست‌های بهبودیافته با بیسموت و پلاتین مشهود بوده و مؤید مثبت بودن اثر این عناصر در بهبود دی‌اکسید تیتانیوم جهت احیای دی‌اکسیدکربن است.

[1] In-situ

۵- نتیجه‌گیری و روند پیش رو

۵-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرآیند احیای فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن جهت تولید متان در حضور نانوذرات دی-اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل، پلاتین و بیسموت جهت بهبود فعالیت فتوکاتالیستی بررسی شد. از آن‌جا که این فرآیند نیازمند فتوکاتالیست‌هایی با بازدهی بالا می‌باشد از بیسموت به عنوان یک عنصر غیرفلزی جهت جذب و فعال کردن مولکول‌های دی‌اکسید کربن، و از نیکل به عنوان یک عنصر فلزی جهت به دام انداختن الکترون‌های برانگیخته شده در دی‌اکسید تیتانوم در اثر جذب انرژی فوتون‌های نوری بهره برده شد. از پلاتین به جهت توانایی فوق‌العاده درگرفتن الکترون‌های دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده شد. نتایج آزمایش‌های راکتوری برای واکنش احیای دی‌اکسید کربن نشان داد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با ۱ درصد وزنی از نیکل به همراه ۳ درصد وزنی از بیسموت بیشترین نرخ تولید متان (۲۱/۱۳ $\mu mol/g_{cat}$) را دارد که این مقدار در حدود ۶/۵ برابر بیشتر از میزان متان تولیدی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص (۳/۲۶ $\mu mol/g_{cat}$) در شرایط یکسان می‌باشد. همچنین نتایج آزمایش‌های راکتوری احیای دی‌اکسیدکربن نشان داد که ۱/۵ درصد وزنی از نانو ذرات پلاتین در کنار ۳ درصد وزنی از دوپ شونده بیسموت بالاترین سرعت تولید متان (۲۰/۵۹ $\mu mol/g$) دارد که حدوداً ۶/۳ برابر بیشتر از اکسید تیتانیوم خالص (۳/۲۶ $\mu mol/g$) است. در این پژوهش ابتدا به صورت جداگانه درصدهای وزنی مختلف از بیسموت، نیکل و پلاتین در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شدند. بیشینه مقدار متان تولیدی در حضور ۱ درصد وزنی از نیکل، ۱/۵ درصد وزنی از پلاتین و ۳ درصد وزنی از بیسموت مشاهده شد. سپس به صورت همزمان میزان بهینه از نیکل و بیسموت در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفته و بالاترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی در جهت تولید متان در حضور این نمونه مشاهده شد. نتایج نشان داد، نمونه‌های دوپ شده با نیکل و بیسموت (جداگانه یا همزمان) باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به حالت خالص شده است. به طور کلی سه فاکتور اساسی برای یک فتوکاتالیست در فرآیند احیای دی‌اکسید کربن، ایفای نقش می‌کنند: توانایی جذب انرژی فوتون-های نور برای ایجاد جفت الکترون-حفره‌ها، سایت‌های فعال برای انجام واکنش و جذب واکنش‌دهنده بر روی سطح فتوکاتالیست. در این پژوهش مشخص شد که با بهره بردن همزمان از نیکل و بیسموت یا پلاتین و بیسموت که به اصلاح و بهبود فعالیت فتوکاتالیستی کمک می‌کند، می‌توان به بهبود قابل‌توجهی در راستای تولید متان رسید. همچنین نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی، در راستای نتایج تست‌های راکتوری می‌باشد که موید درست بودن راه انتخابی برای افزایش راندمان فعالیت فتوکاتالیستی می‌باشد.

۵-۲- پیشنهادها برای کارهای آتی

با توجه به اینکه در این پژوهش، شرایط عملیاتی واکنش احیای دی‌اکسید کربن در فتوراکتور مورد بررسی قرار نگرفته است، بدین منظور پیشنهاد می‌شود که در پژوهش‌های آتی، اثر پارامترهای مهم عملیاتی برای فتوکاتالیست بهینه مورد ارزیابی قرار گیرد. پارامترهای مختلف عملیاتی که می‌توانند مورد مطالعه قرار گیرند عبارتند از:

- دما
- فشار کل راکتور
- فشار جزئی گازهای واکنش‌دهنده
- رطوبت
- بررسی واکنش در سیستم‌های پیوسته
- تغییر منابع مختلف نوری، به ویژه تحت نور خورشید
- بررسی واکنش در فتوراکتورهای مختلفی همچون راکتورهای غشایی و بسترسیال

قابل ملاحظه است که در مقالات گذشته روابط سینتیکی سرعت واکنش که به فشار جزئی اجزا، شدت نور و غیره وابسته می‌باشند، به صورت بسیار محدود بررسی شده است. لذا، مطالعه سینتیک واکنش که امکان بررسی آن در فتوراکتورهای پیوسته ساده‌تر می‌باشد می‌تواند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشد. از دیگر راهکارهای ممکن برای افزایش راندمان می‌توان به بررسی اثرات مختلف اصلاحات سطحی به منظور بهبود در فعالیت فتوکاتالیستی نیز اشاره کرد.

همچنین موضوع افزایش مقیاس و استفاده از فتوراکتورهای بستر ثابت متمرکز به صورت سری و موازی برای افزایش ظرفیت بیشتر تولید متان از تبدیل فتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن در کنار توسعه و سنتز فتوکاتالیست‌های کارآمدتر می‌تواند از به پیشرفت این فن‌آوری کمک شایانی داشته باشد.

منابع

[1] J. Z. Y. Tan and M. M. Maroto-Valer, "A review of nanostructured non-titania photocatalysts and hole scavenging agents for CO 2 photoreduction processes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 16, pp. 9368–9385, 2019.

[2] BP, "67 th edition Contents is one of the most widely respected," *Stat. Rev. World Energy*, pp. 1–56, 2018.

[3] B. S. Kwak, K. Vignesh, N. K. Park, H. J. Ryu, J. I. Baek, and M. Kang, "Methane formation from photoreduction of CO2 with water using TiO2 including Ni ingredient," *Fuel*, vol. 143, pp. 570–576, 2015.

[4] X. Yan and R. J. Crookes, "Energy demand and emissions from road transportation vehicles in China," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 6, pp. 651–676, 2010.

[5] A. Khalilzadeh and A. Shariati, "Photoreduction of CO2 over heterogeneous modified TiO2 nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study," *Sol. Energy*, vol. 164, no. December 2017, pp. 251–261, 2018.

[6] G. M. Shafiullah, M. T. O. Amanullah, A. B. M. Shawkat Ali, D. Jarvis, and P. Wolfs, "Prospects of renewable energy - a feasibility study in the Australian context," *Renew. Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 183–197, 2012.

[7] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition," *Beyond Oil Gas Methanol Econ. Second Ed.*, pp. 1–334, 2009.

[8] G. Centi and R. A. van Santen, "Conclusions, Perspectives and Roadmap," *Catal. Renewables From Feed. to Energy Prod.*, pp. 387–411, 2007.

[9] X. Xiaoding and J. A. Moulijn, "Mitigation of CO2 by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products," *Energy and Fuels*, vol. 10, no. 2, pp. 305–325, 1996.

[10] N. Ambrožová, M. Reli, M. Šihor, P. Kuśtrowski, J. C. S. Wu, and K. Kočí, "Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 475–487, 2018.

[11] S. Vijayavenkataraman, S. Iniyan, and R. Goic, "A review of climate change, mitigation and adaptation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 878–897, 2012.

[12] C. R. Esterkin, A. C. Negro, O. M. Alfano, and A. E. Cassano, "Air pollution remediation in a fixed bed photocatalytic reactor coated with TiO2," *AIChE J.*, vol. 51, no. 8, pp. 2298–2310, 2005.

[13] م. کرمی, "کاهش کربن دی‌اکسید در مخلوط های گازی و تبدیل آن به سوخت توسط فلزات همراه با نانو ذرات فتوکاتالیستی TiO2," ۱۳۹۵ دانشگاه تربیت مدرس.

[14] S. Das and W. M. A. Wan Daud, "Photocatalytic CO 2 transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 765–805, 2014.

[15] A. Ghorbani, H. R. Rahimpour, Y. Ghasemi, S. Zoughi, and M. R. Rahimpour, "A Review of Carbon Capture and Sequestration in Iran: Microalgal Biofixation Potential in Iran," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 35. pp. 73–100, 2014.

[16] T. Sakakura, J.-C. Choi, and H. Yasuda, "Transformation of Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2365–2387, 2007.

[17] L. R. Martin, "Use of solar energy to reduce carbon dioxide," *Sol. Energy*, vol. 24, no. 3, pp. 271–277, 1980.

[18] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, "Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1278, 2010.
[19] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, and J. Pérez-Ramírez, "Status and perspectives of CO 2 conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3112–3135, 2013.
[20] K. Kočí, L. Obalová, and Z. Lacný, "Photocatalytic reduction of CO2 over TiO2 based catalysts," *Chem. Pap.*, vol. 62, no. 6, pp. 1–9, 2008.
[21] N. Smirnova, I. Petrik, V. Vorobets, G. Kolbasov, and A. Eremenko, "Sol-gel Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Mesoporous TiO2 Modified with Transition Metal Ions," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 0–7, 2017.
[22] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO 2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
[23] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO 2," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, 2012.
[24] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7683–7696, 2004.
[25] A. Nikokavoura and C. Trapalis, "Alternative photocatalysts to TiO 2 for the photocatalytic reduction of CO 2," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 149–174, 2017.
[26] A. Wold, "Photocatalytic Properties of TiO2," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 280–283, 1993.
[27] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - A review," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, no. 1. pp. 102–116, 2002.
[28] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO2 photocatalysis for CO2 reduction," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24. Elsevier B.V., pp. 16–42, 2015.
[29] T. Aditya, A. Pal, and T. Pal, "Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 46, pp. 9410–9431, 2015.
[30] C. TURCHI, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack," *J. Catal.*, vol. 122, no. 1, pp. 178–192, 2004.
[31] M. Tahir and N. Saidina, "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis : Prospects and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 560–579, 2013.
[32] S. Energy, "PHOTOREDUCTION OF CO z BY METAL SULPHIDE SEMICONDUCTORS IN PRESENCE OF H2S," *Sol. Energy Mater.*, vol. 18, pp. 223–229, 1989.
[33] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, and S. Ehara, "Photocatalytic reduction of CO2 with H2O on various titanium oxide catalysts," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 396, no. 1–2, pp. 21–26, Oct. 1995.
[34] L. Liu, H. Zhao, J. M. Andino, and Y. Li, "Photocatalytic CO 2 reduction with H 2O on TiO 2 nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1817–1828, 2012.
[35] A. F. Tooru Inoue, "photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous

suspensions of semiconduter powders," *Nature*, vol. 277, pp. 637–638, 1979.
[36] S. Nahar, M. F. M. Zain, A. A. H. Kadhum, H. A. Hasan, and M. R. Hasan, "Advances in photocatalytic CO 2 reduction with water: A review," *Materials (Basel).*, vol. 10, no. 6, 2017.
[37] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 2336–2361, 2010.
[38] L. O. Cho-ching, H. Chung-hsuang, Y. Chung-shin, and H. Yu-li, "Parameter Effects and Reaction Pathways of Photoreduction of CO2 over TiO2/SO42−Photocatalyst," *Chinese J. Catal.*, vol. 28, no. 6, pp. 528–534, 2007.
[39] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, "A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 64–72, 2008.
[40] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, " Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO 2 -Based Photocatalysts ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871–10878, 2002.
[41] K. Kočí *et al.*, "Effect of TiO2 particle size on the photocatalytic reduction of CO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 3–4, pp. 494–502, 2009.
[42] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, "Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO2 photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 36, pp. 16151–16157, 2009.
[43] J. F. B. Hengzhong Zhang, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO2," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, 2000.
[44] I. Sopyan and N. Hafizah, "Nanosized TiO2 photocatalyst powder via sol-gel method: Effect of hydrolysis degree on powder properties," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2009, pp. 8–10, 2009.
[45] R. W. Matthews and S. R. McEvoy, "A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO2 in simple photocatalytic reactors," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 66, no. 3, pp. 355–366, 1992.
[46] S. S. Tan, L. Zou, and E. Hu, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO2 pellets," *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 269–273, 2006.
[47] Y. Hu *et al.*, "A new perspective for effect of Bi on the photocatalytic activity of Bi-doped TiO 2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 294–303, 2012.
[48] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, and A. A. Romero, "Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: An overview," *Materials (Basel).*, vol. 2, no. 4, pp. 2228–2258, 2009.
[49] J. Low, B. Cheng, and J. Yu, "Surface modification and enhanced photocatalytic CO 2 reduction performance of TiO 2 : a review," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 658–686, 2017.
[50] M. Tasbihi *et al.*, "On the selectivity of CO2 photoreduction towards CH4 using Pt/TiO2 catalysts supported on mesoporous silica," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, pp. 68–76, 2018.
[51] W. T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, "Performance comparison of Ni/TiO2 and Au/TiO2 photocatalysts for H2 production in different alcohol-water mixtures," *J. Catal.*, vol. 367, pp. 27–42, 2018.

[52] X. Ren *et al.*, "NiO/Ni/TiO2 nanocables with Schottky/p-n heterojunctions and the improved photocatalytic performance in water splitting under visible light," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 530, pp. 1–8, 2018.
[53] T. Manovah David *et al.*, "Investigating the photocatalytic degradation property of Pt, Pd and Ni nanoparticles-loaded TiO2 nanotubes powder prepared via rapid breakdown anodization," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 39, no. 23, pp. 2994–3005, 2018.
[54] S. Mathew *et al.*, "Cu Doped TiO2: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity and High Temperature Anatase Stability," no. 2, 2018.
[55] M. Tahir, "Photocatalytic carbon dioxide reduction to fuels in continuous flow monolith photoreactor using montmorillonite dispersed Fe/TiO2 nanocatalyst," *J. Clean. Prod.*, vol. 170, pp. 242–250, 2018.
[56] R. Saravanan *et al.*, "Mechanothermal synthesis of Ag/TiO2 for photocatalytic methyl orange degradation and hydrogen production," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 120, pp. 339–347, 2018.
[57] M. Tahir and N. A. S. Amin, "Indium-doped TiO2 nanoparticles for photocatalytic CO2 reduction with H2O vapors to CH4," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 98–109, 2015.
[58] P. G. Smirniotis, T. Boningari, D. Damma, and S. N. R. Inturi, "Single-step rapid aerosol synthesis of N-doped TiO2 for enhanced visible light photocatalytic activity," *Catal. Commun.*, vol. 113, pp. 1–5, 2018.
[59] W. Hao, F. Teng, Z. Liu, Z. Yang, Z. Liu, and W. Gu, "Solar Energy Materials and Solar Cells Synergistic effect of Mott-Schottky junction with oxygen defect and dramatically improved charge transfer and separation of Bi @ Bi-doped TiO 2," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 203, no. September, p. 110198, 2019.
[60] E. O. Oseghe and A. E. Ofomaja, "Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO2 for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light," *J. Environ. Manage.*, vol. 223, no. July, pp. 860–867, 2018.
[61] M. S. Mahmoud, M. S. Akhtar, I. M. A. Mohamed, R. Hamdan, Y. A. Dakka, and N. A. M. Barakat, "Demonstrated photons to electron activity of S-doped TiO2nanofibers as photoanode in the DSSC," *Mater. Lett.*, vol. 225, pp. 77–81, 2018.
[62] M. Du, B. Qiu, Q. Zhu, M. Xing, and J. Zhang, "Fluorine doped TiO 2 /mesocellular foams with an efficient photocatalytic activity," *Catal. Today*, vol. 327, no. 2010, pp. 340–346, 2019.
[63] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, "Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9987–10043, 2014.
[64] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H. M. Cheng, and G. Q. Lu, "Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 831–843, 2010.
[65] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang, and M. Nasir, "Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO2: A visible light active photocatalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 217, pp. 108–118, 2013.
[66] D. Liu, Y. Liu, Z. Wu, F. Tian, B. C. Ye, and X. Chen, "Enhancement of photodegradation of Ce, N, and P tri-doped TiO2/AC by microwave radiation with visible light response for naphthalene," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 68, pp. 506–513, 2016.
[67] R. Jaiswal *et al.*, "Efficient Co-B-codoped TiO2 photocatalyst for degradation of

organic water pollutant under visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 242–253, 2016.

[68] R. Yuan, S. Wang, D. Liu, X. Shao, and B. Zhou, "Effect of the wavelength on the pathways of 2-MIB and geosmin photocatalytic oxidation in the presence of Fe-N co-doped TiO2," *Chem. Eng. J.*, vol. 353, pp. 319–328, 2018.

[69] M. R. Elahifard, S. Ahmadvand, and A. Mirzanejad, "Effects of Ni-doping on the photo-catalytic activity of TiO2 anatase and rutile: Simulation and experiment," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 84, no. April, pp. 10–16, 2018.

[70] M. P. Blanco-Vega *et al.*, "Photocatalytic elimination of bisphenol A under visible light using Ni-doped TiO2 synthesized by microwave assisted sol-gel method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 71, no. May, pp. 275–282, 2017.

[71] L. G. Devi, N. Kottam, S. G. Kumar, and K. E. Rajashekhar, "Preparation, characterization and enhanced photocatalytic activity of Ni2+ doped titania under solar light," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 142–148, 2010.

[72] G. G. Nakhate, V. S. Nikam, K. G. Kanade, S. Arbuj, B. B. Kale, and J. O. Baeg, "Hydrothermally derived nanosized Ni-doped TiO 2 : A visible light driven photocatalyst for methylene blue degradation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 2–3, pp. 976–981, 2010.

[73] J. H. Lee, H. Lee, and M. Kang, "Remarkable photoconversion of carbon dioxide into methane using Bi-doped TiO2 nanoparticles prepared by a conventional sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 178, pp. 316–319, 2016.

[74] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, "Heterojunction Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 20, p. 1601694, 2017.

[75] Q. Zhai *et al.*, "Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide with Water into Methane: Platinum and Copper(I) Oxide Co-catalysts with a Core–Shell Structure," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 22, pp. 5776–5779, 2013.

[76] J. Low, B. Cheng, and J. Yu, "Surface modification and enhanced photocatalytic CO2 reduction performance of TiO2: a review," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 658–686, 2017.

[77] S. Ali, A. Razzaq, and S.-I. In, "Development of graphene based photocatalysts for CO2 reduction to C1 chemicals: A brief overview," *Catal. Today*, vol. 335, pp. 39–54, 2019.

[78] M. Tasbihi, M. Schwarze, M. Edelmannová, C. Spöri, P. Strasser, and R. Schomäcker, "Photocatalytic reduction of CO2 to hydrocarbons by using photodeposited Pt nanoparticles on carbon-doped titania," *Catal. Today*, vol. 328, pp. 8–14, 2019.

[79] S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Deng, and Y. Wang, "MgO- and Pt-Promoted TiO2 as an Efficient Photocatalyst for the Preferential Reduction of Carbon Dioxide in the Presence of Water," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 10, pp. 3644–3653, 2014.

[80] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, "Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO2 ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 251–259, 2015.

[81] A. Larimi, M. Rahimi, and F. Khorasheh, "Carbonaceous supports decorated with Pt-TiO_2 nanoparticles using electrostatic self-assembly method as a highly visible-light active photocatalyst for CO_2 photoreduction," *Renew. Energy*, 2019.

[82] M. Tasbihi, K. Kočí, M. Edelmannová, I. Troppová, M. Reli, and R. Schomäcker, "Pt/TiO2 photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO2," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 366, pp. 72–80, 2018.

[83] A. Khalilzadeh and A. Shariati, “Photoreduction of CO2 over heterogeneous modified TiO2 nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study,” *Sol. Energy*, vol. 164, pp. 251–261, 2018.
[84] Q. Wang, K. Wang, L. Zhang, H. Wang, and W. Wang, “Photocatalytic reduction of CO2 to methane over PtOx-loaded ultrathin Bi2WO6 nanosheets,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 832–839, 2019.
[85] M. Tahir, B. Tahir, N. A. Saidina Amin, and H. Alias, “Selective photocatalytic reduction of CO2 by H2O/H2 to CH4 and CH3OH over Cu-promoted In2O3/TiO2 nanocatalyst,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 46–55, 2016.
[86] K. Wenderich and G. Mul, “Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 23, pp. 14587–14619, 2016.
[87] C. Sungbom, M. Kawai, and K. Tanaka, “XPS Studies of the Platinum Species Photodeposited on Titania from Aqueous Chloroplatinic Acid,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 57, no. 3, pp. 871–872, 1984.
[88] W. C. Clark and A. G. Vondjidis, “An infrared study of the photocatalytic reaction between titanium dioxide and silver nitrate,” *J. Catal.*, vol. 4, no. 6, pp. 691–696, 1965.
[89] A. Fernandez, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, J. M. Herrmann, H. Dexpert, and F. Villain, “In Situ EXAFS Study of the Photocatalytic Reduction and Deposition of Gold on Colloidal Titania,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 10, pp. 3303–3309, 1995.
[90] R. J. Kriek and F. Mahlamvana, “Dependency on chloride concentration and ‘in-sphere’ oxidation of H2O for the effective TiO2-photocatalysed electron transfer from H2O to [PdCln(H2O)4−n]2−n (n=0–4) in the absence of an added sacrificial reducing agent,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 423–424, pp. 28–33, 2012.
[91] T. Ohno, K. Sarukawa, and M. Matsumura, “Crystal faces of rutile and anatase TiO2 particles and their roles in photocatalytic reactions,” *New J. Chem.*, vol. 26, no. 9, pp. 1167–1170, 2002.
[92] C. Li *et al.*, “Photohole-oxidation-assisted anchoring of ultra-small Ru clusters onto TiO2 with excellent catalytic activity and stability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 7, pp. 2461–2467, 2013.
[93] M. Fujii, K. Nagasuna, M. Fujishima, T. Akita, and H. Tada, “Photodeposition of CdS Quantum Dots on TiO2: Preparation, Characterization, and Reaction Mechanism,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 38, pp. 16711–16716, 2009.
[94] X. Jiang, X. Fu, L. Zhang, S. Meng, and S. Chen, “Photocatalytic reforming of glycerol for H2 evolution on Pt/TiO2: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 5, pp. 2271–2282, 2015.
[95] J. Lee and W. Choi, “Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO2: Substrate Specificity and the Effect of Pt Oxidation State,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7399–7406, 2005.
[96] J. J. Murcia, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, “Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO2 by platinisation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, pp. 76–85, 2012.
[97] H. Nakamatsu, T. Kawai, A. Koreeda, and S. Kawai, “Electron-microscopic observation of photodeposited Pt on TiO2 particles in relation to photocatalytic activity,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 82, no. 2, pp. 527–531, 1986.
[98] X. Chanjuan, C. Zhengshi, L. Qinglin, and J. Zhensheng, “Effects of H+, Cl− and

CH3COOH on the photocatalytic conversion of PtCl62− in aqueous TiO2 dispersion," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 3, pp. 249–255, 1995.

[99] F. Zhang *et al.*, "Synthesis of Titania-Supported Platinum Catalyst: The Effect of pH on Morphology Control and Valence State during Photodeposition," *Langmuir*, vol. 20, no. 21, pp. 9329–9334, 2004.

[100] F. Mahlamvana and R. J. Kriek, "Photocatalytic reduction of platinum(II and IV) from their chloro complexes in a titanium dioxide suspension in the absence of an organic sacrificial reducing agent," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148–149, pp. 387–393, 2014.

[101] J. M. Herrmann, J. Disdier, and P. Pichat, "Photoassisted platinum deposition on TiO2 powder using various platinum complexes," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 22, pp. 6028–6034, 1986.

[102] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, 2009.

[103] X. Liu, J. Yang, L. Wang, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, "Improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 289, no. 1, pp. 241–245, 2000.

[104] V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 315, pp. 1–17, 2006.

[105] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "The advancements in sol-gel method of doped-TiO2 photocatalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 375, no. 1, pp. 1–11, 2010.

[106] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review," in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, vol. i, no. tourism, InTech, 2018, p. 13.

[107] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, and M. Shokri, "Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO2 nanoparticles," *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 10–17, 2011.

[108] B. Guo, Z. Liu, L. Hong, and H. Jiang, "Sol gel derived photocatalytic porous TiO2 thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 24–29, 2005.

[109] N. Arconada, Y. Castro, and A. Durán, "Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO 2-anatase films prepared by sol-gel process," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 101–107, 2010.

[110] P. Zandi, E. Hosseini, and F. Rashchi, "Effect of drying environment on grain size of titanium dioxide nano-powder synthesized via sol-gel method," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1920, pp. 1–6, 2018.

[111] M. J. Alam and D. C. Cameron, "Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres," *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 76–82, 2002.

[112] Y. Cheng, F. Luo, Y. Jiang, F. Li, and C. Wei, "The effect of calcination temperature on the structure and activity of TiO2/SiO2 composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 554, no. April, pp. 81–85, Oct. 2018.

[113] J. Marugán, P. Christensen, T. Egerton, and H. Purnama, "Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO2 powders and electrodes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 273–283, 2009.

[114] D. Aphairaj, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, and P. Limsuwan, "Effect of calcination temperatures on structures of TiO2 powders prepared by hydrothermal method using Thai leucoxene mineral," *Energy Procedia*, vol. 9, pp. 539–544, 2011.

[115] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, and H. T. Chiu, "The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO2 nanopowders," *J. Cryst. Growth*, vol. 247, no. 3–4, pp. 363–370, 2003.
[116] N. G. Moustakas and J. Strunk, "Photocatalytic CO2 Reduction on TiO2-Based Materials under Controlled Reaction Conditions: Systematic Insights from a Literature Study," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 24, no. 49, pp. 12739–12746, 2018.
[117] M. Dilla, R. Schlögl, and J. Strunk, "Photocatalytic CO2 Reduction Under Continuous Flow High-Purity Conditions: Quantitative Evaluation of CH4 Formation in the Steady-State," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 4, pp. 696–704, 2017.
[118] M. Dilla, A. Jakubowski, S. Ristig, J. Strunk, and R. Schlögl, " The fate of O 2 in photocatalytic CO 2 reduction on TiO 2 under conditions of highest purity ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019.
[119] M. Dilla, A. Mateblowski, S. Ristig, and J. Strunk, "Photocatalytic CO2 Reduction under Continuous Flow High-Purity Conditions: Influence of Light Intensity and H2O Concentration," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 23, pp. 4345–4352, 2017.
[120] A. A. Khan and M. Tahir, "Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO 2 reduction to renewable fuels," *J. CO2 Util.*, vol. 29, no. December 2018, pp. 205–239, 2019.
[121] O. Ola, M. Maroto-Valer, D. Liu, S. MacKintosh, C. W. Lee, and J. C. S. Wu, "Performance comparison of CO 2 conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO 2 catalyst under ultraviolet irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, pp. 172–179, 2012.
[122] M. A. Asi *et al.*, "Photocatalytic reduction of CO2 to hydrocarbons using AgBr/TiO2 nanocomposites under visible light," *Catal. Today*, vol. 175, no. 1, pp. 256–263, 2011.
[123] M. Tahir, B. Tahir, N. Aishah, S. Amin, and A. Muhammad, "Photocatalytic CO 2 methanation over NiO / In 2 O 3 promoted TiO 2 nanocatalysts using H 2 O and / or H 2 reductants," vol. 119, pp. 368–378, 2016.
[124] A. Sharma and B. K. Lee, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO2 supported on activated carbon fiber," *Catal. Today*, vol. 298, no. November 2016, pp. 158–167, 2017.
[125] Z. Xiong *et al.*, "Photocatalytic CO2 reduction over V and W codoped TiO2 catalyst in an internal-illuminated honeycomb photoreactor under simulated sunlight irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, pp. 412–424, 2017.
[126] F. Li *et al.*, "Photocatalytic CO2 conversion to methanol by Cu2O/graphene/TNA heterostructure catalyst in a visible-light-driven dual-chamber reactor," *Nano Energy*, vol. 27, pp. 320–329, 2016.
[127] M. Compagnoni, G. Ramis, F. S. Freyria, M. Armandi, B. Bonelli, and I. Rossetti, "Innovative photoreactors for unconventional photocatalytic processes: the photoreduction of CO2 and the photo-oxidation of ammonia," *Rend. Lincei*, vol. 28, pp. 151–158, 2017.
[128] S. Zhu *et al.*, "Ultrathin nanosheets of molecular sieve SAPO-5: A new photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of CO2 with H2O to methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 187, pp. 11–18, 2016.
[129] انصاری, "تحلیل کمی و کیفی داده های XRD," 1385.
[130] Z. Gao, Z. Wu, X. Chen, and X. Yang, "Effective synthesis of nanoscale anatase TiO 2 single crystals using activated carbon template to enhance the photodegradation of crystal violet," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 33, no. 3, pp. 1–11, 2019.
[131] م. یگانه, "مطالعه ویژگی های ساختاری و اپتیکی نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاییده با آهن," *مجله پژوهش*

سیستم های بس ذره ای, pp. 183–192, 1397.

[132] C. R. C. Hak, "FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (FE-SEM) FACILITY IN BTI."

[133] م. دینی, "آشنایی با تجهیزات ازمایشگاهی فناوری نانو: اندازه گیری and ,ر. اسدیفرد, ر. تیلکی, م. رنجبر و تعیین مشخصات," ۱۳۸۵.

[134] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. 2009.

[135] ابوالقاسم پ. ع. علیرضا, ن. قاسم, and ر. "Porosity and surface area measuring device (BET): The Basis of Work, Mechanism, Performance and data analysis," *نشریه رویکردهای نوین در آزمایشگاه های علمی ایران*, vol. 2, no. 3, pp. 5–13, 2018.

[136] C. A. Munson, J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, K. L. McNesby, and A. W. Miziolek, *Laser-based detection methods of explosives*. Elsevier B.V., 2007.

[137] M. Manzoor, A. Rafiq, M. Ikram, M. Nafees, and S. Ali, "Structural, optical, and magnetic study of Ni-doped TiO2 nanoparticles synthesized by sol–gel method," *Int. Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.

[138] M. Tahir and B. Tahir, "Dynamic photocatalytic reduction of CO 2 to CO in a honeycomb monolith reactor loaded with Cu and N doped TiO 2 nanocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, 2016.

[139] W. F. Yao *et al.*, "Photocatalytic property of bismuth titanate Bi 12 TiO 20 crystals," vol. 243, no. 2003, pp. 185–190, 2011.

[140] J. Xu, W. Wang, M. Shang, E. Gao, Z. Zhang, and J. Ren, "Electrospun nanofibers of Bi-doped TiO 2 with high photocatalytic activity under visible light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 426–430, 2011.

[141] M. Park, B. S. Kwak, S. W. Jo, and M. Kang, "Effective CH 4 production from CO 2 photoreduction using TiO 2 / x mol % Cu – TiO 2 double-layered films," vol. 103, pp. 431–438, 2015.

[142] X. Li, Z. Chen, Y. Shi, and Y. Liu, "Preparation of N, Fe co-doped TiO2 with visible light response," *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 165–169, 2011.

[143] I. Ganesh *et al.*, "Preparation and characterization of Ni-doped TiO2 materials for photocurrent and photocatalytic applications," *Sci. World J.*, vol. 2012, pp. 13–20, 2012.

[144] Q. Liu, D. Ding, C. Ning, and X. Wang, "Black Ni-doped TiO2 photoanodes for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2107–2114, 2015.

[145] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, "Role of particle size in nanocrystalline TiO2-based photocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871–10878, 1998.

[146] S. Murcia-López, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Bi-doped TiO2 photocatalysts under simulated solar irradiation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 404, no. 1–2, pp. 59–67, 2011.

[147] M. C. Wu, Y. H. Chang, and T. H. Lin, "Bismuth doping effect on crystal structure and photodegradation activity of Bi-TiO2 nanoparticles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4, pp. 2–6, 2017.

[148] P. A. K. Reddy, B. Srinivas, P. Kala, V. D. Kumari, and M. Subrahmanyam, "Preparation and characterization of Bi-doped TiO2 and its solar photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 11, pp. 1766–1771, 2011.

[149] O. C. Compton, C. H. Mullet, S. Chiang, and F. E. Osterloh, "A building block approach to photochemical water-splitting catalysts based on layered niobate nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 15, pp. 6202–6208, 2008.

[150] S. Rengaraj, X. Z. Li, P. A. Tanner, Z. F. Pan, and G. K. H. Pang, "Photocatalytic degradation of methylparathion—an endocrine disruptor by Bi3+-doped TiO2," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 247, no. 1–2, pp. 36–43, 2006.

[151] S. Bagwasi, Y. Niu, M. Nasir, B. Tian, and J. Zhang, "The study of visible light active bismuth modified nitrogen doped titanium dioxide photocatlysts: role of bismuth," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 139–147, 2013.

[152] J. Xu, W. Wang, M. Shang, E. Gao, Z. Zhang, and J. Ren, "Electrospun nanofibers of Bi-doped TiO2 with high photocatalytic activity under visible light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 426–430, 2011.

[153] Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong, and J.-G. Yu, "Photocatalytic reduction of CO2 with H2O on Pt-loaded TiO2 catalyst," *Catal. Today*, vol. 148, no. 3, pp. 335–340, 2009.

[154] L. S. Chougala, M. S. Yatnatti, R. K. Linganagoudar, R. R. Kamble, and J. S. Kadadevarmath, "A Simple Approach on Synthesis of TiO2 Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells," *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 4005-1-04005–6, 2017.

[155] W. Jiang *et al.*, "Consciously constructing heterojunction or direct Z-scheme photocatalysts by regulating electron flow direction," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 2209–2217, 2018.