

Review Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.344813.1210



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.7.0



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

A Review on Photocatalytic Conversion of CO₂ Over Modified TiO₂ Photocatalysts

A. Taghiloo¹, A. S. Larimi^{2*}

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Tehran

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, Niroy Research Institute

Email: alarimi@nri.ac.ir

Abstract

The process of photocatalytic reduction of carbon dioxide converts clean solar energy to value-added materials, while reduces the carbon dioxide greenhouse gas. TiO₂ is the most widely used semiconductor in this process. However, its large bandgap energy and high rate of electron-hole pair recombination needs to be modified. In this review article, ways to modify TiO₂, such as combining with semiconductors and doping metallic and non-metallic elements, as well as the structural features and performance of modified TiO₂ photocatalysts with a special focus on charge transfer behavior have been investigated. Various types of photoreactors, including fixed bed, membrane, slurry, etc., have been investigated. Doping with metal and non-metal increases the yield of the product up to 207 times. TiO₂ modified by doping with precious metals have high performance. Doping cheaper materials such as g-C₃N₄ can be employed to achieve similar performance. Moreover, the efficiency of monolith reactors is 23 and 14 times higher than slurry and fixed bed reactors, respectively.

Received: 29 May 2022

Accepted: 18 September 2022

Page Number: 121-134

Keywords:

CO₂ Reduction,
TiO₂ Modification,
Doping,
Heterojunction,
Photocatalyst,
Photoreactor

Please Cite this Article Using:

Taghiloo, A., Larimi, A. S., "A Review on Photocatalytic Conversion of CO₂ Over Modified TiO₂ Photocatalysts", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 128, pp. 121-134, In Persian, (2023).



DOI: 10.22034/ijche.2022.344813.1210



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.7.0

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

مروری بر تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ با استفاده از فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده TiO₂

اصغر تقی‌لو^۱، افسانه‌سادات لاریمی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه نیرو

پیام نگار: alarimi@nri.ac.ir

چکیده

فرایند احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن علاوه بر تبدیل انرژی پاک خورشیدی به مواد با ارزش افزوده، گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن را نیز کاهش می‌دهد. TiO₂ پرکاربردترین فوتوکاتالیست مورد استفاده در این فرایند است؛ اما انرژی باندگپ بزرگ و نرخ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره در TiO₂ نیازمند اصلاح است. در این مقاله روش‌های اصلاح TiO₂ مانند ترکیب با نیمه‌رساناها و دوپ عناصر فلزی و نافلزی و ویژگی‌های ساختاری و عملکرد فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده با تمرکز بر رفتارهای انتقال بار، بررسی شده است. انواع فوتوراکتورها شامل بستر ثابت، غشایی، دوغابی و غیره نیز بررسی شده‌اند. دوپینگ با فلز و نافلز بازده محصول را تا ۲۰۷ برابر افزایش می‌دهد. TiO₂ اصلاح‌شده به روش دوپینگ با فلزات گران‌بها عملکرد بالایی دارد. می‌توان از دوپ کردن مواد ارزان‌قیمت‌تر مانند g-C₃N₄ برای دستیابی به عملکردی مشابه بهره جست. هم‌چنین، بازده راکتورهای مونولیت به ترتیب ۲۳ و ۱۴ برابر بیشتر از راکتورهای دوغابی و بستر ثابت است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۷

شماره صفحات: ۱۲۱ تا ۱۳۴

کلیدواژه‌ها:

احیای دی‌اکسیدکربن،

اصلاح دی‌اکسیدتیتانیوم،

دوپ کردن،

هتروجانکشن،

فوتوکاتالیست،

فوتوراکتور

* تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

استناد به مقاله:

تقی‌لو، ا.، لاریمی، ا. س.، "مروری بر تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ با استفاده از فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ودوم، شماره ۱۲۸، صص. ۱۳۴-۱۲۱، (۱۴۰۲).

گرمایش جهانی یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی در قرن اخیر است. انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از فعالیت‌های انسانی منجر به تغییر وضعیت آب‌وهوا می‌شود [۱ و ۲]. گاز دی‌اکسیدکربن در مقایسه با سایر گازهای گلخانه‌ای به مراتب تأثیر بیشتری در تغییرات اقلیمی دارد؛ زیرا غلظت آن نسبت به سایر گازهای گلخانه‌ای دیگر موجود در جو بیشتر است [۳]. از سوی دیگر رشد جمعیت و افزایش استانداردهای زندگی منجر به افزایش مصرف انرژی می‌شود؛ لذا یافتن منابع سوخت جای‌گزین امری ضروری است. بنابراین احیای CO_2 و تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده نظیر سوخت می‌تواند به هر دو هدف تأمین سوخت و کاهش انتشار CO_2 دست یازد؛ این یک مسیر جذاب برای آینده بشر خواهد بود [۴]. تبدیل فوتوکاتالیستی به‌عنوان یک فناوری اقتصادی برای کاهش گاز CO_2 و تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده طرفدار یافته است. در مقایسه با روش‌های دیگر، تبدیل فوتوکاتالیستی گاز CO_2 در دما و فشار نسبتاً کمتری انجام می‌شود، لیکن بازده فعلی فوتوکاتالیست‌ها در جذب و تبدیل گاز CO_2 بسیار پایین است، که بزرگ‌ترین مانع برای صنعتی‌شدن این روش است. فرایند احیای CO_2 مبتنی بر نور عمدتاً شامل سه مرحله اصلی است:

- (۱) جذب نور. از آنجایی که حدود ۵۳ درصد از کل انرژی خورشیدی را نور مرئی و تنها ۴ درصد از آن را پرتو فرابنفش تشکیل می‌دهد، برای دست‌یابی به استفاده حداکثری از انرژی خورشیدی، نیاز به فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی است.
- (۲) جداسازی و انتقال حامل بار تولید شده. به‌طور کلی، ابتدا بر اثر تابش نور در فوتوکاتالیست، جفت الکترون-حفره تشکیل می‌شود، سپس به سطح مشترک فوتوکاتالیست‌ها مهاجرت می‌کند و متعاقباً در فرایندهای احیا و اکسایش شرکت می‌کند.
- (۳) جذب و فعال‌شدن مولکول‌های CO_2 و آغاز واکنش. در این راستا، افزایش غلظت CO_2 جذب‌شده و مکان‌های فعال در دسترس فوتوکاتالیستی می‌تواند فرایند احیا را تسریع کند.

پیشرفت چشم‌گیری در زمینه گسترش بازه جذب نور و ارتقای بازده تبدیل انرژی در طول دهه‌های گذشته به‌دست آمده است.

با این حال، راندمان احیای فوتوکاتالیستی CO_2 هنوز پایین است. افزون بر این، کنترل گزینش‌پذیری فوتوکاتالیستی مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا تاکنون چالش برانگیز بوده است. بنابراین، توسعه سامانه‌های فوتوکاتالیستی کارآمد، که دارای قابلیت جذب نور گسترده، جداسازی کارآمد بارهای تولیدشده، مکان‌های فعال فراوان و ظرفیت بالای جذب CO_2 هستند، برای حل چالش‌های فوق بسیار مهم است. تعدادی از فوتوکاتالیست‌های مورد استفاده در کاهش دی‌اکسیدکربن عبارت‌اند از: ZnO ، TiO_2 ، ZrO_2 ، Ga_2O_3 ، Ta_2O_5 ، CeO_2 ، CdS ، ZnS ، MoO_3 ، SnO_2 ، Fe_2O_3 ، WO_3 و غیره. به‌طور کلی، نیمه‌هادی‌ها به‌علت ساختار متمایز الکترونیکی (باند هدایت^۱ غیر اشباع و باند ظرفیت^۲ اشغال‌شده) به‌عنوان فوتوکاتالیست انتخاب می‌شوند [۵ و ۱۰]. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌علت در دسترس بودن، پایداری شیمیایی، کم‌هزینه بودن و مقاومت در برابر خوردگی، بیشترین کاربرد را برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی دارد [۱۲]. به‌علت باندگپ بالا TiO_2 تنها زمانی فعال می‌شود که نور فرابنفش به آن تابیده شود و در حضور نور خورشید (که بخش اعظم آن را نور مرئی تشکیل می‌دهد)، فعال نیست. به‌علاوه، TiO_2 دارای نرخ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره است [۱۳]. برای بهبود کاتالیست TiO_2 روش‌هایی مانند دوپینگ فلزات^۳، دوپینگ غیر فلزات^۴، جفت کردن^۵ با نیمه‌هادی دیگر، دوپینگ دو عنصر^۶ و نیز اصلاح سطح از راه مواد آلی تجربه شده است. اصلاح فوتوکاتالیست TiO_2 موجب بهبود عملکرد آن در واکنش‌های جداسازی آب و تجزیه رنگ می‌شود؛ اما این اصلاحات اثر محسوسی بر عملکردش در واکنش احیای CO_2 ندارد. زیرا الزامات کاتالیست از لحاظ لبه^۷ باند هدایت و باند ظرفیت، برای واکنش احیای CO_2 نسبت به واکنش‌های جداسازی آب و یا تجزیه رنگ متفاوت است [۱۴]. علاوه بر این، CO_2 یک مولکول غیرقابل ترکیب با هوا و بسیار پایدار است که به‌دلیل آنتالپی پیوند زیاد، به‌سختی فعال می‌شود؛ لذا غلظت محصولات واکنش پایین است. هم‌چنین محصولات از تنوع زیادی برخوردار هستند و شناسایی محصول مطلوب و بازده آن دشوار است. در عمل بازده فرایند احیای فوتوکاتالیستی CO_2 با توجه به ترمودینامیک آن

1. Conduction Band
2. Valence Band
3. Metal Doping
4. Non-Metal Doping
5. Coupling
6. Co-Doping
7. Edge

بسیار پایین است و به‌طور کلی نیاز به بهبود بازده، گزینش‌پذیری و گستره جذب نور با طراحی فوتوراکتور و فوتوکاتالیست مناسب است. عوامل زیادی به‌ویژه مشخصه‌های آزمایشگاهی در فعالیت و بازده فوتوکاتالیست تأثیرگذار هستند. یکی از این عوامل حجم مایع و نوع محلولی است که ذرات فوتوکاتالیست در آن پراکنده می‌شوند. مقدار فوتوکاتالیست و زمان تماس آن با نور از دیگر عوامل تأثیرگذار است. میزان CO₂ حل‌شده در محیط آزمایش نیز به‌شدت بر میزان تبدیل تأثیرگذار است، لذا نحوه پراکنده‌ساختن گاز CO₂ در مایع و اندازه و مقادیر حباب‌های گازی ایجادشده در سامانه مهم است. نوع و توان لامپ به‌کاررفته در سامانه فوتوکاتالیستی نیز بر عملکرد فوتوکاتالیست تأثیرگذار است. در اثر تابش نور لامپ دمای سامانه به‌شدت بالا خواهد رفت، در نتیجه کنترل دمای سامانه با جریان چرخشی آب انجام می‌شود. افزایش اولیه دما بر عملکرد فوتوکاتالیست و میزان انحلال گاز CO₂ در مایع تأثیرگذار است [۱۴]. به‌طور خلاصه، احیای فوتوکاتالیستی CO₂ در حضور TiO₂ می‌تواند با چالش‌های ذاتی مانند راندمان کم جذب نور، باز ترکیب حامل‌های بار، دشواری ترمودینامیکی در فعال‌سازی CO₂، توزیع گسترده محصولات و رقابت تنگاتنگ با واکنش شکافت آب روبه‌رو باشد. این محدودیت‌ها را می‌توان با اصلاح TiO₂ برطرف کرد. تاکنون محققان اصلاحات متعددی پیشنهاد و اجرا کرده‌اند؛ اما هم‌چنان تا افزایش فعالیت واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ به‌میزان مطلوب، فاصله‌ی زیادی باقی است. لذا مطالعه برخی عوامل حیاتی از جمله رفتارهای انتقال بار در کاتالیست‌های اصلاح‌شده، می‌تواند در درک بهتر مسیر و دستیابی به ساختارهای مطلوب‌تر راه‌گشا باشد. در این مطالعه مروری برخی از روش‌های مؤثر در اصلاح فوتوکاتالیست TiO₂ با تمرکز ویژه بر رفتارهای انتقال بار بررسی شده و از این حیث دارای نوآوری است. هم‌چنین در پایان، انواع فوتوراکتورهای مورد استفاده در فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به محصولات با ارزش افزوده، ارزیابی شده است.

۲. اصلاح فوتوکاتالیست TiO₂

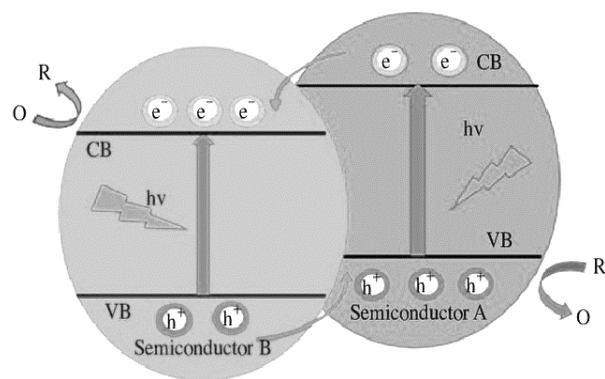
فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه‌رساناهای معمول به‌وسیله دامنه جذب نور مشخص می‌شود و منجر به ایجاد جفت الکترون-حفره می‌شود. میزان جذب نور با فوتوکاتالیست برابر و یا بیشتر از گاف انرژی است. این جفت الکترون-حفره بعد از مهاجرت به سطح نیمه‌رسانا با

واکنش دهنده جذب‌شده وارد فرایند اکسایش و احیا می‌شود. فرایند ترکیب الکترون-حفره دو تا سه برابر سریع‌تر از فرایندهای اکسایش-احیا رخ می‌دهد و با هم در رقابت هستند. ممانعت از ترکیب مجدد بار سبب افزایش طول عمر الکترون-حفره و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. روش‌های مختلفی برای اصلاح نیمه‌رسانا وجود دارد، نظیر: دوپینگ با کاتیون‌ها و آنیون‌ها، افزودن فلزات، ترکیب‌شدن با اکسیدهای نیمه‌رسانای دیگر و حساس‌سازی با ترکیبات و یا مولکول‌های به دام اندازنده نور. دوپینگ در حقیقت افزودن اتم‌های خارجی یا ایجاد ناخالصی در شبکه بلوری مواد نیمه‌رساناست. ارتقای خواص نیمه‌رسانا با افزودن مقدار کنترل‌شده فلز یا نافلز به نیمه‌رسانا رخ می‌دهد. فلزهای میزبان و اتم‌های جای‌گزین ساختار بلورین مشابه دارند و اتم‌های ناخالص در مکان‌های شبکه با اتم‌های میزبان جای‌گزین می‌شود [۱۵]. اتم میزبان از مکان‌های شبکه به‌جای خالی بین اتم‌ها رانده می‌شود. دوپینگ اجزای خارجی سبب ایجاد ناخالصی می‌شود و سطح انرژی با ایجاد تغییر در شبکه نیمه‌رسانا تغییر می‌کند. فلزهایی همانند Cr، Ni، V و Mn سبب تغییر میزان گاف انرژی می‌شود. این فلزها سبب ناپایداری ساختار می‌شود و مراکز برای ترکیب مجدد الکترون-حفره ایجاد می‌کند [۱۶]. اجزای غیرفلزی همانند C، N، I و S نیز در شبکه نیمه‌رسانا قرار داده می‌شود و عموماً سبب انتقال باند ظرفیت به موقعیت حداکثر و کاهش گاف انرژی می‌شود و جذب نور به‌وسیله نیمه‌رسانا را افزایش می‌دهد [۱۷]. زمانی که فلزها، مکان‌های غیر شبکه‌ای را اشغال می‌کنند سبب تغییر خواص کاتالیست و ساختار باند آن می‌شوند. علاوه بر این، فلز می‌تواند همانند دامی برای حامل‌های بار باشد که طول عمر جفت الکترون-حفره جداشده را افزایش و بازده و گزینش‌پذیری احیای CO₂ را افزایش می‌دهد. خواص کاتالیست می‌تواند با دوپینگ همزمان جفت فلز-فلز، فلز-غیرفلز و غیرفلز-غیرفلز بهبود یابد. غیر فلزها می‌توانند منجر به ارتقای عملکرد فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی شوند در حالی که فلزها با انتقال حامل‌های بار برانگیخته می‌شود و ترکیب مجدد این بارها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۸]. بازده کلی نیمه‌رسانا می‌تواند با افزودن فلز به فوتوکاتالیست بهبود یابد. این فلزها همانند یک تنظیم‌کننده الکترون عمل می‌کند و تولید حفره را بهبود می‌دهد. الکترون‌ها تا زمان به تعادل رسیدن

گاف انرژی وسیع، TiO₂ قادر است تنها ۵٪ از نور خورشید ورودی را استفاده کند [۲۲]. TiO₂ به‌طور عمده در سه فاز کریستالوگرافی روتایل^۲، آناتاز^۳ و بروکیت^۴ وجود دارد. این فازها تأثیر قابل توجهی بر کارایی TiO₂ در احیای CO₂ دارند [۱۴]. آناتاز، روتایل (تتراگونال) و بروکیت سه پلی‌مورف از TiO₂ هستند. گاف انرژی فازهای آناتاز (تتراگونال)، روتایل (تتراگونال) و بروکیت (اورتومبیک) به‌ترتیب ۳/۲، ۳/۰ و ۳/۴ الکترون ولت است [۱۰]. تحقیقات نشان داده که بروکیت در مقایسه با روتایل و آناتاز بالاترین بازده تولید CO و CH₄ را داراست [۲۳]. مخلوط فازهای آناتاز و روتایل نیز برای کاهش CO₂ به CH₄ فعال است؛ زیرا اتصال بین روتایل و آناتاز منجر به جداسازی کارآمد بارها می‌شود. الکترون‌های تولیدشده در اثر تابش تمایل دارند از آناتاز به روتایل منتقل شوند؛ زیرا باند هدایت آناتاز منفی‌تر از باند هدایت روتایل است [۲۴]. تحقیقات دیگر نشان می‌دهد که الکترون‌ها از سطح بالاتر باند هدایت روتایل به سطح پایین‌تر شبکه حفره‌های آناتاز مهاجرت می‌کنند [۱۴]. نمونه‌های حاوی ۲۰-۳۰ درصد فاز روتایل دارای بالاترین فعالیت‌های فوتوکاتالیستی هستند [۱۸ و ۲۵]. با این حال اغلب مطالعات در مورد احیای فوتوکاتالیستی CO₂ بر استفاده از TiO₂ در فرم آناتاز به‌عنوان فوتوکاتالیست متمرکز شده است [۲۶]. عواملی مانند سطح، اندازه ذرات، نسبت پلی‌مورف‌ها، نوع مواد افزودنی، روش سنتز و خلوص فاز به‌شدت بر فعالیت فوتوکاتالیست TiO₂ اثرگذار است. پایداری حرارتی ضعیف آناتاز، یکی از معایب اصلی آن است. فاز بلوری آناتاز TiO₂، فعال‌ترین پلی‌مورف فوتوکاتالیستی است؛ اما به‌لحاظ دمایی پایدار نیست و در بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تحت تأثیر تبدیل غیرقابل برگشت به فاز روتایل (که غیر فعال‌تر از آناتاز است) تبدیل می‌شود [۱۰]. سازوکار واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ با آب با استفاده از TiO₂ در شکل (۲) نشان داده شده است. در ابتدا، نور با انرژی بزرگتر از شکاف باند TiO₂ به آن تابیده و جذب می‌شود. سپس یک حالت برانگیخته انتقال بار از گونه‌های القاشده به‌وسیله نور (Ti³⁺-O⁻) تشکیل می‌شود. این بارها با مولکول‌های CO₂ و H₂O واکنش داده، رادیکال‌های H[•]، OH[•] و C را تشکیل می‌دهند. سپس این رادیکال‌ها با یکدیگر واکنش می‌دهند و CH₄، CH₃OH، H₂ و O₂ را تولید می‌کنند [۱۴].

2. Rutile
3. Anatase
4. Brookite

دو سطح انرژی فرمی^۱ از نیمه‌رسانا به فلز جاری می‌شوند. افزایش غلظت فلزهای بارگذاری شده روی سطح نیمه‌رسانا یا افزایش اندازه ذرات فلز بارگذاری شده سبب کاهش سطح کاتالیست و افزایش نرخ ترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود [۱۹]. کوپل نیمه‌رساناها مطابق شکل (۱) سبب انتقال الکترون‌های باند هدایت از نیمه‌رسانا با گاف انرژی کوتاه به نیمه‌رسانا با گاف انرژی بلند می‌شود. این پدیده سبب هدایت حامل‌های بار از یک نیمه‌رسانا به دیگری شده، منجر به جداسازی الکترون‌ها-حفره‌ها می‌شود. ترکیب نیمه‌رساناها سبب تعادل سطح انرژی فرمی (انرژی میانه بین لبه باند هدایت و ظرفیت) می‌شود. الکترون از نیمه‌رسانا با سطح فرمی بالاتر به نیمه‌رسانا با سطح فرمی پایین‌تر جریان می‌یابد. بارهای منفی اضافی در نیمه‌رسانا با سطح فرمی پایین‌تر ایجاد می‌شوند، در حالی که بارهای مثبت اضافی در نیمه‌رسانا با سطح فرمی بالاتر و به‌دلیل انتقال بار ایجاد می‌شوند [۲۰].



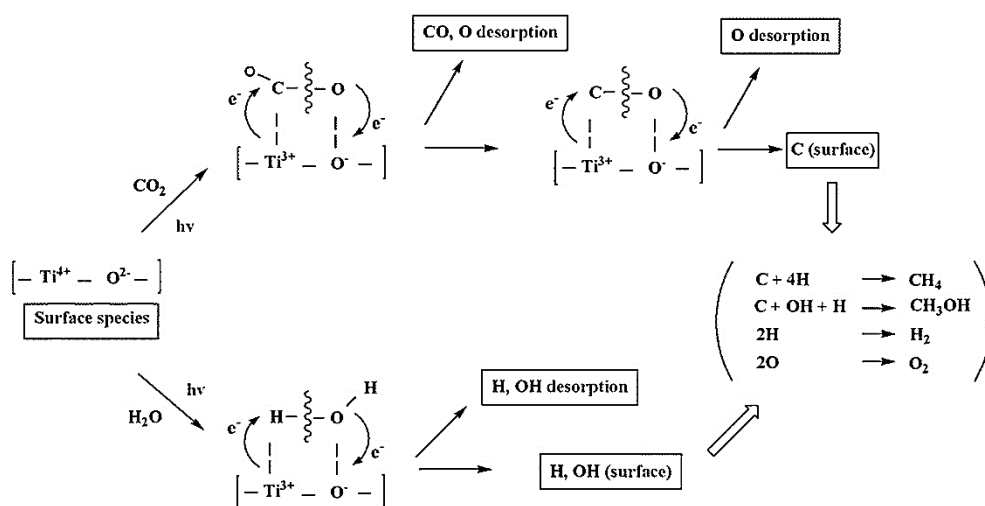
شکل ۱. ترکیب نیمه‌رساناها و جداسازی حامل‌های بار [۲۰].

Figure 1. Coupling of semiconductors and separation of charge carriers [20].

۳. TiO₂

اکسید تیتانیوم با توجه به ظرفیت احیای بالا، قیمت پایین و پایداری بالا در بین نیمه‌رساناها مورد استفاده در تبدیل CO₂ توجه بسیاری را به خود جلب کرده و بیشتر از سایر فوتوکاتالیست‌ها برای احیای فوتوکاتالیستی CO₂ بررسی شده است [۲۰]. لازم به ذکر است که نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره در TiO₂ سبب شده تا بازده تبدیل فوتوکاتالیستی آن در برخی کاربردها همانند احیای فوتوکاتالیستی CO₂ بسیار پایین باشد [۲۱]. علاوه بر این با توجه به

1. Fermi



شکل ۲. طرحواره سازوکار کاهش CO₂ با آب در حضور TiO₂ [۱۴].

Figure 2. Schematic of CO₂ reduction mechanism with water in the presence of TiO₂ [14].

واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ در حضور TiO₂ در طول موج ۲۵۴ نانومتر نسبت به طول موج ۳۶۵ نانومتر بیشتر بوده است [۲۷].

جدول (۱) محصولات تولیدشده در حضور فازهای مختلف TiO₂ و تحت تابش پرتو فرابنفش را نشان می‌دهد. بازدهی محصولات

جدول ۱. شرایط مطالعات احیای CO₂ با فازهای مختلف فوتوکاتالیست TiO₂ [۱۴].

Table 1. Conditions of CO₂ reduction by different phases of TiO₂ photocatalyst [14].

Catalyst	Reaction time (h)	Products
TiO ₂	2	CH ₄ , CO and C ₂ H ₆
TiO ₂ anatase	24	CH ₄ , CH ₃ OH, H ₂ and CO
TiO ₂ (anatase, rutile, brookite)	6	CH ₄ and CO

جفت شدن با دیگر نیمه‌رساناها و غیره برای اصلاح TiO₂ به منظور تبدیل آن به یک کاتالیست ایده‌آل است که قادر به جذب فوتون‌ها در ناحیه نور مرئی باشد و کمترین میزان نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره را دارا باشد [۱۴ و ۱۱]. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، دوپ کردن فوتوکاتالیست با فلز و نافلز، سطح انرژی جدیدی را به منظور کاهش شکاف انرژی فراهم می‌کند. این پدیده به علت ایجاد باندهای جدید زیر باند هدایت یا بالای باند ظرفیت به ترتیب به وسیله فلز یا نافلز است [۱۱]. استفاده از فلزهای واسطه مانند Fe، Ni، Cr، Cu، Mn، Co و Zn و هم‌چنین فلزهای مانند Ag، Au، Pt و Pd در ساختار TiO₂ نقش مهمی در افزایش بازدهی فوتوکاتالیستی در حضور نور مرئی دارد. این افزایش بازدهی با به دام انداختن الکترون و افزایش انتقال بار و به دنبال آن تأخیر در

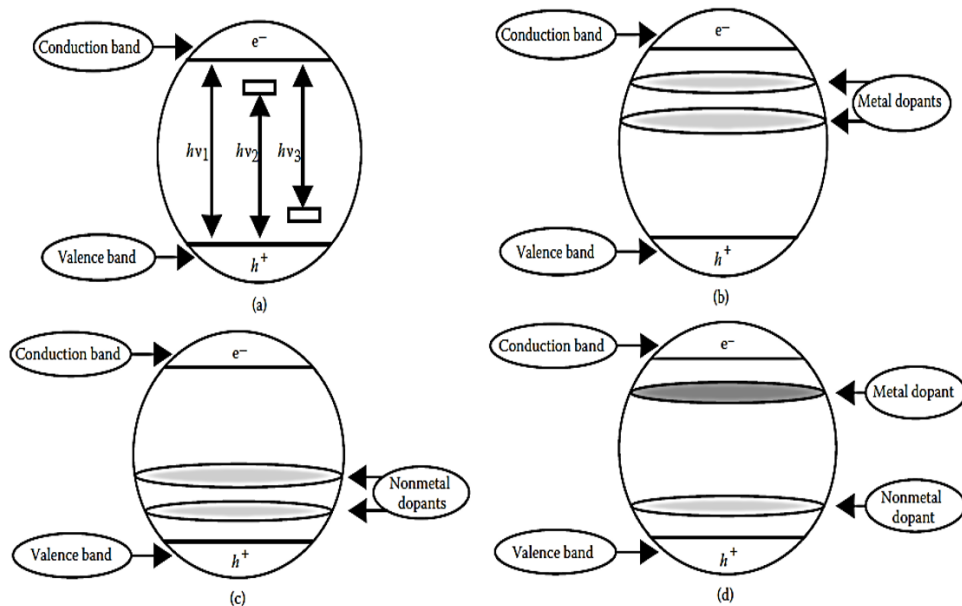
۳-۱ اصلاح شده TiO₂

بهیود عملکرد فوتوکاتالیست TiO₂ با ایجاد ناخالصی با دوپینگ، بارگذاری فلزها، ارتقای خاصیت بازی، ایجاد ساختار هتروجانکشن^۱ و بارگذاری ترکیبات کربنی انجام شده است. علاوه بر این، افزایش گستره جذب نور با TiO₂ در ناحیه نور مرئی که حدود ۴۵٪ از انرژی برخوردی نور خورشید را تشکیل می‌دهد، بسیار مطلوب است [۲۸]. دو دسته کلی دوپینگ وجود دارد که شامل دوپینگ فلزها و غیرفلزها می‌شود. عموماً فلزهای همانند Cu و In می‌توانند در بین اتم‌های تیتانیوم در شبکه ساختار بلوری TiO₂ قرار بگیرند [۲۹ و ۳۰]. دوپ کردن عبارت است از اضافه کردن یک مقدار بسیار کم از یک ماده خارجی (۱۰^{-۸} - ۱۰^{-۴} اتم). هدف از دوپینگ آنیون/کاتیون^۲،

1. Heterojunction
2. Anion/Cation Doping

همانند Pt, Ag, Au و Pd روی TiO₂ بارگذاری و سبب افزایش عملکرد فوتوکاتالیست شده‌اند [۳۳]. در کل سطح فرمی این فلزها پایین تر از باند هدایت نیمه‌رسانای TiO₂ است. بنابراین، الکترون‌های ایجاد شده به سرعت از TiO₂ به فلز مهاجرت می‌کند و حفره‌ها روی TiO₂ باقی می‌ماند [۳۴]. بارگذاری اکسید گرافن و پلاتین به صورت همزمان روی نانولوله‌های TiO₂ در بهبود عملکرد احیای فوتوکاتالیستی CO₂ مؤثر است. این تغییر سبب افزایش مکان‌های فعال سطح و افزایش جذب نور به وسیله فوتوکاتالیست می‌شود [۳۵]. اصلاح خاصیت قلیایی و در واقع افزایش جذب CO₂ روش دیگر برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ است. از آنجایی که مولکول CO₂ دارای خاصیت اسیدی است، این روش بهترین شگرد در افزایش جذب CO₂ است. واکنش بین CO₂ با جاذب قلیایی منجر به ایجاد محصولات میانی همانند گونه‌های کربنی می‌شود که برای تسریع واکنش احیای CO₂ سودمند است. بنابراین اصلاح قلیایی TiO₂ نه تنها می‌تواند توانایی جذب CO₂ روی آن را افزایش دهد، بلکه مولکول CO₂ را برای واکنش احیا فعال می‌کند. برای مثال اصلاح TiO₂ با استفاده از NaOH می‌تواند جذب CO₂ و فعال‌سازی آن را

ترکیب مجدد الکترون و حفره ایجاد می‌شود [۳۱]. لبه جذب به علت انتقال بار بین الکترون‌های اوربیتال d از فلزهای واسطه و باند هدایت یا باند ظرفیت TiO₂ به ناحیه نور مرئی انتقال می‌یابد. در TiO₂، باند هدایت شامل اوربیتال 3d می‌شود. به عنوان مثال، در TiO₂ دوپ شده با Fe، ترکیب شدن حالت Fe 2p با حالت O 2p، باند هدایت را به سمت پایین حرکت می‌دهد و شکاف انرژی فوتوکاتالیست را کم می‌کند [۱۴]. دوپ کردن یک عنصر نافلز می‌تواند سبب افزایش طول موج جذب نور شود. به عنوان مثال دوپ کردن نیتروژن سبب تغییر طول موج از ۳۷۵ nm به ۴۲۰ nm می‌شود. بنابراین ماده با غلظت بیشتر نیتروژن دارای قابلیت جذب نور بیشتری است. مثلاً N₂H₄-TiO₂ قابلیت جذب نور بیشتری نسبت به NH₃-TiO₂ دارد و بنابراین در ناحیه مرئی فعالیت آن در احیای CO₂ نیز ۶۰-۸۰ برابر بیشتر از TiO₂ است [۳۲]. بازده پایین احیای فوتوکاتالیستی CO₂ تحت تابش نور UV-vis^۱ می‌تواند به دلیل ترکیب مجدد سریع الکترون-حفره قبل از واکنش باشد. مهم‌ترین روش اصلاح سطح برای ممانعت از ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره‌ها روی TiO₂ بارگذاری فلزهاست. فلزهای مختلفی



شکل ۳. (a) فوتوکاتالیست خالص. (b) فوتوکاتالیست دوپ شده با فلز. (c) فوتوکاتالیست دوپ شده با نافلز. (d) فوتوکاتالیست دوپ شده با فلز و نافلز. $h\nu_1$ ، $h\nu_2$ و $h\nu_3$ به ترتیب نشان‌دهنده پهنای باند فوتوکاتالیست خالص، دوپ شده با فلز و دوپ شده با نافلز است [۱۱].

Figure 3. (a) Pure photocatalyst. (b) Photocatalyst doped with metal. (c) Photocatalyst doped with nonmetal. (d) Photocatalyst doped with metal and nonmetal. $h\nu_1$, $h\nu_2$, and $h\nu_3$ represent the bandgap of pure, metal-doped, and non-metal-doped photocatalyst, respectively [11].

به‌شدت افزایش دهد. کلسایش TiO₂ در محلول NaOH سبب بارگیری NaOH در سطح این فوتوکاتالیست می‌شود. حضور NaOH سبب بهبود تشکیل واسطه‌های کربنی می‌شود که تبدیل CO₂ را سرعت می‌بخشد. البته باید توجه کرد که حضور NaOH سبب تجمع TiO₂ در سطح می‌شود و مساحت سطح را کاهش می‌دهد [۳۶]. اخیراً افزودن ترکیبات قلیایی خاکی همانند MgO در سطح TiO₂ برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی انجام شده است. افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در این چندسازه به‌سبب افزایش جذب CO₂ و محدودیت جذب H₂O است. بنابراین حضور ترکیبات قلیایی نه‌تنها جذب CO₂ را در سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌دهد، بلکه از ایجاد واکنش رقابتی شکست آب نیز جلوگیری می‌کند [۳۷].

ترکیب TiO₂ با دیگر نیمه‌رساناها برای ایجاد ساختار هتروجانکشن برتری‌های زیادی در افزایش جداسازی جفت الکترون - حفره دارد و جداسازی بار موجب بهبود عملکرد احیای فوتوکاتالیستی CO₂ می‌شود. عموماً هتروجانکشن‌ها با توجه به سازوکار جداسازی حامل‌های بار به سه دسته مختلف تقسیم می‌شود. این دسته‌بندی به هتروجانکشن نوع p-n، n-n، طرح z¹ تقسیم می‌شود. هتروجانکشن نوع n-n عمومی‌ترین ساختار است که از ترکیب نیمه‌رسانای اول با باند هدایت بالاتر و نیمه‌رسانای دوم با باند ظرفیت پایین‌تر ایجاد می‌شود. تحت تابش نور، الکترون‌های ایجاد شده از نیمه‌رسانای اول به نیمه‌رسانای دوم مهاجرت می‌کنند، درحالی‌که حفره‌های ایجاد شده از نیمه‌رسانای دوم به نیمه‌رسانای اول مهاجرت می‌کند [۳۸]. بنابراین جداسازی الکترون - حفره به‌خوبی انجام می‌پذیرد. واکنش اکسایش و احیا به‌صورت جداگانه روی نیمه‌رساناهای مختلف انجام می‌شود؛ به‌عنوان مثال ZnO/TiO₂ یک ساختار هتروجانکشن متخلخل است که نسبت به TiO₂ خالص دارای میزان جذب CO₂ و مکان‌های فعال سطحی بیشتری است. جداسازی الکترون - حفره و مساحت سطح بالا سبب می‌شود این ساختار فعالیتی حدود ۶ برابر بیشتر از TiO₂ داشته باشد [۳۹]. علاوه بر این، ترکیب دو فاز مختلف TiO₂ نیز می‌تواند ساختار هتروجانکشن تشکیل دهد. به‌عنوان مثال در صنعت، ۷۵٪ فاز آناتاز با ۲۵٪ فاز روتایل TiO₂ به‌عنوان فوتوکاتالیست به‌کار می‌رود. الکترون‌ها روی باند هدایت فاز روتایل و حفره‌ها روی باند ظرفیت فاز آناتاز تجمع می‌یابند [۴۰]. از آنجایی که ترکیب مجدد جفت

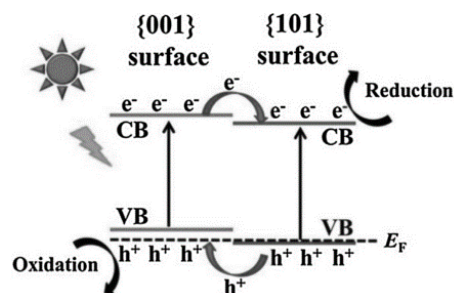
الکترون - حفره با سرعت بالایی انجام می‌شود، ساختار هتروجانکشن برای جداسازی الکترون - حفره روی سطح TiO₂ به اندازه کافی مؤثر نیست. یکی از راه‌های افزایش جداسازی الکترون - حفره در TiO₂ ایجاد میدان الکتریکی با سامانه فوتوکاتالیستی هتروجانکشن نوع p-n است [۴۱]. عموماً این ساختار به‌وسیله TiO₂ نوع n و نیمه‌رسانای دیگری از نوع p همانند CuO₂ ایجاد می‌شود. الکترون‌ها به‌دلیل اختلاف سطح فرمی بین دو نیمه‌رسانا از TiO₂ به نیمه‌رسانای نوع p منتقل می‌شوند و برای رسیدن سامانه به تعادل حفره‌ها از نیمه‌رسانای نوع p به TiO₂ منتقل می‌شوند. بنابراین در ناحیه نزدیک به سطح تماس، ناحیه باردار یا میدان الکتریکی درونی ایجاد می‌شود. تحت تأثیر میدان الکتریکی داخلی، الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده به‌ترتیب به TiO₂ و نیمه‌رسانای نوع p منتقل می‌شوند. مهاجرت الکترون و حفره از نظر ترمودینامیکی مطلوب است؛ چراکه باند هدایت و باند ظرفیت نیمه‌رسانای TiO₂ پایین‌تر از نوع p است. به‌طور خلاصه، به‌دلیل جداسازی مؤثر جفت الکترون - حفره و به‌دلیل ترکیب تأثیر میدان الکتریکی داخلی و همترازی باند بین دو نیمه‌رسانا، ساختار هتروجانکشن نوع p-n یکی از راهبردهای مؤثر در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی CO₂ روی TiO₂ است. احیای فوتوکاتالیستی CO₂ روی نانوکره‌های توخالی^۲ CuO₂/TiO₂ آزمایش و نشان داده شد که اثر همزمان میدان داخلی و ساختار باند به‌شدت روی جداسازی جفت الکترون - حفره مؤثر است. ساختار نانوکره توخالی نمونه‌ها سبب به‌دام افتادن نور در داخل ساختار می‌شود [۴۲].

امکان ایجاد هتروجانکشن سطحی^۳ بین صفحات بلوری مختلف یک نیمه‌رسانای تنها نیز وجود دارد؛ به‌عنوان مثال الکترون‌ها و حفره‌ها در سطوح (۱۰۱) و (۰۰۱) نیمه‌رسانای TiO₂ به‌ترتیب برای واکنش احیا و اکسایش جدا می‌شوند. عموماً در فاز آناتاز حضور سطوح (۱۰۱) بیشتر از سطوح (۰۰۱) است. البته باید توجه داشت که حضور بیش از حد یکی از سطوح (۱۰۱) یا (۰۰۱) منجر به جریان بیش از حد الکترون یا حفره می‌شود و کاهش بازده جداسازی الکترون - حفره را در پی دارد. بنابراین بهینه‌کردن نسبت سطوح (۱۰۱) و (۰۰۱) در TiO₂ برای دستیابی به فعالیت بهینه احیای فوتوکاتالیستی CO₂ اهمیت دارد. شکل (۴) سازوکار عملکرد

همان‌طور که اشاره شد، بارگذاری فلزها یکی از معمول‌ترین راه‌ها در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی احیای CO₂ با توجه به سادگی و تأثیر آن است؛ اما اغلب این فلزها گران‌قیمت و کمیاب هستند. نانومواد کربنی به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد نظیر هدایت الکتریکی بالا، مساحت سطح بالا، خواص سطحی قابل تغییر، قیمت ارزان و مقاومت در برابر خوردگی در طولانی مدت، یکی از ترکیبات مناسب جایگزین به جای فلزهاست. نانولوله‌های کربنی و نانوصفحات گرافن برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ به کار رفته‌اند. به‌عنوان مثال ذرات TiO₂ می‌توانند به خوبی روی نانولوله کربنی پوشش داده شوند و سطح تماس بیشتری را ایجاد کنند که سبب تسریع مهاجرت حامل‌های بار می‌شود [۴۴].

گرافن نیز ماده کربنی دویعدی است که در کاربردهای گوناگون فوتوکاتالیستی به کار رفته است. عموماً، بارگذاری گرافن سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ به دلیل تسریع جداسازی الکترون-حفره، بهبود مساحت سطح ویژه، افزایش جذب CO₂، فعال‌سازی مولکول‌های CO₂ برای واکنش احیا و افزایش قابلیت جذب نور می‌شود [۴۵]. جدول (۲) تعدادی از فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده برای استفاده در احیای CO₂ با آب را نشان می‌دهد. طی واکنش تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ با استفاده از فوتوکاتالیست (g-C₃N₄/(Cu/TiO₂)) تحت تابش همزمان نور مرئی و فرابنفش متانول و اسید فرمیک به‌عنوان محصول تولید می‌شود. نرخ تبدیل CO₂ به متانول و اسید فرمیک به ترتیب برابر ۲۵۷۴ و ۵۰۶۹ میکرومول به ازای هر گرم از کاتالیست است [۵۱]. طی واکنش تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به متان در حضور Pt/TiO₂ در حضور نور UV (لامپ ۶ وات با حداکثر طول موج ۳۶۵ نانومتر و تابش متوسط ۷۱/۷ وات بر متر مربع) علاوه بر متان به‌عنوان محصول اصلی، CO و متانول به‌عنوان محصولات جانبی تولید می‌شود [۵۳]. متان و مونواکسیدکربن محصولات حاصل از تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ در حضور Pd-Au/TiO₂-WO₃ هستند. نرخ تبدیل CO₂ به متان و مونواکسیدکربن به ترتیب برابر است با ۳۹/۱ و ۲۱۱/۳ میکرومول بر ساعت به ازای هر گرم از کاتالیست [۵۴]. فوتوکاتالیست Ni(OH)₂/H₂Ti₆O₁₃ در واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂، ۱۸۰۱ میکرومول در ساعت مونواکسیدکربن به ازای هر گرم از کاتالیست تولید می‌کند [۵۷]. استفاده از فوتوکاتالیست Au/TiO₂/N-graphene

هتروجانکشن سطحی در سطوح (۱۰۱) و (۰۰۱) فوتوکاتالیست TiO₂ را نشان داده است [۴۰].



شکل ۴. سازوکار عملکرد هتروجانکشن سطحی [۴۰].

Figure 4. Mechanism of surface heterojunction [40].

حداکثر اکسایش-احیای فوتوکاتالیستی در هتروجانکشن از نوع طرح z انجام می‌شود. سازوکار مهاجرت الکترون-حفره در فوتوکاتالیست با ساختار هتروجانکشن از نوع طرح z از فوتوکاتالیست‌هایی با ساختارهای هتروجانکشن دیگر متفاوت است. در ساختار هتروجانکشن از نوع طرح z الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب روی نیمه‌رسانا با ظرفیت احیای بالاتر و نیمه‌رسانا با ظرفیت اکسایش بالاتر تجمع می‌یابند. بنابراین توانایی اکسایش-احیای فوتوکاتالیست حداکثر می‌شود. در این ساختار نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین الکترون‌ها روی باند هدایت نیمه‌رسانای دوم و حفره‌های روی باند ظرفیت نیمه‌رسانای اول سبب تسهیل مهاجرت الکترون‌های ایجادشده از نیمه‌رسانای دوم به نیمه‌رسانای اول می‌شود. در مقابل، نیروی الکتروستاتیک بین الکترون‌های ایجادشده نیمه‌رسانای اول و نیمه‌رسانای دوم از مهاجرت الکترون‌ها از نیمه‌رسانای اول به نیمه‌رسانای دوم ممانعت به‌عمل می‌آورد [۳۹]. به‌عنوان مثال فوتوکاتالیست ZnFe₂O₄ به صورت یکنواخت روی نانو رشته‌های TiO₂^۱ رشد می‌کند و سطح تماس زیادی بین این دو ترکیب ایجاد می‌شود. این سطح تماس بالا برای مهاجرت سریع الکترون-حفره بین دو ترکیب مفید است. تحت تابش نور، الکترون‌های ایجادشده روی باند هدایت نیمه‌رسانای TiO₂ با حفره‌های ایجادشده روی باند ظرفیت نیمه‌رسانای ZnFe₂O₄ ترکیب می‌شوند. حفره‌های ایجادشده روی TiO₂ و الکترون‌های ایجادشده روی ZnFe₂O₄ به ترتیب برای اکسایش و احیا استفاده می‌شوند [۴۳].

1. Nanobelt

به کار می‌روند اغلب از جنس فولاد ضد زنگ، پیرکس و کوارتز هستند. کوارتز به دلیل خاصیت بی‌مانندش در عبور دادن نور مورد توجه بیشتری است. منبع نور نیز شدت و طول موج فوتون‌ها را تعیین می‌کند. بهینه‌سازی شرایط عملیاتی نظیر فشار، دما و نور می‌تواند بازده و گزینش پذیری را به طور قابل توجهی افزایش دهد. فوتوراکتورهای مورد استفاده در واکنش تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ را می‌توان براساس عواملی مانند فازهای درگیر در فرایند (تک‌فازی یا چندفازی)، نحوه عملکرد (ناپیوسته^۱، نیمه‌پیوسته^۲ و پیوسته^۳)، پیکربندی هندسی (ابعاد و شکل)، ویژگی‌های جریان/اختلاط (اختلاط برگشتی^۴، اختلاط کامل^۵، جریان پلاگ^۶ یا جریان غیر ایده‌آل)، مشخصات منبع نور (توان خروجی، شکل، توزیع طیف، ابعاد، الزامات عملیاتی و نگهداری) و پیکربندی منبع تابش نسبت به فضای راکتور به سه نوع کلی دسته‌بندی کرد [۴۸-۴۶]: دوغابی، بستر ثابت و غشایی. فوتوراکتور دوغابی شامل یک سامانه سه‌فازی است که به موجب آن بستر فوتوکاتالیست به شکل سیال است و از همزن برای افزایش انتقال جرم بین واکنش دهنده‌ها و کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. این نوع از فوتوراکتورها سطح بالاتر برای دریافت نور فراهم می‌کنند، با این حال چنانچه اندازه ذرات کاتالیست کوچک باشد، تمایل به فولینگ^۷ افزایش می‌یابد. هم‌چنین جداسازی فوتوکاتالیست یک هزینه اضافی ایجاد می‌کند. علاوه بر این، چنانچه ذرات فوتوکاتالیست دارای عمق نفوذ کم باشند، فعالیت در فوتوراکتورهای دوغابی پایین خواهد بود [۵۰-۴۶]. در فوتوراکتورهای بستر ثابت، فوتوکاتالیست‌ها بر روی مواد نگهدارنده مانند الیاف، فیبرهای نوری، مونولیت‌ها^۸، دانه‌ها^۹ و صفحات ثابت می‌شوند و سپس برای تماس با نور در داخل فوتوراکتور قرار می‌گیرند. بازده توزیع نور به هندسه منبع نور و فاصله فضایی منبع نور با فوتوکاتالیست‌ها وابسته است. فوتوراکتورهای فیبر نوری، مونولیت و مونولیت با تابش داخلی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و راندمان بالای توزیع نور بسیار طرفدار دارند. راکتورهای مونولیت با تابش داخلی، سطح بالای راکتور مونولیت و توزیع نور خوب فیبرهای نوری

1. Batch
2. Semi-Batch
3. Continuous
4. Back-Mixing
5. Complete Mixing
6. Plug flow
7. Fouling
8. Monolith
9. Bead

در واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ تحت تابش نور مرئی منجر به تولید ۷۴۲/۳۹ میکرومول بر ساعت متان به‌ازای هر گرم از کاتالیست می‌شود [۵۸]. اسید فرمیک با نرخ ۳۳ میکرومول در دقیقه به‌ازای هر گرم از کاتالیست به‌عنوان محصول اصلی واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ در حضور فوتوکاتالیست N-TiO₂/CuO تولید می‌شود. افزودن فوتوکاتالیست CeO₂ به ترکیب مذکور منجر به کاهش فعالیت مکان‌های فعال و در نتیجه کاهش میزان تولید اسید فرمیک می‌شود؛ زیرا CeO₂ توانایی ذاتی در جذب یون‌های OH و CO₃²⁻ دارد [۵۹].

جدول ۲. فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده و محصولات حاصل از واکنش احیای CO₂ در حضور آن‌ها.

Table 2. Modified TiO₂ photocatalysts and products of CO₂ reduction reaction.

Photocatalyt	Main products	Reference
g-C ₃ N ₄ /(Cu/TiO ₂)	CH ₃ OH and HCOOH	[51]
Pt/ TiO ₂	CH ₄ , CH ₃ OH and CO	[53]
Pd-Au/ TiO ₂ -WO ₃	CH ₄ and CO	[54]
Ni(OH) ₂ /H ₂ Ti ₆ O ₁₃	CO	[57]
Au/TiO ₂ /N-graphene	CH ₄	[58]
N-TiO ₂ /CeO ₂ /CuO	HCOOH	[59]

۴. انواع فوتوراکتورهای مورد استفاده در احیای فوتوکاتالیستی CO₂

برای به حداکثر رساندن کارایی واکنش تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂، افزون بر توسعه و اصلاح کاتالیست، می‌توان در کنار درک سنتیک (جنبش‌شناسی) واکنش، بهبود بازده تولید و گزینش پذیری نسبت به محصول مطلوب و کاهش محصولات جانبی، از روی کردهای مهندسی و طراحی راکتور نیز بهره جست. توسعه فوتوراکتورها یک رویکرد مهندسی برای افزایش کارایی تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به مواد شیمیایی با ارزش افزوده است. بدین منظور مشخصه‌های اثرگذار نظیر تبادل حرارت، جنس مواد، منبع نور و شرایط عملیاتی باید به دقت انتخاب شوند. به‌عنوان مثال دمای سامانه با جذب نور افزایش می‌یابد؛ بنابراین استفاده از یک مبدل حرارتی برای کنترل دمای فوتوراکتور ضروری است. موادی که برای ساخت فوتوراکتور

جدول ۳. برتری‌ها و کاستی‌های انواع فوتوراکتورها.

Table 3. Advantages and disadvantages of different types of photoreactors.

Photoreactor	Advantages	Disadvantages
Slurry	Low mass transfer resistance, high heat transfer rate, suitable for both continuous or semi-continuous operation, and allowing continuous regeneration of the catalysts	High cost for photocatalyst separation, poor light penetration into the catalyst due to the presence of bubbles
Fixed-bed	Simple design, high contact between reactants and catalyst, low pressure drop, effective at high temperature and pressure	Poor heat control, difficult to replace the catalyst after deactivation
Membrane	Controlled reactions, back reaction inhibition	Limited mass transfer, long distance for charge transfer, membrane fouling, water leakage from liquid chamber to gas chamber

را با هم ترکیب می‌کند. فوتوراکتورهای غشایی از دو محفظه/برج تشکیل شده‌اند که با یک غشا از هم جدا شده‌اند. بنابراین واکنش‌ها به روشی کاملاً کنترل شده رخ داده و واکنش‌های برگشت مهار می‌شوند. با این حال، راندمان فوتوراکتورهای غشایی به دلیل عواملی چون انتقال جرم محدود واکنش‌دهنده‌ها، فاصله زیاد برای انتقال بار و فولینگ غشا بسیار پایین است [۴۹]. از برتری‌های این روش این است که چون فضا گاز و مایع جدا از هم است، در نتیجه دی‌اکسیدکربن یکراست به سطح فوتوکاتالیست منتقل می‌شود؛ بنابراین مسئله انتقال توده دی‌اکسیدکربن به‌طور کامل برطرف می‌شود. برتری‌ها و کاستی‌های سه دسته اصلی فوتوراکتورها در جدول (۳) قابل مشاهده است. فوتوراکتورهای بستر ثابت به دلیل قابلیت استفاده در حالت‌های مختلف عملکرد (جریان پیوسته یا ناپیوسته) ارجح هستند. از آنجایی که در راکتورهای بستر ثابت کاتالیست بر روی پایه‌های ثابت قرار دارد (به‌عنوان مثال، کاتالیست‌ها معمولاً روی فیلترهای الیافی کوارتز یا شیشه پراکنده و تثبیت می‌شوند)، نور بهتر به کاتالیست می‌رسد و در عین حال خوراک گازی فرصت کافی برای تماس و عبور از کاتالیست را می‌یابد. از سوی دیگر تثبیت کاتالیست‌ها از غیرفعال شدن آن‌ها با ساییدگی، جلوگیری به‌عمل می‌آورد. راکتور دوغابی به دلیل نفوذ کم‌نور به سمت کاتالیست، که ناشی از حضور حباب‌هاست، کمترین بازده محصول را دارد و در رده بعد از آن راکتور بستر ثابت قرار دارد [۵۰].

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به محصولات با ارزش افزوده در حضور فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده با تمرکز ویژه بر رفتارهای انتقال بار بحث شده است. تبدیل CO₂ به سوخت و مواد شیمیایی ارزشمند، نه تنها کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای را در پی دارد، بلکه تقاضای فزاینده انرژی را نیز برآورده می‌کند. با این حال، بحث فوق نشان می‌دهد که فناوری‌های موجود هنوز برای کاربردهای صنعتی کافی نیستند و هنوز مسیر طولانی برای رسیدن به ظرفیت‌های کامل فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ در پیش روست. برخی از نتیجه‌گیری‌ها و پیشنهادهای به‌شرح زیر است: مشخص شد که طراحی و توسعه کاتالیست‌ها، سازوکارهای فرایند، شرایط عملیاتی و فوتوراکتورها عوامل اصلی مؤثر بر راندمان تبدیل

CO₂ هستند. این بدان معناست که فرایند تبدیل CO₂ می‌تواند برای تولید یک محصول خاص مهندسی شود. بیشتر مطالعات بر روی توسعه فوتوکاتالیست‌های مناسب تمرکز دارند و در این میان TiO₂ توجه ویژه یافته است؛ زیرا ارزان قیمت، غیر سمی، فراوان، غیر خورنده و از نظر شیمیایی پایدار است. با این حال، TiO₂ با انرژی باندگپ بزرگ (۳/۲ eV) و نرخ بالای بازترکیب جفت الکترون - حفره تولیدشده، فقط تحت تابش فرابنفش فعالیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد و نیازمند اصلاح است که با وجود مطالعات متعدد بر روی توسعه فوتوکاتالیست‌های اصلاح‌شده، هنوز محدودیت‌هایی از نظر فعالیت، کارایی، پایداری، گزینش‌پذیری و کاربرد در مقیاس بزرگ وجود دارد. به‌علاوه بیشتر این فوتوکاتالیست‌ها نمی‌توانند واکنش‌های احیای چندالکترونی را تسهیل کنند؛ بنابراین تحقیقات بیشتر در مورد سازوکار، روش‌های

- 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA, p. 336, (2015).
- [6] Simakov, D. S. A., "Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide, Springer Briefs in Energy, The registered company address is: Gewerbestrasse 11, 6330 Cham, Switzerland, p. 75, (2017).
- [7] Francis, A., Priya, S. S., Kumar, S. H., Sudhakar, K., Tahir, M., "A review on recent developments in solar photoreactors for carbon dioxide conversion to fuels", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 47, p. 101515, (2021).
- [8] Ma, Y., Wang, Z., Xu, X., Wang, J., "Review on porous nanomaterials for adsorption and photocatalytic conversion of CO₂", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 38, pp. 1956–1969, (2017).
- [9] Ohtani, B., "Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 11, pp. 157–178, (2010).
- [10] Etacheri, V., Valentin, C. Di., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. C., "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*, Vol. 25, pp. 1–29, (2015).
- [11] Ameta, R., Ameta, S. C., "Photocatalysis: principles and applications", CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, (2017)
- [12] Tahir, M., Amin N S., "Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 162, pp. 98–109, (2015).
- [13] Ola, O., Maroto-Valer, M. M., "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 24, pp. 16–42, (2015).
- [14] Abdullah, H., Rahman Khan, Md. M., Ong, H. R., Yaakob, Z., "Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: An overview", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 22, pp. 15–32, (2017).
- [15] Assadi, M. H. N., Hanaor, D. A. H., "The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO₂: A theoretical study", *Applied surface science*, Vol. 387, pp. 682–689, (2016).
- [16] Bingham, S., Daoud, W. A., "Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 2041–2050, (2011).
- [17] Low, J., Cheng, B., Yu, J., "Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review", *Applied surface science*, Vol. 392, pp. 658–686, (2017).
- اصلاح (کنترل ریخت‌شناسی، مهندسی ساختار باند و مهندسی هندسی) به‌همراه تجزیه‌وتحلیل اقتصادی مورد نیاز است. هر شیوه اصلاح ممکن است نیاز به تنظیمات بیشتری داشته باشد؛ زیرا دارای برتری‌ها و کاستی‌هایی است. با ترکیب مهندسی ساختار باند (دوب‌کردن، محلول جامد)، مهندسی هندسی (نانوساختار) و مهندسی هتروساختار (کمک کاتالیست، ساختار طرح z، رزونانس پلاسمون سطحی) ممکن است بتوان فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش داد و کمبودها را برطرف کرد. علاوه‌بر این، می‌توان برای درک بهتر فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ از مطالعات محاسباتی با قابلیت ارائه نتایج ارزشمند، مانند پیش‌بینی فرایند رخ داده و محاسبه حالت انرژی بهره جست. به‌طور کلی، واضح است که فناوری‌های موجود هنوز برای مقیاس صنعتی قابل استفاده نیستند؛ بنابراین به درک مداوم و عمیق‌تری از جنبه‌های مهندسی فوتوکاتالیست برای توسعه یک فوتوراکتور کارآمد نیاز است. هم‌چنان تحقیقات بیشتری برای افزایش کارایی ضعیف فعلی فوتوراکتورها و درک بهتر سازوکار فرایند و شناسایی مسیرهای بهینه‌سازی لازم است. پیشنهاد می‌شود که تحقیقات آینده در مورد طراحی فوتوراکتور، بر افزایش سطح مورد تابش به حجم فوتوراکتور و بهبود آرایش هندسی منبع نور نسبت به فضای واکنش متمرکز شود.

مراجع

- [1] Larimi, A. S., Alavi, S. M., "Partial Oxidation of Methane over Ni/CeZrO₂ Mixed Oxide Solid Solution Catalysts," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 3, no. 1, pp. 6-9, (2012).
- [2] Foo, D. C. Y., Tan, R. R., "Process Integration Approaches to planning carbon management networks", First edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, London, p. 173, (2020).
- [3] Choi, M. J., Cho, D. H., "Research activities on the utilization of carbon dioxide in Korea", *Clean - Soil, Air, Water*, Vol. 36, pp. 426–432, (2008).
- [4] Wilcox, J., "Carbon capture", Springer Science, Springer NewYork Dordrecht Heidelberg London, (2012).
- [5] Styring, P., Quadrelli, E. A., Armstrong, K., "Carbon Dioxide Utilisation: closing the carbon cycle", First Edition, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1 GB, UK

- [18] Zhang, Q., Gao, T., Andino, J. M., Li, Y., "Copper and iodine co-modified TiO₂ nanoparticles for improved activity of CO₂ photoreduction with water vapor", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 123–124, pp. 257–264, (2012).
- [19] Srinivas, B., Shubhamangala, B., Lalitha, K., Subrahmanyam, M., "Photocatalytic reduction of CO₂ over Cu-TiO₂/ molecular sieve 5A composite", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 87, pp. 995–1001, (2011).
- [20] Tahir, M., Amin, N. S., "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, Vol. 76, pp. 194–214, (2013).
- [21] Rani, S., Bao, N., Roy, S. C., "Solar Spectrum Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor Into Hydrocarbons Using TiO₂ Nanoparticle Membranes", *Applied Surface Science*, Vol. 289, pp. 203–208, (2014).
- [22] Kumar, S. G., Devi, L. G., "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics", *physical chemistry*, Vol. 115, pp. 13211–13241, (2011).
- [23] Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M., Li, Y., "Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry", *ACS catalysis*, Vol. 2, pp. 1817–1828, (2012).
- [24] Gao, Y., Wang, H., Wu, J., Zhao, R., Lu, Y., Xin, B., "Controlled facile synthesis and photocatalytic activity of ultrafine high crystallinity TiO₂ nanocrystals with tunable anatase/rutile ratios", *Applied surface science*, Vol. 294, pp. 36–41, (2014).
- [25] Wang, S., Lian, J. S., Zheng, W. T., Jiang, Q., "Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique", *Applied surface science*, Vol. 263, pp. 260–265, (2012).
- [26] Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Corma, A., Garcia, H., "Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids", *Energy Environmental science*, Vol. 5, pp. 9217–9233, (2012).
- [27] Kočí, K., Zatloukalová, K., Obalová, L., Křef-Íková, S., Hospodková, A., "Wavelength effect on photocatalytic reduction of CO₂ by Ag/TiO₂ catalyst", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 32, pp. 812–815, (2011).
- [28] Shin, E., Kim, J., Hong, J., "Preparation of K-doped TiO₂ nanostructures by wet corrosion and their sunlight-driven photocatalytic performance", *Applied surface science*, Vol. 379, pp. 33–38, (2016).
- [29] Samsudin, E. M., Abd Hamid, S. B., Juan, J. C., Basirun, W. J., Centi, G., "Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO₂ photocatalysts", *Applied surface science*, Vol. 370, pp. 380–393, (2016).
- [30] Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., Rangarajan, G., "Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review", *Journal of Environmental Management*, Vol. 270, p. 110906, (2020).
- [31] Kuyumcu, O. K., Kibar, E., Dayioğlu, K., Gedik, F., Akin, A. N., Aydinolu, S. O., "A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 311, pp. 176–185, (2015).
- [32] Zhang, Z., Huang, Z., Cheng, X., Wang, Q., Chen, Y., Dong, P., "Product selectivity of visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide using titanium dioxide doped by different nitrogen-sources", *Applied surface science*, Vol. 355, pp. 45–51, (2015).
- [33] Koirala, A. R., Docao, S., Lee, S. B., Yoon, K. B., "Fate of methanol under one-pot artificial photosynthesis condition with metal-loaded TiO₂ as photocatalysts", *Catalysis Today*, Vol. 243, pp. 235–250, (2014).
- [34] Feng, X., Paulose, M., Komarneni, S., Bao, N., "Synthesis and deposition of ultrafine Pt nanoparticles within high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays: Application to the photocatalytic reduction of carbon dioxide", *Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 13429–13433, (2011).
- [35] Sim, L. C., Leong, K. H., Saravanan, P., Ibrahim, S., "Rapid thermal reduced graphene oxide/Pt-TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of CO₂", *Applied surface science*, Vol. 358, pp. 122–129, (2015).
- [36] Meng, X., Ouyang, S., Kako, T., Li, P., Wang, T., "Photocatalytic CO₂ conversion over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalyst", *ChemComm*, Vol. 50, pp. 11517–11519, (2014).
- [37] Liu, L., Zhao, C., Zhao, H., Pitts, D., Li, Y., "Porous Microspheres of MgO-Patched TiO₂ for CO₂ Photoreduction with H₂O Vapor: Temperature-Dependent Activity and Stability", *Chemical Communications*.
- [38] Yu, C., Zhou, W., Yu, J. C., Liu, H., Wei, L., "Design and fabrication of heterojunction photocatalysts for energy conversion and pollutant degradation", *Chinese journal of catalysis*, Vol. 35, pp. 1609–1618, (2014).

- [39] Xi, G., Ouyang, S., Ye, J., "General synthesis of hybrid TiO₂ mesoporous 'french fries' toward improved photocatalytic conversion of CO₂ into hydrocarbon fuel: A case of TiO₂/ZnO", *Chemistry A European journal*, Vol. 17, pp. 9057–9061, (2011).
- [40] Lee, K. Y., Sato, K., Mohamed, A. R., "Facile synthesis of anatase-rutile TiO₂ composites with enhanced CO₂ photoreduction activity and the effect of Pt loading on product selectivity", *Materials Letters*, Vol. 163, pp. 240–243, (2016).
- [41] Zhao, Y., Huang, H., Yang, L., Wang, S., "Fabrication of BiOBr nanosheets@TiO₂ nanobelts p-n junction photocatalysts for enhanced visible-light activity", *Applied surface science*, Vol. 365, pp. 209–217, (2016).
- [42] Hisatomi, T., Kubota, J., Domen, K., "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, pp. 7520–7535, (2014).
- [43] Song, G., Xin, F., Yin, X., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZnFe₂O₄/TiO₂ nanobelts heterostructure in cyclohexanol", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 442, pp. 60–66, (2015).
- [44] Gui, M. M., Chai, S. P., Xu, B. Q., Mohamed, A. R., "Enhanced visible light responsive MWCNT/TiO₂ core-shell nanocomposites as the potential photocatalyst for reduction of CO₂ into methane", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 122, pp. 183–189, (2014).
- [45] Low, J., Yu, J., Ho, W., "Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel", *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 6, pp. 4244–4251, (2015).
- [46] Fan, W., Tahir, K. M. "Recent developments in photothermal reactors with understanding on the role of light/heat for CO₂ hydrogenation to fuels: A review", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 427, p. 131617, (2022).
- [47] Li, K., An, X., Park, K. H Khraisheh, M. Tang, J., "A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors", *Catalysis Today*, Vol. 224, pp. 3–12, (2014).
- [48] Alaba, P. A., Abbas, A., Daud, W. M. W., "Insight into catalytic reduction of CO₂: Catalysts and reactor design", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 140, pp. 1298–1312, (2017).
- [49] Ochedi, F. O., Liu, D., Yu, J. Hussain, A. Liu, Y., "Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 19, pp. 941–967, (2021).
- [50] Cheng, X., Chen, R., Liao, Q., He, X., Li, S., "Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 41, pp. 2457–2465, (2016).
- [51] Adekoya, D. O., Tahir, M., and Amin, N. A. S., "G-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 18, pp. 261–274, (2017).
- [52] Dai, W., Hu, X., Wang, T., Xiong, W., Luo, X., Zou, J., "Hierarchical CeO₂ /Bi₂MoO₆ heterostructured nanocomposites for photoreduction of CO₂ into hydrocarbons under visible light irradiation", *Applied surface science*, Vol. 434, pp. 481–491, (2018).
- [53] Tasbihi, M., Fresno, F., Simon, U., Escudero, C., "On the selectivity of CO₂ photoreduction towards CH₄ using Pt/TiO₂ catalysts supported on mesoporous silica", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 239, pp. 68–76, (2018).
- [54] Zhu, Z., Huang, W. R., Chen, C. Y., Wu, R. J. "Preparation of Pd-Au/TiO₂-WO₃ to enhance photoreduction of CO₂ to CH₄ and CO", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 28, pp. 247–254, (2018).
- [55] Mou, Q., Guo, Z. Chai, Y. Liu, B., Liu, C., "Visible-light assisted production of hydrocarbon fuels from carbon dioxide using Cu₂O@MnCo₂O₄ heterojunction", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 623, p. 126707, (2021).
- [56] Prachumsai, W., Pangtaisong, S., Assabumrungrat, S., Bunruam, P., Saebea, D., "Carbon dioxide reduction to synthetic fuel on zirconia supported copper-based catalysts and gibbs free energy minimization: Methanol and dimethyl ether synthesis", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9, p. 104979, (2021).
- [57] Liao, W., Chen, W., Zhu, S., Liang, S., "Rationally designed ultrathin Ni(OH)₂/titanate nanosheet heterostructure for photocatalytic CO₂ reduction", *Green Chemical Engineering*, pp. 0–9, (2021).
- [58] Kamal, K. M., Narayan, R., Chandran, N., Kovac, J., Bele, M., Likozar, B., "Synergistic enhancement of photocatalytic CO₂ reduction by plasmonic Au nanoparticles on TiO₂ decorated N-graphene heterostructure catalyst for high selectivity methane production", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 307, (2022).
- [59] rodriguez, L. I. I., Lu'evano-Hip'olito, E., Collins-Martínez, H., "Formic acid and hydrogen generation from the photocatalytic reduction of CO₂ on visible light activated N-TiO₂ / CeO₂ / CuO composites", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 11, (2022).
- [60] Foo, D. C. Y., Tan, R. R., "Process integration approaches to planning carbon management networks", First edition, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, LLC, p. 173, (2020).