

A Review on the Conversion of Carbon Dioxide into Solid Carbon Materials

B. Chenarani¹, A. Ghaemi^{2*}, A Hemmati³

¹ Postdoctoral Researcher of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

² Professor of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

³ Associate Professor of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

Abstract

The increasing concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere, as one of the major environmental challenges of this century, has drawn researchers' attention to converting this greenhouse gas into valuable carbon materials. This study reviews and compares various methods for converting CO₂ into carbon allotropes, with an emphasis on their industrial applicability. Six main carbon allotropes – graphene, carbon nanotubes, carbon nanofibers, fullerenes, diamonds, and porous carbons – have been analyzed in terms of yield, production cost, and operating conditions. The results indicate that carbon nanotubes and nanofibers, with yields of 80–100% and production costs of 800–1600 USD per ton, are economically viable and environmentally friendly options. In contrast, producing high-quality multilayer graphene requires high temperatures and expensive catalysts. Fullerenes and diamonds, due to low yields of 0.2–9.6% and the need for extreme conditions, are primarily limited to laboratory-scale applications. Porous carbons also remain challenging due to operational costs and limited catalyst durability. Overall, molten carbonate electrolysis emerges as a promising route for the industrial conversion of CO₂, offering high yield, suitable operating conditions, and compatibility with renewable energy sources.

Keywords: Carbon dioxide conversion; Solid carbon materials; Carbon allotropes; Graphene; Carbon nanotubes; Carbon nanofibers; Molten carbonate electrolysis

مروری بر تبدیل کربن دی اکسید به مواد جامد کربنی

بنت‌الهدی چنارانی^۱، احد قائمی^۲، علیرضا همتی^۳

^۱ پژوهشگر پسا دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ استاد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۳ دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

چکیده

افزایش غلظت گاز کربن دی اکسید در جو به عنوان یکی از چالش‌های زیست‌محیطی قرن حاضر، توجه پژوهشگران را به تبدیل این گاز گلخانه‌ای به مواد کربنی ارزشمند جلب کرده است. هدف این پژوهش، بررسی و مقایسه روش‌های مختلف تبدیل کربن دی اکسید به آلوتروپ‌های کربن با تأکید بر قابلیت صنعتی‌سازی آن‌ها است. شش آلوتروپ اصلی کربن شامل گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف، فولرن‌ها، الماس‌ها و کربن‌های متخلخل، از نظر بازده، هزینه تولید و شرایط عملیاتی تحلیل شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد نانولوله‌ها و نانوالیاف با بازده ۸۰ تا ۱۰۰ درصد و هزینه تولید ۸۰۰ تا ۱۶۰۰ دلار بر تن، گزینه‌ای اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست هستند. در مقابل، تولید گرافن چندلایه با کیفیت بالا مستلزم دمای زیاد و کاتالیست‌های گران‌قیمت است. همچنین فولرن‌ها و الماس‌ها به دلیل بازده پایین ۰٫۲ تا ۹٫۶ درصد و نیاز به شرایط فوق‌بحرانی، عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی کاربرد دارند. کربن‌های متخلخل نیز به دلیل هزینه‌های عملیاتی و دوام محدود کاتالیست هنوز چالش‌برانگیز هستند. در مجموع، فرایند الکترولیز کربنات مذاب به عنوان مسیری امیدبخش برای تبدیل صنعتی کربن دی اکسید با بازده بالا، شرایط عملیاتی مناسب و قابلیت ترکیب با انرژی‌های تجدیدپذیر معرفی می‌شود.

کلمات کلیدی:

تبدیل کربن دی اکسید، مواد جامد کربنی، آلوتروپ‌های کربن، گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی، الکترولیز کربنات مذاب

* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

۱. مقدمه

گازهای گلخانه‌ای به دسته‌ای از گازها گفته می‌شود که توانایی جذب یا بازتاب پرتوهای مادون قرمز بازتاب شده از سطح زمین را دارند و همین ویژگی موجب افزایش دمای کره زمین می‌شود. از آغاز عصر صنعتی، انتشار این گازها روندی فزاینده داشته و پیامدهای نگران‌کننده‌ای همچون گسترش بیابان‌ها، ذوب یخچال‌های طبیعی و بالا آمدن سطح دریاها را به همراه آورده است [۱,۲]. برای مهار این تغییرات اقلیمی، از زمان توافق پاریس در سال ۲۰۱۵ مجموعه‌ای از مقررات و سیاست‌ها برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای تدوین و اجرا شده است. در این میان، کربن دی‌اکسید (CO₂)^۱ به دلیل سهم بیش از ۸۰ درصدی در کل انتشار، اصلی‌ترین کانون توجه پژوهش‌ها و سیاست‌های بین‌المللی بوده است [۳,۴]. در این زمینه، پژوهش‌های گسترده‌ای با هدف کاهش انتشار CO₂ یا ذخیره آن در قالب فناوری جذب و ذخیره سازی کربن (CCS)^۲ انجام شده است. دسته نخست این مطالعات بر کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی، به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین منابع تولید CO₂، و توسعه منابع انرژی جایگزین تمرکز دارد. در همین راستا، انرژی‌های تجدیدپذیر به‌عنوان گزینه‌های تولید انرژی و باتری‌های ثانویه به‌عنوان سامانه‌های ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. دسته دوم، بر ذخیره‌سازی مستقیم CO₂ تمرکز می‌کند؛ به این صورت که گازهای منتشر شده پس از جذب، در سازندهای زمین‌شناسی لایه‌ای دفع یا ذخیره می‌شوند. با این حال، چالش‌هایی مانند ظرفیت محدود ذخیره‌سازی و خطر نشت، پایداری این روش را زیر سؤال برده‌اند [۵]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، رویکردی نوین با عنوان جذب و استفاده از کربن (CCU)^۳ مطرح شده است که به جای ذخیره، CO₂ جذب شده را به مواد باارزش تبدیل می‌کند. فناوری CCU به مجموعه‌ای از رویکردها گفته می‌شود که در آن CO₂ جذب شده به جای ذخیره‌سازی، به مواد ارزشمند و قابل استفاده تبدیل می‌شود [۶]. اگرچه این فناوری هنوز به اندازه CCS توسعه یافته نیست، اما به دلیل ظرفیت بالای آن برای ایجاد ارزش اقتصادی و زیست‌محیطی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. برای درک بهتر اهمیت این موضوع کافی است بدانیم که غلظت متوسط CO₂ در جو حدود ۴۰۰ ppm است که در مقیاس جهانی معادل تقریبی ۳×۱۰^{۱۲} تن برآورد می‌شود، منبع کربن عظیمی که از نظر حجم حتی بیشتر از ذخایر نفتی زیرزمینی است [۷].

در میان مسیرهای CCU، تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی به دلیل توانایی آن در تثبیت دائمی کربن و تولید مواد پیشرفته با ارزش بالا، با استقبال روزافزون جامعه علمی و صنعتی روبه‌رو شده است. این فرآیند، برخلاف مسیرهایی که CO₂ را به سوخت‌های کوتاه‌عمر مایع یا گازی تبدیل می‌کنند، موجب تولید مواد بادوامی مانند

¹ Carbon dioxide

² Carbon capture and storage

³ Carbon capture and utilization

گرافن^۱، نانولوله های کربنی (CNTs)^۲، نانوالیاف کربنی (CNFs)^۳، فولرن ها^۴، کربن متخلخل^۵ و حتی الماس می شود [۸-۱۲]. این مواد به دلیل ویژگی هایی مانند چگالی پایین، استحکام مکانیکی بالا، پایداری حرارتی، سطح ویژه بزرگ و عملکرد برتر الکتریکی و کاتالیزوری، در حوزه هایی از قبیل ابرخازن ها^۶، باتری های لیتیوم-یون^۷، حسگرها، الکترونیک، فوتودیتکتورها^۸، سلول های خورشیدی، فناوری های جذب و کاتالیز، کاربرد گسترده ای یافته اند [۱۳]. افزایش تقاضای جهانی برای این مواد و هزینه های بالای تولید (بیش از ۱۰۰ هزار دلار به ازای هر تن نانولوله و ۶۰ تا ۲۰۰ هزار دلار به ازای هر تن گرافن) انگیزه ای قوی برای توسعه روش های کارآمد تبدیل CO₂ به محصولات کربنی فراهم کرده است [۱۴]. در این راستا، روش های اصلی تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی شامل استفاده از یخ خشک^۹، CO₂ فوق بحرانی^{۱۰}، الکترولیز در نمک های مذاب^{۱۱}، کاهش حرارتی با فلزات^{۱۲}، عوامل کاهنده معدنی و MXenes^{۱۳} و مواد هیبریدی^{۱۴} توسعه یافته اند [۱۵]. این فناوری ها نقشی کلیدی در تعیین ویژگی های ساختاری، بازده انرژی، مقیاس پذیری صنعتی و سازگاری زیست محیطی محصولات نهایی ایفا کرده و در پیشبرد راهکارهای پایدار CCU جایگاه اساسی دارند. با وجود پیشرفت های متعدد در فناوری های CCU، چالش های مهمی همچنان وجود دارد. از جمله این چالش ها می توان به بازده محدود بسیاری از روش ها، نیاز به شرایط دمایی و فشاری شدید، مصرف انرژی بالا، هزینه های تولید زیاد و محدودیت در مقیاس پذیری صنعتی اشاره کرد. همچنین، پایداری و طول عمر کاتالیست ها، کنترل مورفولوژی محصولات کربنی و تطبیق روش ها با منابع انرژی تجدیدپذیر^{۱۴}، از دیگر مسائل فنی قابل توجه هستند. این محدودیت ها نشان می دهد که پژوهش های جامع و مقیاسه ای برای توسعه روش های پایدار، اقتصادی و مقیاس پذیر جذب و استفاده از کربن، ضرورت دارد. **جدول (۱)** خلاصه ای از روش های اصلی را از نظر شرایط واکنش، مزایا، محدودیت ها و جنبه های اقتصادی نشان می دهد.

¹ Graphene

² Carbon nanotubes

³ Carbon nanofibers

⁴ Fullerenes

⁵ Porous carbon

⁶ Supercapacitors

⁷ Lithium-ion batteries

⁸ Photodetectors

⁹ Dry ice

¹⁰ Supercritical CO₂

¹¹ Molten carbonate electrolysis

¹² Metal-assisted thermal reduction

¹³ Hybrid

¹⁴ Renewable energy

جدول ۱. مقایسه روش‌های تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی

Table 1. Comparison of methods for converting CO₂ into solid carbon materials

Method	Reaction Conditions	Advantages	Limitations	Scalability / Economic Feasibility
Use of Dry Ice	Low temperature	High product purity, precise control over structure	Requires special cooling equipment, low reaction yield	Limited scale, moderate operating cost
Supercritical CO ₂	High pressure and temperature	Green solvent, high reactivity	High energy consumption, specialized equipment	Limited scale, high cost
Electrolysis in Molten Salts	High temperature, high current density	High efficiency, compatible with renewable energy	High electricity consumption, complex equipment	Industrially viable, high product value
Thermal Reduction with Metals	Moderate to high temperature	Milder conditions, continuous operation	Morphology control challenges, material cost	Semi-industrial, more economical than traditional methods
Mineral Reducing Agents	Moderate to high temperature	Morphology control, doping capability	Material cost, need for additives	Medium scale, economically feasible for industry
MXenes and Hybrid Materials	High temperature	Innovative structures, high conductivity and electrochemical properties	High synthesis cost, complex composition	Laboratory scale, industrial potential under study

بنابراین، این مقاله مروری به بررسی جامع فناوری‌های مختلف تبدیل CO₂، از روش‌های سنتی تا سامانه‌های نوین، می‌پردازد. در این راستا، مکانیزم انجام هر روش به صورت دقیق توضیح داده شده و مزایا و چالش‌های آن مورد بحث قرار گرفته است. همچنین، پیشرفت‌های اخیر در زمینه تبدیل CO₂ به شش نوع اصلی از مواد جامد کربنی، شامل الماس، گرافن، فولرن، نانولوله‌ها، نانوالیاف کربنی و کربن متخلخل، تحلیل شده است.

۲. فناوری‌ها و روش‌های تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی

۲-۱ سنتز مواد کربنی از یخ خشک

یخ خشک، که شکل جامد CO₂ است، در دمای ۱۹۴،۶۵ کلوین (۷۸،۵- درجه سانتی‌گراد) و تحت فشار اتمسفری تصعید می‌شود و معمولاً از طریق فرآیندهای فشرده‌سازی و انبساط تولید می‌گردد. به دلیل خلوص بالا، سهولت در جابجایی و در دسترس بودن گسترده، یخ خشک به‌عنوان منبع کربن پایدار برای سنتز مواد کربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. یکی از روش‌های مؤثر برای تبدیل CO₂ به مواد کربنی، استفاده از کاهش شیمیایی با فلزات واکنش‌پذیر مانند منیزیم (Mg) و کلسیم (Ca) است. در این فرآیند، نوارهای Mg در میان لایه‌های یخ خشک قرار داده شده و با احتراق، واکنش ردوکس^۱ زیر انجام می‌شود که منجر به تولید MgO و کربن عنصری می‌گردد [۱۶]:



محصول کربنی حاصل با HCl شست‌وشو داده می‌شود تا باقی‌مانده‌های Mg و MgO حذف شود، و در نتیجه یک چارچوب متخلخل کربنی با بازده ۹۲ درصد به دست می‌آید.

علاوه بر Mg، استفاده از Ca و لیتیم (Li) به‌عنوان عوامل کاهنده نیز گزارش شده است که منجر به تولید ساختارهای شبه‌گرافنی^۲ با کیفیت و چگالی نقص متفاوت می‌شود [۱۷، ۱۸].

همچنین، ترکیب Mg با کاتالیست‌هایی مانند روی (Zn) یا نیکل (Ni) موجب افزایش بازده گرافن می‌شود و مقادیر ۳۰،۵۶ درصد و ۸۴،۴۳ درصد به ترتیب گزارش شده است [۱۹]. اگرچه بازده بالاتر است، این روش‌ها نیاز به بهینه‌سازی نسبت فلزات، کنترل سینتیک واکنش و مدیریت حرارتی دارند تا از واکنش‌های غیرقابل کنترل جلوگیری شود.

روش کاهش سیلیکوترمی^۳ با استفاده از ترکیب Ni/Si نیز مسیر دیگری برای تولید مواد کربنی-سیلیکونی گرافیتی^۴ ارائه می‌دهد که می‌تواند عملکرد ترکیبات کامپوزیتی را بهبود بخشد، اما این مسیر نیاز به دمای بالاتر تقریباً ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدیریت کاتالیست تخصصی دارد و بنابراین ممکن است مقیاس‌پذیری آن محدود شود [۲۰].

۲-۲ تبدیل CO₂ در شرایط فوق بحرانی

CO₂ فوق بحرانی (در دمای ۳۱،۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷،۴ مگاپاسکال) به دلیل سمیت پایین و اثرات زیست‌محیطی ناچیز، به‌عنوان یک حلال سبز^۵ در طیف وسیعی از فرآیندهای استخراج مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سیال، به‌واسطه دمای عملکرد نسبتاً پایین و پایداری شیمیایی مطلوب، امکان استخراج ملایم ترکیبات حساس را بدون ایجاد تخریب شیمیایی قابل‌ملاحظه فراهم می‌سازد. علاوه بر این، CO₂ در شرایط فوق بحرانی از واکنش‌پذیری شیمیایی بالاتری نسبت به فاز گازی یا جامد برخوردار است، که این ویژگی آن را به

¹ redox reaction

² graphene-like

³ Silicothermic reduction

⁴ Graphitic carbon-silicon materials

⁵ Green solvent

گزینه‌ای مناسب برای سنتز مواد کربنی تبدیل کرده است. در این راستا، روش‌های متنوعی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در یکی از روش‌های اولیه، از Mg به‌عنوان عامل کاهنده استفاده شده است. در این فرآیند، Mg درون یک راکتور پرفشار در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰ کیلو بار قرار گرفت و طی چند ساعت، ابتدا با گاز CO₂ و سپس با گاز CO واکنش داد. این واکنش‌ها به ترتیب منجر به تشکیل MgO و کربن گرافیتی^۱ شدند. معادلات واکنش به‌صورت زیر هستند:



این روش امکان تولید کربن گرافیتی با ساختار منظم را فراهم می‌کند. بازده کربن در چنین سیستم‌هایی به پیکربندی راکتور و محیط کاتالیزوری بستگی دارد. به عنوان مثال، استفاده از فولاد ضد زنگ^۲ به عنوان کاتالیزور، ۴/۲۳ درصد وزنی کربن تولید می‌کند [۲۱].

در شرایط مشابه، استفاده از سدیم (Na) به‌عنوان عامل کاهنده در ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۸۰۰ اتمسفر و زمان ۱۲ ساعت بازدهی حدود ۴,۴۲ درصد وزنی کربن ایجاد می‌کند [۱۱]. بررسی‌های انجام‌شده با پتاسیم (K) و Li در دمای ۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۸۲۰ اتمسفر نشان داده‌اند که فلزات قلیایی^۳ با نقطه ذوب پایین‌تر، به‌ویژه K، تشکیل فازهای کریستالی گرافیت و الماس را تسهیل می‌کنند. بازده این واکنش‌ها به ترتیب برای K و Li برابر با ۰,۱۹ و ۰,۰۱ درصد وزنی گزارش شده است [۲۲].

مطالعات دیگر نشان داده‌اند که کاهش CO₂ توسط فلزات قلیایی (Li و K، Na) در بازه‌ی دمایی ۴۸۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۸۵۰ اتمسفر از طریق واکنش با قطرات مذاب فلزات انجام می‌شود که منجر به تشکیل کربن‌های متخلخل با کاربرد بالقوه در ذخیره‌سازی انرژی می‌گردد. عملیات آنیل^۴ پس از سنتز نیز موجب افزایش نظم گرافیتی در ساختار محصول می‌شود [۲۳].

در روش دیگری، از تخلیه‌ی پلاسمای^۵ در CO₂ فوق بحرانی برای ایجاد میکروتخلیه‌های^۶ موضعی استفاده شده است. اعمال جریان متناوب بین الکترودهای غوطه‌ور در سیال موجب تشکیل نانولوله‌ها و نانو شاخ‌های کربنی^۷ شده است، به‌ویژه زمانی که سیستم در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی CO₂ عمل می‌کند [۲۴].

علاوه بر این، واکنش Li با CO₂ در دمای ۵۰۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد منجر به تشکیل ترکیب Li₂CO₃ و ایجاد شبکه‌ی سه‌بعدی گرافن با مورفولوژی گل‌کلمی^۸ می‌گردد. حضور Li₂CO₃ در حین واکنش سبب جدایش لایه‌های گرافنی و جلوگیری از تجمع آن‌ها می‌شود، ویژگی‌ای که برای کاربردهای الکتروشیمیایی بسیار مطلوب است [۲۵].

¹ Graphitic carbon

² Stainless steel

³ Alkali metals

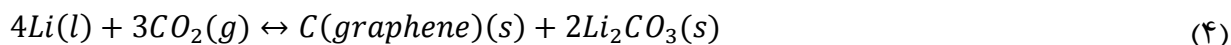
⁴ Post-synthesis annealing

⁵ Plasma discharge

⁶ Micro-discharges

⁷ Carbon nano-horns

⁸ Cauliflower-like morphology



روش نوآورانهای دیگری مبتنی بر شوک حرارتی القاشده^۱ نیز گزارش شده است، که در آن مخلوط CaH₂ و CO₂ تحت شرایط ۱۹۸۵ درجه کلوین و ۷,۹۲ گیگاپاسکال قرار گرفته و منجر به تشکیل فوری گرافن چندلایه با بازده ۴۰ درصد وزنی می‌گردد. افزودن پیش‌ماده‌های نیتروژنی^۲ به سیستم نیز تولید گرافن دوپ شده با نیتروژن^۳ را ممکن می‌سازد [۲۶].

۲-۳ کاهش الکتروکاتالیزی CO₂ با استفاده از مجموعه‌های الکترودی

تبدیل الکتروشیمیایی CO₂ با استفاده از الکترولیت‌های نمک مذاب، که با عنوان فرآیند جذب و تبدیل الکتروشیمیایی CO₂ در نمک مذاب (MSCC-ET)^۴ شناخته می‌شود، یک جایگزین نوآورانه برای روش‌های سنتی پردازش CO₂، مانند تبدیل از یخ خشک یا CO₂ فوق بحرانی، ارائه می‌دهد [۲۷]. در این روش، CO₂ جذب شده و از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی در نمک‌های کربنات مذاب، به محصولات ارزشمند کربنی تبدیل می‌شود. در این روش، از نمک‌های کربناتی قلیایی مانند Li، Na و K استفاده می‌شود که به دلیل رسانایی یونی بالا و ظرفیت گرمایی زیاد، امکان انجام واکنش در دماهای بالا و شرایط پایدار را فراهم می‌کنند [۲۸]. در این فرایند، CO₂ ابتدا در نمک مذاب حل می‌شود و سپس در حضور جریان الکتریکی، بر سطح الکترودها کاهش می‌یابد و به کربن جامد تبدیل می‌شود. بسته به شرایط، واکنش‌ها می‌توانند به صورت تک‌مرحله‌ای یا دومرحله‌ای رخ دهند. واکنش‌های کلیدی در محیط نمک مذاب عبارت‌اند از:

۱- تعادل تجزیه کربنات



۲- جذب CO₂



۳- کاهش تک‌مرحله‌ای کربنات به کربن جامد



۴- کاهش دومرحله‌ای



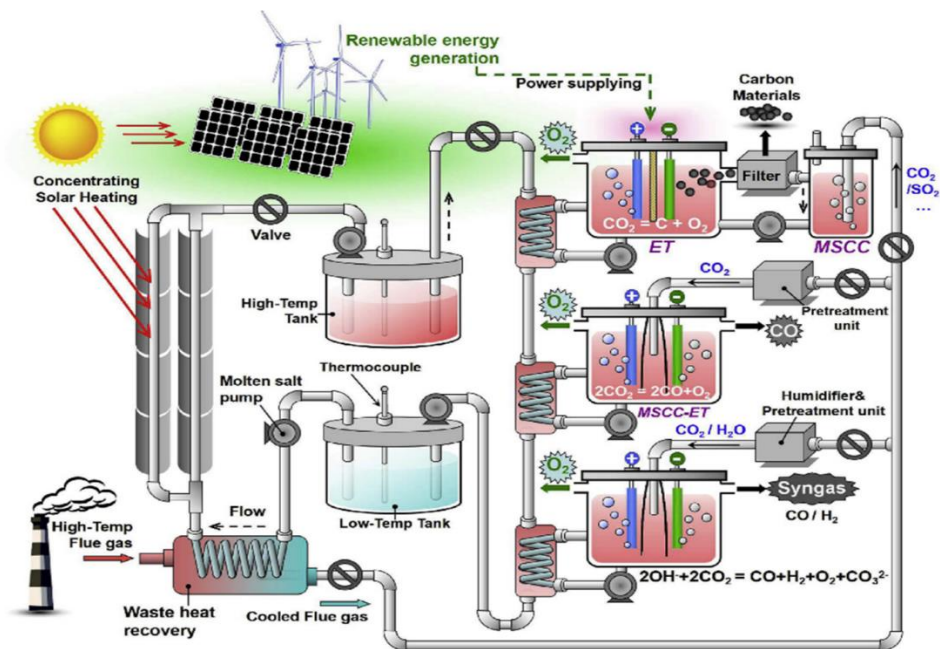
علاوه بر این، ادغام انرژی خورشیدی با این فرایند، همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شده است، به بهبود راندمان حرارتی واکنش‌های گرماگیر و کاهش مصرف انرژی الکتریکی کمک کرده است [۲۹, ۳۰].

¹ Harnessed shockwave-induced thermal

² Nitrogen precursors

³ Nitrogen-doped graphene

⁴ Molten salt CO₂ capture and electrochemical transformation



شکل ۱. شماتیکی از جذب و تبدیل CO₂ در نمک مذاب و نقش منابع گرمایی خارجی در تبادل حرارت [۲۹].
 Figure 1. A schematic of CO₂ capture and conversion in molten salt and the role of external heat sources in heat exchange [29].

محصولات کربنی حاصل از این فرایند، بسته به نوع نمک، دما، و شرایط جریان، دارای ریخت‌شناسی‌های^۱ متنوعی هستند (مانند کربن آمورف^۲، گرافیتی، نانو ساختارها) که در ساخت الکترودهای ابرخازن‌ها، باتری‌های لیتیومی و سدیمی کاربرد وسیعی دارند [۳۲، ۳۱]. نوع نمک، ترکیب آن، دما و چگالی جریان الکتریکی بر مورفولوژی و کریستالیت‌ها کربن تولیدی تأثیر مستقیم دارند. سیستم‌های غنی از لیتیوم رشد نانولوله‌ها و ساختارهای شبه‌گرافیتی را تسهیل می‌کنند، در حالی که سیستم‌های Na-K اغلب منجر به تولید کربن آمورف یا کروی می‌شوند. دماهای بالاتر از ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی جریان بالاتر از ۲۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع موجب افزایش نظم گرافیتی^۳ و تشکیل ساختارهای پیشرفته می‌شوند [۳۳، ۲۹].

نمونه‌های عملی شامل سیستم NaCl-CaCl₂-CaO-GeO₂ با دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی جریان^۴ ۲۰۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع که با الکترودهای Cu، Ni یا Fe بر روی گرافیت کار کرده و منجر به تولید Ge@CNT شد [۳۱]، سیستم CaCl₂-NaCl-CaO-SnO₂ در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲/۴ ولت که Sn@CNT با بازده ۸۵/۱ در صد تولید کرد [۳۳]، و سیستم Li₂CO₃-Li₂O حاوی ۰/۱ در صد وزنی Fe₂O₃ در

¹ Morphology
² Amorphous carbon
³ Graphitic ordering
⁴ Current density

دمای ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی جریان ۸۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع که نانولوله‌های کربنی چندجداره^۱ با ۴۱ لایه و بازده ۹۷ درصد تولید کرد می‌باشند [۳۴].

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که ارزیابی چرخه‌حیات^۲ فرآیندهای الکترولیز نمک مذاب با استفاده از فلزات فعال مانند Li, Na, Mg و Ca، همراه با CO₂ حاصل از منابع صنعتی، می‌تواند مزایای زیست‌محیطی قابل توجهی ارائه دهد. به‌عنوان نمونه، سیستم‌های مبتنی بر Na که CO₂ را به Na₂CO₃ تبدیل می‌کنند، می‌توانند در شرایط معمولی تا ۲۸ درصد و در شرایط بهینه تا ۷۴ درصد از انتشار CO₂ را نسبت به تولید سنتی کاهش دهند، معادل کاهش ۴۳۵ کیلوگرم CO₂-معادل به ازای هر ۱ مگاوات-ساعت برق [۳۵]. این نتایج نشان می‌دهد که انتخاب مناسب فلز کاهنده و استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر، می‌تواند مسیرهای امیدوارکننده تبدیل CO₂ به محصولات کربنی را از نظر زیست‌محیطی توجیه‌پذیر کند.

از دیدگاه مهندسی، مقیاس‌پذیری فرآیند الکترولیز نمک مذاب با چالش‌هایی چون خوردگی الکترودها و محفظه راکتور در دمای بالا، تبخیر نمک و ناپایداری ترکیب الکترولیت همراه است. در سال‌های اخیر، استفاده از آلیاژهای مقاوم به خوردگی مانند نیکل-کروم، طراحی سلول‌های الکترولیتی^۳ با کنترل حرارتی بهینه، و سیستم‌های بازیافت نمک^۴ به‌عنوان راهکارهای مؤثر برای افزایش دوام و بازده این فرآیند بررسی شده‌اند. همچنین، بهره‌گیری از انرژی خورشیدی و گرمای ااتلافی صنعتی می‌تواند به بهبود کارایی انرژی و کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند [۳۰، ۲۹].

۲-۴ تبدیل کنترل شده تحت شرایط واکنش ملایم

۲-۴-۱ فرآیند کاهش حرارتی به کمک فلز

روش کاهش حرارتی به کمک فلز یکی از روش‌های نوین و مؤثر برای تبدیل CO₂ به مواد کربنی است که در آن فلزات واکنش‌پذیر^۵ مانند Mg با CO₂ در دماهای بالا واکنش داده و باعث شکستن پیوندهای CO₂ و تشکیل ساختارهای متنوع کربنی می‌شوند. این روش به دلیل سادگی و قابلیت مقیاس‌پذیری، جایگزینی مناسب برای روش‌هایی مانند هیدروژناسیون و فتوکاتالیز است.

در میان فلزات کاهش‌دهنده، Mg بیشترین کاربرد را دارد، زیرا از توان احیایی بالایی برخوردار است. واکنش Mg با CO₂ در دماهای مختلف منجر به تشکیل ساختارهای متفاوتی از کربن می‌شود؛ به‌عنوان نمونه، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گرافن مزومتخلخل^۶، در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نانولوله‌های کربنی، و در ۱۰۰۰ درجه

¹ Multi-walled carbon nanotubes

² Life cycle assessment

³ Electrolytic cells

⁴ Molten salt recycling systems

⁵ Reactive metals

⁶ Mesoporous graphene

سانتی‌گراد نانوجعبه‌های توخالی کربنی^۱ حاصل می‌شوند [۳۶]. همچنین، نانوکربن متخلخل در بازه‌ی دمایی ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با بازده ۷۳/۱ درصد وزنی و زمان واکنش ۱۵-۶۰ دقیقه سنتز شده است که نشان می‌دهد دما و زمان، نقش مهمی در شکل‌گیری چارچوب‌های کربنی دارند [۳۷]. علاوه‌براین، با واکنش CO₂ (به‌صورت یخ خشک) و Mg در حضور HCl در ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، ساختارهای چندلایه‌ی گرافنی تولید شده‌اند که نشان‌دهنده‌ی تأثیر افزودنی‌های شیمیایی بر کنترل ساختار نهایی کربن است [۳۸].

روش‌های ساده‌تری مانند تکنیک سوختن و سرمایش سریع^۲ نیز با استفاده از روبان‌های Mg^۳ در حضور CO₂ گزارش شده‌اند که موجب تولید مواد کربنی می‌شوند [۳۹]. با افزودن محلول KMnO₄ در این فرآیند، کامپوزیت‌های نانوگرافن-اکسید منگنز نیز سنتز شده‌اند که در آن Mg به‌عنوان کاتالیزور فلزی عمل کرده و صفحات نانوغرافنی با بازده حدود ۴ درصد وزنی ایجاد کرده است [۴۰].

برای بهبود کنترل مورفولوژی و تخلخل، روش‌های افزودنی‌محور یا قالب‌دار^۴ توسعه یافته‌اند. برای مثال، با استفاده از قالب فوم نیکل^۵ در فرآیند کاهش منیزیترومیک^۶، نانولوله‌های کربنی سه‌بعدی به صورت فوم تهیه می‌شوند. پس از واکنش، قالب نیکل با اسید حذف شده و ساختار متخلخل نانولوله‌ای باقی می‌ماند [۴۱]. این روش‌ها نشان‌دهنده پتانسیل بالای کاهش حرارتی به کمک فلز برای سنتز مواد کربنی با مورفولوژی و ویژگی‌های قابل تنظیم است.

با وجود مزایای قابل توجه روش کاهش حرارتی به کمک فلز، باید به ملاحظات انرژی و زیست‌محیطی این فرآیند نیز توجه شود. تولید فلزات واکنش‌پذیر مانند Mg، Na و Li معمولاً بسیار انرژی‌بر است و در صورت استفاده از منابع انرژی فسیلی، ممکن است انتشار خالص CO₂ فرآیند را کاهش ندهد. به همین دلیل، ارزیابی چرخه حیات و تحلیل تکنو-اقتصادی^۷ برای این مسیرها ضروری است تا تراز انرژی و اثر واقعی بر کربن خالص مشخص شود. استفاده از برق تجدیدپذیر در فرایندهای استخراج و احیای فلزات، بازیافت کربنات‌های فلزی حاصل، و طراحی چرخه‌های بسته می‌تواند تأثیر زیست‌محیطی این روش را به‌طور چشمگیری کاهش دهد.

۲-۴-۲ تبدیل CO₂ از طریق عوامل کاهنده معدنی

تبدیل CO₂ با استفاده از عوامل کاهنده معدنی مانند بوروهیدرید سدیم^۸ (NaBH₄) و آمونیا بوران^۹ (NH₃BH₃) یکی از روش‌های نوین و کارآمد برای کاهش CO₂ در شرایط نسبتاً ملایم است. برخلاف مسیرهای متالورژیکی یا

¹ Carbon hollow nanoboxes

² Burn-quench

³ Magnesium ribbons

⁴ Template-assisted

⁵ Nickel foam template

⁶ magnesiothermic

⁷ Techno-economic analysis

⁸ Sodium borohydride

⁹ Ammonia borane

الکتروشیمیایی که نیاز به دماهای بالا دارند، این ترکیبات با بهره‌گیری از پیوندهای قوی B-H و N-H قادرند CO₂ را به‌طور مؤثر کاهش داده و هم‌زمان به‌عنوان منابع دوپینگ برای بور و نیتروژن عمل کنند. به‌عنوان نمونه، کربن متخلخل سلسله‌مراتبی^۱ از طریق کاهش CO₂ با NaBH₄ در دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد که بازده کربنی معادل ۳۰ درصد وزنی داشت. این ماده به‌عنوان کاتد در باتری‌های لیتیوم-سولفور استفاده شد و عملکرد پایداری از خود نشان داد. همچنین، از طریق فرآیند الکتروریسی اصلاح شده و تیمار با CO₂، لایه‌ی کربنی دوپ شده با نیتروژن تولید شد که موجب افزایش تخلخل و محتوای نیتروژن گردید. سلول مونتاژ شده با این ماده پس از ۵۰۰ چرخه در نرخ جریان ۰/۵ سی ظرفیت ۷۰۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و در نرخ بالاتر ۷ سی مقدار ۶۹۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را حفظ کرد که نشان‌دهنده‌ی پایداری و کارایی بالای آن است [۴۲]. در مطالعه‌ی دیگر، کربن متخلخل دوپ‌شده با بور^۲ (B-PC) از طریق تیمار حرارتی^۳ یک‌مرحله‌ای NaBH₄ در اتمسفر CO₂ و در دماهای کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار محیط سنتز شد [۴۳]. به‌طور مشابه، کربن متخلخل دوپ‌شده هم‌زمان با بور و نیتروژن^۴ (BNC) با ترکیب کاهش CO₂ توسط NaBH₄ و دوپینگ نیتروژن به‌وسیله‌ی اوره حاصل شد. در این روش، ابتدا CO₂ در فشار ۱ اتمسفر در حضور NaBH₄ کاهش یافت و چارچوب بور-کربنی ایجاد شد، سپس با تیمار حرارتی در ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در حضور اوره، گروه‌های نیتروژنی وارد ساختار شدند [۴۴]. همچنین، در مطالعه‌ی دیگر، کربن متخلخل سلسله‌مراتبی با استفاده از NaBH₄ و CaCO₃ به‌عنوان قالب نانویی^۵ در یک فرآیند تک‌مرحله‌ای سنتز شد. CaCO₃ باعث ایجاد منافذ مزو و میکرو در ساختار کربنی شد و محصول نهایی دارای مساحت سطح ویژه بالا حدود ۱۲۶۲ مترمربع بر گرم و حجم منافذ زیاد ۳/۳۵ سانتی‌متر مربع بر گرم بود که برای کاربرد در ابرخازن‌ها مناسب بود. نمونه بهینه شده این فرآیند ظرفیت الکتروشیمیایی بسیار خوبی (ظرفیت ویژه‌ی ۲۷۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم و ۱۷۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۲۰ آمپر بر گرم) را نشان داد و پس از ۱۰۰۰۰ چرخه، بیش از ۹۰ درصد ظرفیت اولیه خود را حفظ کرد [۴۵].

این مطالعات نشان می‌دهند که استفاده از عوامل کاهنده معدنی مانند NaBH₄ و NH₃BH₃ نه تنها مسیر ساده و کم‌انرژی برای کاهش CO₂ فراهم می‌کند، بلکه امکان سنتز مواد کربنی دوپ‌شده با ویژگی‌های ساختاری و الکتروشیمیایی قابل تنظیم را نیز ایجاد می‌نماید.

۲-۴-۳ تبدیل CO₂ با MXenes و سایر مواد

در این روش، از CO₂ به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده ملایم برای فعال‌سازی MXenes استفاده می‌شود. MXenes دارای رسانایی الکتریکی بالا و انعطاف‌پذیری مکانیکی قابل توجه‌اند، اما پایداری حرارتی پایین آن‌ها

¹ Hierarchical porous carbon

² Boron-doped porous carbon

³ Heat treatment

⁴ B/N dual-doped porous carbon

⁵ Nano-template

باعث اکسید شدن آسانشان می شود. این ویژگی به صورت راهبردی به کار گرفته شده تا ساختارهای کامپوزیتی شامل ماتریس‌های کربنی^۱ همراه با اکسیدهای فلزی مانند (Nb_2O_5 و TiO_2) ایجاد شود. در این فرآیند، تیمار حرارتی MXene در اتمسفر CO_2 باعث اکسیداسیون کنترل شده لایه‌های بیرونی و تشکیل ساختارهای هسته-پوسته یا هیبریدی می‌شود که در آن هسته رسانای MXene حفظ شده و لایه یا ذرات اکسیدی فعال روی سطح شکل می‌گیرند. این ساختارها موجب افزایش سطح فعال، بهبود پایداری و ارتقاء عملکرد الکتروشیمیایی می‌شوند. برای نمونه، کامپوزیت $\text{Nb}_2\text{O}_5@ \text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر CO_2 از طریق فرآیند اکسیداسیون حرارتی سنتز شد که منجر به حفظ هسته‌ی رسانای $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ و تشکیل پوسته‌ی Nb_2O_5 گردید، و بهبود قابل توجهی در ظرفیت ذخیره سازی انرژی نشان داد [۴۶]. همچنین در مطالعه‌ی دیگر، لایه‌های گرافنی حاوی نانوذرات TiO_2 از طریق اکسیداسیون ملایم در دماهای ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در حضور CO_2 تولید شدند، که نشان داد CO_2 می‌تواند به‌عنوان یک اکسیدکننده‌ی کارآمد و کنترل شده عمل کند. به‌طور کلی، این یافته‌ها نشان می‌دهند که استفاده از CO_2 به‌عنوان عامل اکسیدکننده در فعال سازی MXenes رویکردی نوآورانه در تبدیل CO_2 محسوب می‌شود که امکان طراحی مواد کامپوزیتی پایدار با کارایی بالا را برای کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی و الکترودها فراهم می‌کند.

۲-۵ تحلیل مقایسه‌ای فناوری‌های تبدیل CO_2 به کربن

روش‌های مختلف تبدیل CO_2 به مواد کربنی از نظر بازده، کنترل ساختار و قابلیت کاربرد صنعتی تفاوت دارند. کاهش حرارتی با فلزات مانند Mg ، Li و Ca در حضور یخ خشک بازده بالایی در تولید گرافن، نانولوله‌ها و کربن‌های متخلخل ارائه می‌دهد و اجرای نسبتاً ساده‌ای دارد، اما کنترل دما و زمان واکنش اهمیت زیادی دارد. روش‌های مبتنی بر CO_2 فوق بحرانی امکان کنترل مورفولوژی و تولید ساختارهای پیشرفته مانند چارچوب‌های سه‌بعدی^۲ و میکروسفرها^۳ را فراهم می‌کنند، اما نیاز به فشار و انرژی بالا دارد. استفاده از عوامل کاهنده معدنی مانند NaBH_4 و NH_3BH_3 شرایط ملایم واکنش و امکان دوپینگ نیتروژن و بور را فراهم کرده و مواد کربنی با بازده قابل قبول تولید می‌کنند، هرچند هزینه مواد اولیه و مقیاس محدود از محدودیت‌های آن است. روش‌های مبتنی بر MXenes نیز با استفاده از CO_2 به عنوان اکسیدکننده ملایم، ساختارهای هیبریدی با خواص رسانایی و الکتروشیمیایی بالا ایجاد می‌کنند، اما هزینه بالای تجهیزات و محدودیت مقیاس صنعتی از چالش‌های آن به شمار می‌رود. در مجموع، روش‌های مختلف تبدیل CO_2 به مواد کربنی، هر یک مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند و هیچ روش واحدی نمی‌تواند همزمان بازده بالا، کنترل دقیق مورفولوژی، مقیاس‌پذیری و صرفه اقتصادی را به طور کامل برآورده کند. انتخاب مسیر مناسب تبدیل CO_2 به محصولات کربنی باید بر پایه‌ی تعادل میان بازده، کنترل مورفولوژی، مصرف انرژی و قابلیت اجرای صنعتی انجام شود. علاوه بر این، بهینه‌سازی

¹ Carbon matrices

² 3D frameworks

³ Microspheres

شرایط عملیاتی،^۱ استفاده از مواد مقاوم در برابر خوردگی و بهره‌گیری از انرژی‌های تجدیدپذیر می‌تواند کارایی و پایداری فرآیند را افزایش دهد و از منظر زیست‌محیطی نیز مزایای قابل توجهی فراهم کند.

۳. محصولات حاصل از تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی

یکی از راهکارهای نویدبخش برای کاهش انتشار CO₂، تبدیل آن به مواد کربنی جامدی مانند گرافن، نانولوله‌ها، نانوالیاف کربنی و کربن متخلخل است. این روش برخلاف ذخیره‌سازی سنتی، کربن را به موادی پایدار و ارزشمند تبدیل می‌کند که در انرژی، الکترونیک و محیط‌زیست کاربرد دارند. با استفاده از روش‌های ترموشیمیایی، الکتروشیمیایی و کاتالیزوری می‌توان این مواد را در مقیاس صنعتی تولید کرد. به دلیل ماهیت جامد، جابجایی و استفاده از آن‌ها آسان‌تر است و این فناوری در عین حال با اهداف اقتصاد چرخشی^۲ و رسیدن به انتشار خالص صفر^۳ همسو می‌باشد [۴۷].

۳-۱ تبدیل CO₂ به کربن متخلخل

سنتی^۳ و همکاران روشی نوین برای تجزیه CO₂ به کربن و اکسیژن معرفی کردند که در آن از جت پلازما^۴ برای شکستن CO₂ و از فوم فلزی^۵ حاوی نانوذرات Ni و Fe برای کاتالیز واکنش‌ها استفاده شد. در این سیستم، پلازما با نمک مذاب حاوی CaO برهم‌کنش کرده و تشکیل نانوکربن‌های متخلخل را تسهیل می‌کند، در حالی که باز ترکیب اکسیژن بر روی فوم فلزی انجام می‌گیرد. سنتز در فشار نزدیک به ۱ اتم سفر و دمای حدود ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و بازده تولید کربن کمتر از ۱۰ درصد گزارش گردید [۴۸]. محصول نهایی پس از سردسازی و شست‌وشو، ساختار کربن متخلخل با سطح ویژه بالا و هدایت الکتریکی مناسب داشت که برای آزمون‌های الکتروشیمیایی به‌عنوان الکتروود ابرخازن مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای^۶ و کروماتوآمپرومتری^۷ نشان دادند که ماده حاصل دارای پایداری چرخه‌ای^۸ مناسب و ظرفیت ویژه^۹ قابل توجهی است. کاهش مقاومت انتقال بار در طی آزمون‌ها بیانگر تشکیل پیوندهای رسانی مؤثر میان نانوکربن‌ها و بستری فلزی بود. با وجود بازده پایین، روش ارائه شده به دلیل امکان انجام در فشار محیط، قابلیت ترکیب با منابع انرژی تجدیدپذیر و تولید مستقیم مواد کربنی رسانی، مسیر نویدبخشی برای سنتز کربن‌های متخلخل کاربردی در ذخیره‌سازی انرژی محسوب می‌شود.

¹ Circular economy

² Net-zero emissions

³ Centi

⁴ Plasma

⁵ Metallic foam

⁶ Cyclic voltammetry

⁷ Chrono amperometry

⁸ Cycle stability

⁹ Specific capacitance

در مطالعه‌ای دیگر، ابنی^۱ و منسل^۲ برای بهبود فرایند بوش^۳ دو راهکار کلیدی ارائه کردند: نخست، استفاده از کاتالیست‌های جایگزین برای کاهش دما و افزایش بازده واکنش، و دوم، طراحی سامانه‌های راکتوری چندمرحله‌ای برای کنترل بهتر مسیرهای شیمیایی. در این فرآیند، CO₂ با هیدروژن بر روی بستر پشم فولادی کاهش یافته و آب و کربن جامد تولید می‌شود. با این حال، عملکرد بهینه این واکنش تنها در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد حاصل می‌گردد و بازده تک‌گذر^۴ آن کمتر از ۱۰ درصد است. این بازده پایین، نیاز به گردش مجدد گازهای واکنش‌ن داده و در نتیجه افزایش مصرف انرژی و جرم سامانه را در پی دارد. برای بهبود عملکرد، دو سامانه‌ی H-Bosch و B-CaTS توسعه یافتند تا اثر نوع کاتالیست و دما بر مسیرهای اصلی واکنش شامل واکنش معکوس آب-گاز (RWGS)^۵، هیدروژناسیون و واکنش بودوآرد^۶ مورد بررسی قرار گیرد:

RWGS و هیدروژناسیون:



واکنش بودوآرد:



نتایج آزمایش‌های مقیاس پایین نشان داد که پشم فولادی همچنان بالاترین فعالیت را برای واکنش‌های بودوآرد و هیدروژناسیون دارد، اما انباشت کربن روی سطح آن موجب غیرفعال شدن تدریجی کاتالیست می‌شود. در مقابل، فوم نیکل در واکنش معکوس آب-گاز عملکردی مشابه پشم فولادی ولی در دمای پایین‌تر ارائه داد. بررسی‌ها نشان داد که کاهش دمای واکنش و افزایش پایداری کاتالیست، کلید افزایش بازده و کاهش هزینه‌های انرژی در فرآیند بوش است. برنامه‌های آتی شامل آزمون کاتالیست‌های جدید بر پایه نیکل و کبالت و طراحی راکتورهای سری شده برای بهینه‌سازی مسیرهای واکنش و بازیابی کاتالیست‌ها از طریق فرآیند موند^۷ پیشنهاد شده‌اند [۴۹].

اسرافیل‌زاده و همکاران با سنتز یک الکتروکاتالیست^۸ بر پایه فلز مایع^۹ حاوی نانوساختارهای سریم^{۱۰}، امکان احیای الکتروشیمیایی^{۱۱} CO₂ به ترکیبات لایه‌ای کربنی را در شرایط محیطی و با پتانسیل آغازی به کوچکی

¹ Abney

² Mansell

³ Bosch

⁴ Single-pass efficiency

⁵ Reverse Water-Gas Shift

⁶ Boudouard

⁷ Mond Process

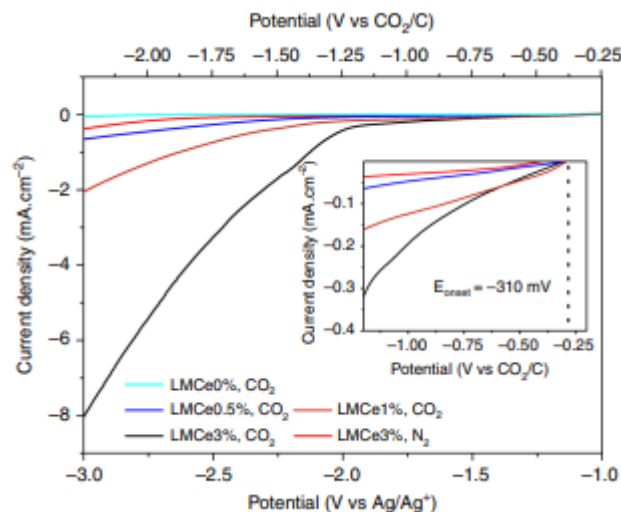
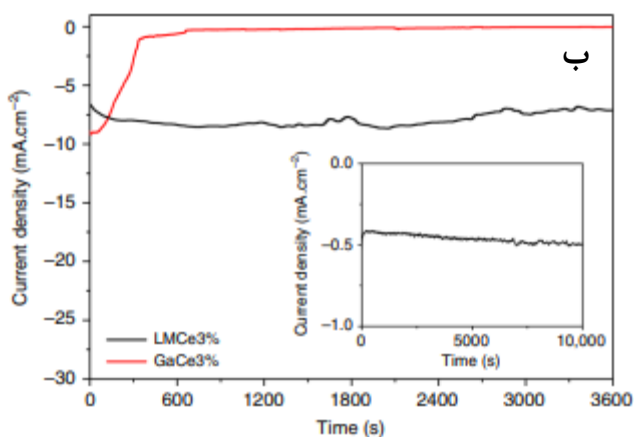
⁸ Electrocatalyst

⁹ Liquid metal

¹⁰ Cerium

¹¹ Electrochemical reduction of CO₂

۳۱۰- میلی‌ولت در مقابل جفت CO₂/C فراهم کردند [۱۲]. برر سی ولتامتری روبشی خطی (LSV) (شکل ۲ الف)) برای آلیاژهای گالینستان با درصدهای مختلف سریم (۵/۰، ۱ و ۳ در صد وزنی) در الکترولیتی شامل ۲ مولار آب در دی‌متیل‌فرماید (DMF) ۱ و ۰/۱ مولار هگزا فلوروفسفات تترا بوتیل آمونیوم (TBAPF₆)^۳ انجام شد. نتایج نشان داد آلیاژهای حاوی سریم تحت اشباع CO₂ دارای پاسخ جریانی بالا و پتانسیل آغازی بسیار پایین هستند، در حالی که در حضور نیتروژن فعالیتی مشاهده نشد. آزمون کرومیاپرومتری نیز بیانگر پایداری الکتروکاتالیستی آلیاژ مایع گالینستان با ۳ درصد سریم بود، در حالی که نمونه جامد مشابه به دلیل تشکیل کک به سرعت غیرفعال گردید (شکل ۲ ب)). همچنین بازده فارادایی^۴ در بایاس‌های ۲- و ۳- ولت نشان داد که محصولات جامد کربنی در پتانسیل‌های پایین‌تر غالب بوده و در پتانسیل‌های منفی‌تر سهم تولید CO افزایش می‌یابد (شکل ۲ پ)). برر سی ریز ساختاری توسط TEM^۵ و SAED^۶ (شکل ۲ ت)) نشان داد محصولات حاصل دارای مورفولوژی ورقه‌ای و غیربلوری با فاصله اتمی حدود ۰/۳۴ نانومتر هستند که مشخصه کربن آمورف است. آنالیز EDX^۷ نیز حضور غالب کربن و اکسیژن را تأیید کرد.



¹ Linear Sweep Voltammetry

² Dimethylformamide

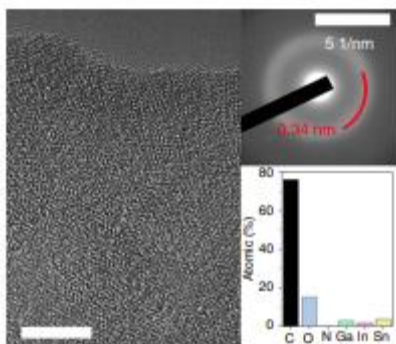
³ Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate

⁴ Faradaic efficiency

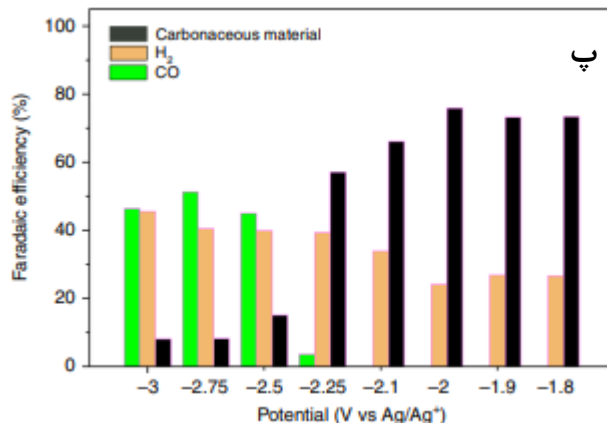
⁵ Transmission electron microscopy

⁶ Selected area electron diffraction

⁷ Energy-dispersive X-ray spectroscopy



ت

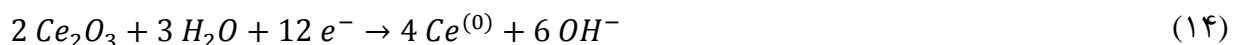


پ

شکل ۲. (الف) LSV، (ب) کروئوآمپرومتری کاتالیست‌های پایه گالینستان برای کاهش CO₂، (پ) بازده فارادایی با غالبیت تشکیل کربن جامد و (ت) تصویر TEM [۱۲].

Figure 2. (a) LSV, (b) chronoamperometry of Galinstan-based catalysts for CO₂ reduction, (c) Faradaic efficiency with dominant solid carbon formation, and (d) TEM image [12].

مکانیسم واکنش پیشنهادی (شکل ۳ الف)) شامل اکسیداسیون سریم به Ce₂O₃ و احیای مجدد آن در حضور CO₂ برای تولید کربن جامد است. واکنش‌های اصلی به صورت زیر بیان می‌شوند:

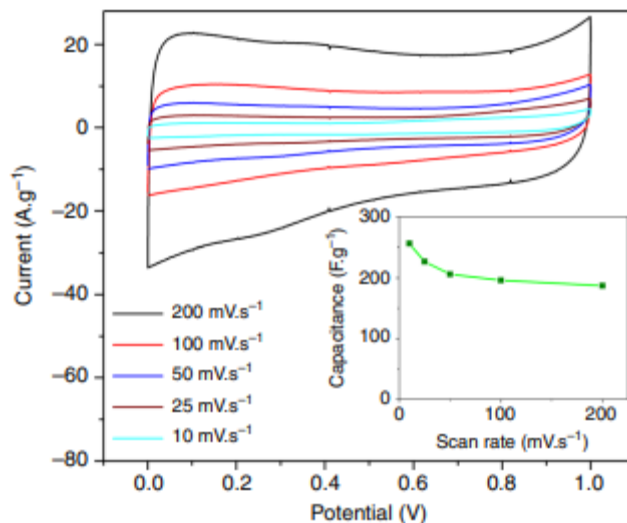


محصولات کربنی به‌دست‌آمده دارای ساختار لایه‌ای متخلخل بوده و قابلیت استفاده به‌عنوان الکترود در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی را نشان دادند. به‌عنوان نمونه، یک خازن دوسر ساخته‌شده با این مواد توانست در نرخ روبش ۱۰^۱ میلی‌ولت بر ثانیه ظرفیتی معادل ۲۵۰ فاراد بر گرم در ۱ مولار H₂SO₄ ارائه دهد (شکل ۳ ب))، مقداری که با ابرخازن‌های پیشرفته بر پایه کربن در محیط‌های آبی قابل رقابت است. این نتایج بیانگر مزیت روش ارائه شده به‌عنوان رویکردی کم‌هزینه، کارآمد و مناسب شرایط محیطی برای تولید مواد الکترودی با عملکرد بالا است.



الف

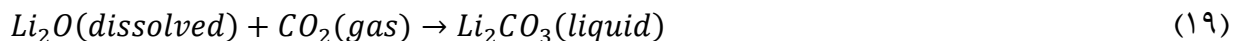
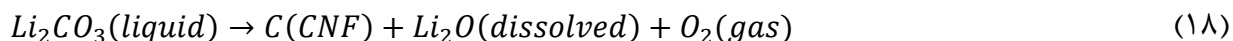
¹ Scan rate



شکل ۳. (الف) مکانیسم پیشنهادی و (ب) کاربرد ماده‌ی کربنی به‌عنوان الکترود ابرخازن [۱۲].
 Figure 3. (a) Proposed mechanism and (b) application of the carbon material as a supercapacitor electrode [12].

۳-۲ تبدیل CO₂ به نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی

یک روش نوین با استفاده از کربنات لیتیوم مذاب (Li₂CO₃) و الکترولیز، CO₂ هوا را مستقیماً به نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی با ارزش بالا تبدیل می‌کند. در این فرایند، آند نیکل و کاتد فولاد گالوانیزه به کار می‌روند و محصول شامل اکسیژن و ساختارهای کربنی است. این مواد به دلیل استحکام، رسانایی و وزن کم، در ذخیره‌سازی انرژی، الکترونیک و ساخت و ساز کاربرد گسترده دارند. روش الکتروشیمیایی C2CNT که توسط رن^۱ و لایتج^۲ توسعه یافته است، CO₂ را مستقیماً از هوا یا گاز دودکش در Li₂CO₃ جذب و در دمای حدود ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به نانولوله‌های کربنی یا نانوالیاف کربنی تبدیل می‌کند [۵۰]. در این فرآیند، الکترولیز CO₂ حل‌شده، اکسیژن را در آند نیکل و کربن جامد را در کاتد تولید می‌کند و به دلیل طراحی واکنش‌ها، Li₂CO₃ مصرف نمی‌شود و از طریق واکنش با CO₂ مجدداً بازتولید می‌شود (معادلات ۱۸-۲۰).



این روش با ولتاژ پایین ۰/۹ تا ۱/۴ ولت، بازده کولنی بالا ۸۰ تا ۱۰۰ درصد و هزینه تولید کمتر از ۲۰۰۰ دلار به ازای هر تن نانولوله کربنی، بسیار اقتصادی‌تر از روش‌هایی مانند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)^۳ با هزینه ۲۵۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰۰ دلار است. محصول دارای خلوص بالای ۸۰ درصد بوده و تنها با شستشو در آب تصفیه می‌شود و فاقد حلال سمی است.

¹ Ren

² Licht

³ Chemical vapor deposition

در مطالعه‌ای دیگر، لایتچ و همکاران با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی خورشیدی حرارتی (STEP)^۱ و الکترودهای ارزان قیمت، نانولوله‌های کربنی صاف و درهم‌تنیده را از CO₂ تولید کردند [۹]. بررسی‌های الکتروشیمیایی (شکل‌های ۴ الف و ۴ ب)) نشان داد که هر دو نوع نانولوله‌های کربنی در نیم‌سلول‌های لیتیم-یون تا چرخه پانزدهم ظرفیت پایدار حدود ۳۵۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم دارند. با این حال، نتایج چرخه‌کاری بلندمدت (شکل ۴ پ)) بیانگر افزایش تدریجی ظرفیت در نمونه‌های درهم‌تنیده تا حدود ۴۶۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم، در مقایسه با پایداری ظرفیت ۳۶۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در نمونه‌های صاف است. در سامانه‌های سدیم-یون نیز نانولوله‌های کربنی درهم‌تنیده، به دلیل چگالی بالاتر نقص‌ها، ظرفیت ذخیره‌سازی بیش از دو برابر نانولوله‌های صاف را نشان دادند. از منظر اقتصادی، تحلیل ارائه‌شده در (شکل ۴ ت)) حاکی از آن است که استفاده از CO₂ به‌عنوان منبع کربن برای تولید آند باتری، علاوه بر عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب، از توجیه‌پذیری اقتصادی بالایی برخوردار است و می‌تواند به کاهش هزینه کل باتری‌ها مطابق با اهداف تعیین‌شده توسط وزارت انرژی ایالات متحده کمک کند [۵۱]. با توجه به ماهیت نوسانی انرژی خورشیدی، حفظ پایداری عملکرد فرآیند STEP در شرایط تغییر تابش اهمیت ویژه‌ای دارد. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که به‌کارگیری سامانه‌های ذخیره حرارتی و تنظیم هوشمند جریان الکترولیتی می‌تواند پایداری دمایی و بازده تبدیل CO₂ را در دوره‌های افت تابش حفظ کند. این یافته‌ها نشان‌دهنده قابلیت این فناوری برای بهره‌برداری پایدار در مقیاس صنعتی است.

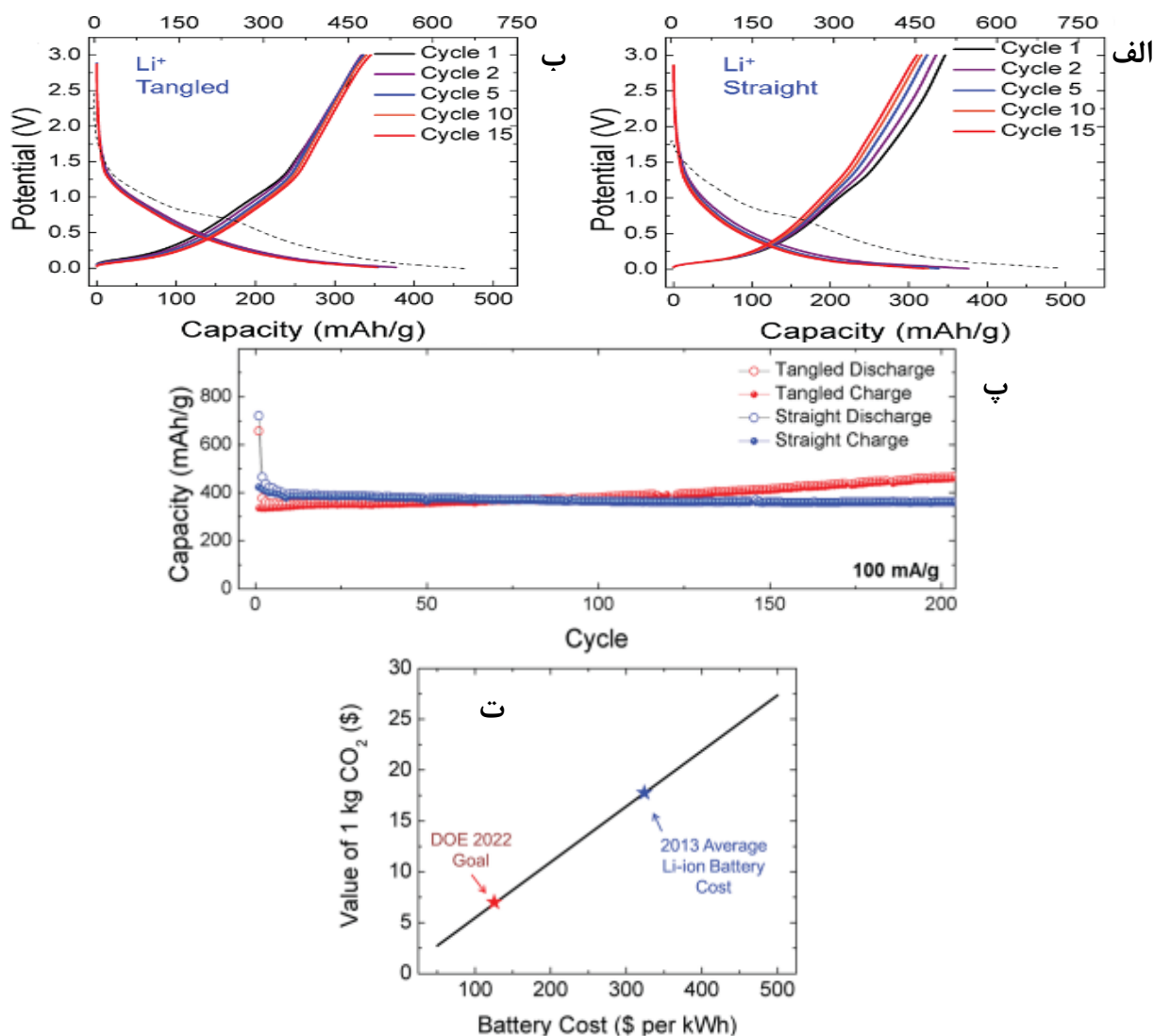
از دیدگاه اقتصادی، لایتچ و همکاران گزارش کردند که هزینه تولید نانولوله‌های کربنی در فرآیند STEP، عمدتاً ناشی از انرژی الکتریکی مصرفی برای الکترولیز CO₂ در دماهای بالا است، که بین ۰٫۹ تا ۱٫۴ ولت متغیر بوده و با تعرفه‌ی انرژی ۰٫۱ دلار به‌ازای هر کیلووات ساعت، هزینه‌ای در حدود ۸۰۰ تا ۱۶۰۰ دلار به‌ازای هر تن نانولوله ایجاد می‌کند [۹]. این محاسبه شامل هزینه‌های عملیاتی^۲ است و هزینه‌های سرمایه‌ای^۳ یا بازیافت کاتالیزور را دربرنمی‌گیرد. همچنین، الکترولیت Li₂CO₃ در طی فرآیند مصرف نمی‌شود و با در نظر گرفتن طول عمر حدود ده‌ساله، تنها حدود ۱۴۰ دلار به‌ازای هر تن نانولوله به هزینه کل اضافه می‌کند. این مقدار در مقایسه با هزینه‌های فعلی تولید صنعتی نانولوله با روش‌های متداول (در حدود ۲۰۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰۰۰ دلار به‌ازای هر تن) نشان‌دهنده پتانسیل بسیار بالای این فناوری برای تولید مقرون‌به‌صرفه‌ی مواد کربنی و تحقق مسیرهای اقتصادی تبدیل CO₂ به محصولات با ارزش افزوده است.

¹ Solar thermal electrochemical process

² Half-cell

³ Operating expense

⁴ Capital expenditure



شکل ۴. (الف-پ) عملکرد الکتروشیمیایی در باتری‌های لیتیم-یونی، و (ت) ارزش برآوردی نانولوله‌های حاصل از ۱ کیلوگرم CO₂ [۹].

Figure 4. (a-c) Electrochemical performance in lithium-ion batteries, and (d) the estimated value of CNTs obtained from 1 kg of CO₂ [9].

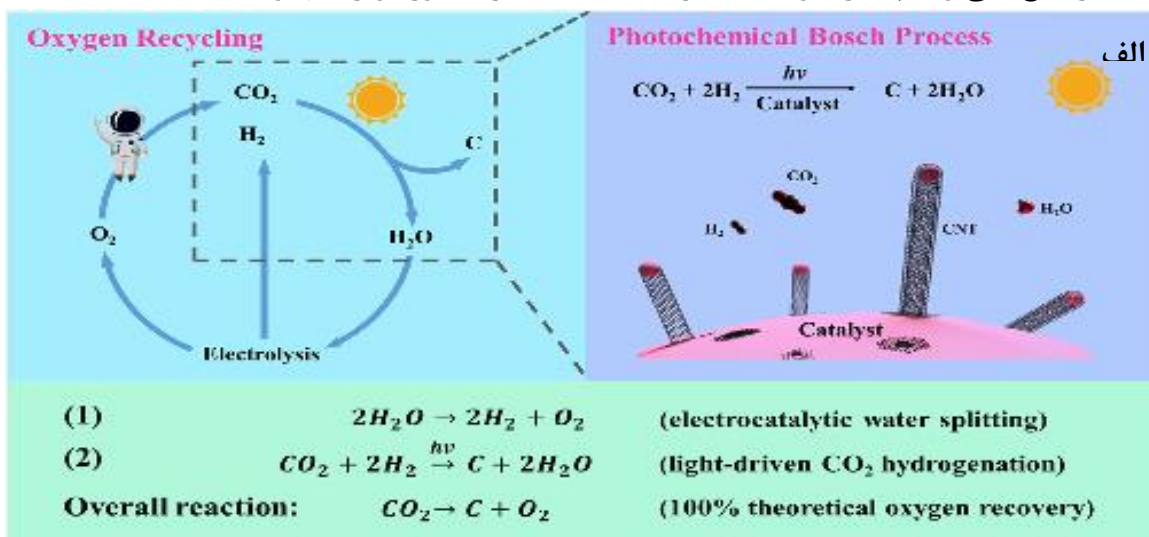
وانگ^۱ و همکاران فرایند بوش^۲ فوتوشیمیایی را برای بازیابی کامل اکسیژن از CO₂ معرفی کردند که در آن CO₂ با استفاده از نور، کاتالیست اسپینلی^۳ Co₃O₄ و H₂ به نانولوله‌های کربنی تبدیل می‌شود [۵۲]. این واکنش تک‌مرحله‌ای در شرایط ملایم و تحت فشار ۰/۷ اتمسفر انجام شده و Co₃O₄ به دلیل جذب طیف وسیع نور خورشید و اثر فوتوگرمایی، فعال‌سازی و هیدروژناسیون CO₂ را تسهیل می‌کند (شکل ۵ الف)). طیف سنجی

¹ Wang

² Bosch

³ Spinel catalyst

رامان^۱ تشکیل نانولوله‌ها را با مشاهده باندهای ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) D و ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) G تأیید کرد و استفاده از ایزوتوپ $^{13}\text{CO}_2$ جابه‌جایی قله‌ها به فرکانس‌های پایین‌تر را مطابق پیش‌بینی‌های نظری نشان داد. شبیه‌سازی تئوری تابعی چگالی^۲ نشان داد که تشکیل C^* از CO_2 شامل جذب و شکستن پیوندهای C-O در دو مرحله اصلی است: ابتدا تشکیل CO^* ، سپس کاهش به C^* ، و در نهایت پلیمریزاسیون C^* به نانولوله کربنی (شکل ۵ ب)). این روش به دلیل بازده بالا، پایداری کاتالیست و شرایط ملایم، پتانسیل بالایی برای استفاده در فناوری‌های پشتیبانی حیات فضایی دارد. با این حال، دوام بلندمدت کاتالیست CO_3O_4 و سایر سامانه‌های مشابه همچنان چالشی مهم برای توسعه صنعتی این فرایندها است. غیرفعال شدن تدریجی کاتالیست بر اثر پدیده‌هایی مانند کک‌سازی^۳ یا تغییر فاز می‌تواند بازده را در چرخه‌های متوالی کاهش دهد. استفاده از راهبردهایی نظیر احیای حرارتی در محیط‌های کاهنده، شست‌وشوی اکسیداسیونی ملایم یا طراحی ساختارهای خودترمیم‌شونده بر پایه رابط‌های فلز مایع^۴ می‌تواند پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیست را به‌طور مؤثری بهبود دهد.

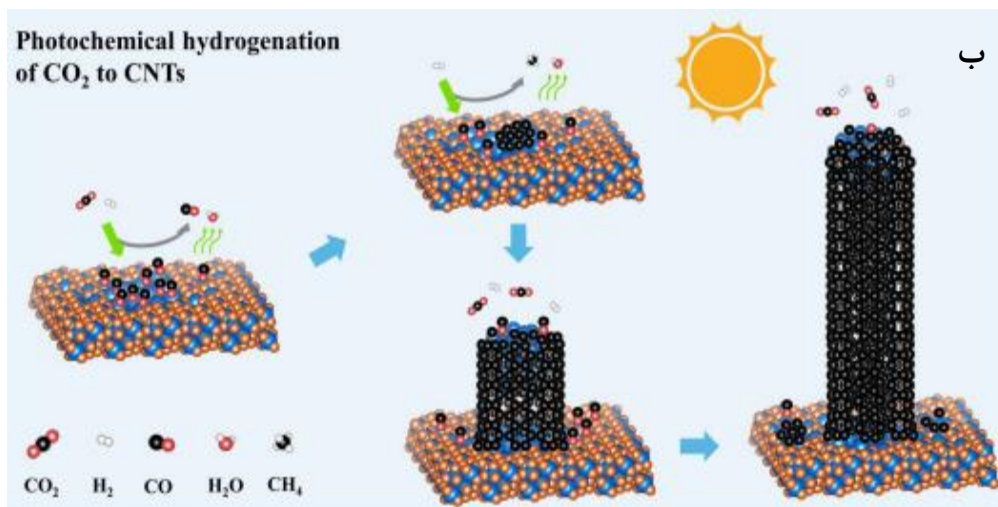


¹ Raman spectroscopy

² Density Functional Theory simulation

³ Coking

⁴ Liquid metal interfaces



شکل ۵. (الف) فرایند فوتوشیمیایی بوش برای باز تولید O_2 ، (ب) تأیید نانولوله تشکیل شده با استفاده از آنالیز رامان و (پ) مکانیسم تبدیل CO_2 به نانولوله‌ها [۵۲].

Figure 5. (a) Photochemical Bosch process for O_2 regeneration, (b) confirmation of CNT formation using Raman analysis, and (c) the mechanism of CO_2 conversion to CNT [52].

۳-۳ تبدیل CO_2 به گرافن

لی^۱ و همکاران روشی مو سوم به حساب یار^۲ ارائه کردند که در آن واکنش شیمیایی میان منیزیم مذاب و گاز CO_2 برای تولید گرافن چندلایه^۳ در دمای ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود [۵۳]. در این فرآیند، ۶۰۰ گرم منیزیم خالص در یک بوته فولاد زنگ‌نزن^۴ ذوب و در دمای ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد (دامنه ۶۸۰-۷۴۰ درجه سانتی‌گراد) تحت اتمسفر CO_2/SF_6 نگهداری شد. گاز CO_2 با دبی ۳۰۰ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه وارد سیستم شده و با منیزیم مذاب واکنش کاهش انجام داد. ایجاد حباب‌ها در این روش، پایداری حرارتی و کنترل پیشرفت واکنش را تضمین می‌کند. هم‌زمان با تشکیل گرافن و MgO ، ویسکوزیته مذاب افزایش یافته و نفوذ CO_2 کاهش می‌یافت که این امر راندمان تولید را محدود می‌کند. واکنش به مدت ۲۰ دقیقه ادامه یافت و محصول نهایی پس از سرد شدن، با اسید سولفوریک رقیق شسته شد تا MgO و منیزیم باقی‌مانده حذف شود. سپس با شست‌وشو و خشک‌کردن، ۵/۸ گرم گرافن چندلایه با بازده حدود ۰/۹۷ درصد وزنی نسبت به منیزیم اولیه به دست آمد (شکل ۶ الف)). در روشی اصلاح شده که در (شکل ۶ ب)) نشان داده شده است، مخلوط نمکی $NaCl$ و KCl هر یک به نسبت ۵۰ درصد وزنی به منیزیم مذاب افزوده شد. این نمک‌ها پس از حل شدن و توزیع یکنواخت در مذاب، موجب حرکت رو به بالای گرافن چندلایه و MgO همراه با فاز نمکی شدند. این

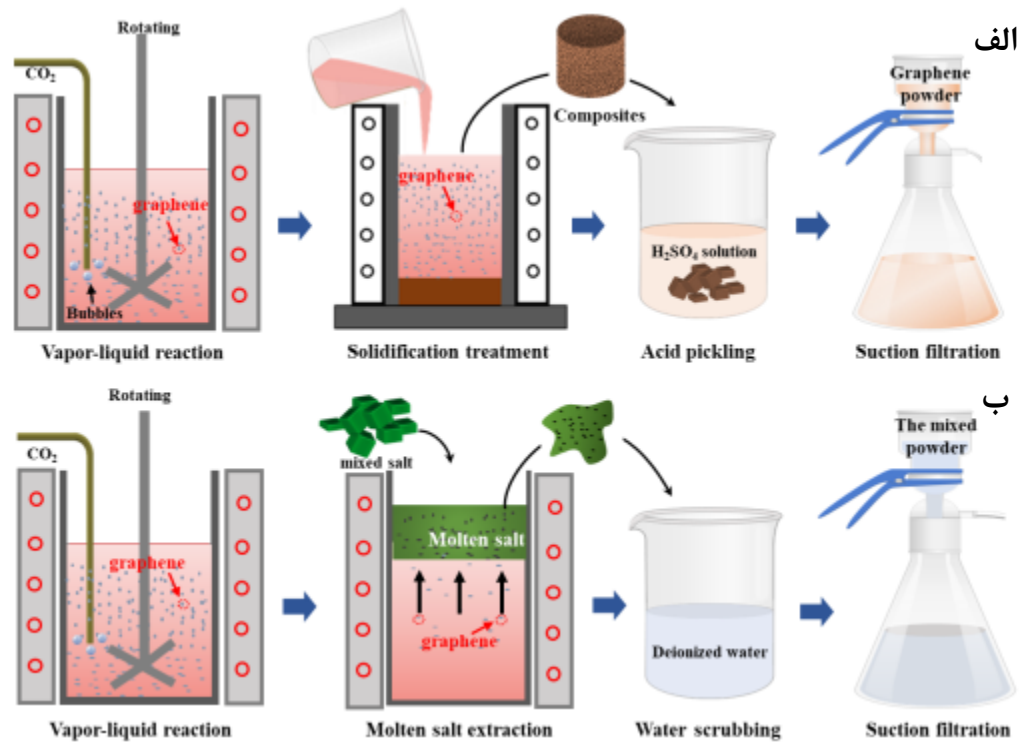
¹ Li

² Bubble-assisted method

³ Multilayer graphene

⁴ Stainless steel

سوسپانسیون غنی از نمک^۱، MgO و گرافن چندلایه با آب دی‌یونیزه شسته شد تا نمک حل شده و محصولات نهایی به راحتی جداسازی و خالص‌سازی شوند.



شکل ۶. (الف) پودر گرافن چندلایه‌ی جداشده و (ب) کامپوزیت گرافن چندلایه و MgO [۵۳].

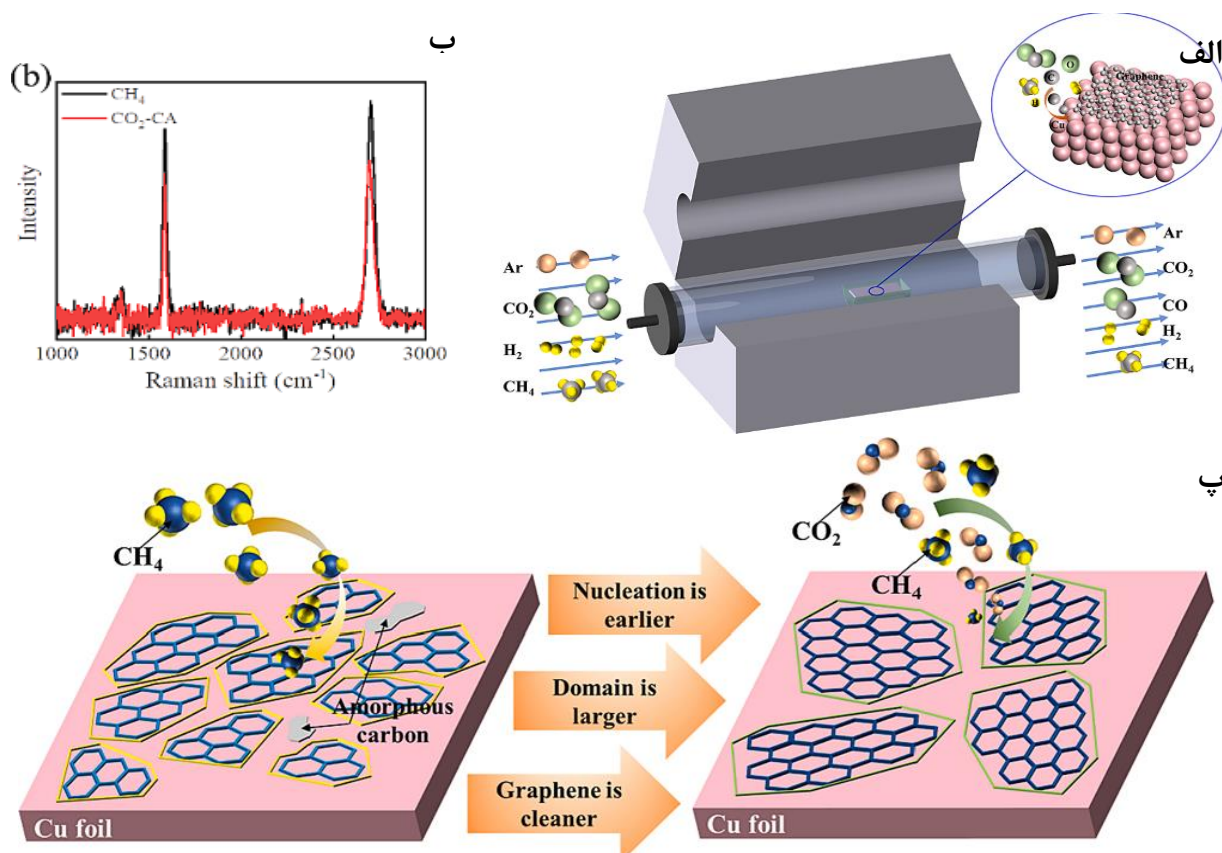
Figure 6. (a) Exfoliated multilayer graphene powder and (b) multilayer graphene–MgO composite [53].

چائو^۲ و همکاران با افزودن CO₂ به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی سنتی Cu–CH₄، روش جدیدی برای تولید گرافن با کیفیت بالا ارائه کردند. این کار باعث کاهش آلودگی و کاهش انرژی هسته‌زایی برای رشد گرافن شد. CO₂ به‌عنوان یک اکسیدان ملایم، ساختارهای کربنی نامنظم (نقص‌ها) را حذف کرده و گرافن چندلایه‌ای با دامنه‌های بزرگ و نقص کم تولید کرد [۵۴]. فرایند شامل گرم‌کردن فویل مس در حضور مخلوط گازی H₂، Ar، CH₄ و CO₂ در دمای تا ۱۰۲۰ درجه سانتی‌گراد است (شکل ۷ الف)). طیف رامان (شکل ۷ ب)) نشان داد که نمونه‌های تولیدشده با CO₂ نقص کمتر و کیفیت بالاتری دارند. تحلیل ترکیب گازها نشان داد که CO₂ فعالانه به‌عنوان منبع کربن در واکنش شرکت می‌کند و واسطه‌های کربنی متنوعی شکل می‌گیرند. شبیه‌سازی‌ها مسیر مخلوط واکنش را پیشنهاد کردند که طی آن CO₂ به CO و اکسیژن تجزیه شده و واسطه‌های پیچیده‌تری ایجاد می‌کند. حضور CO₂ باعث کاهش سرعت رشد، افزایش اندازه دامنه‌های گرافن و بهبود کیفیت آن می‌شود

¹ Salt-rich suspension

² Cao

(شکل ۷ پ). همچنین، اکسیژن حاصل جذب سطح مس شده و Cu_2O تشکیل می‌دهد که می‌تواند فعالیت کاتالیزوری را کاهش دهد. رسانایی فیلم گرافن نقش مهمی در عملکرد فتودتکتورها دارد. گرافن تولید شده با روش $\text{CO}_2\text{-DA}$ ، که دارای کریستال‌های بزرگ‌تر و نقص کمتر است، موجب بهبود چشمگیر پاسخ‌دهی، حساسیت، پایداری و سرعت پاسخ فتودتکتورهای Gr/Ge می‌شود. آزمایش‌ها نشان دادند که این دستگاه‌ها جریان فوتوی بالاتر، نوسان کمتر و پاسخ زمانی سریع‌تری نسبت به نمونه‌های بدون CO_2 دارند.



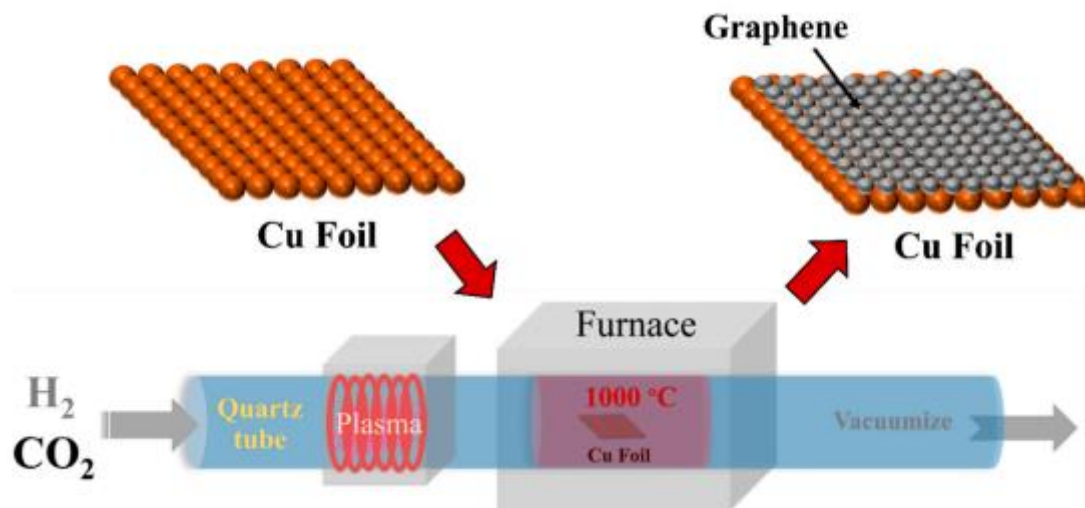
شکل ۷. الف) شماتیک فرایند ساخت گرافن مبتنی بر CVD، ب) طیف‌های رامان با و بدون کمک CO_2 ، و پ) نقش CO_2 در رشد گرافن [۵۴].

Figure 7. (a) Schematic of the CVD-based graphene fabrication process, (b) Raman spectra with and without CO_2 assistance, and (c) the role of CO_2 in graphene growth [54].

سیکائو^۱ و همکارانش با استفاده از تکنیک رسوب‌دهی بخار شیمیایی حرارتی و پیش‌فرآیند پلاسما هیدروژن، گرافن با کیفیت بالا و ضخامت ۲ تا ۶ لایه را روی فویل مس ۲۵ میکرومتر و خلوص ۹۹/۹۸ درصد از گاز CO_2 سنتز کردند [۸]. فویل مس پس از تمیزکاری با اتانول، در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت جریان هیدروژن ۱۵۰ سانتی‌متر مکعب استاندارد در دقیقه (sccm) و فشار ۱ تور آنیل شد. سپس پلاسما هیدروژن به مدت ۳۰ دقیقه با توان RF بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ وات اعمال شد. رشد گرافن با مخلوط گازی CO_2 (50 sccm) و

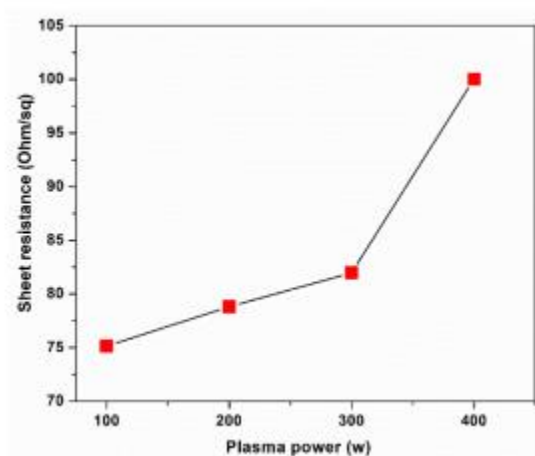
¹ Seekaew

H₂ در فشار ۲ تور و به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. پس از رشد، سیستم تحت جریان هیدروژن به دمای اتاق سرد شد (شکل ۸)). شکل (۹) مقاومت سطحی گرافن را نشان می‌دهد که با افزایش توان پلاسما از ۱۰۰ به ۴۰۰ وات، مقاومت سطحی از ۷۵ به ۱۰۰ اهم بر مربع افزایش یافته است. این افزایش به دلیل کاهش تعداد لایه‌ها از ۶ به ۲ لایه است. مقاومت سطحی گرافن روی مس به مراتب پایین‌تر از گرافن روی زیرلایه‌های پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) و شیشه است که نشان‌دهنده ساختار یکنواخت و نقص کمتر آن می‌باشد.



شکل ۸. شماتیک رشد گرافن بر روی فویل مسی از طریق رسوب‌دهی بخار شیمیایی با استفاده از CO₂ به‌عنوان منبع کربن [۸].

Figure 8. Schematic of graphene growth on copper foil via CVD using CO₂ as the carbon source [8].



شکل ۹. تغییرات مقاومت ورق‌گرافن با توان پلاسما H₂ [۸].

Figure 9. Variation of graphene sheet resistance with H₂ plasma power [8].

¹ Polymethyl Methacrylate

لی^۱ و همکارانش روشی نوآورانه برای تولید گرافن در مقیاس بزرگ ارائه دادند که بر پایه واکنش مستقیم منیزیم مذاب و گاز CO₂ در مرز بخار-مایع^۲ و با استفاده از تجهیزات ریخته‌گری اصلاح‌شده انجام می‌شود [۵۵]. واکنش اصلی به صورت:



در دمای ۶۸۰ تا ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد و با تزریق مداوم CO₂ خالص با دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، همراه با هم‌زدن مکانیکی ۸۰۰ دور در دقیقه، صورت می‌گیرد. در این فرآیند، حباب‌های CO₂ به‌عنوان منبع کربن و قالب نرم عمل می‌کنند و نانوذرات MgO تشکیل شده در حین واکنش با ایجاد محدودیت در رشد عمودی، منجر به تشکیل گرافن لایه‌نازک و با کیفیت بالا می‌شوند. محصول نهایی دارای سطح ویژه ۵۲ مترمربع بر گرم، مزوحفره‌هایی با قطر متوسط ۵/۱ نانومتر و بلورینگی بالا است و از ۱۰۰۰ گرم منیزیم حدود ۳۰ گرم گرافن حاصل می‌شود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد افزودن ۲ درصد وزنی گرافن به آلیاژ Mg-Zn، سختی آن را تا ۵۸ درصد از HV^۳ ۴۳ به HV^۳ ۵۹ افزایش داده و عملکرد حفاظتی الکترومغناطیسی را در فرکانس ۱۲ گیگاهرتز از ۸۳ به ۱۰۱ دسی‌بل ارتقا داده است. همچنین، کامپوزیت گرافن/اپوکسی به اثر حفاظتی ۲۶ دسی‌بل دست یافت، در حالی که اپوکسی^۴ خالص تقریباً فاقد این قابلیت بود. از دیدگاه مهندسی، مقیاس‌پذیری فرآیند مرز بخار-مایع برای تولید گرافن با چالش‌هایی مانند کنترل انتقال جرم میان فازهای گاز و مذاب، مدیریت گرادیان‌های حرارتی و جلوگیری از ناپایداری منیزیم مذاب مواجه است. برای رفع این مشکلات، طراحی راکتورهای مقاوم در دمای بالا با هم‌زدن‌های پیشرفته، کنترل دقیق تزریق CO₂ و بهینه‌سازی هندسه راکتور با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی^۵ (CFD) پیشنهاد شده است. همچنین، توسعه مواد مقاوم به خوردگی و کنترل بهتر پیوستگی فازها می‌تواند زمینه‌ساز تولید پیوسته و ایمن گرافن از CO₂ باشد.

۳-۴ تبدیل CO₂ به فولرن و الماس

با توجه به اهمیت فولرن‌ها در حوزه‌هایی چون انرژی، کاتالیز و نانودارو رسانی، توجه روزافزونی به توسعه مسیرهای پایدارتر برای تولید آن‌ها معطوف شده است. در این راستا، استفاده از CO₂ به‌عنوان منبع کربنی یک رویکرد نوآورانه محسوب می‌شود که علاوه بر کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، امکان تولید فولرن‌ها با بازده مناسب و خلوص بالا را فراهم می‌سازد. چن^۶ و لو^۷ فولرن C₆₀ را با کاهش CO₂ توسط لیتیوم فلزی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار تقریباً ۱۰۰ مگاپاسکال سنتز کردند. در این روش، ۰/۵ گرم لیتیوم با ۸ گرم یخ خشک

¹ Li

² Vapor-liquid interface

³ Vickers hardness

⁴ Epoxy

⁵ Computational fluid dynamics

⁶ Chen

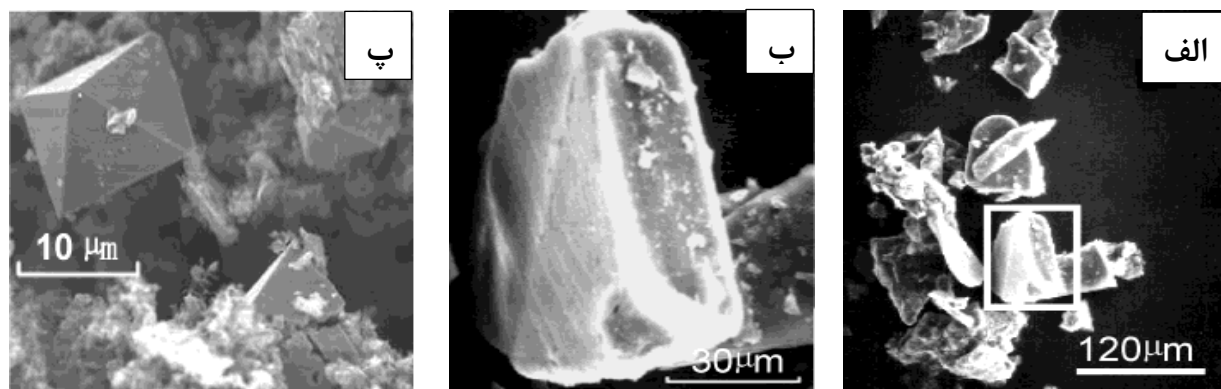
⁷ Lou

واکنش داده شد و پس از ۱۰ ساعت، محصول با تولوئن استخراج شد. بازده C₆₀ برابر ۰/۴۳ میلی گرم (۰/۲۰ درصد براساس لیتیم) بود و لیتیم به Li₂CO₃ تبدیل شد، بنابراین بازیافت کاتالیست امکان پذیر نبود [۱۰]. تشکیل C₆₀ با 'MALDI-TOF', HPLC^۲ و UV-vis^۳ تأیید شد. واکنش تبدیل CO₂ به C₆₀ را می توان به عنوان معکوس سوختن C₆₀ در نظر گرفت. اگرچه این روش از نظر تولید صنعتی اقتصادی نیست، اما امکان بازگشت CO₂ به C₆₀ را نشان می دهد و تشکیل C₆₀ به شدت به دما و فشار وابسته است:



سنتر C₆₀ از واکنش CO₂ با لیتیم مذاب در دما و فشار بالا احتمالاً از مکانیزم رادیکالی پیروی می کند که با دو مسیر متداول دیگر متفاوت است: ر شد از گونه های کوچک کربنی مانند C₂ یا C₂H₄ یا فروپاشی ساختارهای بزرگ کربنی. با توجه به اینکه تنها منبع کربن CO₂ است، مسیر دوم منتفی است.

لو^۴ و همکاران روشی ساده و قابل تکرار برای سنتز میکروذرات الماس^۵ با کیفیت بالا و اندازه بزرگ تا ۲۵۰ میکرومتر از طریق کاهش CO₂ متراکم با سدیم فلزی در دمای نسبتاً پایین (۴۴۰ درجه) و فشار تقریباً ۸۰۰ اتمسفر در یک اتوکلاو استیل ضدزنگ^۶ ۱۰ میلی لیتر گزارش کردند [۱۱]. در واکنش معمول، ۸ گرم CO₂ جامد و ۲ گرم سدیم فلزی به مدت ۱۲ ساعت واکنش داده شدند. تصاویر SEM^۷ ذرات شفاف و بی رنگ با اندازه ۱۰۰-۲۵۰ میکرومتر و ذرات کوچک تر تقریباً ۱۰ میکرومتر با مورفولوژی هشت وجهی را نمایش دادند (شکل های ۱۰ الف-پ)).



شکل ۱۰. (الف-ب) تصاویر SEM، و (پ) تصویر FE-SEM از میکروذرات الماس سنتز شده از CO₂ با استفاده از سدیم فلزی در شرایط فشار بالا [۱۱].

Figure 10. (a–b) SEM images, and (c) FE-SEM image of diamond microparticles synthesized from CO₂ using metallic sodium under high-pressure conditions [11].

¹ Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight

² High-performance liquid chromatography

³ Ultraviolet–visible spectroscopy

⁴ Lou

⁵ Diamond microparticles

⁶ Stainless steel autoclave

⁷ Scanning electron microscopy

حداکثر بازده تبدیل CO_2 به الماس ۸/۹ درصد و بازده کل محصولات کربنی ۱۶/۲ درصد بود. کاهش دما به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد یا کاهش CO_2 تنها منجر به تشکیل گرافیت شد و افزایش سدیم تولید گرافیت را افزایش داد. مکانیزم پیشنهادی شامل کاهش CO_2 به رادیکال‌های $\text{CO}_2^{\cdot-}$ توسط سدیم است که تحت شرایط فوق بحرانی CO_2 تسهیل می‌شود. تشکیل الماس در دماهای پایین‌تر از محدوده ترمودینامیکی نشان‌دهنده رشد سطح‌محور متاستابل^۱ و نقش احتمالی دیواره اتوکلاو است.

در مطالعه‌ای دیگر، لو و همکاران یک روش نوین برای سنتز الماس بلورین بزرگ از طریق کاهش CO_2 متراکم با استفاده از فلزات قلیایی مانند پتاسیم و لیتیم در دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط فوق بحرانی معرفی کردند [۲۲]. در این روش، پتاسیم به دلیل نقطه ذوب پایین‌تر خود سریع‌تر به فاز مذاب وارد می‌شود، تعامل مؤثرتری با CO_2 برقرار کرده و موجب تولید کریستال‌های بزرگ‌تر تا ۴۵۰ میکرومتر و بازده بالاتر حدود ۰٫۵۸ درصد می‌گردد، در حالی که لیتیم با نقطه ذوب بالاتر تعامل کندتری دارد و بازده پایین‌تری در حدود ۰٫۵۸ درصد ایجاد می‌کند. محصولات حاصل به صورت ذرات الماس خالص و بلورین در اندازه‌ای از چند میکرومتر تا زیر میلی‌متر شناسایی شدند. در این فرایند، فلزات قلیایی به‌طور کامل مصرف شده و به کربنات فلزی تبدیل می‌شوند، بنابراین بازیابی آن‌ها امکان‌پذیر نیست. مکانیزم واکنش نشان می‌دهد که تشکیل الماس در این شرایط ملایم احتمالاً از طریق رادیکال $\text{CO}_2^{\cdot-}$ و کمک الکترون‌دهی فلزات قلیایی در CO_2 متراکم صورت می‌گیرد. با این حال، جزئیات دقیق مراحل هسته‌زایی، نقش فاز فوق بحرانی و مسیر رشد متاستابل هنوز به‌طور کامل روشن نشده و بررسی آن‌ها می‌تواند مسیرهای کلیدی برای کنترل بهتر سنتز و بهبود بازده تبدیل CO_2 به الماس را مشخص کند.

از نظر کیفیت و خلوص، مواد کربنی مشتق از CO_2 معمولاً دارای چگالی نقص بالاتر و نظم گرافیتی کمتر از مواد سنتز شده از منابع هیدروکربنی یا گرافیتی هستند. این تفاوت ناشی از انرژی آزاد کمتر واکنش‌های احیای CO_2 و حضور احتمالی ناخالصی‌های فلزی یا اکسیدی است. با این حال، با بهینه‌سازی دما، نوع کاتالیست و نرخ رشد، می‌توان ساختارهایی با کریستالیت‌ها بالا و خواص نزدیک به گرافن یا نانولوله‌های متداول به‌دست آورد. بیشتر این مواد برای کاربردهای پیشرفته نیازمند عملیات پس‌فرآوری مانند آنیل حرارتی، اسیدشویی یا فعال‌سازی سطحی هستند تا خلوص و رسانایی بهینه حاصل شود [۵۶].

جدول (۲)، خلاصه‌ای از روش‌های مختلف تبدیل CO_2 به محصولات کربنی را ارائه می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که هر یک از فناوری‌های گزارش‌شده دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند و هیچ روش واحدی نمی‌تواند هم‌زمان تمام معیارهای بازده بالا، کنترل دقیق مورفولوژی، مقیاس‌پذیری و صرفه‌ی اقتصادی را برآورده سازد. بر اساس داده‌های مقایسه‌ای، فرآیندهای الکترولیز در کربنات‌های مذاب به‌ویژه Li_2CO_3 و سامانه‌های STEP، بیشترین پتانسیل را برای توسعه و کاربرد صنعتی در سنتز نانو ساختارهای کربنی نشان می‌دهند.

^۱ Metastable

جدول ۲. مقایسه‌ای از روش‌های مختلف تبدیل CO₂ به مواد جامد کربنی و شرایط عملیاتی مربوطه.

Table 2. Comparative summary of various CO₂ conversion methods into solid carbon materials and their operating conditions.

Carbon product	Synthesis method	Temperature (°C)	Pressure (atm)	Catalyst	Electrode		Voltage (V)	Current density (mA/cm ²)	Yield (%)	Ref.
					Cathode	Anode				
Nano carbon	Plasma + molten salt	-	1	Metal foam + CaO + transition metal nanoparticles	-	-	-	-	<10%	[48]
Amorphous solid carbon	Modified Bosch process	650	-	Stainless steel, nickel foam, cobalt	-	-	-	-	<10%	[49]
Carbon nanosheets	Electrochemical reduction of CO ₂	25	1	Liquid alloy LMCE (Galinstan–Ce/CeO ₂)	Liquid metal Ga–In–Sn–Ce on carbon fibers	-0.31	-	-	-	[12]
CNTs and CNFs	Electrochemical conversion of CO ₂ in molten Li ₂ CO ₃ (C2CNT process)	750	-	-	Steel/Nickel	0.9-1.4	-	80–100%	-	[50]
CNTs and CNFs	Solar thermal electrochemical process (STEP)	750	-	-	Steel/Nickel	0.9-1.4	-	High	-	[9]
CNTs	Photochemical hydrogenation of CO ₂	-	0.7	Cobalt	-	-	-	-	-	[52]

Multilayer graphene	CO ₂ reaction with molten Magnesium via bubbling	720	-	-	-	-	-	0.97 wt%	[53]
Multilayer graphene	Cu-CH ₄ chemical vapor deposition assisted by CO ₂	1020	-	-	-	-	-	High quality	[54]
Graphene (2–6 layers)	Thermal chemical vapor deposition with hydrogen plasma pretreatment	1000	0.00263	Copper foil	-	-	-	High quality	[8]
Graphene	Vapor–liquid interface reaction	720	-	-	-	-	-	3 wt%	[55]
C ₆₀ and C ₆₀ (CH ₂) _n (n = 1–8)	CO ₂ reduction by metallic Lithium	700–720	1000	-	-	-	-	0.2%	[10]
Diamond	Thermal reduction of CO ₂	440	800	-	-	-	-	16.2%	[11]
Diamond	Thermal reduction of dense CO ₂	400–600	820	-	-	-	-	0.58–9.6%	[22]

۴. نتیجه گیری

با توجه به افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، تبدیل CO_2 به مواد کربنی جامد نه تنها راهکاری مؤثر برای کاهش انتشار این گاز است، بلکه امکان تولید مواد با ارزش افزوده را نیز فراهم می‌کند. روش‌های مختلف سنتز و تبدیل CO_2 به شش آلوتروپ اصلی کربن شامل گرافن، نانولوله‌ها، نانوالیاف، فولرن‌ها، الماس و کربن متخلخل از نظر بازده، کنترل مورفولوژی، مصرف انرژی، هزینه و قابلیت کاربرد صنعتی تفاوت‌های قابل توجهی دارند. کاهش حرارتی با فلزات مانند Mg ، Li و Ca در حضور یخ خشک بازده بالایی برای تولید گرافن، نانولوله‌ها و کربن‌های متخلخل ارائه می‌دهد و اجرای نسبتاً ساده‌ای دارد، هرچند کنترل دما و زمان واکنش اهمیت زیادی دارد. روش‌های مبتنی بر CO_2 فوق بحرانی امکان کنترل مورفولوژی و تولید ساختارهای پیشرفته مانند چارچوب‌های سه‌بعدی و میکروسفرها را فراهم می‌کنند، اما نیاز به فشار و انرژی بالا دارند. استفاده از عوامل کاهنده معدنی مانند NaBH_4 و NH_3BH_3 شرایط ملایم واکنش و امکان دوپینگ نیتروژن و بور را فراهم کرده و بازده قابل قبولی ارائه می‌دهد، هرچند هزینه مواد اولیه و مقیاس محدود از محدودیت‌های آن است. روش‌های مبتنی بر MXenes نیز با استفاده از CO_2 به عنوان اکسیدکننده ملایم، ساختارهای هیبریدی با خواص رسانایی و الکتروشیمیایی بالا ایجاد می‌کنند، اما هزینه بالای تجهیزات و محدودیت مقیاس صنعتی از چالش‌های آن به شمار می‌رود. در میان این روش‌ها، الکترولیز در کربنات مذاب با بازده بالا، شرایط عملیاتی معتدل و قابلیت تطبیق با منابع انرژی تجدیدپذیر، بیشترین پتانسیل برای کاربرد صنعتی، به‌ویژه در سنتز نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی را دارند. سنتز گرافن، فولرن‌ها و الماس به دلیل نیاز به دما و فشار بالا، بازده پایین و هزینه بالای کاتالیزور عمدتاً محدود به کاربردهای تحقیقاتی و بازارهای کوچک است، در حالی که کربن‌های متخلخل و مواد دوپ‌شده با قابلیت تنظیم تخلخل و ساختار گزینه‌های جذابی برای ذخیره انرژی، جذب آلاینده‌ها و کاربردهای محیط‌زیستی محسوب می‌شوند. در نهایت، هیچ روش واحدی تمام معیارهای بازده، کنترل ساختار، صرفه اقتصادی و قابلیت صنعتی سازی را به‌طور کامل برآورده نمی‌کند و انتخاب مسیر مناسب نیازمند تعادل میان بازده، مصرف انرژی، کیفیت محصول و قابلیت اجرای صنعتی است. پیشرفت‌های آینده باید بر بهینه‌سازی طراحی راکتورها، دوام کاتالیزورها، مدیریت اقتصادی نمک‌ها، ادغام سیستم‌های هیبریدی و بهره‌گیری از هوش مصنوعی و ابزارهای دیجیتال برای افزایش بازده و کیفیت محصول تمرکز کند. بر اساس این بررسی جامع، سه حوزه تحقیقاتی با اولویت بالا که می‌توانند نقش تعیین‌کننده‌ای در تجاری‌سازی و توسعه پایدار فناوری تبدیل CO_2 به کربن در دهه آینده داشته باشند عبارت‌اند از: (۱) توسعه و بهینه‌سازی کاتالیزورهای پایدار و کارآمد برای افزایش بازده و کاهش هزینه فرآیند، (۲) طراحی و مهندسی راکتورهای نوین با قابلیت کنترل حرارتی و مقیاس‌پذیری بالا، و (۳) یکپارچه‌سازی سیستم‌های تبدیل CO_2 با منابع انرژی تجدیدپذیر و فناوری‌های جذب و بازیافت حرارت. تمرکز بر این حوزه‌ها می‌تواند گذار از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی را تسریع کرده و اثرگذاری زیست‌محیطی این فناوری را به‌طور چشمگیری افزایش دهد.

تشکر و قدردانی

این اثر تحت حمایت بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۴۷۵۵۲ انجام شده است.

مراجع

- [1] Chenarani, B., Ghaemi, A. (2025). A comprehensive review on exploring the potential and behaviour of graphene-based materials for CO₂ capture, *J. CO₂ Util.* 99, 103167.
- [2] Keshavarz, P., & Bardide, M. (2025). Experimental Investigation of the Efficiency of the Regeneration Process of Amine Solutions for the Removal of Carbon Dioxide Using a γ -Al₂O₃ Catalyst. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 27-37, [In Persian].
- [3] Olivier, J.G.J. and P.J.A.H. (2020). Trends in Global Co₂ and Total Greenhouse Gas Emissions, *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency*, 1–85.
- [4] Helmi, M., Chenarani, B., Ghaemi, A., Hemmati, A. (2025) Multi-functional CaO@GO catalyst and adsorbent derived from eggshell waste for removal of environmental pollutants, *Fuel*. 396, 135308.
- [5] Hanson, E., Nwakile, C., Hammed, V.O. (2025) Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies: Evaluating the effectiveness of advanced CCUS solutions for reducing CO₂ emissions, *Results in Surfaces and Interfaces*. 18, 100381.
- [6] Garcia, J.A., Villen-Guzman, M., Rodriguez-Maroto, J.M., Paz-Garcia, J.M. (2024) Comparing CO₂ Storage and Utilization: Enhancing Sustainability through Renewable Energy Integration, *Sustain.* 16(15), 1-31.
- [7] Emmanuel, O., Rozina, Ezeji, T.C. (2025) Advances in carbon dioxide capture and conversion technologies: Industrial integration for sustainable chemical production, *Next Sustain.* 6, 100108.
- [8] Seekaew, Y., Tammanoon, N., Tuantranont, A., Lomas, T., Wisitsoraat, A., Wongchoosuk, C. (2022) Conversion of Carbon Dioxide into Chemical Vapor Deposited Graphene with Controllable Number of Layers via Hydrogen Plasma Pre-Treatment, *Membranes (Basel)*. 12.
- [9] Licht, S., Douglas, A., Ren, J., Carter, R., Lefler, M., Pint, C.L. (2016) Carbon nanotubes produced from ambient carbon dioxide for environmentally sustainable lithium-ion and sodium-ion battery anodes, *ACS Cent. Sci.* 2, 162–168.
- [10] Chen, C., Lou, Z. (2009) Formation of C60 by reduction of CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. 50, 42–45.
- [11] Lou, Z., Chen, Q., Zhang, Y., Wang, W., Qian, Y. (2023) Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9302–9303.
- [12] Esrafilzadeh, D., Zavabeti, A., Jalili, R., Atkin, P., Choi, J., Carey, B.J., Brkljača, R., O'Mullane, A.P., Dickey, M.D., Officer, D.L., MacFarlane, D.R., Daeneke, T., Kalantar-Zadeh, K. (2019) Room temperature CO₂ reduction to solid carbon species on liquid metals featuring atomically thin ceria interfaces, *Nat. Commun.* 10.
- [13] Ruiz-Cornejo, J.C., Sebastián, D., Lázaro, M.J. (2020) Synthesis and applications of carbon nanofibers: A review, *Rev. Chem. Eng.* 36, 493–511.
- [14] Ilinova, A., Kuznetsova, E. (2022) CC(U)S initiatives: Prospects and economic efficiency in a circular economy, *Energy Reports*. 8, 1295–1301.
- [15] Chaudhari, S., Pawar, H., Pawar, K., More, P. (2025) Recent advances in the measurement of thermochemical, electrochemical and photochemical efficiency of CO₂ conversion to value-added products - its challenges and future directions, *Meas. Energy*. 6, 100049.
- [16] Chakrabarti, A., Lu, J., Skrabutenas, J.C., Xu, T., Xiao, Z., Maguire, J.A., Hosmane, N.S. (2011) Conversion of

carbon dioxide to few-layer graphene, *J. Mater. Chem.* *21*, 9491–9493.

- [17] Poh, H.L., Sofer, Z., Luxa, J., Pumera, M. (2014) Transition metal-depleted graphenes for electrochemical applications via reduction of CO₂ by lithium, *Small.* *10*, 1529–1535.
- [18] Zhang, J., Tian, T., Chen, Y., Niu, Y., Tang, J., Qin, L.C. (2014) Synthesis of graphene from dry ice in flames and its application in supercapacitors, *Chem. Phys. Lett.* *591*, 78–81.
- [19] Bagotia, N., Mohite, H., Tanaliya, N., Sharma, D.K. (2018) A comparative study of electrical, EMI shielding and thermal properties of graphene and multiwalled carbon nanotube filled polystyrene nanocomposites, *Polym. Compos.* *39*, E1041–E1051.
- [20] Zhou, J., Jiang, S., Li, Y., Pan, Z., Qian, Y., Zhao, Y., Lin, N., Qian, Y. (2020) Chemical fixation of CO₂ on activated Si: Producing graphitic carbon-stabilized Si particles for Li-storage, *Energy Storage Mater.* *31*, 36–43.
- [21] Motiei, M., Hacohen, Y.R., Calderon-Moreno, J., Gedanken, A. (2001) Preparing carbon nanotubes and nested fullerenes from supercritical CO₂ by a chemical reaction [16], *J. Am. Chem. Soc.* *123*, 8624–8625.
- [22] Lou, Z., Chen, Q., Zhang, Y., Qian, Y., Wang, W. (2004) Synthesis of Large-Size Diamonds by Reduction of Dense Carbon Dioxide with Alkali Metals (K, Li), *J. Phys. Chem. B.* *108*, 4239–4241.
- [23] Wei, L., Chen, Q., Kong, X. (2011) Lithium storage properties of porous carbon formed through the reaction of supercritical carbon dioxide with alkali metals, *J. Am. Ceram. Soc.* *94*, 3078–3083.
- [24] Tomai, T., Katahira, K., Kubo, H., Shimizu, Y., Sasaki, T., Koshizaki, N., Terashima, K. (2007) Carbon materials syntheses using dielectric barrier discharge microplasma in supercritical carbon dioxide environments, *J. Supercrit. Fluids.* *41*, 404–411.
- [25] Wei, W., Sun, K., Hu, Y.H. (2014) Synthesis of 3D cauliflower-fungus-like graphene from CO₂ as a highly efficient counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A.* *2*, 16842–16846.
- [26] Chen, P., Xu, C., Yin, H., Gao, X., Qu, L. (2017) Shock induced conversion of carbon dioxide to few layer graphene, *Carbon N. Y.* *115*, 471–476.
- [27] Weng, W., Tang, L., Xiao, W. (2019) Capture and electro-splitting of CO₂ in molten salts, *J. Energy Chem.* 128–143.
- [28] Jiang, M., Li, Z., Yu, Y., Wu, H., Li, W., Ji, D., Liu, Y., He, Z., Zhang, Z. (2017) Efficient Conversion of Greenhouse Gas of CO₂ into Carbon Products with Desirable Structures via Molten Carbonates Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* *164*, D1022–D1027.
- [29] Jiang, R., Gao, M., Mao, X., Wang, D. (2019) Advancements and potentials of molten salt CO₂ capture and electrochemical transformation (MSCC-ET) process, *Curr. Opin. Electrochem.* *17*, 38–46.
- [30] Ren, J., Yu, A., Peng, P., Lefler, M., Li, F.F., Licht, S. (2019) Recent Advances in Solar Thermal Electrochemical Process (STEP) for Carbon Neutral Products and High Value Nanocarbons, *Acc. Chem. Res.* *52*, 3177–3187.
- [31] Weng, W., Jiang, B., Wang, Z., Xiao, W. (2020) In situ electrochemical conversion of CO₂ in molten salts to advanced energy materials with reduced carbon emissions, *Sci. Adv.* *6*(9).
- [32] Li, Z., Yu, Y., Li, W., Wang, G., Peng, L., Li, J., Gu, D., Yuan, D., Wu, H. (2018) Carbon dioxide electrolysis and carbon deposition in alkaline-earth-carbonate-included molten salts electrolyzer, *New J. Chem.* *42*, 15663–15670.
- [33] Cao, J., Jing, S., Wang, H., Xu, W., Zhang, M., Xiao, J., Peng, Y., Ning, X., Wang, Z., Xiao, W. (2023) Pure and Metal- confining Carbon Nanotubes through Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Ca- based Molten Salts, *Angew. Chemie.* *135*, 62(31).
- [34] Liu, X., Licht, G., Wang, X., Licht, S. (2022) Controlled Transition Metal Nucleated Growth of Carbon Nanotubes by Molten Electrolysis of CO₂, *Catalysts.* *12*.
- [35] Pfeiffer, O., Khurram, A., Olivetti, E.A., Gallant, B.M. (2022) Life cycle assessment of CO₂ conversion and

storage in metal–CO₂ electrochemical cells, *J. Ind. Ecol.* 26, 1306–1317.

- [36] Zhang, H., Zhang, X., Sun, X., Ma, Y. (2013) Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide, *Sci. Rep.* 3.
- [37] Liu, S., Jin, Y., Bae, J.S., Chen, Z., Dong, P., Zhao, S., Li, R. (2020) CO₂ derived nanoporous carbons for carbon capture, *Microporous Mesoporous Mater.* 305, 110356.
- [38] Cuadros-Lugo, E., Lardizabal-Gutierrez, D., Herrera-Ramirez, J.M. Garay-Reyes, C., Lopez-Melendez, C., Carreno-Gallardo, C. (2018) Fabrication of Multilayer Graphene by an Environment-friendly Synthesis of Metallic Magnesium and Carbon Dioxide Combined in a Chemical Reaction, *Microsc. Microanal.* 24, 1732–1733.
- [39] Chen, L., Cui, X., Zhang, L., Wang, Y., Wang, M., Cui, F., Wei, C., Feng, J., Ge, T., Ren, W., Shi, J. (2015) Hollow mesoporous carbon cubes with high activity towards the electrocatalytic reduction of oxygen, *ChemSusChem.* 8, 623–627.
- [40] Wang, C., Li, F., Wang, Y., Qu, H., Yi, X., Lu, Y., Qiu, Y., Zou, Z., Yu, B., Luo, Y. (2015) Facile synthesis of nanographene sheet hybrid α -mno₂ nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 634, 12–18.
- [41] Yu, P.C., Yuan, Y.C. (2019) One-step synthesis of robust carbon nanotube foams with ultrahigh surface area for high-performance lithium ion battery, *Sci. China Technol. Sci.* 62, 464–471.
- [42] Park, J.H., Gim, H., Choi, W.Y., Lee, H., Lee, S.Y., Lee, J.W. (2020) CO₂-Derived Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Cathode and Free-Standing N-Rich Carbon Interlayer Applied for Lithium-Sulfur Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 5247–5259.
- [43] Zhang, J., Lee, J.W. (2013) Production of boron-doped porous carbon by the reaction of carbon dioxide with sodium borohydride at atmospheric pressure, *Carbon N. Y.* 53, 216–221.
- [44] Lee, W., Kim, G.M., Baik, S., Lee, J.W. (2016) Carbon dioxide conversion into boron/nitrogen dual-doped carbon as an electrode material for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 210, 743–753.
- [45] Zhang, C., Kim, S.J., Ghidui, M., Zhao, M.Q., Barsoum, M.W., Nicolosi, V., Gogotsi, Y. (2016) Layered orthorhombic Nb₂O₅@ Nb₄C₃Tx and TiO₂@ Ti₃C₂Tx hierarchical composites for high performance Li-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 26(23), 4143-4151.
- [46] Naguib, M., Mashtalir, O., Lukatskaya, M.R., Dyatkin, B., Zhang, C., Presser, V., Gogotsi, Y., Barsoum, M.W. (2014) One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes, *Chem. Commun.* 50, 7420–7423.
- [47] Oh, E., Kim, J. (2024) Trends in Solid Carbon Material Synthesis Technology from Carbon Dioxide Conversion, *Appl. Chem. Eng.* 35, 502–512.
- [48] Centi, G., Perathoner, S., Papanikolaou, G. (2021) Plasma assisted CO₂ splitting to carbon and oxygen: A concept review analysis, *J. CO₂ Util.* 54, 101775.
- [49] Abney, M.B. Matthew Mansell, J. (2010) The bosch process - Performance of a developmental reactor and experimental evaluation of alternative catalysts, *40th Int. Conf. Environ. Syst. ICES 2010.*
- [50] Ren, J., Licht, S. (2016) Tracking airborne CO₂ mitigation and low cost transformation into valuable carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 6.
- [51] Wood, D.I., Li, J., Daniel, C. (2015) Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 275, 234–242.
- [52] Wang, J., Wang, J., Feng, J., Hu, Y., Huang, H., Zhang, N., Zhao, M., Liu, W., Liu, C., Zhu, Z., Yan, S., Yu, T., Zhang, C., Yao, W., Zou, Z., Li, Z. (2024) Photochemical CO₂ hydrogenation to carbon nanotubes and H₂O for oxygen recovery in space exploration, *Joule.* 8, 3126–3141.

- [53] Li, X., Wang, X., Shi, H., Jin, Y., Hu, X., Xu, C., Tang, L., Ma, M., Lu, L. (2024) Bubble-Mediated Production of Few-Layer Graphene via Vapor–Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Magnesium Melt, *Materials (Basel)*. 17.
- [54] Cao, N., Qi, T., Qi, H., Di, Y., Li, M., Jia, Y., Jin, X., Zang, X. (2024) An alternative mechanism of dry reforming enhanced growth of high-quality graphene: CO₂-assisted CVD, *Chem. Eng. J.* 479, 147477.
- [55] Xi, A., X WA, B., Xh, A., Chao, X.B., Ws, A., Kw, A. (2021) Direct conversion of CO₂ to graphene via vapor–liquid reaction for magnesium matrix composites with structural and functional properties, *J. Magnes. Alloy*. 11(4), 1206-1212.
- [56] Giannakopoulou, T., Todorova, N., Plakantonaki, N., Vagenas, M., Sakellis, E., Papargyriou, D., Katsiotis, M., Trapalis, C. (2023) CO₂-Derived Nanocarbons with Controlled Morphology and High Specific Capacitance, *ACS Omega*. 8, 29500–29511.