

تولید متان با استفاده از واکنش احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن در حضور فوتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نیکل و مس

رضا نعمت الهی^۱، افسانه سادات لاریمی^{۲*}، سیروس قطبی^۱، فرهاد خراشه^۱، محسن مرادی^۱

^۱تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

^۲تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۶/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۰۸

چکیده

احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به عنوان یکی از روش‌های نوید بخش به منظور تولید طیف گسترده‌ای از سوخت‌های تجدیدپذیر هیدروکربنی با استفاده از نور خورشید و در حضور فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش نمونه‌های فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل (۱، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند. بعد از انجام آزمایش‌های احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن و یافتن درصد بهینه نیکل، نمونه دی‌اکسید تیتانیوم با یک درصد وزنی نیکل (TNi1) بالاترین میزان فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. سپس با استفاده از روش تلقیح، ۳ درصد وزنی مختلف (۱، ۲ و ۳) از مس بر روی ساختار TNi1 بارگذاری شد. در نهایت نمونه بارگذاری شده با یک درصد وزنی از مس بر روی دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با یک درصد وزنی از نیکل (ICu/TNi1) بالاترین میزان فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد با تولید متان برابر $12/6 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ که این مقدار تقریباً ۴ برابر میزان تولید متان در حضور TiO_2 خالص است. نانوفوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز طیف سنجی بازتاب پخش (DRS) و آنالیز فوتولومینسانس (PL) مشخصه یابی شدند. همچنین با استفاده از روش BET سطح ویژه آن‌ها اندازه‌گیری و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورفولوژی ذرات بررسی شد.

کلمات کلیدی: نانوفوتوکاتالیست، دی‌اکسید تیتانیوم، نیکل، مس، احیای دی‌اکسید کربن.

۱- مقدمه

امروزه سوخت‌های فسیلی یکی از منابع اصلی تامین انرژی محسوب می‌شوند. با این حال به علت افزایش مستمر در تقاضای انرژی توسط بشر، نیاز به منابع جایگزین می‌باشد. احتراق سوخت‌های فسیلی منجر به انتشار مقدار زیادی از گاز دی‌اکسید کربن در جو زمین می‌شود، که نتیجه آن تغییرات اقلیمی جهانی و بسیاری از مشکلات زیست محیطی می‌باشد. گاز دی‌اکسید کربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی تنها گاز گلخانه‌ای می‌باشد که با شرایط آب و هوایی در جو زمین ارتباطی تنگاتنگ دارد. از آنجا که تجمع این گاز می‌تواند گرما را در جو به دام اندازد، جای تعجب نیست که میانگین دمای سطح جهانی کره زمین همزمان با انتشار دی‌اکسید کربن در ۳۵ سال گذشته افزایش داشته است. از این رو جستجو برای تامین انرژی از منابع تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست، یک امر ضروری برای توسعه طولانی مدت جامعه بشری است. از آنجا که انرژی خورشیدی به عنوان یکی

از منابع انرژی پایان ناپذیر و سبز شمرده می‌شود، توجه زیادی را برای تبدیل این انرژی به سوخت‌های با ارزش به خود جلب کرده است [۱،۲].

از میان روش‌های گوناگون می‌توان به کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید و تبدیل آن به سوخت‌های سبز خورشیدی مانند متان، متانول و ... به عنوان یکی از فناوری‌های امیدوارکننده اشاره کرد زیرا، در این حالت علاوه بر تولید سوخت و انرژی غلظت گاز کربن دی‌اکسید در اتمسفر نیز کاهش می‌یابد [۳]. متداول‌ترین فوتوکاتالیستی که به طور وسیع در این فرآیند مورد مطالعه قرار گرفته است دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم دارای ویژگی‌هایی همچون: غیر سمی بودن، ارزان قیمت بودن، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی است که این ویژگی‌ها باعث توجه ویژه محققان به این فوتوکاتالیست نسبت به دیگر فوتوکاتالیست‌ها شده است. با این حال دی‌اکسید تیتانیوم دارای محدودیت‌هایی همچون زیاد بودن انرژی باندگپ و نرخ بالای بازترکیبی الکترون-حفره می‌باشد که منجر به کاهش راندمان فوتوکاتالیستی آن می‌شود [۴،۵].

به منظور بهبود خواص فوتوکاتالیستی TiO_2 ، روش‌های مختلف اصلاح سطح توسط محققان انجام شده است [۶،۷]. از روش‌های اصلاح سطح می‌توان به بارگذاری فلزاتی مانند طلا، نقره و مس روی TiO_2 و تشکیل ساختار هتروجانکشن بین نانوذرات فلز و نیمه‌رسانا اشاره کرد که این عناصر می‌توانند مانند یک تله برای برای به دام انداختن جفت الکترون-حفره‌های ایجاد شده توسط انرژی فوتون عمل کنند [۸]. همچنین این مواد با ایجاد خاصیت تشدید پلاسمونیک سطحی راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشند [۹،۱۰]. با توجه به قیمت ارزان و دسترسی بالا، مس گزینه مناسبی برای ارتقا خواص دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد [۱۱]. زاو و همکاران [۹] مشاهده کردند که فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم با ۴ درصد وزنی مس حدوداً ۱/۷ برابر فعالیت فوتوکاتالیستی احیاء کربن دی‌اکسید را نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص بهبود می‌بخشد.

یکی دیگر از روش‌های کارآمد و مفید برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی دوپ کردن فلزات واسطه همچون آهن، نیکل و ... در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. قرار گرفتن این عناصر در ساختار باعث تشکیل لایه‌های الکترونی (ترازهای انرژی) در فاصله بین لایه ظرفیت و لایه هدایت دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود که منجر به کاهش انرژی باندگپ می‌گردد. همچنین این عناصر به عنوان مراکز برای به دام انداختن حاملان بار عمل کرده و طول عمر جفت الکترون-حفره‌های ایجاد شده را افزایش می‌دهند که باعث افزایش راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود [۱۲]. چندین مطالعه تجربی و نظری در مورد تأثیر دوپ کردن نیکل بر بازده فوتوکاتالیستی TiO_2 انجام شده است. نیکل به دلیل داشتن شعاع یونی مشابه تیتانیوم یک گزینه مناسب برای جانشینی با اتم‌های آن در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. همچنین مشاهده شده است که نیکل به عنوان یک عنصر مناسب برای دوپ کردن و اصلاح ساختار دی‌اکسید تیتانیوم انتخاب شده است [۱۳]. علاوه بر این دوپ کردن نیکل در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم به طور مؤثری انرژی باندگپ را کاهش داده و همچنین با کاهش اندازه کریستال‌ها، سطح ویژه

کاتالیست را افزایش می‌دهد [۱۴]. دوی و همکاران [۱۵] با سنتز دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل با ۱-۰/۰۲ درصد اتمی به روش سل ژل مشاهده کردند که جذب نور در ناحیه مرئی با افزایش غلظت نیکل افزایش و انرژی باندگپ کاهش یافته است، همچنین نمونه حاوی ۰/۰۸ درصد اتمی از نیکل بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را برای حذف متیل نارنجی تحت تابش طبیعی نور خورشید از خود نشان می‌دهد. ناخاته و همکاران [۱۶] با سنتز نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با ۵ و ۷ درصد وزنی مشاهده کردند که فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های دوپ شده ۶۳ برابر نمونه دی‌اکسید تیتانیوم خالص برای حذف رنگ متیل آبی تحت تابش نور مرئی است. همچنین بایونگ و همکاران [۱۷] نشان دادند که تولید متان در فرآیند احیای فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در درصدهای پایین‌تر از نیکل دوپ شده عملکرد بهتری دارد و با افزایش غلظت نیکل سطح ویژه فوتوکاتالیست کاهش یافته و مراکز باز ترکیبی الکترون-حفره‌ها بیشتر می‌شود.

در این پژوهش اثر مشترک دوپ کردن نیکل و بارگذاری مس بر روی دی‌اکسید تیتانیوم بررسی می‌شود. در همین راستا، ابتدا درصد بهینه نیکل دوپ شده در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم مشخص می‌گردد و سپس این کاتالیست با ۳ درصد وزنی مختلف از مس بارگذاری می‌شود تا فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای تولید متان با استفاده از روش احیای دی‌اکسید کربن بررسی شود. تمامی نمونه‌های دوپ شده با استفاده از روش سل ژل سنتز و نمونه‌های حاوی مس با استفاده از روش تلقیح تهیه شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی استفاده شده

در این پژوهش از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید به عنوان ماده پیش‌سازنده تیتانیوم، از نیترات نیکل به عنوان نمک پیش‌سازنده نیکل، از نیترات مس به عنوان منبع مس، از ایزوپروپانول به عنوان حلال و استیک اسید (Glacial) خالص برای کنترل سرعت هیدرولیز استفاده شده است. همه‌ی مواد با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند.

۲-۲- روش سنتز دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل

به منظور سنتز و تهیه فوتوکاتالیست‌ها از روش سل ژل استفاده شده است. در مرحله اول برای سنتز دی‌اکسید تیتانیوم، ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید به همراه ۳۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ظرف دیگری ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول و ۷ میلی‌لیتر استیک اسید یک مولار به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. در گام بعدی محلول دوم شامل ایزوپروپانول و استیک اسید به صورت قطره قطره به محلول اول اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد تا واکنش به طور کامل انجام شود. در مرحله دوم و برای ساخت دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با درصدهای وزنی مختلف ۰/۵، ۱ و ۱/۵ از نیکل، مقدار محاسبه شده از نمک نیترات نیکل در ۱۰ میلی‌لیتر از ایزوپروپانول حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. به منظور حل شدن کامل نمک

نیترات نیکل، دما تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا کرد و سپس محلول به صورت قطره قطره به محلول اولیه اضافه شد. محلول حاصل در انتها به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق مخلوط شد و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۱۲ ساعت در آون، خشک شد. در نهایت جامد حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. نمونه‌های دوپ شده با درصد‌های متفاوت جرمی از نیکل به صورت TNiX نمایش داده شده، که X درصد‌های متفاوت وزنی نیکل دوپ شده می‌باشد.

۲-۳- روش بارگذاری مس بر روی دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل

برای سنتز نمونه‌های مس بارگذاری شده بر روی نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل از روش تلقیح استفاده شد. بدین منظور ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از نمونه دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با ۱ درصد وزنی نیکل که بالاترین میزان فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد درون ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد، سپس با استفاده از دستگاه التراسونیک درون حلال پخش شد. در مرحله بعد تهیه نمونه‌های بارگذاری شده با درصد‌های وزنی ۱، ۲ و ۳ از مس، مقدار محاسبه شده از نمک نیترات مس درون محلول ریخته شد و سپس محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس محلول درون آون و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. در نهایت پودر حاصل در دمای ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۲ ساعت کلسینه شد. نمونه‌های بارگذاری شده با درصد‌های متفاوت وزنی از مس با YCu/TNi1 نشان داده می‌شود که Y درصد‌های متفاوت وزنی از مس بارگذاری شده روی نمونه دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با یک درصد وزنی از نیکل می‌باشد.

۲-۴- روش‌های مشخصه‌یابی فوتوکاتالیست‌ها

جهت شناسایی فازهای کریستالی نمونه‌های سنتز شده، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه Panalytical X'PERT PRO، تحت تابش اشعه ایکس در بازه ۸۰-۱۰ درجه انجام شده است. جهت بررسی میزان جذب نور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده و اندازه‌گیری انرژی باندگپ آن‌ها از روش طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) توسط دستگاه Avaspec-2048-TEC در فاصله بین طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام شد. همچنین مورفولوژی نانوذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل TeScan-Mira3 بررسی شد. از آنالیز طیف سنجی فوتولومینسانس برای تشخیص میزان نسبی بازترکیب جفت الکترون-حفره‌های برانگیخته شده استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری سطح ویژه و متوسط اندازه حفرات نمونه‌ها از آنالیز تخلخل سنجی BET و دستگاه Belsorp Mini II استفاده شد.

۲-۵- تست راکتوری و فعالیت فوتوکاتالیستی

تبدیل فوتوکاتالیستی گاز دی‌اکسید کربن در یک فوتوراکتور شیشه‌ای به حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر صورت گرفت. به منظور عبور هرچه بهتر نور جنس بالای فوتوراکتور از کوارتز انتخاب شد. راکتور تحت تابش یک لامپ بخار جیوه با توان ۲۵۰ وات به عنوان تأمین کننده منبع نور قرار گرفت. در هر تست مقدار ۰/۲ گرم از فوتوکاتالیست به صورت لایه‌ای نازک در کف راکتور نشانده شد.

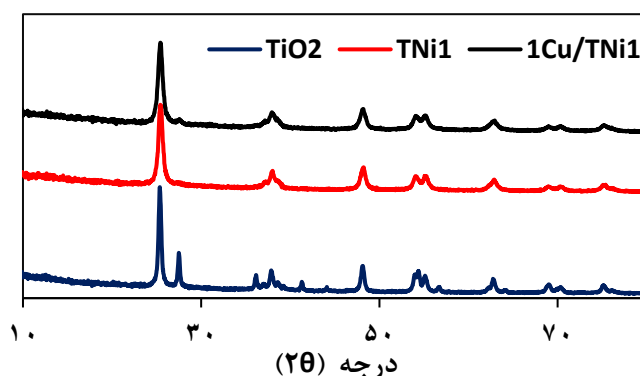
در ابتدا گاز CO₂ از یک اشباع کننده آب گذر کرده و به مدت ۳۰ دقیقه به طور پیوسته وارد راکتور شد تا هرگونه هوای اضافی و ناخالصی را از راکتور خارج کند. سپس فوتوراکتور آب بندی شده و در پی آن لامپ روشن شد. برای نمونه گیری از سرنگ-gas-tight همپتون استفاده شد. به منظور اندازه گیری مقدار کمی هیدروکربن تولید شده نیز از آنالیز کروماتوگرافی گازی (AGILENT 7890A) مجهز به مشخص گر FID استفاده شد.

به منظور اطمینان از اینکه تولید متان تنها ناشی از واکنش احیای CO₂ باشد نیز واکنش در ۳ حالت ۱- بدون تابش نور ۲- بدون حضور فوتوکاتالیست ۳- و بدون حضور CO₂ و آب انجام شد. در هر سه حالت آنالیز کروماتوگرافی گازی هیچگونه تولید متان را نشان نداد. بنابراین واضح است که تولید متان تنها ناشی از واکنش احیای فوتوکاتالیستی گاز دی اکسید کربن می باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

به منظور شناسایی دقیق تر مشخصات فازهای کریستالی نمونه های سنتز شده از الگوی پراش اشعه ایکس استفاده شد. همان گونه که در شکل ۱ قابل مشاهده است نمونه دی اکسید تیتانیوم خالص دارای فازهای کریستالی آناتاز و روتایل می باشد، این در حالی است که بخش اعظم فوتوکاتالیست های بهبود یافته TNi1 و 1Cu/TNi1 دارای فاز کریستالی آناتاز می باشد که دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به فاز روتایل می باشد. بنابراین مشخص می شود که قرار گرفتن عنصر نیکل در ساختار باعث عدم انتقال فاز کریستالی آناتاز به روتایل شده است. همچنین پیکی مربوط به نیکل و مس مشاهده نشد که این می تواند ناشی از کم بودن مقدار مس و نیکل جهت شناسایی توسط دستگاه یا پراکندگی خوب آن ها در ساختار دی اکسید تیتانیوم باشد [۱۸]. اندازه متوسط کریستال های فوتوکاتالیست های سنتز شده، با استفاده از معادله شرر [۱۹،۲۰] و به کمک پیک اصلی به ترتیب برای TiO₂، TNi1 و 1Cu/TNi1، ۲۴/۳۳ nm، ۱۶/۱۲ nm و ۱۴/۹۲ nm تخمین زده شد.



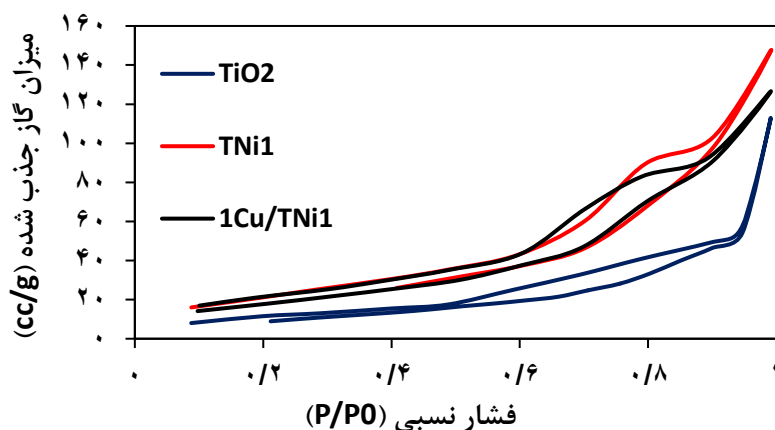
شکل ۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس برای فوتوکاتالیست های سنتز شده

۲-۳- اندازه‌گیری سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات

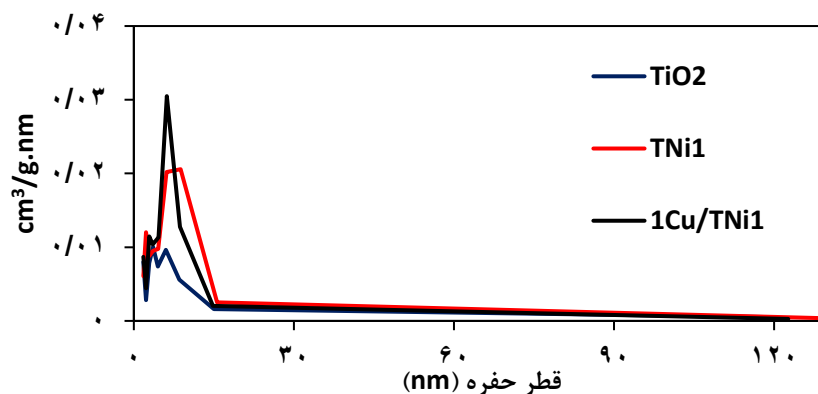
همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است نمودار ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن برای تمامی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده از نوع هیسترسیس شماره ۴ می‌باشد. بنابراین تمامی نانوفوتوکاتالیست‌ها دارای ساختار مزوحفره می‌باشند [۲۱]. سطح ویژه، حجم حفرات، و متوسط اندازه حفرات، در جدول ۱ آورده شده است. از نتایج آنالیز BET، می‌توان دریافت که دوپ کردن نیکل بر روی خواص دی‌اکسید تیتانیوم اثرگذار است و هر دو نمونه‌های TNi1 و 1Cu/TNi1 سطح ویژه بیشتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص دارند. همچنین دوپ کردن نیکل باعث جلوگیری از رشد اندازه ذرات و کریستال‌ها شده که این موضوع در تطابق با نتایج آزمون XRD می‌باشد [۳]. در شکل ۳ توزیع اندازه حفرات مشاهده می‌شود. در نمونه بارگذاری شده با ۱ درصد وزنی از مس (1Cu/TNi1) مشاهده شد که حجم حفرات و متوسط اندازه حفرات نسبت به TNi1 کاهش یافته که دلیل آن می‌تواند بسته شدن تعدادی از حفرات هنگام بارگذاری مس بر روی ساختار TNi1 باشد.

جدول ۱- انرژی باند گپ، سطح ویژه و حجم حفرات کاتالیست‌های سنتز شده

فوتوکاتالیست	انرژی باند گپ (eV)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cc/g)	متوسط قطر حفرات (nm)
TiO ₂	۳/۰۶	۳۷/۸۸	۰/۱۷	۱۸/۴
TNi1	۲/۹۲	۶۹/۸۹	۰/۲۲	۱۳/۰
1Cu/TNi1	۲/۸۹	۶۹/۳۷	۰/۱۹	۱۱/۳



شکل ۲- ایزوترم جذب گاز نیتروژن برای فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

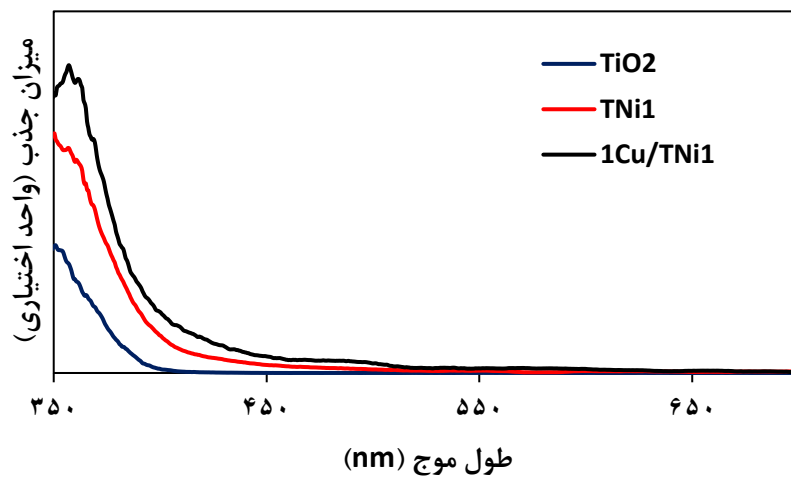


شکل ۳- توزیع اندازه حفرات نمونه‌های سنتز شده

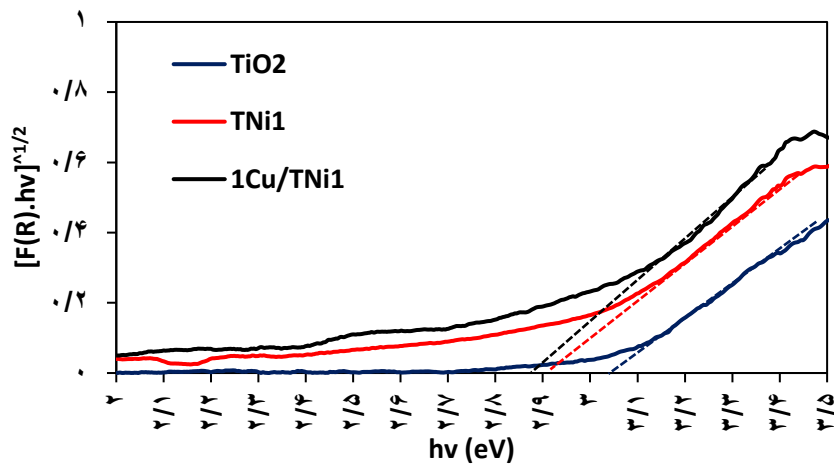
۳-۳- نتایج آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی

همانگونه که اشاره شد یکی از روش‌های ممکن برای کاهش انرژی باندگپ و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم، دوپ کردن عناصر فلزی و نافلزی درون ساختار آن می‌باشد. بنابراین با بهره بردن از آزمون طیف‌سنجی بازتاب پخشی میزان جذب نور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده تعیین شد. همان‌گونه که در شکل ۴ آمده است، میزان جذب نور در اثر دوپ کردن نیکل در هر دو ناحیه‌ی فرابنفش و مرئی افزایش داشته است. با توجه به شکل ۴، در نمونه حاوی مس نیز تا حدودی میزان جذب نور در ناحیه مرئی افزایش یافته است.

همچنین با استفاده از معادله Kubelka-Munk و رسم نمودار $Tauc$ [۱۴] که در شکل ۵ نشان داده شده است مقدار انرژی باندگپ برای نمونه‌های سنتز شده محاسبه شد. میزان انرژی باندگپ برای نمونه‌های TiO_2 ، TNi_1 و $1Cu/TNi_1$ به ترتیب برابر 3.06 ، 2.92 و 2.89 الکترون ولت می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود نیکل با وارد شدن به شبکه کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم و جایگزینی با کاتیون‌های تیتانیوم، سبب ایجاد لایه‌های انرژی بین لایه ظرفیت و هدایت دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود که این امر سبب کاهش انرژی باندگپ می‌شود [۱۲].



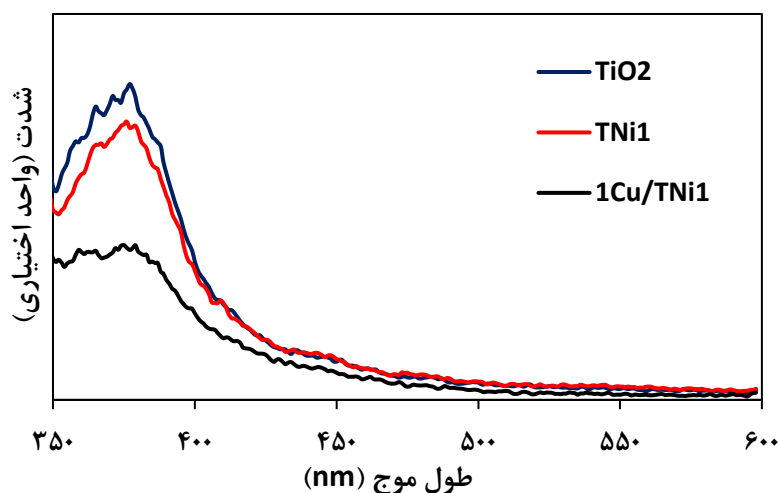
شکل ۴- میزان جذب نور برای نمونه‌های TiO_2 ، TNi1 و 1Cu/TNi1



شکل ۵- نمودار Tauc برای بدست آوردن انرژی باند گپ

۴-۳- آنالیز طیف سنجی فوتولومینسانس

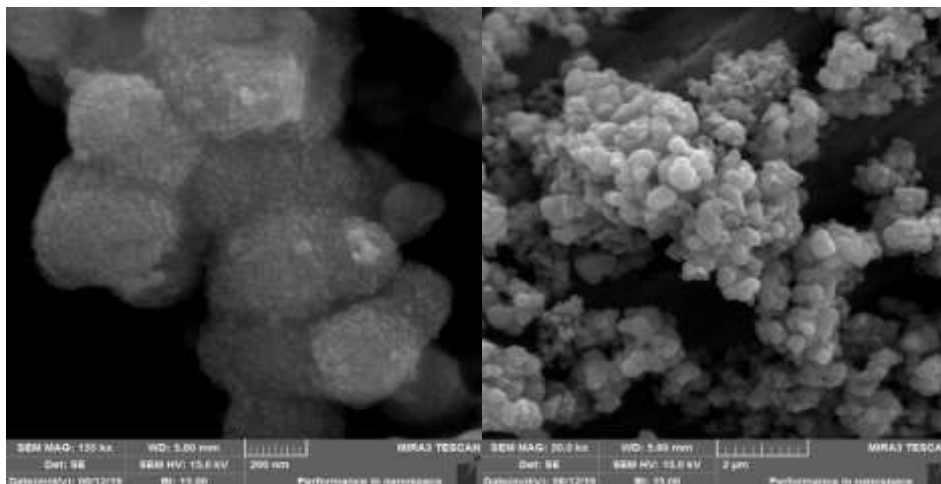
شکل ۶ نتایج طیف PL را برای نمونه‌های TiO_2 ، TNi1 و 1Cu/TNi1 نشان می‌دهد. در حالت کلی بین فعالیت فوتوکاتالیستی با شدت پیک‌ها در آنالیز PL رابطه مستقیم وجود دارد، به این صورت که با افزایش شدت پیک PL فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش پیدا می‌کند [۲۲]. با توجه به شکل ۶ در نمونه TNi1 و 1Cu/TNi1 شدت طیف PL کاهش داشته است که نشان می‌دهد نیکل دوپ شده در ساختار و مس بارگذاری شده بر روی TiO_2 به عنوان یک تله برای الکترون و حفره‌هایی که در اثر جذب فوتون برانگیخته شده‌اند عمل کرده و نرخ بازترکیبی الکترون-حفره را کاهش می‌دهد. همچنین واضح است که در نمونه 1Cu/TNi1 مس از انتقال الکترون‌های تولید شده در اثر جذب نور و مهار فرآیند بازترکیبی آن حمایت می‌کند، که این می‌تواند دلیل پایین‌تر بودن شدت پیک نمونه 1Cu/TNi1 نسبت به TiO_2 خالص و TNi1 و همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر آن باشد.



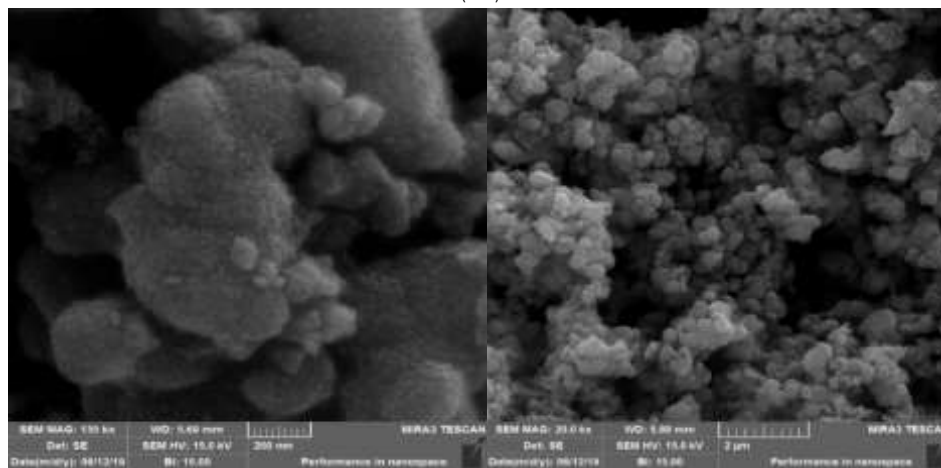
شکل ۶- نتایج آنالیز فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های TiO_2 ، TNi1 و 1Cu/TNi1

۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

همچنین به منظور بررسی ریزساختار فتوکاتالیست‌های تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مطابق شکل ۷ بهره گرفته شده است. طبق تصاویر شکل ۷ مشخص است که نمونه‌ها به خوبی به حالت کریستالی درآمده و ذرات اغلب به صورت کروی و یکنواخت و با اندازه متوسط ۱۷-۲۳ nm می‌باشند که نشان می‌دهد نتایج بدست آمده از آنالیز FESEM به خوبی با نتایج بدست آمده از آنالیز XRD مطابقت دارد. همچنین با بررسی و مقایسه تصاویر TNi1 و 1Cu/TNi1 می‌توان دریافت دوپ کردن نیکل در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش سرعت رشد دانه‌های دی‌اکسید تیتانیوم شده است [۱۴].



(الف)



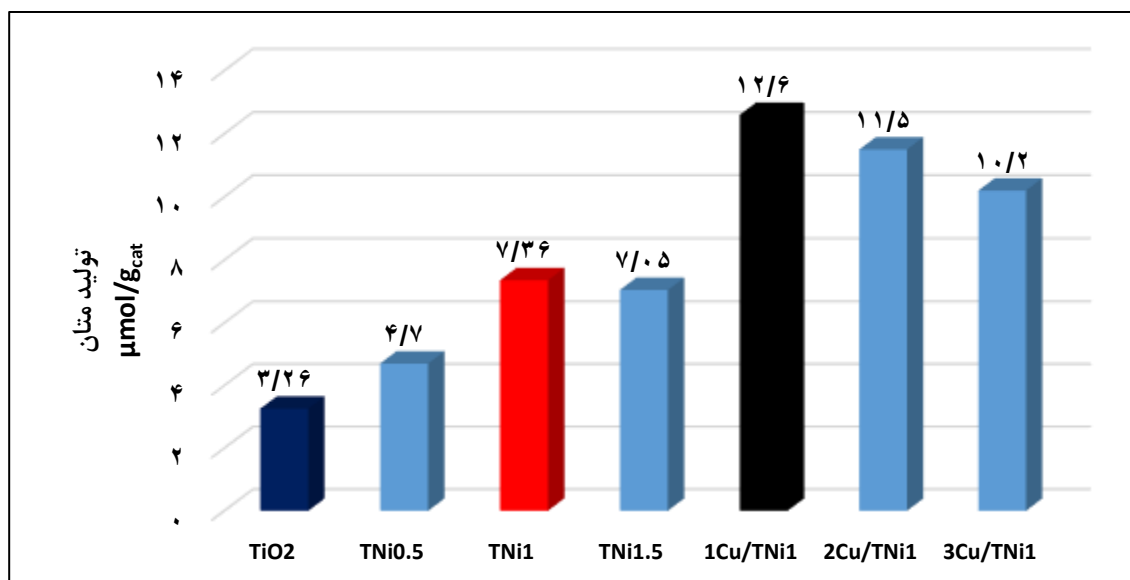
(ب)

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) TiO_2 و (ب) $1Cu/TNi1$

۳-۶- نتایج تست راکتوری و فعالیت فوتوکاتالیستی

با آنالیز گاز درون راکتور پس از ۱۰ ساعت از زمان واکنش مشخص شد محصول غالب در واکنش احیای دی‌اکسید کربن متان است. شکل ۸ میزان تولید متان پس از ۱۰ ساعت را در حضور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است نمونه حاوی ۱ درصد وزنی از نیکل ($TNi1$) بالاترین میزان تولید متان را در مقایسه با دیگر نمونه‌های دوپ شده با نیکل و نمونه TiO_2 خالص نشان می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد هنگامی که نیکل در درصد بهینه در ساختار TiO_2 قرار گرفته شده باشد خواص فوتوکاتالیستی مناسب‌تری نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد. این در حالی است که با افزایش غلظت نیکل، اتم‌های نیکل باعث ایجاد مراکز برای بازترکیبی حاملان بار می‌شود که به دنبال آن کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد. نمونه $1Cu/TNi1$ بالاترین میزان تولید متان را از خود نشان داده است. این مقدار حدود ۴ برابر آن برای TiO_2 خالص است. در این نمونه اتم‌های مس به عنوان تله‌هایی برای به دام انداختن الکترون-حفره‌های برانگیخته شده عمل کرده و سبب بهبود فعالیت

فوتوکاتالیستی نسبت به نمونه TNi1 شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان بارگذاری مس بر روی ساختار TNi1 میزان تولید متان کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از پوشیده شدن سطح توسط مس و بسته شدن حفرات و سایت‌های فعال واکنش باشد.



شکل ۸- میزان تولید متان بعد از ۱۰ ساعت در حضور فوتوکاتالیست‌ها

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل با درصدهای مختلف وزنی (۱/۵ و ۱، ۰/۵) با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند. سپس این کاتالیست‌ها برای واکنش احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن و تولید متان در یک فوتوراکتور ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیزهای مشخصه‌یابی نشان دادند که دوپ کردن نیکل سبب کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه و بهبود جذب نور در ناحیه مرئی شده است. آزمایش‌های راکتوری نیز نشان دادند که فوتوکاتالیست TNi1 نسبت به دیگر نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیکل و TiO_2 خالص بیشترین مقدار تولید متان ($7/36 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) را داراست. با این حال، مشاهده شد با افزایش درصد نیکل از ۱ درصد میزان تولید متان کاهش داشته است که دلیل آن می‌تواند ایجاد مراکز باز ترکیبی حاملان بار توسط اتم‌های نیکل باشد. در ادامه به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی، ۳ درصد وزنی مختلف از مس (۱، ۲ و ۳) با استفاده از روش تلقیح بر روی TNi1 بارگذاری شد. در این حالت ذرات مس بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم پخش شدند بدون آنکه اثر منفی بر ساختار دی‌اکسید تیتانیوم داشته باشند. مشاهده شد نمونه 1Cu/TNi1 بیشترین مقدار تولید متان ($12/6 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) را داراست که این مقدار ۴ برابر تولید متان در حضور TiO_2 خالص است. در نمونه 1Cu/TNi1، اتم‌های مس بارگذاری شده بر روی سطح با تشکیل ساختار هتروجانکشن به عنوان یک تله برای به دام انداختن الکترون-حفره‌ها عمل می‌کنند که باعث بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود، همچنین مشاهده شد که با افزایش میزان بارگذاری

مس تعدادی از حفرات و سایت‌های واکنش مسدود شده و همچنین میزان اضافی مس به عنوان مراکز بازترکیبی حاملان بار عمل می‌کند که باعث افت فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد. به طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح دی‌اکسیدتیتانیوم با مقادیر اندکی از فلزات ارزان قیمت مس و نیکل می‌تواند راهکار مناسبی برای بهبود سرعت تولید دی‌اکسید کربن می‌باشد.

۵-مراجع

- [1] F. Galli, M. Compagnoni, D. Vitali, C. Pirola, C.L. Bianchi, A. Villa, L. Prati, I. Rossetti. *Applied Catal. B, Environ.* **200** (2017) 386.
- [2] J. Low, B. Cheng, J. Yu. *Appl. Surf. Sci.* **392** (2017) 658.
- [3] A. Khalilzadeh, A. Shariati. *Sol. Energy.* **164** (2018) 251.
- [4] L.G. Devi, N. Kottam, B.N. Murthy, S.G. Kumar. *J. Mol. Catal. A Chem.* **328** (2010) 44.
- [5] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan. *Sol. Energy.* **106** (2014) 159.
- [6] A. Hajesmaili, Z. Bahrami. *J. Of Applied Chemistry*, **11** (2017) 91.
- [7] M. Moradi, F. Khorasheh, A. Larimi. *Sol. Energy.* **211** (2020) 100.
- [8] R. Nematollahi, C. Ghotbi, F. Khorasheh, A. Larimi. *J. CO₂ Util.* **41** (2020) 101289.
- [9] J. Zhao, Y. Li, Y. Zhu, Y. Wang, C. Wang, *Applied Catalysis A.* **510** (2016) 34.
- [10] L. Liu, C. Zhao, T. Miller, Y. Li. *J. Phys. Chem.* **121** (2017) 490.
- [11] N. Singhal, A. Ali, A. Vorontsov, C. Pendem, U. Kumar. *Applied Catalysis A.* **523** (2016) 107.
- [12] O. Ola, M.M. Maroto-Valer. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24** (2015) 16.
- [13] M.R. Elahifard, S. Ahmadvand, A. Mirzanejad. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **84** (2018) 10.
- [14] M.P. Blanco-Vega, J.L. Guzmán-Mar, M. Villanueva-Rodríguez, L. Maya-Treviño, L.L. Garza-Tovar, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **71** (2017) 275.
- [15] L.G. Devi, N. Kottam, S.G. Kumar, K.E. Rajashekhar, Preparation. *Cent. Eur. J. Chem.* **8** (2010) 142.
- [16] G.G. Nakhate, V.S. Nikam, K.G. Kanade, S. Arbuji, B.B. Kale, J.O. Baeg. *Mater. Chem. Phys.* **124** (2010) 976.
- [17] B.S. Kwak, K. Vignesh, N.K. Park, H.J. Ryu, J.I. Baek, M. Kang. *Fuel.* **143** (2015) 570.
- [18] M. Tahir, B. Tahir. *Appl. Surf. Sci.* (2016).
- [19] H.H. Tseng, M.C. Wei, S.F. Hsiung, C.W. Chiou. *Chem. Eng. J.* **150** (2009) 160.
- [20] B. Fahimirad, A. Asghari, M. Rajabi. *J. Of Applied Chemistry.* **12** (2018) 57.
- [21] M. Tahir, N.A.S. Amin. *Appl. Catal. B Environ.* **162** (2015) 98.
- [22] M. Park, B.S. Kwak, S.W. Jo, M. Kang. *Energy Conversion and Management* **103** (2015) 431.