



One-dimensional nanotubes: Effective structures in photocatalytic CO₂ conversion/reduction reaction into valuable products

F. Kolahdouzan¹, F. Khorasheh², A. Z. Moshfegh^{1,3*}

¹Center for Nanoscience and Nanotechnology, Institute for Convergence Science and Technology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

²Department of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: 2026-04-09

Revised: 2026-05-05

Accepted: 2026-05-24

Abstract: In the contemporary era, air pollution and global warming remain critical environmental challenges, intensified by the continuous rise in greenhouse gas emissions, particularly carbon dioxide (CO₂). Converting CO₂ into value-added products such as methane, ethane, and methanol through the Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction (PCRR) has emerged as a promising strategy to mitigate its environmental impact. The basis of photocatalytic processes is the selection and design of semiconductor catalysts. However, these catalysts face intrinsic limitations, including limited light absorption and rapid electron-hole recombination, which significantly reduce conversion efficiency. One-dimensional (1D) nanostructures, especially nanotubes, are considered efficient candidates to address these limitations owing to their high specific surface area, large aspect ratio, enhanced charge transport properties, and improved light-harvesting capability. This review presents an introduction to one-dimensional nanotubes and examines their prominent properties such as structural, mechanical and photocatalytic ones. It also investigates the PCRR mechanism from thermodynamic and kinetic perspectives. Furthermore, strategies for improving the performance of nanotubes in photocatalytic processes such as metal and non-metal doping, co-catalyst loading, and heterojunction construction are presented. Finally, the most widely used types of nanotubes for the photocatalytic conversion of CO₂ into valuable products (like methane and methanol) such as CNTs, BNNTs and TMDCs are introduced.

Keywords: Photocatalyst, Carbon dioxide (CO₂), Conversion/Reduction, Nanotube, One-dimensional (1D)

Corresponding Author. Email: moshfegh@sharif.edu

How to Cite This Article:

Kolahdouzan F, Khorasheh F, Moshfegh A. One-dimensional nanotubes: Effective structures in photocatalytic CO₂ conversion/reduction reaction into valuable products. Nanomeghyas. 2026;13(1):e735991 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2088702.1425



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

نانولوله‌های یک بعدی: ساختارهای موثر در واکنش تبدیل / احیاء فوتوکاتالیستی CO₂ به محصولات ارزشمند

فریده کلاهدوزان^۱، فرهاد خراشه^۲ و علیرضا مشفق^{۱،۳*}

^۱ پژوهشکده جامع علوم و فناوریهای همگرا، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۰۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۲/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۱/۲۰

چکیده: آلودگی هوا و افزایش دمای زمین از مهمترین چالش‌های زیست محیطی عصر حاضر به شمار می‌رود که با رشد مداوم انتشار گازهای گلخانه‌ای، به ویژه دی‌اکسید کربن، تشدید شده است. یکی از راهکارهای نوین برای کاهش پیامدهای زیست‌محیطی این گاز، تبدیل آن به ترکیباتی ارزشمند همچون متان، اتان و متانول از طریق واکنش فوتوکاتالیستی احیاء CO₂ (PCRR) می‌باشد. اساس فرآیندهای فوتوکاتالیستی، انتخاب و طراحی کاتالیست نیمه‌رسانا می‌باشد. از طرفی، این کاتالیست‌ها با محدودیت‌هایی مانند جذب نوری ضعیف و بازترکیب سریع الکترون-حفره مواجه هستند که منجر به کاهش بازده واکنش می‌گردد. نانوساختارهای یک بعدی (1D)، بویژه نانولوله‌ها به دلیل سطح ویژه بالا، نسبت طول به قطر زیاد، انتقال موثر بار و جذب نور مناسب، به عنوان گزینه‌هایی کارآمد برای رفع این محدودیت‌ها مطرح هستند. این مطالعه مروری، به معرفی نانولوله‌های یک بعدی و بررسی خواص برجسته آن‌ها همچون خواص ساختاری، مکانیکی و فوتوکاتالیستی و همچنین بررسی مکانیزم PCRR از نگاه ترمودینامیک و سینتیک می‌پردازد. سپس راهکارهای بهبود عملکرد نانولوله‌ها شامل آرایش فلزی و غیرفلزی، بارگذاری کاتالیست‌های کمکی و ایجاد اتصالات ناهمگن در فرآیندهای فوتوکاتالیستی این واکنش ارائه می‌گردد. در نهایت، انواع نانولوله‌های پرکاربرد در تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به محصولات ارزشمند (نظیر متان و متانول) از جمله نانولوله‌های کربنی، بورنیتریدی و دی‌سولفیدی معرفی می‌شود.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، دی‌اکسید کربن (CO₂)، تبدیل / احیاء، نانولوله، یک بعدی (1D).

نویسنده مسئول: moshfegh@sharif.edu

نحوه استناد به این مقاله: کلاهدوزان فریده، خراشه فرهاد، مشفق علیرضا. نانولوله‌های یک بعدی: ساختارهای موثر در واکنش تبدیل/احیاء فوتوکاتالیستی CO₂ به محصولات ارزشمند. Nanomeghyas. 1405;13(1):e735991. doi: 10.22034/ns.2026.2088702.1425



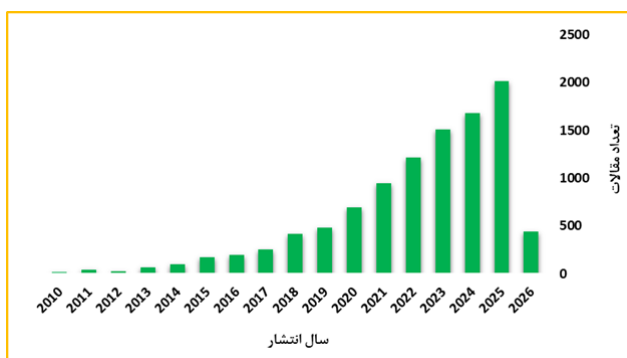
۱- مقدمه

شتاب در روند صنعتی شدن و افزایش تقاضای ناشی از رشد جمعیت، دو بحران مهم یعنی کمبود انرژی و تخریب محیط زیست را در برابر بشر قرار داده است [۱]. اتکای بیش از حد به منابع فسیلی نه تنها موجب کاهش سریع این ذخایر طبیعی شده، بلکه با انتشار گسترده‌ی گازهای گلخانه‌ای به‌ویژه دی‌اکسیدکربن (CO_2)، پایداری اقلیم زمین را به خطر انداخته است [۲، ۳]. مطابق با گزارش آژانس بین‌المللی انرژی^۱ که در سال ۲۰۲۵ میلادی منتشر شده است، میزان انتشار CO_2 در سال ۲۰۲۴ به میزان ۰/۸ درصد افزایش و به بالاترین حد خود یعنی ۳۷/۸ گیگاتن رسیده است. غلظت CO_2 در اتمسفر با این افزایش، به ۴۲۲/۵ قسمت در میلیون^۲ در سال ۲۰۲۴ رسیده که حدود ۳ واحد بیشتر از سال ۲۰۲۳ و ۵۰ درصد بیشتر از سطوح پیش از صنعتی شدن است [۴]. تأثیر مستقیم این روند بر گرمایش زمین، ضرورت یافتن راهکارهایی برای کنترل و کاهش این گاز را بیش از پیش آشکار کرده است. در این راستا، دو رویکرد اصلی برای مدیریت CO_2 مورد توجه قرار گرفته است (شکل ۱).



شکل ۱: راهبردهای اصلی مدیریت و کاهش انتشار دی‌اکسیدکربن (بهبودیافته به کمک هوش مصنوعی)

نخست، فناوری جذب و ذخیره‌سازی کربن^۳ (CCS) که بر پیشگیری از ورود CO_2 به اتمسفر تمرکز دارد، و دوم، فناوری جذب و بهره‌برداری از کربن^۴ (CCU) که این گاز را به‌عنوان منبع کربن در واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌دهد تا محصولات ارزشمندی نظیر سوخت‌های پاک و ترکیبات شیمیایی تولید شود [۵-۷]. در میان تکنیک‌های گوناگون CCU، از جمله روش‌های حرارتی [۸]، الکتروشیمیایی [۹] و زیستی [۱۰]، فناوری فوتوکاتالیستی به دلیل اتکای آن به انرژی خورشیدی، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۱۱]. این روش با بهره‌گیری از منبعی پاک و تجدیدپذیر، می‌تواند پاسخی پایدار و کم‌هزینه برای تولید انرژی و کاهش آلاینده‌ها فراهم آورد [۱۲]. همانگونه که داده‌های مستخرج از پایگاه اطلاعاتی اسکوپوس^۵ در مارس ۲۰۲۶ نشان می‌دهند (شکل ۲)، تعداد مقالات منتشرشده در زمینه تبدیل/احیاء فوتوکاتالیستی CO_2 به سرعت در حال افزایش است و این روند صعودی نشان دهنده اهمیت و توجه روزافزون به مسئله آلودگی هوا و همچنین تمرکز بر یافتن راهکارهای مناسب، جهت کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای به ویژه CO_2 می‌باشد.



شکل ۲: روند چاپ مقالات بر حسب سال در زمینه تبدیل فوتوکاتالیستی CO_2 بر اساس داده‌های به دست آمده از پایگاه اطلاعاتی اسکوپوس^۵، در بازه زمانی سال‌های ۲۰۱۰ تا ۱۶ مارس ۲۰۲۶

ایده‌ی استفاده از نور خورشید برای تبدیل CO_2 به ترکیبات مفید، ریشه در مفهوم «فوتوسنتز مصنوعی»^۶ دارد که الهام‌گرفته از

³ Carbon capture and storage

⁴ Carbon capture and utilization

⁵ Scopus

⁶ Artificial photosynthesis

¹ International Energy Agency (IEA)

² Part per million

می‌شوند. این ساختارهای استوانه‌ای، به واسطه نسبت طول به قطر بالا و هندسه منحصر به فرد خود، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متمایزی نسبت به سایر نانو ساختارهای یک بعدی از خود بروز می‌دهند [۲۶، ۲۷]. در فرآیند فوتوکاتالیستی احیای دی‌اکسید کربن، نانولوله‌ها به عنوان بستری مؤثر در تسهیل انتقال و تفکیک حامل‌های بار شناخته می‌شوند؛ به گونه‌ای که وجود حفره مرکزی، مسیر مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌ها را تا سطح فعال کوتاه‌تر ساخته و در نتیجه احتمال بازترکیب آن‌ها را به نحو محسوسی کاهش می‌دهد [۲۸، ۲۹]. علاوه بر این، مورفولوژی لوله‌ای موجب افزایش قابل توجه سطح ویژه و تراکم مراکز فعال سطحی می‌گردد که این امر جذب و فعال‌سازی مولکول‌های CO₂ را تقویت می‌کند. این ویژگی موجب بهبود سینتیک واکنش‌های سطحی و ارتقای بازده تبدیل فوتوکاتالیستی می‌گردد. از دیدگاه نوری نیز، ساختار توخالی امکان بازتاب و پراکندگی چندگانه نور در فضای داخلی را فراهم می‌آورد که این ویژگی با افزایش زمان ماند فوتون‌ها، بهره‌وری جذب نور و کارایی سامانه را بهبود می‌بخشد [۳۰]. در میان انواع ساختارهای توخالی، نانولوله‌های دوسر باز از قابلیت بالایی برای ایجاد ساختارهای ناهمگن با سایر نیمه‌رساناها برخوردارند. این نانو ساختارها می‌توانند به‌طور همزمان در سطوح داخلی و خارجی با مواد مکمل برهمکنش داشته و از طریق تشکیل اتصالات ناهمگن یا با حضور کاتالیست‌های کمکی، فرآیند جداسازی بار و در نهایت عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌طور قابل ملاحظه‌ای ارتقاء دهند [۳۱، ۳۲]. نانولوله‌ها بسته به ترکیب شیمیایی خود، می‌توانند از عناصر مختلفی مانند کربن، بور-نیتريد یا ترکیبات فلزی و سرامیکی ساخته شوند که هر کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند. در ادامه خواص بارز نانولوله‌ها به کمک یک مثال کاربردی در زمینه تبدیل/احیاء فوتوکاتالیستی CO₂، مطرح شده و مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲-۱- خواص ساختاری و سطحی

ساختار توخالی نانولوله‌ها به‌طور ذاتی مسیر حرکت الکترون‌ها و حفره‌ها را از «درون» به «سطح» کوتاه نموده و سبب رسیدن سریع‌تر حامل‌ها به سایت‌های فعال و در نتیجه کاهش احتمال بازترکیب می‌شود. وجود دیواره‌های لوله‌ای و گاه متخلخل،

فرآیند طبیعی تبدیل انرژی نوری به انرژی شیمیایی در گیاهان است [۱۴، ۱۳]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی برای بهبود عملکرد مواد فوتوکاتالیستی انجام شده که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از ترکیبات پیشرفته با خواص شگفت انگیز همچون مکسین‌ها^۷ [۱۵]، پرووسکایت‌ها^۸ [۱۶]، کالکوژنیدها^۹ [۱۷]، متالوپورفیرین‌ها^{۱۰} [۱۸] و ترکیبات کربنی [۱۹]، همچنین اقداماتی همچون مهندسی شکست‌ها و نقص‌های ساختاری^{۱۱} [۲۰، ۲۱]، تنظیم مورفولوژی^{۱۲} [۲۲، ۲۳] و ساخت اتصالات ناهمگن^{۱۳} [۲۴، ۲۵] اشاره کرد. لازم به ذکر است که با وجود پیشرفت‌های صورت گرفته، همچنان مشکلاتی مانند بازده پایین جذب نور و بازترکیب سریع حامل‌های بار مانع از دستیابی به کارایی بالا در این فرآیندهاست.

یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که تنظیم مورفولوژی و به ویژه طراحی ساختارهای یک بعدی در مقیاس نانو می‌تواند راهکاری مؤثر برای غلبه بر این چالش‌ها باشد. نانولوله‌ها به دلیل هدایت مناسب بار، نسبت سطح به حجم بالا و قابلیت تشکیل اتصالات ناهمگن فعال، عملکرد شایان توجهی در واکنش‌های کاهش CO₂ از خود نشان داده‌اند. از این رو، هدف از انجام این پژوهش به طور کلی، معرفی و بررسی نانولوله‌های یک بعدی و ویژگی‌های برجسته آن‌ها در فرآیند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ می‌باشد. علاوه بر آن راهکارهای مؤثر در ارتقای کارایی این فوتوکاتالیست‌ها با هدف استفاده بهینه در فرآیند PCRR و همچنین معرفی انواع نانولوله‌های پرکاربرد در فرآیند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ نیز بررسی می‌گردد.

۲- معرفی نانولوله‌ها و بررسی خواص آن‌ها

نانولوله‌ها با قطری در حدود ۱ تا ۳ نانومتر و طولی به مراتب بیشتر (در مقیاس میکرومتر) در زمره مواد یک بعدی^{۱۴} (1D) طبقه بندی

⁷ MXenes

⁸ Perovskites

⁹ Chalcogenides

¹⁰ Metalloporphyrins

¹¹ Defect engineering

¹² Morphology regulation

¹³ Heterojunction construction

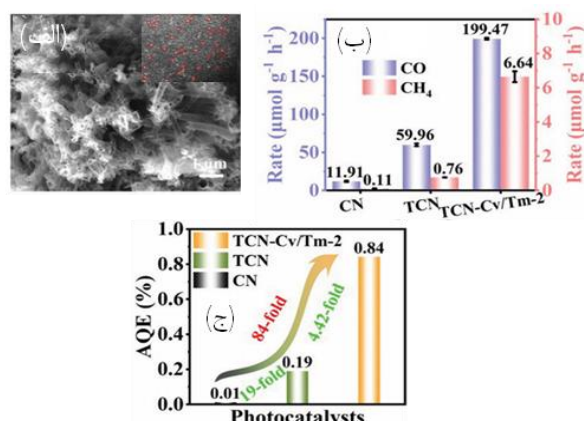
¹⁴ One-dimensional

تک‌اتم‌های فلزی که بر سطح یا درون نانولوله‌ها قرار می‌گیرند، کانال‌های انتقال بار ویژه‌ای ایجاد می‌کنند که هم جذب CO_2 و هم مسیر کاهش را کارتر می‌سازند [۳۵]. پخش شدگی نور در فضای درونی نانولوله‌ها حین فرآیندهای فوتوکاتالیستی، ویژگی مثبتی است که جذب نور در دیواره‌ها را افزایش داده و در نتیجه سبب افزایش بازدهی تولید محصولات خواهد شد. مطالعات پوشش‌دهی TiO_2 نشان می‌دهد که وقتی جذب نور بیشتر و بازترکیب کمتر شود، کارایی افزایش می‌یابد [۳۶]. فضای داخلی نانولوله‌ها همچنین در برخی موارد، به پایدار ماندن حدواسط‌های واکنش تبدیل/احیای CO_2 (مانند CO_2^* ، COOH^* ، CHO^*) کمک کرده و جهت گیری هندسی مطلوبی به آن‌ها می‌دهد. این امر می‌تواند توزیع محصول را گزینش‌پذیرتر نماید (مثلاً به سمت متانول یا محصولات تک کربنی) این ایده در فوتوکاتالیز هم کاربردی است و در نانولوله‌های کربن نیتريد اصلاح شده با مس مشاهده شده است [۳۷]. اگر یک صفحه نانومقیاس دوبعدی به شکل لوله خمیده شود، کشش اتمی ایجادشده باعث افزایش فاصله میان اتم‌های سطح در راستای انحنای می‌گردد. در نتیجه، ساختار الکترونی ماده دچار تغییرات چشمگیری شده و این تغییرات الکترونی، انرژی جذب و مسیر واکنش حدواسط‌ها را تغییر می‌دهد. از این طریق می‌توان ساختار الکترونیکی کاتالیست را به نحوی تنظیم کرد که سبب پیدایش فازهای فعال‌تری برای تبدیل فوتوکاتالیستی CO_2 شود [۳۴].

۲-۲- خواص مکانیکی

پیوندهای قوی کووالانسی در راستای محور نانولوله‌ها سبب می‌شود تا ساختارهای متداول همچون نانولوله‌های کربنی و بور-نیتريدی، مدول یانگ بسیار بالا و مقاومت کششی چشمگیری داشته باشند؛ در عمل این «استحکام» به پایداری ساختاری و حفظ آرایش نانوساختار تحت فرآیندهای شیمیایی، حرارتی و چرخه‌های تابشی کمک می‌کند [۳۸، ۳۹]. همانطور که صابری و همکارانش در سال ۲۰۲۴ نشان داده‌اند، حضور نانولوله‌های کربنی (CNT) در کامپوزیت‌های منیزیمی موجب ریزدانه‌سازی و افزایش استحکام این ترکیبات گردیده است. این نانولوله‌ها با ایفای نقش جواهرزا و مهارکننده حرکت مرزدانه‌ها،

سطح قابل دسترس گسترده‌ای را به عنوان محل استقرار سایت‌های فعالی مانند ذرات فلزی، اتم‌های تکی و نقص‌های سطحی برای جذب CO_2 در واکنش‌های فوتوکاتالیستی فراهم می‌کند [۳۳]. این همان نکته‌ای است که در کار دینگ و همکارانش با استفاده از قراردادن تک‌اتم‌های تولیوم (Tm) در نقص‌های جای خالی کربن در ساختار لوله‌ای کربن نیتريد گرافیتی^{۱۵} (TCN-Cv/Tm-y) باعث افزایش نرخ تولید و بازده کوانتومی ظاهری شده است [۳۴]. شکل ۳ (الف)، تصویر SEM ساختار بهینه TCN-Cv/Tm-2 را نشان می‌دهد که در آن ساختار لوله‌ای TCN حفظ شده و تک‌اتم‌های تولیوم به خوبی بر سطح آن توزیع شده‌اند. نرخ تولید محصولات CO و CH_4 برای سه حالت کربن نیتريد بالک، کربن نیتريد نانولوله و کربن نیتريد نانولوله در حضور تک اتم‌های تولیوم بررسی شده است (شکل ۳ (ب)). بیشترین نرخ تولید برای نمونه TCN-Cv/Tm-2 و به ترتیب برابر با ۱۹۹/۴۷ و ۶/۶۴ میکرومول بر گرم ساعت برای CO و CH_4 می‌باشد که یکی از بهترین سطوحی است که در سالهای اخیر برای نمونه‌های مشابه ترکیب کربن نیتريد-تک اتم گزارش شده است. بازده کوانتومی ظاهری به عنوان پارامتر دیگری که بازدهی کاتالیست را نشان می‌دهد محاسبه شده و همانطور که در شکل ۳ (ج) مشخص است برای نمونه بهینه TCN-Cv/Tm-2، ۰/۸۴ درصد می‌باشد که نسبت به کربن نیتريد نانولوله و بالک به ترتیب ۴/۴۲ و ۸۴ برابر بهبود یافته است [۳۴].



شکل ۳: (الف) تصویر SEM ساختار TCN-Cv/Tm-2 و توزیع تک اتم‌های تولیوم بر سطح آنها (ب) نرخ تولید محصولات برای سه نمونه مختلف CN، TCN و TCN-Cv/Tm-2 (ج) بازده کوانتومی ظاهری برای این سه نمونه

۳۸۵ ناهمت [۳۴]

¹⁵ Tubular graphitic carbon nitride (TCN)

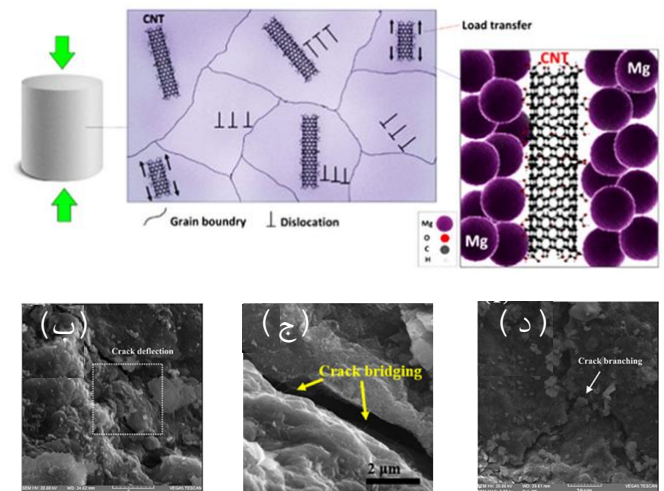
به سایت‌های فعال، بازدهی واکنش احیای CO_2 را افزایش دهند. این پایداری مکانیکی در کارکردهای بلندمدت کاتالیست‌ها که تحت چرخه‌های تابش، گرم‌شدن/خنک‌شدن و تماس شیمیایی قرار می‌گیرند، سبب ثبات عملکرد فوتوکاتالیستی نیز خواهد شد [۴۲، ۳۴].

۲-۳- خواص الکتریکی

نانولوله‌ها، به‌ویژه نانولوله‌های کربنی، بسته به کایرالیته خود می‌توانند رفتار فلزی یا نیمه‌رسانا داشته باشند [۴۳]. حتی نوع نیمه‌رسانا آن‌ها نیز معمولاً رسانایی و تحرک الکترونی بالاتری نسبت به بسیاری از ماتریس‌های پلیمری یا برخی اکسیدها دارند. این ویژگی باعث می‌شود زمانی که نانولوله‌ها به‌عنوان حامل یا لایه پشتیبان در فوتوکاتالیست‌ها استفاده می‌شوند، نقش یک مسیر رسانای مؤثر برای انتقال بار را ایفا کنند [۴۴]. این انتقال سریع، نرخ بازترکیب الکترون-حفره را کاهش داده و شمار الکترون‌های در دسترس برای کاهش CO_2 را افزایش می‌دهد. نانولوله‌های کربنی با رسانایی بالا می‌توانند مانند یک مخزن موقت الکترون عمل کنند، به این طریق که الکترون برانگیخته شده در اثر تابش نور پس از جدا شدن از حفره، می‌تواند در طول نانولوله حرکت کرده، مدت زمان کافی برای رسیدن به مراکز فعال را در اختیار داشته و به این طریق، برای واکنش تبدیل CO_2 مورد استفاده قرار گیرد [۴۵]. نانولوله‌ها در ترکیب با نیمه‌رساناهای دیگر، ایجاد اتصالات ناهمگن می‌کنند که سبب بهینه شدن برداشت حامل‌ها می‌شود. مثلاً در اتصال ناهمگن پله‌ای S-scheme، به منظور حفظ الکترون‌های پرانرژی و حذف حفره‌های کم‌انرژی، نانولوله‌ها را در کنار نیمه‌رساناهای متنوعی قرار می‌دهند. چنین انتقال الکترونی باعث می‌شود الکترون‌هایی با پتانسیل احیایی مناسب در سطح باقی بمانند و CO_2 را فعال کنند. این فرآیند یکی از عوامل کلیدی است که مستقیماً به افزایش نرخ محصول کمک می‌کند [۴۶].

لیو و همکارانش یک فوتوکاتالیست سه‌جزئی مبتنی بر ساختار S-scheme با ترکیب $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و کربن نیتريد گرافیتی را به‌منظور بهبود کاهش فوتوکاتالیستی CO_2 طراحی و سنتز کرده‌اند. هدف اصلی پژوهش آن‌ها، افزایش

رشد دانه را متوقف کرده و طبق رابطه هال-پیچ^{۱۶} (ارتباط بین کاهش اندازه دانه و افزایش استحکام مکانیکی) باعث افزایش استحکام تسلیم می‌شوند (شکل ۴ الف)). شدت این اثر به قطر، مقدار و طول CNT‌ها وابسته است. همچنین CNT‌ها با محدود کردن حرکت نابجایی‌ها، سخت‌شدن کرنشی را افزایش می‌دهند. در فرآیند شکست نیز برهمکنش ترک با CNT‌ها از طریق پل‌زنی (شکل ۴ ج))، انشعاب (شکل ۴ د)) و انحراف (شکل ۴ ب)) موجب کاهش تنش نوک ترک، کندشدن رشد آن و افزایش چقرمگی می‌شود. در مجموع، CNT‌ها با اثر همزمان بر ریزساختار و مکانیزم‌های تغییرشکل و شکست، استحکام و چقرمگی کامپوزیت منیزمی را بهبود می‌دهند [۴۰].



شکل ۴: (الف) دیگرام شماتیک از قفل شدن نابجایی‌ها توسط نانولوله‌های کربنی (ب) انحراف ترک (ج) پل‌زنی ترک (د) انشعاب ترک [۴۰]

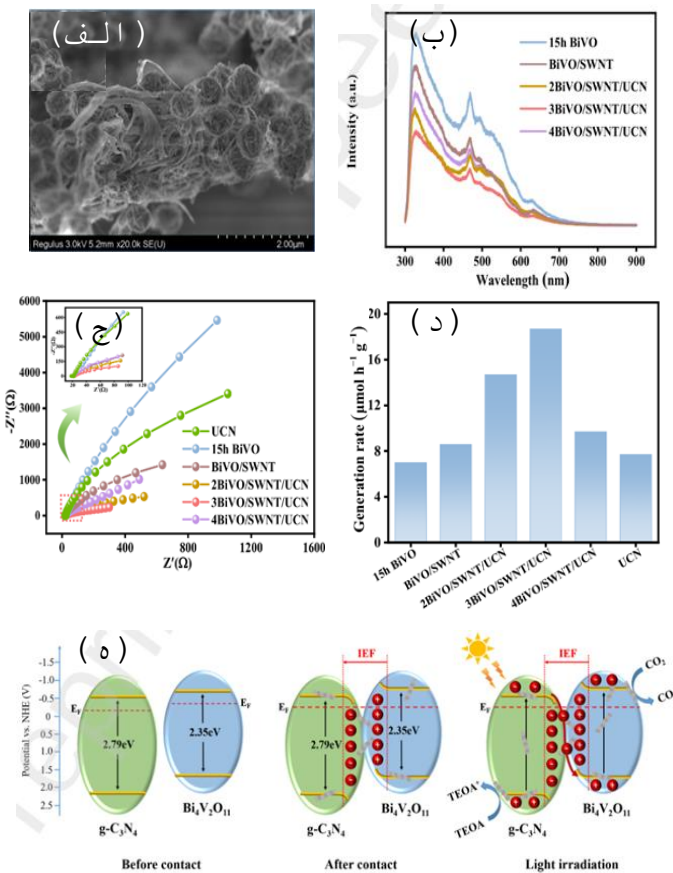
تنش مکانیکی که در اثر پیچش صفحات دوبعدی در ساخت نانولوله‌ها ایجاد می‌شود، می‌تواند گاف نواری و خواص الکترونیکی را مهندسی کرده و در نتیجه، انرژی یونیزاسیون/پذیرش الکترون و محل‌های جذب سطحی برای ملکول CO_2 را تغییر دهد. پدیده‌ای که فعال‌سازی و انتقال الکترون در سطح کاتالیست را تسهیل می‌کند [۴۱]. استحکام و یکپارچگی ساختاری سبب می‌شود تا نانولوله‌های سالم با کمترین شکستگی و ترک، مسیرهای انتقال جهت‌دار و کوتاه‌تری برای حامل‌ها (الکترون‌ها) فراهم نموده و با رساندن بهتر حامل‌ها

¹⁶ Hall-Petch relation

میکرومول بر گرم ساعت)، اما زمانی که SWNT در کنار هتروجانکشن S-scheme و نقص‌های اکسیژنی به کار گرفته شده، اثر هم‌افزایی قابل‌توجهی ایجاد نموده است (شکل ۵ (د)). این موضوع نشان می‌دهد که نقش نانولوله‌ها تقویت‌کننده و مکمل ساختار S-scheme است و بیشترین کارایی زمانی حاصل می‌شود که تمامی اجزای سامانه به صورت یکپارچه عمل کنند [۴۶].

جداسازی حامل‌های بار، بهبود جذب و فعال‌سازی CO_2 و تسریع انتقال الکترون از طریق ایجاد اتصال ناهمگن، مهندسی نقص‌های اکسیژنی و استفاده از ساختارهای رسانا می‌باشد [۴۶]. آن‌ها در ابتدا، کربن نیتريد گرافیتی را به نانولوله‌های متخلخل فوق‌نازک (UCNs) تبدیل نموده تا سطح ویژه افزایش یافته و بازترکیب الکترون-حفره کاهش یابد. سپس $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ را با شرایط مختلف هیدروترمال تهیه نمودند. (این مراکز خالی با ایفای نقش تله الکترونی^{۱۷}، جداسازی بار را تقویت کرده و جذب CO_2 را بهبود داده‌اند). در ادامه، اتصال ناهمگن S-scheme با ترکیب این دو نیمه‌رسانا ساخته شد که در آن حامل‌های ضعیف حذف شده و الکترون‌های با قدرت کاهندگی بالا در $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ و حفره‌های قوی در کربن نیتريد گرافیتی حفظ می‌شوند. میدان الکتریکی داخلی ایجادشده در فصل مشترک نیز انتقال جهت‌دار بار را تسهیل و بازترکیب غیرمؤثر را مهار می‌کند (شکل ۵ (ه)). با وجود این، برای ارتقای بیشتر سرعت انتقال الکترون، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWNT) نیز به ساختار افزوده شدند (شکل ۵ (الف)). نقش اصلی SWNT در این سامانه، ایجاد کانال‌های انتقال سریع الکترونی و کاهش مقاومت بین‌سطحی است. نتایج آزمون‌های فوتولومینسانس (PL) کاهش شدت نشر را در نمونه‌های حاوی SWNT نشان می‌دهد که بیانگر کاهش بازترکیب حامل‌ها است (شکل ۵ (ب)). همچنین نتایج داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) کاهش شعاع نیم‌دایره و در نتیجه کاهش مقاومت انتقال بار را تأیید می‌کنند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که SWNT‌ها با ایفای نقش یک شبکه رسانای نانومقیاس، الکترون‌های تولیدشده را با سرعت بیشتری منتقل کرده و از تجمع و بازترکیب آن‌ها جلوگیری می‌کنند (شکل ۵ (ج)). [۴۶]. از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی، محصول اصلی واکنش کاهش CO_2 در تمامی نمونه‌ها گاز CO گزارش شده است. بیشترین نرخ تولید CO مربوط به نمونه بهینه $3\text{BiVO}/\text{SWNT}/\text{UCN}$ با مقدار $18/6$ میکرومول بر گرم ساعت می‌باشد که این مقدار حدود $2/7$ برابر کربن نیتريد گرافیتی متخلخل، $2/4$ برابر $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ و $3/4$ برابر کربن نیتريد گرافیتی معمولی است. افزودن SWNT به $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ به تنهایی افزایش محدودی در نرخ تولید ایجاد کرده است (حدود $8/6$

¹⁷ Electron trapping

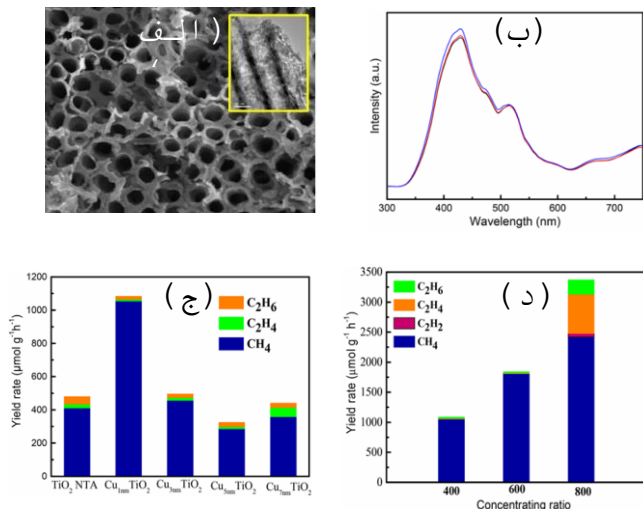


شکل ۵: (الف) تصویر SEM از کامپوزیت $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SWNT}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (ب) آنالیز PL از نمونه‌های مختلف (ج) طیف سنجی EIS (د) نرخ تولید محصول برای نمونه‌های مختلف (ه) مکانیزم انتقال بار بین $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [۴۶]

۲-۴- خواص حرارتی و انتقال جرم

نانولوله‌های کربنی CNS و برخی نانولوله‌های بور-نیتريدی BNNS در راستای محور طولی خود رسانایی حرارتی بالایی دارند؛ از این رو در شرایط تابش شدید یا متمرکز، گرما را به سرعت پخش کرده و از تشکیل نقاط داغ موضعی جلوگیری می‌کنند. در سامانه‌های فوتوکاتالیستی-فوتوترمال، این توزیع یکنواخت حرارت

نیز در نسبت‌های تمرکز بالاتر باعث تشکیل محصولات C_1 و C_2 (شکل‌های ۶ (ج) و (د)) و افزایش نرخ تبدیل CO_2 می‌شود، به‌طوری‌که طبق تحلیل شکل ۶ (د) نقش Cu در شدت‌های بالا برجسته‌تر است.



شکل ۵-۲: (الف) تصویر SEM از نانولوله‌های TiO_2 و تصویر TEM از کاتالیست Cu/TiO_2 (تصویر داخلی) (ب) طیف PL از Cu/TiO_2 در دمای اتاق (مشکی)، ۹۰ (قرمز) و ۲۱۰ (آبی) درجه سانتیگراد (ج) بازده تولید محصولات در حضور نمونه‌های مختلف (د) نرخ تولید محصولات در شدت‌های متمرکز نوری مختلف [۴۹]

۵-۲- خواص فوتوکاتالیستی

نانولوله‌ها، به عنوان یکی از موثرترین ساختارهای یک‌بعدی با نسبت طول به قطر بالا، سطح ویژه زیاد و ویژگی‌های الکترونی قابل تنظیم، نقش کلیدی در افزایش کارایی سامانه‌های فوتوکاتالیستی ایفا می‌کنند [۵۰]. این مواد می‌توانند به‌صورت مستقل یا در قالب کامپوزیت با نیمه‌رساناهای مختلف استفاده شوند و با بهبود جداسازی حامل‌های بار، تسهیل انتقال الکترون و افزایش جذب نور، بازده واکنش‌های فوتوکاتالیستی را به ویژه در فرآیندهای احیای CO_2 افزایش دهند [۵۱]. انواع نانولوله‌ها شامل نانولوله‌های کربنی، اکسیدی و فلزی هستند که هر کدام می‌توانند بسته به ساختار و خواص سطحی خود، به طور مؤثر در تبدیل فوتوکاتالیستی CO_2 به محصولات ارزشمند مانند CO ، متانول و متان مشارکت کنند.

به پایداری ساختار و یکنواختی واکنش کمک می‌کند. گزارش‌های اخیر بر نقش CNs و $BNNs$ در مدیریت گرما و بهبود انتقال حرارت تأکید دارند. [۴۷] افزون بر این، برخی نانولوله‌ها با تبدیل کنترل‌شده نور به گرما، سد انرژی واکنش‌های سطحی را کاهش داده و نرخ تبدیل CO_2 را افزایش می‌دهند؛ بنابراین می‌توانند هم جاذب نور و هم هدایت‌کننده حرارت باشند. از نظر انتقال جرم نیز، فضای داخلی نانولوله‌ها کانال‌هایی مستقیم برای عبور CO_2 ، محصولات و گونه‌های یونی در محیط آبی فراهم می‌کند. این ساختار استوانه‌ای نفوذ سریع‌تر و دسترسی مؤثرتر به مراکز فعال داخلی را نسبت به سطوح مسطح امکان‌پذیر ساخته و با افزایش غلظت موضعی CO_2 و حدواسط‌ها، مسیرهای احیای چندمرحله‌ای را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مطالعات در حوزه نانوسیالات در نانولوله‌های کربنی نیز نشان داده‌اند که جریان و نفوذ درون این کانال‌ها می‌تواند بسیار سریع و حتی انتخابی باشد. [۴۸]

به عنوان مثال، در پژوهشی که توسط ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۴ انجام شده است، سامانه‌ای فوتوترمال بر پایه نانولوله‌های TiO_2 (به عنوان بستر نیمه‌رسانا) اصلاح شده با مس فلزی (به عنوان کاتالیست کمکی) برای احیای CO_2 تحت نور متمرکز خورشیدی ساخته شده است [۴۹]. ابتدا نانولوله‌های TiO_2 به روش آندایزینگ تهیه شده و سپس بارگذاری مس طی دو مرحله انجام می‌گردد. تصاویر SEM و TEM ساختار منظم نانولوله‌ها با قطر حفره حدود ۷۰ نانومتر و طول تقریبی ۳ میکرومتر و همچنین توزیع بسیار پراکنده مس روی سطح آن‌ها را نشان می‌دهد (تصویر SEM (شکل ۶ (الف)). نانولوله‌های TiO_2 در این سامانه نقش نوری-حرارتی همزمان دارند. ساختار لوله‌ای منظم با افزایش به‌دام‌افتادن نور و کاهش بازتاب، تولید حامل‌های بار را تقویت نموده و انتقال الکترون به مراکز Cu^0 موجب کاهش بازترکیب و بهبود چشمگیر فعالیت کاتالیستی می‌شود. تحت نور متمرکز، بخشی از انرژی تابشی به گرما تبدیل شده و سامانه وارد رژیم فوتوترمال می‌شود؛ نتایج PL (شکل ۶ (ب)) و تحلیل‌های سینتیکی نشان می‌دهد افزایش دما موجب کاهش اثر مؤثر سد انرژی و تسریع واکنش می‌گردد. همچنین ساختار پیوسته نانولوله‌ای، گرمای تولیدشده را توزیع کرده و به‌عنوان هدایت‌کننده حرارت عمل می‌کند. هم‌افزایی شدت نور و Cu^0

بیشترین بازدهی فرآیند حاصل گردد [۵۶،۵۷]. این پارامترها عبارتند از:

نرخ تولید محصول^{۱۸}، گزینش پذیری^{۱۹} و بازده کوانتومی ظاهری^{۲۰}

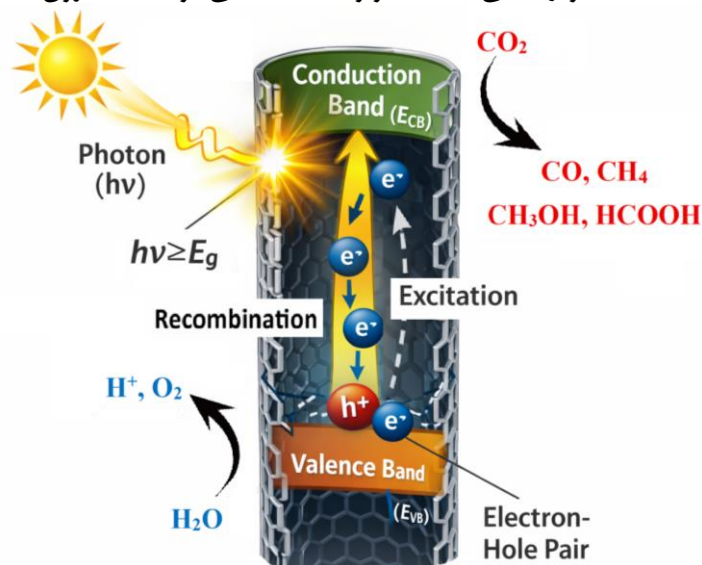
نرخ تولید محصول در واقع نشان دهنده فعالیت کاتالیستی است. این پارامتر بیشترین تناسب را با سیستم‌های ناهمگن دارد، اما می‌توان آن را برای تمامی فرآیندهای فوتوکاتالیستی احیای CO₂ نیز به کار برد [۵۸،۵۹]. واحد آن با در نظر گرفتن تأثیر فاکتور زمان و میزان کاتالیست، میکرومول بر گرم ساعت تعریف می‌شود که از رابطه ۱ محاسبه می‌گردد:

$$\text{Production rate} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.h}} \right) = \frac{\text{Product yield over time} (\mu\text{mol})}{\text{Time (h)} \times \text{Mass of catalyst (g)}} \quad (1)$$

برای نمونه، در مطالعه‌ای که توسط هی و همکارانش بر روی فرآیند احیای فوتوکاتالیستی CO₂ با استفاده از اتصال ناهمگن طرح S (نقاط کوانتومی سزیوم سرب برآمید^{۲۱} بر سطح چارچوب آل-کوالانسی^{۲۲}) انجام شده است، نرخ تولید محصولات به ترتیب برای CO و CH₄، حدود ۷/۵ و ۳/۳ میکرومول بر گرم ساعت گزارش شده است. به طور کلی با افزایش مدت زمان انجام واکنش، مقدار محصول تولیدشده نیز افزایش می‌یابد. در این مثال، طی مدت ۸ ساعت واکنش فوتوکاتالیستی احیای CO₂، نرخ تولید محصولات به ترتیب به ۴۱/۲ و ۱۳/۷ برای مونوکسیدکربن و متان رسیده است [۶۰].

پارامتر مهم دیگری که در راستای تعریف چگونگی عملکرد کاتالیست در PCRR تعریف می‌شود گزینش پذیری است که تأثیر زیادی در مباحث اقتصادی و زیست محیطی دارد. گزینش پذیری بالا (نزدیک به ۱۰۰ درصد) سبب کاهش هزینه‌های مصرف انرژی و همچنین جداسازی محصولات می‌گردد. در فرآیند احیای CO₂، معمولاً ترکیبی از محصولات کربنی ایجاد می‌شود که با تنظیم پارامترهای مختلفی همچون چگونگی برهمکنش مولکول CO₂ با سایت‌های فعال کاتالیست و همچنین محدود نمودن واکنش رقابتی تولید هیدروژن، می‌توان

در سامانه‌های فوتوکاتالیستی مبتنی بر نانولوله‌های نیمه‌رسانا، هنگامی که تابش نوری با انرژی برابر یا بالاتر از گاف نواری سیستم اعمال شود، فوتون‌ها باعث برانگیختگی الکترون‌ها از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) شده و جفت‌های الکترون-حفره ایجاد می‌نمایند [۱۳]. در این فرآیند، نانولوله‌ها مسیر انتقال مؤثری برای الکترون‌های برانگیخته فراهم می‌کنند. ساختار یک‌بعدی و رسانایی بالای نانولوله‌ها باعث می‌شود که الکترون‌ها



شکل ۷: نحوه انتقال الکترون در سامانه‌های فوتوکاتالیستی مبتنی بر نانولوله‌ها (طراحی شده به کمک هوش مصنوعی)

علاوه بر نقش انتقال الکترون، سطح فعال بالای نانولوله و سایت‌های واکنشی موجود روی آن امکان جذب و فعال‌سازی مولکول‌های CO₂ را فراهم می‌کند. برهمکنش‌های π-π و شیمیایی بین CO₂ و سطح نانولوله، زمان ماند و تراکم مولکول‌های واکنش دهنده را افزایش داده و احتمال واکنش موفقیت‌آمیز را بالا می‌برد. همچنین، حضور نانولوله‌ها می‌تواند جذب نور را در گستره وسیع‌تری از طیف مرئی بهبود دهد، که در نهایت میزان تولید محصولات ارزشمند احیای CO₂ را افزایش می‌دهد [۵۵، ۵۶].

در فرآیندهای فوتوکاتالیستی تبدیل و احیای CO₂ به محصولات ارزشمند، چند پارامتر عددی کلیدی تعریف می‌شود. برای دستیابی به عملکرد بهینه واکنش، لازم است این پارامترها به صورت جامع و همزمان مورد بررسی قرار گرفته تا شرایط عملیاتی مناسب و

¹⁸ Production rate

¹⁹ Selectivity

²⁰ Apparent quantum efficiency (AQE)

²¹ CsPbBr₃

²² COFs

پس از مطالعه خواص و ویژگی‌های مختلف نانولوله‌های یک بعدی به ویژه در زمینه احیای فوتوکاتالیستی CO₂، جدول ۱ به مقایسه ویژگی‌ها و زمینه‌های کاربردی سه نوع نانولوله پرکاربرد کربنی، بور-نیتريدی و کربن نیتريدی در مباحث فوتوکاتالیستی می‌پردازد. به طور حتم ویژگی‌های برجسته هر کدام از نانولوله‌ها سبب می‌شود تا در زمینه کاربردی مربوطه، برجسته‌تر عمل نماید.

۳- فرآیند تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ از نگاه ترمودینامیکی و سینتیکی

واکنش فوتوکاتالیستی احیای دی‌اکسیدکربن (CO₂) از دیدگاه ترمودینامیکی ذاتاً یک فرآیند نامطلوب است، زیرا CO₂ مولکولی پایدار با پیوندهای قوی C=O است و بنابراین به انرژی زیادی جهت شکستن پیوند نیاز دارد (۷۵۰ کیلوژول بر مول) [۶۵]. همچنین، انرژی آزاد گیبس (ΔG) برای PCRR مثبت بوده و در دما و فشار محیط به سختی رخ می‌دهد. تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) واکنش به شرح زیر و از طریق رابطه ۴ تعریف می‌شود:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۴)$$

در این رابطه ΔH آنتالپی و ΔS آنتروپی واکنش در دمای T هستند. بنابراین، این فرآیند احیا به صورت خود به خودی انجام نمی‌شود و نیازمند منبع انرژی خارجی است که در فرآیندهای فوتوکاتالیستی توسط نور تأمین می‌شود [۶۶]. تابش نور موجب ایجاد حامل‌های بار (الکترون-حفره) در نیمه‌رسانا می‌شود. موفقیت واکنش وابسته به جدایش مؤثر حامل‌ها، کاهش بازترکیب و انتقال آن‌ها به سطح کاتالیست است. در سطح کاتالیست، الکترون‌های فعال شده قادرند CO₂ را به محصولات مختلفی مانند CO، HCOOH یا CH₃OH احیا کنند، در حالی که حفره‌ها با اکسید کردن آب، الکترون لازم برای تکمیل چرخه واکنش را فراهم می‌کنند. از نظر ترمودینامیکی، تراز نوار هدایت باید بالاتر از پتانسیل کاهش CO₂ قرار داشته باشد تا احیای آن ممکن شود (شکل ۸) و طراحی فوتوکاتالیست باید شامل بهینه‌سازی شکاف باند، میدان الکتریکی داخلی و جذب نور مؤثر باشد تا ΔG کلی فرآیند به مسیر مطلوب هدایت شود و بازده فوتوکاتالیستی افزایش یابد [۶۷].

گزینه‌پذیری واکنش را به سمت محصول یا محصولات مورد نظر افزایش داد. با این وجود، تولید گزینه‌های محصولات تک کربنی یا چندکربنی، همچنان به عنوان چالش بزرگی در این فرآیند مطرح است [۳۷، ۶۱]. این پارامتر براساس درصد و به صورت نسبت بازده محصول موردنظر به مجموع بازده تمام محصولات تولیدشده تعریف می‌شود که از رابطه ۲ بدست می‌آید:

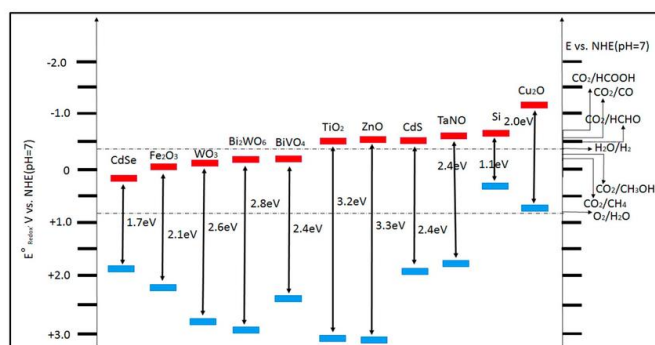
$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Yield of specific product } (\mu\text{mol})}{\text{Yields of all products } (\mu\text{mol})} \times 100 \quad (۲)$$

بازده کوانتومی پارامتری مهم در توصیف میزان اثربخشی تبدیل فوتون به الکترون فعال جهت شرکت در واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO₂ به شمار می‌رود [۶۲]. بازده کوانتومی ظاهری براساس فوتون‌های تابیده شده به کاتالیست اندازه‌گیری می‌شود که به دلیل سهولت کاربرد، از اهمیت عملی ویژه‌ای برخوردار بوده و به طور گسترده برای ارزیابی فرآیندهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود [۶۳]. این پارامتر از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد که در آن تعداد الکترون‌های مورد نیاز برای احیای CO₂ به محصولات مختلفی همچون CO برابر ۲، CH₄ و CH₃COOH برابر ۸ و C₂H₅OH و C₂H₄ برابر ۱۲ است [۵۸].

$$\text{Apparent quantum efficiency} = \frac{\text{Number of electrons for CO}_2 \text{ reduction}}{\text{Number of incident photons}} \quad (۳)$$

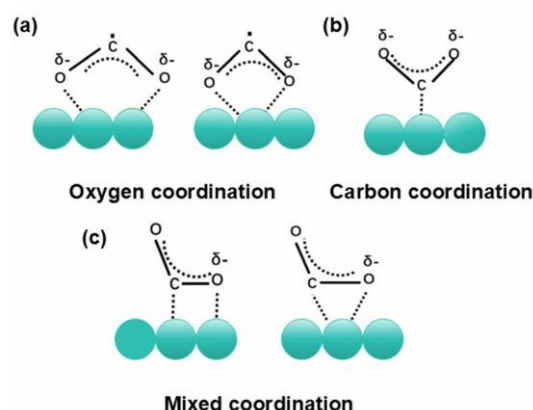
در مثالی که برای بررسی مکانیزم تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به CH₄ در حضور کامپوزیت ساخته‌شده از نانوذرات روتنیوم (Rh) بر سطح کره‌های سیلیکا (با قطر کمتر از ۴۰۰ نانومتر) توسط دای و همکارانش انجام شده است، بازده کوانتومی ظاهری با در نظر گرفتن دو پارامتر دما و چگالی نور تابشی (براساس وات بر سانتیمتر مربع) محاسبه گردیده است. نتایج نشان می‌دهد بیشترین میزان بازده کوانتومی (۲۶٪) در حداکثر دما و چگالی نور تابشی به ترتیب در ۳۶۰ درجه سانتیگراد و ۱/۵ وات بر سانتیمتر مربع بدست آمده است. بنابراین همانطور که در رابطه شماره ۳ مشاهده می‌شود، تعداد فوتون‌های ورودی، تأثیر مستقیمی بر بازده کوانتومی دارد [۶۴].

همزمان ابعاد سینتیکی و ترمودینامیکی فرآیند، همراه با انتخاب ساختارهای نانویی بهینه و اصلاح سطح هوشمندانه، شرط اصلی برای دستیابی به کارایی بالاتر و تولید محصولات ارزشمند در احیای فوتوکاتالیستی CO_2 است [۷۳].



شکل ۸: انرژی گاف نواری و موقعیت نور هدایت و ظرفیت تعدادی از نیمه رساناهای رایج نسبت به پتانسیل کاهش CO_2 برای تبدیل به محصولات مختلف در $\text{pH} = 7$ [۱۱۹]

از دیدگاه سینتیکی، نخستین گام در احیای فوتوکاتالیستی CO_2 ، تعامل مولکول‌ها با سطح کاتالیست است. بسته به ویژگی‌های سطح، CO_2 می‌تواند از طریق اتم کربن، اکسیژن یا هر دو با سطح پیوند برقرار کند و هر حالت مسیر واکنش و نوع محصول نهایی را تغییر می‌دهد (شکل ۹). [۶۹، ۶۸]



شکل ۹: سه حالت ممکن برای جذب مولکول CO_2 بر سطح کاتالیست

شدت جذب و کارایی انتقال الکترون میان مولکول و سطح، تعیین‌کننده مسیر ترجیحی و ترکیبات حاصل است. بهبود این فرآیند معمولاً با مهندسی سطح کاتالیست‌ها، مانند آرایش TiO_2 با استفاده از ساختارهای نانولوله‌ای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، حاصل می‌شود که علاوه بر افزایش جذب نور، جدایش حامل‌ها و واکنش‌های سطحی را تسریع می‌کند [۷۱، ۷۰، ۳۷]. مسیر احیا شامل چند مرحله انتقال الکترون و تشکیل واسطه‌های فعال مانند COOH ، HCO و CH_2O است که نهایتاً می‌تواند منجر به تولید محصولات C_1 و C_2 شود [۷۲]. در مجموع، درک

جدول ۱: ویژگی‌ها و کاربرد سه نوع از نانولوله‌های پرکاربرد در مباحث فوتوکاتالیستی

منابع	کاربردهای برجسته	پایداری شیمیایی/ حرارتی	استحکام مکانیکی	هدایت حرارتی	هدایت الکتریکی	
[۴۸-۴۰, ۷۸-۴۸] [۷۴]	الکترونیک، سنسور، کامپوزیت‌ها، ذخیره انرژی، دارورسانی	نسبتاً پایدار (اکسیداسیون سریع در دماهای بالا)	بسیار بالا (مدول ۰/۷ یانگ: ۱/۳- تراپاسکال)	بسیار بالا (گاه‌ها تا هزاران وات بر متر کلون)	بسیار بالا فلزی یا نیمه‌رسانا (وابسته به کایرالیته)	نانولوله کربنی (CNTs)
[۸۰, ۳۹, ۳۸-] [۷۷]	عایق‌های حرارتی- الکتریکی، مواد با پایداری بالا، کامپوزیت‌های مقاوم، پوشش‌های محافظ	بسیار پایدار (مقاوم به محیط‌های خورنده و دماهای بالا)	بسیار بالا مستحکم و پایدار در دماهای زیاد	بالا (گاه‌ها تا چندصد وات بر متر کلون)	عایق الکتریکی (گاف نواری بزرگ: ۵-۶ الکترون ولت)	نانولوله بورنیتریدی (BNNTs)
[۸۱-۸۴]	فرآیندهای فوتوکاتالیستی، فوتوالکتروده، حسگر نوری، انرژی خورشیدی	خوب (پایداری مناسب مخصوصاً در واکنش‌های فوتوشیمیایی)	متوسط شکننده تر نسبت به دو نوع دیگر	متوسط (وابسته به ساختار و مورفولوژی)	نیمه‌رسانا (گاف نواری متوسط: ۲/۲-۸/۶ الکترون ولت)	نانولوله کربن نیتریدی (g-CNNTs)

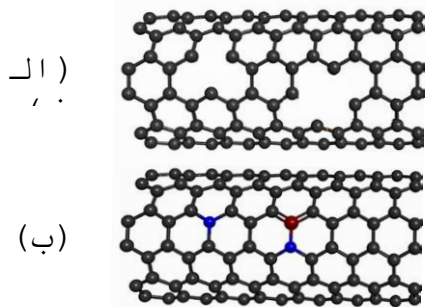
۴- راهکارهای موثر در تقویت خواص نانولوله‌ها به منظور بهبود PCRR

با وجود ویژگی‌های منحصر به فرد نانولوله‌ها، بسیاری از آن‌ها در واکنش‌های فوتوکاتالیستی با چالش‌هایی همچون جذب ضعیف نور مرئی، جدایش کم الکترون-حفره و بازترکیب سریع حامل‌ها روبرو هستند که همگی این موارد می‌تواند منجر به کاهش بازده واکنش فوتوکاتالیستی احیاء CO_2 گردد [۲۹]. با این حال، روند پیشرفت فناوری‌های سنتز و استفاده از تکنیک‌های مختلفی همچون مهندسی نقص، آلیش فلزی/غیرفلزی، استفاده از کاتالیست‌های کمکی و طراحی اتصالات ناهمگن، امیدهای تازه‌ای برای غلبه بر چالش‌های مطرح شده و توسعه‌ی کاربردهای صنعتی، زیستی و انرژی‌محور این مواد به وجود آورده است [۸۶، ۸۵، ۸۴]. در ادامه، هر یک از این راهکارها به‌منظور بررسی تأثیر آن‌ها بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌ها در واکنش احیاء CO_2 مرور شده‌اند.

۴-۱- مهندسی نقص

در سال‌های اخیر، مهندسی نقص به‌عنوان یکی از راهبردهای مؤثر برای تنظیم خواص ساختاری و الکترونیکی نانوتیوب‌ها و بهبود عملکرد آن‌ها در کاربردهای کاتالیستی و فوتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته است [۸۸، ۸۷]. ایجاد نقص‌های کنترل‌شده، مانند نقص‌های نقطه‌ای (جای‌خالی‌ها)، نقص‌های جانیشینی (آلیش) (شکل ۹ الف) و (ب)، نقص‌های ترکیبی و نقص‌های لبه‌ای، می‌تواند ساختار الکترونیکی ماده را تعدیل کرده و انتقال و جداسازی حامل‌های بار را بهبود دهد. نقص‌های نقطه‌ای صفربندی، به دلیل سهولت ایجاد و نقش آن‌ها در تشکیل سایت‌های فعال سطحی، اهمیت ویژه‌ای دارند. این نقص‌ها با کاهش گاف نواری، افزایش جذب نور و تسهیل جداسازی و انتقال حامل‌های بار، تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر را تقویت کرده و در نتیجه عملکرد کاتالیستی نانوتیوب‌ها را بهبود می‌بخشند [۹۰، ۸۹، ۲۰]. به‌طور کلی مهندسی نقص، ابزاری کارآمد برای طراحی نانوتیوب‌های با عملکرد بهینه است و امکان کنترل دقیق‌تر خواص ساختاری و الکترونیکی آن‌ها را

فراهم می‌آورد. شکل ۱۰ انواع نقص را که بیشتر برای اصلاح خواص CNTها استفاده می‌شوند، نشان می‌دهد.



شکل ۱۰: مهندسی نقص در نانولوله‌های کربنی: (الف) نقص جای خالی، (ب) نقص جانیشینی (آلیش) [۸۷]

یکی از مواردی که نقص ساختاری توانسته موجب بهبود انتقال بار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی گردد، ورود کاتیون نوبیدیوم به ساختار نانولوله اکسید تیتانیوم است (شکل ۱۱ ب)) که از طریق آلیش جانیشینی یک Nb^{+5} با ظرفیت بالاتر برای جایگزینی Ti^{+4} منجر به تشکیل مراکز اسیدی با بارهای مثبت و به‌طور همزمان ایجاد/حفظ نقص Ti^{+3} می‌شود که هم جذب و هم فعال‌سازی CO_2 را روی سطح TiO_2 آلاینده شده با Nb افزایش می‌دهد (شکل ۱۱ الف)) [۹۱]. TiO_2 خالص و نانوتیوب‌های TiO_2 آلاینده‌شده با Nb با استفاده از XRD بررسی شده و پیک ۱۰۱ آن‌ها بزرگنمایی شده است (شکل ۱۱ ج)). قله‌ی (۱۰۱) آناز در نمونه آلیش‌یافته، حدود ۰/۱۵ درجه به زاویه پایین‌تر منتقل شده، که ناشی از گسترش شبکه بلوری به دلیل جایگزینی Ti^{+4} با Nb^{+5} با شعاع یونی بزرگ‌تر است. پارامترهای سلول واحد بزرگ‌تر، موفقیت‌آمیز بودن آلیش را تأیید می‌کنند. گاف نواری نمونه‌های TiO_2 و TiO_2 آلاینده شده با نوبیدیوم از نمودارهای تاک پلات^{۲۳} به ترتیب ۳/۱۸ و ۳/۱۹ الکترون ولت اندازه‌گیری شده است (شکل ۱۱ د)). این نتایج نشان می‌دهد حالت نقص Nb^{+5} در گاف باند ندارد و الکترون‌ها می‌توانند از آلاینده نوبیدیوم به Ti^{+4} منتقل شوند، که جداسازی الکترون-حفره و انتقال بار را بهبود می‌دهد [۹۱]. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوتیوب‌های آلاینده شده نشان داد که محصول اصلی کاهش CO_2 ، استالدهید (CH_3CHO) است. تولید استالدهید با زمان نوردهی افزایش یافته و بازده کل پس از ۱۰

²³ Tauc plots diagrams

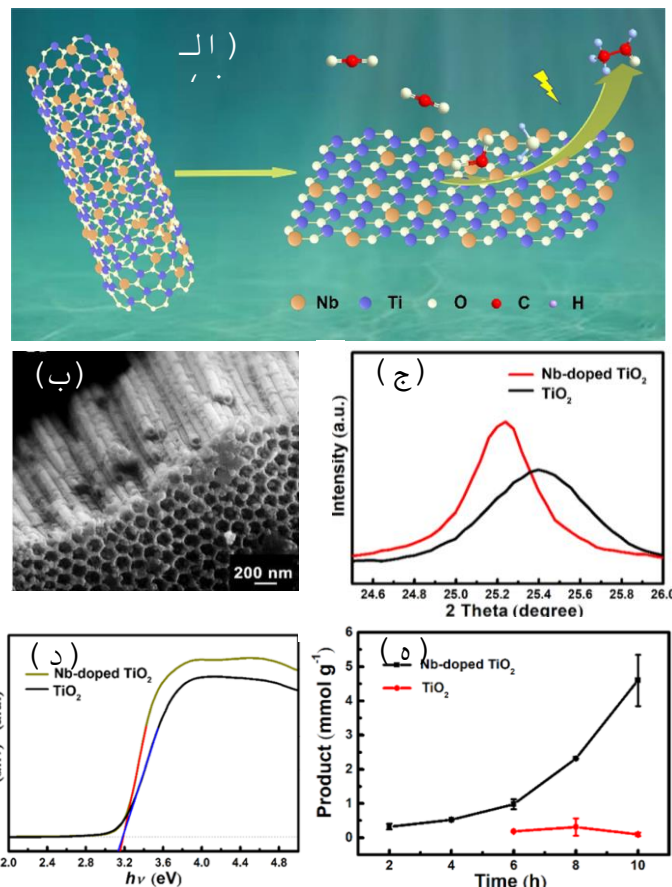
غیرفلزی گوناگون مانند N, S, P, C, B و Se به عنوان عوامل آلاینده برای ارتقای کارایی فوتوکاتالیستی استفاده می شود [۹۵]. آلاینش فلزی با افزایش انتقال الکترون و دستکاری سایت های فعال، کارایی و گزینش پذیری کاتالیست ها را بهبود می بخشد [۹۶]، در حالی که آلاینش غیر فلزی مانند نیتروژن در TiO_2 ، با تغییر گاف نواری و تقویت جذب نور، فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش می دهد [۷۰]. بر اساس نظریه نیمه رسانا، نوع ناخالصی تأثیر مستقیمی بر ترازهای انرژی گاف دارد: ناخالصی دهنده الکترون (نوع n) تراز فرمی را به سمت نوار هدایت جابه جا می کند و ناخالصی گیرنده (نوع p) آن را به سمت نوار ظرفیت می راند. این تغییرات باعث ایجاد شکاف باند جدید کوچکتر و تنظیم پتانسیل شیمیایی نیمه رسانا می شود [۹۷، ۹۸]. در نتیجه، آلاینش و مهندسی نقص با تعدیل ساختار الکترونیکی و بهبود انتقال و جداسازی حامل های بار، کارایی فوتوکاتالیست ها را افزایش داده و امکان طراحی مواد با عملکرد بهینه در فرآیند کاهش CO_2 و سایر واکنش ها را فراهم می کند.

۴-۳- استفاده از کاتالیست کمکی

قراردادن فلزاتی مانند Ni, Rh, Au, Ag, Pd و Pt بر سطح مواد نیمه رسانا به عنوان یک راهبرد مؤثر برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی شناخته شده است. این فرآیند که با عنوان استفاده از کاتالیست کمکی انجام می شود، شامل نشان دادن یا جایگذاری یک کاتالیست ثانویه بر سطح کاتالیست اصلی است که می تواند ساختار الکترونیکی یا هندسی آن را با ایجاد سایت های فعال جدید تغییر دهد [۹۹، ۱۰۰]. وجود کاتالیست کمکی موجب تقویت جداسازی حامل های بار، افزایش تراکم سایت های فعال، تسهیل انتقال الکترون یا پروتون و جلوگیری از واکنش های جانبی می شود. این ویژگی ها به طور کلی منجر به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی، ایجاد مسیرهای واکنشی خاص و بهبود کارایی کاتالیست می گردد [۱۰۱].

به عنوان مثال، در پژوهشی که در سال ۲۰۲۵ میلادی توسط ژو و همکارانش انجام شده است، به منظور بهبود فرآیند احیای

ساعت واکنش، به حدود ۵ میلی مول بر گرم بر ساعت رسیده است (شکل ۱۱ ه)). این نتایج نشان می دهند که آلاینش Nb^{+5} نقص های مفیدی ایجاد می کند که ساختار بلوری، انتقال بار و فعالیت فوتوکاتالیستی نانوتیوب ها را بهبود داده و منجر به تولید محصول با انرژی بالاتر می شود.

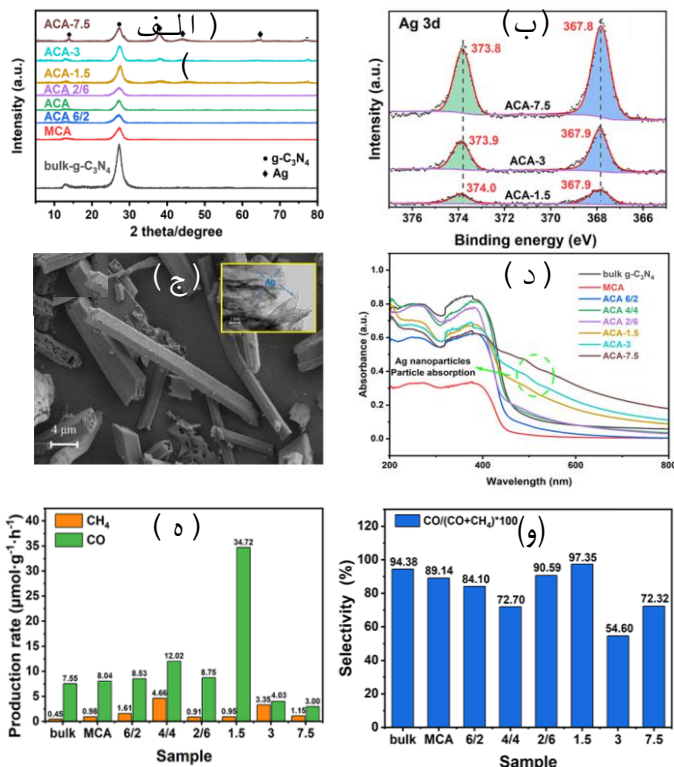


شکل ۱۱: (الف) طرح شماتیک تبدیل فوتوکاتالیستی CO_2 به استالدهید بر سطح نانولوله های TiO_2 آلاینده شده با نوبیدیوم (ب) تصویر SEM از نانولوله های TiO_2 آلاینده شده با نوبیدیوم (ج) پیک ۱۰۱ بزرگنمایی شده در آنالیز XRD (د) منحنی تاک پلات (ه) افزایش میزان تولید محصول با افزایش مدت زمان تابش نور تا ۱۰ ساعت در فرآیند فوتوکاتالیستی احیای CO_2 [۹۱]

۴-۲- آلاینش فلزی/غیرفلزی

با اعمال تغییر در آرایش الکترونی فوتوکاتالیست ها و کاهش سد انرژی جنبشی آن ها می توان از طریق فرآیند آلاینش در نیمه رساناها به بهبود عملکرد دست یافت [۹۲]. این رویکرد که در چارچوب مهندسی نقص تعریف می شود، امکان تنظیم و هدایت ویژگی های مواد را در کاربردهای کاتالیستی و الکترونیکی فراهم می کند [۹۳، ۹۴]. در این راستا، از یون های فلزی نظیر La^{+3} ، Fe^{+3} ، Co^{+2} ، Bi^{+3} ، Cu^{+2} و همچنین آنیون های

فوتوکاتالیستی CO_2 ، ابتدا ساختار نانولوله‌ای کربن نیتريد گرافیتی (در حضور سیانوریک اسید (ACA) و در غياب آن (MCA)) سنتز و سپس با مقادير مختلفي از کاتالیست کمکی نقره اصلاح شده (ACA-1.5, ACA-3, ACA-7.5) تا به صورت همزمان ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی نانولوله‌ها بهینه گردد. نتایج XRD (شکل ۱۲ الف)) حفظ ساختار بلوري $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و تشکیل موفق Ag فلزی را بدون تغییر در چارچوب شیمیایی اصلی نشان می‌دهد. آنالیز XPS (شکل ۱۲ ب)) نیز، حضور Ag در حالت فلزی را که برای تشکیل اتصال شاتکی ضروری است اثبات نموده است. تبدیل ساختار بالک به نانولوله‌های توخالی و توزیع یکنواخت نانوذرات Ag به کمک تصاویر SEM در شکل ۱۲ ج) قابل رویت می‌باشد [۱۰۲]. افزایش جذب نور مرئی و کاهش گاف نواری ناشی از اثر پلاسمون سطحی موضعی نانوذرات نقره توسط طیف DRS (شکل ۱۲ د)) نشان داده شده است. افزایش سطح ویژه از حدود ۱۴ مترمربع بر گرم برای کربن نیتريد گرافیتی بالک به بیش از ۵۵ متر مربع بر گرم برای نمونه‌های با ساختار مزومخلخل، منجر به افزایش ظرفیت جذب CO_2 تا ۲۱/۵ میلی لیتر بر گرم گردیده است. با این حال، نتایج عملکردی نشان می‌دهد که افزایش سطح ویژه به تنهایی عامل اصلی بهبود فعالیت نیست، بلکه حضور Ag موجب افزایش نرخ تولید CO از ۷/۵۵ به ۳۴/۷۲ میکرومول بر گرم ساعت و رسیدن گزینش پذیری به ۹۷٪ شده است (شکل ۱۲ ه) و و)). در مجموع، نانوذرات Ag با ایجاد اتصال شاتکی، تقویت جذب نور مرئی و فراهم سازی سایت فعال با پتانسیل مازاد پایین، نقش تعیین کننده‌ای در افزایش جداسازی بار، تقویت توان کاهندگی و بهبود گزینش پذیری مسیر CO ایفا کرده‌اند. هم افزایی این اثرات با ساختار نانولوله‌ای متخلخل، منجر به افزایش چشمگیر بازده احیای CO_2 شده است [۱۰۲].



شکل ۱۲: الف) آنالیز XRD برای کربن نیتريد بالک، نانولوله و نمونه‌های اصلاح شده با نقره (ب) طیف‌های XPS با تفکیک پذیری بالا از ناحیه Ag 3d مربوط به فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با نقره (ج) تصویر SEM از نانولوله‌های ACA و تصویر TEM از ذرات نقره بر سطح نانولوله (د) آنالیز DRS از فوتوکاتالیست‌های سنتز شده (ه) نرخ تولید محصول برای نمونه‌های مختلف سنتز شده با کربن نیتريد (و) گزینش پذیری نمونه‌های مختلف به محصول CO [۱۰۲]

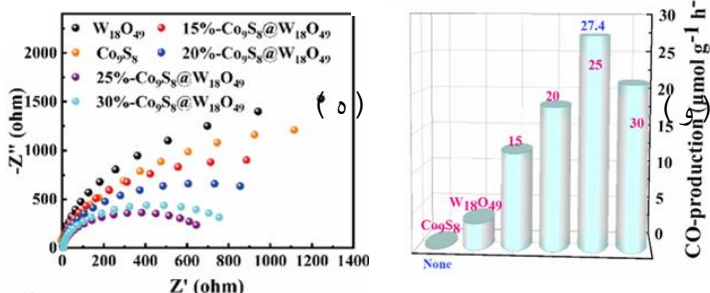
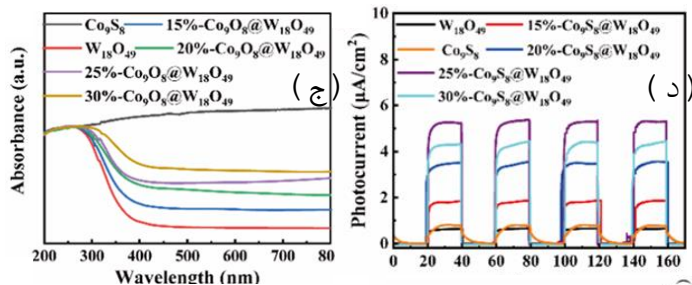
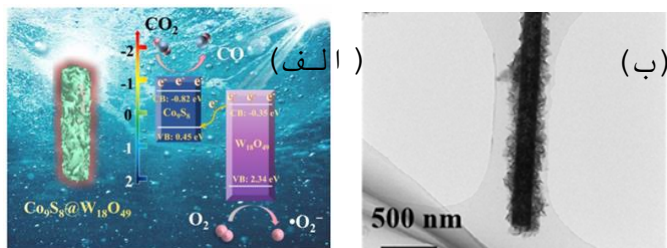
۴-۴- طراحی و ساخت اتصالات ناهمگن

طراحی و ساخت اتصالات ناهمگن به عنوان یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود و تقویت خواص نانولوله‌ها، به ویژه در کاربردهای فوتوکاتالیستی و اپتوالکترونیکی، مورد توجه گسترده قرار گرفته است [۱۰۳]. در این رویکرد، نانولوله‌ها با یک یا چند نیمه رسانای دیگر با گاف نواری متفاوت ترکیب می‌شوند تا یک اتصال ناهمگن کارآمد ایجاد شود [۱۰۴]. چنین ساختاری به دلیل ایجاد میدان الکتریکی داخلی در فصل مشترک، موجب جداسازی مؤثر حامل‌های بار برانگیخته شده نوری، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و افزایش طول عمر حامل‌ها می‌شود. همچنین، ترکیب نیمه رساناها با سطوح انرژی مکمل می‌تواند منجر به گسترش محدوده جذب نور، به ویژه در ناحیه مرئی، و در

نتیجه افزایش بازده فرآیندهای فوتوکاتالیستی شود [۱۰۵، ۱۰۶].

بر اساس مسیر انتقال حامل‌های بار در فصل مشترک، اتصالات ناهمگن به انواع متداول سنتی^{۲۵}، طرح^{۲۶} Z و طرح^{۲۷} S تقسیم می‌شوند که هر یک سازوکار متفاوتی برای انتقال و حفظ پتانسیل اکسایش-کاهش ارائه می‌دهند [۱۰۷]. در سامانه‌های مبتنی بر نانولوله‌ها، ایجاد اتصال ناهمگن نه تنها موجب بهبود جداسازی بار می‌شود، بلکه به دلیل ساختار یک‌بعدی آن‌ها، انتقال سریع‌تر الکترون‌ها در راستای محور طولی نیز تسهیل می‌گردد [۲۹]. در این زمینه، گائو و همکارانش در پژوهشی در زمینه اتصالات ناهمگن، ساختار لوله‌ای هسته-پوسته طرح Z Co₉S₈@W₁₈O₄₉ را با هدف بهبود احیای فوتوگرمایی CO₂ طراحی و سنتز کردند (شکل ۱۳ (الف)). در این ساختار، نانولوله‌های توخالی Co₉S₈ به روش هیدروترمال دومرحله‌ای تهیه شده و در ادامه، نانولایه‌های W₁₈O₄₉ از طریق فرآیند هیدروترمال سوم بر سطح آن‌ها رشد داده شد تا ساختار یک‌بعدی هسته-پوسته با فصل مشترک ناهمگن شکل گیرد. تصاویر TEM تشکیل نانولوله‌های Co₉S₈ با رشد یکنواخت نانولایه‌های W₁₈O₄₉ روی سطح آن‌ها را آشکار ساخت (شکل ۱۳ (ب)). طیف‌سنجی UV-Vis گسترش جذب به ناحیه مرئی و جابه‌جایی لبه جذب را تأیید نموده است. همه نمونه‌های هسته-پوسته نسبت به W₁₈O₄₉ جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارند [۱۰۸]. این نشان می‌دهد که اتصال ناهمگن طرح Z توانسته انتقال الکترون را بهبود بخشد (شکل ۱۳ (ج)). بررسی‌های فوتوالکتروشیمیایی شامل پاسخ جریان نوری گذرا و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، بهبود چشمگیر جداسازی و انتقال حامل‌های بار در اتصال ناهمگن را نشان دادند؛ به‌گونه‌ای که نمونه ۲۵ درصد وزنی Co₉S₈@W₁₈O₄₉ کمترین مقاومت انتقال بار و کمترین شدت بازترکیب را نشان داد (شکل ۱۳ (د) و (ه)). نتایج مات-شاتکی و محاسبات DFT، مکانیزم انتقال بار Z-scheme را تأیید کرده است؛ به‌طوری‌که بازترکیب انتخابی الکترون‌های نوار هدایت W₁₈O₄₉ با حفره‌های Co₉S₈ منجر به

حفظ الکترون‌های با پتانسیل کاهشی قوی در Co₉S₈ و حفره‌های با قدرت اکسایشی بالا در W₁₈O₄₉ می‌شود. این آرایش انرژی، همراه با اثر پلاسمون سطحی W₁₈O₄₉ و تقویت گرمایش موضعی (اثر فوتوگرمایی)، موجب افزایش سینتیک سطحی و کاهش بازترکیب شد. در نتیجه، کاتالیست ۲۵ درصد وزنی Co₉S₈@W₁₈O₄₉ به بازده تولید CO برابر با ۲۷/۴ میکرومول بر گرم ساعت تحت نور مرئی دست یافت که حدود ۸ برابر بیشتر از W₁₈O₄₉ خالص بود (شکل ۱۳ (و)). این نتایج نشان می‌دهد که مهندسی اتصال ناهمگن لوله‌ای با سازوکار Z-scheme، راهبردی کارآمد برای ارتقای عملکرد نانولوله‌ها در تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ و بهبود همزمان جداسازی بار، جذب نور و کارایی واکنش سطحی است [۱۰۸].



شکل ۱۳: (الف) شماتیک مکانیزم تبدیل فوتوترمال CO₂ به محصول در حضور کاتالیست طرح Z Co₉S₈@W₁₈O₄₉ (ب) تصویر TEM با وضوح بالا از Co₉S₈@W₁₈O₄₉ (ج) آنالیز DRS از نمونه‌های مختلف (د) پاسخ جریان نوری گذرا (ه) منحنی EIS (و) نرخ تولید CO برای نمونه‌های مختلف [۱۰۸]

²⁵ Conventional

²⁶ Z-scheme

²⁷ S-scheme

۵- انواع نانولوله‌های به کاررفته در PCRR

در دهه‌های اخیر، نانولوله‌ها به‌عنوان یکی از ساختارهای یک‌بعدی برجسته با قابلیت انتقال بار جهت‌دار، سطح ویژه بالا و امکان مهندسی ریخت‌شناسی، توجه گسترده‌ای را در پژوهش‌های تبدیل/احیای فوتوکاتالیستی CO_2 به خود جلب کرده‌اند [۱۰۹]. هنگامی که این ساختارهای لوله‌ای در ترکیب با نیمه‌رساناها یا حامل‌های فلزی به کار می‌روند، قطر کم، طول نسبتاً زیاد و فضای توخالی داخلی آن‌ها موجب تسهیل جداسازی و انتقال الکترون-حفره، افزایش جذب CO_2 و ایجاد مراکز فعال بیشتر می‌شود [۲۹]. انتخاب نوع نانولوله، نحوه اصلاح سطح، آرایش و ایجاد ساختارهای ناهمگن، تأثیر تعیین‌کننده‌ای بر عملکرد واکنش احیای فوتوکاتالیستی CO_2 خواهد داشت [۱۱۰، ۱۳]. نانولوله‌های به کاربرده شده در زمینه تبدیل/احیا فوتوکاتالیستی CO_2 بسیار گسترده و متنوع هستند که در ادامه به مهم‌ترین آن‌ها اشاره می‌شود (شکل ۱۴):

۵-۱- نانولوله‌های کربنی^{۲۸}

نانولوله‌های کربنی شامل انواع تک‌دیواره (SWCNT) و چنددیواره (MWCNT) و نیز نمونه‌های آلاییده شده یا عامل‌دار شده هستند. CNTها عمدتاً به‌عنوان بستر رسانای الکترونی برای بهبود انتقال بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره استفاده می‌شوند. ویژگی مهم دیگر آن‌ها، امکان استفاده از فضای داخلی لوله به‌عنوان «نانورآکتور» است؛ به‌گونه‌ای که می‌توان مولکول‌های کاتالیست را درون CNT کپسوله کرد و از این طریق مسیر واکنش و گزینش‌پذیری محصول (مانند تولید متانول یا متان) را کنترل نمود. این راهبرد در مطالعات پیشرفته به‌عنوان روشی مؤثر برای هدایت واکنش‌های چندالکترونی کاهش CO_2 معرفی شده است [۱۱۱].

۵-۲- نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید^{۲۹}

نانولوله‌های TiO_2 ، به‌ویژه آرایه‌های آنودایز شده، از پرکاربردترین ساختارها در احیای فوتوکاتالیستی CO_2 به شمار می‌روند. این نانولوله‌ها دارای سطح ویژه بالا، مسیرهای هدایت جهت‌دار

حامل‌های بار و امکان اصلاح سطحی گسترده (آرایش، بارگذاری کاتالیست کمکی، ایجاد اتصال ناهمگن) هستند. TNTها می‌توانند به‌عنوان فوتوکاتالیست اصلی یا به‌عنوان زیرلایه‌ای برای نشان دادن نانوذرات فعال (مانند Cu، Ag یا سایر فلزات) به کار روند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که اصلاحاتی نظیر آرایش غیر فلزی، پوشش کربنی یا گرافنی و ایجاد ساختارهای ناهمگن، عملکرد کاهش CO_2 را به‌طور محسوسی افزایش می‌دهد [۱۱۲].

۵-۳- نانولوله‌های بور-نیتريدی^{۳۰}

نانولوله‌های بور-نیتريدی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، گزینه‌ای جذاب برای شرایط واکنشی سخت محسوب می‌شوند. این نانولوله‌ها در برخی پژوهش‌ها به‌عنوان بستر بدون فلز (metal-free) یا به‌عنوان حامل برای تثبیت تک‌اتم‌های فلزی به کار رفته‌اند. اصلاح سطحی BNNTها می‌تواند موجب فعال‌سازی سایت‌های جذب CO_2 و بهبود واکنش‌های فوتوکاتالیستی بدون فلز شود [۱۱۳، ۱۱۴].

۵-۴- نانولوله‌های مبتنی بر دی سولفیدها^{۳۱}

نانولوله‌های حاصل از دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه مانند WS_2 و MoS_2 در فرم لوله‌ای، لبه‌های فعال بیشتری نسبت به ساختارهای توده‌ای ایجاد می‌کنند. این لبه‌ها مراکز فعال مؤثری برای جذب و فعال‌سازی CO_2 فراهم می‌سازند. ایجاد مراکز جای خالی گوگرد، آرایش ناهمگن و تثبیت سایت‌های تک‌اتم فلزی بر دیواره این نانولوله‌ها، انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش داده و تولید محصولات C_1 و حتی C_2 را بهبود می‌بخشد [۱۱۵].

۵-۵- نانولوله‌های مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی^{۳۲}

ساختارهای لوله‌ای بر پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به دلیل گاف نواری مناسب در ناحیه نور مرئی و پایداری شیمیایی، توجه زیادی در تبدیل CO_2 به خود جلب کرده‌اند. تبدیل ساختار توده‌ای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به فرم نانولوله‌ای، موجب افزایش سطح فعال، فعال‌سازی لبه‌ها و بهبود جداسازی حامل‌های بار می‌شود. ترکیب این نانولوله‌ها با فلزات یا اکسیدهای فلزی، جذب فوتون را تقویت کرده و مراکز فعال بیشتری برای کاهش CO_2 فراهم می‌آورد [۱۱۶].

³⁰ Boron nitride nanotubes-BNNTs

³¹ TMDC nanotubes

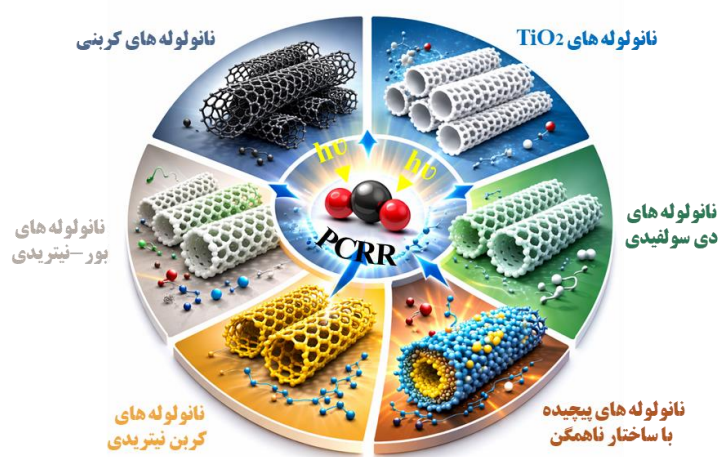
³² $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotubes

²⁸ Carbon Nanotubes - CNTs

²⁹ TiO_2 Nanotubes - TNTs

۵-۶- نانولوله‌های ناهمگن با ساختارهای پیشرفته

بخش مهمی از پژوهش‌های اخیر به طراحی نانولوله‌های پیچیده و پیشرفته اختصاص دارد؛ از جمله ساختارهای هسته-پوسته، نانولوله‌های آلاییده شده با نیتروژن، نانولوله‌های دارای مراکز خالی گوگرد و یا نانولوله‌هایی که اتم‌ها یا نانوذرات منفرد فلزی در دیواره یا درون حفره آن‌ها تثبیت است. این رویکردها برای بهبود جذب CO_2 ، کاهش انرژی فعال‌سازی و جهت‌دهی مسیر واکنش (گزینه‌پذیری محصول) کلیدی هستند [۱۱۸، ۱۱۷، ۶۳].



شکل ۱۴: انواع نانولوله‌های کاربرد در زمینه احیای فوتوکاتالیستی CO_2 (طراحی شده به کمک هوش مصنوعی)

ابعاد نانوساختارها، مهندسی نقص‌های ساختاری، استفاده از کاتالیست‌های کمکی، آلیش و ایجاد اتصالات ناهمگن پیشنهاد شده است. در این زمینه، نانوساختارهای یک‌بعدی و به‌ویژه نانولوله‌ها به دلیل ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی شیمیایی متمایز خود، از جمله ساختار توخالی، سطح ویژه بالا، جذب موثر نور و جداسازی کارآمد جفت‌های الکترون-حفره، به‌عنوان گزینه‌ای برجسته برای ارتقای بازده فوتوکاتالیستی مطرح هستند. علاوه بر این، خواص مکانیکی ممتاز نانولوله‌ها، مانند سختی، استحکام و چقرمگی زیاد، پایداری ساختاری کاتالیست و دوام طولانی‌مدت آن را تضمین می‌کند؛ ویژگی‌هایی که نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود عملکرد و افزایش طول عمر سیستم‌های فوتوکاتالیستی دارند.

در این راستا، این مطالعه به بررسی نانولوله‌های یک‌بعدی، خواص و ویژگی‌های آن‌ها در فرآیند PCRR پرداخته است. همچنین، مکانیزم احیای CO_2 به محصولات ارزشمند از نگاه ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شده و راهکارهای موثر جهت بهبود خواص نانولوله‌ها به منظور ارتقای عملکرد احیای فوتوکاتالیستی CO_2 به تفصیل بیان گردیده است.

۷- تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و همچنین بنیاد ملی علم ایران (طرح‌های ۴۰۴۲۵۳۲، ۴۰۳۱۴۴۲، ۴۰۲۱۴۶۴ و ۴۰۲۵۸۲۳) برای حمایت‌های مالی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] S.K. Kakar, J. Ali, J. Wang, X. Wu, N. Arshed, T.T. Le Hien, R.S. Yadav, Exploring the impact of industrialization and electricity use on carbon emissions: The role of green FinTech in Asian countries using an asymmetric panel quantile ARDL approach, J. Environ. Manage. 370 (2024) 122970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122970>.
- [2] A. Yakymchuk, M.A. Rataj, Economic Analysis of Fossil CO_2 Emissions: A European Perspective on Sustainable Development, Energies 18 (2025).

۶- نتیجه گیری

بحران انرژی و چالش‌های زیست‌محیطی ناشی از استفاده گسترده سوخت‌های فسیلی و افزایش انتشار CO_2 ، نیاز به فناوری‌های پایدار را آشکار می‌کند. در این میان، تبدیل CO_2 به ترکیبات با ارزش از طریق فرآیندهای فوتوکاتالیستی مبتنی بر انرژی خورشیدی، به‌عنوان رویکردی مؤثر و پایدار مورد توجه قرار گرفته است. عملکرد این واکنش‌ها به‌طور مستقیم به انتخاب و طراحی کاتالیست بستگی دارد، اما فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا اغلب با محدودیت‌هایی نظیر عمر کوتاه جفت‌های الکترون-حفره، جذب نور ناکافی و سطح فعال محدود مواجه هستند. برای رفع این محدودیت‌ها، استراتژی‌هایی مانند کنترل مورفولوژی و

- Route, Arab. J. Sci. Eng. 50 (2024).
<https://doi.org/10.1007/s13369-024-09601-6>.
- [11] S. Chaudhari, H. Pawar, K. Pawar, P. More, 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 (2025) 100049.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.meae.2025.100049>.
- [12] E. Gong, S. Ali, C.B. Hiragond, H.S. Kim, N.S. Powar, D. Kim, H. Kim, S.-I. In, Solar fuels: research and development strategies to accelerate photocatalytic CO₂ conversion into hydrocarbon fuels, Energy Environ. Sci. 15 (2022) 880–937.
<https://doi.org/10.1039/D1EE02714J>.
- [13] C. Fu, Z. Wan, X. Yang, J. Zhang, Z. Zhang, Artificial CO₂ photoreduction: a review of photocatalyst design and product selectivity regulation, J. Mater. Chem. A (2024).
<https://doi.org/10.1039/D4TA04600E>.
- [14] Q. Wang, C. Pornrunroj, Artificial photosynthetic processes using carbon dioxide, water and sunlight: can they power a sustainable future?, Chem. Sci. 16 (2025) 18990–19011.
<https://doi.org/10.1039/D5SC03976B>.
- [15] M. Cai, S. Lv, Y. Li, W.P. Utomo, Y. Yan, Z. Zhu, J. Zhao, Interfacial Engineering of CN-B/Ti₃C₂ MXene Heterojunction for Synergistic Solar-Driven CO₂ Reduction, Catalysts 15 (2025).
<https://doi.org/10.3390/catal15111037>.
- [16] X. Li, J. Liu, G. Jiang, X. Lin, J. Wang, Z. Li, Self-supported CsPbBr₃/Ti₃C₂T_x MXene aerogels towards efficient photocatalytic CO₂ reduction, J. Colloid Interface Sci. 643 (2023) 174–182.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.015>.
- [17] M.O. Alfred, E. Akor, B.C. Ayeni, C.G. Olorunnisola, E.I. Unuabonah, M.O. Omorogie, Chalcogenides: recent advances <https://doi.org/10.3390/en18082106>.
- [3] W. Jie, K. Rabnawaz, Renewable energy and CO₂ emissions in developing and developed nations: a panel estimate approach, Front. Environ. Sci. Volume 12 (2024).
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2024.1405001>.
- [4] Co₂ emissions in 2024, (n.d.).
<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/co2-emissions>.
- [5] A. Bratovčić, V. Tomašić, Design and Development of Photocatalytic Systems for Reduction of CO₂ into Valuable Chemicals and Fuels, Processes 11 (2023).
<https://doi.org/10.3390/pr11051433>.
- [6] P. Ganji, R.K. Chowdari, B. Likozar, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol: Carbonaceous Materials, Kinetics, Industrial Feasibility, and Future Directions, Energy and Fuels 37 (2023) 7577–7602.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00714>.
- [7] T.M. Thiedemann, M. Wark, A Compact Review of Current Technologies for Carbon Capture as Well as Storing and Utilizing the Captured CO₂, Processes 13 (2025).
<https://doi.org/10.3390/pr13010283>.
- [8] Y. Kuramochi, M. Hashimoto, A. Satake, Methane Formation Induced via Face-to-Face Orientation of Cyclic Fe Porphyrin Dimer in Photocatalytic CO₂ Reduction, Molecules 29 (2024).
<https://doi.org/10.3390/molecules29112453>.
- [9] X.-M. Hu, H.-Q. Liang, A. Rosas-Hernández, K. Daasbjerg, Electrochemical valorization of captured CO₂: recent advances and future perspectives, Chem. Soc. Rev. 54 (2025) 1216–1250.
<https://doi.org/10.1039/D4CS00480A>.
- [10] M. Isah, W. Farooq, A.A. Khan, S. Abdur Razzak, U. Zahid, U. Ahmed, A.G. Abdul Jameel, Biological CO₂ Utilization; Current Status, Challenges, and Future Directions for Photosynthetic and Non-photosynthetic

- scheme heterojunction photocatalysts for CO₂ reduction: Design principles, mechanisms, and material classification, *J. CO₂ Util.* 95 (2025) 103087. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103087>.
- [25] K. Qi, B. Cheng, M. Setayeshmehr, A.Z. Moshfegh, Solar-driven CO₂-to-chemical conversion via S-scheme photocatalysis and tandem carbonylation, *Chinese J. Catal.* 81 (2026) 1–4. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(25\)64902-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(25)64902-3).
- [26] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>.
- [27] C. Perdomo, N.T. Nguyen, Recent advances in 1D nanostructured catalysts for photothermal and photocatalytic reduction of CO₂, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 61 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101625>.
- [28] B. Fang, Z. Xing, D. Sun, Z. Li, W. Zhou, Hollow semiconductor photocatalysts for solar energy conversion, *Adv. Powder Mater.* 1 (2022) 100021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmate.2021.11.008>.
- [29] F. Kolahdouzan, N. Goodarzi, M. Setayeshmehr, D.S. Mousavi, A.Z. Moshfegh, 1D-based nanostructures in photocatalytic CO₂ reduction, *Chinese J. Catal.* 70 (2025) 230–259. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(24\)60214-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(24)60214-7).
- [30] M. Qorbani, N. Naseri, O. Moradlou, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, How CdS nanoparticles can influence TiO₂ nanotube arrays in solar energy applications?, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 210–216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.053>.
- [31] X. Li, N. Li, Y. Gao, L. Ge, Design and applications of hollow-structured in their environmental applications, *Energy, Ecol. Environ.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s40974-025-00389-1>.
- [18] A. Ostovan, N. Papior, M. Zahedi, A.Z. Moshfegh, Towards developing efficient metalloporphyrin-based hybrid photocatalysts for CO₂ reduction; an: ab initio study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 23128–23140. <https://doi.org/10.1039/d0cp03279d>.
- [19] S.S. Tafreshi, A.Z. Moshfegh, N.H. De Leeuw, Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ by Ag₃PO₄(111)/g-C₃N₄ Nanocomposite: A First-Principles Study, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 22191–22201. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04493>.
- [20] C. Zuo, X. Tang, H. Wang, Q. Su, A Review of the Effect of Defect Modulation on the Photocatalytic Reduction Performance of Carbon Dioxide, *Molecules* 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29102308>.
- [21] P.S. elham khorashadizade, Shiva Mohajernia, Seyed sina Hejazi, A. Z Moshfegh, A comparative study on the influence of surface and bulk oxygen vacancy defects on photocatalytic activities of TiO₂ nanotubes, in: Barcelona, 2022. <https://www.nanoge.org/proceedings/NFM22/62f8b052f0af2f3a7bd86ec6>.
- [22] Z. Yin, H. Sun, W. Li, X. Liu, Y. Hu, Y. Wang, G. Zuo, 12528ed2e1fb44a79fdaf7d1afccce4f, *Nano-Electrochemistry & Nano-Photochemistry* 1 (2025) 6. <https://doi.org/10.53941/nenp.2025.100006>.
- [23] A. Reyhani, S.Z. Mortazavi, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, S. Lahooti, Effect of Ni, Pd and Ni–Pd nano-islands on morphology and structure of multi-wall carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8458–8462. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.034>.
- [24] X. Liu, X. Peng, T. Fu, C. Shen, K. Ding, J. Li, Y. Yang, H. Lin, Z. Liu, A. Hu, H. Shangguan, A comprehensive review of S-

- t.2024.141225.
- [38] G. Dominguez-Rodríguez, G. Canto, C. Cab, J. Medina, J.A. Tapia, Strong stretching bond force constants and Young's moduli in boron nitride nanotubes, *Solid State Commun.* 395 (2025) 115734. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115734>.
- [39] X. Chen, C.M. Dmuchowski, C. Park, C.C. Fay, C. Ke, Quantitative Characterization of Structural and Mechanical Properties of Boron Nitride Nanotubes in High Temperature Environments, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11388. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11795-9>.
- [40] A. Saberi, M.S. Baltatu, P. Vizureanu, The Effectiveness Mechanisms of Carbon Nanotubes (CNTs) as Reinforcements for Magnesium-Based Composites for Biomedical Applications: A Review, *Nanomaterials* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14090756>.
- [41] L. Yang, M.P. Anantram, J. Han, J.P. Lu, Bandgap Change of Carbon Nanotubes: Effect of Small Tensile and Torsional Strain, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13874–13878. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9811263>.
- [42] K.J. Hughes, K.A. Iyer, R.E. Bird, J. Ivanov, S. Banerjee, G. Georges, Q.A. Zhou, Review of Carbon Nanotube Research and Development: Materials and Emerging Applications, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 18695–18713. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02721>.
- [43] W. Su, X. Li, L. Li, D. Yang, F. Wang, X. Wei, W. Zhou, H. Kataura, S. Xie, H. Liu, Chirality-dependent electrical transport properties of carbon nanotubes obtained by experimental measurement, *Nat. Commun.* 14 (2023) 1672. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37443-7>.
- [44] M. Nejadramezan, A. Ajami, S. Sheibani, Role of carbon nanotubes in boosting photocatalytic hydrogen production and nanomaterials for photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 679–707. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63863-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63863-9).
- [32] S. Wang, B.Y. Guan, X.W.D. Lou, Construction of ZnIn₂S₄–In₂O₃ Hierarchical Tubular Heterostructures for Efficient CO₂ Photoreduction, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 5037–5040. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02200>.
- [33] H. Xiong, Y. Dong, D. Liu, R. Long, T. Kong, Y. Xiong, Recent Advances in Porous Materials for Photocatalytic CO₂ Reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 1272–1282. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03204>.
- [34] C. Ding, L. Yang, X. Lu, H. Chi, Y. Yang, J. Yuan, X. Wang, X. Wu, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Zou, Outstanding CO₂ Photoreduction in Single-Atom Thulium Modified Carbon Nitride, *Adv. Sci.* 11 (2024) 2406329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202406329>.
- [35] S. Hu, P. Qiao, X. Yi, Y. Lei, H. Hu, J. Ye, D. Wang, Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO Mediated by Silver Single Atoms Anchored on Tubular Carbon Nitride, *Angew. Chemie Int. Ed.* 62 (2023) e202304585. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202304585>.
- [36] S.M.M. Ahmadi, A. Larimi, A.A. Asgharinezhad, F. Khorasheh, C. Ghotbi, Inside- and Outside-Coated PANI and/or PIN-TiO₂ Nanotubes for Enhanced Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Wastewater, *ACS Omega* 9 (2024) 51320–51336. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c08137>.
- [37] Y. Liu, L. Zhang, Y. Kuang, X. Xiang, H. Tao, G. Di, X. Yin, M. Li, X.-J. Lv, High activity and CH₄ selectivity for photocatalytic CO₂ reduction by Cu modified C₃N₄ nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 842 (2024) 141225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cple>

- [52] L.-Q. Yu, R.-T. Guo, S.-H. Guo, J.-S. Yan, H. Liu, W.-G. Pan, Research progress on photocatalytic reduction of CO₂ based on ferroelectric materials, *Nanoscale* 16 (2024) 1058–1079.
<https://doi.org/10.1039/D3NR05018A>.
- [53] C. Mang, X. Yang, J. Luo, M. Rao, G. Li, T. Jiang, Photogenerated electron–hole separation-driven CO₂ reduction coupled with tetracycline oxidation over a LaMnO₃ nanoparticles/oxygen-etched g-C₃N₄ heterojunction: complementary effects brought by proton transfer, *J. Mater. Chem. A* 13 (2025) 9436–9452.
<https://doi.org/10.1039/D4TA08691K>.
- [54] B. Li, L. Ren, D. Jiang, M. Jia, M. Zhang, G. Xu, Y. Sun, L. Hou, C. Yuan, Y. Yuan, Optimizing charge carrier dynamics in photocatalysts for enhanced CO₂ photoreduction: Fundamental principles, advanced strategies, and characterization techniques, *Next Energy* 7 (2025) 100222.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100222>.
- [55] M.A. Ahmed, S.A. Mahmoud, A.A. Mohamed, Unveiling the photocatalytic potential of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): a state-of-the-art review, *RSC Adv.* 14 (2024) 25629–25662.
<https://doi.org/10.1039/D4RA04234D>.
- [56] S. Yao, J. He, F. Gao, H. Wang, J. Lin, Y. Bai, J. Fang, F. Zhu, F. Huang, M. Wang, Highly selective semiconductor photocatalysis for CO₂ reduction, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 12539–12558.
<https://doi.org/10.1039/D2TA09234D>.
- [57] C. Chen, M. Wu, Y. Xu, C. Ma, M. Song, G. Jiang, Efficient Photoreduction of CO₂ to CO with 100% Selectivity by Slowing Down Electron Transport, *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024) 9163–9171.
<https://doi.org/10.1021/jacs.3c14590>.
- [58] Photocatalytic CO₂ reduction, *Nat. Rev. Methods Prim.* 3 (2023) 43586.
<https://doi.org/10.1038/s43586-023-00254-7>.
- pollutants degradation within S-Scheme g-C₃N₄/ZnO nanocomposite, *Environ. Res.* 284 (2025) 122176.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122176>.
- [45] M. Khan, State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 1887–1900.
<https://doi.org/10.1039/D1NA00041A>.
- [46] Z. Liu, Y. Yang, W. Liang, B. Guan, L. Kong, P. Song, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity using a Bi₄V₂O₁₁/single-walled carbon nanotube/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction, *Appl. Surf. Sci.* 665 (2024) 160057.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160057>.
- [47] P. V Polydoropoulou, V.N. Burganos, Heat Transfer in Carbon-Nanotube Dispersions: A Simulation Study of the Role of Nanotube Morphology and Connectivity, *Molecules* 29 (2024).
<https://doi.org/10.3390/molecules29204955>.
- [48] Z. Li, A. Noy, Carbon nanotube nanofluidics, *Chem. Soc. Rev.* 54 (2025) 8582–8635.
<https://doi.org/10.1039/D5CS00233H>.
- [49] Z. Zhang, W. Yan, Y. Wang, G. Cui, H. Lu, Preparation{,} activity and mechanism of a metallic Cu/TiO₂ nanotube array catalyst by a fast solar drying method for photothermal CO₂ reduction under concentrating light, *Catal. Sci. Technol.* 14 (2024) 4187–4197.
<https://doi.org/10.1039/D4CY00175C>.
- [50] M. Wang, J. Ioccozia, L. Sun, C. Lin, Z. Lin, Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2182–2202.
<https://doi.org/10.1039/C4EE00147H>.
- [51] K. Xu, Q. Zhang, X. Zhou, M. Zhu, H. Chen, Recent Progress and Perspectives on Photocathode Materials for CO₂ Catalytic Reduction, *Nanomaterials* 13 (2023).
<https://doi.org/10.3390/nano13101683>.

- thermodynamics to kinetics and strategies for enhanced efficiency, *J. Korean Ceram. Soc.* 61 (2024) 367–390. <https://doi.org/10.1007/s43207-024-00365-1>.
- [67] Z.U. Rehman, M. Bilal, J. Hou, F.K. Butt, J. Ahmad, S. Ali, A. Hussain, Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂-Based Photocatalysts and TiO₂ Z-Scheme Heterojunction Composites: A Review, *Molecules* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27072069>.
- [68] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>.
- [69] P. Zhang, R. Tuerhong, Y. Yu, Y. Lan, Y. Zhang, X. Su, L. Han, Selectivity studies and modification strategies for high-efficiency photocatalytic CO₂ reduction to methanol products, *J. Mater. Chem. C* 13 (2025). <https://doi.org/10.1039/D4TC05056H>.
- [70] H. Kmentová, M. Filip Edelmannová, Z. Baďura, R. Zbořil, L. Obalová, Š. Kment, K. Kočí, Tuning CO₂ reduction selectivity via structural doping of TiO₂ photocatalysts, *J. CO₂ Util.* 91 (2025) 103008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.103008>.
- [71] D. Li, Q. Li, Y. Zhou, Q. Zhang, Q. Ye, R. Yang, D. Jiang, Shaping and Doping Metal–Organic Framework-Derived TiO₂ to Steer the Selectivity of Photocatalytic CO₂ Reduction toward CH₄, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 15398–15408. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02407>.
- [72] Y. Wang, E. Chen, J. Tang, Insight on Reaction Pathways of Photocatalytic CO₂ Conversion, *ACS Catal.* 12 (2022) 7300–7316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01012>.
- [73] Ž. Kovačič, B. Likozar, M. Huš, Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of
- [59] J. Fu, Z. Bicheng, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J. Yu, Hierarchical Porous O- Doped g- C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity, *Small* 13 (2017). <https://doi.org/10.1002/sml.201603938>.
- [60] A. YingHe, PeiyuHu, JianjunZhang, GuijieLiang, JiaguoYu, Boosting Artificial Photosynthesis: CO₂ Chemisorption and S- Scheme Charge Separation via Anchoring Inorganic QDs on COFs, *ACS Catal.* 14 (2024) 1951–1961. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00026>.
- [61] C.-Y. Liu, E.Y.-T. Li, High Selectivity in CO₂ Reduction to CO Using Metal-Decorated C₃N₄ Nanotubes, *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (2024) 8155–8162. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01922>.
- [62] T. Xiao, X. Wu, H. Liang, K. Qiao, Y. Chen, Highly Efficient Photocatalytic Conversion of Gas-Phase CO₂ Using Bimetallic Porphyrin-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 7601–7615.
- [63] H. Pan, X. Wang, Z. Xiong, M. Sun, M. Murugananthan, Y. Zhang, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction with defective TiO₂ nanotubes modified by single-atom binary metal components, *Environ. Res.* 198 (2021) 111176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111176>.
- [64] X.D. and Y. Sun, Mechanism of photocatalytic CO₂ methanation on ultrafine Rh nanoparticles, *RSC Nanoscale Horizons* (2024). <https://doi.org/10.1039/d3nh00506b>.
- [65] U. Ulmer, T. Dingle, P.N. Duchesne, R.H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, G.A. Ozin, Fundamentals and applications of photocatalytic CO₂ methanation, *Nat. Commun.* 10 (2019) 3169. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10996-2>.
- [66] H. Akbar, M.S. Javed, S.T. Iqbal, M.I. Khan, T. Anwar, F. Anjum, A. Ahmad, M. Muneeb, A. Ali, W.-C. Oh, A review of photocatalytic CO₂ reduction: exploring sustainable carbon emission mitigation from

- methodologies of boron nitride nanotubes and their neutron shielding applications: a review, *Nanoscale* 16 (2024) 3817–3837. <https://doi.org/10.1039/D3NR06070E>.
- [81] A. Alaghmandfard, K. Ghandi, A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12020294>.
- [82] B. Arkhurst, R. Guo, D. Gunawan, L. Oppong-Antwi, A.N. Ashong, X. Fan, G.B. Rokh, S.L.I. Chan, Scalable fabrication of high surface area g-C₃N₄ nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 87 (2024) 321–331. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhyd ene.2024.09.006>.
- [83] Q. Wang, Y. Li, F. Huang, S. Song, G. Ai, X. Xin, B. Zhao, Y. Zheng, Z. Zhang, Recent Advances in g-C₃N₄-Based Materials and Their Application in Energy and Environmental Sustainability, *Molecules* 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28010432>.
- [84] O. Stroyuk, O. Raievska, D.R.T. Zahn, Graphitic carbon nitride nanotubes: a new material for emerging applications, *RSC Adv.* 10 (2020) 34059–34087. <https://doi.org/10.1039/D0RA05580H>.
- [85] S. Sathi, K. Hoque, Recent Advances on Photocatalytic CO₂ reduction using CeO₂-based Photocatalysts: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113487>.
- [86] T. Ishaq, R. Naeem, A. Qayyum, M. Yousaf, Z. Ehsan, A.A. Al-Mutairi, A. Irfan, S.A. Al-Hussain, R. Nawaz, M.E.A. Zaki, Recent developments in carbon nitride for enhanced photocatalytic carbon dioxide reduction: A review, *J. Saudi Chem. Soc.* 28 (2024) 101956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101956>.
- Ab Initio Mechanism, Kinetics, and Multiscale Modeling Simulations, *ACS Catal.* 10 (2020) 14984–15007. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02557>.
- [74] M. Martincic, S. Sandoval, J. Oró-Solé, G. Tobías-Rossell, Thermal Stability and Purity of Graphene and Carbon Nanotubes: Key Parameters for Their Thermogravimetric Analysis (TGA), *Nanomaterials* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14211754>.
- [75] S.P. Bangar, W.S. Whiteside, P. Kajla, M. Tavassoli, A review of advancements, properties, and challenges of carbon nanotubes in food packaging, *J. Food Meas. Charact.* 19 (2025) 2172–2194. <https://doi.org/10.1007/s11694-025-03127-7>.
- [76] C.L. Brito, J. V Silva, R. V Gonzaga, M.A. La-Scalea, J. Giarolla, E.I. Ferreira, A Review on Carbon Nanotubes Family of Nanomaterials and Their Health Field, *ACS Omega* 9 (2024) 8687–8708. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08824>.
- [77] N. Kostoglou, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, G. Constantinides, V. Ryzhkov, C. Doumanidis, B. Matovic, C. Mitterer, C. Rebholz, Boron Nitride Nanotubes Versus Carbon Nanotubes: A Thermal Stability and Oxidation Behavior Study, *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10122435>.
- [78] O.I. Kalaoglu-Altan, Effects of Graphene, Carbon Nanotubes and Boron Nitride Nanotubes on Thermal and Mechanical Performances of Poly(vinyl butyral)-Based Composite Nanofibers, *Fibers Polym.* 26 (2025) 2793–2801. <https://doi.org/10.1007/s12221-025-01016-w>.
- [79] E.A. Turhan, A.E. Pazarçeviren, Z. Evis, A. Tezcaner, Properties and applications of boron nitride nanotubes, *Nanotechnology* 33 (2022). <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:247107115>.
- [80] D. Bae, K.-H. Lee, M.J. Kim, Growth

- [93] A. Piątkowska, M. Janus, K. Szymański, S. Mozia, C-,N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review, *Catalysts* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11010144>.
- [94] S.S. Mohtar, F. Aziz, A.F. Ismail, N.S. Sambudi, H. Abdullah, A.N. Rosli, B. Ohtani, Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review, *Catalysts* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal1101160>.
- [95] M.A. Hassaan, M.A. El-Nemr, M.R. Elkatory, S. Ragab, V.-C. Niculescu, A. El Nemr, Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review, *Top. Curr. Chem.* 381 (2023) 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>.
- [96] A. Raes, A.C. Minja, K.R. AG, S.W. Verbruggen, Recent advances in metal-doped defective TiO₂ for photocatalytic CO₂ conversion, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 44 (2024) 101013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coch e.2024.101013>.
- [97] C.P.C. V Bernardo, R.A.M. Lameirinhas, J.P. de Melo Cunha, J.P.N. Torres, A revision of the semiconductor theory from history to applications, *Discov. Appl. Sci.* 6 (2024) 316. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-06001-1>.
- [98] D. Tolasa, The Physics of Semiconductor Devices: Principles, Applications, and Innovations, *Am. J. Phys. Appl.* 13 (2025) 6–16. <https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20251301.13>.
- [99] C. Zuo, Q. Su, X. Yan, Research Progress of Co-Catalysts in Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of Developments, Opportunities, and Directions, *Processes* 11 (2023). <https://doi.org/10.3390/pr11030867>.
- [100] S. Qarechaloo, N. Naseri, F. Salehi, A.Z. Moshfegh, Simply tuned and sustainable cobalt oxide decorated titania nanotubes for photoelectrochemical water splitting, *Appl.*
- [87] M.A. Valdés-Madrigal, F. Montejó-Alvaro, A.S. Cernas-Ruiz, H. Rojas-Chávez, R. Román-Doval, H. Cruz-Martínez, D.I. Medina, Role of Defect Engineering and Surface Functionalization in the Design of Carbon Nanotube-Based Nitrogen Oxide Sensors, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms222312968>.
- [88] O. Lehtinen, T. Nikitin, A. V Krasheninnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, J. Keinonen, Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes, *New J. Phys.* 13 (2011) 73004. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073004>.
- [89] C. Tabtimsai, W. Rakrai, S. Phalinyot, B. Wanno, Interaction investigation of single and multiple carbon monoxide molecules with Fe-, Ru-, and Os-doped single-walled carbon nanotubes by DFT study: applications to gas adsorption and detection nanomaterials, *J. Mol. Model.* 26 (2020) 1–13. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:220259786>.
- [90] Y. Liu, H. Zhang, Z. Zhang, X. Jia, L. An, CO adsorption on Fe-doped vacancy-defected CNTs – A DFT study, *Chem. Phys. Lett.* 730 (2019) 316–320. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cple t.2019.06.013>.
- [91] X. Qian, W. Yang, S. Gao, J. Xiao, S. Basu, A. Yoshimura, Y. Shi, V. Meunier, Q. Li, Highly Selective, Defect-Induced Photocatalytic CO₂ Reduction to Acetaldehyde by the Nb-Doped TiO₂ Nanotube Array under Simulated Solar Illumination, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 55982–55993. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17174>.
- [92] H. Li, X. Hu, D. Fan, Z. Wang, H. Hu, F. Guo, Z. Feng, J. Li, M. Yin, Z. Li, Doping atom improves photocatalytic performance in a new metal-free organic photocatalyst for water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 29350–29356. <https://doi.org/10.1039/D2CP02779H>.

- <https://doi.org/10.3390/catal13071102>.
- [108] X. Gao, X. Zhang, G. Lv, L. Zhang, Z. Zhang, C. Li, X. Zhang, J. Liao, Photothermal Catalytic Conversion of CO₂ to CO over Z-Scheme Co₉S₈@W₁₈O₄₉ Nanotubular Heterostructures, *ACS Appl. Nano Mater.* 8 (2025) 1255–1265. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c06362>.
- [109] H.A.E. Omr, M.W. Horn, H. Lee, Low-Dimensional Nanostructured Photocatalysts for Efficient CO₂ Conversion into Solar Fuels, *Catalysts* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11040418>.
- [110] M. Hossen, H. Solayman, K. Leong, S. Ching, N. Yaacof, A. Abd Aziz, W. Lihua, M. Monir, A Comprehensive Review on Advances in TiO₂ Nanotube (TNT)-Based Photocatalytic CO₂ Reduction to Value-Added Products, *Energies* 15 (2022) 8751. <https://doi.org/10.3390/en15228751>.
- [111] D. Sundar, C.-H. Liu, S. Anandan, J.J. Wu, Photocatalytic CO₂ Conversion into Solar Fuels Using Carbon-Based Materials—A Review, *Molecules* 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28145383>.
- [112] W. Lipińska, K. Grochowska, J. Ryl, J. Karczewski, M. Sawczak, E. Coy, V. Mauritz, R.W. Crisp, K. Siuzdak, Coupling between the photoactivity and CO₂ adsorption on rapidly thermal hydrogenated vs. conventionally annealed copper oxides deposited on TiO₂ nanotubes, *J. Mater. Sci.* 59 (2024) 16947–16962. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10223-4>.
- [113] M. Laghaei, M. Ghasemian, W. Lei, L. Kong, Q. Chao, A review of boron nitride-based photocatalysts for carbon dioxide reduction, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 11925–11963. <https://doi.org/10.1039/D2TA09564E>.
- [114] M. Qu, G. Qin, J. Fan, A. Du, Q. Sun, Boron-rich boron nitride nanomaterials as efficient metal-free catalysts for converting CO₂ into valuable fuel, *Appl. Surf. Sci.* 555 (2021) 149652. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.014>.
- [101] J. Yang, P. Ding, L. Zhang, T. Zeng, Q. He, P. Su, X. Gao, Metal additives promote photocatalytic CO₂ reduction to produce multi-carbon compounds, *J. Alloys Compd.* 1039 (2025) 182957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182957>.
- [102] W. Yisong, X. Zhou, H. Jia, W. Chen, W. Ning, G. Cao, J. Zhang, T. Du, Novel Ag-Modified G-C₃N₄ Nanotubes with Large Specific Surface Area for Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂, (2024). <https://doi.org/10.2139/ssrn.5006426>.
- [103] J. Pei, H. Li, D. Yu, D. Zhang, g-C₃N₄-Based Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Performance: A Review of Fabrications, Applications, and Perspectives, *Catalysts* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/catal14110825>.
- [104] T. Qi, Y. Yu, Y. Hu, K. Li, N. Guo, Y. Jia, Single-Walled Carbon Nanotube-Germanium Heterojunction for High-Performance Near-Infrared Photodetector, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12081258>.
- [105] A. Balapure, J. Ray Dutta, R. Ganesan, Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials, *RSC Appl. Interfaces* 1 (2024) 43–69. <https://doi.org/10.1039/D3LF00126A>.
- [106] L. Zhang, J. Zhang, J. Yu, H. García, Charge-transfer dynamics in S-scheme photocatalyst, *Nat. Rev. Chem.* 9 (2025) 328–342. <https://doi.org/10.1038/s41570-025-00698-3>.
- [107] N. Goodarzi, Z. Ashrafi-Peyman, E. Khani, A.Z. Moshfegh, Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation, *Catalysts* 13 (2023).

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apusc.2021.149652>.

- [115] J. Tao, D. Liu, Z. Yu, H. Pan, Enhanced reduction of CO to C₂ products on MoS₂ nanoribbons by edge engineering, J. Mater. Chem. A 12 (2024) 32154–32163. <https://doi.org/10.1039/D4TA05552G>.
- [116] F. Nazir, A. Razza, S. Sabahat, T. Sajjad, A. Rahim, Z.U.H. Khan, Fabrication of CdS NRs /MoS₂@g-C₃N₄ nanotubes for efficient photoelectrochemical hydrogen production, Mater. Chem. Phys. 323 (2024) 129668. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129668>.
- [117] M. Wang, J. Xie, Z. Lu, F. Kong, B. Liu, Z. Wu, Y. Cao, Synergistic promotion for the performance of photocatalytic carbon dioxide reduction by vacancy engineering and N-doped carbon nanotubes, Sep. Purif. Technol. 343 (2024) 127063. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127063>.
- [118] E. Khorashadizade, S. Mohajernia, S. Hejazi, H. Mehdipour, N. Naseri, O. Moradlou, A. Moshfegh, P. Schmuki, Intrinsically Ru-Doped Suboxide TiO₂ Nanotubes for Enhanced Photoelectrocatalytic H₂ Generation, J. Phys. Chem. C 125 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00459>.
- [119] S. Nahar, M.F.M. Zain, A.A.H. Kadhum, H.A. Hasan, M.R. Hasan, Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review, Materials (Basel). 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10060629>.



One-dimensional nanotubes: Effective structures in photocatalytic CO₂ conversion/reduction reaction into valuable products

F. Kolahdouzan¹, F. Khorasheh², A. Z. Moshfegh^{1,3*}

¹Center for Nanoscience and Nanotechnology, Institute for Convergence Science and Technology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

²Department of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: 2026-04-09

Revised: 2026-05-05

Accepted: 2026-05-24

Abstract: In the contemporary era, air pollution and global warming remain critical environmental challenges, intensified by the continuous rise in greenhouse gas emissions, particularly carbon dioxide (CO₂). Converting CO₂ into value-added products such as methane, ethane, and methanol through the Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction (PCRR) has emerged as a promising strategy to mitigate its environmental impact. The basis of photocatalytic processes is the selection and design of semiconductor catalysts. However, these catalysts face intrinsic limitations, including limited light absorption and rapid electron-hole recombination, which significantly reduce conversion efficiency. One-dimensional (1D) nanostructures, especially nanotubes, are considered efficient candidates to address these limitations owing to their high specific surface area, large aspect ratio, enhanced charge transport properties, and improved light-harvesting capability. This review presents an introduction to one-dimensional nanotubes and examines their prominent properties such as structural, mechanical and photocatalytic ones. It also investigates the PCRR mechanism from thermodynamic and kinetic perspectives. Furthermore, strategies for improving the performance of nanotubes in photocatalytic processes such as metal and non-metal doping, co-catalyst loading, and heterojunction construction are presented. Finally, the most widely used types of nanotubes for the photocatalytic conversion of CO₂ into valuable products (like methane and methanol) such as CNTs, BNNTs and TMDCs are introduced.

Keywords: Photocatalyst, Carbon dioxide (CO₂), Conversion/Reduction, Nanotube, One-dimensional (1D)

Corresponding Author. Email: moshfegh@sharif.edu

How to Cite This Article:

Kolahdouzan F, Khorasheh F, Moshfegh A. One-dimensional nanotubes: Effective structures in photocatalytic CO₂ conversion/reduction reaction into valuable products. Nanomeghyas. 2026;13(1):e735991 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2088702.1425



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).