

DEVELOPMENT OF TiO₂ LOADED CuFe₂O₄ PHOTOCATALYST FOR CO₂
CONVERSION INTO METHANOL UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

MD. RAHIM UDDIN

Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the award of the degree of
Master of Engineering (Chemical)

Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering
UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG

February, 2016

ABSTRACT

The production of methanol through CO₂ photoreduction under visible light irradiation, has gained tremendous attention in recent times due to the limited availability of fossil-fuel resources and global climate change caused by rising CO₂ level in the atmosphere. The present study aimed to explore visible light active photocatalyst for carbon dioxide (CO₂) conversion to methanol in aqueous phase. In this context, copper ferrite (CuFe₂O₄) and TiO₂ loaded copper ferrite (CuFe₂O₄/TiO₂) were synthesized following sol-gel method. The effect of different parameters, such as TiO₂ to CuFe₂O₄ weight ratio, calcination temperature, light intensity, irradiation time and catalyst loading was investigated to evaluate the activity of the catalyst to produce methanol. Methanol was observed as the main product over CuFe₂O₄, but loading with TiO₂ remarkably increased the methanol yield. The maximum methanol yield was obtained on CuFe₂O₄/TiO₂ calcined at 700 °C with a catalyst loading of 1 g/L. The catalyst was characterized by XRD, FE-SEM, UV-Vis, photoluminescence (PL) spectrophotometer, and EDX. The XRD results confirmed the formation of spinel type tetragonal CuFe₂O₄ phases along with predominantly anatase phase of TiO₂ in the CuFe₂O₄/TiO₂ hetero-structure. UV-Vis absorption spectrum suggested the formation of the hetero-junction with relatively lower band gap than that of TiO₂. PL spectra analysis confirmed the slow-down of the recombination of electron-hole (e⁻/h⁺) pairs in the CuFe₂O₄/TiO₂ hetero-structure. The mechanism of the photocatalysis was proposed based on the fact that the predominant species of CO₂ in aqueous phase were dissolved CO₂ and HCO₃⁻ at pH ~5.9. It was obvious that the CuFe₂O₄ could harvest the electrons under visible light irradiation, which could further be injected to the conduction band of TiO₂ to increase the life time of the electron and facilitating the reactions of CO₂ to methanol. The developed catalyst showed good recycle ability up to four cycles where the loss of activity was ~25%. To increase the yield of methanol a periodic addition of catalyst into the reactor was proposed where the methanol yield could be raised significantly.

ABSTRAK

Sejak kebelakangan ini pengeluaran metanol melalui pengurangan foto CO_2 di bawah sinaran cahaya yang boleh dilihat, telah mendapat perhatian yang besar kerana sumber bahan api fosil yang terhad dan perubahan iklim seluruh dunia yang disebabkan oleh peningkatan tahap CO_2 di dalam atmosfera. Kajian ini bertujuan untuk meneroka cahaya yang boleh dilihat foto-katalis yang aktif untuk penukaran karbon dioksida (CO_2) kepada metanol. Dengan ini, ferit tembaga (CuFe_2O_4) dan TiO_2 ferit tembaga dimuatkan ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) telah disintesis mengikut kaedah “sol-gel”. Parameter yang berbeza, seperti TiO_2 untuk CuFe_2O_4 nisbah berat badan, suhu pengkalsinan, keamatan cahaya, masa penyinaran dan pemangkin loading telah disiasat untuk menilai aktiviti pemangkin untuk menghasilkan metanol. Methanol diperhatikan sebagai produk utama untuk CuFe_2O_4 sistem, tetapi memuatkan dengan TiO_2 , ia meningkat hasil metanol. Maksimum metanol diperolehi daripada $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calcined pada 700°C dengan mangkin $1\text{g} / \text{L}$. Pemangkin dicirikan oleh XRD, FE-SEM, UV-Vis, photoluminescence (PL) spektrofotometer, dan EDX. Keputusan XRD mengesahkan pembentukan jenis spinel fasa CuFe_2O_4 tetragonal bersama-sama dengan fasa fasa kebanyakannya anatase TiO_2 di $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero-struktur. UV-Vis spektrum penyerapan mencadangkan pembentukan simpang hetero dengan jurang jalur yang agak lebih rendah daripada TiO_2 . PL analisis spektrum mengesahkan perlahan penggabungan semula elektron-lubang (e^-/h^+) pasang dalam $\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{TiO}_2$ hetero-struktur. Mekanisme foto-pemangkinan telah dicadangkan berdasarkan fakta bahawa spesies utama CO_2 dalam fasa akueus telah dibubarkan kepada CO_2 dan HCO_3^- pada $\text{pH} \sim 5.9$. Ia adalah jelas bahawa CuFe_2O_4 boleh menuai elektron di bawah penyinaran cahaya, dan boleh disuntik ke jalur konduksi TiO_2 untuk meningkatkan masa hayat elektron dan memudahkan reaksi CO_2 kepada metanol. Pemangkin dibangunkan menunjukkan kebolehan kitar semula yang baik sehingga empat kali di mana kehilangan aktiviti adalah $\sim 25\%$. Tambahan lagi, untuk meningkatkan hasil methanol, panambahan pemangkin dalam reaktor telah dicadangkan untuk meningkatkan hasil metanol dengan ketara.