

ساخت نانوکامپوزیت Fe_2O_3/ZnO با استفاده از روش سنتز احتراقی محلول در تبدیل فتوکاتالیستی گازهای گلخانه‌ای

منی اکبری و شهرام شریفنیا*

مرکز تحقیقات کاتالیست، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۱۳

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش سنتز احتراقی محلول، مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO به‌عنوان فتوکاتالیست فعال در نور مرئی، با ۳ درصد ترکیب وزنی متفاوت از Fe_2O_3 شامل ۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ ساخته شدند. ساختار، خواص نوری و ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت‌ها به‌وسیله آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، FTIR، PL و UV-vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آنالیزها نشان داد که خصوصیات ریخت‌شناسی، اندازه ذرات و خواص نوری نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO به شدت به محتوای Fe_2O_3 وابسته است. فتوکاتالیست‌های ساخته شده به‌صورت مستقیم برای تبدیل فتوکاتالیستی گازهای گلخانه‌ای کربن‌دی‌اکسید و متان در یک راکتور ناپیوسته، تحت تابش نور مرئی به کار گرفته شدند. نانوکامپوزیت Fe_2O_3/ZnO محتوای ۷۵٪ وزنی Fe_2O_3 با اندازه ذرات ۱۷ nm در تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان، به‌ترتیب تبدیل ۱۶ و ۲۱٪ از خود نشان داد که نسبت به فتوکاتالیست خالص ZnO با درصد تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان برابر با ۳ و ۴٪ عملکرد قابل توجهی بود.

کلمات کلیدی: گاز گلخانه‌ای، فتوکاتالیست، نانوکامپوزیت، روش سنتز احتراقی محلول، Fe_2O_3 ، ZnO.

مقدمه

یافته است و پیش‌بینی می‌شود انتشار آن در آینده نیز افزایش داشته باشد به‌طوری‌که آژانس بین‌المللی انرژی (IEA) ^۱ اعلام کرده است که جهان در سال ۲۰۳۰ با افزایش ۶۳٪ انتشار کربن‌دی‌اکسید رو به رو خواهد بود. حضور متان در اتمسفر، کمتر از کربن‌دی‌اکسید است با این وجود اثرات مخرب گلخانه‌ای آن بر جو کره زمین از کربن‌دی‌اکسید خیلی بیشتر است.

در طی دهه‌های گذشته با مشخص شدن تأثیرات مخرب گازهای گلخانه‌ای بر جو کره زمین تحقیقات بر روی تبدیل و یا حذف این گازها گسترش پیدا کرده است. در میان گازهای گلخانه‌ای مختلف، کربن‌دی‌اکسید و متان به‌عنوان رایج‌ترین گازهای گلخانه‌ای شناخته شده‌اند. انتشار کربن‌دی‌اکسید در حال حاضر در جو کره زمین بیش از اندازه افزایش

کاهش باز ترکیب الکترون- حفره جلب شود [۱۱]. در میان نیمه رساناهای مختلفی که در فرآیندهای فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته‌اند ZnO به واسطه خواص منحصر به فرد ساختاری، نوری و سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ZnO دارای طول شکاف نوار مناسبی در حدود 3.37 eV است و از طرفی تحرک پذیری الکترونی آن از TiO_2 با شکاف نوار مشابه بیشتر است. مانند اغلب نیمه رساناهای فعال فتوکاتالیستی ZnO به واسطه شکاف نوار گسترده آن به تابش نور در ناحیه طول موج فرابنفش محدود می‌شود و همچنین باز ترکیب الکترون- حفره در آن سریع اتفاق می‌افتد [۱۱ و ۱۲].

Fe_2O_3 یکی دیگر از اکسیدهای فلزی نیمه رساناست که با داشتن طول شکاف نوار کوتاه در حدود $2.2-1.9 \text{ eV}$ به‌عنوان یک عضو مهم در فتوکاتالیست‌های نیمه رسانای فعال در نور مرئی پذیرفته شده است. علاوه بر این اکسید آهن با داشتن خواص مغناطیسی به‌عنوان یک ایده جذاب برای جداسازی نانوکاتالیست‌ها از فاز مایع مطرح شده است و در فرآیندهای مختلف فتوکاتالیستی فاز مایع بررسی شده است [۱۲-۱۵]. از طرفی Fe_2O_3 قادر به فرستادن الکترون به داخل شکاف نوار گسترده فتوکاتالیست‌ها با شکاف نوار گسترده مانند ZnO است که از این طریق به کاهش باز ترکیب الکترون- حفره کمک می‌کند. بنابراین می‌توان انتظار داشت با جفت کردن دو فتوکاتالیست ZnO و Fe_2O_3 به فتوکاتالیستی فعال در نور مرئی دست یافت [۱۶].

نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ با استفاده از روش‌های ساخت مختلفی از جمله هیدروترمال^۱، سل ژل^۲، رسوبی^۳ و ... برای تجزیه فتوکاتالیستی آلودگی‌های متنوع از فاز مایع ساخته شده‌اند [۱۷-۲۰]. در میان این روش‌ها روش سنتز احتراقی محلول

گازهای حاصل از سوختن سوخت‌های فسیلی و گاز طبیعی عمده‌ترین منابع کربن‌دی‌اکسید و متان هستند که به وفور در دسترس می‌باشند. همین منابع گسترده و ارزان قیمت برای کربن‌دی‌اکسید و متان آن‌ها را به مواد خام اولیه جذاب برای تولید مواد شیمیایی مفید و هیدروکربن‌های سوختی تبدیل کرده است [۱-۲]. با این وجود کربن‌دی‌اکسید و متان دو مولکول قرینه هستند که نه ساختار قطبی دارند و نه گروه عاملی که واکنش شیمیایی میان آن‌ها را تسهیل کند به همین دلیل مولکول‌های بسیار پایدار هستند که واکنش میان آن‌ها در شرایط معمولی بسیار سخت است. با مقایسه این دو مولکول روشن است که مولکول کربن‌دی‌اکسید حتی از مولکول متان هم پایدارتر است زیرا اتم کربن در مرکز آن، در پایدارترین حالت خود قرار گرفته است [۳-۵].

در میان روش‌های مختلفی که برای حذف یا تبدیل گازهای گلخانه‌ای به کار گرفته می‌شوند، تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان به محصولات شیمیایی اکسیژن‌دار یکی از روش‌های مورد توجه است. مزیت این روش استفاده از انرژی فتون‌های نور به جای انرژی گرمایی است که کاهش انرژی مصرفی و دمای واکنش را در پی دارد [۳-۴].

۶. اکسیدهای فلزی نیمه رسانا به‌عنوان بهترین گزینه برای واکنش ناهمگن تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان مطرح می‌شوند [۷]. TiO_2 [۸] ZnO، [۹] MgO، [۱۰] ZrO_2 و [۱۱] Ga_2O_3 از جمله اکسیدهای فلزی نیمه رسانایی هستند که در تبدیل فتوکاتالیستی مستقیم کربن‌دی‌اکسید و متان مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این وجود تحقیقات نشان می‌دهد عملکرد اکسیدهای فلزی نیمه رسانا در فرآیندهای فتوکاتالیستی به خاطر باز ترکیب سریع الکترون- حفره، خوردگی نوری و فعالیت ضعیف در نور خورشید محدود است. همین امر موجب شده تا توجه‌ها به سمت افزایش عملکرد فتوکاتالیست‌ها در نور مرئی که رایگان و در دسترس است از طریق

1. Hydrothermal Synthesis
2. Sol-gel
3. Precipitation

شده است. همچنین فتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX)، طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی UV-Vis و طیف‌سنجی فتولومینولسانس^۲ (PL) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند.

روش کار

مواد مورد استفاده

نیترات روی شش آب $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات آهن نه آب $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، اوره $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ، اتانول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 96\%)$ ، نیتریک اسید $(\text{HNO}_3, 65\%)$ ، هیدروکلریک اسید $(\text{HCl}, 37\%)$ و استون $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ، همگی از شرکت Merk کشور آلمان خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، گازهای کربن‌دی‌اکسید، متان (با خلوص ۹۹/۵٪) و هلیوم (با خلوص ۹۹/۹۵٪) به‌عنوان خوراک فرآیند استفاده شدند. لازم به ذکر است که در ساخت فتوکاتالیست‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

ساخت فتوکاتالیست

فتوکاتالیست‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ با استفاده از روش SCS ساخته شدند که نیترات روی و نیترات آهن به‌عنوان اکسیدکننده و اوره به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. در واکنش احتراق هنگامی که نسبت پتانسیل کاهندگی سوخت به پتانسیل اکسندگی اکسیدکننده برابر با یک باشد، واکنش شدید و کامل است که از همین نکته برای محاسبه نسبت سوخت به اکسیدکننده استفاده شده است. ظرفیت کاهندگی یا اکسندگی عناصر O، C، N، H، فلزهای دو ظرفیتی و سه ظرفیتی به ترتیب برابر ۲-، ۴+، ۰، ۱+، ۲+ و ۳+ است. بنابراین پتانسیل کاهندگی اوره برابر ۶+ و پتانسیل اکسندگی نیترات روی

(SCS)^۱ روش ساخت ساده‌ای است که دارای مزایای زیادی از جمله: صرف زمان و انرژی کارآمد، اختلاط مولکولی مواد اولیه و تولید محصولات خالص و کریستالی است [۷، ۲۱ و ۲۲]. فرآیند SCS شامل یک واکنش گرمازا در محلول همگن اکسیدکننده (اغلب نیترات فلزات) و سوخت است [۲۳]. اغلب نیترات‌های چند آبه به دلیل قابلیت انحلال خویشان در آب و نیز داشتن گروه‌های اکسیدکننده قوی NO_3^- ، به‌عنوان اکسیدکننده انتخاب می‌شوند. سوخت‌ها (مانند اوره، گلیسین و نیتریک اسید) مواد آلی قابل انحلال در آب هستند که مولکول آنها دارای تعداد زیادی C و H می‌باشد که به آزادسازی گرمای واکنش کمک می‌کنند. همچنین، در فرآیند احتراق تشکیل کمپلکس^۲ بین سوخت و یون فلزات موجب بهبود اختلاط در سطح مولکولی می‌شود. در میان سوخت‌های به کار رفته در فرآیند SCS، اوره یک سوخت مناسب به شمار می‌آید زیرا با داشتن گروه‌های NH_2 واکنش احتراق را شدت بخشیده و موجب تولید محصولات با اندازه کریستال کوچک می‌شود و همچنین با یون برخی فلزات مانند آهن تشکیل کمپلکس می‌دهد [۲۲-۲۳].

اگر چه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ به روش‌های مختلف ساخته شده است و برای حذف انواع مختلف آلودگی‌ها در فاز مایع مورد بررسی قرار گرفته است اما مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون بررسی روی تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان در فاز گاز با استفاده از فتوکاتالیست Fe_2O_3 خالص و همچنین نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ صورت نگرفته است. بنابراین، در این تحقیق با استفاده از روش SCS، فتوکاتالیست‌های خالص Fe_2O_3 ، ZnO و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ با ۳ درصد ترکیب مختلف از اکسید آهن ساخته شده‌اند و برای تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان در فاز گاز، تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که به منظور افزایش سطح فتوکاتالیست از پوشش دهی روی توری مش از جنس فولاد ضد زنگ استفاده

1. Solution-Combustion Synthesis
2. Complex
3. Photoluminescence

روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

به منظور شناسایی فازهای کریستالی نمونه‌ها از آنالیز XRD و با استفاده از دستگاه مدل Philip PW 1830 مجهز به اشعه $CuK\alpha$ استفاده گردید. همچنین طیف‌های FTIR با استفاده از دستگاه طیف سنج Nicolet Avatar-370 (در دمای اتاق) ثبت شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FE-SEM مدل TSCANS صورت گرفت. اسپکتروفتومتر UV-vis V670، IASCO جهت طیف‌سنجی و اسپکتروفتومتر فلورسانس Hitachi F7000 با طول موج تحریک ۳۹۰ nm جهت طیف‌سنجی PL استفاده شدند. از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با اسپکترومتر MB160 FTIR شرکت کانادایی ABB Bomem به منظور شناسایی گروه‌های عاملی محصولات تبدیل فتوکاتالیستی فاز گاز استفاده شد. بدین منظور سلولی استوانه‌ای شکل از جنس کوارتز با قطر ۳/۵ cm و طول ۱۰ cm با دو صفحه مدور پیرکس در دو انتهای آن شامل دو قرص KBr با قطر ۱/۲ cm در مرکز طراحی شد که دو شیر وردی و خروجی برای پر و خالی کردن سلول از گاز در دو طرف آن تعبیه شده بود. برای آنالیز در ابتدا خوراک در سلول پر می‌شد و در اسپکتروفتومتر به منظور شناسایی گروه‌های عاملی قرار می‌گرفت و بعد از طی زمان آزمایش، محصولات گازی واکنش در سلول پر می‌شدند و در اسپکتروفتومتر قرار می‌گرفتند.

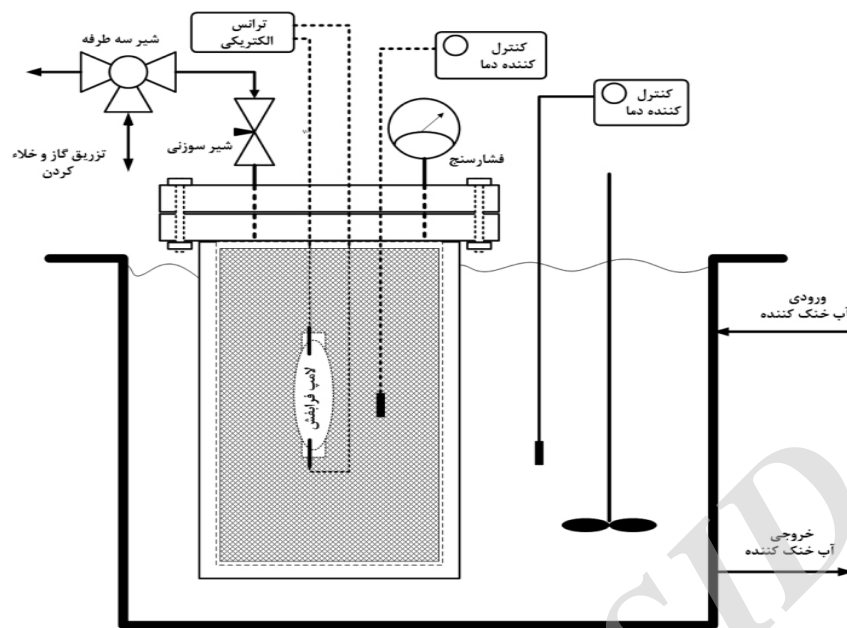
تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان

تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان در یک رآکتور ناپیوسته یک لیتری از جنس فولاد ضد زنگ صورت گرفت که نمایی از آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. توری پوشش داده شده با فتوکاتالیست با 2450 cm^2 سطح در دسترس در داخل رآکتور استوانه‌ای قرار گرفت که در مرکز آن از لامپ بخار جیوه فشار بالای ۱۲۵ W به‌عنوان منبع نور استفاده شده است.

و نیترات آهن به‌ترتیب ۱۰- و ۱۵- است [۲۲]. با تغییر نسبت مول نیترات آهن به نیترات روی فتوکاتالیست‌های محتوای ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی از اکسید آهن ساخته شدند و به‌صورت 0F، 25F، 50F، 75F و 100F نام‌گذاری شدند. برای این منظور مقدار مشخصی از نیترات روی، نیترات آهن و اوره در کمترین مقدار ممکن از آب دوبار تقطیر حل شدند و به مدت ۳۰ min به‌صورت مغناطیسی مخلوط شدند. سپس محلول در یک بوتله چینی ریخته شد و در کوره با دمای 500°C قرار گرفت. با تبخیر حلال، واکنش گرم‌زای احتراق بین نیترات‌ها و اوره اتفاق افتاد و شعله زرد رنگ دیده شد. کمتر از ۵ min محصول متخلخل و حجیم به دست آمد. نمونه ZnO ساخته شده ساختار محکم، فشرده و اسفنجی شکلی را از خود نشان داد، درحالی‌که با افزایش محتوای اکسید آهن محصول به دست آمده حجیم و پودر مانند می‌شد و از شدت واکنش احتراق نیز کاسته می‌شد. در نهایت محصول به دست آمده جمع‌آوری و ساییده شد.

آماده‌سازی فتوکاتالیست

به منظور ایجاد سطح کاتالیستی که بیشتر در دسترس مولکول‌های گاز قرار گیرد، پودر فتوکاتالیست روی یک توری از جنس فولاد ضد زنگ با اندازه مش ۱۲۰ نشانده شد. برای این منظور ۱/۳ g از پودر فتوکاتالیست در ۱۵ mL اتانول و ۵ mL نیتریک اسید رقیق پخش شد و به مدت ۳۰ min تحت امواج التراسونیک قرار گرفت تا در نهایت یک دوغاب همگن به دست آید. توری به اندازه سطح داخلی فتورآکتور برش داده شد و دو بار با هیدروکلریک اسید رقیق، آب دو بار تقطیر و استون، به منظور حذف هر گونه آلودگی شسته شد و سپس به شکل استوانه در آمد. دوغاب حاصل روی توری ریخته شد تا به طور کامل سطح توری به دوغاب آغشته شود. پس از این که سطح توری بعد از دو ساعت خشک شد، توری به مدت ۱۲ hr در آون با دمای 120°C قرار گرفت.



شکل ۱ شماتیک فتورآکتور گازی.

ساختار (JCPDS no: 036-1451) hexagonal wurtzite و rhombohedral hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ساختار (JCPDS no.033-0664) هم‌خوانی دارند و با افزایش محتوای اکسید آهن، از شدت پیک‌های ZnO کاسته می‌شود. همچنین در نمونه 50F مجموعه‌ای از قله‌های جدید دیده می‌شود که به ZnFe_2O_4 (JCPDS no: 022-1012) مربوط است. تشکیل این کمپلکس ناشی از سهم برابر پیش ماده‌ها در این نمونه است. جهت محاسبه اندازه ذرات با استفاده از طیف‌های XRD به دست آمده، مفیدترین الگو محاسبه عرض پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن و سپس محاسبه اندازه ذره با استفاده از رابطه دبای-شرر^۲ است [۲۴]. اندازه ذرات Fe_2O_3 با استفاده از فرمول شرر (با ضریب شکل تقریبی ۱) حدود ۳۷/۷۷ nm و نانوکامپوزیت‌های 25F، 50F و 75F به ترتیب ۴۷/۲۲، ۴۷ و ۱۵/۶۸ nm محاسبه شد. در شکل ۳ طیف FTIR مربوط به نمونه‌ها به نمایش درآمده است. در نمونه 100F که مربوط به Fe_2O_3 خالص است، قله ظاهر شده در عدد موج 570 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O است.

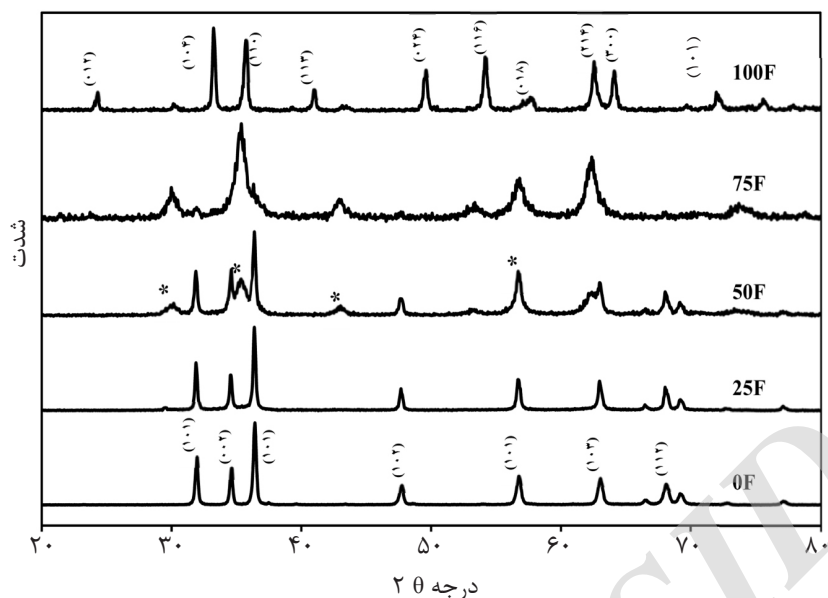
به منظور ایجاد نور مرئی بر روی لامپ از یک حباب شیشه‌ای که نور فرابنفش را حذف می‌کند استفاده شد. در ابتدا رآکتور خلأ و گاز هلیوم سه بار از داخل آن عبور داده شد و در نهایت رآکتور تا فشار اتمسفریک از گاز هلیوم پر شد. پس از آن رآکتور تا فشار ۴۰ psig با فشارهای جزئی یکسان از کربن دی‌اکسید و متان پر شد و به مدت ۵ hr تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)، مجهز به دتکتور^۱ TCD مشخص می‌شود. برای مشخص شدن مقدار جذب گازها بر روی سطح فتوکاتالیست، بعد از بارگذاری فتوکاتالیست و قبل از روشن کردن لامپ، به رآکتور ۲ hr زمان داده شد. بررسی ترکیب گاز، بیانگر آن است که فتوکاتالیست جذب قابل توجهی را نشان نمی‌دهد.

نتایج و بحث

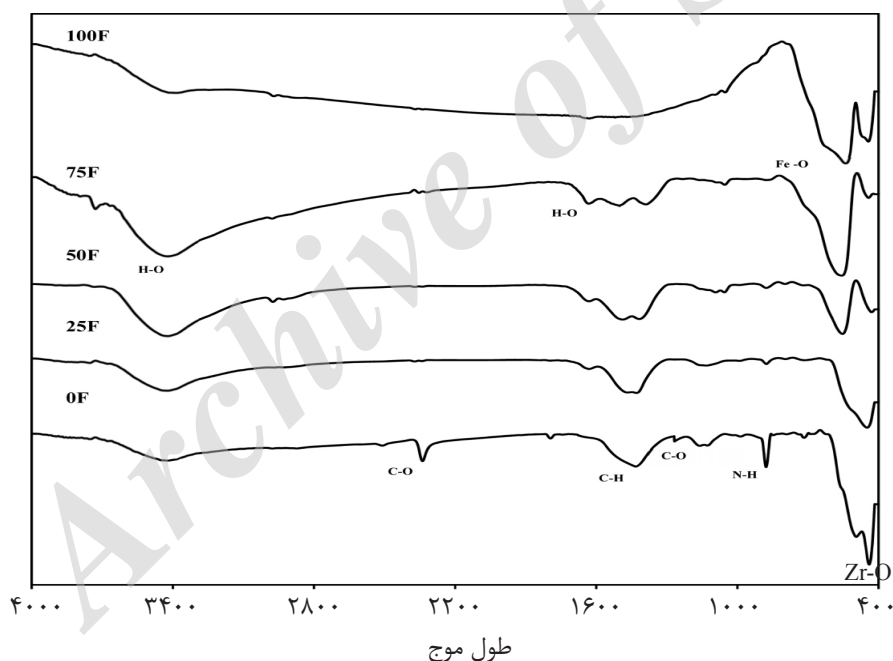
با استفاده از طیف XRD که در شکل ۲ به نمایش درآمده است فازهای کریستالی و خلوص محصولات مورد بررسی قرار گرفت. تمامی قله‌های مشخص در طیف‌های مربوط به نمونه‌های 0F و 100F به ترتیب به خوبی با قله‌های مشخصه ZnO با

1. Thermal Conductivity Detector

2. Debye-Scherrer



شکل ۲ نمودار XRD نمونه‌ها که علامت * بر روی قله‌های نمونه 50F بیانگر قله‌های مربوط به $ZnFe_2O_4$ است.



شکل ۳ نمودار FTIR نمونه‌ها.

می‌شوند که نشان از مولکول‌های آب جذب شده بر سطح فتوکاتالیست‌ها دارند [۱۸]. با مقایسه طیف نمونه‌ها واضح است که هنگامی که محتوای اکسید آهن نمونه‌ها افزایش می‌یابد ارتفاع این قله‌ها نیز افزایش می‌یابد که به دلیل آب دوست بودن مولکول‌های اکسید آهن است.

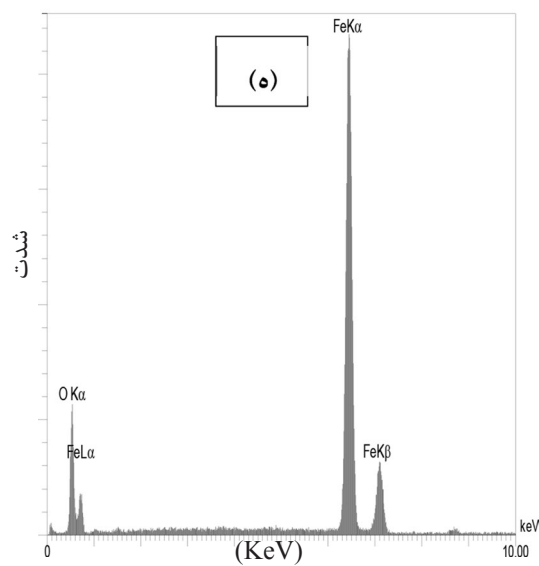
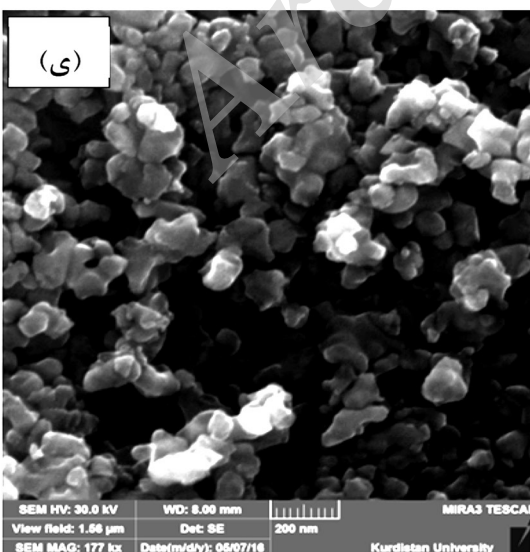
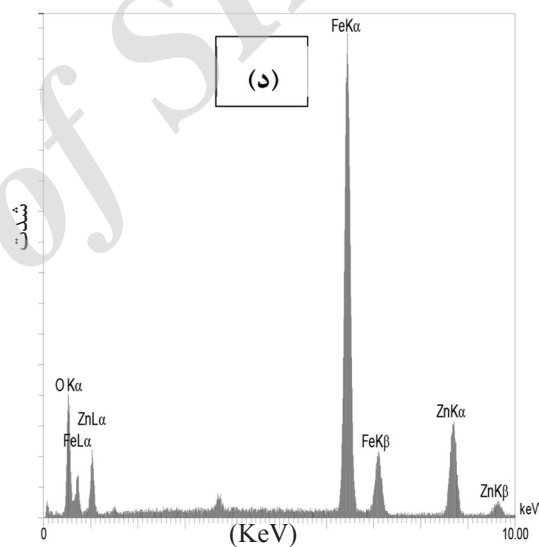
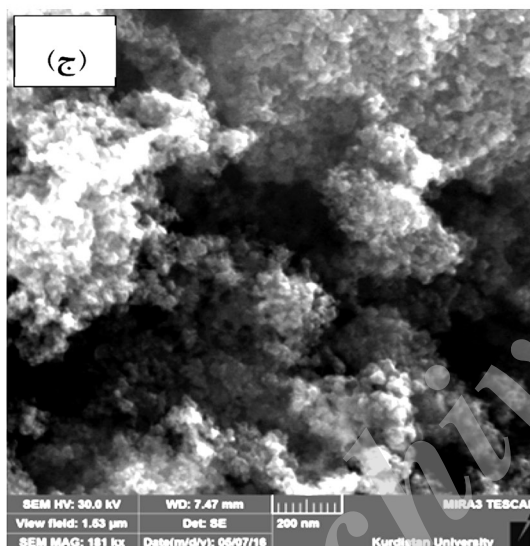
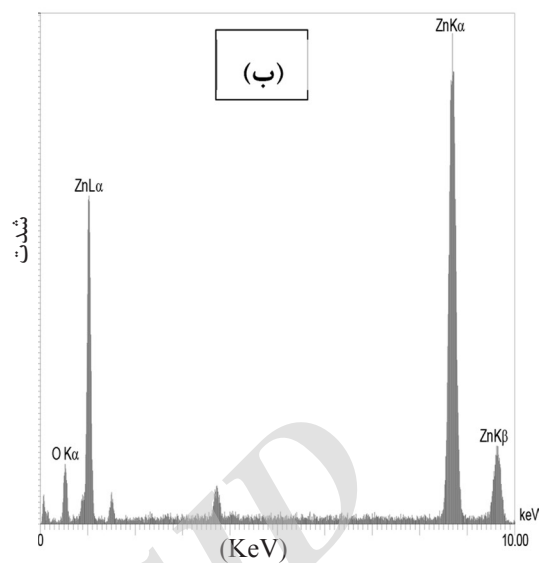
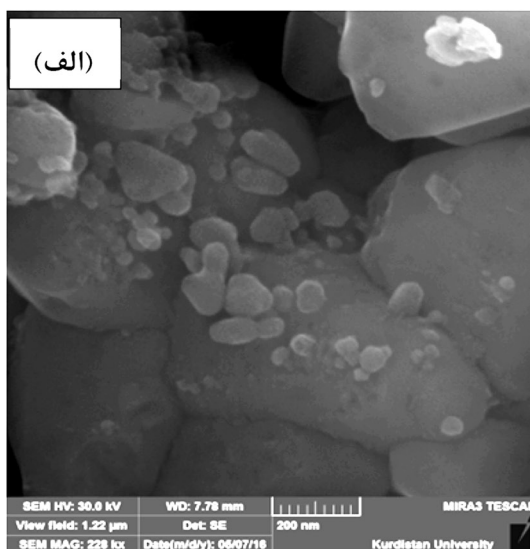
همچنین برای نمونه 0F که مربوط به ZnO خالص است قله ظاهر شده در عدد موج 445 cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-O است. قله‌های مربوط به پیوندهای Zn-O و Fe-O در ناحیه عدد موج مشابه در نمونه‌های 0F، 25F، 50F و 75F ظاهر شده‌اند [۱۸، ۲۵]. دو قله‌ای که در عدد موج 1650 cm^{-1} و 3470 cm^{-1} در تمامی نمونه‌ها وجود دارند به پیوند O-H مربوط

قله ضعیفی که در عدد موج 2345 cm^{-1} ظاهر شده مربوط به CO_2 جذب شده بر سطح ضد کاتالیست است که در طیف مربوطه به ZnO خالص شدیدتر است. سه قله مشخص در ناحیه عدد موج cm^{-1} ۱۴۷۰-۸۸۰ پیش ماده‌هاست. قله موجود در 880 cm^{-1} مربوط به پیوند N-H، قله موجود در 1665 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O و قله موجود در 1470 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H است. ارتفاع این قله‌ها در نمونه ZnO خالص بیشتر است و در نهایت در طیف مربوط به Fe_2O_3 مشاهده نمی‌شوند که نشان می‌دهد که واکنش احتراق بین نیترات آهن و اوره کامل است و محصول خالص تولید می‌شود [۲۶].

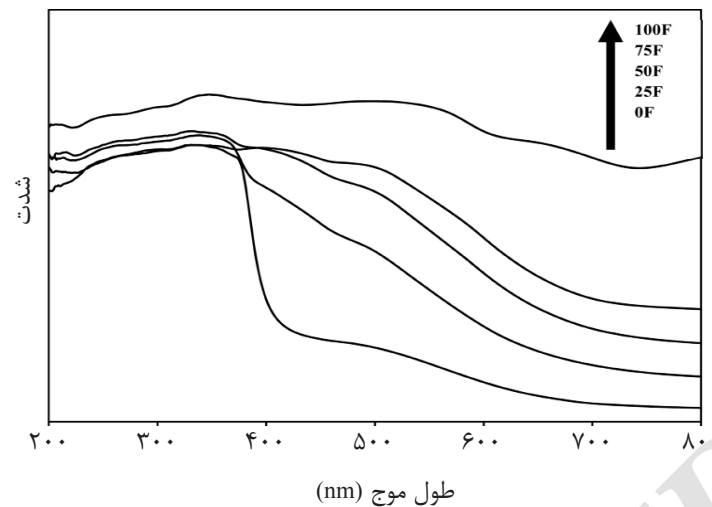
ریخت‌شناسی^۱ نمونه‌های 100F و 75F، 0F توسط تصاویر FESEM در شکل ۴ به نمایش درآمده است. متوسط اندازه ذرات ZnO و Fe_2O_3 به ترتیب ۵۰۰ و ۵۰ nm است. تفاوت بین اندازه ذرات Fe_2O_3 و ZnO به گاز و گرمای آزاد شده در طی واکنش احتراق بر می‌گردد. در واکنش بین نیترات آهن و اوره مقدار زیادی گاز آزاد می‌شود که به تولید ذرات ریز کمک می‌کند اما در واکنش بین نیترات روی و اوره مقدار زیادی گرما آزاد می‌شود که موجب رشد اندازه ذرات ZnO می‌شود [۲۲]. تصویر FESEM از نمونه 75F نشان می‌دهد که گستره توزیع اندازه ذرات و متوسط اندازه ذرات که در حدود ۱۷ nm است از دو نمونه خالص کمتر است که اندازه ذرات هم‌خوانی قابل قبولی با اندازه ذرات محاسبه شده با رابطه شرر دارد. دلیل کوچک شدن اندازه ذرات نانوکامپوزیت را می‌توان به اختلاط مواد در سطح مولکولی و ماهیت احتراق فورانی که در این نمونه‌ها اتفاق می‌افتد نسبت داد که موجب تولید نمونه سست و متخلخل با ذرات ریز می‌شود. شکل ۵ طیف مربوط به آنالیز UV-vis نمونه‌ها را به منظور بررسی خواص نوری فتوکاتالیست‌ها نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که ناحیه جذب مربوط به نمونه ZnO خالص تنها به طول موج کمتر از

۴۰۰ nm محدود می‌شود. این در حالی است که برای نمونه Fe_2O_3 ناحیه جذب به گستره طول موج مرئی نیز می‌رسد. در ارتباط با نانوکامپوزیت‌ها مشهود است که با جفت کردن ZnO با Fe_2O_3 ناحیه جذب به طول موج مرئی کشیده شده است و با افزایش محتوای اکسید آهن، شدت جذب هم افزایش می‌یابد. تغییر ناحیه جذب را می‌توان به واسطه قدرت پیوند یونی فلز با اکسیژن توضیح داد. الکترونگاتیوی فلز Zn از الکترونگاتیوی فلز Fe کمتر است به همین دلیل قدرت پیوند یونی فلز-اکسیژن در ZnO بیشتر از Fe_2O_3 است. اما نوار ظرفیت در ZnO و Fe_2O_3 خالص از اوربیتال 2p اتم O تشکیل شده است و نیز نوار رسانش آن‌ها به ترتیب از اوربیتال 3d-4s مربوط به عنصر Zn و اوربیتال 3d مربوط به عنصر Fe تشکیل شده است. به همین دلیل تفاوت سطح انرژی بین فلز و اکسیژن در Fe_2O_3 کمتر از ZnO است. بنابراین جای‌گیری سطح تراز s مربوط به Fe در زیر نوار رسانش مربوط به ZnO منجر به افزایش ناحیه جذب، به ناحیه طول موج مرئی می‌شود [۱۷ و ۲۷]. یک روش تقریبی برای محاسبه طول شکاف نوار فتوکاتالیست‌ها (E_{bg}) با استفاده از نمودار UV-vis، پیدا کردن طول موجی است که در آن جذب نور کاهش می‌یابد (طول موج قطع) و جای‌گزاری آن در رابطه (۱) است [۲۷].

(۱)
$$\text{طول شکاف نوار} = \frac{1240}{\text{موج طول قطع}}$$
 طول شکاف نوار بر حسب الکترون ولت به این ترتیب طول موج قطع نمونه‌ها با استفاده از نمودار UV-vis و نیز طول شکاف نوار محاسبه شده از رابطه ۱ در جدول ۱ آمده است. با استفاده از داده‌های جدول ۱ می‌توان دریافت که کمترین طول شکاف نوار متعلق به نمونه Fe_2O_3 است که با افزایش محتوای اکسید آهن سایر نمونه‌ها طول شکاف نوار آن‌ها کاهش می‌یابد. به منظور پی بردن به تولید الکترون-حفره و نیز میزان جداسازی بار و باز ترکیب الکترون-حفره از آنالیز PL استفاده شده است.



شکل ۴ تصاویر FESEM و EDX نمونه‌های (الف) و (ب)، (ج) و (د) و (ه) و (ی).



شکل ۵ نمودار طیف UV-vis نمونه‌ها.

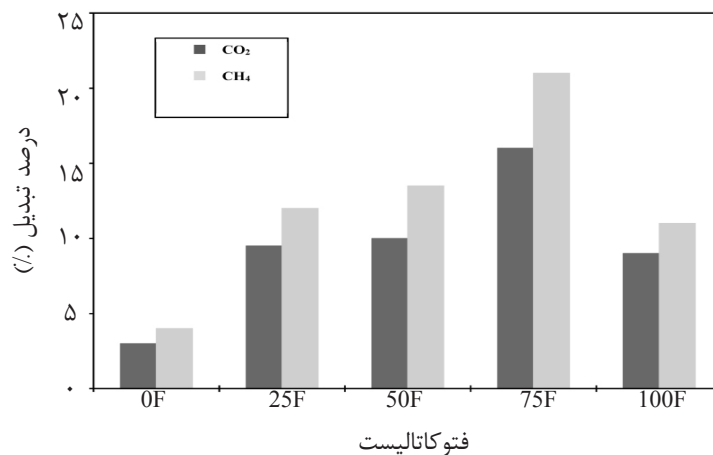
داده می‌شود [۲۷-۲۸].

برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست‌های جفت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ در نور مرئی، کارایی این فتوکاتالیست‌ها در حذف گازهای گلخانه‌ای کربن‌دی‌اکسید و متان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور مقایسه، عملکرد فتوکاتالیست‌های خالص ZnO و Fe_2O_3 نیز در شرایط مشابه آزمایش شد. نتایج حاصل از تبدیل گازهای گلخانه‌ای کربن‌دی‌اکسید و متان در نور مرئی، پس از ۵ hr با درصد ترکیب خوراک He ۲۰٪، CH_4 ۴۴۰٪، CO ۲۴۰٪ در شکل ۷ قابل مشاهده است. نتایج بیانگر آن است که در فتوکاتالیست جفت یا خالص، جذب نور مرئی سبب تحریک فتوکاتالیست شده و الکترون در نوار رسانش و حفره در نوار ظرفیت فتوکاتالیست تولید می‌شود. پس از آن CH_3^* به واسطه اکسیداسیون متان، در حضور حفره‌های نوار ظرفیت تولید می‌شود. همچنین مولکول‌های CO_2 به رادیکال‌های CO_2^* یا سایر محصولات، به واسطه الکترون‌های نوار رسانش کاهش پیدا می‌کند. ترکیبات واسطه CH_3^* ، CO_2^* و سایر رادیکال‌های فعال و واسطه‌های تولید شده در واکنش اکسایش-کاهش می‌توانند متان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر و محصولات اکسیژن‌دار (مانند اتان، فرمات، آلدهیدها، کتون‌ها و استات و استون [۲۹-۳۰]) تولید کنند.

جدول ۱ شکاف نوار نمونه‌ها بر حسب الکترون ولت.

نام نمونه	طول موج قطع (nm)	شکاف نوار (eV)
0F	۳۸۰	۳/۲۶
25F	۳۹۵	۳/۱۴
50F	۴۷۱	۲/۶۳
75F	۵۱۷	۲/۴۰
100F	۵۷۳	۲/۱۶

البته این آنالیز کمیت‌های مورد نظر را تنها به صورت کیفی مشخص می‌کند و با مقایسه نمودار نمونه‌های مختلف می‌توان به مقایسه میزان باز ترکیب الکترون-حفره دست یافت. در شکل ۶ نمودار PL نمونه‌ها ترسیم شده است. همان‌طور که در این شکل قابل مشاهده است در نمودار تمامی نمونه‌ها دو قله در ناحیه طول موج ۴۰۰-۴۳۰ nm دیده می‌شود که به باز ترکیب الکترون-حفره آن‌ها نسبت داده می‌شود. بلندترین و کوتاه‌ترین قله به ترتیب مربوط به نمونه‌های ZnO و Fe_2O_3 است. مشابه این نتایج توسط دیگر محققان گزارش شده است [۱۷]. ارتفاع قله‌های مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ نسبت به ارتفاع قله مربوط به ZnO کاهش پیدا کرده است. کاهش ارتفاع قله‌ها نشان دهنده کاهش باز ترکیب الکترون-حفره نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ZnO خالص است که به جداسازی مؤثر بار نسبت



شکل ۷ درصد تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان پس از ۵ hr.

می‌تواند الکترون بپذیرد و به یون Fe^{2+} تبدیل شود. پس از فعال‌سازی با نور، الکترون تحریک شده از نوار رسانش ZnO به سرعت به نوار رسانش Fe_2O_3 فرستاده می‌شود. در این حالت Fe_2O_3 می‌تواند به‌عنوان تله برای الکترون‌های تولید شده، توسط تحریک نوری عمل کند و طول عمر الکترون-حفره را افزایش دهد [۶ و ۱۴]. بنابراین با جداسازی مؤثر بار به کاهش بازترکیب الکترون-حفره کمک می‌کند که با توجه به نتایج PL تأیید می‌شود. ج- احتمال می‌رود کوچک شدن اندازه ذرات که با افزایش محتوای Fe_2O_3 همراه بوده است باعث افزایش سطح مؤثر فتوکاتالیست شده باشد که سبب افزایش عملکرد فتوکاتالیست می‌شود.

برای نمونه 25F تبدیل کربن‌دی‌اکسید و متان (۹/۵ و ۱۲٪) خیلی بیشتر از نمونه خالص ZnO است و در میان تمامی نمونه‌ها، نمونه 75F بهترین عملکرد را در تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان از خود نشان داده است (۱۶ و ۲۱٪)، چرا که این نمونه علاوه بر این که دارای اثر مثبت هم‌افزایی Fe_2O_3 و ZnO است، کوچک‌ترین اندازه ذره را دارد. علاوه بر این، این نمونه کوتاه‌ترین طول شکاف نوار با توجه به نمودار UV-vis و همچنین کمترین بازترکیب الکترون حفره با توجه به نمودار PL را دارد که کوتاه شدن طول شکاف نوار موجب می‌شود که فتوکاتالیست

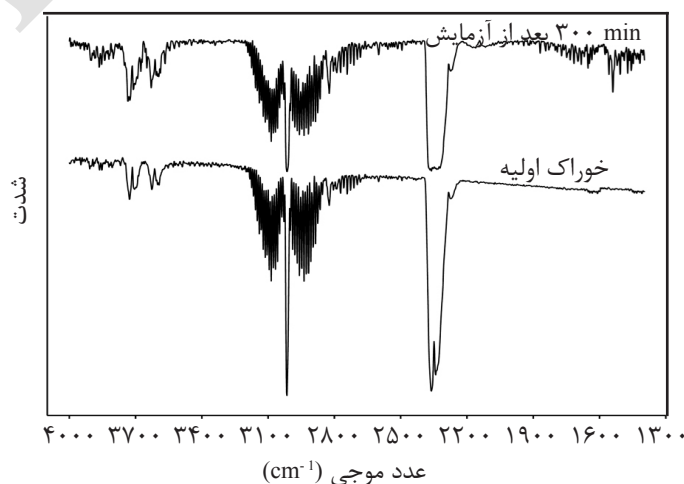
در این فرآیند متان علاوه بر این که خود به‌عنوان گاز گلخانه‌ای تبدیل می‌شود نقش کاهنده و روبنده حفرات را نیز بازی می‌کند. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، برای نمونه ZnO خالص تبدیل کربن‌دی‌اکسید و متان به ترتیب ۳ و ۴٪ به‌دست آمده است. این در حالی است که تبدیل کربن‌دی‌اکسید و متان برای فتوکاتالیست مرسوم TiO_2 در نور مرئی و در همین شرایط در کارهای قبلی ۰ درصد گزارش شده بود [۳۰] که این نشان‌دهنده عملکرد موفق ZnO نسبت به TiO_2 در نور مرئی است که به دلیل تحرک‌پذیری الکترونی بیشتر ZnO نسبت به TiO_2 است. هر سه نمونه نانو کامپوزیت Fe_2O_3/ZnO شامل 25F، 50F و 75F، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO از خود نشان دادند. عملکرد فتوکاتالیستی بهتر نانو کامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO به همکاری مؤثر بین Fe_2O_3 و ZnO مربوط می‌شود که خود به دو دلیل است:

الف- از آن جا که Fe_2O_3 و ZnO دارای سطح انرژی و شکاف نوار متفاوت هستند، شکل‌گیری نانو کامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO به گسترش ناحیه جذب فتوکاتالیست و استفاده بهتر از طول موج مرئی کمک می‌کند که با توجه به نتایج آنالیز UV-vis تأیید می‌شود.

ب- به دلیل بالاتر بودن سطح انرژی نوار رسانش ZnO نسبت به Fe_2O_3 ، یون Fe^{+3} در $\alpha-Fe_2O_3$ به راحتی

با دریافت فتون نوری کم انرژی حتی با طول موج در حدود ناحیه مرئی به خوبی فعال شده و الکترون حفره تولید کند، از طرف دیگر کاهش باز ترکیب الکترون حفره منجر به افزایش طول عمر الکترون حفره می شود تا الکترون حفره تولید شده زمان کافی برای انجام واکنش اکسایش و کاهش فتوکاتالیستی را داشته باشد و عملکرد فتوکاتالیستی به خوبی افزایش داشته باشد. برای نمونه Fe_2O_3 خالص، تبدیل کربن دی اکسید و متان به ترتیب ۹ و ۱۱٪ بود که برای یک فتوکاتالیست خالص در نور مرئی و تبدیل در فاز گاز عملکرد بالایی به حساب می آید. این در حالی است که میزان تبدیل در همین شرایط و برای فتوکاتالیست هایی مانند TiO_2 و ZnO ، در حدود ۳ و ۰٪ بوده است [۳۰]. بنابراین فتوکاتالیست Fe_2O_3 قادر است نقش مهمی در افزایش کارایی فتوکاتالیست های فعال در شرایط تابش نور مرئی داشته باشد. شکل ۸ FTIR فاز گاز خوراک و محصولات تبدیل فتوکاتالیستی کربن دی اکسید و متان در حضور نمونه 75F را نشان می دهد که به منظور شناسایی محصولات تبدیل فتوکاتالیستی پس از طی 5hr زمان آزمایش آورده شده است. قله موجود در عدد موج 1303 cm^{-1} و

۳۰۱۶ طیف خوراک مربوط به پیوند C-H موجود در مولکول متان و قله موجود در 2360 cm^{-1} مربوط به پیوندهای مولکول $O=C=O$ است [۳۱-۳۴]. در طیف خوراک قله دیگری که نشان از واکنش بین متان و کربن دی اکسید بدون تابش نور داشته باشد وجود ندارد. پس از تابش نور و طی زمان آزمایش قله های جدیدی در طیف محصولات مشاهده می شود. در ناحیه عدد موج $2600-3000\text{ cm}^{-1}$ شش قله جدید در عدد موج های ۲۹۵۸، ۲۹۲۷، ۲۸۸۵، ۲۸۲۵، ۲۸۰۶ و 2738 cm^{-1} شناسایی شدند که قله موجود در 2958 cm^{-1} مربوط به پیوند متقارن C-H، قله موجود در 2885 cm^{-1} مربوط به پیوند غیر متقارن C-H و قله های موجود در ناحیه عدد موج $2700-2900\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-H موجود در آلدهید، کتون و یا پیوند C-H متقارن و غیر متقارن است [۳۱-۳۳ و ۳۵-۳۸]. در ناحیه عدد موج $1200-2000\text{ cm}^{-1}$ قله های متفاوتی ظاهر شده است که به گروه های آلدهید، کتون و کربکسیلیک اسید نسبت داده می شوند [۳۱-۳۳]. قله های موجود در ۱۳۵۵، ۱۳۹۶، ۱۴۵۸، ۱۵۴۱ و 1616 cm^{-1} نشان از شکل گیری فرمات دارند [۲۹-۳۳ و ۳۶-۳۹].



شکل ۸ FTIR خوراک و محصولات تبدیل فتوکاتالیستی کربن دی اکسید پس از ۵ hr

نتیجه‌گیری

تبدیل فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید و متان از خود نشان دادند که این عملکرد بالاتر به افزایش جذب نور مرئی و همچنین کاهش بازترکیب الکترون-حفره در نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده می‌شود که ناشی از جفت شدن ZnO با فتوکاتالیست فعال در نور مرئی Fe_2O_3 است. در میان فتوکاتالیست‌های جفت شده نانوکامپوزیت حاوی ۷۵٪ اکسید آهن با درصد تبدیل ۱۶ و ۲۱٪ به ترتیب برای کربن‌دی‌اکسید و متان بهترین عملکرد را از خود نشان داد. همچنین فتوکاتالیست Fe_2O_3 به‌عنوان یک اکسید فلزی نیمه رسانا با درصد تبدیل ۹ و ۱۱٪ به ترتیب برای کربن‌دی‌اکسید و متان عملکرد قابل قبولی از خود نشان داد.

در این تحقیق با استفاده از روش سنتز احتراقی محلول و تنها با استفاده از نیترات آهن، نیترات روی و اوره به‌عنوان مواد اولیه، فتوکاتالیست‌های ZnO، Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO با ۳ درصد ترکیب ۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ از اکسید آهن ساخته شدند. فتوکاتالیست‌های ساخته شده به منظور افزایش سطح مؤثر بر روی توری از جنس فولاد ضد زنگ پوشش داده شدند و برای تبدیل فتوکاتالیستی گازهای گلخانه‌ای کربن‌دی‌اکسید و متان به کار گرفته شدند. در مقایسه با ZnO خالص، نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3/ZnO عملکرد بهتری در

مراجع

- [1]. Havran V., Dudukovi M. P. and Lo C. S., "Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, pp. 7089-7100, 2011.
- [2]. Do J Y., Im Y., Kwak B S., Kim J Y., Kang M., Kang, "Dramatic CO_2 photoreduction with H_2O vapors for CH_4 production using the TiO_2 (bottom)/ $Fe-TiO_2$ (top) double-layered films," *Chem. Eng. J.*, Vol. 275, pp. 288-297, 2015.
- [3]. Qin Z. Z., Su T. M., Ji H. B. and Jiang Y. X., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide," in: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), "Hydrogen Production and Remediation of Carbon and Pollutants," Springer., pp. 62-92, 2015.
- [4]. Yuliati L. and Yoshida H., "Photocatalytic conversion of methane," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, pp. 1592-1602, 2008.
- [5]. Yuliati L., Itoh H. and Yoshida H., "Photocatalytic conversion of methane and carbon dioxide over gallium oxide," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 452, pp. 178-182, 2008.
- [6]. Delavari S. and Amin N. A. S., "Photocatalytic conversion of CO_2 and CH_4 over immobilized titania nanoparticles coated on mesh: optimization and kinetic study," *Appl. Energy.*, Vol. 162, pp. 1171-1185, 2016
- [7]. Pradhan G. K., Martha S. and Parida K. M., "Synthesis of multifunctional nanostructured Zinc-Iron mixed oxide, photocatalyst by a simple solution-combustion technique," *Appl. Mater. Interf.*, Vol. 4, pp. 707-713, 2012.
- [8]. Mahmodi G., Sharifnia S., Madani M. and Vatanpour V., "Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H_2 , H_2O and CH_4 over TiO_2 and ZnO photocatalysts," *Solar Energy.*, Vol. 97, pp. 186-194, 2013.
- [9]. Teramura K., Tanaka T., Ishikawa H., Kohno Y. and Funabiki T., "Photocatalytic Reduction of CO_2 to CO in the Presence of H_2 or CH_4 as a Reductant over MgO," *Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 346-354, 2004.
- [10]. Tanakaohno T., Kohno Y. and Yoshida S., "Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen and methane," *Res Chem. Intermed.*, Vol. 26, pp. 93-101, 2000.

- [11]. Ehsana M. F. and Hea T., "In situ synthesis of ZnO/ZnTe common cation hetero structure and its visible-light photocatalytic reduction of CO₂ in to CH₄," Appl. Catal. B., Vol. 166-167 pp. 345-352, 2015.
- [12]. Xie J., Zhou Z., Lian Y., Hao Y., Li P. and Wei Y., "Synthesis of α -Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation," Ceram Int., Vol. 141, pp. 2622-2625, 2015.
- [13]. Achouri F., Corbel S., Aboulaich A., Balan L., Ghrabi A., Said M. B. and Schneider R., "Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures," J. Phys. Chem. Solid., Vol. 75, pp. 1081-108, 2014.
- [14]. Vijay Kumar S., Huang N M., Yusoff N. and Lim H N., "High performance magnetically separable graphene/zinc oxide nanocomposite," Mat. Lett., Vol. 93, pp. 411– 414, 2013.
- [15]. Liu Y., Sun L., Wu J., Fang T., Cai R. and Wei A., "Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites," Mater. Sci. Eng. B., Vol. 194, pp. 9-13, 2015.
- [16]. Yin Q., Qiaon R., Zhu L., Li Z., Li M. and Wu W., " α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis," Mater. Lett., Vol. 135, pp. 135-138, 2014.
- [17]. Tariq Qamar M., Aslam M., Ismail I M. I., Salah N. and Hameed A., "The assessment of the photocatalytic activity of magnetically retrievable ZnO coated α -Fe₂O₃ in sunlight exposure," Chem. Eng. J., Vol. 283, pp. 656-667, 2016.
- [18]. Maya Trevino M. L., Guzman Mar J. L., Hinojosa Reyes L., Ramos Delgado N. A., Maldonado M. I., and Hernandez Ramirez A., "Activity of the ZnO-Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-Dherbicides using simulated solar light," Ceram. Int., Vol. 40, pp. 8701-8708, 2014.
- [19]. Habibi N. and Karimi B., "Fabrication and characterization of zinc oxide nanoparticle coated magnetic iron oxide: Effect of S-layers adsorption on surface of oxide," J. Ind. Eng. Chem., Vol. 20, pp. 3033-3036, 2014.
- [20]. Huang L. and Fan H., "Room-temperature solid state synthesis of ZnO/Fe₂O₃ hierarchical nanostructures and their enhanced gas-sensing properties," Sens. Actuators B., Vol. 171-172, pp. 1257-1263, 2012.
- [21]. Kumar V. R., Kavitha V. T., Wariarn P. R. S., Nair S. U. K. and Koshy J., "Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline zinc oxide prepared by a citric acid-based combustion route," J. Phys. Chem. Solid., Vol. 72, pp. 290-293, 2011.
- [22]. Wen W. and Wu J. M., "Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability," RSC Advances., Vol. 4, pp. 58090-58100, 2014.
- [23]. J. Toniolo, Takimi A. S., Andrade M. J., Bonadiman R. and Bergmann C. P., "Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃) particles," J. Mater. Sci., Vol. 42, pp. 4785-4791, 2007.
- [24]. Dinesha M. L., Jayanna H. S., Ashoka S. and Chandrapp G. T., "Temperature dependent electrical conductivity of Fe doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method," J. Alloys Compd., Vol. 485, pp. 538–541, 2009.
- [25]. Priyanka. and Srivastava V. C., "Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 52, pp. 17790-17799, 2013.
- [26]. Gao Y., Pu X., Zhang D., Ding G., Shao X., Ma J., "Combustion synthesis of graphene oxide-TiO₂ hybrid

- materials for photodegradation of methyl orange," Carbon., Vol. 50, pp. 4093- 4101, 2012.
- [27]. Mirzaie A. R., Kamrani F., Firooz A. A. and Khodadadi A. A., "Effect of Fe_2O_3 addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures," Mater. Chem. Phys., Vol. 133, pp. 311-316, 2012.
- [28]. Sun J. H., Dong S. Y., Wang Y. K. and Sun S. P., "Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst," J. Hazard Mater., Vol. 172, pp.1520-1526, 2009.
- [29]. Shi D., Feng Y. and Zhong S., "Photocatalytic conversion of CH_4 and CO_2 to oxygenated compounds over Cu/CdS- TiO_2/SiO_2 catalyst," Catalysis Today., Vol. 98, pp. 505– 509, 2004.
- [30]. Yazdanpour N. and Sharifnia S., "Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using copper phthalocyanine modified TiO_2 ," Sol. Energ. Mate. Sol. Cel., Vol. pp. 118 1–8, 2013.
- [31]. Mahmodi G., Sharifnia S., Rahimpour F. and Hosseini S. N., "Photocatalytic conversion of CO_2 and CH_4 using ZnO coated mesh: Effect of operational parameters and optimization," Sol. Energy Mater. Sol. Cel., Vol. 111, pp. 31-40, 2013.
- [32]. Torabi M. M., Sharifnia S., Hosseini S. N. and Yazdanpour N., "Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) to high value products using TiO_2 nanoparticles supported on stainless steel webnet," J Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 44, pp. 239-246, 2013.
- [33]. Wu J. C. S. and Huang C. W., "In situ DRIFTS study of photocatalytic CO_2 reduction under UV irradiation," Front Chem. Eng. China., Vol. 4 120-126, 2010.
- [34]. Huang W., Xie K. C., Wang J. P., Gao Z. H., Yin L. H. and Zhu Q. M., "Possibility of direct conversion of CH_4 and CO_2 to high-value products," J. Catal., Vol. 201, pp. 100-104, 2001.
- [35]. Bando K. K., Sayama K., Kusama H., Okabe K. and Arakawa H., "In-situ FT-IR study on CO_2 hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO_2 , Al_2O_3 ," and TiO_2 , Appl. Catal. A., Vol. 165, No.1-2, pp. 391- 409, 1997.
- [36]. Teramura K., Tanaka T., Ishikawa H., Kohno Y. and Funabiki T., "Photocatalytic Reduction of CO_2 to CO in the Presence of H_2 or CH_4 as a Reductant over MgO ," J. Phys. Chem. B., Vol. 108, pp. 346-354, 2004.
- [37]. Silverstein R. M., Bassler G. C. and Morrill T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds," 5th Ed., Wiley, New York, 1991.
- [38]. He M. Y. and Ekerdt J. G., "Infrared studies of the adsorption of synthesis gas on zirconium dioxide," J. Catal., Vol. 87, No. 2, pp. 381-388, 1984.
- [39]. Kiss J., Rasko J. and Kecskes T., "Adsorption and reaction of formaldehyde on TiO_2 -supported Rh catalysts studied by FTIR and mass spectrometry," J. Catal., Vol. 226, pp.183-191, 2004.