

ساخت نانو ذرات ZnO به روش صوتی - شیمیایی برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی آنها در تبدیل گازهای گلخانه‌ای

زیبا روستایی، شهرام شریفنیا* و نسرین صادقی

مرکز تحقیقات کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۷/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۶

چکیده

هدف از این تحقیق حذف گازهای گلخانه‌ای CO₂ و CH₄ با استفاده از نانو ذرات ZnO ساخته شده و مقایسه عملکرد آنها با ZnO تجاری می‌باشد. نانو ذرات ZnO با استفاده از روش صوتی - شیمیایی از محلول روی استات دو آب و اتانول تهیه شدند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ZnO ساخته شده با استفاده از روش‌های XRD، UV-vis، FTIR و SEM بررسی شدند. علاوه بر این، تبدیل فتوکاتالیستی CO₂ و CH₄ در محیط گازی توسط GC-TCD بررسی شد. محصولات به‌دست آمده از واکنش فتوکاتالیستی نیز توسط FTIR گازی و GC-Mass شناسایی شدند. تصاویر SEM نشان دادند که نانو ذرات ZnO به‌دست آمده یکنواخت می‌باشند. طیف سنجی UV-vis نشان داد که بعد از کلسینه کردن محدوده جذب ZnO به ناحیه مرئی انتقال می‌یابد. همچنین، طیف سنجی XRD نشان داد که بعد از کلسینه کردن ZnO خالص به‌دست می‌آید. براساس نتایج به‌دست آمده میزان تبدیل CO₂ و CH₄ توسط نانو ذرات ZnO تهیه شده به ترتیب برابر ۱۴/۳ و ۱۴/۷٪ می‌باشد که این مقادیر حدوداً ۲ برابر درصد‌های مربوط به ZnO تجاری است.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، ZnO، نانو ذرات، روش صوتی-شیمیایی، گازهای گلخانه‌ای.

مقدمه

که دی‌اکسید کربن سهم عظیمی در این افزایش دما دارد، نیاز به یک روش مناسب برای حذف یا کاهش CO₂ و تبدیل آن به ترکیبات دیگر است [۴ و ۵]. موثرترین روش برای کاهش CO₂ موجود در جو، جایگزینی سوخت‌های کربنی با دیگر سوخت‌های غیر فسیلی مانند H₂ و منابع انرژی‌های تجدیدپذیر است. از آنجایی که استفاده از منابع سوختی کربنی هم‌چنان ادامه دارد باید با استفاده از روشی CO₂ را به دام انداخت، انتقال داد و ذخیره کرد و نهایتاً از آن استفاده کرد [۶ و ۷].

دمای کره زمین روزبه‌روز رو به افزایش است و مهم‌ترین عامل آن افزایش گازهای گلخانه‌ای مانند CO₂، CH₄، N₂O، HFC، PFC و SF₆ در جو است. این گازها، که در میان آنها CO₂ بالاترین میزان آلودگی را داراست عمدتاً از طریق فعالیت‌های انسانی تولید می‌شوند [۱-۳]. اخیراً افزایش جهانی دما توجه زیادی را به خود جلب کرده و از آنجا

جذاب‌ترین ترکیبات مورد استفاده می‌باشند [۲۲] و [۲۳]. گزارش‌ها نشان دادند که هر چقدر ZnO کوچک‌تر باشد امکان دستیابی به عملکرد بهتر بیش‌تر است. در مطالعه‌ای عملکرد ZnO تجاری میکرو اندازه با نانو ساختارهای تهیه شده با روش فرا صوت^۴ برای حذف Cr(VI) در فاز مایع مقایسه شد و نتایج نشان دادند که کارایی رنگ‌زدایی نانو ساختارها در حدود دو برابر میکروساختارهاست [۲۴]. با بررسی عملکرد نانو ذرات ZnO تهیه شده به روش‌های سل-ژل و رسوب‌دهی^۵، مشاهده شد که عملکرد آن‌ها در تجزیه فنول نسبت به ZnO تجاری بهتر است [۲۵]. در رنگ‌زدایی فتوکاتالیستی بیبریج اسکارلت در یک راکتور ناپیوسته و تحت تابش نور UV مشاهده شد که عملکرد نانو ذرات ZnO تهیه شده به روش رسوب‌دهی بهتر از ZnO تجاری بود [۲۶]. هم‌چنین در مطالعه دیگری مشاهده شد که تبدیل فتوکاتالیستی دیازینون حشره‌کش توسط نانو بلورهای ZnO با حداقل اندازه ذرات بیش‌ترین راندمان را دارد [۲۷].

روش‌های بسیاری برای ساخت نانو ذرات ZnO با شکل‌های متفاوتی وجود دارد از جمله روش سل-ژل [۲۲]، صوتی - شیمیایی^۶ [۲۴]، تجزیه حرارتی [۲۸]، رسوب‌دهی [۲۹]، بازگردانی^۷ [۳۰]، پیرولیز پاششی^۸ [۳۱]، سنتز هیدروترمال [۳۲] و رسوب با لیزر پالسی [۳۳]، که در میان آن‌ها روش صوتی - شیمیایی به طور رایج برای ساخت نانو ذرات استفاده می‌شود که روشی کم هزینه و با فرآیندی ساده می‌باشد [۲۴ و ۳۴]. تابش فرا صوت یک روش دینامیکی برای کاهش اندازه ذرات بدون هیچ‌گونه تاثیری بر روی ماهیت ذره می‌باشد [۳۵ و ۳۶].

استفاده از فتوکاتالیست‌ها برای حذف ترکیبات نامطلوب از محیط کاربرد زیادی دارند [۸-۱۱]. استفاده از فتوکاتالیست‌ها روشی بسیار مناسب برای این منظور است، به طوری که علاوه بر حذف CO₂ از جو منجر به تولید ترکیبات مفیدی هم‌چون CH₃OH و HCHO، C₂H₆، CH₄، CO کاتالیست‌های نیمه رسانای مختلفی مانند TiO₂، CdS، ZrO₂، CeO₂، NbO₅، ZnS، MgO و Ga₂O₃ برای کاهش فتوکاتالیستی CO₂ استفاده شده است [۲]، [۱۲ و ۱۳]، که در میان آن‌ها TiO₂ و ZnO به دلیل پایداری در مقابل نور، هزینه کم، استفاده از نور خورشید به‌عنوان منبع نور، شرایط واکنش ملایم و فعالیت فتوشیمیایی بالا در محیط‌هایی با آلودگی کم به‌طور گسترده استفاده شده‌اند [۱۱ و ۱۴ و ۱۵]. اکسید روی در دو شکل یا ساختار اصلی وجود دارد: ساختار شش وجهی ورتزیت^۱ و ساختار چهار وجهی مکعبی^۲. ساختار شش وجهی آن در شرایط محیطی پایدارتر و متداول‌تر است و ساختار چهار وجهی از طریق رشد، روی زیر لایه با ساختار شبکه مکعبی پایدار می‌شود [۱۶ و ۱۷]. محمودی و همکارانش [۱۲] و [۱۸] با استفاده از ZnO تجاری در حضور نور UV در شرایط بهینه (نور UV ۲۵۰ وات و ۱/۱ g ZnO) درصد تبدیل CO₂ و CH₄ را به ترتیب برابر ۱۲/۳۵ و ۱۰/۰۲٪ گزارش کردند. آن‌ها هم‌چنین مشاهده کردند که کاهش فتوکاتالیستی CO₂ در حضور CH₄ با استفاده از ZnO و TiO₂ منجر به میزان تبدیلی برابر ۱۰/۴ و ۱۱٪ می‌شود. مطالعات نشان دادند که عملکرد نانو کاتالیست‌ها بهتر از کاتالیست‌های با اندازه بزرگ‌تر است و مهم‌ترین دلیل آن اثر کاهش اندازه ذره بر روی انرژی شکاف باند^۳ و به دنبال آن تاثیر بر روی ناحیه جذب فتوکاتالیست می‌باشد [۱۹]. هم‌چنین، نانو ذرات سطح بیش‌تری در واحد وزن نسبت به ذرات بزرگ‌تر دارند و این امر منجر به افزایش واکنش‌پذیری آن‌ها می‌شود [۲۰ و ۲۱]. نانو ذرات ZnO به دلیل اشکال مختلف و ویژگی‌های خاص فیزیکی و شیمیایی از

1. Hexagonal Wurtzite
2. Cubic Zinblend
3. Band Gap
4. Hexagonal Wurtzite
5. Cubic Zinblend
6. Sonochemical
7. Reflux
8. Spray-Pyrolysis

توسط امواج فرا صوت، در صورت استفاده از قدرت بیشتر، امکان دستیابی به ذرات با اندازه کوچک‌تر و به دنبال آن سطح در واحد حجم بیشتر وجود دارد [۱۹ و ۲۳]. در مطالعه انجام شده توسط لوکو دکاسترو و همکارانش [۳۷] مشاهده کردند که سرعت بلورینگی کلسیم کربنات و شدت پیک‌ها در طیف‌های مربوط به امواج فراصوت رابطه مستقیم دارند. همچنین در شدت بیشتر (فرکانس بالای دستگاه) ابعاد ذرات سایز کم‌تری دارند. با استفاده از صوتی-شیمیایی واکنش‌های مختلف آلی و معدنی قابل انجام است و می‌توان از آن برای ساخت مواد نانو، آلیاژ، مواد ترکیبی و اکسید فلزات استفاده کرد. اگرچه هنوز اثر امواج فراصوت بر واکنش‌های شیمیایی کاملاً مشخص نیست، اما این طور پیش‌بینی شده است که امواج و واکنش شیمیایی موجب فرآیند خلأزایی صوتی می‌شود. این فرآیند شامل تشکیل، رشد و فروپاشی صوتی حباب‌ها در مایع است. در واقع مایع توسط امواج فراصوت با شدت بالا (در فرکانس بالا) باعث به‌وجود آمدن حباب‌هایی می‌شود که هنگام فروپاشی دمایی بیش‌تر از 5000 K و فشاری بیش‌تر از 1000 atm در حباب ایجاد می‌کنند. این دما و فشار بالا باعث ایجاد یک منطقه فعال^۱ می‌شود که در آن شکسته شدن پیوندها و انجام واکنش‌های شیمیایی همگن ممکن می‌شود [۲۳ و ۲۴]. حسن‌جانی-روشن و همکارانش [۱۹] در مطالعه‌ای که انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که برای تهیه نانوذرات TiO_2 به روش صوتی-شیمیایی افزایش توان فرا صوت منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود. همچنین اسماعیل‌زاده خندجانی و همکارانش [۲۳] نشان دادند که برای تهیه نانوذرات ZnO افزایش دما و شدت مافوق صوت بر روی کاهش اندازه ذرات اثرگذار است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

برای تهیه نانو ذرات ZnO از استات روی دی‌هیدرات (خریداری شده از شرکت مرک آلمان)، آب مقطر و اتانول (۹۶٪) استفاده شد. نانو ذرات ساخته شده و ZnO تجاری (از شرکت مرک آلمان به شماره CAS No: ۱۰۸۸۴۹) برای استفاده در تست راکتوری، بر روی توری‌هایی از جنس فولاد ضد زنگ با اندازه مش ۱۲۰ پوشش داده شدند [۲، ۱۲ و ۱۸]. توری‌ها از شرکت هایدیان هاردویر^۲ کشور چین خریداری شدند. همچنین، اسید نیتریک (۶۵٪)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪) و استون از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی یا رقیق‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این، در تست راکتوری از مخلوطی از گازهای CO_2 و CH_4 با خلوص بالا به همراه He به‌عنوان محیط خنثی استفاده شد.

1. Hot Spot

2. Haidian Hardware

توسط امواج فرا صوت، در صورت استفاده از قدرت بیشتر، امکان دستیابی به ذرات با اندازه کوچک‌تر و به دنبال آن سطح در واحد حجم بیشتر وجود دارد [۱۹ و ۲۳]. در مطالعه انجام شده توسط لوکو دکاسترو و همکارانش [۳۷] مشاهده کردند که سرعت بلورینگی کلسیم کربنات و شدت پیک‌ها در طیف‌های مربوط به امواج فراصوت رابطه مستقیم دارند. همچنین در شدت بیشتر (فرکانس بالای دستگاه) ابعاد ذرات سایز کم‌تری دارند. با استفاده از صوتی-شیمیایی واکنش‌های مختلف آلی و معدنی قابل انجام است و می‌توان از آن برای ساخت مواد نانو، آلیاژ، مواد ترکیبی و اکسید فلزات استفاده کرد. اگرچه هنوز اثر امواج فراصوت بر واکنش‌های شیمیایی کاملاً مشخص نیست، اما این طور پیش‌بینی شده است که امواج و واکنش شیمیایی موجب فرآیند خلأزایی صوتی می‌شود. این فرآیند شامل تشکیل، رشد و فروپاشی صوتی حباب‌ها در مایع است. در واقع مایع توسط امواج فراصوت با شدت بالا (در فرکانس بالا) باعث به‌وجود آمدن حباب‌هایی می‌شود که هنگام فروپاشی دمایی بیش‌تر از 5000 K و فشاری بیش‌تر از 1000 atm در حباب ایجاد می‌کنند. این دما و فشار بالا باعث ایجاد یک منطقه فعال^۱ می‌شود که در آن شکسته شدن پیوندها و انجام واکنش‌های شیمیایی همگن ممکن می‌شود [۲۳ و ۲۴]. حسن‌جانی-روشن و همکارانش [۱۹] در مطالعه‌ای که انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که برای تهیه نانوذرات TiO_2 به روش صوتی-شیمیایی افزایش توان فرا صوت منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود. همچنین اسماعیل‌زاده خندجانی و همکارانش [۲۳] نشان دادند که برای تهیه نانوذرات ZnO افزایش دما و شدت مافوق صوت بر روی کاهش اندازه ذرات اثرگذار است.

تاکنون مطالعات محدودی در مورد حذف فتوکاتالیستی گازهای گلخانه‌ای انجام شده است. در این مطالعه، برای اولین بار، گازهای گلخانه‌ای

سنتز نانو ذرات ZnO

محلول ۰/۰۲ M تهیه شده از مخلوط پودر جامد استات روی دی‌هیدرات، ۰/۹۵٪ آب مقطر و ۰/۵٪ اتانول داخل بشر به مدت ۲ hr تحت تابش امواج فراصوت (۲۴ kHz و ۲۰۰ W، UP ۲۰۰ s) قرار گرفت و هم‌زمان محلول توسط هم‌زن قرار گرفته در زیر بشر هم‌زده شد. در این مدت دمای محلول در حدود ۷۰°C به دلیل گرمای تولید شده در اثر امواج فراصوت، افزایش یافت. بعد از ۲ hr محلول کدر شده، به منظور حذف مایع بر روی گرمکن همراه با هم‌زن مغناطیسی، تا زمانی که محلول غلیظ شود قرار داده شد. سپس محلول به مدت ۲۴ hr تحت دمای ۱۰۰°C گرمادهی شد. جامد به دست آمده پودر شده و توسط سانتریفیوژ (۲۰ rpm، ۶۰۰۰، Hettich EBA) و محلول متانول و اتانول به نسبت ۱:۱ شسته شد. پس از آن، به منظور حذف کامل فاز مایع به مدت ۱۲ hr در دمای ۱۲۰°C گرمادهی شد. در پایان جامد پودری به دست آمده در دمای ۵۰۰°C و به مدت ۳ hr کلسینه شد. پوشش‌دهی ZnO بر روی توری‌ها مطابق گزارش‌های قبلی انجام شد [۲، ۱۲ و ۱۸]. در اصل روش پوشش‌دهی برای اولین بار توسط محققان ECN (بنیاد تحقیقات انرژی هلند) برای قرار دادن TiO₂ بر روی قطعات کوارتز جهت آماده‌سازی سلول‌های خورشیدی انجام گرفته است [۱۸ و ۳۸]. بدین‌منظور، ۴ g از نانو ذرات ZnO را به محلولی حاوی ۶۰ mL اتانول و ۲۰ mL اسید نیتریک با pH برابر ۳/۵ اضافه کرده و به مدت ۱ hr هم‌زده تا دوغابی یکنواخت و پایدار به دست آید. توری با مساحت ۴۷۲/۵ cm² را به شکل استوانه‌ای درآورده و سه بار با اسید هیدروکلریک (۰/۰۱ M)، استون و آب مقطر به منظور حذف هرگونه آلودگی و ترکیبات اضافی شست و شو داده و در شرایط محیطی خشک شد. سپس توری به مدت ۱۵ min داخل ۸۰ mL دوغاب تهیه شده غوطه‌ور و هم‌زده شد (تا زمانی که تقریباً تمام مایع دوغاب به منظور رسوب‌گذاری بیش‌تر پودر بر روی توری تبخیر

شود). پس از این مرحله، توری به مدت ۱۲ hr در دمای ۱۲۰°C تا خشک شدن کامل گرمادهی شد. مراحل کلسینه کردن و پوشش‌دهی بر روی توری تحت شرایط یکسان برای ZnO تجاری نیز انجام شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌ها

برای شناسایی ZnO از هر دو نمونه پودری (قبل و بعد از کلسینه کردن) XRD گرفته شد. با استفاده از پراش^۱ EQUINOX (شرکت Inel) که توسط یک آند Cu و یک لوله اشعه X عمل می‌کند، الگوهای به دست آمده ثبت شدند. در این روش از پرتو CuK_α با طول موج ۱/۵۴۸ Å در محدوده ۸۰-۲۰ با اندازه گام‌های ۰/۰۵ استفاده شد. بررسی گروه‌های عاملی هر دو نمونه قبل و بعد از کلسینه کردن توسط FTIR (Bruker، آلمان، ALPHA) انجام شد. برای بررسی اندازه تقریبی ذرات و ریخت‌شناسی هر دو نمونه از تصویرهای SEM با به کارگیری Philips-XL30 استفاده شد. از FTIR گازی MB ۱۶۰ (ABB Bomem Inc، کانادا) به منظور شناسایی محصولات تولید شده در فاز گاز با کمک سل‌های خاصی استفاده شد.

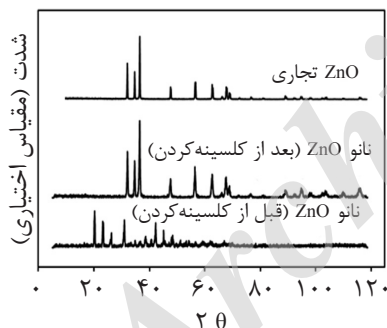
فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد نانو ذرات ZnO تهیه شده به روش صوتی- شیمیایی، از آن در فرآیند کاهش فتوکاتالیستی CO₂ و CH₄ در حضور نور UV استفاده شد. این آزمایش در یک راکتور استوانه‌ای ناپیوسته با حجم ۱ L و از جنس فولاد ضد زنگ انجام شد. پس از قرار دادن توری داخل راکتور، هم‌چنین لامپ جیوه‌ای فشار بالا با توان ۱۲۵ W در مرکز راکتور به منظور تحت تابش قرار گرفتن کامل توری، کلاهدک راکتور را بسته و راکتور طی چند مرحله خلا شده تا هوا و هرگونه ناخالصی موجود در راکتور از بین رود. سپس راکتور با ۸۰٪ متان، ۱۰٪ دی‌اکسیدکربن و ۱۰٪ هلیوم تا فشار ۳۰ psia پر می‌شود و واکنش در دمای ثابت ۸۵°C انجام می‌گیرد.

1. Diffractometer

به‌دست آمده برای نانو ذرات ZnO کاملاً مشابه طیف ZnO خالص (ZnO تجاری) است. پیک‌های نانو ذرات ZnO بلندتر از ZnO تجاری است. علاوه‌براین، متوسط اندازه بلورها را با استفاده از معادله دبای-شرر^۱ [۳۹] (رابطه ۳) محاسبه و مقادیر محاسبه شده برای ZnO نانو و تجاری به‌ترتیب عبارتند از ۲۵/۵۴ و ۳۴/۲۸ nm. فلاح معافی و همکارانش [۹] اندازه بلور نانو خوشه‌های ZnO تهیه شده به‌روش سل-ژل را برابر ۳۰ nm گزارش کردند. بانرجی و همکارانش [۲۴] اندازه نانو بلورهای ZnO را ۲۸، ۲۵ و ۲۱ nm به‌دست آوردند. صباغان و همکارانش [۳۰] نانو ذرات ZnO را به روش بازگردانی ساده سنتز کردند و اندازه و شکل‌های مختلفی از ذرات به‌دست آوردند که شامل: نانوذرات ۳۰ و ۲۱ nm، نانو میله ۳۰ nm و نانو ورقه ۲۷ nm^۳ می‌باشد. رابطه زیر معادله دبای شرر را نشان می‌دهد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (3)$$



شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به ZnO تجاری، ZnO نانو قبل و بعد از کلسینه کردن.

D اندازه بلور (nm) k ضریب شکل (برای کروی‌ها برابر ۰/۹)، λ طول موج پرتو اشعه ایکس، β پهنای پیک بیشینه (در ۵۰٪ ارتفاع آن) و θ زاویه پراش است. طیف به‌دست آمده قبل از کلسینه کردن شبیه به ZnO خالص نیست و حضور ترکیبات دیگر مانند کربنات هیدروکسیدروی، اکسید کربنات هیدروکسید روی و هیدرات (استیل استون) روی را نشان می‌دهد.

1. Deby-Scherrer

2. Nanorod-like

3. Nanosheet-like

برای اندازه‌گیری غلظت اولیه خوراک (متان و دی‌اکسیدکربن) و هم‌چنین غلظت در طی واکنش، خروجی راکتور به دستگاه کروماتوگرافی گازی (دستگاه GC-CGCA-1 مجهز شده به آشکار ساز TCD) وصل شده است. با روشن کردن لامپ واکنش برای مدت ۶/۵ hr شروع می‌شود. در ابتدا بعد از ۰/۵ hr از شروع واکنش و سپس هر ۱ hr از گاز داخل راکتور به منظور مشاهده درصد تغییرات گازهای CO₂ و CH₄ نمونه گرفته می‌شود و عملکرد فتوراکتور (میزان تبدیل CO₂ و CH₄) با استفاده از روابط (۱ و ۲) محاسبه می‌شود:

$$C_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2}^i - n_{CO_2}^f}{n_{CO_2}^i} \times 100 \quad (1)$$

$$C_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4}^i - n_{CH_4}^f}{n_{CH_4}^i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن $n_{CO_2}^i$ و $n_{CH_4}^i$ غلظت‌های اولیه و $n_{CO_2}^f$ و $n_{CH_4}^f$ غلظت‌ها در زمان‌های مختلف واکنش است. این آزمایش تحت شرایط کاملاً مشابه توسط ZnO تجاری انجام گرفت. در مطالعه قبلی برای به‌دست آوردن بیش‌ترین میزان تبدیل CO₂، شرایط عملکردی بهینه شد. از طرفی قابل ذکر است که دستیابی به بیش‌ترین میزان تبدیل CO₂ در شرایط بهینه منجر به کاهش هزینه‌ها می‌شود و این نکته بسیار مهمی از نقطه نظر صنعتی می‌باشد. بنابراین، در این مطالعه فشار راکتور و ترکیب گاز مورد استفاده با توجه به بهینه‌سازی شرایط عملکردی انجام شده در کار قبلی حاصل شده است [۱۸].

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانوذرات ZnO

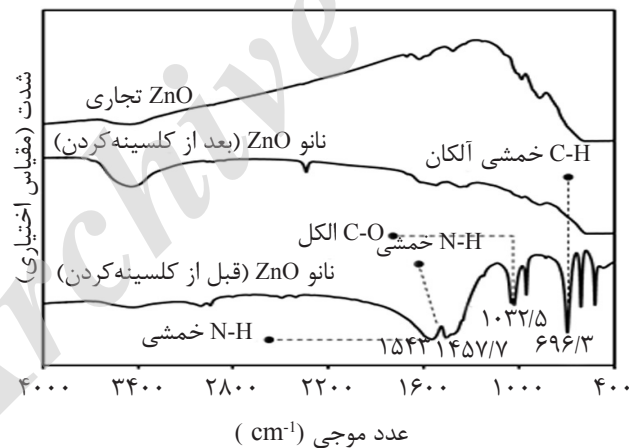
ویژگی‌های ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده توسط روش‌های XRD، FTIR، UV-Vis و SEM بررسی شدند. شکل ۱ الگوهای XRD دو نمونه ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده قبل و بعد از کلسینه کردن را نشان می‌دهد. بعد از کلسینه کردن، طیف

به دست آمده در 1543 cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند خمشی N-H در آمین‌ها یا آمیدها باشد. شکل ۳ طیف جذب UV-Vis مربوط به ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده قبل و بعد از کلسینه کردن را نشان می‌دهد. کلسینه کردن منجر به بهبود شدت جذب کاتالیست می‌شود به طوری که منجر به انتقال پیک جذب نور نزدیک به ناحیه مرئی می‌شود (برای هر دو نمونه اکسید روی تجاری و سنتز شده). براساس بیش‌ترین طول موج جذب شده و معادله ۴ [۱۸] شکاف باند ZnO نانو کلسینه شده و تجاری به ترتیب برابر $3/204$ و $3/293 \text{ eV}$ است.

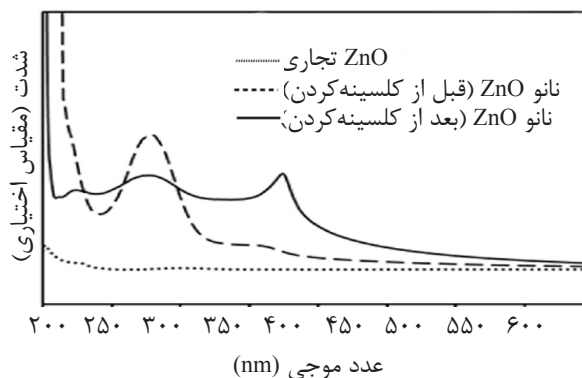
$$E_{BG} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4)$$

شکل ۴ تصویرهای SEM تهیه شده از نانو ذرات ZnO قبل (شکل ۴ (الف و ب)) و بعد از کلسینه کردن (شکل ۴ (ج و د)) و ZnO تجاری (شکل ۴ (ه و ی)) را نشان می‌دهد.

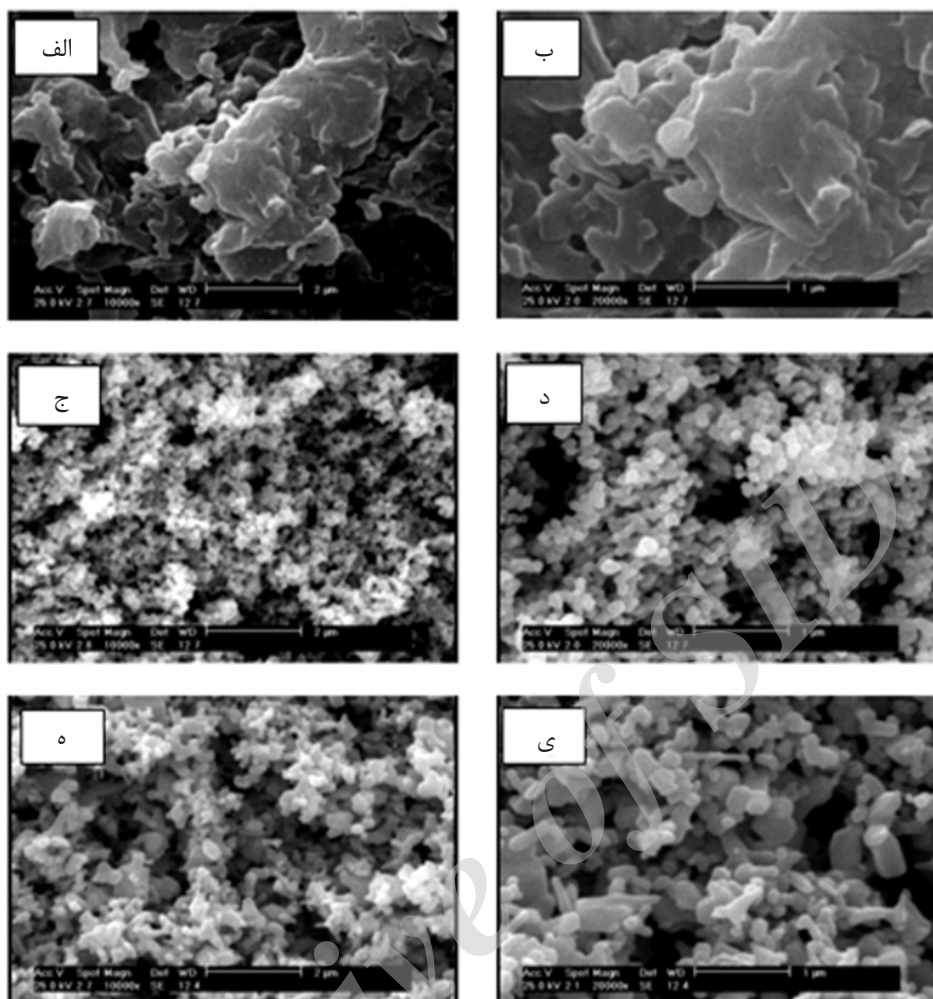
کلسینه کردن علاوه بر کاهش کلوخه شدن و افزایش دوام ZnO بر روی توری، سبب حذف ترکیبات ناخواسته می‌شود. شکل ۲ طیف مربوط به FTIR ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که محل قرار گرفتن پیک‌ها برای ZnO تجاری و نانو ذرات تقریباً مشابه یکدیگر است. پیک‌های ثبت شده برای نانو ذرات ZnO قبل از کلسینه کردن با پیک‌های ZnO تجاری و نانو ذرات بعد از کلسینه کردن متفاوت است و مهم‌ترین دلیل آن حضور ناخالصی در ساختار ZnO قبل از کلسینه کردن است. قبل از کلسینه کردن پیک‌هایی در $1457/7$ ، $696/3$ ، $1032/5$ و $2944/5 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که می‌تواند به ترتیب مربوط به پیوندهای خمشی C-H در آلکن، آلکان، آلدهید و پیوند کششی C-H در آلکن باشد. همچنین پیک‌هایی در $1032/5$ و $1050/6 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-O در اتانول مشاهده شد. پیک



شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به ZnO تجاری، ZnO نانو قبل و بعد از کلسینه کردن.



شکل ۳ طیف جذب UV-Vis مربوط به ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده قبل و بعد از کلسینه کردن



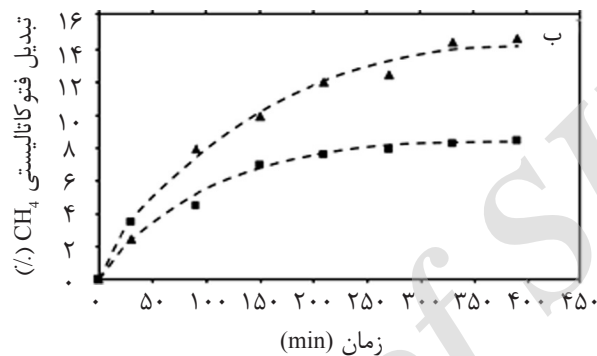
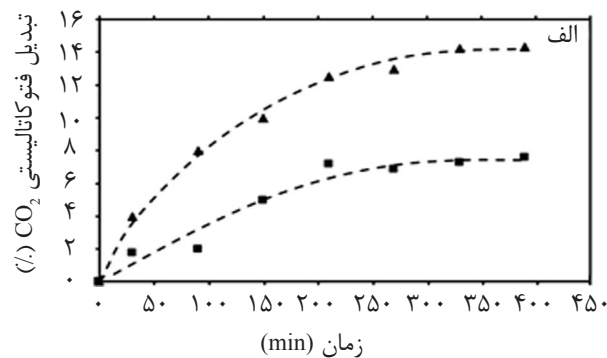
شکل ۴ تصویرهای SEM از ZnO نانو قبل (الف و ب) و بعد (ج و د) از کلسینه کردن و ZnO تجاری (ه و ی).

می‌دهد. تبدیل فتوکاتالیستی به‌دست آمده برای CO_2 (شکل ۵ (الف)) و CH_4 (شکل ۵ (ب)) توسط نانو ذرات ZnO به ترتیب برابر $14/3\%$ و $14/7\%$ و برای ZnO تجاری برابر $7/6\%$ و $8/5\%$ است. در هر دو حالت (ZnO نانو و تجاری) تبدیل CO_2 و CH_4 با گذشت زمان افزایش می‌یابد و راندمان تبدیل برای هر دو گاز توسط نانو ذرات ZnO در حدود دو برابر ZnO تجاری است. همان‌طور که در بخش مقدمه ذکر شد، نانو ذرات سطح بیش‌تری در واحد وزن نسبت به ذرات بزرگ‌تر دارند و این امر منجر به افزایش واکنش‌پذیری آن‌ها می‌شود [۲۰ و ۲۱]. به عبارت دیگر، وجود فضای بیش‌تر، بستر مناسبی برای انجام واکنش فراهم می‌کند و تعداد سایت‌های انجام واکنش بیش‌تر می‌شود.

قبل از کلسینه کردن، غیر یکنواختی و اختلاف زیاد اندازه‌ها نشان‌دهنده حضور ناخالصی در پودر تهیه شده است. اما بعد از کلسینه کردن غیر یکنواختی و ناخالصی حذف شده و نشان‌دهنده این است که پودر نانو بعد از کلسینه کردن به‌دست می‌آید. مقایسه بین نانو ذرات ZnO تهیه شده و ZnO تجاری نشان می‌دهد که ذرات نانو تهیه شده یکنواخت‌تر و کوچک‌تر از ZnO تجاری هستند.

فعالیت فتوکاتالیست

در این مطالعه به منظور بررسی عملکرد فتوکاتالیستی ZnO تجاری و نانو ذرات تهیه شده، از آن‌ها در فرآیند تبدیل فتوکاتالیستی CO_2 و CH_4 استفاده شد. شکل ۵ راندمان کاهش فتوکاتالیستی این گازها در طی زمان‌های مختلف واکنش را نشان



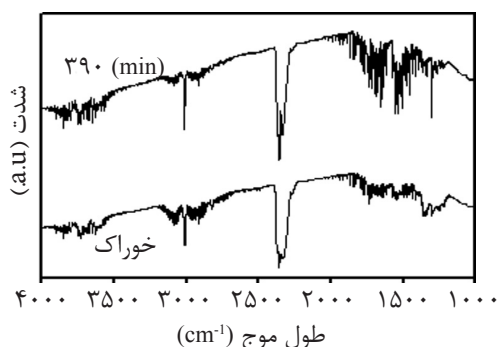
شکل ۵ تبدیل فتوکاتالیستی CO₂ (الف) و CH₄ (ب): ZnO تجاری (■) و ZnO نانو تهیه شده بعد از کلسینه کردن (▲) (ترکیب خوراک: CO₂ ۱۰٪، CH₄ ۸۰٪، He ۱۰٪؛ فشار ۳۰ psia و دما ۸۵°C)

شدت این پیک‌ها افزایش یافت که این بیانگر افزایش محصولات است. بعد از تابش، پیک‌های جدیدی در محدوده ۲۰۰۰-۱۲۰۰ و ۳۰۰۰-۲۶۰۰ cm⁻¹ مشاهده شد. در محدوده ۲۰۰۰-۱۲۰۰ cm⁻¹ پیوندهای مختلفی مربوط به ترکیبات متفاوتی مانند آلدهید، کتون و اسید کربوکسیلیک ظاهر شد. در ناحیه ۳۰۰۰-۲۶۰۰ cm⁻¹ شش پیک در ۲۷۳۸، ۲۸۰۶، ۲۸۲۵، ۲۸۸۵، ۲۹۲۷ و ۲۹۵۸ cm⁻¹ مشاهده شد. پیک‌های بین ۲۷۰۰ و ۲۹۰۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند کششی C-H در آلدهید و کتون یا پیوند کششی متقارن یا نامتقارن C-H در متیلن می‌باشد. پیوندها در ۲۸۸۵ و ۲۹۸۵ cm⁻¹ می‌تواند مربوط به ویژگی جذب پیوند کششی نامتقارن C-H متیل (۲۸۸۵ cm⁻¹) و پیوند کششی متقارن C-H متیل (۲۹۸۵ cm⁻¹) باشد. پیوندهایی که پس از گذشت زمان واکنش به‌دست آمدند، مربوط به تولید مشتقات اسید فرمیک و اسید استیک می‌باشد.

هم‌چنین اتم‌ها روی سطح ماده نسبت به مرکز فعال‌تر هستند، در واقع در سطح ناپایدارتر و واکنش‌پذیرتر هستند. از سوی دیگر، کاهش شکاف باند ZnO نانو کلسینه شده نسبت به ZnO تجاری منجر می‌شود که ZnO نانو ساده‌تر و با انرژی کم‌تری نسبت به ZnO تجاری برانگیخته شود که این خود عامل افزایش راندمان عملکرد ZnO نانو تهیه شده است.

شناسایی محصولات تبدیل شده

طیف FTIR محصولات گازی تولید شده در طی فرآیند کاهش فتوکاتالیستی در شکل ۶ نشان داده شده است. قبل از روشن کردن لامپ UV در داخل راکتور طیف FTIR خوراک نشان می‌دهد که هیچ‌گونه واکنشی بین CO₂ و CH₄ در غیاب نور UV رخ نداده است. وجود واکنش در تاریکی ثابت می‌کند که واکنش فتوکاتالیستی است. بعد از ۶/۵ hr تابش نور UV، پیک‌های مختلفی مشاهده شد و با گذشت زمان



شکل ۶ نتایج FTIR تبدیل فتوکاتالیستی CO_2 و CH_4 بر روی ZnO نانو تهیه شده ۳۹۰ min بعد از کلسینه کردن (ترکیب خوراک: CO_2 ۱۰٪، CH_4 ۸۰٪، He ۱۰٪، فشار: ۳۰ psia و دما 85°C).

کربن شناسایی شدند (جدول ۱).

جدول ۱ ترکیب محصولات شناسایی شده در تبدیل فتوکاتالیستی CO_2 و CH_4 توسط فتوکاتالیست نانو ZnO تهیه شده.

| فرمول | R_1 (min) | نام ترکیبات |
|----------------------------------|----------------|-------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ | ۱/۳۶۳ | اسید اگزالیک |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ | ۱/۳۶۳ | استالدهید |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ | ۱/۳۶۳ | اسید استیک، اگزو- |
| H_2O | ۲۰/۷۱۸، ۱۱/۱۰۶ | آب |
| CO | ۲۰/۷۱۸، ۱۱/۱۰۶ | مونواکسید کربن |

می‌توان این نتیجه را گرفت که مکانیزم واکنش فتوکاتالیستی منجر به تشکیل مشتقات فرمات و استات می‌شود. همچنین مقدار کمی آب و مونواکسید کربن هم شناسایی شد. دلیل اصلی تشکیل مولکول‌های CO و H_2O فعل و انفعال رادیکال‌های CO_2^\cdot و پروتون‌های H^+ با سطح فتوکاتالیست می‌باشد. رادیکال‌های CO_2^\cdot به CO و O^\cdot تبدیل می‌شود و به دنبال آن H^+ با O^\cdot واکنش داده و مولکول H_2O تشکیل می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کاهش فتوکاتالیستی CO_2 و CH_4 با استفاده از نانو ساختار ZnO تهیه شده با روش صوتی- شیمیایی و ZnO تجاری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد هر دو نمونه پودری بعد از کلسینه شدن، از آن‌ها به‌عنوان

۱. نوسان

هم‌چنین، پیک‌های مشاهده شده در ۱۶۱۶، ۱۵۴۱، ۱۴۵۸، ۱۳۹۶ و 1355 cm^{-1} به ترتیب مربوط به σ (CH)، ν_{as} (OCO) و ν_{s} (OCO) می‌باشند که نشان‌دهنده شکل‌گیری انواع فرمات است. پیک به‌دست آمده در 1683 cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند کششی HCO_3 باشد و انتظار می‌رود سایر پیک‌ها به دلیل حضور استات باشند. پیک مربوط به استیک اسید که انتظار می‌رود شکل تجزیه شده از گروه استات باشد در 1558 و 1436 cm^{-1} شناسایی شد. پیک مشاهده شده در 1558 cm^{-1} می‌تواند مربوط به حالت نوسان متقارن پیوند C-O باشد. پیک‌های شناسایی شده در 1436 ، 1365 و 1342 cm^{-1} مربوط به حالت نوسانی تغییر شکل C-H، به ترتیب: σ (CH)، ν_{as} (CH_3) و ν_{s} (CH_3) می‌باشد [۲، ۱۲، ۱۸]. البته، آنالیز GC-MS برای شناسایی محصولات فتوکاتالیستی تبدیل گازهای گلخانه‌ای ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) در این سیستم راکتوری و با فتوکاتالیست بهبود یافته TiO_2 توسط همین گروه تحقیقاتی (مرکز تحقیقات کاتالیست دانشگاه رازی) انجام گرفته و منتشر گردید [۲] و در ادامه مکانیزم کلی پیشنهادی آن نیز ارائه شد [۴۰]. نتایج آنالیز GC-Mass واکنش فتوکاتالیستی با ترکیب خوراک اولیه CO_2 و CH_4 در شکل زیر نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر باقی‌مانده متان و دی‌اکسید کربن به‌عنوان واکنش‌دهنده، محصولات: اگزالیک اسید، استالدهید (متوکسی-)، استیک اسید (اگزو-)، آب و مونواکسید

ZnO تجاری بود. با استفاده از نانو ذرات ZnO تهیه شده میزان تبدیل برای CO_2 و CH_4 به ترتیب برابر $14/3\%$ و $14/7\%$ و برای ZnO تجاری به ترتیب برابر $7/8$ و $8/7\%$ بود. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که راندمان نانو ذرات ZnO در حدود ۲ برابر ZnO تجاری است.

کاتالیست در یک راکتور فتوکاتالیستی ناپیوسته و در حضور نور UV و دمای ثابت 85°C و فشار گاز ۳۰ psia استفاده شد. مقدار کاتالیست استفاده شده و شرایط عملیاتی برای هر دو نمونه ZnO به منظور مقایسه عملکرد آنها یکسان در نظر گرفته شد. نتایج نشان دادند که عملکرد نانو ذرات ZnO بهتر از

مراجع

- [1]. Kočí K., Obalová L. and Lacný Z., "Photocatalytic reduction of CO_2 over TiO_2 based catalysts," Chem. Pap., Vol. 62, No. 1, pp. 1-9, 2008.
- [2]. Yazdanpour N. and Sharifnia S., "Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using copper phthalocyanine modified TiO_2 ," Sol. Energ. Mat. Sol. Cells Vol. 118, pp. 1-8, 2013.
- [3]. Karamian E. and Sharifnia S., "On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO_2 ," J. CO_2 Util., Vol. 16, pp. 194-203, 2016.
- [4]. Centi G., Perathoner S. and Rak Z. S., "Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes," Appl. Catal. B, Vol. 41, No.1-2, pp. 143-155, 2003.
- [5]. He X., Gan Z., Fisenko S., Wang D., El-Kaderi H. M., Wang W. N., "Rapid formation of metal-organic frameworks (mofs) based nanocomposites in microdroplets and their applications for CO_2 photoreduction," ACS Appl. Mater. Interfaces Vol. 9, No. 11, pp. 9688-9698, 2017.
- [6]. Mikkelsen M., Jorgensen M. and Krebs F. C., "The teraton challenge. a review of fixation and transformation of carbon dioxide", Energy Environ. Sci., Vol. 3, No. 1, pp. 43-81, 2010.
- [7]. Sadeghi N., Sharifnia S. and Sheikh Arabi M., "A porphyrin-based metal organic framework for high rate photoreduction of CO_2 to CH_4 in gas phase", J. CO_2 Util., Vol. 16, No. 450-457, 2016.
- [8]. Blake D. M., "Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air", National Renewable Energy Laboratory, 1994.
- [9]. Moafi H. F., Zanjanchi M. A. and Shojaie A. F., "Tungsten-doped zno nanocomposite: synthesis, characterization, and highly active photocatalyst toward dye photodegradation," Mater. Chem. and Phys., Vol. 139, No. 2-3, pp. 856-86, 2013.
- [10]. Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y. and Ding J., "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of zno nanoparticles," Powder Technol., Vol. 189, No. 3, pp. 426-432, 2009.
- [11]. Lin C. C. and Hsu L. J., "Removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using p-25 TiO_2 and zno photocatalysts: a comparative study," Powder Technol., Vol. 246, pp. 351-355, 2013.
- [12]. 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," Sol. Energ., Vol. 97, pp. 186-194, 2013.
- [13]. Gao S., Gu B., Jiao X., Sun Y., Zu X., Yang F., Zhu W., Wang C., Feng Z., Ye B. and Xie Y., "Highly efficient and exceptionally durable CO_2 photoreduction to methanol over freestanding defective single-unit-cell bismuth

- vanadate layers," J. Am. Chem. Soc., Vol. 139, No. 9, pp. 3438-3444, 2017.
- [14]. Kandavelu V., Kastien H. and Thampi K. R., "Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO_2 and zno catalysts," Appl. Catal. B, Vol. 48, No. 2, pp. 101-111, 2004.
- [15]. Reñones P., Fresno F., Fierro J. L. G., de la Peña O'Shea V. A., "Effect of la as promoter in the photoreduction of CO_2 over TiO_2 catalysts," Top. Catal., pp. 1-10, 2017.
- [16]. Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Doğan S., Avrutin V., Cho S. J. and Morkoc H., "A comprehensive review of zno materials and devices," J. Appl. Phys., Vol. 98, No. 4, p. 11, 2005.
- [17]. Fierro J. L. G., "Metal oxides: chemistry and applications," CRC Press, 2005.
- [18]. 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. Energ. Mater. Sol. Cells, Vol. 111, pp. 31-40, 2013.
- [19]. Hassanjani-Roshan S. M. K. A., Vaezi M. R. and Shokuhfar A., "Effect of sonication power on the sonochemical synthesis of titania nanoparticles," J. Ceram. Process. Res., Vol. 12, No. 3, pp. 299-303, 2011.
- [20]. Kumar B. V., Naik H. S. B., Girija D. and Kumar B. V., "ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through knoevenagel condensation," J. Chem. Sci., Vol. 123, No. 5, pp. 615-621, 2011.
- [21]. Seetawan U., Jugsujinda S., Seetawan T., Ratchasin A., Euvananont C., Junin C., Thanachayanont C. and Chainaronk P., "Effect of calcinations temperature on crystallography and nanoparticles in zno disk," Mater. Sci. Appl., Vol. 2, No. 09, p. 1302, 2011.
- [22]. Lv J., Gong W., Huang K., Zhu J., Meng F., Song X. and Sun Z., "Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of zno thin films prepared by sol-gel method," Superlattices Microstruct., Vol. 50, No. 2, pp. 98-106, 2011.
- [23]. Kandjani A. E., Tabriz M. F. and Pourabbas B., "Sonochemical synthesis of znO nanoparticles: the effect of temperature and sonication power," Mater. Res. Bull., Vol. 43, No. 3, pp. 645-654, 2008.
- [24]. Banerjee P., Chakrabarti S., Maitra S. and Dutta B. K., "Zinc oxide nano-particles-sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal," Ultrason. Sonochem., Vol. 19, No. 1, pp. 85-93, 2012.
- [25]. Hayat K., Gondal M., Khaled M. M., Ahmed S. and Shemsi A. M., "Nano zno synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water," Appl. Catal. A., Vol. 393, No. 1, pp. 122-129, 2011.
- [26]. Kansal S. K., A. H. Ali, S. Kapoor, "Photocatalytic decolorization of biebrieh scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts," Desalination, Vol. 259, No. 1, pp. 147-155, 2010.
- [27]. Daneshvar N., Aber S., Dorraji M. S., Khataee A. and Rasoulifard M., "Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline zno powders under irradiation of uv-c light," Sep. Purif. Technol., Vol. 58, No. 1, pp. 91-98, 2007.
- [28]. C.-C. Lin, Y.-Y. Li, "Synthesis of zno nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate," Mater.

Chem. Phys., Vol. 113, No. 1, pp. 334-337, 2009.

[29]. Hsieh C. H., "Spherical zinc oxide nano particles from zinc acetate in the precipitation method," J. Chin. Chem. Soc., Vol. 54, No. 1, pp. 31-34, 2007.

[30]. Sabbaghan M., Firooz A. A. and Ahmadi V. J., "The effect of template on morphology, optical and photocatalytic properties of zno nanostructures," J. Mol. Liq., Vol. 175, pp. 135-140, 2012.

[31]. Lee S. D., Nam S. H., Kim M. H. and Boo J. H., "Synthesis and photocatalytic property of zno nanoparticles prepared by spray-pyrolysis method," Phys. Procedia, Vol. 32, pp. 320-326, 2012 .

[32]. Li B. j., Huang L. j., Zhou M. and Ren N. f., "Morphology and wettability of zno nanostructures prepared by hydrothermal method on various buffer layers," Appl. Surf. Sci., Vol. 286, pp. 391-396, 2013.

[33]. Zhu B., Zhao X., Su F., Li G., Wu X., Wu J. and Wu R., "Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of zno films grown by pulsed laser deposition," Vacuum, Vol. 84, No. 11, pp. 1280-1286, 2010.

[34]. Shao H., Qian X. and Huang B., "Fabrication of single-crystal zno nanorods and zns nanotubes through a simple ultrasonic chemical solution method," Mater. Lett., Vol. 61, No. 17, pp. 3639-3643, 2007.

[35]. Sahu D., Acharya B. and Panda A., "Role of ag ions on the structural evolution of nano zno clusters synthesized through ultrasonication and their optical properties," Ultrason. Sonochem., Vol. 18, No. 2, pp. 601-607, 2011.

[36]. Xu J., Ji W., Lin J., Tang S. and Du Y., "Preparation of zns nanoparticles by ultrasonic radiation method," Appl. Phys. A, Vol. 66, No. 6, pp. 639-641, 1998.

[37]. De Castro M. L. and Priego-Capote F., "Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization)," Ultrason. Sonochem., Vol. 14, No. 6, pp. 717-724, 2007.

[38]. Merajin M. T., Sharifnia S., Hosseini S. and Yazdanpour N., "Photocatalytic conversion of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) to high value products using TiO₂ nanoparticles supported on stainless steel webnet," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 44, No. 2, pp. 239-246, 2013.

[39]. Raza W., Khan A., Alam U., Muneer M. and Bahnemann D., "Facile fabrication of visible light induced Bi₂O₃ nanorod using conventional heat treatment method," J. Mol. Struct., Vol. 1107, pp. 39-46, 2016.

[40]. Karamian E. and Sharifnia S., "On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂," J. CO₂ Util., Vol. 16, pp. 194-203, 2016.