

سنتر هیبریدی مایکروویو - احتراقی نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن جهت تولید هیدروژن از متانول

حسین عجمین^۱، محمدحقیقی^{۲*}

۱- دکتری، مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، h.ajamein@acecr.ac.ir

۲- استاد، مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، haghghi@sut.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۸، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۱/۰۲/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۲)

چکیده

روش سنتر هیبریدی مایکروویو - احتراقی به‌عنوان یکی از روش‌های آسان، موثر و سریع برای تولید نانوکاتالیست‌ها شناخته شده است. در این تحقیق، اثر اتمسفر احتراق بر روی خواص فیزیکی - شیمیایی و کاتالیستی نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به‌عنوان کاتالیست‌های فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور سه نوع نانوکاتالیست با غلظت‌های مختلف اکسیژن اتمسفر در سنتر هیبریدی مایکروویو - احتراقی تهیه شد. خواص فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیزهای XRD, FESEM, EDX, BET و FTIR مطالعه شد. مشخص شد که بلورینگی گونه‌های مس کمتر از دیگر نمونه‌ها بوده که منجر به پراکندگی بیشتر سایت‌های مس به‌عنوان مراکز مهم واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب شناخته می‌شوند. علاوه بر این مساحت سطح بیشتر و مورفولوژی سطح بهتر نمونه CZA-O60N40 منجر به تبدیل متانول بالاتر شده است. ولی پراکندگی صفحه بلوری Zn(100) منجر به تولید منوکسید کربن به‌عنوان محصول نامطلوب شده است.

کلیدواژه: نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، سنتر احتراقی مایکروویو، غلظت اکسیژن، متانول، هیدروژن.

مقدمه

روش سنتر احتراقی از جمله روش‌های تولید مواد نانوساختار، کامپوزیت‌های سرامیکی است که اخیراً با توجه به خواص منحصر به‌فرد آن به‌عنوان روشی برای سنتز نانوکاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳]. البته روش‌های دیگری مانند فناوری اولتراسوند نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. از جمله خواص این روش می‌توان به سادگی، ارزانی و سریع بودن را نام برد، علاوه بر آن در این روش مراحل که سبب طولانی شدن سنتر می‌شوند نظیر شستشو، صاف کردن، خشک کردن و حتی کلسیناسیون وجود ندارد [۵-۷]. یکی از مهم‌ترین روش‌های احتراقی، روش سنتر احتراقی محلول^۱ است که از احتراق یک محلول آبی اشباع شده از نمک‌های فلزات مدنظر (معمولاً به‌علت حلالیت خوب در آب و خاصیت اکسیدکنندگی از نیترات‌های فلزی استفاده می‌شود) و یک سوخت طبیعی (مثل اوره)، مواد اکسیدی نانوساختار تولید می‌کند [۸، ۹]. روش سنتر احتراقی محلول بر مبنای محلول نیترات‌های فلزی به‌عنوان اکسید کننده و سوخت به‌عنوان احیاگر، عمل می‌کند. این محلول اکسیدی احیایی در یک دمای مشخص (معمولاً کمتر از 500°C) گرما داده می‌شود تا شعله‌ور شود و یک واکنش خود پیش رونده و

1. Solution Combustion Synthesis

گرمای را آغاز نماید [۱۱،۱۰]. این واکنش تا زمانی ادامه پیدا می‌کند تا تمام مواد ارگانیک و نمک‌های فلزی تجزیه شوند. محصول نهایی معمولاً یک ماده کریستالی شده با سطح ویژه نسبتاً زیاد است که در اثر تولید ناگهانی گازهای حاصل از احتراق در مرحله سنتز احتراقی به دست آمده است [۱۲-۱۴]. گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش SCS توسط واکنش اکسیدی احیایی تأمین می‌شود و دمای شعله‌ور شدن مورد نیاز معمولاً بیشتر از دمایی است که در حین احتراق حاصل می‌شود [۱۵-۱۸].

همانند سایر روش‌های سنتز کاتالیست‌ها که پارامترهای موثری روی عملکرد آن تأثیر دارند [۱۹]، پارامترهای مختلفی می‌توانند بر روش سنتز احتراقی نیز تأثیرگذار باشند که از آن جمله می‌توان به نوع سوخت، نسبت سوخت به نیترات‌ها، نوع شعله و اتمسفر اشاره کرد [۲۰-۲۲]. از این بین تحقیقات گسترده‌ای بر روی تأثیر انواع سوخت و نسبت سوخت به نیترات انجام شده است. انتخاب نوع سوخت بر گرمایی واکنش اکسایش احیای احتراقی بین نیترات‌ها و سوخت تأثیرگذار است [۲۳-۲۵]. واکنش احتراق با توجه به گرمایی آن می‌تواند دودزا، با شعله و یا انفجاری باشد. برای مثال واکنش نیترات آلومینیوم با اوره بسیار گرمزا است ولی انفجاری نیست که این می‌تواند به دلیل خاصیت عایق بودن حرارتی آلومینا باشد [۲۶]. سوخت ایده آل باید دارای خواصی نظیر انحلال‌پذیری در آب، دمای پایین احتراق، قابلیت کنترل و غیرانفجاری بودن در واکنش با نیترات‌ها، زیاد بودن گازهای احتراق تولیدی، غیرسمی بودن، پایین بودن وزن مولکولی، قابلیت در دسترس بودن و ارزان قیمت باشد. مهم‌ترین سوخت‌های مورد استفاده در سنتز احتراقی عبارتند از: اوره، گلیسین، کربو هیدرازید، اتیلن گلیکول، هگزا متیلن تترا آمین و اسید سیتریک [۲۷،۲۸]. علاوه بر نوع سوخت، نسبت اکسیدکننده به سوخت نیز جزء عوامل تأثیرگذار بر روی محصول تولید شده از سنتز احتراقی می‌است. نسبت اکسیدکننده به سوخت از طریق جمع تمامی ظرفیت‌های اکسیدکنندگی و احیاکنندگی در ماده اکسیدکننده و تقسیم آن بر تمامی ظرفیت‌های اکسیدکنندگی و احیاکنندگی سوخت حاصل می‌شود [۲۹،۳۰]. به این ترتیب با محاسبه ظرفیت کلی نیترات فلزی به‌عنوان اکسیدکننده و تقسیم آن بر ظرفیت سوخت، می‌توان مقدار استوکیومتری این نسبت را محاسبه کرد. البته باید توجه داشت که لزوماً استفاده از این نسبت منجر به سنتز بهترین محصول واکنش احتراقی نمی‌شود و عوامل دیگری نیز بر تشکیل محصولات مطلوب تأثیرگذار است. به‌طور مثال در برخی موارد ممکن است به دلیل کمبود اکسیژن در محیط به‌علت انتخاب ظرف نامناسب و با وجود انتخاب نسبت اکسیدکننده به سوخت استوکیومتری، باز مقداری از سوخت و یا ترکیبات کربن‌دار باقیمانده در کاتالیست سنتز شده وجود داشته باشند که انجام عملیات پسا فراوری دیگری نظیر کلسیناسیون را برای تهیه محصول خالص الزامی می‌سازد [۳۱،۳۲].

مطالعه و درک اثر ترکیب اتمسفر روی خواص محصولات سنتزی احتراقی به ندرت بررسی شده است. تداخل اکسیژن و دی اکسید کربن محیط سنتز و همچنین دمای ناکافی واکنش، باعث کامل نشدن فرایند احتراق و تشکیل محصولات با فازهای جامد متفاوت (به جای تولید اکسیدهای خالص) شده و ترکیبات NO_x و منواکسید کربن تولید می‌کند [۳۳،۳۴]. آزمایش‌های انجام شده در اتمسفر آرگون باعث تولید مگنتیت تک فاز (Fe_3O_4) شده است. در حالی که واکنش مگنتیت با اکسیژن موجود در اتمسفر باعث تولید فاز Fe_2O_3 شده و ایجاد ناخالصی در ترکیب موردنظر می‌کند [۳۵]. با توجه به نقش حساس اتمسفر سنتز احتراقی بر خواص ساختاری نانوکاتالیست‌ها در این مقاله به بررسی اثر غلظت‌های مختلف اکسیژن در اتمسفر سنتز مایکروویو-احتراقی نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ پرداخته می‌شود. بدین منظور نانوکاتالیست‌های مذکور در یک أون مایکروویو که گاز اکسیژن با غلظت‌های ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد به داخل آن تزریق می‌شود، سنتز می‌شوند. به‌منظور سنجش خواص فیزیکی-شیمیایی نانوکاتالیست‌ها از آنالیزهای پراش اشعه ایکس، میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی، توزیع

انرژی اشعه ایکس و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بهره گرفته شده است. همچنین خواص کاتالیستی نمونه‌ها سنتزی در یک رآکتور بستر ثابت برای فرایند تبدیل متانول به هیدروژن از مسیر واکنش ریفورمینگ با بخار آب^۱ مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

در این مقاله برای سنتز نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ از مواد اولیه نیتراتی استفاده شده است. بدین منظور نیترات مس سه آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات روی سه آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و نیترات آلومینیوم سه آبه $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ شرکت مرک آلمان به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد. علاوه بر آن، اتیلن گلیکول $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ شرکت مجللی به‌عنوان سوخت سنتز احتراقی مصرف شد. تمام این مواد بدون فراوری مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز نانوکاتالیست‌ها

Figure 1- Microwave-combustion hybrid synthesis of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst in different concentrations of oxygen

شکل ۱ فلوجارت سنتز نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به روش هیبریدی میکروویو-احتراقی نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود روند سنتز این نانوکاتالیست‌ها به سه بخش تقسیم‌بندی می‌شود که عبارتند از: تهیه مواد پیش‌ساز، سنتز احتراقی و شکل‌دهی کاتالیست. در مرحله اول مواد اولیه نیتراتی $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در مقدار مشخصی آب دیونیزه مخلوط شدند. ترکیب درصد این محلول به‌صورت ۳۰ درصد مس، ۶۰ درصد روی و ۱۰ درصد آلومینیوم بوده است. سپس اتیلن گلیکول به‌عنوان سوخت و واکنش احتراق با نسبت سوخت به نیترات ۲ به محلول اضافه شده و محلول به‌دست آمده به مدت ۴۵ دقیقه همزده می‌شود. در قسمت بعدی روش سنتز، محلول تهیه شده بر روی صفحه داغ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود تا آب اضافی محلول تبخیر شده و ژلی ویسکوز به رنگ آبی تیره حاصل شود. در این مرحله ژل به‌دست آمده درون میکروویو گذاشته می‌شود. قبل اعمال امواج میکروویو به‌وسیله یک خط لوله که به کپسول‌های اکسیژن با نسبت مختلف متصل است، هربار گاز اکسیژن با غلظتی خاص به داخل ظرف سنتز تزریق می‌شود. این کار ابتدا بدون اعمال امواج میکروویو تزریق می‌شود تا هوای داخل ظرف سنتز را خالی کند. پس از اطمینان از تخلیه هوا و تعویض اتمسفر ظرف سنتز آن میکروویو روشن شده و ژل تحت امواج میکروویو قرار می‌گیرد. در مدت کمتر از ۳ دقیقه ژل پس از جوشیدن دچار احتراق با تولید مقدار زیادی گاز می‌شود. در نتیجه یک فوم بسیار متخلخل کاتالیستی حاصل می‌شود. در مرحله آخر ماده حاصل از احتراق ابتدا درهاون کاملاً پودر شده و پس از آن برای بارگذاری در داخل رآکتور شکل‌دهی می‌شود. در این مقاله از سه گاز با غلظت‌های اکسیژن ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد به‌عنوان اتمسفر احتراق استفاده شده است. مابقی گاز تزریقی نیتروژن است. لذا جهت سهولت انتساب این نمونه‌ها از اسامی مخفف CZA-O60N40 ، CZA-O80N20 و CZA-O40N60 که به ترتیب بیانگر نمونه با اتمسفر ۸۰ درصد، ۶۰ درصد و ۴۰ درصد اکسیژن می‌باشند.

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌ها

1. Steam Reforming

ساختار کریستالی نانوکامپوزیت‌های سنتزی با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۱ مدل Siemens-D5000 با سرعت روبشی 0.4 s^{-1} در محدوده $2\theta=10-90^\circ$ مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی و ساختار سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ با دستگاه (Hitachi S-4160) مشاهده و ارزیابی شد. مساحت سطح مخصوص نانوکامپوزیت با جذب N_2 در دمای هیدروژن مایع با استفاده از دستگاه BET (Quantachrome chembet-3000) اندازه‌گیری شد. برای تعیین گروه‌های عاملی سطح نانوکامپوزیت، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR, UNICAM4600) در محدوده عدد موج $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. تعیین وجود عناصر و همچنین پراکندگی ذرات توسط آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس^۳، مدل (VEGA\\TESCAN) مجهز به آشکارساز BSE انجام شد.

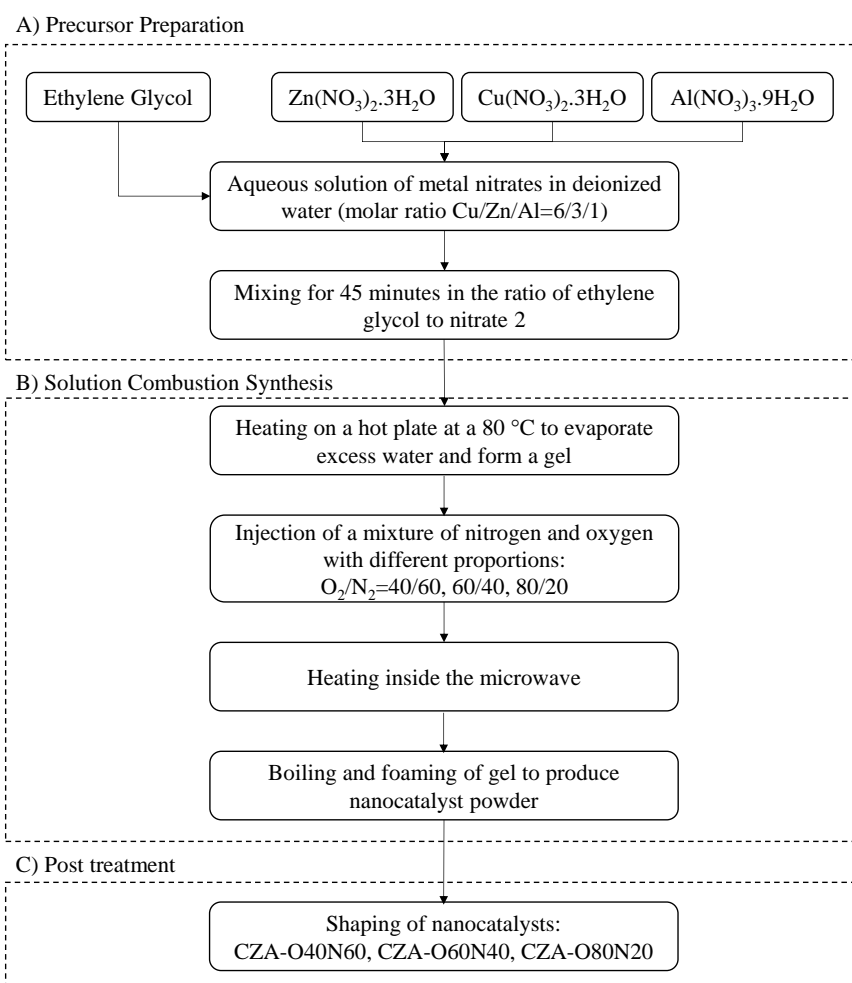


Figure 1- Microwave-combustion hybrid synthesis of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst in different concentrations of oxygen
 شکل ۱- سنتز هیبریدی مایکروویو- احتراقی نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی

1. X-Ray Diffraction
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy
3. Energy Dispersive X-Ray Analysis

جهت تعیین کارایی نانوکاتالیست‌های سنتزی در فرایند تولید هیدروژن از متانول با واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب از یک سامانه آزمون رآکتوری آزمایشگاهی فشار پایین که در مرکز تحقیقات رآکتور و کاتالیست طراحی و ساخته شده، استفاده شده است. شکل ۲ شمایی از این سامانه آزمایشگاهی را ارائه می‌دهد. در این سامانه گاز آرگون به‌عنوان گاز بی اثر پس از تنظیم دبی توسط کنترلرهای دبی جرمی وارد یک حباب ساز می‌شود. در این حباب‌ساز متانول و آب به‌عنوان خوراک فرایند پر شده است و گاز آرگون با عبور از این محلول آب و متانول را با نسبت ۱/۵ به ۱ حمل می‌کند. سپس این جریان به‌عنوان جریان خوراک وارد یک رآکتور U شکل می‌شود که در درون یک کوره الکتریکی با کنترل کننده دمایی قرار گرفته است. این رآکتور بستر ثابت توسط ۴۰۰ میلی‌گرم نانوکاتالیست شکل‌دهی شده بارگذاری شده است. به سبب ایجاد شرایط حالت ثابت و جلوگیری از پدیده‌هایی نظیر کانالیزه شدن، از چیپس کوارتز برای پیش گرم‌سازی قبل و بین ذرات کاتالیست‌ها استفاده شده است. پس از انجام واکنش در رآکتور، جریان محصول و خوراک واکنش نداده جهت آنالیز ترکیب مواد به یک دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom)، ساخت شرکت طیف گستر ایران) ارسال می‌شود. جهت تشخیص ترکیبات موجود در جریان‌های خوراک و محصول این دستگاه به یک ستون PLOT-U و دو تشخیص دهنده TCD و FID مجهز شده است. شایان ذکر است که میزان درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات از رابطه‌های ذیل محاسبه می‌شوند:

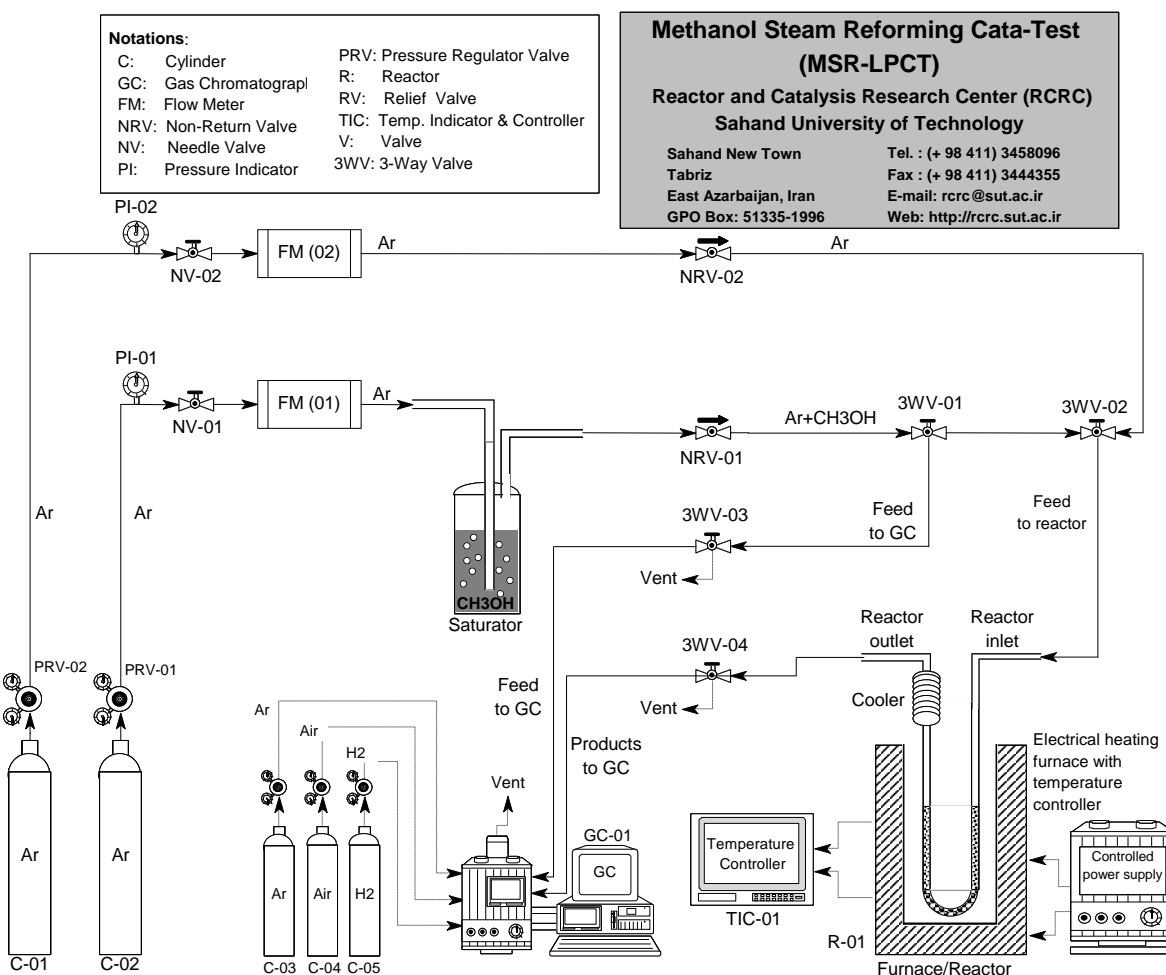


Figure 2- Performance evaluation system of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst in hydrogen production from methanol.

شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ در تولید هیدروژن از متانول.

$$X_{CH_3OH} \% = \frac{F_{CH_3OH_{in}} - F_{CH_3OH_{out}}}{F_{CH_3OH_{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{H_2} \% = \frac{F_{H_{2out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{CO} \% = \frac{F_{CO_{out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{CO_2} \% = \frac{F_{CO_{2out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه‌های فوق F_i میزان دبی ماده i در جریان گازی است.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD

Figure 3- XRD analysis of CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۳ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد. در نگاه اولیه مشاهده می‌شود که کریستال‌های اکسید مس و اکسید روی به خوبی در هر سه نمونه تشکیل شده‌اند. ولی اثری از پیک‌های اکسید آلومینیوم به دلیل پراکندگی بالا و حالت آمورف آن دیده نمی‌شود. پیک‌های شاخص اکسید مس به صورت فاز منوکلینیک (JCPDS 01-080-1268) در 2θ های ۳۵/۵، ۳۸/۸، ۴۸/۸ و ۶۸/۲ درجه مشاهده می‌شوند [۳۶]. همچنین پیک‌های مشخصه اکسید روی به صورت فاز هگزاگونال (JCPDS 01-076-0704) در 2θ های ۳۱/۷، ۳۴/۴، ۳۶/۲، ۴۷/۵، ۵۶/۵ و ۶۲/۸ قابل تشخیص می‌باشند [۳۷]. با توجه به استفاده این نانوکاتالیست‌ها در فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب شایان ذکر است که بر اساس تحقیقات صورت گرفته مهم‌ترین صفحه اکسید مس که در پیشرفت این واکنش نقش اساسی ایفا می‌کند صفحه Cu(111) در $2\theta = 38/8$ است [۳۹، ۳۸]. مشاهده می‌شود که نمونه CZA-O60N40 در بین نمونه‌های سنتزی دارای کمترین شدت پیک اکسید مس است. این به دلیل پراکندگی بالای بلورهای اکسید مس در ساختار نانوکاتالیست است. این امر در مورد صفحه Cu(111) نیز صادق است. بنابراین با این پراکندگی بالای سایت‌های فعال مس در ساختار کاتالیست می‌توان پیش‌بینی کرد که این کاتالیست می‌تواند تبدیل متانول بالایی نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان دهد. از سوی دیگر وجود اکسید روی در ساختار کاتالیست علاوه بر کمک به افزایش فعالیت کاتالیست تأثیر به‌سزایی بر گزینش‌پذیری محصولات به خصوص دی اکسید کربن و محصول نامطلوب منوکسید کربن دارد. مطالعات نشان می‌دهد که صفحه قطبی Zn(002) (در زاویه $34/4^\circ$) می‌تواند ملکول‌های آب را در حین جذب، تجزیه کند. این در حالیست که صفحه غیرقطبی Zn(100) (در زاویه $31/7^\circ$) تنها قادر به جذب ملکولی آب است. اگر مولکول‌های آب در حین جذب تجزیه نیز شوند می‌توانند با گونه‌های متوکسی جذب شده

(CH_3O^*) به مولکول‌های دی اکسید کربن تبدیل شود. در حالی که جذب ملکولی آب بر روی صفحات Zn(100) منجر به تولید منوکسید کربن به‌عنوان محصول نامطلوب واکنش می‌شود [۴۱،۴۰]. با توجه به طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتزی مشاهده می‌شود که روند تغییرات شدت پیک‌های اکسید روی نیز همانند اکسید مس است. این بدان معنی است که در نمونه CZA-O60N40 شدت پیک‌های اکسید روی کمترین مقدار شده است. این موضوع به‌خصوص در مورد صفحه Zn(100) واضح تر است که نشان‌دهنده پراکندگی بالای این سایت است. در نتیجه به نظر می‌رسد با وجود تبدیل بالای متانول در این نمونه، به احتمال زیاد میزان گزینش‌پذیری منوکسید کربن در این نمونه زیاد باشد. این درحالیست که در نمونه CZA-O40N60 و CZA-O80N20 با وجود پیک بلند صفحه Zn(100) و تفاوت نه چندان محسوس پیک Zn(002) پیش‌بینی می‌شود که مقدار منوکسید کربن کمتری طی فرایند ریفرورمینگ متانول تولید شود.

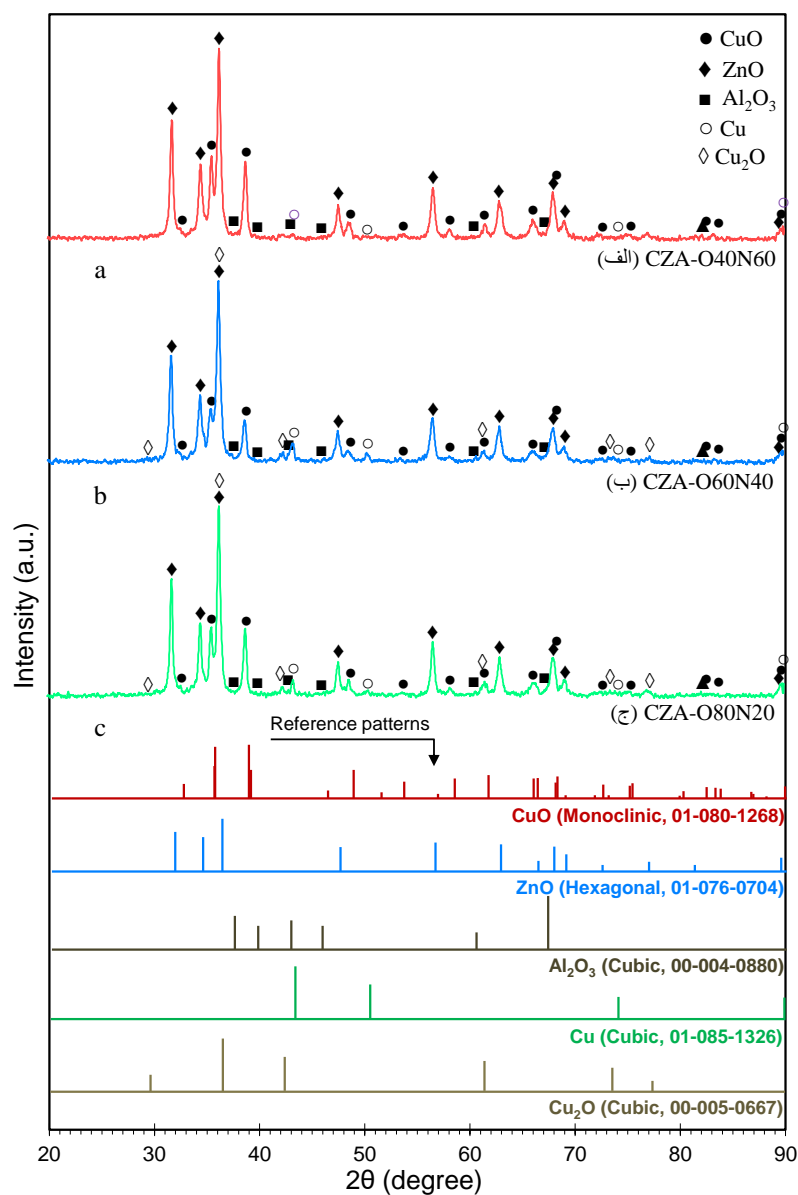


Figure 3- XRD analysis of CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۳- آنالیز XRD نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

آنالیز FESEM

Figure 4- FESEM analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۴ نتایج آنالیز میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی برای نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش مایکروویو- احتراقی با غلظت‌های اکسیژن مختلف اتمسفر احتراق را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه‌ها ذرات تشکیل شده دارای اندازه‌هایی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند که نشانگر ساختار نانومتری نانوکاتالیست‌های سنتزی است. البته باید به این نکته اشاره کرد که با افزایش میزان اکسیژن در اتمسفر احتراق ذرات ریزتری حاصل شده است. این موضوع بخصوص درباره ذرات روی که در این جا به صورت مکعب مستطیل تشکیل شده‌اند، به خوبی معلوم است. یعنی افزایش میزان اکسیژن در اتمسفر سنتز احتراقی بر روی ریزتر شدن ذرات اکسید روی تأثیر مثبتی داشته است. این مسئله می‌تواند در راستای نتایجی که از آنالیز XRD به دست آمد تأثیر مستقیمی بر گزینش‌پذیری محصولات فرایند ریفرمینگ به خصوص منوکسید کربن و دی‌اکسید کربن داشته باشد. علاوه بر این میکروحفرات ناشی از خروج گازهای احتراق ناشی از سنتز هیبریدی مایکروویو- احتراقی کاملاً مشهود است. با افزایش تعداد این حفرات میزان مساحت سطح و در نتیجه دسترسی ملکول‌های خوراک به سایت‌های فعال افزایش می‌یابد.

برای مطالعه دقیق‌تر مورفولوژی سطح نانوکاتالیست‌های سنتز شده و همچنین بررسی زبری سطح، تصاویر سه بعدی از سطح این نانوکاتالیست‌ها تهیه شده است که نتایج این بررسی در Figure 5- 3D analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst surface synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۵ مشاهده می‌شود. میزان جذر متوسط مربع زبری نمونه‌های CZA-O40N60، CZA-O60N40 و CZA-O80N20 به ترتیب ۲/۲۰، ۱/۱۳ و ۶/۴ نانومتر همچنین بیشینه ارتفاع زبری این نمونه‌ها نیز به ترتیب برابر ۸/۳۹، ۳/۳۲ و ۲/۱۵ نانومتر است. این نتایج حاکی از زبری بیشتر نمونه CZA-O40N60 است. در مباحث کاتالیستی، افزایش زبری سطح ارتباط مستقیمی با وجود خلل و فرج بیشتر در ساختار کاتالیست و در نتیجه افزایش سایت‌های فعال برای دسترسی مواد اولیه واکنش دارد. لذا می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کردن که وجود زبری بیشتر در نمونه CZA-O40N60 می‌تواند به افزایش کارایی کاتالیستی این نمونه کمک کند. از سوی دیگر،

Figure 5- 3D analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst surface synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۵ نشان می‌دهد که افزایش میزان اکسیژن در اتمسفر احتراق علاوه بر ریزتر و یکنواخت‌تر نمودن اندازه ذرات کاتالیست موجب افزایش اندازه میکروحفرات ناشی از سنتز احتراقی می‌شود. همان‌گونه که در فوق اشاره شد، یکی از مزایای استفاده از سنتز احتراقی در تولید نانوکاتالیست‌ها، ایجاد میکروحفرات در سطح نانوکاتالیست‌ها است که باعث افزایش دسترسی مواد اولیه واکنش به سایت‌های فعال می‌شود. این در حالیست که قطر سینتیکی متانول و آب به ترتیب در حدود ۰/۳۶ و ۰/۲۷۵ نانومتر است. لذا در عمل افزایش قطر میکروحفرات در ساختار نانوکاتالیست‌ها نمی‌تواند تأثیر به‌سزایی در بهبود دسترسی مولکول‌های مواد اولیه به سایت‌های فعال کاتالیستی داشته باشد. این در صورتی است که افزایش تعداد این میکروحفرات نقش به‌سزایی در افزایش دسترسی خواهد داشت. لذا به این نتیجه می‌توان رسید که قطر میکروحفرات ۱۴۰

نانومتری نمونه CZA-O40N60 به اندازه کافی برای افزایش دسترسی مواد اولیه مناسب است.

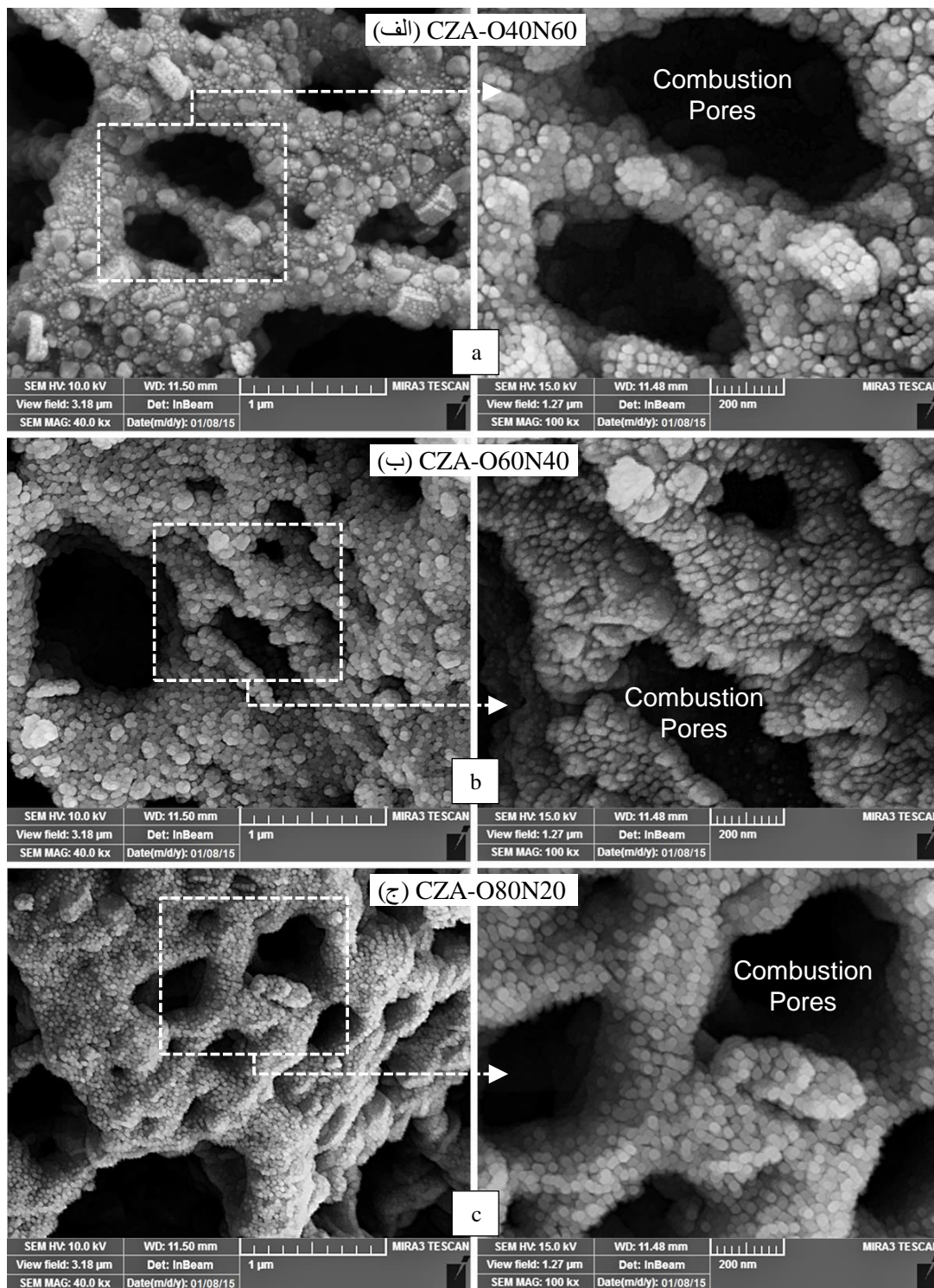


Figure 4- FESEM analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۴- آنالیز FESEM نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

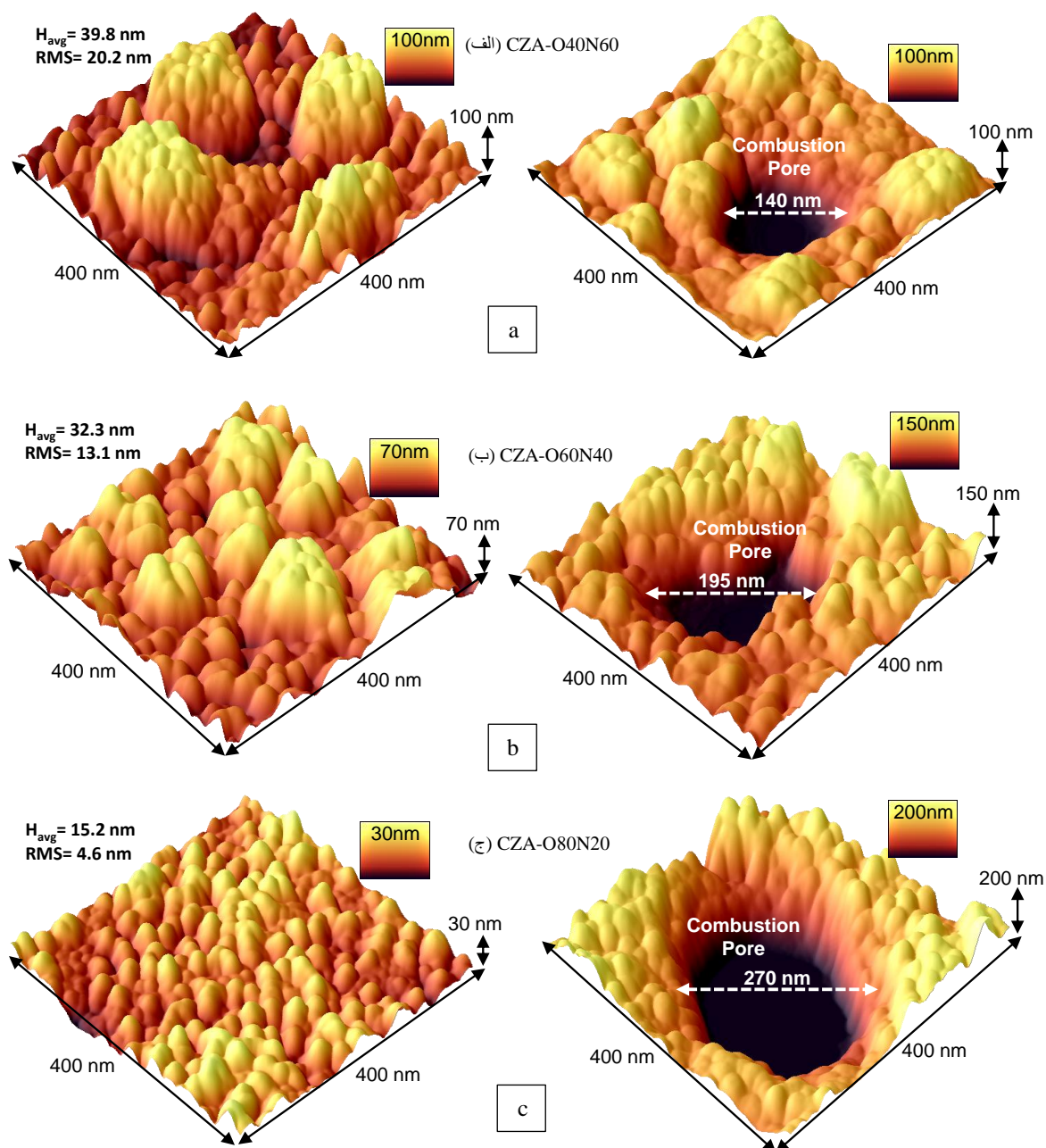


Figure 5- 3D analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst surface synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۵- آنالیز سه بعدی سطح نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

آنالیز EDX

یکی از مهمترین آنالیزها در تعیین عناصر موجود در نانوکاتالیست‌های سنتزی و بررسی پراکندگی فاز فعال، آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس است. نتایج گرفته شده از آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس به همراه عکس‌های EDX و مقایسه درصد عناصر در ژل

Figure 6- EDX analysis of CuO-ZnO- Al_2O_3 نانوکاتالیست‌های سنتز شده به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در Al_2O_3 nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تمامی عناصر به کار رفته در سنتز نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در نمونه‌های نهایی موجود می‌باشند. با استفاده از این آنالیز می‌توان وجود آلومینیوم را نیز اثبات کرد. همچنین مشاهده می‌شود که درصد مولی اجزا مختلف اعم از مس، روی و آلومینیوم با مقادیر مصرف شده در ژل اولیه تقریباً برابر است که نشان از سنتز موفق نانوکاتالیست‌ها از لحاظ عدم هدر رفتن مواد در مراحل سنتز است. علاوه بر آن تصاویر EDX بیانگر توزیع مناسب و پراکندگی عناصر مختلف در سطح نانوکاتالیست‌های سنتزی به خصوص در مورد نمونه CZA-O60N40 است.

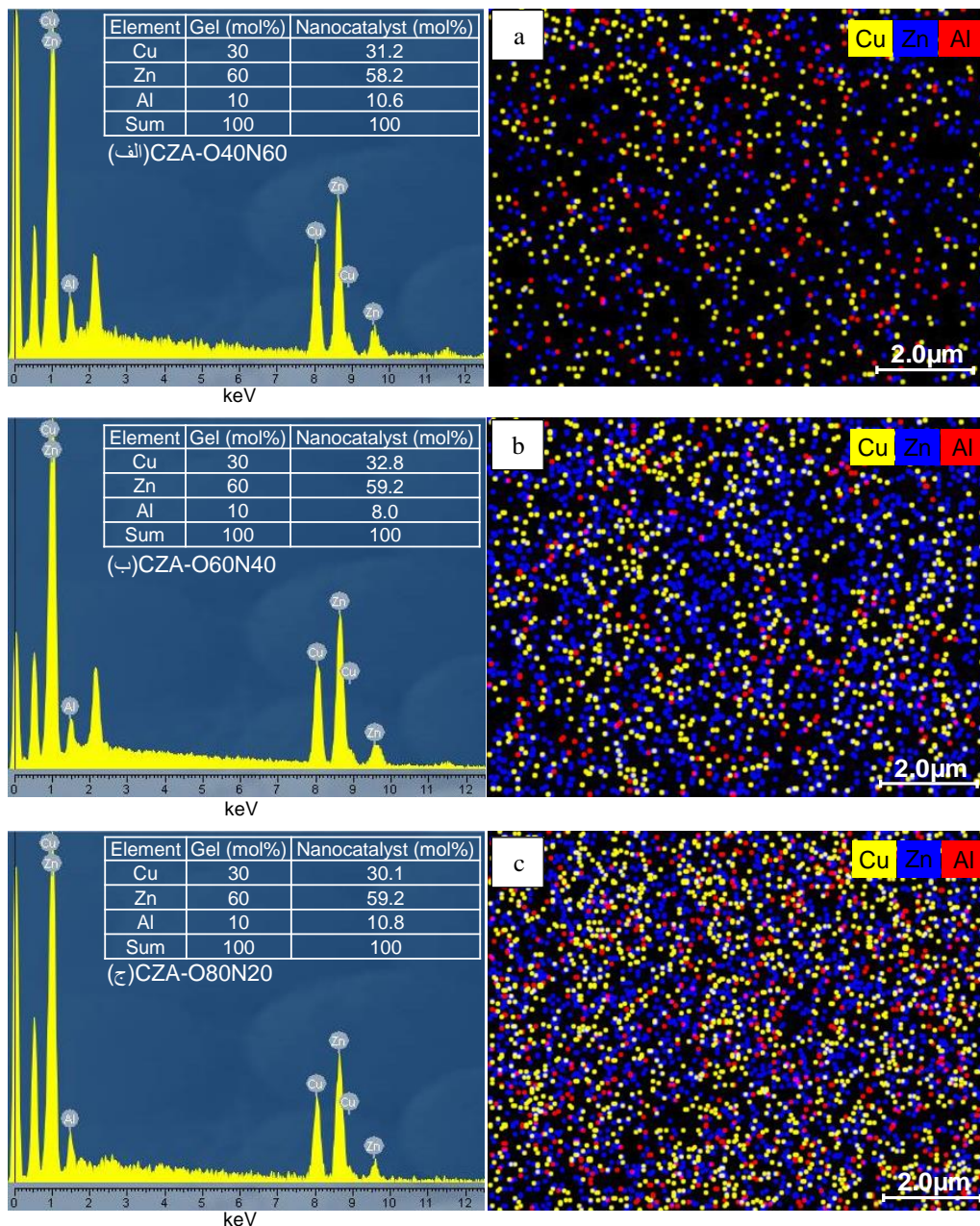


Figure 6- EDX analysis of CuO-ZnO- Al_2O_3 nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different

.concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۶- آنالیز EDX نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

آنالیز سطح ویژه BET

یکی از آنالیزهای مهم در مورد نانوکاتالیست محاسبه مساحت سطح ویژه است. دلیل اهمیت این آزمون تأثیر مستقیم آن بر روی افزایش سایت‌های فعال کاتالیستی و در نتیجه افزایش دسترسی ملکول‌های خوراک به این سایت‌های است که در نتیجه منجر به افزایش تبدیل می‌شود. نتیجه آنالیز BET نمونه‌های سنتز شده به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی با غلظت‌های مختلف اکسیژن در اتمسفر احتراق در شکل ۷ نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه نمونه‌های CZA-O40N60، CZA-O60N40 و CZA-O80N20 به ترتیب برابر است با: 53.6 ، 54.7 و 50.2 . دلیل اصلی در ایجاد این مساحت سطح، وجود میکرو حفرات ناشی از خروج ناگهانی حجم زیادی از گازهای ناشی از واکنش احتراق در سنتز هیبریدی مایکروویو - احتراقی است. این مسئله به خوبی با آنچه که در آنالیز FESEM بحث شد، همخوانی دارد.

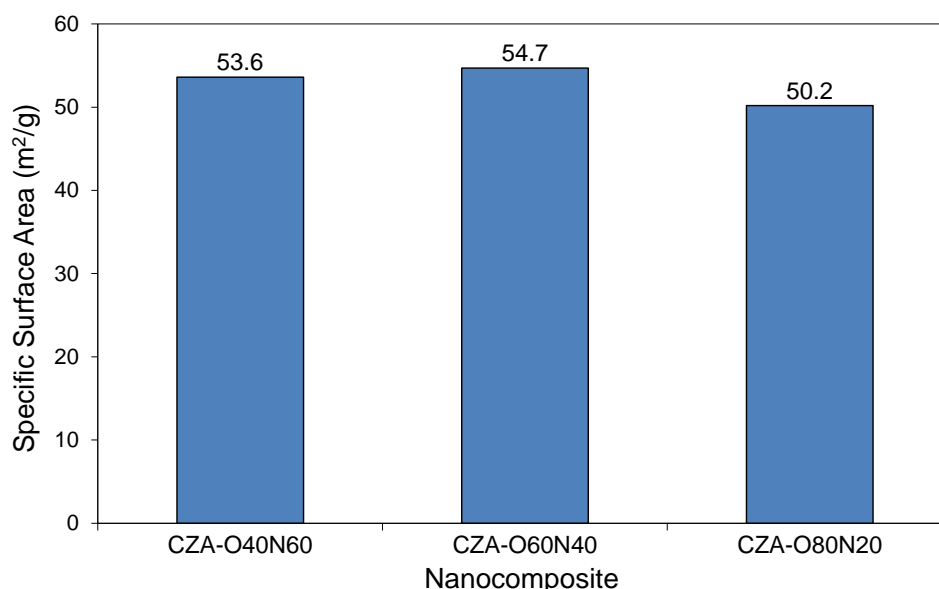


Figure 7- BET analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: CZA-O40N60, CZA-O60N40 and CZA-O80N20

شکل ۷- آنالیز BET نانوکاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

آنالیز FTIR

نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در Figure 8- FTIR analysis of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20.

شکل ۸ آورده شده است. از آنالیز FTIR جهت تشخیص گروه‌های عاملی موجود در نانوکاتالیست‌های سنتزی استفاده می‌شود. جهت افزایش دقت در تشخیص گروه‌های عاملی، آنالیز در بازه عدد موج $4000-400$ cm^{-1} انجام گرفته است. نگاهی اجمالی به

طیف‌های FTIR نشان می‌دهد گروه‌های عاملی نانوکاتالیست‌های سنتزی مشابه می‌باشند زیرا طیف هر سه کاتالیست تقریباً پیک‌های یکسانی دارند. معمولاً وجود گروه Cu-O منجر به ایجاد پیکی در 470 cm^{-1} می‌شود [۴۲]. همچنین وجود گروه Zn-O را می‌توان با تشخیص پیک در 650 cm^{-1} اثبات کرد [۴۳]. علاوه بر آنالیز EDX حضور گروه Al-O را با حضور پیک 1400 cm^{-1} در ۷۰۰ در طیف نانوکاتالیست‌های سنتزی تشخیص داد [۴۴]. پیک‌های ایجاد شده در بازه 1400 cm^{-1} - 1520 cm^{-1} مربوط به گونه‌ها کربناتی چسبیده به نانوکاتالیست‌هاست که ناشی از دی اکسید کربن تولید شده به سبب باقیماندن مقداری اتیلن گلیکول بعد از سنتز احتراقی است [۴۵]. همچنین وجود ملکول‌های آب درون لایه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل (OH) رطوبت چسبیده به نانوکاتالیست‌ها را می‌توان با باندهای تشکیل شده در 1640 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} اثبات کرد [۴۶].

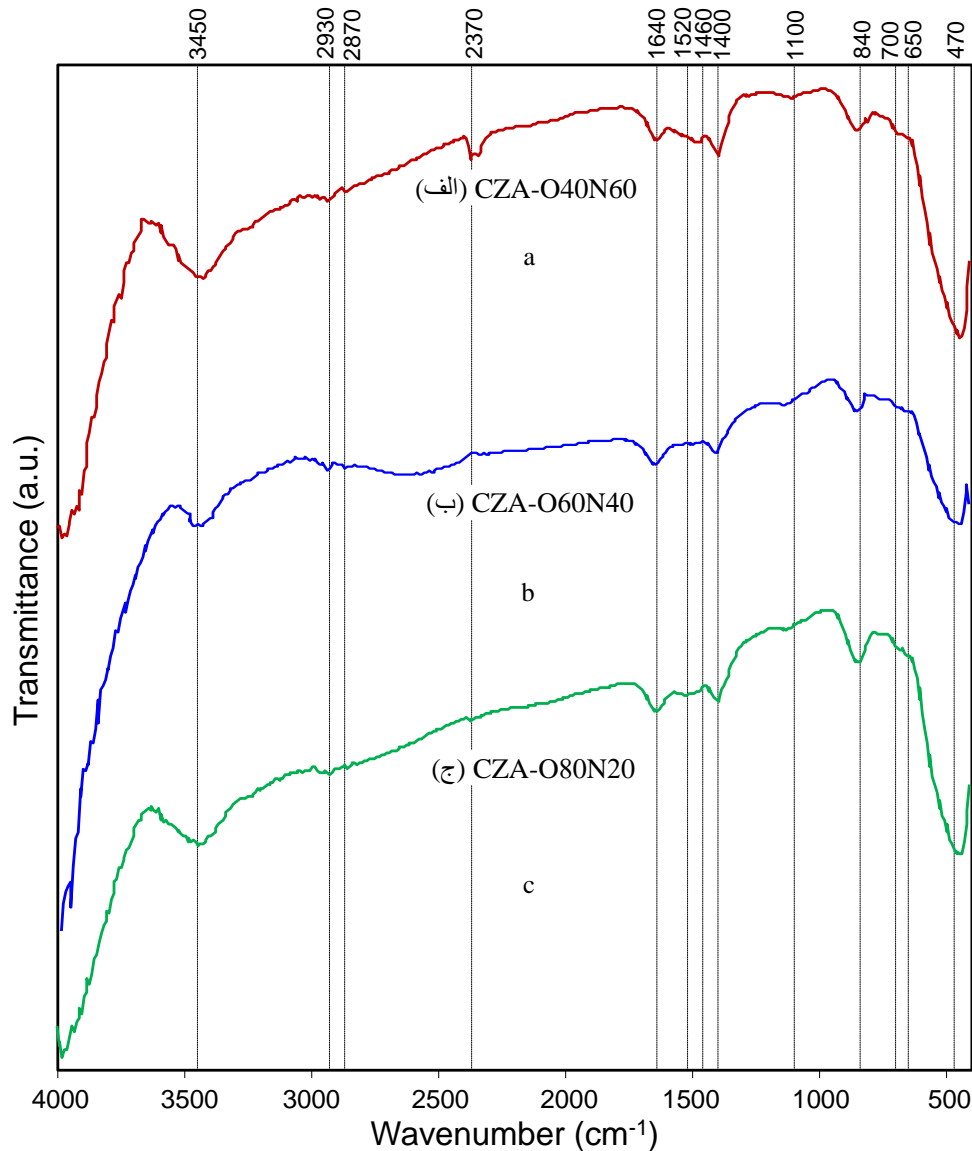


Figure 8- FTIR analysis of CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۸ - آنالیز FTIR نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تولید هیدروژن از متانول مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول

نانوکاتالیست‌های سنتز شده به روش هیبریدی مایکروویو-احتراقی پس از شکل دهی در سامانه آزمایشگاهی رآکتور بستر ثابت که جهت فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب در مرکز تحقیقات رآکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند طراحی و ساخته شده، مورد ارزیابی قرار گرفت. بخشی از نتایج این آزمون مبتنی بر تغییرات درصد تبدیل متانول در بازه دمایی °C ۱۶۰-۳۰۰ در Figure 9- Conversion of methanol to hydrogen on CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: CZA-O40N60, CZA-O60N40 and CZA-O80N20.

شکل ۹ آورده شده است. نتایج حاصل از آزمون های رآکتوری نشان می‌دهد، نانوکاتالیست CZA-O60N40 نسبت به دو نمونه دیگر دارای بیشترین میزان تبدیل متانول است. این موضوع به‌خصوص در دماهای پایین که اثر نانوکاتالیست در کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش موثرتر بوده، مشهودتر است. به‌طور مثال در دمای ۱۸۰ درجه میزان درصد تبدیل نمونه CZA-O60N40 تقریباً سه برابر نمونه CZA-O80N20 و ۴/۳ برابر نمونه CZA-O40N60 است. البته با افزایش دما به دلیل تأمین انرژی فعال‌سازی از گرمای ناشی از کوره اختلاف بین درصدهای تبدیل کاهش می‌یابد. این کاهش اختلاف درصد تبدیل متانول به‌خصوص در نمونه‌های CZA-O60N40 و CZA-O40N60 در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. یکی از دلایلی که می‌توان برای نزدیکی نتایج این نمونه بیان کرد، نزدیکی زبری سطح و همچنین مساحت سطح ویژه این دو نمونه است. با افزایش دما و تحرک بیشتر مولکول‌های مواد واکنش دهنده تلاش آن‌ها برای نفوذ به حفرات و خلل و فرج در بدنه کاتالیست بیشتر می‌شود. لذا با وجود خواص بلورینگی برتر نمونه CZA-O60N40، ولی مورفولوژی بهتر نمونه CZA-O40N60 این امکان را فراهم می‌سازد که با افزایش تحرک مولکول‌ها، میزان تبدیل این نمونه افزایش بیشتری داشته باشد و بتواند خود را به نمونه CZA-O60N40 نزدیک‌تر کند. برتری نمونه CZA-O60N40 با توجه به خواص فیزیکی-شیمیایی مناسب آن قابل پیش‌بینی بود. همان‌طور که در بخش آنالیز XRD اشاره شد، پیک مربوط به صفحه Cu(111) این نانوکاتالیست نسبت به نمونه‌های دیگر کوتاه‌تر بوده که نشان از پراکندگی مناسب‌تر این سایت فعال به‌عنوان سایت اصلی برای پیشبرد فرایند ریفرمینگ متانول است. در نتیجه مشاهده می‌شود که درصد تبدیل متانول این نمونه نیز از نمونه‌های دیگر به‌خصوص در دماهای پایین‌تر بیشتر است. البته مورفولوژی مناسب و مساحت سطح بالاتر نیز می‌توانند از دلایل مهم دیگر در برتری این نمونه در تبدیل متانول به هیدروژن باشد.

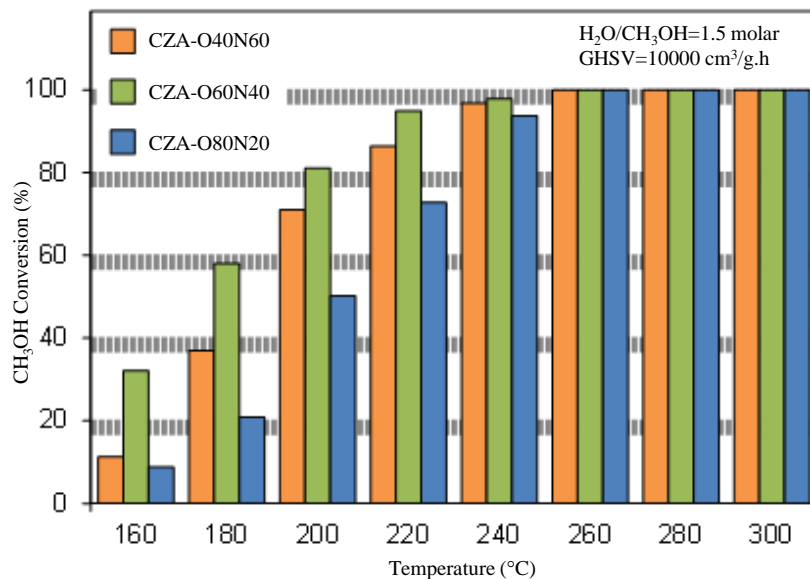


Figure 9- Conversion of methanol to hydrogen on CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: CZA-O40N60, CZA-O60N40 and CZA-O80N20

شکل ۹- تبدیل متانول به هیدروژن روی نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: CZA-O40N60، CZA-O60N40 و CZA-O80N20.

مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع محصولات

در آزمون‌های ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها علاوه بر درصد تبدیل، گزینش‌پذیری محصولات نیز اهمیت فراوانی دارد. این مورد به‌خصوص درباره واکنش‌هایی که محصولات نامطلوب جانبی نیز تولید می‌کنند بیشتر مدنظر است. در Figure 10- Distribution of products on CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۱۰ میزان گزینش‌پذیری محصولات واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب نانوکاتالیست‌های CuO/ZnO/Al₂O₃ سنتز شده به روش مایکروویو- احتراقی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در تمامی کاتالیست‌ها نسبت هیدروژن به دی‌اکسید کربن تقریباً به میزان ۳ به ۲ مطابق آنچه ترمودینامی و سینتیک واکنش بیان داشته، است. اما موضوع مهم در مورد این نمودارها تولید منوکسید کربن است. با افزایش دما میزان تولید منوکسید کربن در تمامی نمونه‌ها افزایش می‌یابد که این به دلیل ماهیت گرماگیر بودن واکنش عکس جابجایی گاز-آب به‌عنوان مهمترین مسیر تولید منوکسید کربن است. همچنین به نظر می‌رسد تولید منوکسید کربن در نمونه CZA-O60N40 در تمامی دماها از نمونه‌های دیگر بیشتر است. مهمترین دلیل این اتفاق کاهش شدت پیک صفحه Zn(100) به‌عنوان صفحه جذب ملکولی آب است که در نهایت منجر به تولید منوکسید کربن می‌شود. ولی در نمونه‌های دیگر که صفحه Zn(002) به‌عنوان سایت فعال جذب همراه با تجزیه آب پراکندگی بیشتری دارد میزان منوکسید کربن کاهش یافته و دی‌اکسید کربن افزایش یافته است. بنابراین اگر از منظر درصد تبدیل و همچنین پایین بودن گزینش‌پذیری منوکسید کربن به بررسی نمونه‌ها پرداخته شود در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد که میزان تبدیل هر سه نمونه به ۱۰۰ درصد رسیده است بهترین نمونه از لحاظ کمترین میزان تولید منوکسید کربن نانوکاتالیست CZA-O40N60 است.

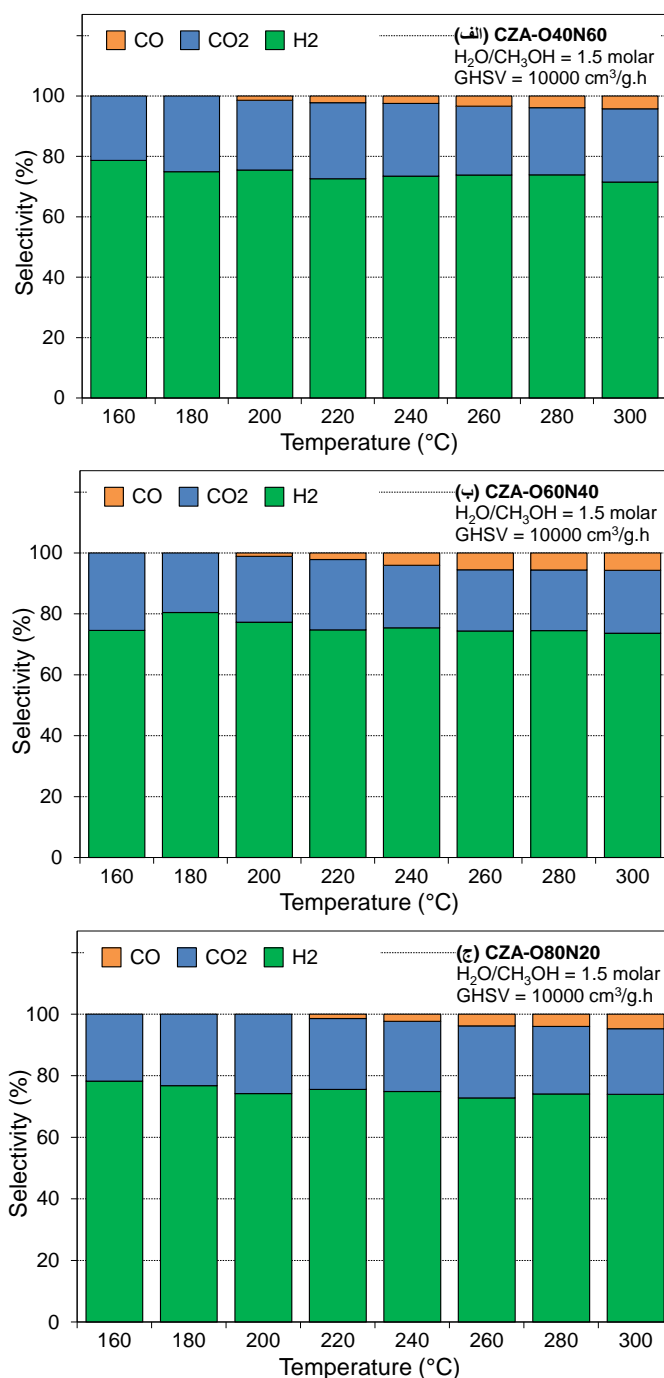


Figure 10- Distribution of products on CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst synthesized by hybrid microwave-combustion method in different concentrations of oxygen: (a) CZA-O40N60, (b) CZA-O60N40 and (c) CZA-O80N20

شکل ۱۰- توزیع محصولات روی نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ سنتزی به روش هیبریدی مایکروویو- احتراقی در غلظت‌های مختلفی از اکسیژن: (الف) CZA-O40N60، (ب) CZA-O60N40 و (ج) CZA-O80N20.

نتیجه‌گیری

به‌منظور بررسی تأثیر تزریق مقادیر مختلف اکسیژن به اتمسفر سنتز هیبریدی مایکروویو- احتراقی سه نمونه با غلظت اکسیژن

۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد تهیه شدند. خواص فیزیکی شیمیایی این نانوکاتالیست‌ها با آنالیزهای XRD، FESEM، FTIR، EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که میزان بلورینگی کریستال‌های اکسید مس به‌عنوان سایت‌های اصلی واکنش تبدیل متانول به هیدروژن در نمونه با ۶۰ درصد اکسیژن در اتمسفر سنتز کمتر از نمونه‌های دیگر بوده است. این امر به علاوه مساحت سطح بیشتر و مورفولوژی نانومتری و ریز ذرات روی سطح موجب شد تا تبدیل متانول این نانوکاتالیست بیشتر از نمونه‌های دیگر شود. البته در بحث مورفولوژی میزان زبری سطح نمونه CZA-O40N60 بیشتر بود که باعث شد در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد مقدار درصد تبدیل آن به نمونه CZA-O60N40 برسد. ولی از منظر گزینش‌پذیری منوکسید کربن به‌عنوان محصول مطلوب پراکندگی زیاد بلورهای نانومتری اکسید روی در این نمونه موجب شد تا میزان منوکسید کربن این نمونه از نمونه‌های دیگر بیشتر باشد. در نهایت به نظر می‌رسد که در صورت بکارگیری این نمونه در دماهای پایین به دلیل تبدیل بالای متانول آن گزینه مناسبی می‌تواند باشد. ولی در دماهای بالاتر این گزینه CZA-O80N20 است که میزان کمتری منوکسید کربن تولید می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌کنند.

منابع

1. Aydinyan, S., Kirakosyan, H., Sargsyan, A., Volobujeva, O. and Kharatyan, S., "Solution combustion synthesis of MnFeCoNiCu and (MnFeCoNiCu)₃O₄ high entropy materials and sintering thereof". *Ceramics International*, Vol. 48, 2022, pp.20294-20305.
2. Alaei, S., Haghighi, M., Rahmanivahid, B., Shokrani, R., and Naghavi, H., "Conventional Vs. Hybrid Methods for Dispersion of Mgo over Magnetic Mg-Fe Mixed Oxides Nanocatalyst in Biofuel Production from Vegetable Oil", *Renewable Energy*, Vol. 154, 2020, pp. 1188-1203.
3. Rahmani Vahid, B. and Haghighi, M., "Urea-Nitrate Combustion Synthesis of Mgo/Mgal2o4 Nanocatalyst Used in Biodiesel Production from Sunflower Oil: Influence of Fuel Ratio on Catalytic Properties and Performance", *Energy Conversion and Management*, Vol. 126, 2016, pp. 362-372.
4. Ahmadi, Faezeh, Mohammad Haghighi, and Hossein Ajamein. "Sonochemically coprecipitation synthesis of CuO/ZnO/ZrO2/Al2O3 nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen production via steam methanol reforming". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 421, 2016, pp.196-208.
5. Baneshi, J., Haghighi, M., Ajamein, H., and Abdollahifar, M., "Homogeneous Precipitation and Urea-Nitrate Combustion Preparation of Nanostructured CuO/CeO2/ZrO2/Al2O3 Oxides Used in Hydrogen Production from Methanol for Fuel Cells", *Particulate Science and Technology*, Vol. 38, 2020, pp. 464-474.
6. Khort, A., Roslyakov, S., and Loginov, P., "Solution Combustion Synthesis of Single-Phase Bimetallic Nanomaterials", *Nano-Structures & Nano-Objects*, Vol. 26, 2021, pp. 100727-100731.
7. Novitskaya, E., Kelly, J.P., Bhaduri, S., and Graeve, O.A., "A Review of Solution Combustion Synthesis: An Analysis of Parameters Controlling Powder Characteristics", *International Materials Reviews*, Vol. 66, 2021, pp. 188-214.
8. Mohammadpour, M., Haghighi, M., and Shokrani, R., "Influence of Heating Approach (Microwave Vs. Muffle Furnace) and Fuel in Auto-Combustion Design of Nanostructured Ca2Mn3O8 as Support for Efficient and Reusable Catalyst Used in Green Fuel Production", *Ceramics International*, Vol. 46, 2020, pp. 12180-12191.
9. Parauha, Y.R., Sahu, V., and Dhoble, S.J., "Prospective of Combustion Method for Preparation of Nanomaterials: A Challenge", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 267, 2021, pp. 115054-115082.

10. Nersisyan, H.H., Lee, J.H., Ding, J.-R., Kim, K.-S., Manukyan, K.V., and Mukasyan, A.S., "Combustion Synthesis of Zero-, One-, Two- and Three-Dimensional Nanostructures: Current Trends and Future Perspectives", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 63, 2017, pp. 79-118.
11. Deganello, F. and Tyagi, A.K., "Solution Combustion Synthesis, Energy and Environment: Best Parameters for Better Materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 64, 2018, pp. 23-61.
12. Shokrani, R., Haghighi, M., Ajamein, H., and Abdollahifar, M., "Hybrid Sonochemic Urea-Nitrate Combustion Preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Fuel Cell Grade Hydrogen Production from Methanol: Effect of Sonication and Fuel/Nitrate Ratio", *Particulate Science and Technology*, Vol. 36, 2018, pp. 217-225.
13. Ajamein, H. and Haghighi, M., "Influence of Ambient Gas on Microwave-Assisted Combustion Synthesis of CuO–ZnO–Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Fuel Cell Grade Hydrogen Production Via Methanol Steam Reforming", *Ceramics International*, Vol. 42, 2016, pp. 17978-17989.
14. Ajamein, H. and Haghighi, M., "On the Microwave Enhanced Combustion Synthesis of CuO-ZnO-Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Methanol Steam Reforming for Fuel Cell Grade Hydrogen Production: Effect of Microwave Irradiation and Fuel Ratio", *Energy Conversion and Management*, Vol. 118, 2016, pp. 231-242.
15. Li, C., Hu, Y., and Yuan, W., "Nanomaterials Synthesized by Gas Combustion Flames: Morphology and Structure", *Particuology*, Vol. 8, 2010, pp. 556-562.
16. Aruna, S.T. and Mukasyan, A.S., "Combustion Synthesis and Nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, 2008, pp. 44-50.
17. Amani, T., Haghighi, M., and Rahmanivahid, B., "Microwave-Assisted Combustion Design of Magnetic Mg–Fe Spinel for Mgo-Based Nanocatalyst Used in Biodiesel Production: Influence of Heating-Approach and Fuel Ratio", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 80, 2019, pp. 43-52.
18. Nayeibzadeh, H., Haghighi, M., Saghatoleslami, N., Alaei, S., and Yousefi, S., "Texture/Phase Evolution During Plasma Treatment of Microwave-Combustion Synthesized Koh/Ca₁₂Al₁₄O₃₃-C Nanocatalyst for Reusability Enhancement in Conversion of Canola Oil to Biodiesel", *Renewable Energy*, Vol. 139, 2019, pp. 28-39.
19. Shareh, F.B., Kazemeini, M., Asadi, M., and Fattahi, M., "Metal Promoted Mordenite Catalyst for Methanol Conversion into Light Olefins", *Petroleum Science and Technology*, Vol. 32, 2014, pp. 1349-1356.
20. Monai, M., Montini, T., Melchionna, M., Duchoň, T., Kúš, P., Chen, C., Tsud, N., Nasi, L., Prince, K.C., Veltruská, K., Matolín, V., Khader, M.M., Gorte, R.J., and Fornasiero, P., "The Effect of Sulfur Dioxide on the Activity of Hierarchical Pd-Based Catalysts in Methane Combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, 2017, pp. 72-83.
21. Lv, D., Zhang, D., Pu, X., Kong, D., Lu, Z., Shao, X., Ma, H., and Dou, J., "One-Pot Combustion Synthesis of BiVO₄/BiOCl Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties", *Separation and Purification Technology*, Vol. 174, 2017, pp. 97-103.
22. Sreekanth Chakradhar, R.P., Nagabhushana, B.M., Chandrappa, G.T., Ramesh, K.P., and Rao, J.L., "Solution Combustion Derived Nanocrystalline Macroporous Wollastonite Ceramics", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 95, 2006, pp. 169-175.
23. Kiran, V.S. and Sumathi, S., "Comparison of Catalytic Activity of Bismuth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Combustion and Co-Precipitation Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 421, 2017, pp. 113-119.
24. Chen, F., Xie, S., Huang, X., and Qiu, X., "Ionothermal Synthesis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles as Efficient Heterogeneous Fenton-Like Catalysts for Degradation of Organic Pollutants with H₂O₂", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 322, 2017, pp. 152-162.
25. B, S.P., Parthasarathi, B., S, S.K., and S.T, A., "Microstructure and Electrical Properties of Plasma Sprayed Gd_{0.15}Ce_{0.85}O₂ Coatings from Solution Combustion Synthesized Flowable Powders", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, 2017, pp. 271-279.
26. Shokrani, R., Haghighi, M., Jodeiri, N., Ajamein, H., and Abdollahifar, M., "Fuel Cell Grade Hydrogen Production Via Methanol Steam Reforming over CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanocatalyst with Various Oxide Ratios Synthesized Via Urea-Nitrates Combustion Method", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 13141-13155.

27. Baneshi, J., Haghghi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., and Ajamein, H., "Urea-Nitrate Combustion Synthesis of ZrO₂ and CeO₂ Doped CuO/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Steam Reforming of Biomethanol for Hydrogen Production", *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 14177-14184.
28. Liu, G., Li, J., and Chen, K., "Combustion Synthesis of Refractory and Hard Materials: A Review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, 2013, pp. 90-102.
29. Srinatha, N., Dinesh Kumar, V., Nair, K.G.M., and Angadi, B., "The Effect of Fuel and Fuel-Oxidizer Combinations on ZnO Nanoparticles Synthesized by Solution Combustion Technique", *Advanced Powder Technology*, Vol. 26, 2015, pp. 1355-1363.
30. Tarragó, D.P., Malfatti, C.d.F., and de Sousa, V.C., "Influence of Fuel on Morphology of Lsm Powders Obtained by Solution Combustion Synthesis", *Powder Technology*, Vol. 269, 2015, pp. 481-487.
31. Sherikar, B.N., Sahoo, B., and Umarji, A.M., "Effect of Fuel and Fuel to Oxidizer Ratio in Solution Combustion Synthesis of Nanoceramic Powders: MgO, CaO and ZnO", *Solid State Sciences*, Vol. 109, 2020, pp. 106426-106433.
32. Garmroudi Nezhad, E., Kermani, F., Mollaei, Z., Mashreghi, M., Vahdati Khakhi, J., and Mollazadeh, S., "Interference of Oxygen During the Solution Combustion Synthesis Process of ZnO Particles: Experimental and Data Modeling Approaches", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 107, 2022, pp. 224-238.
33. Amarilla, J.M., Rojas, R.M., and Rojo, J.M., "Understanding the Sucrose-Assisted Combustion Method: Effects of the Atmosphere and Fuel Amount on the Synthesis and Electrochemical Performances of Lini0.5mn1.5o4 Spinel", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2011, pp. 5951-5959.
34. González-Cortés, S.L. and Imbert, F.E., "Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (Scs)", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 452, 2013, pp. 117-131.
35. Toniolo, J., 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", *Journal of materials science*, Vol. 42, 2007, pp. 4785-4791.
36. Mahzoon, S., Haghghi, M., Nowee, M., and Zeinalzadeh, H., "Sonoprecipitation Design of Novel Efficient All-Solid Z-Scheme Cu(OH)₂/Cu₂O/C₃N₄ Nanophotocatalyst Applied in Water Splitting for H₂ Production: Synergetic Effect of Cu-Based Cocatalyst (Cu(OH)₂) and Electron Mediator (Cu)", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 219, 2021, pp. 110772.
37. Abbasi, E., Haghghi, M., Shokrani, R., and Shabani, M., "Copper Plasmon-Induced Cu-Doped ZnO-CuO Double-Nanoheterojunction: In-Situ Combustion Synthesis and Photo-Decontamination of Textile Effluents", *Materials Research Bulletin*, Vol. 129, 2020, pp. 110880-110894.
38. Greeley, J. and Mavrikakis, M., "Methanol Decomposition on Cu(111): A Dft Study", *Journal of Catalysis*, Vol. 208, 2002, pp. 291-300.
39. Krajčí, M., Tsai, A.P., and Hafner, J., "Understanding the Selectivity of Methanol Steam Reforming on the (1 1 1) Surfaces of Nizn, Pdzn and Ptzn: Insights from Dft", *Journal of Catalysis*, Vol. 330, 2015, pp. 6-18.
40. Patel, S. and Pant, K.K., "Experimental Study and Mechanistic Kinetic Modeling for Selective Production of Hydrogen Via Catalytic Steam Reforming of Methanol", *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, 2007, pp. 5425-5435.
41. Li, X. and Lim, K.H., "Dft Study of Steam Reforming of Formaldehyde on Cu, Pdzn, and Ir", *ChemCatChem*, Vol. 4, 2012, pp. 1311-1320.
42. Ajamein, H., Haghghi, M., Minaei, S., and Alaei, S., "Texture/Phase Evolution During Microwave Fabrication of Nanocrystalline Multicomponent (Cu/Zn/Al)O Metal Oxides with Varying Diethylene Glycol Content Applied in Hydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, 2018, pp. 22838-22851.
43. Zarrabi, M., Haghghi, M., and Alizadeh, R., "Sonoprecipitation Dispersion of ZnO Nanoparticles over Graphene Oxide Used in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution: Influence of Irradiation Time and Power", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 48, 2018, pp. 370-382.
44. Allahyari, S., Haghghi, M., and Ebadi, A., "Direct Synthesis of Dme over Nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃/Hzsm-5 Catalyst Washcoated on High Pressure Microreactor: Effect of Catalyst Loading and Process Condition on Reactor Performance", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 262, 2015, pp. 1175-1186.

45. Naghavi, H., Haghghi, M., Shokrani, R., and Mohammadpour, M., "Microwave Combustion Vs. Conventional Fabrication of High Active and Reusable Magnesium Ferrite Nanostructure for Transformation of Sunflower Oil to Green Fuel", *Industrial Crops and Products*, Vol. 156, 2020, pp. 112813-112824.
46. Sajjadi, S.M. and Haghghi, M., "Combustion Vs. Hybrid Sol-Gel-Plasma Surface Design of Coke-Resistant Co-Promoted Ni-Spinel Nanocatalyst Used in Combined Reforming of $CH_4/CO_2/O_2$ for Hydrogen Production", *Chemical Engineering Journal*, 362, 2019, pp. 767-782.

English Abstract

Hybrid Microwave-Combustion Synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanocatalyst Using Various Oxygen Contents for Hydrogen Production from Methanol

Hossein Ajamein¹, Mohammad Haghghi^{2*}

1. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, P.O.Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz.

2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, P.O.Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz.

*Corresponding author

(Received: 2022/04/07, Received in revised form: 2022/05/17, Accepted: 2022/05/23)

The hybrid microwave-combustion synthesis method is a facile and rapid pathway for fabrication of nanocatalysts. In this study, the effect of combustion atmosphere on physicochemical and catalytical properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalysts as the catalysts of the steam methanol reforming process was investigated. For this aim, three types of nanocatalysts under different oxygen concentration atmosphere were prepared. The characteristic properties of synthesized nanocatalysts were studied by XRD, FESEM, EDX, BET, and FTIR analyses. It was understood that the crystallinity of copper species is lower than the other samples which led to higher dispersion of copper sites as the main core for steam methanol reforming reaction. Moreover, higher surface area and better surface morphology of CZA-O60N40 resulted in higher methanol conversion. Nevertheless, its higher dispersion of Zn(100) crystallite facet led to more CO production as the undesired product.

Keywords: CuO-ZnO-Al₂O₃ Nanocatalyst, Microwave Assisted Combustion, Oxygen Content, Methanol, Hydrogen.