



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال نوزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۴

- ۱ **مروری بر مدیریت هوشمند انرژی در صنایع نفت و گاز با نانوجندسازها مواد تغییر فاز دهنده**
عزیز باباپور، میلاد مقدم، محمد شفقتی، علی شکوری، میلاد محمد نیا و زینب قربانی
- ۱۸ **بهینه‌سازی برجذب رنگ آنیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید/نقطه‌های کوانتومی کربنی با روش سطح پاسخ**
فهیمة جامی، زهرا یآوری و حمیده سراوانی
- ۳۲ **تهیه و شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان کاتالیست برای واکنش‌های آلدول نامتقارن**
الما هاشم‌زاده، فریبا تدین و مرگان الهیاری
- ۴۸ **تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید**
مهناز سیاه‌سپهان، ساجده محمدی عارف، حمید نقش‌آرا و رسول آزمایش‌کنرود
- ۶۰ **بررسی آزمایشگاهی اثر افزایش دی‌متیل کربنات بر کارایی بنزین موتور درون‌سوز**
علی‌اکبر میران بیگی، نادر غلامی و محمدمهدی اسکندری
- ۶۹ **استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد طبیعی به روش سل-ژل**
عرفان آقاساهی اردستانی، سیدجمال شیخ‌ذکریائی، مستانه حاجی‌پور شیرازی فرد و بهنام میرشکاری



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال نوزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۴

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

براساس نامه‌ی شماره‌ی ۳/۱۹۶۲۱۹ مورخ ۹۱/۱۰/۹ ارسالی از
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، نشریه‌ی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"
از بهار سال ۹۰، دارای درجه‌ی علمی - پژوهشی است.

مدیر مسؤول: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

مسؤول دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه‌آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی
حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور،
دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال،
دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب‌گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال نوزدهم، شماره ۱، پیاپی ۷۳، بهار ۱۴۰۴

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

SID.ir

ISC.gov.ir

Magiran.com

Google scholar

Linkedin

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر حمیدرضا آقازرگ	استاد شیمی معدنی پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر سعید تقوایی	استاد شیمی آلی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر محمدرضا جعفری نصر	استاد مهندسی شیمی پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر مرتضی خسروی	استاد شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر رضا زادمرد	دانشیار شیمی آلی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر محمودرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر ناصر سید متین	استاد شیمی دانشگاه کنتاکی
دکتر علیرضا محبوب	استاد شیمی معدنی دانشگاه تربیت مدرس
دکتر حسین مهدوی	استاد شیمی آلی دانشگاه تهران

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر عبدالرضا ابری	استاد شیمی آلی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دکتر سید حمید احمدی	دانشیار شیمی تجزیه پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر آرش اسفرم	استادیار شیمی تجزیه دانشگاه علوم پزشکی یاسوج
دکتر غلامرضا اسلامپور	استاد شیمی فیزیک دانشگاه خوارزمی
دکتر علی اسلامی منش	استادیار مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس
دکتر یونس اییکچی	استاد شیمی آلی دانشگاه گیسن آلمان
دکتر اکبر ایرانداخت	استادیار مهندسی شیمی پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر زهره بهرامی	استادیار شیمی معدنی دانشگاه سمنان
دکتر کامبیز تحویلدار	دانشیار شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر فریبا تدین	دانشیار شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر مصطفی حسنی سعدی	دانشیار شیمی تجزیه پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر حنا حیدری صوفیانی	استادیار شیمی معدنی دانشگاه الزهراء
دکتر زهره خیاط	استادیار شیمی آلی دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول
دکتر بهروز راعی	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر
دکتر علیمراد رشیدی	استاد مهندسی شیمی پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر مرتضی رضاپور	استادیار شیمی تجزیه پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر سعید سلطانعلی	دانشیار مهندسی شیمی پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر شبنم ششمانی	دانشیار شیمی معدنی دانشگاه آزاد اسلامی یادگار امام
دکتر ماندانا صابر تهرانی	استادیار شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر صدیقه صادق حسنی	استادیار شیمی تجزیه پژوهشگاه صنعت نفت
دکتر علی اکبر طرلانی	دانشیار شیمی معدنی شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر بابک عاقل	دانشیار مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی کرمانشاه
دکتر سپیده کتابی	دانشیار شیمی فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق
دکتر بنفشه گرجی	استادیار شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب
دکتر سروین محمدی اقدام	دانشیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور تهران
دکتر آرش مرادزادگان	دانشیار شیمی آلی دانشگاه شهید چمران اهواز
دکتر حسین مهدوی	استاد شیمی آلی دانشگاه تهران
دکتر مجتبی هادی بیداخویدی	دانشیار شیمی تجزیه دانشگاه قم

۱ **مروری بر مدیریت هوشمند انرژی در صنایع نفت و گاز با نانوچندسازه مواد تغییرفازدهنده**
عزیز باباپور، میلاد مقدم، محمد شفقتی، علی شکوری، میلاد محمد نیا و زینب قربانی

**بهینه‌سازی بر جذب رنگ آنیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید/نقطه‌های کوانتومی کربنی با -
روش سطح پاسخ**
۱۸
فهیمة جامی، زهرا یآوری و حمیده سراوانی

تهیه و شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان کاتالیست برای واکنش‌های آلدول نامتقارن
۳۲
الما هاشم‌زاده، فریبا تدین و مژگان الهیاری

**تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیوم دی‌اکسید / روی
اکسید**
۴۸
مهناز سیاه‌سپه‌لان، ساجده محمدی عارف، حمید نقش‌آرا و رسول آزمایش‌کندرود

۶۰ بررسی آزمایشگاهی اثر افزایش دی‌متیل‌کربنات بر کارایی بنزین موتور درون‌سوز
علی‌اکبر میران بیگی، نادر غلامی و محمد مهدی اسکندری

**استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد طبیعی به روش
سل-ژل**
۶۹
عرفان آقاشاهی اردستانی، سیدجمال شیخ ذکریائی، مستانه حاجی‌پور شیرازی فرد و بهنام میرشکاری

بررسی شده است. روش‌های مکانیکی بر روش‌های متفاوت فراصوت متمرکز شده‌اند. این روش‌ها به خوبی کار می‌کنند، زیرا طول الیاف و درهم‌تنیدگی را کاهش می‌دهند، همچنین، مقادیر زیادی کربن آریخت تولید می‌کنند و مزایای نانو تقویت‌کنندگی را افزایش می‌دهند [۱۸ و ۱۹].

تقویت‌کننده‌ها می‌توانند به‌طور هم‌زمان استحکام، مدول و چقرمگی رزین‌های تمیز را بهبود بخشند و درعین‌حال کمترین تأثیر را بر سایر ویژگی‌مانند T_g^2 و فرایندپذیری داشته باشند. بکر^۳ و همکارانش این موضوع را برای گستره وسیعی از سامانه‌های رزین اپوکسی با کارایی بالا نشان دادند که پیشرفت‌های زیادی در چقرمگی (تا ۲۰۰ درصد) و مدول (تا ۲۰ درصد) به‌دست آمد. همچنین، قابلیت نانورس‌ها را برای سفت‌کردن مواد چندسازه‌ای FPR از راه سازوکار تقویت‌کننده تکمیلی نشان می‌دهد. جدای از مدل و استحکام، کرنش خمشی به شکست نیز برای یک سامانه رزین اپوکسی اصلاح‌شده با خاک‌رس ۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد. بهبودهای کمتری برای ضریب انبساط گرمایی (CTE^4) و بازده زغال به‌دست می‌آید درحالی‌که T_g تنها اندکی به خطر افتاده است، ولی هنوز در حدود ۱۷۰ درجه سلسیوس است. این بهبودها در ویژگی دلگرم‌کننده است. زیرا صنایع نفت و گاز به‌طور فزاینده‌ای به دنبال مواد چندسازه‌ای به‌عنوان راه‌حل‌هایی برای مشکل‌های خوردگی هستند [۲۰ و ۲۱].

نانوذره‌های منیزیم هیدروکسید کارکرد بهتری نسبت به ریزذره متناظر برای نرخ آزادسازی گرما چندسازه اتیلن وینیل استات (EVA^5) و انتشار کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید دارند، درحالی‌که زمان اشتعال برای میکروچندسازه کوتاه‌تر است، نانوچندسازه نیز در هر دو مورد دمای تخریب و سطح انتشار دود نیز بهبود می‌یابد. تا ۳۲ درصد بهبود در سرعت انتشار گرما در پلی‌پروپیلن، تنها با ۲ درصد حجمی افزودنی،

است. به‌طوری‌که محاسبه‌ها و تجربه‌ها نشان می‌دهند، انرژی ذخیره‌شده با ویژگی گرمای نهان (تغییر فاز مواد) ۴ تا ۱۵ برابر بیشتر از انرژی ذخیره‌شده به‌دلیل گرمای محسوس به‌دست‌آمده از تغییرهای قابل‌توجه دما در جرم ثابت است. این نکته و ویژگی‌های دیگر کاربرد مواد تغییرفازدهنده را در معماری امروز و ساختمان‌سازی سبک، افزایش می‌دهد. در طول ۴۰ سال گذشته مواد تغییرفازدهنده‌ای مانند هیدرات‌های نمک، موم‌های پارافین، اسیدهای چرب، ترکیب‌های آلی و غیرآلی شناخته شده‌اند [۱۱ تا ۱۴].

استفاده از نانوچندسازه‌ها در صنایع نفت و گاز

سیلیکات‌های لایه‌ای بسیار (PLS^1) از لایه‌های انباشته سیلیکات هشت‌وجهی با ضخامت ۱ نانومتر تشکیل شده‌اند. این گروه از نانوچندسازه‌ها به‌دلیل دسترسی آسان و ویژگی شیمیایی درونی شناخته‌شده آن‌ها به‌طور گسترده و ویژه‌ای مطالعه شده‌اند. استفاده از سیلیکات‌های لایه‌ای بسیار برای بهبود ویژگی مکانیکی مانند مدول، چقرمگی، استحکام و مقاومت در برابر گرما و درعین‌حال کاهش نفوذپذیری گاز و اشتعال‌پذیری آن‌ها در طیف گسترده‌ای از بسترهای بسیار ترموپلاستیک و ترموست در سطوح افزودنی نشان‌داده‌شده است. اصل اساسی تشکیل نانوچندسازه شامل انتقال بسیار به سیلیکات لایه‌ای و جداکردن یا متورم‌کردن لایه‌های سیلیکات و افزایش فاصله بین لایه‌ها است. اگر فاصله بین لایه‌ها به‌گونه‌ای افزایش یابد که لایه‌ها به‌طور کامل و تصادفی در بستر بسیار پراکنده شوند، گفته می‌شود که سیلیکات لایه‌برداری شده است [۱۴ تا ۱۷].

استفاده از نانولوله‌های کربنی یا نانوالیاف، به‌دلیل ویژگی مکانیکی بسیار عالی خود، بسیار امیدوارکننده هستند. پراکندگی در بسترهای بسیار به‌دلیل درهم‌تنیدگی بالای الیاف آن‌ها و نیروهای بین مولکولی مانند واندروالس و نسبت بالای ابعاد الیاف، سخت شده است. پراکندگی نانوالیاف کربن در بسترهای بسیار به‌طور گسترده‌ای با روش‌های مکانیکی یا شیمیایی

1. Polymer layered silicates (PLS)

2. The Glass-transition temperature (TG)

3. Becker

4. Coefficient of thermal expansion

5. Ethylene vinyl acetate

مروری بر مدیریت هوشمند انرژی در صنایع نفت و گاز با نانوجندسازه مواد تغییر فاز دهنده

عزیز باباپور^{۱*}، میلاد مقدم^۲، محمد شفقتی^۳، علی شکوری^۲، میلاد محمد نیا^۲ و زینب قربانی^۲

۱. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.
۳. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۳ بازنگری: اسفند ۱۴۰۳ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1198816>

چکیده

امروزه باتوجه به افزایش نیاز به انرژی و محدودیت سوخت‌های فسیلی به‌عنوان منابع رو به اتمام و آلاینده محیط‌زیست، نیاز به منابع انرژی تجدیدپذیر بیشتر از پیش احساس می‌شود. یک‌سوم کل انرژی مصرف‌شده در جامعه را بخش صنعت تشکیل می‌دهد که بخش چشمگیری از آن در نهایت به‌دلیل ناکارآمدی تبدیل به گرمای تلف‌شده می‌شود. یکی از انرژی‌هایی که کاربردی روبه افزایشی دارد، انرژی گرمایی است. برای ذخیره‌سازی انرژی گرمایی می‌توان از روش‌های متفاوتی مانند مواد تغییر فاز دهنده استفاده کرد که حین تغییر فاز، انرژی گرمایی را ذخیره و به‌هنگام نیاز آزاد کند. برای افزایش کارایی از نانوجندسازه مواد تغییر فاز دهنده که اثرهای گوناگونی مانند افزایش ظرفیت گرمایی، افزایش ضریب انتقال گرما، پایداری گرمایی و شیمیایی دارند، می‌توان در صنایع متفاوت مانند صنایع نفت و گاز استفاده کرد. در این پژوهش، به بررسی انواع ذخیره‌سازی انرژی گرمایی با تکیه بر نانوجندسازه مواد تغییر فاز دهنده در صنایع نفت و گاز پرداخته شده است. در این راستا، مقایسه بین دو نوع نانوذره در فرایند ذوب مواد تغییر فاز دهنده در شرایط متفاوت و بررسی بازده گرمایی آن‌ها صورت پذیرفته است.

واژه‌های کلیدی: نفت، گاز، مواد تغییر فاز دهنده، نانوجندسازه‌ها.

مقدمه

که می‌توانند در ذخیره انرژی گرمایی هم مؤثر باشند. یکی از مهم‌ترین مزایای مواد تغییر فاز دهنده در دما و حجم ثابت، تراکم ذخیره‌سازی گرمایی بالای آن‌ها است. جذب گرما به‌وسیله این مواد را حالت ذوب و فرایند گرمادهی این مواد به محیط را انجماد یا جامدسازی می‌گویند. در نتیجه این مبادله گرمایی،

امروزه به‌دلیل افزایش مصرف انرژی و کاهش منابع انرژی تجدیدناپذیر، استفاده از روش‌های جدید برای بالابردن بازدهی و جلوگیری از اتلاف انرژی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مواد تغییر فاز دهنده بازدهی بالایی در سامانه‌های گرمایی دارند

کافی انرژی در دسترس باشد؛ ولی سامانه قادر به استفاده از آن با نرخ موردنیاز نباشد. باتوجه به مشکل رسانندگی گرمایی کم PCM چندین طرح و سامانه برای افزایش انتقال گرما هم به صورت عددی و هم به صورت تجربی ارائه شده است. مطالعه‌های افزایش انتقال گرما PCMها را می‌توان به صورت قراردادن PCM در یک فلز، افزودن ذره‌های فلزی با رسانندگی گرمایی بالاتر از مواد تغییرفازدهنده، ماکرو و میکرو پوشینه‌دارسازی PCM، استفاده از ماده چندسازه -گرافیت PCM و استفاده از لوله‌های پره‌دار، گروه‌بندی کرد [۷ و ۹].

در سال‌های اخیر، به مواد چندسازه‌ای بسیار با الیاف فیبری تقویت شده (FPR^۳)، به علت مقاومت خوب در برابر خوردگی و ویژگی انعطاف‌پذیری زیاد در طراحی، توجه ویژه‌ای شده است. متأسفانه چندسازه‌ها محدودیت‌هایی مانند: ویژگی تأثیر، قیمت، اشتعال‌پذیری دارند. به همین دلیل گروه جدیدی از نانочندسازه‌ها مطرح شده‌اند. نانочندسازه به طور گسترده به عنوان شامل یک نانوماده افزودنی در یک بستر است. نسبت بالای این نانوافزودنی‌ها در نانочندسازه‌ها موجب افزایش قابل توجه ویژگی مکانیکی و گرمایی بسیار بسترها می‌شود و کمترین تأثیر را بر هزینه و فرایندپذیری دارند. متداول‌ترین نوع نانочندسازه‌هایی که امروزه مطالعه می‌شوند، برپایه رس‌های سیلیکات لایه‌ای بسیاری طبیعی هستند که از ادغام یک بسیار در خاک رس ایجاد می‌شوند. از دیگر مواد افزودنی که در حال حاضر به طور فعال مطالعه می‌شوند، نانوالیاف‌هایی مانند نانوالیاف کربن و نانولوله‌ها هستند [۱۰ تا ۱۲].

ذخیره‌سازی/انرژی با مواد تغییرفازدهنده

مواد تغییرفازدهنده موادی هستند که در دمای ویژه‌ای ذوب و یا منجمد می‌شوند. این مواد قابلیت ذخیره‌سازی مقدار زیادی انرژی به دلیل تغییرفاز خود را دارند. گرمایی که در این مواد به دلیل تغییر فاز (گرمای نهان) ذخیره می‌شود به مراتب بالاتر از گرمای ذخیره‌شده به دلیل تغییر دما (گرمای محسوس)

نخستین تغییر از جامد به مایع و یا برعکس است. ذخیره‌سازی انرژی به دو صورت استفاده از گرمای محسوس و گرمای نهان انجام می‌گیرد. ذخیره‌سازی انرژی به روش گرمای محسوس با تغییرهای دما و در روش گرمای نهان با تغییر فاز انجام می‌شود [۱ و ۲]. مطالعه بر روی مواد تغییرفازدهنده در سال ۱۹۴۹ توسط تلکس و ریموند^۱ [۳] انجام شده بود که تا دهه ۷۰ به آن توجه زیادی نشد. در سال ۱۹۷۱ مطالعه‌ای بر روی طراحی سامانه حفاظت گرمایی برای آزمایشگاه و خودرو فضایی (ماه‌پیما)، توسط هیل، هوور و اونیل^۲ انجام شد [۴]. در سال‌های پایانی دهه ۷۰ مطالعاتی بر روی چگونگی استفاده از ذخیره‌سازی گرمایی بر پایه مواد تغییرفازدهنده در مقیاس کوچک برای سفینه‌های فضایی و پس از آن در مقیاس بزرگ برای ساختمان‌ها و سامانه‌های انرژی خورشیدی برای مقابله با بحران انرژی در جهان انجام شد [۵ و ۶]. مطالعه‌های زیادی در مورد ویژگی‌ها و کارکردهای آن‌ها انجام شده است. به طور عمده باتوجه به چگالی ذخیره انرژی بالا در طول تغییر فاز در داخل گستره دمایی کوچک، برای مثال، ۸۰ برابر گرمای بیشتر برای افزایش دمای یخ صفر درجه سلسیوس به ۱ درجه سلسیوس نسبت به همان مقدار آب صفر درجه، موردنیاز است. PCM^۳ها چگالی ذخیره انرژی بالایی در طول تغییر فاز در گستره دمایی کوچک دارند. برای مثال، گرمای هم‌جوشی موردنیاز برای ذوب یخ بسیار بیشتر از گرمای محسوسی است که برای افزایش دمای آب به دست آمده، لازم است. یخ برای ذوب شدن به J/g ۳۳۳/۵۵ انرژی نیاز دارد، در حالی که آب برای افزایش یک درجه بیشتر به J/g ۴/۱۸ انرژی نیاز دارد [۷ و ۸]. معیار اصلی برای انتخاب PCM برای یک برنامه ویژه، دمای تغییر فاز آن است. گرچه عامل‌های دیگر نیز باید بررسی شود. این عامل‌ها شامل گرمای نهان، چرخه پایداری و رسانندگی گرمایی است.

از سوی دیگر در سامانه‌های ذخیره‌سازی گرمایی مقدار رسانندگی پایین یک نقطه ضعف است. زیرا ممکن است مقدار

1. Telkes and Raymond
2. Hale, Hoover and O'Neil

3. Phase change materials (PCM)
4. Fibrous polymer reinforced (FPR)

یافت شد. این نتیجه بهبود یکپارچگی مکانیکی لایه محافظ است که به عنوان یک لایه عایق گرمایی و مانعی برای تخریب فرآورده‌ها به فاز گاز عمل می‌کند. یکی دیگر از ویژگی‌های تقویت‌کننده نانو، افزایش قابل توجه ویژگی سدکنندگی است. در صنعت نفت و گاز، مخازن تحت فشار به وفور در انواع فشارها از بسیار کم تا بسیار زیاد استفاده می‌شود. مخازن فشارقوی، برای مثال، در استوانه‌های ذخیره گاز نیتروژن مایع (پایین دست) و مخازن انباشته (بالادست) که در آن فشارهای عملیاتی در ناحیه ۳۰۰۰ psi معمولی است، استفاده می‌شود. استفاده از مواد چندسازه‌ی FPR بر روی فلزها برای مخازن تحت فشار به دلیل کاهش وزن و همچنین، مقاومت در برابر خوردگی و کارکرد خستگی انجام می‌شود. با این حال، نقطه ضعف اصلی، ویژگی ضربه‌پذیری ضعیف این مواد است که می‌تواند به طور قابل توجهی کمتر از فلزها باشد. به کارگیری روش‌های نانوچندسازه در این منطقه به دلیل مزیت دوگانه بهبود هم‌زمان چقرمگی و ویژگی سدکنندگی، قابلیت قابل توجهی دارد. سطح پایین افزودنی نیز از این جهت سودمند است که کمترین تأثیر را بر شرایط پردازش خواهد داشت. این یک نکته مهم برای ساخت مخازن تحت فشار است، زیرا آن‌ها به طور عمده از راه یک فرایند سیم‌پیچی رشته‌ای ساخته می‌شوند که فرایندی است که الزامات سختی از نظر گران‌روی و واکنش‌پذیری دارد. همان‌طور که به عصر هیدروژن می‌رویم، پیش‌بینی می‌شود که نیازهای سد حتی بیشتر شود و نانوچندسازه‌ها به خوبی می‌توانند نقش مهمی در برآورده کردن این نیاز ایفا کنند [۲۲ و ۲۳].

نمونه‌ای از نانوچندسازه مواد تغییر فاز دهنده در تجهیزات صنعت نفت و گاز

تای^۱ و همکارانش نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش بر روی لوله در مخزن پر شده با PCM را برای کاربرد ذخیره‌سازی سرد ارائه دادند. آن‌ها مخازن مجهز به سامانه‌های یک، دو و چهار لوله را مقایسه کردند. ظرفیت ذخیره انرژی

نمونه‌ای از نانوچندسازه مواد تغییر فاز دهنده در تجهیزات صنعت نفت و گاز

تای^۱ و همکارانش نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش بر روی لوله در مخزن پر شده با PCM را برای کاربرد ذخیره‌سازی سرد ارائه دادند. آن‌ها مخازن مجهز به سامانه‌های یک، دو و چهار لوله را مقایسه کردند. ظرفیت ذخیره انرژی

آن‌ها آزمایش دو PCM متفاوت پالمیتیک اسید و پارافین RT60 را انجام دادند که با دمای انتقال مشابه مشخص می‌شدند. این سامانه ذخیره‌سازی بخشی از سامانه تولید هم‌زمان میکرو بود که در فضای اداری اعمال می‌شد. سه سامانه TES^۳ از نظر مدت‌زمان مراحل ذخیره‌سازی و تخلیه و از نظر نرخ انتقال گرما مناسب با یکدیگر مقایسه شدند. نویسندگان به این نتیجه رسیدند که بهترین سامانه در نظر گرفته‌شده در پژوهش شرح‌داده‌شده در مقاله، سامانه‌ای بود که از پالمیتیک اسید استفاده می‌کرد. این سامانه کارکرد بهتری در هنگام تخلیه، قابلیت ذخیره‌سازی بیشتر و هزینه کمتر برای سامانه گرمایش نشان داد. نویسندگان مشکل‌های قابل‌توجهی را در مورد این نوع طراحی مبدل گرمایی نشان ندادند [۳۰].

تأثیر پره‌های لوله‌ها و نانوذره‌های HTF در فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده

اثرهای جرم‌های متفاوت نانوذره‌های GQD^۴ و SWCNTs^۵ بر فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضریب انتقال گرما رسانندگی را افزایش داده است، ولی در کسرهای جرمی بالاتر، ذوب مواد تغییرفازدهنده به‌طور چشمگیر تغییر نکرده است، زیرا افزایش کسر جرمی نانوذره‌ها، چگالی HTF^۶ را افزایش و نیروی شناوری را کاهش می‌دهد. بنابراین، رسانندگی طبیعی کاهش خواهد یافت. افزون‌براین، نقاط چپ و راست HTF ذوب کمتری را نشان می‌دهند. به این دلیل که وجود پره‌های جانبی از همرفت طبیعی ناشی از ذوب مواد تغییرفازدهنده در نقاط پایین‌تر انتقال گرما جلوگیری می‌کند، درحالی‌که بیشترین مقدار ذوب در نیمکره بالایی انتقال گرما و بین دو باله رخ داده که به دلیل انتقال گرما از مرکز HTF است [۳۳ و ۳۴].

طبیعی در مرحله ذخیره‌سازی نقش مهمی ایفا می‌کند، ولی در مرحله تخلیه مشخص شد که مهم‌ترین آن رسانندگی است. آن‌ها همچنین، دریافتند که دمای ورودی سیال انتقال گرما تأثیر بیشتری بر کارکرد سامانه نسبت به نرخ جریان انتقال گرما دارد و به این نتیجه رسیدند که رفتار گرمایی کلی PCM در مخزن آزمایش شده مشابه هندسه‌های ذخیره گرمایی منتشر شده دیگری است. با این حال، نویسندگان تأکید می‌کنند که نتیجه‌های انتقال گرما برای این هندسه خاص برای طراحی‌های آینده مبدل‌های گرمایی مبتنی بر PCM و برای ایجاد قوانین طراحی برای این نوع مبدل‌های گرمایی ارزشمند است [۲۷]. گوو^۱ و همکارانش نتیجه‌های آزمایش‌ها را برای کانتینر ذخیره انرژی گرمایی با تماس مستقیم ارائه می‌کنند. طبق این پژوهش‌ها این نوع راه حل کارکرد ذخیره‌سازی و تخلیه خوبی را به جز مسدود شدن توسط مواد تغییرفازدهنده رسوب شده در مرحله اولیه فرایند ذخیره‌سازی نشان می‌دهد. آن‌ها راه حلی را در قالب تشکیل کانال‌های سریع با بخاری‌های برقی پیشنهاد می‌کنند و به مسئله مسدود شدن می‌پردازند و به این نتیجه رسیدند که روش مناسبی برای حل مشکل ذکر شده برای سامانه ذخیره‌سازی انرژی گرمایی سیار تماس مستقیم، به‌ویژه با نرخ انتشار کم گرما است [۲۸]. کابارا و همکارانش سامانه ذخیره انرژی گرمایی مبتنی بر مواد تغییرفازدهنده را با PCM محصور شده در استوانه‌ها بررسی کردند. آن‌ها سامانه را از نظر ظرفیت ذخیره‌سازی و نرخ انتقال گرما به PCM تجزیه و تحلیل کردند. نویسندگان تأکید کردند که دمای ورودی مهم‌ترین عامل در این آزمایش بود. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که همه مواد داخل لوله‌ها ذوب نمی‌شوند و برای آزمایش‌های بیشتر باید در انتقال گرما به PCM از سیال انتقال گرما بهبودهایی صورت گیرد [۲۹]. پریئو^۲ و همکارانش نتیجه‌ها را برای سامانه ذخیره‌سازی انرژی گرمایی مبتنی بر مبدل‌های گرمایی صفحه‌ای PCM در مقایسه با مخزن آب ارائه کردند.

1. Guvo

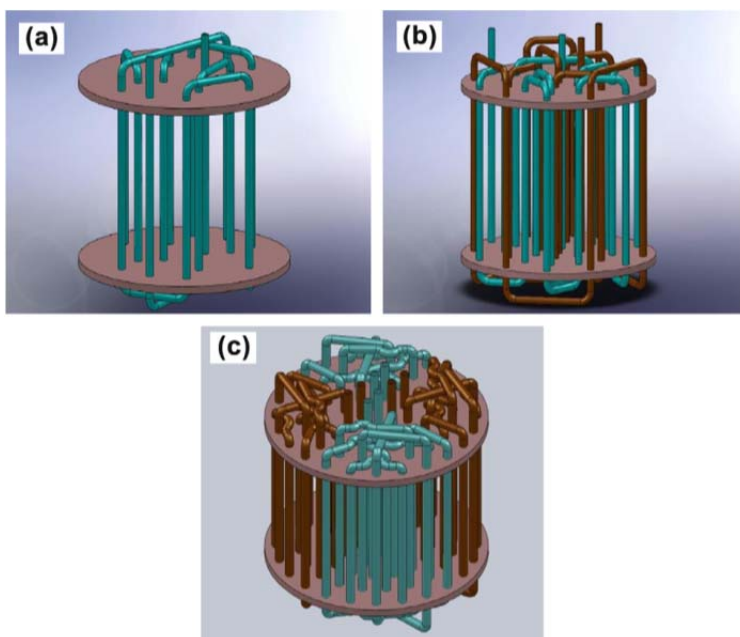
2. Prieto

3. Thermal energy storage (TES)

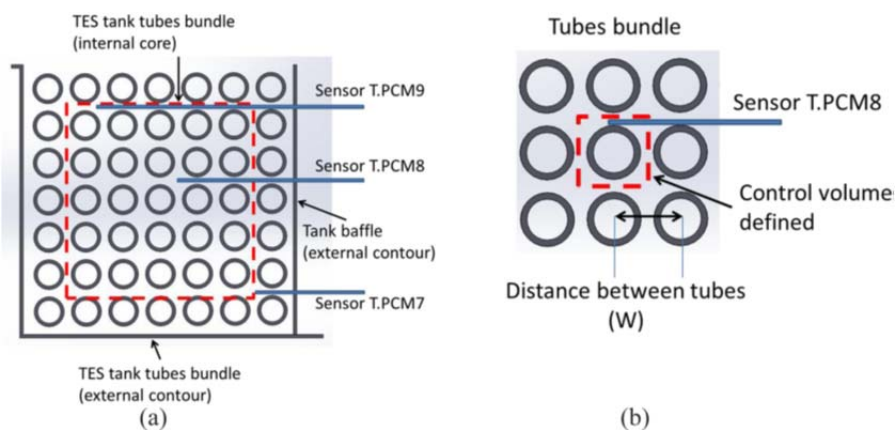
4. Graphene quantum dot (GQD)

5. Single wall carbon nanotubes (SWCNTs)

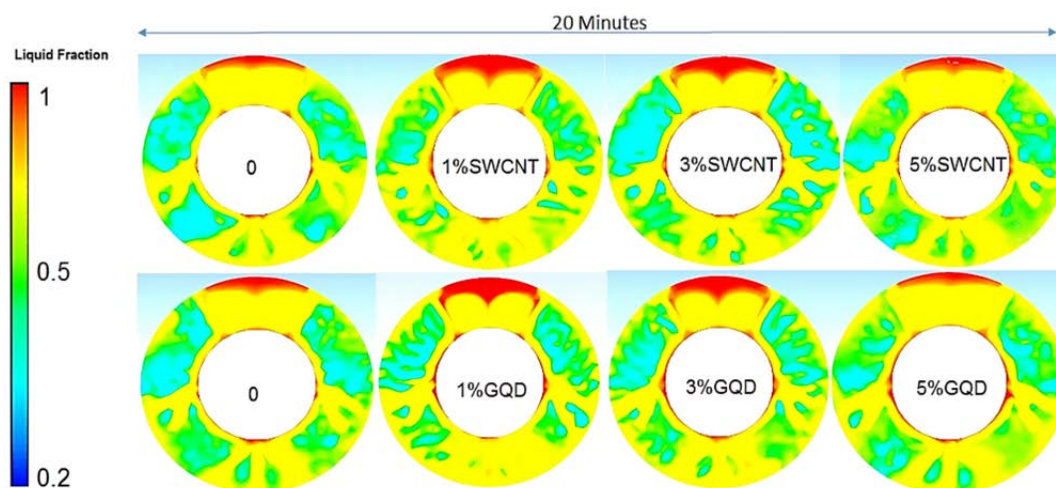
6. Heat transfer fluid (HTF)



شکل ۱ یک مخزن‌های استوانه‌ای پر شده با PCM با یک لوله (a)، دو لوله (b) و چهار لوله (c) پیچیده شده در آنها [۲۴] (دارای مجوز از ناشر مربوط)



شکل ۲ کانتور خارجی و هسته داخلی گروه لوله‌ها، شامل موقعیت حسگر دما (a) و حجم کنترل تعریف شده برای محاسبه رسانندگی مؤثر PCM (ب) [۲۵] (دارای مجوز از ناشر مربوط)

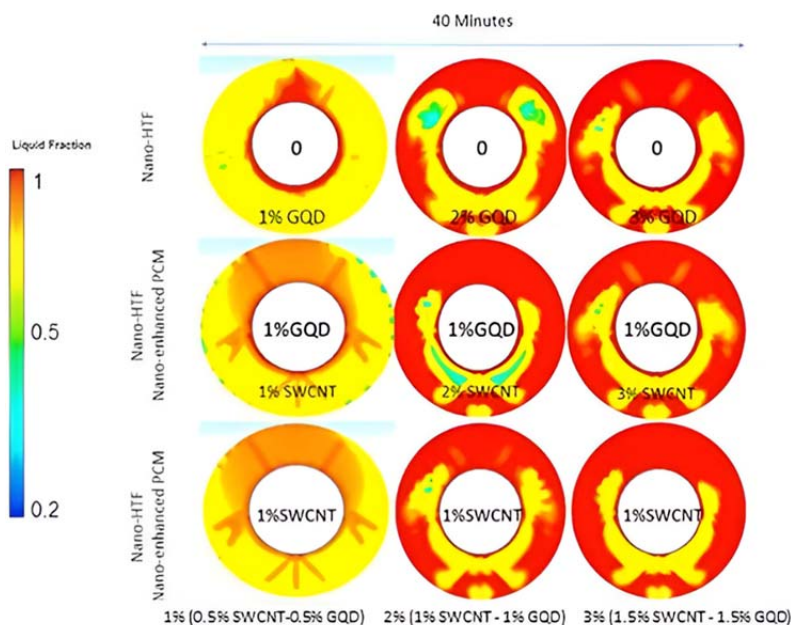


شکل ۳ اثرهای مقادیرهای متفاوت نانوذره‌های GQD و SWCNTs بر فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده [۳۳] (دارای مجوز از ناشر مربوط)

تسریع می‌کند؛ زیرا سطوح انتقال گرما افزایش یافته است، ولی باگذشت زمان بیشتر از فرایند و پدیدارشدن یک حالت مخلوط در مواد تغییرفازدهنده، این ترکیب از صعود گرداب‌های گرمایی به دلیل رسانندگی طبیعی جلوگیری می‌کند. به‌طوری‌که روند ذوب مواد تغییرفازدهنده کند شده است. همچنین، لازم به ذکر است که با این ساختار، زمان ذوب مواد تغییرفازدهنده در مقایسه با حالت عادی ۲۰ دقیقه کاهش می‌یابد. بهترین حالت برای ذوب مواد تغییرفازدهنده استفاده از ۱/۵ درصد GQD و ۱/۵ درصد SWCNT (در مجموع ۳ درصد) بود. زیرا افزون بر افزایش رسانندگی گرمایی کل مواد تغییرفازدهنده، به دلیل چگالی کمتر GQD نسبت به SWCNT، مقدار چگالی موردنظر کاهش و نیروی شناوری و رسانندگی طبیعی افزایش می‌یابد که موجب کوتاه‌شدن زمان ذوب می‌شود [۳۳ تا ۳۶].

تأثیر پره‌های لوله‌ها و نانوذره‌ها در فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده

مقایسه بین دو نوع نانوذره در فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده در شرایط متفاوت در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوذره‌ها در مواد تغییرفازدهنده، نقطه ذوب مواد تغییرفازدهنده افزایش می‌یابد. زیرا درصدهای بالاتر نانوذره‌ها در مواد تغییرفازدهنده، رسانندگی گرمایی کل مواد تغییرفازدهنده را افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب تسریع فرایند ذوب مواد تغییرفازدهنده در ابتدای فرایند ذوب می‌شود که به‌طور کلی به رسانندگی گرمایی وابسته است. درحالی‌که افزایش نانوذره‌ها موجب افزایش چگالی و گراپان گرانش و کاهش نیروی شناوری و رسانندگی طبیعی می‌شود. ساختار پره به‌طور کلی ذوب مواد تغییرفازدهنده را



شکل ۴ افزایش درصد نانوذره‌ها در مواد تغییر فاز دهنده و افزایش رسانندگی گرمایی کل [۳۳]
(دارای مجوز از ناشر مربوط)

کوره‌ها

تنها در اروپا، این قابلیت بازیافت گرما بیش از ۳۰۰ تراوات ساعت در سال تخمین زده شده است [۳۷] که به معنای کاهش ۲۵۰ میلیون تنی انتشار CO₂ در سال است. با وجود بهبودی که بازیابی گرمای اتلاف برای صنایع فراهم می‌کند، این موضوع به دلیل مشکل‌های فنی و مالی محدود شده است. اجرای تجهیزات جدید به‌طور معمول نیازمند سرمایه‌گذاری بالا و همچنین، فرایند بازسازی عمیق هستند. کارخانه‌های تولیدی طولانی‌مدت و فرصت‌های کمی را برای ارتقای بهره‌وری انرژی در فرایند اصلی ارائه می‌دهند. این محدودیت ممکن است با استفاده از راهبردهای مقاوم‌سازی برپایه نوسازی تجهیزات موجود برطرف شود. اقدامات مقاوم‌سازی به‌طور عمده باهدف بهینه‌سازی هزینه یک کارخانه موجود، سازگاری اجزای کارخانه برای فرآورده‌های جدید، دستیابی به فرایندهای کارآمدتر و پایدارتر و کاهش مصرف انرژی و منابع است. با این حال، این جایگزین‌ها همیشه امکان‌پذیر نیستند، زیرا ممکن است

یک‌سوم کل انرژی مصرف‌شده در جامعه را بخش صنعت تشکیل می‌دهد که بخش چشمگیری از آن در نهایت به دلیل ناکارآمدی تبدیل به گرمای تلف‌شده می‌شود. متوسط بازده گرمایی برای کوره‌های صنعتی نصب‌شده به‌طور تقریبی ۶۰ درصد است که فرصتی قابل توجه برای بهبود و کاهش عوامل اصلی تلفات گرمایی در کوره‌های صنعتی، یعنی نشت گازهای خروجی، عایق ضعیف و کارکرد ناکارآمد عامل‌های احتراق است. به‌کارگیری بهترین فناوری موجود در صنعت می‌تواند شامل کاهش ۲۵ درصدی در شدت انرژی باشد. در این زمینه، کارخانه‌های تولید صنعتی برای یکپارچه‌سازی فناوری‌های بازیابی گرمای اتلاف بسیار مناسب هستند. کوره‌هایی که با احتراق سوخت‌های هیدروکربنی، یعنی گاز طبیعی، گرم می‌شوند تلفات گرمایی مهمی را در گازهای دودکش نشان می‌دهند (با مقدار متوسط ۴۰ درصد)، اگرچه کارکرد ضعیف ممکن است تلفات گرمایی را تا ۷۰ درصد افزایش دهد [۳۵].

محدودیت‌های طول عمر، هزینه و فضا در کارخانه وجود داشته باشد. بنابراین، منافع و هزینه‌ها باید به‌طور کامل ارزیابی شده تا سودآورترین و کارآمدترین جایگزین شناسایی شود. گستره دمای کاری^۱ EII به سطوح بسیار بالایی دست می‌یابد [۳۸]. متداول‌ترین جریان‌های گرمای اتلاف‌شده ممکن است شامل گاز خروجی، گاز شعله‌ور، بخار و هوای گرم، مایع‌ها (مانند روغن داغ و آب سردخانه) و جامدها (برای مثال، زباله و فراورده‌ها) باشد. نمونه‌هایی از منابع گرمایی معمولی که در آن‌ها امکان یافتن این جریان‌ها وجود دارد، کوره‌های ذوب و گرمایش، بویلرها، زباله‌سوزها، عملیات گرمایی و توزیع بخار هستند. همه این‌ها نشان‌دهنده امکان بازیابی مقادیر چشمگیری از گرما است که در غیر این صورت تلف یا به‌سادگی به محیط منتقل می‌شود. باتوجه به موردهای یادشده، ذخیره انرژی گرمایی (TES) می‌تواند به‌عنوان یک عنصر جدید یکپارچه یا مقاوم‌سازی برای بازیابی گرمای اتلاف در EII استفاده شود.

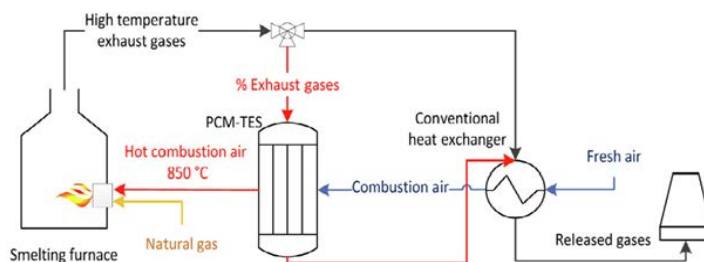
TES به‌عنوان یک رویکرد ضروری برای بهبود بهره‌وری انرژی سامانه‌های متفاوت ثابت شده است، و در نتیجه هم مصرف سوخت اولیه و هم اثرهای زیست‌محیطی را می‌توان کاهش دهد. فناوری‌های اصلی برای TES شامل گرمای محسوس، گرمای نهان و سامانه‌های ترموشیمیایی است. سامانه‌های گرمای نهان بر پایه مواد تغییرفازدهنده هستند که به‌دلیل ویژگی آزادسازی یا جذب انرژی در حین تغییر حالت فیزیکی، به‌طور معمول از جامد به مایع و برعکس هستند. ماده تغییرفازدهنده با جذب انرژی گرمایی به مایع تبدیل می‌شود، درحالی‌که انرژی گرمایی ذخیره شده در مرحله انجماد آزاد می‌شود. در مقایسه با سایر فناوری‌ها، PCM با چگالی ذخیره انرژی بالاتر، ذخیره انرژی گرمایی در دمای ثابت، افزایش انعطاف‌پذیری سامانه و نمایش قابلیت اطمینان طولانی مدت قابل قبول متمایز می‌شود.

در حال حاضر، کار با PCM به‌عنوان یک سامانه ذخیره‌سازی و بازیابی گرمایی در دماهای بالا امیدوارکننده و

چالش برانگیز است. با ارزیابی نمودارهای گرمایی، زمان‌های ذخیره‌سازی/تخلیه، بخشی از PCM جامد/ذوب‌شده و دمای جریان گاز (هوای احتراق و گازهای خروجی) کارکرد گرمایی ذخیره‌سازی گرمایی نهان را برای ادغام صنعتی ارزیابی می‌شود. تجزیه و تحلیل این عامل‌ها در انتخاب مواد و اندازه تجهیزات برای ادغام بیشتر آن در مقیاس صنعتی بسیار مهم است. مدل‌سازی عددی سه‌بعدی ارائه‌شده در این مطالعه می‌تواند به‌عنوان نخستین مرحله اجرای فناوری برای ارزیابی امکان‌سنجی PCM برای بازیابی گرما در سطوح بسیار بالا در EII عمل کند. بنابراین، عامل‌های اصلی برای کارکرد و طراحی سامانه PCM در خروجی‌های مدل توسعه‌یافته تعریف می‌شوند. یک مطالعه موردی در صنعت سرامیک باهدف بازیابی گرمای تلف‌شده در سطوح دمایی بسیار بالا (بیش از ۱۱۰۰ درجه سلسیوس) از گازهای خروجی کوره به‌تفصیل ارائه شده است [۳۵]. پیکربندی سامانه شامل یک پوسته خارجی حاوی لوله‌های هم‌مرکز دوتایی به‌طول ۲ متر و قطر ۶۰۰ میلی‌متر بود که با ۴۷۰۰ کیلوگرم PCM پر شده بود. در نتیجه، بازیابی گرمای تلف‌شده در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۸۶۵ درجه سلسیوس، با استفاده از یک PCM با نقطه ذوب در حدود ۸۸۵ درجه سلسیوس و با در نظر گرفتن طرح پیشنهادی PCM-TES امکان‌پذیر بود. افزایش دما امکان پیش‌گرم کردن هوای احتراق ورودی به کوره را فراهم می‌کرد و به‌طور اندوخته مصرف گاز طبیعی را کاهش و بازده کلی سامانه را افزایش می‌داد. افزون‌براین، زمان ذخیره‌سازی و تخلیه PCM-TES به‌طور تقریبی ۲۵ ساعت (۱۶ ساعت برای ذخیره‌سازی و ۹ ساعت برای تخلیه) تنظیم‌شده بود که به‌طور چشمگیری تحت‌تأثیر رسانندگی گرمایی کم PCM بود. با تجزیه و تحلیل نمودارهای دما، مشخص شد که گرمایش هوای احتراق یک فرایند تدریجی در طول لوله، ولی نه یکنواخت و نه خطی، بود. تکامل انتقال فاز با جزئیات در هر دو فاز ذخیره‌سازی و تخلیه ارائه‌شده در این نوع سامانه، بیشتر سهم گرمایی ناشی از گرمای نهان به دلیل ادغام PCM بود که ظرفیت گرمایی سامانه را به

1. Energy intensive industry (EII)

PCM فرصتی را برای انطباق طرح‌ها بسته به نیازهای خاص کارخانه فراهم می‌کند و در نتیجه قابلیت تکرار آن را نه تنها در فرایندهای متفاوت، بلکه در بخش‌های متفاوت EII دیگر نیز افزایش می‌دهد. کار آینده باید شامل یک تقریب دقیق‌تر برای همرفت طبیعی، به‌ویژه باتوجه به اهمیت آن در طول ذوب، باشد تا مدل عددی را بهبود بخشد. افزون‌براین، اجرای یک نمونه اولیه صنعتی نتیجه‌های شبیه‌سازی را تأیید می‌کند و کد شبیه‌سازی محاسباتی توسعه‌یافته را اصلاح می‌کند. ارزیابی چرخه‌های ذخیره‌سازی/تخلیه کامل، اجازه بررسی رفتار PCM-TES را در سطح صنعتی برای درک بهتر جریان‌های داخلی و تشخیص نقاط بحرانی از دیدگاه‌های طراحی و ترمومکانیکی، می‌دهد [۳۵]. شکل ۵ ادغام PCM-TES برای بازیابی گرما در یک کوره صنعتی را نشان می‌دهد.



شکل ۵ ادغام PCM-TES برای بازیابی گرما در یک کوره صنعتی [۳۶۳۹] (دارای مجوز از ناشر مربوط)

PCM استفاده می‌کرد. این نتیجه مزایای یکپارچه‌سازی هیبریدی را نشان می‌دهد. ماژول‌های ماریچی PCM، اتلاف گرما را افزایش و وزن ماژول باتری را تا ۷۰ درصد کاهش دادند و درعین‌حال بازده خنک‌کننده را بهبود بخشیدند. از مزایای این کار می‌توان بهبود چشمگیر بازده استفاده از گرما با سامانه‌های PCM هیبریدی، کاهش خطر گرمای بیش‌ازحد، کاهش وزن واحدهای ذخیره انرژی و بهبود قابلیت کاربرد عملی را نام برد. همچنین، می‌توان به معایبی چون پیچیدگی بالاتر در طراحی سامانه، نیاز به یکپارچه‌سازی دقیق سازوکارهای خنک‌کننده،

مقدار چشمگیری افزایش می‌داد. این اثر به‌روشنی در چند ساعت اول تخلیه مشاهده شد، به‌ویژه در بخش اول لوله، جایی که ۵۰ تا ۸۰ درصد افزایش دما به‌دست آمد. به‌طورکلی، بخش لوله بین ۲ تا ۳ متر بالاترین گرادیان (بیشینه حدود ۲۰۰ درجه سلسیوس) را در طول کل فاز تخلیه تحمل می‌کرد. افزون بر این، در ابتدای ذخیره‌سازی و تخلیه باید توجه ویژه‌ای می‌شد، زیرا تغییرهای دما شدید و ممکن بود موجب ایجاد تنش گرمایی در طول لوله شود. برپایه کارهایی که در بالا توضیح داده شد، PCM-TES نه تنها به جستجوی راهبردهایی برای بازیابی گرمای هدررفته کمک می‌کند، بلکه مسیری را برای اطمینان از طراحی موفق برای ادغام در EII آغاز می‌کند. رفتار گرمایی پیش‌بینی‌شده سامانه، مبنایی برای طراحی PCM-TES، کارکرد عملیاتی و انتخاب مواد برای بازیابی گرما در گستره دمای بالا فراهم می‌کند. افزون‌براین، انعطاف‌پذیری سامانه‌های

جی^۱ و همکارانش [۴۰] در مطالعه به‌روزی که داشتند به بررسی روش‌های پوشینه‌دارسازی PCM و تأثیر آن‌ها بر بازده ذخیره‌سازی انرژی گرمایی پرداختند. در این پژوهش، سامانه‌های هیبریدی بررسی شد. آن‌ها PCM را با خنک‌کننده هوای اجباری ترکیب کردند تا انتقال گرما را به بیشینه برسانند. سامانه‌های هیبریدی با استفاده از PCM و فوم مس، ۷۷ تا ۱۰۰ درصد از ظرفیت گرمای نهان استفاده می‌کردند. سامانه غیرفعال به‌تنهایی تنها از ۱۳ درصد ظرفیت ذخیره‌سازی گرما

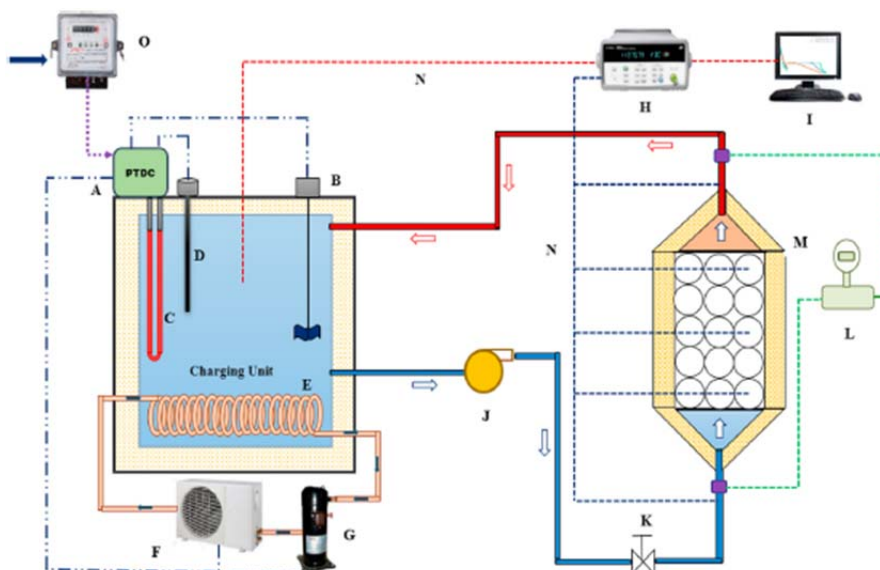
هزینه اولیه بالاتر به دلیل فناوری پوشینه‌داری و ترکیب مواد، اشاره کرد [۴۰].

امیری و همکارانش [۴۱] شبیه‌سازی‌هایی با استفاده از نرم‌افزار کامسول انجام دادند که کارایی نانوالیاف پلی‌اتیلن گلیکول-پلی‌آمید ۶ را به‌عنوان ماده تغییرفازدهنده (PCM) در خطوط لوله نفت برای بهبود مدیریت گرمایی و ذخیره انرژی ارزیابی کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن ۸ درصد وزنی نانوذره‌ها منجر به افزایش ۲۲/۵ درصدی در رسانندگی گرمایی شد. نوسان‌های دما کاهش یافت و پایداری گرما را بهبود یافت. حضور پلی‌آمید ۶ گران‌روی را افزایش داد و بر بازده انتقال گرما تأثیر منفی گذارد. پلی‌اتیلن گلیکول موجب جذب گرما بالایی بیشتر شد و ظرفیت ذخیره انرژی را بهینه کرد. به‌عنوان مزایا می‌توان به بهبود و تنظیم گرمایش و بهره‌وری انرژی اشاره کرد. همچنین، کاهش چشمگیر اتلاف گرما که منجر به پایداری عملیاتی بهتر شد و قابلیت ذخیره‌سازی انرژی به‌ویژه در کاربردهای با دمای بالا، افزایش یافت. درنهایت این کار موجب افزایش گران‌روی در غلظت‌های بالاتر پلی‌آمید شد و بر دینامیک سیال تأثیر منفی گذاشت.

امیری و همکارانش [۴۲] در ادامه برای بهبود پژوهش پیشین تلاش کردند تا نشان دهند نانوچندسازه‌های مواد تغییرفازدهنده چگونه می‌توانند ذخیره‌سازی انرژی در مخازن ذخیره‌سازی نفت را بهینه کنند. بنابراین، بررسی برای غلظت‌های ۲ تا ۸ درصد نانوذره‌ها، ارزیابی و تأثیر آن‌ها بر کارکرد گرما آزمایش شد. نتیجه‌ها نشان داد که نرخ ذوب با ۸

درصد نانوذره‌ها در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر افزایش یافت. دمای داخلی مخزن پایدارتر شد که منجر به کاهش نوسان‌های گرمایی شد. بازده جذب گرما و بهینه‌سازی صرفه‌جویی در انرژی در سامانه‌های ذخیره‌سازی بهبود یافت. بازده گرمایی بالاتر، تضمین پایداری انرژی طولانی‌مدت را قابل‌دستیابی می‌کند، ولی می‌تواند خطرهای احتمالی نشت، به‌ویژه با ترکیب‌های PCM ویژه وجود داشته باشد.

ساتیش‌کومار^۱ و همکارانش [۴۳] در پژوهشی که با نرم‌افزار فلوئنت انجام دادند، کارکرد یک مخزن ذخیره انرژی با ظرفیت کم و پر از پوشینه‌های کروی حاوی مواد تغییرفازدهنده پیشرفته نانو (شکل ۶) را تحلیل کردند. نانو PCM با پراکندگی نانوپلاکت‌های گرافن در آب یون‌زوده ایجاد شد. این پژوهش بر روی اثرهای دمای ورودی سیال انتقال‌دهنده گرما و نرخ جریان حجمی بر بازده ذخیره‌سازی و تخلیه متمرکز بود. آن‌ها یافتند که زمان ذخیره‌سازی در ۸- درجه سلسیوس، ۱۸/۲۶ درصد و در ۶- درجه سلسیوس، ۲۲/۸۱ درصد نسبت به آب یون‌زوده کاهش می‌یابد. انرژی گرمایی نهان ذخیره‌شده به‌طور تقریبی ۵/۵ برابر بیشتر از ذخیره گرمایی محسوس در دمای ۴- درجه سلسیوس، بود. بازیابی انرژی تجمعی ۲۶۳۷ کیلوژول، به‌طورتقریبی ۸۵/۸۹ درصد از کل انرژی ذخیره‌شده (۳۰۷۰ کیلوژول) بود. درنهایت این سامانه به‌طورمؤثر دمای نگهداری واکسن را بین ۳ تا ۵ درجه سلسیوس، به‌مدت ۲/۴۶ ساعت نگهداشت.



شکل ۶ مخزن ذخیره‌سازی با پوشینه‌های کروی بسیار [۴۳] (دارای مجوز از ناشر مربوط)

بررسی بیشتر دارند. مطالعه‌های آینده باید بر توسعه مواد PCM هیبریدی با کارایی بالا متمرکز شوند که مشکل از اجزای آلی و معدن برای بهینه‌سازی رسانندگی گرمایی، پایداری و طول عمر مفید است. افزون‌براین، به دلیل مقیاس بزرگ صنایع نفت و گاز این بررسی‌ها باید هرچه بیشتر در عرصه میدانی حاضر شوند. نقطه عطف استفاده از مواد تغییرفازدهنده ترکیب آن با نانوذره‌ها است. مانند چندسازه‌های مبتنی بر گرافن که برای افزایش بیشتر بازده انتقال گرما و درعین حال به کمینه‌رساندن تخریب مواد و خطرهای نشست، است. همچنین، به دلیل اهمیت مدیریت انرژی در جهان اهمیت استفاده از مواد تغییرفازدهنده در صنایع دیگر نیز باید بررسی شود. یافته‌های کلیدی مطالعه‌های اخیر در مورد سامانه‌های مبتنی بر PCM در جدول یک خلاصه شده است.

در مطالعه‌ای که توسط ساندربال^۲ و همکارانش [۴۴] انجام شد، کارکرد یک مبدل گرمایی پوسته و لوله نیم‌دایره‌ای را با نانو PCM با گرمایش دو طرفه تحلیل کردند. نانوذره‌های آلومینیم اکسید (Al_2O_3) در غلظت‌های ۲، ۴ و ۶ درصد در موم پارافین پراکنده شدند تا تأثیر آن‌ها بر زمان ذوب و بازده ذخیره‌سازی انرژی ارزیابی شود. آن‌ها دریافتند که نانوذره‌های ۲ درصد، زمان ذوب را تا ۲۱ درصد کاهش می‌دهد، در حالی که افزایش به ۴ و ۶ درصد منجر به کاهش بیشتر به ترتیب ۳/۵۱ و ۲/۸ درصد می‌شود. مبدل نیم‌دایره‌ای ۸/۵۳ درصد، انرژی بیشتری نسبت به راه اندازی دایره‌ای ذخیره می‌کند و به ۲۹۴۲/۷۶ کیلوژول می‌رسد. زمان ذوب در مقایسه با مبدل لوله تریپلکس ۲۴/۲۷ درصد کاهش یافت. افزایش عدد استفان زمان ذوب را تا ۴۶ درصد برای PCM و ۴۷ درصد برای نانو PCM کاهش داد. درنهایت، نانو PCM با گرمایش دو طرفه، بازده گرمایی را با کارکرد بهینه در غلظت ۲ درصد نانوذره‌ها افزایش داد. در حالی که پژوهش‌های اخیر، اثربخشی مواد تغییرفازدهنده در مدیریت گرمایی، کارایی انرژی و ظرفیت ذخیره‌سازی را نشان داده است، هنوز چندین زمینه وجود دارد که نیاز به

جدول ۱ یافته‌های کلیدی مطالعه‌های اخیر در مورد سامانه‌های مبتنی بر PCM

کاربرد	نویسنده	کارکرد	مزایا	معایب	مرجع
خطوط لوله نفت با نانوالیاف PCM	امیری و همکارانش	افزایش ۲۲٫۵ درصدی رسانندگی گرمایی با ۸ درصد نانو ذره‌ها، کاهش نوسان‌های دما و افزایش گران‌روی با پلی آمید	بهبود مدیریت گرما، بهره‌وری انرژی و کاهش تلفات	افزایش گران‌روی و هزینه بالاتر به دلیل نانو ذره‌ها	[۴۱]
مخازن ذخیره روغن با PCM	امیری و همکارانش	نرخ ذوب بالاتر برای استفاده از ۸ درصد نانو ذره‌ها نسبت به ۲ درصد، ۲۲٫۵ درصد افزایش در رسانندگی گرمایی با ۸ درصد و دمای پایدارتر	افزایش ذخیره انرژی، پایداری گرمایی بهتر و بهبود بهره‌وری	خطرهای نشست و محدودیت رسانندگی گرمایی	[۴۲]
پوشینه‌داری سازی PCM و سامانه‌های هیبریدی	جی و همکارانش	سامانه‌های هیبریدی از ۷۷ تا ۱۰۰ درصد ظرفیت گرمایی PCM استفاده و سامانه‌های غیرفعال تنها از ۱۳ درصد استفاده می‌کنند. کاهش وزن ۷۰ درصدی	استفاده بیشتر از گرما، کاهش خطرهای گرمای بیش از حد و طراحی سبک تر	ادغام پیچیده و هزینه‌های اولیه بالاتر	[۴۰]
ذخیره سازی انرژی گرمایی خنک مبتنی بر نانو PCM	سائیش کومار و همکارانش	۲۲٫۸۱ درصد کاهش زمان ذخیره سازی، بازده بازیافت انرژی برابر با ۸۵٫۸۹ درصد و ۴۸ درصد افت فشار کمتر	بهبود بهره‌وری انرژی، کاهش قدرت پمپ‌زنی و افزایش خنک کننده	نیاز به پراکندگی دقیق	[۴۳]
نانو PCM در مبدل گرمایی پوسته و لوله	ساندریال و همکارانش	زمان‌های ذوب PCM و نانو PCM به ترتیب ۲۳٫۸۳ و ۲۴٫۲۷ درصد کاهش یافتند. نرخ ذخیره انرژی ۸٫۵۳ درصد بیشتر از راهاندازی دایره‌ای بود.	بازده گرمایی بهبود یافته، ذوب سریع تر و تلفات انرژی کمتر	گران‌روی بالاتر در غلظت‌های ۴ تا ۶ درصد نانو ذره‌ها	[۴۴]

نتیجه گیری

فاز، انرژی را جذب کرده و در چرخه بعدی با تغییر فاز معکوس انرژی را آزاد می‌کند. هنگامی که مواد تغییر فاز دهنده به دمای تغییر فاز خود می‌رسند نقطه ذوب، بدون این که دمای آن‌ها افزایش یابد میزان زیادی گرما جذب می‌کنند و هنگامی که دمای محیط در اطراف ماده تغییر فاز دهنده کاهش یابد با از دست دادن گرمای نهان ذخیره شده، منجمد می‌شوند. پدیده ذخیره گرمای نهان با مواد تغییر فاز دهنده، چگالی ذخیره سازی

بیشتر مواد خالص در برخی دماها و فشارها بین مایع، جامد یا گاز تغییر فاز می‌دهند. ماده تغییر فاز دهنده ماده‌ای است که یک نقطه ذوب مشخص دارد و گرمای نهان ذوب آن به اندازه‌ای بزرگ است که می‌توان از آن برای ذخیره انرژی گرمایی استفاده کرد. یکی از روش‌های ذخیره انرژی گرمایی استفاده از نانو چندسازه مواد تغییر فاز دهنده است که در اثر تغییر

و کف بناها، در صنایع متفاوت دربرگیرنده نفت و گاز، سرامیک، شیشه، سیمان و ... مورد استفاده قرار گیرد. مطالعه‌های زیادی بر این پایه انجام شده است که یک ماده PCM متداول مانند پارافین داخل یک پوسته حاوی نانوموادى مانند گرافیت قرار می‌گیرد. افزون بر این گاهی نیز نانوموادى مانند نانولوله‌های کربنى، نانوسیم‌های و نانوذره‌های فلزى، اکسید و هیدروکسید فلزى نیز به PCM افزوده شده‌اند. نتیجه‌های پژوهش‌های کلی نشان داده است که استفاده از نانوجندسازه مواد تغییرفازدهنده که ویژگی گرمایی مانند ظرفیت گرمایی، رسانندگی و پایداری گرمایی را افزایش می‌دهد، می‌تواند ظرفیت ذخیره‌سازی و بازده آزادسازی انرژی را افزایش دهند و موجب بهبود بازده‌های گرمایی در تجهیزات صنایع نفت و گاز شود.

بالتر و تغییر دمای کوچک‌تر و یا صفر را به ارمغان می‌آورد. مواد تغییرفازدهنده در واحد حجم، ظرفیت گرمایی در حدود ۴ تا ۱۵ برابر مواد ذخیره‌ساز معمول را فراهم می‌آورند. ازاین‌رو، آن‌ها را برای استفاده به‌عنوان سامانه‌های کنترل گرما غیرفعال، مناسب می‌سازد. این مواد به‌طور مؤثری با کنترل گرما فعال ترکیب می‌شوند تا بتوانند چرخه کاریشان را کمینه و ظرفیتشان را نیز بهینه کنند. ذخیره‌سازی گرمای نهان یکی از مؤثرترین راه‌ها در انباشت انرژی گرمایی است. شمار زیادی از مواد تغییرفازدهنده در دسترس هستند که در یک بازه دمایی گسترده ذوب و منجمد می‌شوند. مهم‌ترین کاربرد فناوری نانو در بحث پوشینه‌دارسازی PCM است که می‌تواند ویژگی گرمایی ماده موردنظر را افزایش دهد و برای کاربردهایی مانند خنک‌کردن و تهیه هوای داخل ساختمان‌ها، عایق‌بندی دیوارها

مراجع

- [1] Motevali A, Hasandust Rostami M, Najafi G, Yan WM. Evaluation and improvement of PCM melting in double tube heat exchangers using different combinations of nanoparticles and PCM (the case of renewable energy systems). Sustainability. 2021;13(19):10675. doi: org/10.3390/su131910675
- [2] Rostami S, Afrand M, Shahsavari A, Sheikholeslami M, Kalbasi R, Aghakhani S, Shadloo MS, Oztop HF. A review of melting and freezing processes of PCM/nano-PCM and their application in energy storage. Energy. 2020;211:118698. doi: org/10.1016/j.energy.2020.118698
- [3] Telkes M, Raymond E. Storing solar heat in chemicals - A report on the Dover House. Heat Vent. 1949;46:80-86.
- [4] Borreguero AM, Rodríguez JF, Valverde JL, Arevalo R, Peijs T, Carmona M. Characterization of rigid polyurethane foams containing microencapsulated Rubitherm® RT27: Catalyst effect. Part II. Journal of Materials Science. 2011;46:347-56. doi: org/10.1007/s10853-010-4824-6
- [5] Aly KA, El-Lathy AR, Fouad MA. Enhancement of solidification rate of latent heat thermal energy storage using corrugated fins. Journal of Energy Storage. 2019;24:100785. doi: org/10.1016/j.est.2019.100785
- [6] Pauken M, Emis N, Watkins B. Thermal energy storage technology developments. AIP Conference Proceedings. 2007;880(1):412-420. doi: org/10.1063/1.2437481
- [7] Golestaneh SI, Karimi G, Babapoor A, Torabi F. Thermal performance of co-electrospun fatty acid nanofiber composites in the presence of nanoparticles. Applied energy. 2018;212:552-64. doi: org/10.1016/j.apenergy.2017.12.055
- [8] Huang YX, Shu ZY, Liu ZQ, Cai Y, Wang WW, Zhao FY. Transient cooling performance and parametric characteristic of active-passive coupling cooling system integrated air-conditioner, PV-PCM envelope, and ice storage. Energy and Buildings. (2025); 329:115296. doi: org/10.1016/j.enbuild.2025.115296
- [9] Koukou MK, Dogkas G, Vrachopoulos MG, Konstantaras J, Pagkalos C, Lymperis K, et al. Performance evaluation of a small-scale latent

- heat thermal energy storage unit for heating applications based on a nanocomposite organic PCM. *ChemEngineering*. 2019;3(4):88. doi: **org/10.3390/chemengineering3040088**
- [10] Samimi F, Babapoor A, Azizi M, Karimi G. Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers. *Energy*. 2016;96:355-71. doi: **org/10.1016/j.energy.2015.12.064**
- [11] Kolosov AE, Kolosova EP, Vanin VV, Khan A. Classical thermoset epoxy composites for structural purposes: Designing, preparation, properties and applications. In: Khan A, Bhawani SA, Asiri AM, Khan I, editors. *Thermoset Composites: Preparation, Properties and Applications*. Materials Research Foundations. 2018;38:260-99. doi: **org/10.21741/9781945291876-9**
- [12] Jiang L, Zhao L, Zhang R, Zhang W, Ma X, Niu Z, Chen G, Li M. Research of the thermal storage properties of thermally conductive carbon fiber-reinforced paraffin/olefin block copolymer composite phase change materials with thermotropic flexibility. *Journal of Energy Storage*. 2024;76:109761. doi: **org/10.1016/j.est.2023.109761**
- [13] Shafagati M, Babapoor A, Bamdezh M. Enhancing car battery energy efficiency with phase change material nanocomposites: a concise review. *Journal of Renewable Energy and Environment*. 2024 Jan 1;11(1):74-88. doi: **org/10.30501/jree.2023.388891.1563**
- [14] Becker O, Cheng YB, Varley RJ, Simon GP. Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: the influence of cure temperature on morphology, mechanical properties, and free volume. *Macromolecules*. 2003;36(5):1616-25. doi: **org/10.1021/ma0213448**
- [15] Hilding J, Grulke EA, George Zhang Z, Lockwood F. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2003 Jan 2;24(1):1-41. doi: **org/10.1081/DIS-120017941**
- [16] Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. *Polymer-clay nanocomposites*. Chichester: John Wiley; c2000.
- [17] Babapoor A, Karimi G. Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffin nanoparticles composites phase change material: Comparison and optimization. *Applied Thermal Engineering*. 2015;90:945-51. doi: **org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.083**
- [18] Umate TB, Sawarkar PD. A review on thermal energy storage using phase change materials for refrigerated trucks: Active and passive approaches. *Journal of Energy Storage*. 2024;75:109704. doi: **org/10.1016/j.est.2023.109704**
- [19] Babapoor A, Karimi G, Sabbaghi S. Thermal characteristic of nanocomposite phase change materials during solidification process. *Journal of Energy Storage*. 2016;7:74-81. doi: **org/10.1016/j.est.2016.05.006**
- [20] Hussain M, Varley RJ, Mathys Z, Cheng YB, Simon GP. Effect of organo-phosphorus and nano-clay materials on the thermal and fire performance of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;91(2):1233-53. doi: **org/10.1002/app.13267**
- [21] Ray SS, Okamoto M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003;24(14):815-40. doi: **org/10.1002/marc.200300008**
- [22] Barbosa RV, Baumhardt-Neto R, Mauler RS, Gorga CJ, Tedesco A. Use of pyrolyzed oil shale as filler in poly (ethylene-co-vinyl acetate) with different vinyl acetate contents. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;84(8):1544-55. doi: **org/10.1002/app.10494**
- [23] Varleyl R, Leong KH. Opportunities for nanocomposites in the oil & gas industry. In: L. Ye, Y.-W. Mai, Z. Su, editors. *Composite Technologies for 2020*. UK: Woodhead Publishing; 2004. P. 557-562. doi: **org/10.1016/B978-1-85573-831-7.50096-1**

- [24] Tay NH, Belusko M, Bruno F. Experimental investigation of tubes in a phase change thermal energy storage system. *Applied energy*. 2012;90(1):288-97. doi: **org/10.1016/j.apenergy.2011.05.026**
- [25] Gil A, Peiró G, Oró E, Cabeza LF. Experimental analysis of the effective thermal conductivity enhancement of PCM using finned tubes in high temperature bulk tanks. *Applied thermal engineering*. 2018;142:736-44. doi: **org/10.1016/j.applthermaleng.2018.07.029**
- [26] Ahmadi R, Hosseini MJ, Ranjbar AA, Bahrampoury R. Phase change in spiral coil heat storage systems. *Sustainable Cities and Society*. 2018;38:145-57. doi: **org/10.1016/j.scs.2017.12.026**
- [27] Kabbara M, Groulx D, Joseph A. A parametric experimental investigation of the heat transfer in a coil-in-tank latent heat energy storage system. *International Journal of Thermal Sciences*. 2018;130:395-405. doi: **org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.05.006**
- [28] Kuta M, Matuszewska D, Wójcik TM. Designs of PCM based heat exchangers constructions for thermal energy storage tanks—examples and case study for selected design. In *E3S Web of Conferences 2018 (Vol. 70, p. 01010)*. EDP Sciences. doi: **org/10.1051/e3sconf/20187001010**
- [29] Kabbara MJ, Abdallah NB. Experimental investigation on phase change material based thermal energy storage unit. *Procedia Computer Science*. 2013;19:694-701. doi: **org/10.1016/j.procs.2013.06.092**
- [30] Prieto MM, González B, Granado E. Thermal performance of a heating system working with a PCM plate heat exchanger and comparison with a water tank. *Energy and Buildings*. 2016;122:89-97. doi: **org/10.1016/j.enbuild.2016.03.078**
- [31] Vajjha RS, Das DK. Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009;52(21-22):4675-82. doi: **org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.06.027**
- [32] Vajjha RS, Das DK, Namburu PK. Numerical study of fluid dynamic and heat transfer performance of Al_2O_3 and CuO nanofluids in the flat tubes of a radiator. *International Journal of Heat and fluid flow*. 2010;31(4):613-21. doi: **org/10.1016/j.ijheatatfluidflow.2010.02.016**
- [33] Rostami MH, Najafi G, Motevalli A, Sidik NA, Harun MA. Evaluation and improvement of thermal energy of heat exchangers with SWCNT, GQD nanoparticles and PCM (RT82). *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. 2021;79(1):153-68. doi: **org/10.37934/arfmts.79.1.153168**
- [34] Yao J, Zhu P, Guo L, Duan L, Zhang Z, Kurko S, Wu Z. A continuous hydrogen absorption/desorption model for metal hydride reactor coupled with PCM as heat management and its application in the fuel cell power system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(52):28087-99. doi: **org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.089**
- [35] Busqué R, Torres R, Grau J, Roda V, Husar A. Effect of metal hydride properties in hydrogen absorption through 2D-axisymmetric modeling and experimental testing in storage canisters. *International journal of hydrogen energy*. 2017;42(30):19114-25. doi: **org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.125**
- [36] Royo P, Acevedo L, Ferreira VJ, García-Armingol T, López-Sabirón AM, Ferreira G. High-temperature PCM-based thermal energy storage for industrial furnaces installed in energy-intensive industries. *Energy*. 2019;173:1030-40. doi: **org/10.1016/j.energy.2019.02.118**
- [37] Chaise A, Marty P, de Rango P, Fruchart D. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009;52(19-20):4564-72. doi: **org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.06.027**

- org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.03.052**
- [38] Patankar SV. Numerical heat transfer and fluid flow. Boca Raton: CRC Press; 1980. **doi: org/10.1201/9781482234213**
- [39] Rathod MK, Kanzaria HV. A methodological concept for phase change material selection based on multiple criteria decision analysis with and without fuzzy environment. Materials & Design. 2011;32(6):3578-85. **doi: org/10.1016/j.matdes.2011.02.040**
- [40] Jie L, Zhang J, Fan Y, Yu Z, Pan W. A review of composite phase change materials used in battery thermal management systems. Journal of Energy Storage. 2025;112:115579. **doi: org/10.1016/j.est.2025.115579**
- [41] Amiri H, Babapoor A, Fallahi-Samberan M, Azimi N, Hadidi A. Simulation and optimization of energy in oil storage tanks using nanocomposite of phase change materials by Computational Fluid Dynamics. Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE). 2023;20(2):62-86. **doi: org/10.22034/ijche.2023.399371.1491**
- [42] Amiri H, Azimi N, Amin H. Optimization of energy in oil pipelines covered with nanofibers of phase change materials using CFD. Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE) Research Article Vol. 2024;43(2). **doi: org/10.30492/ijcce.2023.2001283.6000**
- [43] Sathishkumar A, Cheralathan M. Charging and discharging processes of low capacity nano-PCM based cool thermal energy storage system: An experimental study. Energy. 2023;263:125700. **doi: org/10.1016/j.energy.2022.125700**
- [44] Sundriyal A, Verma P, Varshney L. Numerical study of the melting rate enhancement of nano phase change material in a modified shell and tube heat exchanger. Journal of Energy Storage. 2024;84:110859. **doi: org/10.1016/j.est.2024.110859**

بهینه‌سازی بر جذب رنگ آنیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید/نقطه‌های کوانتومی کربنی با روش سطح پاسخ

فهمیه جامی^۱، زهرا یآوری^{۲*} و حمیده سراوانی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۳. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۳ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۴ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۴



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1196793>

چکیده

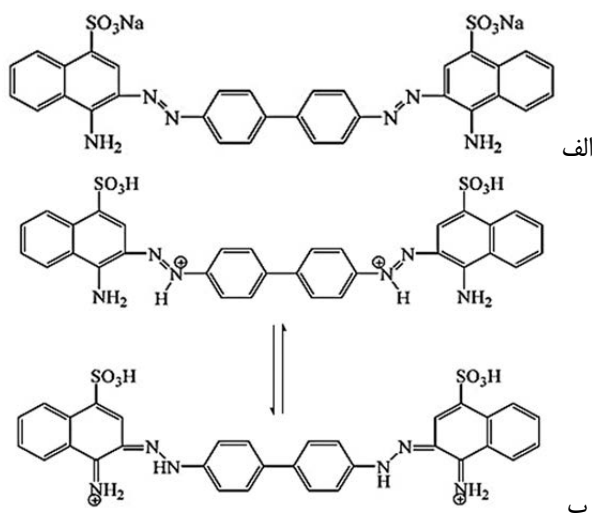
حذف آلاینده‌های رنگی از پساب واحدهای نساجی همواره چالش برانگیز است. فرایند بر جذب، روش کارآمد و مناسبی برای حذف آلاینده‌ها است. در پژوهش حاضر، روی اکسید متخلخل با سنتز احتراقی در محلول تهیه و سپس، نقطه‌های کوانتومی کربنی، از آب لیمو و آب پیاز، داخل حفره‌ها و سطح روی اکسید بارگذاری شدند. پراش پرتو ایکس، سنتز روی اکسید در سامانه بلوری شش‌گوشه‌ای را تأیید کرد. چندسازه به‌دست‌آمده، برای حذف قرمز کنگو از محلول آبی به‌کارگرفته شد. تأثیر pH، زمان، دما و غلظت قرمز کنگو بر بازده حذف آن در حضور چندسازه سنتزی، به‌کمک طراحی آزمایش با نرم افزار Design Expert 12 و روش سطح پاسخ مطالعه شد. با گرما-دهی جاذب سیر از رنگ، روی اکسید بازیابی و دوباره نقطه‌های کوانتومی کربنی بر آن بارگذاری شدند. بیشینه درصد حذف آلاینده قرمز کنگو (برابر ۹۷/۳۹ درصد) در pH برابر با ۶، دما ۵۰ درجه سلسیوس، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه رنگ ۳۰ ppm به‌دست آمد. پس از پنج بار بازیابی بستر اکسیدی، درصد حذف رنگ از ۸۸/۵۸ به ۶۷/۴۱ کاهش یافت. تعیین غلظت قرمز کنگو باقی‌مانده پس از بر جذب، با طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که چندسازه دو جزئی روی اکسید و نقطه‌های کوانتومی کربنی می‌تواند برای حذف مؤثر آلاینده قرمز کنگو در پساب واحدهای نساجی به‌کارگرفته شود.

واژه‌های کلیدی: قرمز کنگو، جاذب متخلخل، نقطه کوانتومی کربنی، پساب نساجی، روش سطح پاسخ

مقدمه

یکی از مصرف‌کنندگان عمده آب در روند تولید، واحدهای نساجی است. پساب این صنایع، مقدارهای قابل‌توجهی رنگدانه‌های آلی دارد [۱]. بیشتر رنگ‌های سنتزی، مولکولی با ساختار پیچیده و آروماتیک دارند که از دید زیست‌محیطی پایدار هستند و به‌آسانی، در طبیعت تجزیه نمی‌شوند [۲]. ترکیب رنگ‌زای بنزیدین دی‌آزو-بیس-۱-نفتیل‌آمین-۴-سولفونیک

اسید، به‌طورمعمول به فرم نمک سدیمی است و با نام تجاری قرمز کنگو شناخته می‌شود. هنگام سنتز این ترکیب، پیوند بیس‌دی‌آزونیوم‌بنزیدین به نفتیونیک اسید رخ می‌دهد [۳]. همچنین، قرمز کنگو به‌عنوان جوهر و شناساگر اسید-باز کاربرد دارد. زیرا به‌ترتیب، در محلول‌های اسیدی و قلیایی، به دو رنگ متفاوت آبی (شکل ۱-الف) و قرمز (شکل ۱-ب) دیده می‌شود [۴].



شکل ۱ ساختار قرمز کنگو در pH کمتر از ۵/۵ (الف) و بیشتر از ۵/۵ (ب) [۴]

قرمز کنگو، ساختار آنیونی و آزو دارد و در محیط‌های آبی و آلی به‌خوبی حل می‌شود. به‌دلیل سرطان‌زایی، کاربرد این رنگ محدود است؛ ولی در بعضی واحدهای نساجی همچنان از قرمز کنگو برای رنگ‌رزی استفاده می‌شود. در محلول‌های آبی و آلی با شوری زیاد و یا pH کم، به‌دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار و انباشتگی π - π ، قرمز کنگو تمایل به تجمع و ایجاد ریشال‌های کوچک دارد [۵ و ۶]. قرمز کنگو می‌تواند عامل تحریک چشم و پوست، ایجاد عوارض تنفسی، گوارشی، خواب‌آلودگی، سرطان‌زایی، حساسیت و نیز لخته‌شدن خون، باشد. بنابراین، حذف قرمز کنگو از منابع آبی لازم است.

بیشینه مقدار رنگ در زمان دفع پساب، برپایه استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست ۷۵ ppm است. حضور رنگ در محیط آبی مانع نفوذ نور به داخل آب می‌شود و نورسنتز را دچار اختلال می‌کند. ورود اکسیژن از هوا به آب کاهش یافته و انحلال‌پذیری گازهای گوناگون، در آب تغییر خواهد کرد. از این‌رو، مشکل‌های جبران‌ناپذیری بر بوم‌سازگان^۲ منطقه وارد می‌شود. روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های رنگی از آب به‌کارگرفته می‌شود. برای مثال، می‌توان به رسوب‌گذاری، مبادله یون، انعقاد و لخته‌گذاری، اکسایش و بر جذب اشاره کرد. در انتخاب روش حذف آلاینده، عامل‌هایی مانند دبی پساب و

و بازده بالا، مزایای این روش سنتزی هستند [۱۸]. در این مطالعه، نانو روی اکسید متخلخل، با روش احتراق محلول سنتز و نقطه‌های کوانتومی کربنی درون حفره‌ها و بر سطح آن قرار گرفت. چندان‌سازه به‌دست‌آمده، برای حذف قرمز کنگو از محلول آبی استفاده شد. اثر pH، زمان، دما و غلظت رنگ بر درصد حذف، به کمک طراحی آزمایش با روش سطح‌پاسخ مطالعه شد. همچنین، بازیابی روی اکسید پس از حذف رنگ ارزیابی شد.

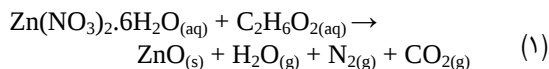
بخش تجربی

مواد و روش‌ها

نیترات روی شش آب، اتیلن گلیکول، آمونیاک ۳۲/۷ درصد و نیتریک اسید، از شرکت مرک خریداری شدند. نمک سدیمی قرمز کنگو از سیگما-آلدیج تهیه شد. در تنظیم pH محیط از محلول‌های ۰/۱ M هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد.

تهیه جاذب

پودر سفید رنگ روی اکسید حفره‌دار (pZnO) به‌کمک روش سنتز احتراقی در محلول تهیه شد [۱۹]. برای این کار محلول‌های نیترات روی و اتیلن گلیکول در آب، با حجم کلی ۲۰ میلی‌لیتر تهیه و مخلوط شدند. pH مخلوط به‌دست‌آمده با نیتریک اسید در حدود ۳ تا ۴ تنظیم شد. مخلوط برای ۲ ساعت در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی شد تا هیدروژل ایجاد شد. این ژل در ۱۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و برپایه واکنش ۱ روی اکسید به‌دست‌آمد. پودر به‌دست آمده به‌عنوان بستر نقطه‌های کوانتومی کربنی در مرحله بعد استفاده شد.



نقطه‌های کوانتومی کربنی با روش گزارش‌شده در مرجع [۲۰] سنتز شدند. برای این منظور، لیمو و پیاز جداگانه آب‌گیری

غلظت آلاینده در آن، در نظر گرفته می‌شود [۷ و ۸]. در این بین، فرایند بر جذب به‌دلیل بازده قابل‌پذیرش، کم‌هزینه‌بودن، جاذب‌های متنوع و امکان حذف انواع متفاوت آلاینده‌ها در آب به‌ویژه رنگ‌ها به‌صورت گسترده کاربرد دارد [۹]. نقطه کوانتومی کربنی یک ساختار کربنی با شدت فلورسانس قابل‌توجه، سمی‌بودن کم، پایداری فیزیکی شیمیایی، پایداری نوری، مساحت سطح بالا و زیست‌سازگاری است و به‌آسانی سنتز می‌شود [۱۰]. این ساختار با اندازه نانو از اتم‌های کربن با هیبریدشدگی sp^2 تشکیل شده است. ساختار قفس مانند این ذره‌ها با شش‌گوشه‌ها و پنج‌گوشه‌ها شبیه دگرشکل^۱ فولرن است. پژوهش‌هایی در مورد کاربرد نقطه‌های کوانتومی کربنی در حذف آلاینده‌های آب گزارش شده است [۱۱ تا ۱۴]. به‌کارگیری بستر متخلخل برای نقطه‌های کوانتومی کربنی، با بهبود اندازه ذره‌های جاذب، موجب سهولت در جمع‌آوری آن از داخل محلول می‌شود. روی اکسید یک پودر معدنی سفید رنگ و با انحلال‌پذیری ناچیز در آب است. روی اکسید در ساختارهای شش‌گوشه‌ای و مکعبی می‌تواند متبلور شود. روی اکسید با اندازه نانومتری و ساختار حفره‌دار، می‌تواند بستری مناسب برای جاذب‌های کربنی مانند نقطه‌های کوانتومی کربنی باشد و پایداری شیمیایی آن‌ها را افزایش دهد. روش‌های گوناگونی برای سنتز نانومتری اکسیدهای فلزی وجود دارد [۱۵ و ۱۶]. در این میان، سنتز احتراقی در محلول، یک روش کارآمد برای این منظور است. سنتز احتراقی در محلول، با واکنش شیمیایی سوخت و اکسنده انجام می‌شود. اکسنده نمک فلزی و سوخت ترکیب آلی مانند گلوکز، گلاسیسین، اوره یا سیتریک اسید، هستند. گرمادهی مخلوط اکسنده و سوخت، موجب تبخیر حلال و تشکیل ژل و به‌دنبال آن، سوخت و اکسنده دچار احتراق می‌شوند. گرمای احتراق و خروج گازهای CO ، CO_2 ، H_2O و N_2 موجب می‌شود تا اکسید فلز به‌صورت حفره‌دار سنتز شود [۱۷]. سادگی تجهیزات، سرعت زیاد، کنترل‌پذیری فرایند

بهینه‌سازی بر جذب رنگ آبیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید ...

جدول ۱ سطوح متغیرها و کدگذاری در طراحی آزمایش

متغیر	واحد	$-\alpha$	$+\alpha$	کد گذاری		
				-۱	۰	+۱
pH	-	۴٫۶۴	۱۱٫۳۶	۱۰	۸	۶
C ₀	ppm	۳٫۱۸	۳۶٫۸۲	۳۰	۲۰	۱۰
t	min	۳٫۱۸	۳۶٫۸۲	۳۰	۲۰	۱۰
T	°C	۲۳٫۱۸	۵۶٫۸۲	۵۰	۴۰	۳۰

بازیابی جاذب

چندسازه CQDs-pZnO سیرشده از رنگ، پس از هر آزمایش، با گریزانه جدا و جمع‌آوری شد. رسوب به‌دست‌آمده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۵ ساعت قرار گرفت تا رنگ آلی جذب‌شده و نقطه‌های کوانتومی کربنی بر بستر، تحت اتمسفر کوره، اکسید و پودر pZnO بازیابی شد. دوباره نقطه‌های کوانتومی کربنی از آب لیمو و آب پیاز بر pZnO بارگذاری شدند. از چندسازه به‌دست‌آمده (CQDs-pZnO)، در چرخه‌های بعدی استفاده و کارایی آن برای حذف قرمز کنگو بررسی شد.

دستگاه‌ها

روی اکسید به‌کمک دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8 Bruker Advance با تابش Cu Ka با طول موج ۰٫۱۵۴۰۶ نانومتر و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY EM3900 M شناسایی شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Philips XL30 مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) SMAX برای تأیید بارگذاری نقطه‌های کوانتومی کربنی بر سطح روی اکسید به‌کارگرفته شد. تعیین غلظت قرمز کنگو در محلول آبی به‌کمک طیف‌نورسنج UV-160 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن انجام شد. pH متر شرکت HANNA مدل 213 Microprocessor برای تنظیم pH محلول‌های آبی

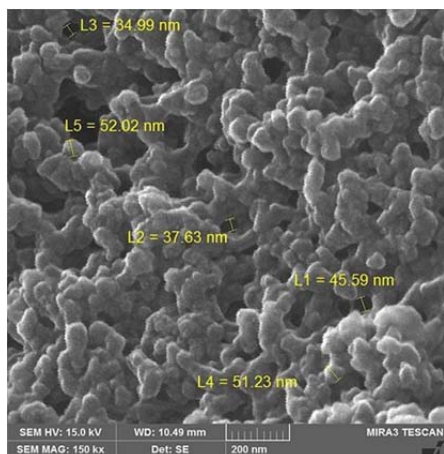
و پارک‌ها با صافش خارج شدند. آب لیمو غنی از سیتریک اسید به‌مقدار ۶ درصد جرمی-جرمی و آسکوربیک اسید با مقدار ۶۴ درصد جرمی-جرمی است. هر دو این اسیدها پیش‌سازهای مناسبی برای نقطه‌های کوانتومی کربنی هستند. از آب پیاز که منبع مهمی از ترکیب‌های گوگرد و آمونیم هیدروکسید است، برای افزودن ناچروارهای نیتروژن و گوگرد به مقدار ناچیز به سطح کربن استفاده می‌شود، تا آب‌دوستی سطح چندسازه افزایش یافته و در مراحل بعدی، راحت‌تر در محیط آبی به‌کارگرفته شود. ۲۰ میلی‌لیتر آب لیمو و ۲ میلی‌لیتر از آب پیاز در ارن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری مخلوط شدند. برای تهیه محلول ۲۵ درصد آمونیم هیدروکسید، از اختلاط آمونیاک و محلول M ۰/۱ سدیم هیدروکسید استفاده شد. محلول آمونیم هیدروکسید تهیه‌شده به‌همراه ۸ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر و ۵ میلی‌گرم از روی اکسید سنتز شده به مخلوط آب لیمو و آب پیاز افزوده شدند. مخلوط به‌دست‌آمده برای ۶ دقیقه در ماکروویو با توان W ۱۱۰۰ قرار داده شد. در ادامه به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر افزوده و رسوب به‌دست‌آمده به لوله گریزانه منتقل شد. رسوب با گریزانه و با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه، جدا و دو مرتبه آبکشی شد. رسوب به‌دست‌آمده (CQDs-pZnO) به‌عنوان جاذب استفاده شد.

آزمایش‌های جذب

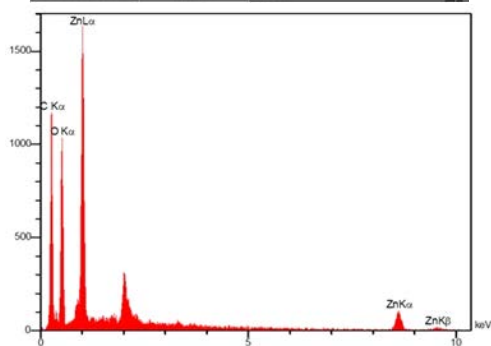
طراحی آزمایش با نرم افزار Design Expert 12 و روش RSM^۱ انجام شد. عامل‌های pH، غلظت رنگ (C₀)، زمان (t) و دما (T)، در سه سطح متفاوت و در محدوده $\pm\alpha$ تنظیم شد (جدول ۱). ۲۲ آزمایش با pH، غلظت رنگ، زمان و دما معین طراحی شد. سه مقدار pH انتخابی در طراحی آزمایش بر مبنای تغییر رنگ قرمز کنگو در pH برابر با ۵/۵ انتخاب شدند. مقدار ۰/۰۷ گرم جاذب و سرعت هم‌زدن ۱۰۰ rpm برای هر آزمایش در نظر گرفته شد.

1. Response surface methodology (RSM)

شکل ۲-ب، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر pZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. تجمع ذره‌های پودر pZnO که در هنگام احتراق سوخت تشکیل شده در تصویر قابل مشاهده است. هنگام خروج گازهای احتراقی، کانال‌هایی بین تجمع ذره‌ها ایجاد شده‌اند که از چسبیدن ذره‌های فعال کربن روی سطح (در مرحله بعد) جلوگیری می‌کنند. ریخت‌شناسی ذره‌های سنتز شده pZnO نشان می‌دهد که این ذره‌ها گزینه و بستری مناسب، به ترتیب برای فرایند بر جذب و نقطه‌های کوانتومی کربنی خواهند بود. تصویر FESEM نمونه CQDs-pZnO در شکل ۳-الف دیده می‌شود.



(الف)



(ب)

شکل ۳ تصویر FESEM (الف) و طیف EDX (ب) نمونه CQDs-pZnO

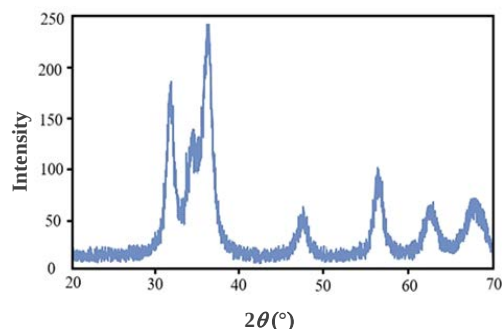
بارگذاری نقطه‌های کوانتومی کربنی بر سطح بستر موجب سطح مخمل‌گونه ذره‌ها، شده است. همچنین، چندسازه

پیش از فرایند حذف به کار گرفته شد. مساحت سطح روی اکسید با روش BET^۱ از راه جذب نیتروژن اندازه‌گیری شد.

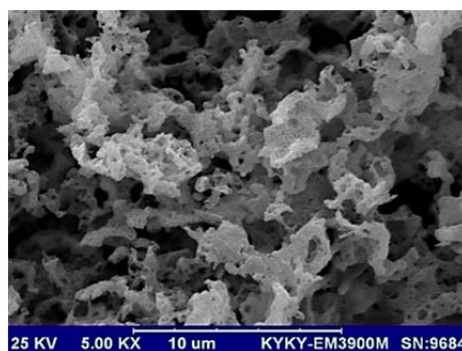
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نمونه‌های سنتزی

الگوی XRD پودر نمونه پودری سنتز شده (pZnO) در شکل ۲-الف نشان داده شده است. این الگو با الگوی ZnO شش گوشه‌ای مرجع با شماره JCPDS برابر با ۰۱-۰۷۰-۲۵۵۱ همخوانی دارد. پهنای قله‌ها بیان‌گر بلوری بودن نمونه سنتزی است. عدم حضور قله اضافی، خلوص نمونه را تایید می‌کند. محل خط زمینه، گویای این است که مقدار ZnO آریخت در پودر سنتزی ناچیز است.



(الف)



(ب)

شکل ۲ الگوی XRD (الف) و تصویر SEM (ب)

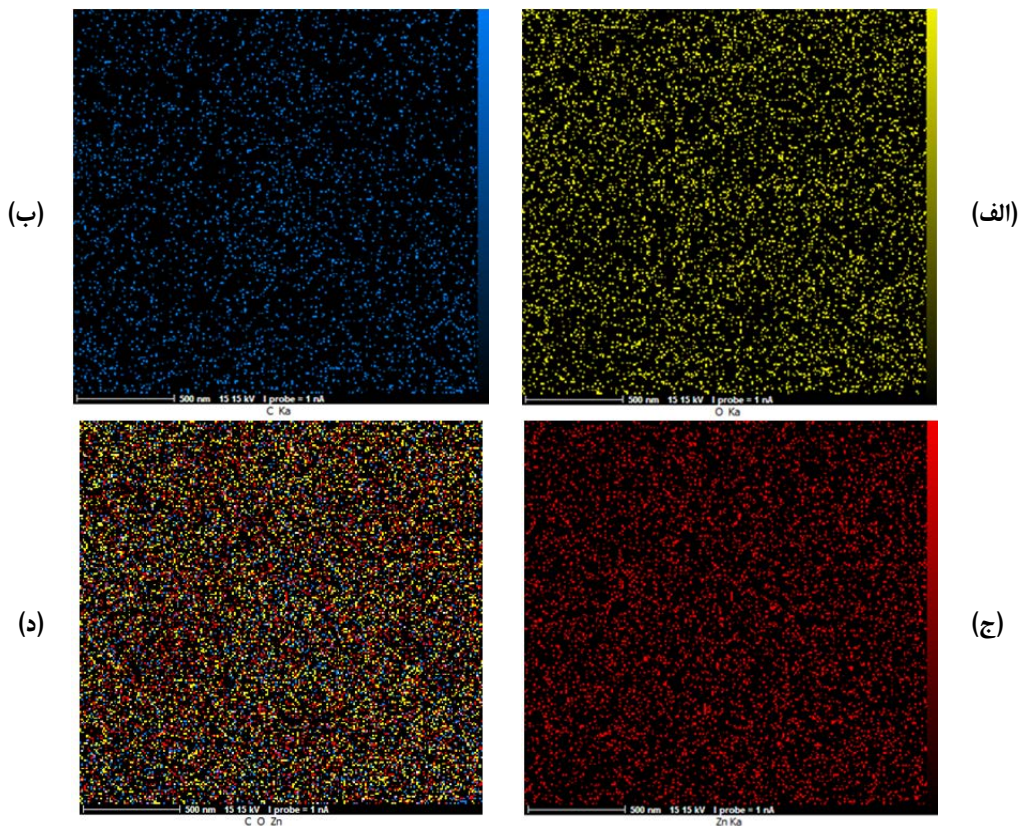
نمونه روی اکسید سنتز شده

1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

بهینه‌سازی بر جذب رنگ آبیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید ...

آن، درصدهای جرمی عنصرهای کربن، اکسیژن و روی به ترتیب، ۴۹/۰۹، ۳۸/۹۳ و ۱۱/۹۹ به دست آمد. به این ترتیب، حضور کربن بر بستر انتخابی پس از غوطه‌ور بودن در آب تأیید شد. به بیان دیگر، پایداری نقطه‌های کوانتومی کربنی در چندسازه سنتتزی، در آب، حفظ شده است. شکل ۴، نگاشت عنصری جاذب سنتتزشده CQDs-pZnO را نشان می‌دهد. برپایه این شکل، کربن بر سطح pZnO به صورت یکنواخت حضور دارد. شکل ۴-د، نشان می‌دهد به کارگیری امواج ماکروویو برای بارگذاری نقطه‌های کوانتومی کربنی به همه نقاط، تأثیرگذار است.

CQDs-pZnO ساختاری متخلخل دارد و اندازه حفره‌ها در مقیاس نانو است. از این رو، می‌تواند در فرایندهای بر جذب رنگ از پساب، به کار گرفته شود. چالش اصلی در به کارگیری نقطه‌های کوانتومی کربنی، پراکندگی بالای آن‌ها در آب به دلیل گروه‌های کربوکسیلی سطح کربن است [۲۱] که می‌تواند پایداری جاذب را تحت الشعاع قرار دهد. از این رو، برای اطمینان از کارایی چندسازه سنتتزشده (CQDs-pZnO)، این نمونه در آب قرار گرفت. سپس، تجزیه عنصری EDS برای بررسی حضور کربن در این چندسازه انجام شد. شکل ۳-ب، طیف EDS نمونه CQDs-pZnO را نشان می‌دهد که برپایه

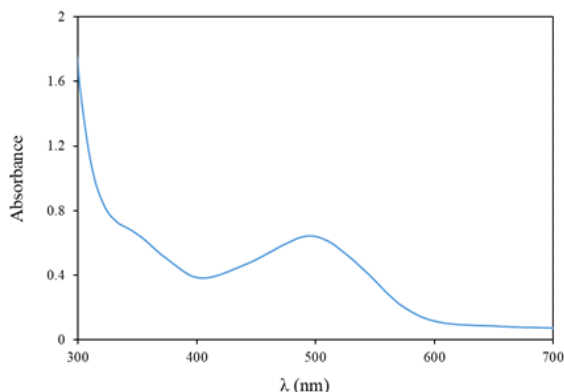


شکل ۴ نگاشت پراکندگی اکسیژن (الف)، کربن (ب)، روی (ج) و کربن-اکسیژن-روی (د) در نمونه CQDs-pZnO

۳۰ درجه به صورت یک قله پهن، قابل مشاهده است. از طرفی با توجه به نتیجه‌های EDS، ۴۹/۰۹ درصد جرمی چندسازه را

شکل ۵ الگوی XRD چندسازه CQDs-pZnO را نشان می‌دهد. قله مربوط به کربن موجود در چندسازه در 2θ کمتر از

طراحی آزمایش حذف قرمز کنگو با جاذب CQDs-pZnO و به کارگیری روش سطح پاسخ و مدل مرکب مرکزی برای عامل‌های pH، دما، زمان و غلظت رنگ به همراه درصد حذف رنگ به عنوان پاسخ، در جدول ۲ آمده است. داده‌های آماری نشان دادند که بهترین برازش داده‌های تجربی با مدل درجه دوم است. درستی عبارات موجود در مدل به کمک مقادیر p تعیین شد. برای مدل درجه دوم مقدار p پایین تر از ۰/۰۵ بود و این مدل تأیید شد. سطح اطمینان ۰/۹۵ و آلفا ۰/۰۵ بود و با در نظر گرفتن اینکه مقدار p باید پایین تر از آلفا باشد؛ در مدل مذکور، مقدار p پایین تر از ۰/۰۰۰۱ بود.

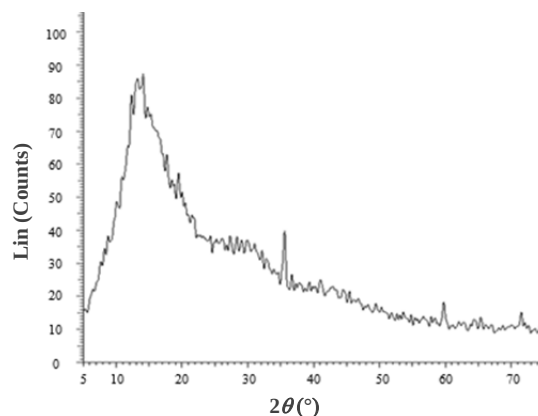


شکل ۶ طیف جذبی UV-Vis محلول آبی قرمز کنگو

پاسخ برای طراحی آزمایش به صورت درصد حذف رنگ است که به کمک معادله ۲ تعیین شد.

$$\text{حذف درصد رنگ} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

کربن تشکیل داده که مقدار قابل توجهی است. از این رو، بیشتر قله‌های شاخص الگوی روی اکسید (شکل ۲-الف) با این قله پهن همپوشانی دارند.



شکل ۵ الگوی XRD چندسازه CQDs-pZnO

نتیجه‌های طراحی آزمایش

طیف جذبی قرمز کنگو در شکل ۶ نشان شده است. غلظت رنگ باقی‌مانده (C_e) در محلول پس از انجام فرایند، به کمک طیف‌سنج UV-Vis با توجه به شدت جذب در طول موج (λ) بیشینه ۴۹۵ نانومتر تعیین شد. برپایه شکل ۶، دو نوار جذبی برای قرمز کنگو وجود دارد. در طول موج ۳۴۰ نانومتر انتقال‌های $\pi-\pi^*$ حلقه آروماتیک و در طول موج ۴۹۵ نانومتر انتقال $n-\pi^*$ زوج الکترون غیرپیوندی نیتروژن در کروموفور -N=N- گروه آزو رخ می‌دهند [۲۲].

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و باقیمانده رنگ در محلول، برحسب ppm یا mg/l هستند.

جدول ۲ نتایج‌های آزمایش‌های انجام‌شده برپایه مدل مرکب مرکزی برای حذف قرمز کنگو

آزمایش	درصد حذف رنگ	غلظت تعادلی (C _e)	عوامل‌ها		
			زمان (D)	غلظت اولیه رنگ (C)	pH (A)
۱	۹۰/۰۰	۱	۳۰	۱۰	۵۰
۲	۶۱/۶۷	۱۱/۵۰	۱۰	۳۰	۵۰
۳	۷۰/۱۰	۵/۹۸	۲۰	۲۰	۴۰
۴	۶۳/۲۷	۱۱/۰۲	۳۰	۳۰	۳۰
۵	۶۵/۶۰	۶/۸۸	۲۰	۲۰	۴۰
۶	۹۰/۱۰	۲/۹۷	۳۰	۳۰	۵۰
۷	۶۵/۵۰	۳/۴۵	۱۰	۱۰	۳۰
۸	۲۷/۸۰	۷/۲۲	۳۰	۱۰	۳۰
۹	۶۷/۳۵	۶/۵۳	۲۰	۲۰	۴۰
۱۰	۶۸/۰۰	۶/۴۰	۲۰	۲۰	۴۰
۱۱	۸۱/۴۳	۵/۵۷	۱۰	۳۰	۳۰
۱۲	۵۰/۱۰	۴/۹۹	۱۰	۱۰	۵۰
۱۳	۶۱/۱۵	۷/۷۷	۲۰	۲۰	۲۳
۱۴	۸۱/۸۱	۳/۶۴	۲۰	۲۰	۴۰
۱۵	۴۸/۸۸	۱۰/۲۲	۳۰	۲۰	۴۰
۱۶	۷۰/۰۰	۶/۰۰	۲۰	۲۰	۴۰
۱۷	۶۹/۸۱	۰/۹۶	۲۰	۳۰	۴۰
۱۸	۹۷/۳۹	۰/۹۶	۲۰	۳۷	۴۰
۱۹	۶۷/۸۵	۶/۴۳	۲۰	۲۰	۴۰
۲۰	۷۰/۰۱	۶/۰۰	۲۰	۲۰	۴۰
۲۱	۷۱/۵۸	۵/۶۸	۳۷	۲۰	۴۰
۲۲	۷۷/۹۰	۴/۴۲	۲۰	۲۰	۵۷

این آزمون، دلالت می‌کند که نقاط در اطراف مدل به‌خوبی قرار نگرفته و مدل انتخابی قادر به پیش‌گویی متغیرهای تابع نیست. به عبارت دیگر، عدم برازش کمتر مطلوب است. برپایه نتایج‌های جدول ۳، مدل انتخابی مقدار F کمتر در مقایسه با سایر مدل‌ها دارد و با نرم افزار تأیید می‌شود. در ادامه، صحت مدل به کمک مقدارهای R^2 بررسی شد.

برای ارزیابی درستی مدل انتخابی، از تحلیل وردایی (نتایج ANOVA) و آزمون عدم برازش^۱ استفاده شد. هر چه متغیرهای مربوط به آزمون F بیشتر و متغیر مربوط به مقدار p برای جمله‌ای کمتر باشد، آن جمله از نقطه نظر آماری اهمیت بالاتری دارد. برپایه جدول ۳، مقدار $p < ۰/۰۵$ شرایط مدل موردقبول را نمایش می‌دهد و مقدارهای بالاتر از ۰/۰۵ بیان می‌کند که شرایط مدل، قابل‌توجه نیست. معنی‌داربودن نتیجه

1. Lack of Fit

مقدار R^2 تنظیم شده بیشتر از ۰/۹ و پیش بینی شده بالاتر از ۰/۸ مقدار منجر به تأیید مدل می شود. برای این مطالعه، R^2 تنظیم شده ۰/۹۷۸۹ بود و مدل ۹۷ درصد داده ها را پوشش داد.

جدول ۳ تحلیل وردایی مدل درجه دوم برای بر جذب قرمز کنگو بر جاذب CQDs-pZnO

منبع	مجموع مربع ها	df (درجه آزادی)	میانگین مربع ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۴۵۰۹/۸۱	۱۰	۴۵۰۹/۸۱	۴۶/۳۸	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۶۹/۶۲	۱	۶۹/۶۲	۷/۱۶	۰/۰۲۳۳
B-دما	۴۹۲/۹۵	۱	۴۹۲/۹۵	۵۰/۶۹	<۰/۰۰۰۱
C-غلظت	۸۷۶/۷۴	۱	۸۷۶/۷۴	۹۰/۱۶	<۰/۰۰۰۱
D-زمان	۲۵۷/۶۵	۱	۲۵۷/۶۵	۲۶/۴۹	۰/۰۰۰۴
AB	۸۹/۲۲	۱	۸۹/۲۲	۹/۱۷	۰/۰۱۲۷
AC	۱۲۰/۱۳	۱	۱۲۰/۱۳	۱۲/۳۵	۰/۰۰۵۶
BC	۱۹۷/۴۱	۱	۱۹۷/۴۱	۲۰/۳	۰/۰۰۱۱
BD	۴۷۸/۷۱	۱	۴۷۸/۷۱	۴۹/۲۳	<۰/۰۰۰۱
C^2	$2/42 \times 10^3$	۱	۲۴۲/۴۶	۲۴/۹۳	۰/۰۰۰۵
D^2	۲۸۵/۷۵	۱	۲۸۵/۷۵	۲۹/۳۸	۰/۰۰۰۳
باقی مانده	۹۷/۲۵	۱۰	۹/۷۲		
عدم برازش	۸۴/۵	۶	۱۴/۰۸	۴/۴۲	۰/۰۸۶
خطای خالص	۱۲/۷۵	۴	۳/۱۹		
مجموع	۴۷۳۷/۷۴	۲۱			

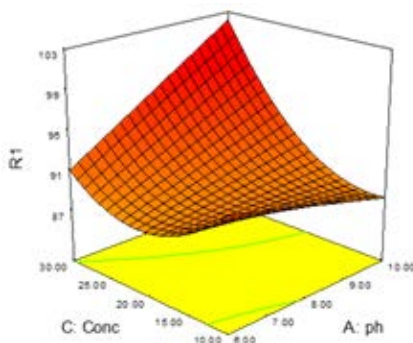
بررسی های نرم افزاری بهنجار بودن آزمایش های طراحی شده را تأیید کرد. همچنین، با فرض ثابت بودن وردایی، پراکندگی تصادفی نتیجه ها قابل قبول بود.

بر پایه مطالعه های نرم افزاری، نقطه بهینه برای حذف قرمز کنگو بر سطح جاذب CQDs-pZnO به صورت pH برابر ۹/۷۶، دمای ۴۹/۹۶ درجه سلسیوس، غلظت ۲۶/۹۸ ppm و زمان ۲۹/۸۳ دقیقه با درصد حذف ۹۷/۵۶ بود. اثر متقابل عوامل مؤثر بر حذف قرمز کنگو بر سطح جاذب CQDs-pZnO در شکل ۷ آورده شده است.

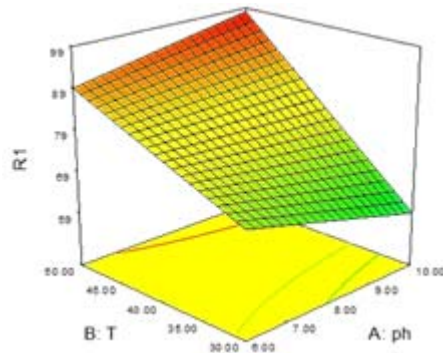
چند جمله ای به دست آمده از این بررسی، در معادله ۳ آورده شده است. A، B، C و D به ترتیب بیانگر pH، دما، غلظت رنگ و زمان هستند.

$$R = 69.40 - 3.51 \times A + 6.01 \times B + 8.01 \times C + 6.75 \times D + 5.19 \times A \times B + 3.88 \times A \times C - 4.97 \times B \times C + 12.02 \times B \times D + 3.96 \times C^2 - 4.30 \times D^2 \quad (3)$$

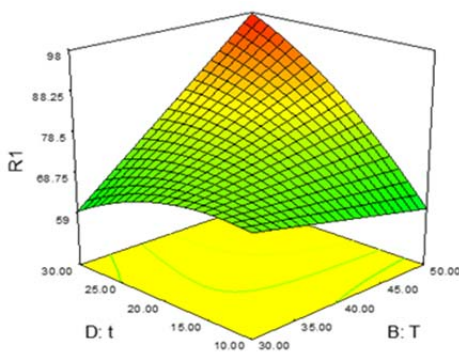
بهینه‌سازی بر جذب رنگ آنیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید ...



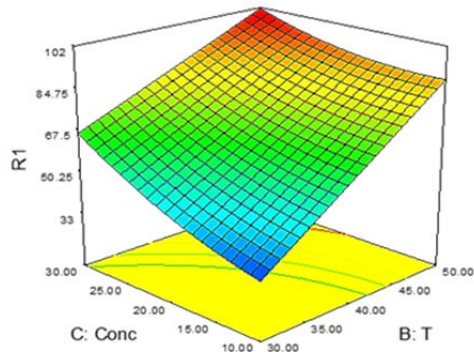
ب



الف



د



ج

شکل ۷ نمودارهای سه بعدی تأثیر pH و دما (الف)، pH و غلظت رنگ (ب)، دما و غلظت رنگ (ج)، دما و زمان (د) بر فرایند بر جذب قرمز کنگو از محلول آبی بر جاذب CQDs-pZnO

مطلوب خواهد بود. کاهش pH فقط در گستره قرمز برای رنگ انجام شد. زیرا کاهش بیشتر pH موجب می‌شود که مولکول رنگ به آبی، تغییر رنگ دهد و خوردگی افزایش یابد. همان‌طور که در بخش پیش بیان شد، استفاده از آب پیاز موجب افزودن اتم‌های نیتروژن و گوگرد به سطح کربن می‌شود و آب‌دوستی چندسازه را بهبود می‌بخشد. از این رو، در محیط آبی، آبیوشی چندسازه دور از انتظار نخواهد بود. برهم‌کنش پیوندهای π مولکول رنگ با ناجوراتم‌ها در ساختار کربن و با مولکول آب بر جذب شده، پیوند هیدروژنی گروه‌های آزو و آمین با مولکول آب و نیتروژن دوپه‌شده در سطح چندسازه، و در نهایت برهم‌کنش الکترواستاتیک گروه سولفونیک قرمز کنگو

برپایه شکل‌های ۷-الف و ب، تأثیر دما و غلظت رنگ بر فرایند بیشتر از pH است. pH محلول، نقش بسزایی در ساختار مولکول رنگ و جاذب کربنی دارد. قرمز کنگو مولکولی دوقطبی است که در گستره pH مورد مطالعه یعنی ۶ تا ۸ به فرم آنیونی است. تغییرهای pH در بررسی حاضر، گسترده نیست. از این رو، اثر تغییر pH بر درصد حذف ناچیز است. نمک سدیمی قرمز کنگو در آب، pH برابر ۱۰ دارد، که پیش از تنظیم pH ثبت شده بود. در این pH، قرمز کنگو آنیونی با بار سطحی منفی است. بنابراین، دافعه الکترواستاتیک مولکول رنگ و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیلیکی، کربونیلی و فنلی در سطح جاذب کربنی مانع از بر جذب رنگ خواهد شد. پس کاهش pH

شکل‌های ۷-ج و د نشان می‌دهد که اثر دما بر فرایند به‌ترتیب در مقایسه با غلظت رنگ و زمان، بیشتر و قابل‌توجه‌تر است. درصد حذف آلاینده در دمای بالا مانند ۵۰ درجه سلسیوس بهبود یافته که نشان‌دهنده گرماگیر بودن بر جذب قرمز کنگو بر سطح CQDs-pZnO است. با افزایش زمان تماس، تعادل بین دو فاز جامد و مایع رخ می‌دهد. غلظت بالاتر رنگ، موجب کاهش قطبش غلظتی و رسیدن به تعادل، تسریع می‌شود. کارایی حذف قرمز کنگو با CQDs-pZnO با روش‌های دیگر، در جدول ۴ مقایسه شده است [۲۵ تا ۳۰]. نتیجه‌ها بیانگر کارایی قابل‌قبول جذب CQDs-pZnO است.

[۲۳] با سطح چندسازه، بر جذب رنگ بر سطح CQDs-pZnO را افزایش می‌دهد.

کاف نوار روی اکسید در حدود ۳/۱۷۵ eV است که بیانگر نیم‌رسانا بودن آن است [۲۴]. تابش محیطی موجب برانگیخته شدن الکترون و تشکیل زوج الکترون-حفره می‌شود. به‌طور معمول حفره با اکسایش آب، تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند. در اثر ترکیب الکترون با مولکول اکسیژن، رادیکال پراکسید ایجاد می‌شود که می‌تواند به اکسایش مولکول رنگ، کمک کند. سطح بالای روی اکسید و ذره‌های کوانتومی به افزایش امکان بر جذب و جذب نور کمک می‌کند.

جدول ۴ مقایسه کارایی حذف قرمز کنگو با CQDs-pZnO و روش‌های دیگر

نوع روش	جاذب/فوتوکاتالیست/غشا	درصد حذف رنگ	مراجع
بر جذب	پودر دانه سورجانا	۶۵.۰۰	[۲۵]
آزونی کردن	-	> ۶۰	[۲۶]
بر جذب	زغال الیاف نارگیل	۷۰.۰۰	[۲۷]
بر جذب	کربن فعال آزمایشگاهی	۷۹.۸۰	[۲۸]
	خاکستر باکاس	۹۰.۰۰	
بر جذب	زبروئل آتین پلی‌پیرول سیلیکا	≈ ۹۰	[۲۹]
بر جذب	گل سرخ (پسماند بوکسیت در صنعت آلومینیم) فعال شده	۸۵.۰۰	[۳۰]
بر جذب	CQDs-pZnO	۹۷.۳۹	کار حاضر

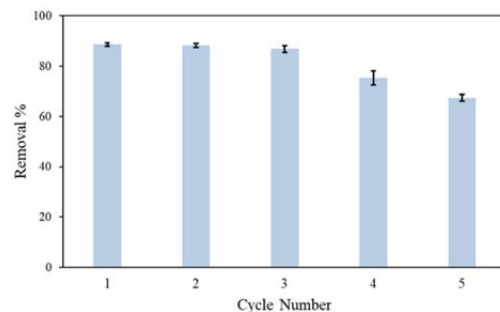
ولی کاهش درصد حذف در چرخه‌های چهارم و پنجم مشهود است. برپایه اندازه‌گیری مساحت سطح روی اکسید با روش BET در کار پیشین [۱۹]، مساحت سطح روی اکسید برابر $29.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ بود که پس از ۵ چرخه متوالی به $20.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ رسید. احتمال می‌رود این کاهش ناشی از تفجوشی^۱ ذره‌های بستر اکسیدی هنگام گرمادهی در کوره باشد.

بررسی بازیابی جاذب

برای بررسی کارایی CQDs-pZnO پس از بازیابی گرمایی، درصد حذف قرمز کنگو در pH برابر با ۶ دمای ۵۰ درجه سلسیوس، غلظت ۳۰ ppm و زمان ۳۰ دقیقه برای پنج چرخه، محاسبه شد. از آنجا که بارگذاری نقطه‌های کوانتومی کربنی بر بستر اکسیدی، یک فرایند تصادفی است و مقدار بارگذاری در هر بار می‌تواند متفاوت باشد، برای هر چرخه بازیابی، آزمایش ۳ بار تکرار شد. کارایی CQDs-pZnO در چرخه‌های متفاوت همراه با خطای محاسبه‌شده، در شکل ۸ دیده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در ابتدا، برای ۳ چرخه متوالی، درصد حذف رنگ تغییر قابل‌توجهی نداشته است؛

1. Sintering

بهینه‌سازی بر جذب رنگ آنیونی قرمز کنگو بر چندسازه روی اکسید ...



شکل ۸ تغییر میانگین درصد حذف قرمز کنگو با CQDs-pZnO بازیابی شده همراه با انحراف استاندارد برای ۳ بار تکرار در هر چرخه

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، pZnO با روش احتراق محلول، برای ایجاد ساختاری متخلخل سنتز و با روش‌های XRD و SEM شناسایی شد. مخلوط آب پیاز و آب لیمو به‌عنوان پیش‌سازهای طبیعی و ارزان در سنتز CQDs استفاده شدند. بارگذاری CQDs بر بستر pZnO هم‌زمان با سنتز نقطه‌های کربنی، به کمک امواج ماکروویو صورت گرفت. این روش به‌دلیل سرعت و بازده بالا انتخاب شد. با روش‌های FESEM، نگاشت عنصری و EDS، تولید چندسازه CQDs-pZnO با ابعاد نانو و پراکندگی قابل‌قبول ذره‌ها، اثبات شد. در ادامه، حذف قرمز

کنگو با جاذب CQDs-pZnO مطالعه شد و مدل درجه دوم با برازش قابل‌قبول با نتیجه‌های آزمایشگاهی، انتخاب شد. بیشترین درصد حذف آلاینده در pH برابر با ۶، دما ۵۰ درجه سلسیوس، زمان ۳۰ دقیقه و غلظت رنگ ۳۰ ppm، برابر ۹۷/۳۹ درصد به‌دست آمد. با توجه به اینکه در پساب واحدهای نساجی غلظت رنگ به‌طورتقریبی ۱۰۰ ppm و غلظت مجاز قرمز کنگو در پساب برای رهاسازی در محیط‌زیست پایین‌تر از ۷۵ ppm باید باشد. به‌کارگیری CQDs-pZnO با درصد حذف بالاتر از ۹۵ درصد در شرایط بهینه، یک گزینه کارآمد برای حذف رنگ بشمار می‌آید. بازیابی گرمایی pZnO، با قراردادن CQDs-pZnO سیر از رنگ در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و اکسایش هم‌زمان رنگ آلی و نقطه‌های کربنی تا باقی‌ماندن pZnO انجام شد. نقطه‌های کوانتومی کربنی از پیش‌سازهای ارزان لیمو و پیاز، دوباره بر بستر بارگذاری و برای حذف قرمز کنگو به‌کارگرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد در سه چرخه ابتدایی، CQDs-pZnO افت کارایی قابل‌توجهی نداشت، ولی در چرخه‌های بالاتر کاهش درصد حذف رنگ مشاهده شد.

مراجع

- [1] Solaiman JM, Rajamohan N, Yusuf M, Kamyab H. Nanocomposite ceramic membranes as novel tools for remediation of textile dye waste water – A review of current applications, machine learning based modeling and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12(2):112353. doi: [org/10.1016/j.jece.2024.112353](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112353)
- [2] Moyo S, Makhanya BP, Zwane PE. Use of bacterial isolates in the treatment of textile dye wastewater: A review. *Heliyon*. 2022;8(6):e09632. doi: [org/10.1016/j.heliyon.2022.e09632](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09632)
- [3] Falade AO, Eyisi OA, Mabinya LV, Nwodo UU, Okoh AI. Peroxidase production and ligninolytic potentials of fresh water bacteria *Raoultella ornithinolytica* and *Ensifer adhaerens*. *Biotechnology reports*. 2017;16:12-7. doi: [org/10.1016/j.btre.2017.10.001](https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.10.001)
- [4] Omid S, Kakanejadifard A. Eco-friendly synthesis of graphene–chitosan composite hydrogel as efficient adsorbent for Congo red. *RSC Advances*. 2018;8(22):12179-12189. doi: [org/10.1039/C8RA00510A](https://doi.org/10.1039/C8RA00510A)
- [5] Chan SL, Chan YP, Abdullah AH, Ong ST. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical*

- Engineers. 2016;61:306-315. doi: **org/10.1016/j.jtice.2016.01.010**
- [6] Siddiqui SI, Allehyani ES, Al-Harbi SA, Hasan Z, Abomuti MA, Rajor HK, et al. Investigation of Congo red toxicity towards different living organisms: A review. Processes. 2023;11(3):807. doi: **org/10.3390/pr11030807**
- [7] Gong R, Zhang X, Liu H, Sun Y, Liu B. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel. Bioresource Technology. 2007;98(6):1319–1323. doi: **org/10.1016/j.biortech.2006.04.034**
- [8] Li P, Luo Y, Ming F, Zheng J, Pan Zh, Wang R, He Y, et al. Aeration strategies for microalgae in wastewater treatment: Enhancing pollutant removal and community dynamics. Journal of Environmental Management. 2025;377:124629. doi: **org/10.1016/j.jenvman.2025.124629**
- [9] Ranjbari E, Hadjmohammadi MR, Kiekens F, De Wael Bleau, K. Mixed hemi/ad-micelle sodium dodecyl sulfate coated magnetic iron oxide nanoparticles for the efficient removal and trace determination of rhodamine-B and rhodamine-6G. Analytical Chemistry. 2015;87:7894-7901. doi: **org/10.1021/acs.analchem.5b01676**
- [10] Munusamy S, Mandlimath TR, Swetha P, Al-Sehemi AG, Pannipara M, Koppala S, et al. Nitrogen-doped carbon dots: Recent developments in its fluorescent sensor applications. Environmental Research. 2023;231:116046. doi: **org/10.1016/j.envres.2023.116046**
- [11] Tadesse A, RamaDevi D, Hagos M, Battu G, Basavaiah K. Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water. RSC advances. 2018;8(16):8528-36. doi: **org/10.1039/C8RA00158H**
- [12] Shi W, Guo F, Wang H, Liu C, Fu Y, Yuan S, Huang H, Liu Y, Kang Z. Carbon dots decorated magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced adsorption capacity for the removal of dye from aqueous solution. Applied Surface Science. 2018;433:790-7. doi: **org/10.1016/j.apsusc.2017.10.099**
- [13] Zhang M, Yao Q, Lu C, Li Z, Wang W. Layered double hydroxide–carbon dot composite: high-performance adsorbent for removal of anionic organic dye. ACS Applied Materials & Interfaces. 2014;6(22):20225-33. doi: **org/10.1021/am505765e**
- [14] Nayak S, Prasad SR, Mandal D, Das P. Carbon dot cross-linked polyvinylpyrrolidone hybrid hydrogel for simultaneous dye adsorption, photodegradation and bacterial elimination from waste water. Journal of Hazardous Materials. 2020;392:122287. doi: **org/10.1016/j.jhazmat.2020.122287**
- [15] Shahmirzaee M, Shafiee Afarani M, Arabi AM, Iran Nejhada. In situ crystallization of ZnAl₂O₄/ZnO nanocomposite on alumina granule for photocatalytic purification of wastewater. Research on Chemical Intermediates. 2017;43:321-40. doi: **org/10.1007/s11164-016-2624-6**
- [16] Afzal S, Ullah S, Shahid M, Najam T, Shaaban IA, Shah SS, Nazir MA. Metal oxide nanoparticles: Synthesis and applications in energy, biomedical, and environment sector. Journal of the Chinese Chemical Society. 2025;72(2):96-123. doi: **org/10.1002/jccs.202400347**
- [17] Hosseini SA, Davodian M, Abbasian AR. Remediation of phenol and phenolic derivatives by catalytic wet peroxide oxidation over Co-Ni layered double nano hydroxides. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017;75:97-104. doi: **org/10.1016/j.jtice.2017.03.001**
- [18] Varma A, Mukasyan AS, Rogachev AS, Manukyan KV. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. Chemical Reviews. 2016;116(23):14493-586. doi: **org/10.1021/acs.chemrev.6b00279**
- [19] Kaedi F, Yavari Z, Shafiee Afarani M, Noroozifar M. Synergistic influence of spongy ZnO on catalytic activity of nano-catalyst Pd toward electrooxidation of liquid fuels. Journal of Porous

- Materials. 2020;27(4):1203-11. doi: [org/10.1002/s10934-020-00903-2](https://doi.org/10.1002/s10934-020-00903-2)
- [20] Monte-Filho SS, Andrade SI, Lima MB, Araujo MC. Synthesis of highly fluorescent carbon dots from lemon and onion juices for determination of riboflavin in multivitamin/mineral supplements. Journal of Pharmaceutical Analysis. 2019;9(3):209-16. doi: [org/10.1016/j.jpha.2019.02.003](https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.02.003).
- [21] Massad-Ivanir N, Bhunia SK, Raz N, Segal E, Jelinek R. Synthesis and characterization of a nanostructured porous silicon/carbon dot-hybrid for orthogonal molecular detection. NPG Asia Materials. 2018;10(1):e463. doi: [org/10.1038/am.2017.233](https://doi.org/10.1038/am.2017.233).
- [22] Selvaraj R, Shetty SA, Murugesan G, Goveas LC, Varadavenkatesan T, Vinayagam R. Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles from rubber fig leaves and their application in the catalytic degradation of Congo Red dye. Materials Technology. 2025;40(1):2498585. doi: [org/10.1080/10667857.2025.2498585](https://doi.org/10.1080/10667857.2025.2498585)
- [23] Adebayo MA, Jabar JM, Amoko JS, Openiyi EO, Shodiya OO. Coconut husk-raw clay-Fe composite: Preparation, characteristics and mechanisms of Congo red adsorption. Scientific Reports. 2022;12(1):14370. doi: [org/10.1038/s41598-022-18763-y](https://doi.org/10.1038/s41598-022-18763-y)
- [24] Junaid M, Hussain SG, Abbas N. Band gap analysis of zinc oxide for potential bio glucose sensor. Results in Chemistry. 2023;5:100961. doi: [org/10.1016/j.rechem.2023.100961](https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100961).
- [25] Patel H, Vashi RT. Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. Journal of Saudi Chemical Society. 2012;16(2):131-6. doi: [org/10.1016/j.jscs.2010.12.003](https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.12.003).
- [26] Gharbani P, Tabatabaie SM, Mehrizad A. Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation. International Journal of Environmental Science & Technology. 2008;5:495-500. doi: [org/10.1007/BF03326046](https://doi.org/10.1007/BF03326046)
- [27] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes and pigments. 2002;54(1):47-58. doi: [org/10.1016/S0143-7208\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00025-6)
- [28] Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Chemosphere. 2005;61(4):492-501. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.065](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.065)
- [29] Pavan FA, Dias SL, Lima EC, Benvenutti EV. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. Dyes and Pigments. 2008;76(1):64-9. doi: [org/10.1016/j.dyepig.2006.08.027](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.027)
- [30] Tor A, Cengeloglu Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. Journal of hazardous materials. 2006;138(2):409-15. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.063](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.063)

تهیه و شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان کاتالیست برای واکنش‌های آلدول نامتقارن

الما هاشم‌زاده^۱، فریبا تدین^{۲*} و مژگان الهیاری^۳

۱. دانشجوی دکتری دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشیار دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استادیار مجتمع تحقیقات و تولید، انستیتو پاستور ایران، کرج، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۲ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۳ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1044829>

چکیده

واکنش‌های تراکم آلدول ترکیب‌های بتا-هیدروکسی کربونیل فعال نوری را تولید می‌کند که به‌طور گسترده برای تولید واسطه‌های داروهای پادشازخون و پادکنشگرهای کلسیم استفاده می‌شوند. در مطالعه حاضر، نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان یک کاتالیست کارآمد با روش سل-ژل برای واکنش آلدول سنتز شد. مشخصه‌یابی کاتالیست تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. کارایی کاتالیستی نانوذره‌های نیکل اکسید در واکنش آلدول با یک روش سازگار با محیط‌زیست بررسی شد. بدین ترتیب که از نانوذره‌های حاوی مرکز NiO به‌عنوان اسید لوئیس در واکنش‌های آلدول نامتقارن، استفاده شد و مشخص شد بازده فراورده‌های آلدول مربوط، به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابد. همچنین، کاتالیست موردنظر را با تخلیه مغناطیسی می‌توان بازیافت کرد و از آن در واکنش‌های متوالی بدون از دست‌دادن کارایی قابل‌توجه استفاده کرد. حلال‌های متفاوت ارزیابی شدند که از میان آن‌ها، آب در دمای محیط بهترین بازده واکنش (۸۲ درصد) را نسبت به سایر حلال‌های آلی داشت. روش سطح‌پاسخ برپایه طراحی مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی عامل‌های تجربی واکنش آلدول و همچنین، بررسی برهم‌کنش بین عامل‌ها به‌کارگرفته شد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار کاتالیست ۳۰ میلی‌مول و زمان تماس ۵ ساعت، بالاترین کارایی (مقدار واقعی: ۸۱ درصد، مقدار پیش‌بینی شده: ۸۰/۹۴ درصد) به‌دست آمد. در مقایسه با سایر مطالعه‌ها، نانوذره‌های نیکل اکسید با آب به‌عنوان یک حلال دوست‌دار محیط زیست در زمان کوتاه‌تری توانستند هیدروکسی‌کتون‌هایی با بازده بالا تولید کنند.

واژه‌های کلیدی: واکنش آلدول، کاتالیست ناهمگن، نانوذره‌های نیکل اکسید، طراحی مرکب مرکزی.

مقدمه

تراکم آلدول یک فرایند تشکیل پیوند C-C شناخته شده است که می‌تواند در مکان‌های اسیدی یا بازی اتفاق بیفتد که مورد دوم بیشتر در پژوهش‌ها گزارش شده است [۱]. واکنش‌های آلدول به‌عنوان واکنش‌های آلی برگشت‌پذیر شناخته می‌شوند که شامل افزودن یک انولات یا انول به ترکیب کربونیل دیگر است [۲]. این واکنش کاربردهای متعددی در سنتز رنگ ایندیگو [۳]، سوخت جت [۴]، سنتز ترکیب‌های شیمیایی [۵] و آلکان‌های زنجیره بلند [۶] و همچنین، تشکیل بتا-هیدروکسی آلدئیدها یا بتا-هیدروکسی کتون (بتا کنترول‌ها) دارد. در واقع، واکنش‌های تراکم آلدول مسئول تولید واسطه‌های موردنیاز مربوط به سایر فراورده‌های تجاری مهم هستند [۷]. بلوک‌های سازنده دیول‌ها، لاکتون‌ها، آمینو الکل‌ها و پلی‌کتیدها، بتا-هیدروکسی کتون‌ها هستند که فعالیت زیستی بالایی دارند. همچنین، ترکیب‌های چند عاملی و فراورده‌های طبیعی از طریق بتا-کنترول‌ها به‌عنوان بلوک‌های سازنده مفید و همه‌کاره سنتز می‌شوند [۸ و ۹]. برای بهبود کارایی واکنش آلدول، استفاده از کاتالیست‌ها یک روش کارآمد و قدرتمند است [۱۰]. کاتالیست‌ها می‌توانند فعالیت واکنش را از نظر گزینش‌پذیری و تبدیل فراورده‌ها افزایش دهند [۱۱]. همچنین، بهبود بازده واکنش و کاهش دما از راه کاتالیست‌ها اتفاق می‌افتد [۱۲]. روش صنعتی انجام تراکم آلدول، استفاده از کاتالیست‌های قلیایی (کاتالیست‌های همگن) مانند سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید است [۱۳]. این کاتالیست‌ها محدودیت‌های بسیاری مانند خوردگی احتمالی، تولید مقدارهای زیادی پساب آلوده و هزینه‌های بالای مربوط به بازیافت کاتالیست دارند [۱۴]. در مقابل، کاتالیست‌های ناهمگن مزایایی مانند بازیابی کاتالیست ساده، کاهش جریان‌های پساب و فراورده‌های جانبی و گزینش‌پذیری بالا را به همراه دارند [۱۵ و ۱۶]. کاتالیست‌های ناهمگن متفاوتی مانند ژئولیت اصلاح‌شده [۱۷]، کاتالیست قابل بازیابی مغناطیسی [۱۸]، اکسید فلزی [۱۹]

و [۲۰]، اکسیدهای فلزی مخلوط [۲۱ تا ۲۳] و غیره در تراکم آلدول استفاده شده است. در میان آن‌ها، اکسیدهای فلزی می‌توانند بیشترین کاتالیست مورد استفاده در صنایع متفاوت را پوشش دهند [۲۴]. در میان اکسیدهای فلزی متفاوت، نیکل اکسید (NiO)، یک اکسید فلز واسطه مهم با ساختار شبکه مکعبی است که به‌دلیل کاربرد در چندین زمینه توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. پایداری الکتروشیمیایی بالا، هزینه پایین، الکتروکرومیسم^۱ و ویژگی نیم‌رسانا از ویژگی‌های نیکل اکسید است [۲۵]. افزون‌براین، نانوذره‌های مواد کاتالیستی سطح بالایی را فراهم می‌کنند که منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود [۱۲]. نانوذره‌های نیکل اکسید فعالیت کاتالیستی و فوتوکاتالیستی عالی، اندازه کوچک، ثابت دی‌الکتریک کم، کاف نوار زیاد و همچنین، ویژگی پادباکتری حتی در غلظت‌های پایین دارند [۲۶ و ۲۷]. چندین روش مانند هم‌رسوبی [۲۸ و ۲۹]، کند و سوز لیزر^۲ [۳۰]، میکروویو [۳۱] و سل-ژل [۳۲]، برای سنتز نانوذره‌های نیکل اکسید گزارش شده است. سل-ژل به‌عنوان یک رویکرد مناسب شناخته می‌شود که نانوذره‌ها با اندازه کوچکتر، بلورهای بهتر و همچنین، ترکیب همگن تولید می‌کند [۳۳]. در این مطالعه، نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان یک نانوکاتالیست کارآمد با روش‌های هم‌رسوبی، میکروویو و سل-ژل تهیه شدند. نتیجه‌های مربوط به روش سل-ژل به‌عنوان یک روش سریع، ساده و ارزان نسبت به روش‌های دیگر چشمگیر بود. این نانوذره‌ها با ویژگی یگانه به‌عنوان یک کاتالیست در واکنش آلدول برای تولید بتا-هیدروکسی کتون با بازده بالا استفاده شدند. چندین حلال (دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید، تتراهیدروفوران، دی‌کلرومتان و آب) برای انتخاب بهترین حلال با کارایی عالی برای این واکنش آزمایش شدند. نانوذره‌های نیکل اکسید و حلال آب در زمان کوتاهی می‌توانند هیدروکسی کتون‌هایی با بازده بالا تولید کنند.

شتاب ۱۲۰ کیلوولت محاسبه شد. ساختار بلوری نانوذره‌های نیکل اکسید با دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'pert ساخت Panalytical هلند با طول موج تابش ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم و اندازه گام ۰/۱ بررسی شد. سوانگاری لایه نازک (TLC) با صفحه‌های سیلیکاژل (Merck 254F 60) و لامپ‌های UV در طول موج‌های ۴۵۵ و ۳۳۵ نانومتر استفاده شد.

سنتر نانوذره‌های نیکل اکسید

برای سنتر نانوذره‌های نیکل اکسید از روش سل-ژل استفاده شد [۳۴]. ۵ گرم نیترات نیکل در ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد (محلول اول). در بشر دیگر، ۲ گرم ژلاتین به ۴۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم‌زده شد تا محلول ژلاتین به دست آید. سپس، محلول اول داخل محلول ژلاتین ریخته شد و در حمام آب با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. هم‌زدن به مدت ۱۵ ساعت ادامه یافت تا ژل سبز روشن به دست آمد. این ژل در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه برای به دست آوردن نانوذره‌های نیکل اکسید قرار داده شد.

واکنش آلدول با نانوذره‌های نیکل اکسید

۱ میلی‌مول کتون، ۱ میلی‌مول آریل آلدئید و ۰/۰۲ گرم نانوذره‌های نیکل اکسید در ۳ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای اتاق هم‌زده شدند. هم‌زدن ادامه یافت تا زمانی که TLC نشان داد که معرف‌ها به‌طور کامل مصرف شده‌اند. فراورده رسوب‌شده با کاغذ صافی جدا شد. سپس، فراورده جامد برای خالص‌سازی در اتانول خشک و بلوری شد (شکل ۱).

تهیه ۳-هیدروکسی-۳- (۳-نیتروفنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-ون

۲ میلی‌لیتر آب مقطر به یک فلاسک ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی حاوی ۳-نیترو بنزالدئید (۱ میلی‌مول)، استوفنون (۱ میلی‌مول) و نانوذره‌های نیکل

عامل‌های موثر در واکنش آلدول، مانند دما، مقدار کاتالیست و زمان با طراحی مرکب مرکزی بهینه شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

نیکل نیترات ۶ آبه با خلوص ۹۹ درصد از شرکت آکروس^۱ تهیه شد. بنزالدئید، ۳-نیتروبنزالدهید، ۴-متوکسی بنزالدهید، استون، استوفنون، دی‌متیل سولفواکسید، دی‌متیل فرم‌آمید، دی‌کلرومتان، تتراهیدروفوران و هگزان با گرید تحلیلی^۲ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. اتانول از شرکت زکریا تهیه شد.

دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی نانوذره‌های نیکل اکسید با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل JSM-7600F شرکت تهیه ۳-هیدروکسی-۳- (۴-متوکسی فنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-ون ۴-متوکسی بنزالدئید (۱ میلی‌مول) و استوفنون (۱ میلی‌مول) به مخلوطی از ۲ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۰۲ گرم نانوذره‌های نیکل اکسید افزوده شد و در دمای اتاق هم‌زده شد تا زمانی که TLC (۷۰ درصد هگزان و ۳۰ درصد اتیل استات به عنوان حلال) پایان واکنش را نشان دهد. محلول برای خشک‌شدن در زیر هود قرار داده شد. مایع روغنی تشکیل شده در ته ظرف در اتانول داغ متبلور شد تا کاتالیست به‌طور کامل جدا شود. برای جداسازی کاتالیست، محلول از طریق کاغذ صافی فیلتر شد و به‌طور مجدد در واکنش استفاده شد. محلول باقیمانده در زیر یک هود قرار داده شد تا بلورهای ۳-هیدروکسی-۳- (۴-متوکسی فنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-ون با بازده ۷۵ درصد تشکیل شود (شکل ۲). Jeol کشور ژاپن بررسی شد. میانگین اندازه نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل HT7800 ساخت شرکت Hitachi ژاپن با ولتاژ

1. Acros

2. Analytical grade

طراحی آزمایش

یک رویکرد متداول برای بهینه‌سازی عامل‌های تجربی استفاده از یک عامل در یک زمان^۱ است. در این روش هر بار فقط یک عامل می‌تواند تغییر کند و بقیه عامل‌ها ثابت نگه‌داشته می‌شوند. از سوی دیگر، طراحی آزمایش^۲ تعامل‌های بین عامل‌های متفاوت را ارزیابی می‌کند. این روش آماری می‌تواند زمان و مقدار مواد شیمیایی را کاهش دهد [۳۵] روش سطح پاسخ یک روش مناسب مبتنی بر یک رویکرد آماری است که به‌طور گسترده برای بررسی رابطه بین متغیرهای ورودی و پاسخ‌های موردنظر به‌طور هم‌زمان استفاده می‌شود [۳۶]. زیرمجموعه‌ای از سطح پاسخ، طراحی مرکب مرکزی شامل نقاط فاکتوریل، محوری و مرکب به‌عنوان سه گروه از نقاط طراحی است. که می‌تواند انحنای سیستم را از طریق یک معادله مرتبه دوم تعیین کند [۳۷]. در این پژوهش بهینه‌سازی سه متغیر شامل مقدار کتالیست، دما و زمان و برهم‌کنش این عامل‌ها برای واکنش آلدول با نرم‌افزار مینی تب ۱۷ بررسی شد. با توجه به معادله ۱، ۲۰ آزمایش طراحی شد.

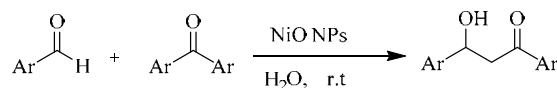
$$N = 2^f + 2f + C_0 \quad (1)$$

که در آن f و C_0 به‌ترتیب تعداد عامل‌ها و تکرارها در نقطه مرکزی هستند [۳۸]. مقدارهای پایین و بالا مربوط به عامل‌ها در جدول ۱ آورده شده است. یک مدل درجه دوم برای تخمین مقدارهای پاسخ (بازده واکنش) انتخاب شد (معادله ۲).

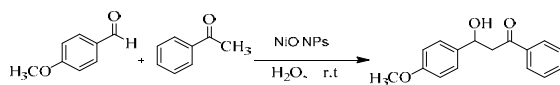
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

در معادله ۲، Y نشان‌دهنده مقدار پاسخ است. β_0 ، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به‌ترتیب ضریب‌های ثابت، خطی، درجه دوم و برهم‌کنش متناظر با مدل هستند. عامل‌های مستقل کدگذاری شده با X_i و X_j نشان داده شده‌اند. همچنین، ε و k به‌ترتیب خطا و تعداد عامل‌ها را نشان می‌دهند [۳۹].

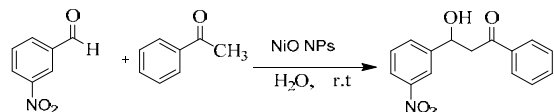
اکسید افزوده شد. مخلوط در دمای اتاق هم‌زده شد تا اینکه پیشرفت واکنش با TLC در محلول‌های اتیل استات و هگزان به نسبت ۳ به ۱۰ ارزیابی شد. به‌منظور جداسازی کتالیست، مخلوط با کاغذ صافی صاف و با آب مقطر شسته شد. محلول باقی‌مانده با اتانول داغ از کاغذ صافی عبور داده شد تا کتالیست به‌طور کامل از محلول جدا شود. محلول به‌دست‌آمده در زیر هود قرار داده شد تا یک جامد شیری رنگ ۳-هیدروکسی-۳- (۳-نیتروفنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-اون با بازده ۸۵ درصد به‌دست آید (شکل ۳).



شکل ۱ طرح‌واره واکنش آلدول با نانوذره‌های نیکل اکسید



شکل ۲ طرح‌واره سنتز ۳-هیدروکسی-۳- (۴-متوکسی فنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-اون



شکل ۳ طرح‌واره سنتز ۳-هیدروکسی-۳- (۳-نیتروفنیل)-۱-فنیل پروپان-۱-اون

انتخاب حلال مناسب

برای یافتن مناسب‌ترین بازده، واکنش بین کتون، آریل آلدهید و نانوذره‌های نیکل اکسید در دماها، حلال‌ها، زمان‌ها و مقدارهای متفاوت کتالیست آزمایش شد.

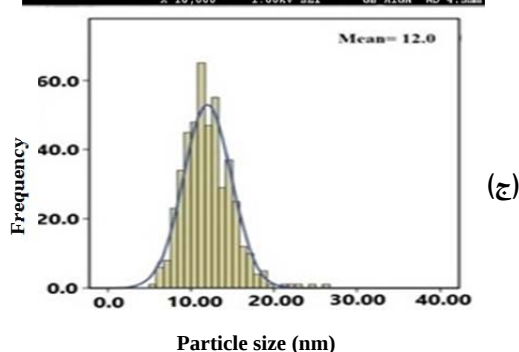
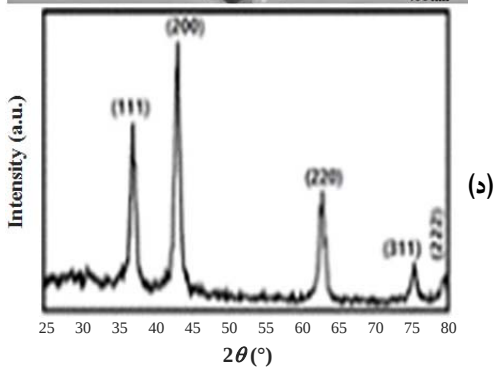
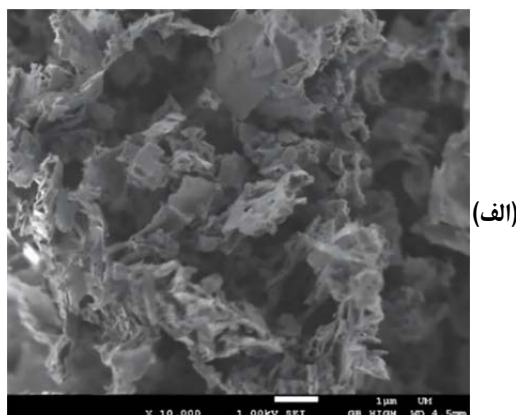
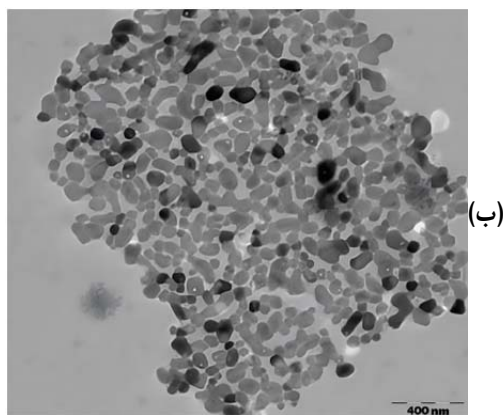
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی و تعیین ساختار نانوذره‌های نیکل اکسید

تصویر FESEM نانوذره‌های نیکل اکسید در شکل ۱- الف نشان داده شده است. ساختار ورقه‌مانند نانوذره‌های نیکل اکسید به روشنی قابل مشاهده است. تصویر TEM نانوذره‌های نیکل اکسید یک تجمع جزئی را نشان می‌دهد (شکل ۱-ب).

جدول ۱ سطوح دما، مقدار کاتالیست و زمان

عامل	مقدار پایین	مقدار بالا
A: دما (درجه سلسیوس)	۱۰	۵۰
B: مقدار کاتالیست (میلی مول)	۱۰	۴۰
C: زمان (ساعت)	۵	۱۲



شکل ۱ تصویرهای FESEM (الف) و TEM (ب)، توزیع اندازه (ج) و الگوی XRD (د) نانوذره‌های نیکل اکسید

به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) است. این پیک‌های مربوط به پراش، ساختار بلوری مکعبی مرکز وجوه پر نانوذره‌های نیکل اکسید را نشان می‌دهد که با الگوی استاندارد (JCPDS با شماره ۰۴-۰۸۳۵) همخوانی دارد [۴۰].

همچنین، توزیع اندازه ذره‌ها مربوط به نانوذره‌های نیکل اکسید نشان داد که میانگین اندازه نانوذره‌ها ۱۲ نانومتر در گستره توزیع قطر حفره ۵ تا ۲۷ نانومتر بود (شکل ۱-ج).

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های نیکل اکسید سنتز شده در شکل ۱-د نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در 2θ برابر ۳۷، ۴۳، ۶۲، ۷۵ و ۷۹ درجه به ترتیب مربوط

داده‌های HNMR

۴- هیدروکسی-۴-(۳-نیتروفنیل)-بوتان-۲-اون (شکل ۲-
(الف)

¹HNMR (CDCl₃): δ = 8.24 (s, 1H), 8.14 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.1 hZ, 1H), 7.52 (m, 1H), 5.27 (dd, J = 4.9, 9.97 Hz, 1H), 3.84 (m, 1H), 3.63 (m, 1H), 2.23 (s, 3H).

کربن متصل به گروه OH، تک مرکز دستوار (Chiral) است در نتیجه دو هیدروژن کربن مجاور آن (رنگ بنفش) هیدروژن‌های انانتیوتوپیک هستند و هر کدام از نظر فضایی متفاوت هستند. هر یک از هیدروژن‌های انانتیوتوپیک می‌تواند هیدروژن مرکز دستوار را به‌صورت مجزا شکاف دهد که در مجموع d.d (سبز) را تشکیل می‌دهد. همچنین، شدت پیک OH کم است و انتظار می‌رود در گستره δ برابر با ۵ تا ۶ ppm پدیدار شود. قله ppm ۷/۲۶ در این گستره نشان‌دهنده حلال است.

۴-هیدروکسی-۴-(۲-نیتروفنیل)-بوتان-۲-اون (شکل ۲-
(ب)

¹HNMR (CDCl₃): δ = 8.0 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 7.91 Hz, 1H), 7.7 (t, J = 7.59 hZ, 1H), 7.47 (t, J = 7.97 Hz, 1H), 5.7 (dd, J = 1.5, 9.4 Hz, 1H), 3.19 (dd, J = 1.5, 17.9 Hz, 1H), 2.75 (dd, J = 9.4, 17.9 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H).

در این طیف شکافگی‌های H‌های انانتیوتوپیک بهتر مشاهده می‌شوند. هر یک از H‌ها (بنفش رنگ) یکبار با H بنفش و یکبار با H سبز به‌صورت d شکافته و در مجموع شکافگی d.d مشاهده می‌شود. قله پدیدار شده در ۷/۳۳ ppm مربوط به حلال کلروفرم است.

نتیجه‌های طراحی مرکب مرکزی

طراحی مرکب مرکزی برای بررسی اثرهای غلظت کتالیست، دما و زمان به‌عنوان سه عامل اصلی موثر بر بازایی واکنش آلدول اجرا و ۲۰ آزمایش طراحی شد (جدول ۲). با توجه

به نتیجه‌های این جدول، بالاترین بازده (واقعی برابر با ۸۱/۰۰ درصد، پیش‌بینی شده برابر با ۸۰/۹۴ درصد) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت کتالیست برابر با ۳۰ میلی‌مول و زمان ۵ ساعت به‌دست آمد.

تجزیه و تحلیل آماری

داده‌های مربوط به تجزیه و تحلیل آماری سطح پاسخ که با مدل درجه دوم^۱ وردایی (آنوا) به‌دست آمده، در جدول ۳ آورده شده است. این تجزیه و تحلیل برای بررسی اثرهای معنی‌دار و غیرمعنی‌دار متغیرهای تجربی متفاوت، از جمله دما (A)، غلظت کتالیست (B) و زمان (C) برای یافتن مقادیر بازایی واکنش آلدول، انجام شد. معنی‌دار بودن عامل‌ها در مدل پیشنهادی و برهم‌کنش‌های دوتایی آن‌ها با مقادیر p بررسی شد. اگر مقدار P کوچکتر و بزرگتر از ۰/۰۵ باشد، این برهم‌کنش به‌ترتیب از نظر آماری معنی‌دار و غیرمعنی‌دار است. برای پاسخ‌ها (درصد بازایی)، مدل درجه دوم با مقادیر F و p به‌ترتیب برابر با ۶۶/۰۷ و ۰/۰۰۰۱ <، معنی‌دار بود. افزون‌براین، A، B، D، AB و A² معنی‌دار بودند. مقادیر F و p عدم برازش به‌ترتیب برابر با ۱/۰۵ و ۰/۴۲۹۰ نشان داد که «عدم برازش» از نظر آماری معنی‌دار نیست. مدل، زمانی قابل قبول است که کمترین مقدار R² برابر با ۰/۸ باشد [۴۱]. مقدار R² برابر ۰/۹۸۳۲ مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد. این مقدار R² یک رابطه قابل قبول بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده پاسخ را تایید می‌کند. مقدار R² تنظیم شده ۰/۹۷ بود. مقدار R² پیش‌بینی شده (۰/۹۲) با مقدار R² تنظیم شده همخوانی دارد. با جایگزینی ضریب‌های به‌دست آمده از نتیجه‌های آنوا در معادله ۲، معادله زیر به‌دست آمد.

$$\begin{aligned} \text{Yield (\%)} = & +76.69-7.16 \times A+3.15 \times B+0.867 \times C \\ & -4.92 \times AB+1.38 \times AC-0.377 \times BC \\ & -55.23 \times A^2+27.09 \times B^2+1.84 C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

A، B و C به ترتیب نشان دهنده دما، مقدار کاتالیست و زمان B^2 و C^2 مربع این مقادیر هستند. هستند. همچنین، AB، AC و BC برهم کنش بین آن‌ها و A^2 ،

جدول ۲ نتیجه‌های طراحی مرکب مرکزی و برهم کنش بین غلظت کاتالیست، دما و زمان

آزمایش	دما (درجه سلسیوس)	غلظت کاتالیست (میلی مول)	زمان (ساعت)	درصد بازده	
				واقعی	پیش‌بینی
۱	۳۰	۲۵	۸٫۵	۷۵٫۰۰	۷۶٫۶۹
۲	۳۰	۲۵	۸٫۵	۷۳٫۰۰	۷۶٫۶۹
۳	۵۰	۴۰	۱۲٫۰	۴۴٫۰۰	۴۳٫۳۲
۴	۱۰	۱۰	۵٫۰	۴۹٫۰۰	۴۹٫۶۱
۵	۳۰	۳۰	۸٫۵	۷۸٫۰۰	۸۰٫۷۵
۶	۲۵	۲۵	۸٫۵	۷۵٫۰۰	۷۵٫۰۳
۷	۳۰	۲۵	۸٫۵	۸۱٫۰۰	۷۶٫۶۹
۸	۱۰	۱۰	۱۲٫۰	۵۰٫۰۰	۴۹٫۳۴
۹	۵۰	۴۰	۵٫۰	۳۹٫۰۰	۳۹٫۵۹
۱۰	۲۵	۳۰	۸٫۵	۸۱٫۰۰	۷۹٫۵۰
۱۱	۲۵	۳۰	۵٫۰	۸۱٫۰۰	۸۰٫۹۴
۱۲	۱۰	۴۰	۱۲٫۰	۶۴٫۰۰	۶۴٫۷۲
۱۳	۵۰	۱۰	۱۲٫۰	۴۷٫۰۰	۴۷٫۶۲
۱۴	۳۰	۲۵	۸٫۵	۷۷٫۰۰	۷۶٫۶۹
۱۵	۳۰	۳۰	۸٫۵	۸۰٫۰۰	۸۰٫۷۵
۱۶	۵۰	۱۰	۵٫۰	۴۳٫۰۰	۴۲٫۳۷
۱۷	۲۵	۳۰	۸٫۵	۸۲٫۰۰	۷۹٫۵۰
۱۸	۱۰	۴۰	۵٫۰	۶۷٫۰۰	۶۶٫۴۹
۱۹	۲۵	۲۵	۸٫۵	۷۲٫۰۰	۷۵٫۰۳
۲۰	۳۰	۲۵	۸٫۵	۸۰٫۰۰	۷۶٫۶۹

تجزیه و تحلیل نمودارهای باقی‌مانده

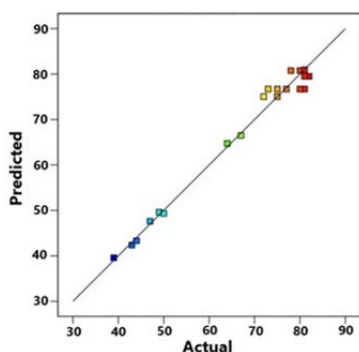
نمودار احتمال بهنجار (%) در مقابل باقی‌مانده‌های خارجی نشان داد که نقاط روی خط یا نزدیک خط توزیع شده‌اند (شکل ۳-الف). بنابراین، توزیع مقدارهای خطا به‌طور معمول بدون وردایی مشخص است. باقی‌مانده‌های خارجی در مقابل مقدارهای پیش‌بینی شده (شکل ۳-ب) تناسب رضایت‌بخش مدل را نشان می‌دهد، زیرا همه نقطه‌ها در گستره قابل قبول قرار دارند (۲ تا ۲-). همچنین، با توجه به پراکندگی باقی‌مانده‌ها

در اطراف خط صفر، می‌توان گفت که مدل انتخاب‌شده مناسب است. همبستگی بین مقدارهای پیش‌بینی شده و واقعی برای پاسخ (درصد بازیابی) در شکل ۳-ج نشان داده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که نقطه‌ها (داده‌ها) نزدیک به خط مستقیم هستند و پراکندگی کمی وجود دارد. نزدیکی مقدارهای پیش‌بینی شده و مقدارهای تجربی به‌روشنی نشان می‌دهد که روش مرکب مرکزی برای این پاسخ مناسب است.

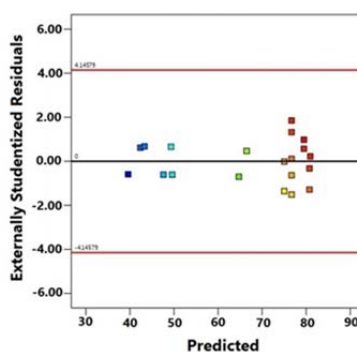
تهیه و شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید به عنوان کتالیست ...

جدول ۳ نتیجه‌های وردایی مربوط به طراحی مرکب مرکزی برای واکنش آلدول

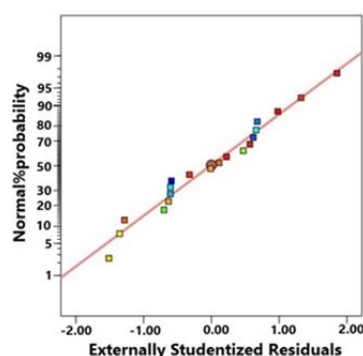
منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۴۳۹۶/۷۳	۹	۴۸۸/۵۳	۶۶/۰۷	<۰/۰۰۰۱
A: دما	۴۱۷/۹۲	۱	۴۱۷/۹۲	۵۵/۶۷	<۰/۰۰۰۱
B: غلظت کاتالیست	۸۰/۲۰	۱	۸۰/۲۰	۱۰/۶۸	۰/۰۰۸۵
C: زمان	۶/۰۲	۱	۶/۰۲	۰/۸۰	۰/۳۹۱۵
AB	۱۹۳/۷۳	۱	۱۹۳/۷۳	۲۵/۸۱	۰/۰۰۰۵
AC	۱۵/۱۷	۱	۱۵/۱۷	۲/۰۲	۰/۱۸۵۶
BC	۱/۱۴	۱	۱/۱۴	۰/۱۵	۰/۷۰۴۸
A ²	۱۰۵/۱۸	۱	۱۰۵/۱۸	۱۴/۰۱	۰/۰۰۳۸
B ²	۲۳/۶۷	۱	۲۳/۶۷	۳/۱۵	۰/۱۰۶۲
C ²	۲/۴۶	۱	۲/۴۶	۰/۳۳	۰/۵۸۰۰
باقی مانده	۷۵/۰۷	۱۰	۷/۵۱	---	---
عدم برازش	۲۳/۲۷	۳	۷/۷۶	۱/۰۵	۰/۴۲۹۰
خطای محض	۵۱/۸۰	۷	۷/۴۰	---	---
کل هسته	۴۴۷۱/۸۰	۱۹	---	---	---
R ²	۰/۹۸				
R ² تنظیم شده	۰/۹۷				
R ² پیش‌بینی شده	۰/۹۲				



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۳ نمودار به‌نجار باقی مانده‌ها (الف)، نمودار باقی مانده‌ها در مقابل مقادیرهای پیش‌بینی شده (ب) و نمودار مقادیرهای پیش‌بینی شده در مقابل مقادیرهای واقعی (ج) مربوط به بازیابی (درصد) واکنش آلدول

انتخاب شرایط بهینه واکنش با حلال‌های متفاوت

اثرهای دمای واکنش، زمان تماس، مقدار کاتالیست و حلال‌های متفاوت (DMF، THF، CH_2Cl_2 ، DMSO) و H_2O بررسی شد. بهترین بازده واکنش (۸۲ درصد) در دمای اتاق، زمان تماس ۵ ساعت و مقدار کاتالیست ۳۰ میلی‌مول

گزارش شد (جدول ۴). مشاهده شد که حلال‌های آلی بازده کمی دارند. از طرفی به دلیل سمی بودن این حلال‌ها مشکل‌های زیست‌محیطی به وجود می‌آید. ارتباط مستقیمی بین بازده واکنش و مقدار کاتالیست وجود دارد به طوری که با افزایش مقدار کاتالیست، بازده تا ۸۲ درصد افزایش یافت.

جدول ۴ بهینه‌سازی شرایط واکنش با حلال‌های متفاوت

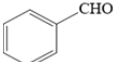
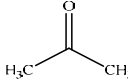
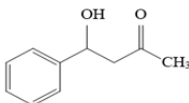
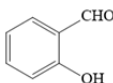
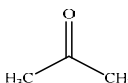
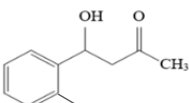
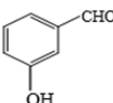
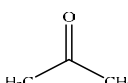
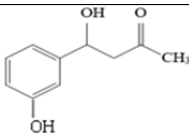
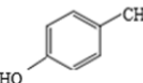
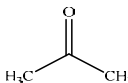
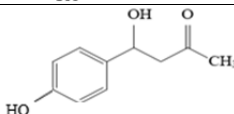
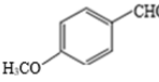
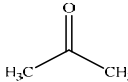
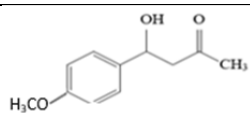
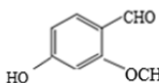
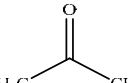
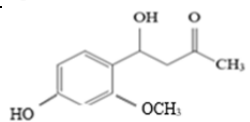
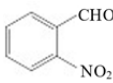
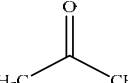
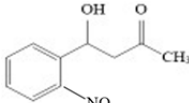
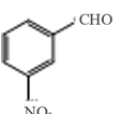
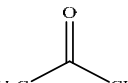
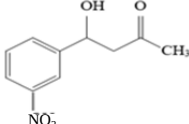
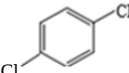
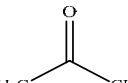
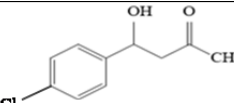
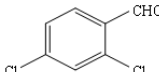
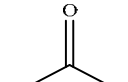
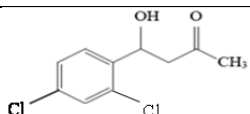
شماره	حلال	مقدار کاتالیست (میلی مول)	دما (درجه سلسیوس)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
۱	آب	۱۰	دمای اتاق	۵	۴۹
۲	آب	۱۵	دمای اتاق	۵	۶۲
۳	آب	۲۰	دمای اتاق	۵	۶۸
۴	آب	۲۵	دمای اتاق	۵	۷۵
۵	آب	۳۰	دمای اتاق	۵	۸۲
۶	دی‌متیل سولفوآکسید	۲۵	دمای اتاق	۱۲	۳۹
۷	دی‌متیل فرم‌آمید	۲۵	دمای اتاق	۱۲	۴۵
۸	تتراهیدروفوران	۲۵	دمای اتاق	۱۲	۵۳
۹	دی کلرو متان	۲۵	دمای اتاق	۱۲	مقدار کم
۱۰	بدون حلال	۲۵	دمای اتاق	۱۲	۲۵
۱۱	آب	۲۵	۱۰۰	۴	۲۶
۱۲	آب	۲۵	۷۵	۴	۴۱
۱۳	آب	۲۵	۵۰	۴	۵۶
۱۴	آب	۲۵	۱۵	۴	۲۳

سنتز کاتالیستی بتا-هیدروکسی کتون‌ها

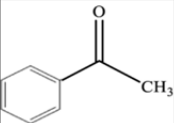
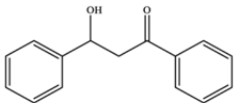
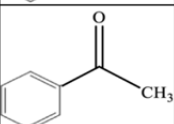
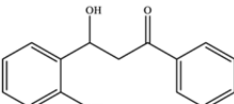
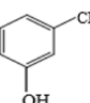
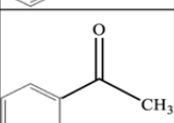
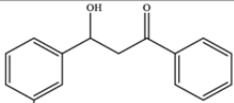
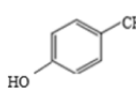
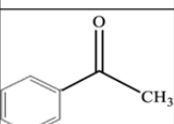
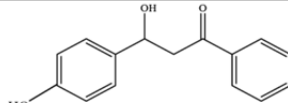
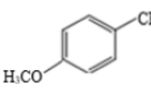
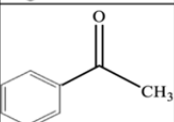
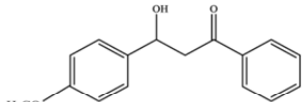
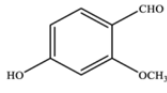
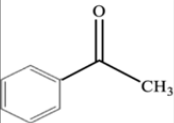
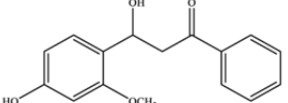
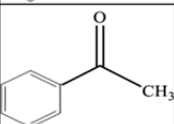
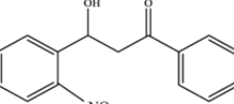
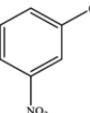
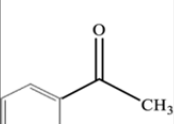
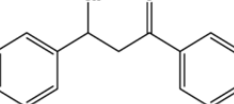
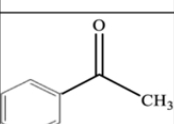
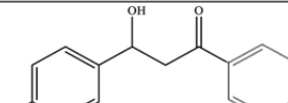
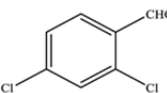
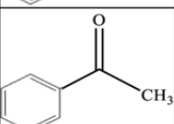
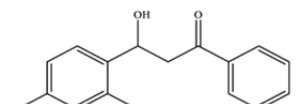
فعالیت کاتالیستی نانوذرهای نیکل اکسید از راه چندین واکنش آلدول مربوط به ترکیب‌های متفاوت آلدئید و کتون برای سنتز کتون‌های بتا-هیدروکسی تعیین شد. همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، مشخص شد که همه

ترکیب‌ها می‌توانند فراورده موردنظر را با کارایی خوب تا عالی (۷۰ درصد تا ۹۰ درصد) بسازند. آلدئیدهای معطر با یک گروه گیرنده الکترون روی حلقه مانند کلر و نیترو منجر به تشکیل فراورده‌ها با بازده بالا می‌شوند.

جدول ۵ سنتز کاتالیستی کتون‌های بتا-هیدروکسی با نانوذره‌های نیکل اکسید

شماره	آلدئید	کتون	فراورده	درصد بازده
۱				۷۵/۰۰
۲				۷۳/۰۰
۳				۷۰/۰۰
۴				۷۳/۰۰
۵				۷۵/۰۰
۶				۷۴/۰۰
۷				۸۳/۰۰
۸				۸۵/۰۰
۹				۹۰/۰۰
۱۰				۸۵/۰۰

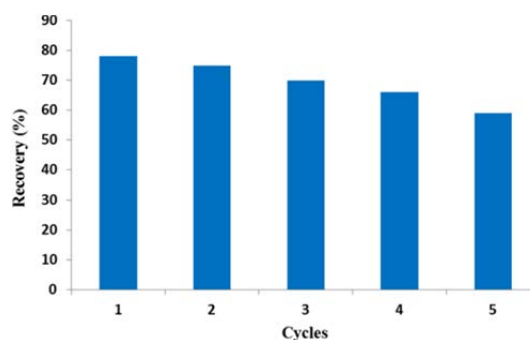
ادامه جدول ۵ سنتز کاتالیستی کتون‌های بتا-هیدروکسی با نانوذره‌های نیکل اکسید

شماره	آلدئید	کتون	فراورده	درصد بازده
۱۱				۸۵٪
۱۲				۸۲٪
۱۳				۷۹٪
۱۴				۸۲٪
۱۵				۸۵٪
۱۶				۸۳٪
۱۷				۹۰٪
۱۸				۸۸٪
۱۹				۸۸٪
۲۰				۸۲٪

تهیه و شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید به عنوان کاتالیست ...

قابلیت استفاده دوباره کاتالیست

کاتالیست با کاغذ صافی، صاف و با آب مقطر شسته شد. برای جدا کردن کاتالیست از فراورده، رسوب روی کاغذ صافی حاوی کاتالیست و فراورده در اتانول داغ حل شد. فراورده آلدول به راحتی در اتانول داغ حل شد و کاتالیست نامحلول باقی ماند. کاتالیست با گریزانه از مخلوط جدا شد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴ قابلیت به کارگیری دوباره نانوذره‌های نیکل اکسید

مقایسه با کاتالیست‌های دیگر

جدول ۶ مقایسه کاتالیست استفاده شده در تراکم آلدول در مطالعه حاضر را با سایر کاتالیست‌ها نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوذره‌های نیکل اکسید با حلال آب در مدت ۵ ساعت (مدت کمتر نسبت به سایر کاتالیست‌ها) بازده بالایی (۸۲ درصد) را نشان می‌دهد. زمان واکنش مربوط به سایر کاتالیست‌ها برای به دست آوردن بیشینه بازده بیشتر بود. همچنین، آب به عنوان یک حلال غیر سمی و کم هزینه از دیگر مزایای واکنش آلدول پیشنهادی است.

جدول ۶ مقایسه کارایی کاتالیست‌های متفاوت در واکنش آلدول

کاتالیست	حلال	زمان (ساعت)	مقدار کاتالیست (میلی مول)	بازیابی (درصد)	مرجع
BiPO ₄ @Ni-Fe LDH*	گلیسرین	۱۲	۴۰	۹۰/۰۰	[۱۶]
L-proline	دی متیل سولفواکسید	۲۴	---	۶۵/۰۰	[۴۲]
L-proline	آب	۹۶	---	۰/۰۰	[۴۳]
S-Prolinol	دی متیل سولفواکسید	۵	---	۷۷/۰۰	[۴۲]
L-Alanine on graphene	آب	۲۴	۵۰	۸۵/۰۰	[۴۳]
Fluorous proline	تتراهیدروفوران	۹۶	۱۰۰۰۰	۸۷/۰۰	[۴۴]
Fluorous proline	تولوئن	۲۴	۱۰۰۰۰	۹۴/۰۰	[۴۴]
Amphiphilic conjugate	آب	۱۰	۵۰۰	۸۴/۰۰	[۴۵]
NiO NPs	آب	۵	۳۰	۸۲/۰۰	مطالعه حاضر

* Layered double hydroxide

نتیجه گیری

واکنش‌های تراکم آلدول یکی از شناخته شده ترین واکنش‌های آلی در سنتز نامتقارن و یکی از مهم ترین روش‌های تهیه ترکیب‌های بتا هیدروکسی کتون به صورت خالص است.

همچنین، کاربردی ترین روش مصنوعی برای تشکیل پیوند کربن-کربن در شیمی، واکنش آلدول نامتقارن است. این واکنش ترکیب‌های بتا-هیدروکسی کربونیل فعال نوری را تولید می‌کند و به طور گسترده در شیمی مصنوعی برای تولید

استفاده دوباره نانوذره‌های نیکل اکسید نشان داد که بازیابی‌های قابل قبول با پنج بار استفاده به دست آمده است. روش سطح پاسخ براساس طراحی مرکب مرکزی برای بررسی شرایط بهینه و تعامل بین متغیرها شامل دما، مقدار کاتالیست و زمان اجرا شد. معادله درجه دوم همبستگی بالایی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده برای بازده واکنش آلدول نشان داد. مقرون به صرفه بودن، زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، قابلیت استفاده دوباره کاتالیست و استفاده از آب به عنوان حلال از مزایای واکنش آلدول پیشنهادی است.

واسطه‌های داروهای پادفشارخون و پادکنشگرهای کلسیم استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر، نانوذره‌های نیکل اکسید به عنوان یک کاتالیست کارآمد با روش سل-ژل برای واکنش آلدول با موفقیت سنتز شد. شناسایی این کاتالیست با روش‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی، میکروسکوپی الکترونی عبوری، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و پراش پرتو ایکس مشخص شد. حلال‌های متفاوت برای به دست آوردن کارایی بهتر تراکم آلدول استفاده شد که نشان داد آب کارایی بالاتری نسبت به سایر حلال‌های آلی دارد. نتیجه‌های به دست آمده از بازیافت و

مراجع

- [1] Parejas A, Cosano D, Hidalgo-Carrillo J, Rafael Ruiz J, Marinas A, Jiménez-Sanchidrián C, Urbano FJ. Aldol condensation of furfural with acetone over Mg/Al mixed oxides. Influence of water and synthesis method. *Catalysts*. 2019;9:203. doi: [org/10.3390/catal9020203](https://doi.org/10.3390/catal9020203)
- [2] Zhang S., Deng ZQ. Copper-catalyzed retro-aldol reaction of β -hydroxy ketones or nitrile with aldehydes: Chemo- and stereoselective access to (E)-enones and (E)-acrylonitriles. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2016;14:7282-7294. doi: [org/10.1039/C6OB01198E](https://doi.org/10.1039/C6OB01198E)
- [3] Lewis RJ. Hazardous chemical desk reference, 5th Edition. In: *Organic Process Research & Development*. New York: WileyInterscience; 2002;6:577. doi: [org/10.1021/op020031](https://doi.org/10.1021/op020031)
- [4] Shao S, Ye Z, Hu X, Sun J, Li X, Zhang H. Solvent-free synthesis of jet fuel by aldol condensation and hydroprocessing of cyclopentanone as biomass-derivates. *Journal of Cleaner Production*. 2020;350:119459. doi: [org/10.1016/j.jclepro.2019.119459](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119459)
- [5] Pan W, Zhai J, Yang H, Li T, Lu X, Wang Z, Yin Y. One-pot synthesis of 3-arylidene-2,3-dihydro-4-quinolones from o-anilinopropargyl alcohols via aldol condensation of in situ generated 2,3-dihydroquinolin-4-ones and aryl aldehydes. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2022;11:275-280. doi: [org/10.1002/ajoc.202100760](https://doi.org/10.1002/ajoc.202100760)
- [6] Zhao X, Li S, Hu Y, Zhang X, Chen L, Wang C, Ma L, Zhang Q. Synthesis of long chain alkanes via aldol condensation over modified chitosan catalyst and subsequent hydrodeoxygenation. *Chemical Engineering Journal*. 2022;428:131368. doi: [org/10.1016/j.cej.2021.131368](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131368)
- [7] Al-Auda Z, Al-Atabi H, Hohn KL. Metals on ZrO_2 : Catalysts for the aldol condensation of methyl ethyl ketone (MEK) to C_8 ketones. *Catalysts*. 2018;8:622. doi: [org/10.3390/catal8120622](https://doi.org/10.3390/catal8120622)
- [8] Kumar Karmee S, Hanefeld U. Ionic liquid catalysed synthesis of β -hydroxy ketones. *ChemSusChem*. 2011;4:1118-1123. doi: [org/10.1002/cssc.201100083](https://doi.org/10.1002/cssc.201100083)
- [9] Joly S, Nair MS. Studies on the enzymatic kinetic resolution of β -hydroxy ketones. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2003;22:151-160. doi: [org/10.1016/S1381-1177\(03\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(03)00027-4)
- [10] Kooti M, Kooshki F, Nasiri E, Preparation and characterization of magnetic graphene nanocomposite containing $Cu(\text{proline})_2$ as catalyst for asymmetric aldol reactions. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45:2641-2656. doi: [org/10.1007/s11164-019-03755-x](https://doi.org/10.1007/s11164-019-03755-x)

- [11] Dumbre D, Choudhary VR. Chapter 3- Properties of functional solid catalysts and their characterization using various analytical techniques. In: Hussain CM, Sudarsanam P, editors. Advanced functional solid catalysts for biomass valorization. Amsterdam: Elsevier; 2020.p.77-88. doi: [org/10.1016/B978-0-12-820236-4.00003-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820236-4.00003-9)
- [12] Abu-Dief AM, Mahdy Abdel-Fatah S. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. 2018;7:55–67. doi: [org/10.1016/j.bjbas.2017.05.008](https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2017.05.008)
- [13] Mandal S, Mandal S, Ghosh S.K, Ghosh A, Saha R, Banerjee S, Saha B. A Review on aldol reaction. Synthetic Communications. 2016;46:1327-1342. doi: [org/10.1080/00397911.2016.1206938](https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1206938)
- [14] Dubnova L, Smolakova L, Kikhtyanin O, Kocik J, Kubicka D, Zvolška M, Pouzar M, Capek L, The role of ZnO in the catalytic behaviour of Zn-Al mixed oxides in aldol condensation of furfural with acetone. Catalysis Today. 2021;379:181-191. doi: [org/10.1016/j.cattod.2020.09.011](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.011)
- [15] Tišler Z, Vondrová P, Hrachovcová K, Štěpánek K, Velvarská R, Kocik J, Svobodová E. Aldol condensation of cyclohexanone and furfural in fixed-bed reactor. Catalysts. 2019;9:1068. doi: [org/10.3390/catal9121068](https://doi.org/10.3390/catal9121068)
- [16] Pazoki F, Bagheri S, Shamsayei M, Jadidi Nejad M, Heydari A. BiPO₄ decorated with Ni-Fe layered double hydroxide as a highly efficient and reusable heterogeneous catalyst for aldol condensation in green solvent. Materials Chemistry and Physics. 2020;253:123327. doi: [org/10.1016/j.matchemphys.2020.123327](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123327)
- [17] Vrbkova E, Kovarova T, Vyskocilova E, Cervený L. Heterogeneous catalysts in the aldol condensation of heptanal with cyclopentanone. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. 2019;45:1-10. doi: [org/10.1177/1468678319825713](https://doi.org/10.1177/1468678319825713)
- [18] Bhuyan B, Jyoti Koiri D, Devi M, Sankar Dhar S. A novel MnFe₂O₄/graphitic carbon nitride (γ -C₃N₄) nanocomposites as efficient magnetically retrievable catalyst in crossed aldol condensation. Materials Letters. 2018;218:99-102. doi: [org/10.1016/j.matlet.2018.01.168](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.168)
- [19] Tang Y, Xu J, Gu X. Modified calcium oxide as stable solid base catalyst for Aldol condensation reaction. Journal of Chemical Sciences. 2013;125:313–320. doi: [org/10.1007/s12039-013-0362-5](https://doi.org/10.1007/s12039-013-0362-5)
- [20] Alminshid AH, Abbas MN, Alalwan HA, Sultan MA, Kadhom MA. Aldol condensation reaction of acetone on MgO nanoparticles surface: An in-situ drift investigation. Molecular Catalysis. 2021;501:111333. doi: [org/10.1016/j.mcat.2020.111333](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111333)
- [21] Kikhtyanin O, Capek L, Tišler Z, Velvarská R, Panasewicz A, Diblíková P, Kubicka D. Physico-chemical properties of MgGa mixed oxides and reconstructed layered double hydroxides and their performance in aldol condensation of furfural and acetone. Frontiers in Chemistry. 2018;6:176. doi: [org/10.3389/fchem.2018.00176](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00176)
- [22] Kikhtyanin O, Čapek L, Smoláková L, Tišler Z, Kadlec D, Lhotka M, Diblíková P, Kubička D. Influence of Mg-Al mixed oxide compositions on their performance in aldol condensation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017;56:13411–13422. doi: [org/10.1021/acs.iecr.7b03367](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367)
- [23] Kong X, Wei X.J, Li L.P, Fang Z, Lei H. Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over La₂O₂CO₃-ZnO-Al₂O₃ catalyst. Catalysis Communications. 2021;149:106207. doi: [org/10.1016/j.catcom.2020.106207](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106207)
- [24] Védrine JC. Heterogeneous Catalysis on metal oxides. Catalysts. 2017;7:341. doi: [org/10.3390/catal7110341](https://doi.org/10.3390/catal7110341)
- [25] El-Kemary M, Nagy N, El-Mehasseb I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. Materials Science in Semiconductor Processing.

- 2013;16:1747–1752. doi: [org/10.1016/j.mssp.2013.05.018](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.018).
- [26] Sabouri Z, Akbari A, Hosseini HA, Khatami M, Darroudi M. Green-based bio-synthesis of nickel oxide nanoparticles in Arabic gum and examination of their cytotoxicity, photocatalytic and antibacterial effects. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2021;14:404–414. doi: [org/10.1080/17518253.2021.1923824](https://doi.org/10.1080/17518253.2021.1923824).
- [27] Uddin S, Bin Safdar L, Anwar S, Iqbal J, Laila S, Ahsan Abbasi B, et al. Green synthesis of nickel oxide nanoparticles from berberis balochistanica stem for investigating bioactivities. *Molecules*. 2021;26:1548. doi: [org/10.3390/molecules26061548](https://doi.org/10.3390/molecules26061548).
- [28] Thambidurai S, Gowthaman P, Venkatachalam M, Suresh S. Enhanced bactericidal performance of nickel oxide-zinc oxide nanocomposites synthesized by facile chemical co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;830:154642. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2020.154642](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154642).
- [29] Khandagale P, Shinde D. Synthesis & characterization of nickel oxide nanoparticles by using co-precipitation method. *International Journal of Advanced Research*. 2017;5:1333–1338. doi: [org/10.21474/IJAR01/4253](https://doi.org/10.21474/IJAR01/4253).
- [30] Khashan KS, Sulaiman GM, Hamad AH, Abdulameer FA, Hadi A. Generation of NiO nanoparticles via pulsed laser ablation in deionised water and their antibacterial activity. *Applied Physics A*. 2017;123:190. doi: [org/10.1007/s00339-017-0826-4](https://doi.org/10.1007/s00339-017-0826-4).
- [31] Azhagu Raj R, AlSalhi MS, Devanesan S. Microwave-assisted synthesis of nickel oxide nanoparticles using coriandrum sativum leaf extract and their structural-magnetic catalytic properties. *Materials*. 2017;10:460. doi: [org/10.3390/ma10050460](https://doi.org/10.3390/ma10050460).
- [32] Ghazal S, Akbari A, Hosseini HA, Sabouri Z, Forouzanfar F, Khatami M, Darroudi M. Sol-gel biosynthesis of nickel oxide nanoparticles using Cydonia oblonga extract and evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic activities. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1217:128378. doi: [org/10.1016/j.molstruc.2020.128378](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128378).
- [33] Pooyandeh S, Shahidi S, Khajehnezhad A, Ghoranneviss Z. Synthesizing and deposition of nickel oxide nanoparticles on glass mat using sol-gel method (morphological and magnetic properties). *The Journal of The Textile Institute*. 2021;112:887-895. doi: [org/10.1080/00405000.2020.1785606](https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1785606).
- [34] Pilban Jahromi S, Huang. NM, Muhamad MR, Lim HN. Green gelatine-assisted sol-gel synthesis of ultrasmall nickel oxide nanoparticles. *Ceramics International*. 2013;39:3909-3914. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2012.10.237](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.237).
- [35] Kiani Ghaleh Sardi F, Behpour M, Ramezani Z, Masoum S. Simultaneous removal of Basic Blue41 and Basic Red46 dyes in binary aqueous systems via activated carbon from palm bio-waste: Optimization by central composite design, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;24:102039. doi: [org/10.1016/j.eti.2021.102039](https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102039).
- [36] Rahman N, Nasir M, Alotthman AA, Al-Enizi AM, Ubaidullah M, Shaikh SF. Synthesis of 2-mercaptopropionic acid/hydrous zirconium oxide composite and its application for removal of Pb(II) from water samples: Central composite design for optimization. *Journal of King Saud University – Science*. 2021;33:101280. doi: [org/10.1016/j.jksus.2020.101280](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.101280).
- [37] Abolhasani S, Ahmadpour A, Rohani Bastami T, Yaqubzadeh A. Facile synthesis of mesoporous carbon aerogel for the removal of ibuprofen from aqueous solution by central composite experimental design (CCD). *Journal of Molecular Liquids*. 2019;281:261-268. doi: [org/10.1016/j.molliq.2019.02.084](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.084).
- [38] Mahmodi Sheikh Sarmast Z, Sedaghat S, Derakhshi P, Aberoomand Azar P. Facile fabrication of silver nanoparticles grafted with Fe₃O₄-chitosan for efficient removal of amoxicillin from aqueous solution: Application of central composite design. *Journal of Polymers and the*

- Environment. 2022;30:2990–3004. doi: **org/10.1007/s10924-022-02402-8**
- [39] Achour Y, Bahsis L, Ablouh EH, Hicham Yazid MR, Laamari MR, El Haddad M. Insight into adsorption mechanism of Congo red dye onto *Bombax Buonopozense* bark activated-carbon using central composite design and DFT studies. Surfaces and Interfaces. 2021;23:100977. doi: **org/10.1016/j.surfin.2021.100977**
- [40] Qiao H, Wei Z, Yang H, Zhu L, Yan X. Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. Journal of Nanomaterials. 2009;479:2009. doi: **org/10.1155/2009/795928**
- [41] Zare-Dorabei R, Jalalat V, Tadjarodi A. Central composite design optimization of Ce(III) ion removal from aqueous solution using modified SBA-15 mesoporous silica. New Journal of Chemistry. 2016;40:5128-5134. doi: **org/10.1039/C6NJ00239K**.
- [42] Mase N, Nakai Y, Ohara N, Yoda H, Takabe K, Tanaka F, Barbas CF. Organocatalytic direct asymmetric aldol reactions in water. Journal of the American Chemical Society. 2006;128:734-735. doi: **org/10.1021/ja0573312**
- [43] Sadiq M, Aman R, Saeed K, Sohail Ahmad M, Abid Zia M. Green and sustainable heterogeneous organo-catalyst for asymmetric aldol reactions. Modern Research in Catalysis. 2015;4:43-49. doi: **org/10.4236/mrc.2015.42006**
- [44] Ishihara K, Obayashi R, Gotoh M, Watanabe Y, Kobayashi Y, Ishihara K, Shioiri T, Matsugi M. A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions. Tetrahedron Letters. 2020; 61: 151657. doi: **org/10.1016/j.tetlet.2020.151657**
- [45] An YJ, Zhang YX, Wu Y, Liu ZM, Pi C, Tao JC. Simple amphiphilic isosteviol–proline conjugates as chiral catalysts for the direct asymmetric aldol reaction in the presence of water. Tetrahedron: Asymmetry. 2010;21:688–694. doi: **org/10.1016/j.tetasy.2010.04.019**

تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید

مهناز سیاه‌سپه‌لان^۱، ساجده محمدی عارف^{۲*}، حمید نقش‌آرا^۲ و رسول آزمایش‌کندرود^۱

۱. دانشجوی دکترا دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۴ بازنگری: خرداد ۱۴۰۴ پذیرش: خرداد ۱۴۰۴



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1204462>

چکیده

چهار نمونه نانوجندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید با درصد حجمی تقریبی ۰، ۳، ۵ و ۷ از روی اکسید، با روش سل-ژل سنتز شدند. سنتز موفق نمونه‌ها با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، تأیید و ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. برای بررسی ویژگی نوری لایه‌ها، طیف‌نورسنجی UV-Vis و فوتولومینسانس و برای بررسی رفتار (I-V) نمونه‌ها، گالوانوستات/پتانسیوستات سه الکترودی به کار گرفته شدند. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن بود که افزودن روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید، انرژی کاف نواری آن را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد و بهبود قابل‌توجهی در کارایی فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌ها ایجاد می‌کند. نمونه حاوی ۵ درصد حجمی از روی اکسید، باریک‌ترین انرژی کاف نواری (۳/۲۸ الکترون‌ولت)، کم‌ترین شدت طیف فوتولومینسانس و پایین‌ترین مقدار مقاومت انتقال بار (۸۰ کیلو اهم) را از خود نشان داد. همچنین، چگالی جریان پایدار این نمونه بیشترین مقدار را داشت (۱/۱ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع). کارایی برتر فوتوالکتروشیمیایی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، گواهی بر کارایی بالای آن است.

واژه‌های کلیدی: آب‌شکافی، ویژگی فوتوالکتروشیمیایی، هیدروژن خورشیدی، تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید

مقدمه

افزایش تقاضا برای انرژی و هزینه‌های آن، نیاز حیاتی به بهره‌برداری از انرژی خورشیدی را نشان داده است [۱]. از این رو پژوهش‌های وسیعی در زمینه «مواد جدید حساس به نور» در حال انجام است تا زیرساخت‌های لازم برای بهره‌برداری از انرژی خورشیدی برای تأمین انرژی مورد نیاز انسان امروزی

در دهه‌های اخیر، ساخت نیم‌رساناها به دلیل ویژگی‌های نوری و الکتریکی بی‌همتا و همچنین، قابلیت آن‌ها برای حل چالش‌های زیست‌محیطی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به موازات این موضوع، صنعتی شدن سریع، رشد جمعیت و

و کروم را با روش سل ژل سنتز کردند و فعالیت فوتوکاتالیست‌های آلاییده TiO_2 را برای تکامل هیدروژن تحت تابش نور مرئی آزمایش کردند. نتیجه‌ها نشان داد که مواد آلاییده فعالیت بالاتری نسبت به TiO_2 بدون آرایش دارند. این نتیجه به نقش کروم و آهن به عنوان عامل‌های به دام انداختن الکترون، نسبت داده می‌شود [۵]. در یک گزارش دیگر، ژو^۳ و همکارانش، کره‌های توخالی TiO_2 با آرایش پلاتین را با روش سل-ژل برای استفاده در فرایند تولید هیدروژن تهیه کردند [۶]. مقدار بهینه پلاتین یک درصد وزنی بود که بیشترین فعالیت تولید هیدروژن را نشان داد. این گزارش، فعالیت بالاتر را به جداسازی بار مؤثری که با نانوذره‌های پلاتین رسوب داده شده در سطح ایجاد می‌شود، نسبت می‌دهد. در پژوهش دیگری وانگ^۴ و همکارانش، از روش‌های ترکیبی سل-ژل و آب-گرمایی برای سنتز تیتانیم دی‌اکسید آلاییده با بور و طلا استفاده کردند و تولید موفق هیدروژن فوتوکاتالیستی را به‌خوبی نشان دادند. در میان فوتوکاتالیست‌های آماده شده متفاوت، $\text{Au}_{0.5}/\text{B}-\text{TiO}_2$ بالاترین فعالیت را نشان داد که این نتیجه به افزایش جذب نور و تأثیر اثر رزونانس پلاسمون طلا در افزایش جداسازی بار نسبت داده می‌شود. افزون‌براین، وجود طلا و بور می‌تواند جداسازی و انتقال بار را آسان سازد [۷]. از سوی دیگر، امروزه روی اکسید (ZnO) به عنوان یک کاندیدای امیدوارکننده در بحث بالا پدیدار شده است و کارایی فوتوکاتالیستی قابل مقایسه‌ای با تیتانیم دی‌اکسید از خود نشان می‌دهد. ساختار ناهمسانگرد تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید می‌تواند ویژگی‌های مطلوب هر دو اکسید را ترکیب کند و آن را به یک جزء ارزشمند در دستگاه‌های فوتوالکتریک و فوتوکاتالیستی تبدیل کند. در این پژوهش، لایه‌های نازک تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید با درصد‌های حجمی متفاوت روی اکسید با روش پوشش‌دهی چرخشی تهیه و تأثیر درصد حجمی روی اکسید بر پاسخ نوری این لایه‌ها با اندازه‌گیری‌های فوتوالکتروشیمیایی

فراهم شود. در این راستا، واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی^۱ (PEC) می‌توانند با بهره‌گیری از انرژی خورشیدی، فرایند آب‌شکافی را انجام دهند و هیدروژن و اکسیژن پاک تولید کنند [۲]. این روش نه تنها به تولید هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک کمک می‌کند، بلکه می‌تواند به کاهش آلودگی و تغییرهای اقلیمی نیز منجر شود. با توجه به قابلیت بالای انرژی خورشیدی، استفاده از مواد نیم‌رسانا با ویژگی‌های مناسب برای جذب نور و انجام واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی به عنوان یک راهکار مؤثر در تولید هیدروژن، در حال بررسی و توسعه است. برای نیل به این هدف، تیتانیم دی‌اکسید که به عنوان یک نیم‌رسانای اکسیدی با نوار انرژی وسیع شناخته می‌شود، در دو دهه گذشته به‌طور گسترده‌ای به عنوان الکترودهای الکترووشیمیایی و همچنین، فوتوکاتالیست کارآمد مطالعه و بررسی شده است [۳ و ۴]. در این راستا، تلاش‌های زیادی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن با روش‌های متفاوت اصلاح، انجام یافته است. با این حال، یکی از محدودیت‌های این ماده، فعالیت فوتوکاتالیستی محدود آن برای کاربردهای تجاری گسترده است. در دستگاه‌های فوتوکاتالیستی، بازترکیب حامل‌های بار یک فرایند مهم است که مانع از کارایی تبدیل انرژی می‌شود. یکی از رویکردها برای کاهش باز ترکیب الکترون-حفره‌های نوری، ایجاد ترکیب تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی است که یک ساختار p-n تشکیل می‌دهد. تشکیل ساختار p-n یک مانع انرژی در مرز تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی ایجاد می‌کند و جداسازی مؤثر الکترون-حفره را آسان می‌کند. این جداسازی، طول عمر الکترون‌ها را افزایش می‌دهد، ترکیب مجدد الکترون-حفره را مهار می‌کند و در نهایت، کارایی سامانه را افزایش می‌دهد. اهمیت این بحث پژوهشگران زیادی را به مطالعه ساختارهای تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی، با استفاده از اکسیدهای فلزی متفاوت واداشته است. برای مثال، دولام^۲ و همکارانش با موفقیت فیلم نازک TiO_2 آلاییده با آهن

3. Zhu

4. Wang

1. Photoelectrochemical (PEC)

2. Dholam

محلول افزوده شد به طوری که نسبت مولی مونواتانول آمین به روی استات دی‌هیدرات یک به یک باشد. محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد تا محلولی همگن و شفاف به دست آید. در پایان، محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت تا محلول شماره ۱ به دست آید [۸]. نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید نیز با روش سل-ژل سنتز شدند. در مرحله اول، محلول سل با مخلوط کردن ۲/۳ میلی لیتر تیتانیوم ان بوتاکسید با ۲۳ میلی لیتر اتانول تهیه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل هم زده شد. سپس، ۸ قطره نیتریک اسید به عنوان کاتالیست به آن افزوده شد. محلول به دست آمده ۲ ساعت هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت تا محلول شماره ۲ به دست آید [۹]. برای بررسی رفتار فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید، چهار نمونه با حجم ۰، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰ و ۰/۰۱۵ میلی لیتر از محلول شماره ۱ هر کدام با ۰/۲۰۰ میلی لیتر از محلول شماره ۲ مخلوط شد. اطلاعات مربوط به چهار نمونه و نام گذاری آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

بررسی شد. انتخاب بهینه نیم‌رسانا و ترکیب مناسب مواد سنتز شده، نقش مهمی در بهبود کارایی سلول‌ها دارند. از این رو، ویژگی فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید بررسی و نسبت بهینه ترکیب این دو ماده و تأثیر آن بر بازده تولید هیدروژن و کاهش نرخ باز ترکیب حامل‌ها مطالعه شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

همه مواد از جمله ایزوپروپانول ($(CH_3)_2CHOH$)، روی استات دی‌هیدرات ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)، مونو اتانول آمین ($H_2N(CH_2CH_2OH)$ ، 99.5%)، تیتانیوم ان بوتاکسید ($C_{16}H_{36}O_4Ti$ ، 98%)، اتانول (C_2H_6O ، 99.5%) و نیتریک اسید (HNO_3 ، 65%) از شرکت مرک تهیه شدند.

سنتز نمونه‌ها

برای سنتز نانوذره‌های روی اکسید با روش سل-ژل، ابتدا یک محلول ۰/۵ مول در لیتر از روی استات دی‌هیدرات در ایزوپروپانول تهیه شد. سپس مونواتانول آمین به تدریج به

جدول ۱ مقدارهای حجمی استفاده شده برای تهیه نمونه‌های نانوجندسازهای

تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید

ردیف	نمونه‌ها	درصد تقریبی روی اکسید	درصد تقریبی تیتانیوم دی‌اکسید	حجم محلول شماره ۱ (میلی لیتر)	حجم محلول شماره ۲ (میلی لیتر)
۱	T-0% ZnO	۰	۱۰۰	۰	۰/۲
۲	T-3% ZnO	۳	۹۷	۰/۰۰۵	۰/۲
۳	T-5% ZnO	۵	۹۵	۰/۰۱۰	۰/۲
۴	T-7% ZnO	۷	۹۳	۰/۰۱۵	۰/۲

محلول‌ها بر زیر لایه شیشه‌ای و نیز زیر لایه ITO با روش پوشش دهی چرخشی لایه نشانی شدند. سرعت چرخش دستگاه ۱۵۰۰ دور در دقیقه و زمان چرخش ۲۰ ثانیه بود. لایه‌های

ذکر این نکته لازم است که نام گذاری نمونه‌ها برپایه مقدار تقریبی درصد حجمی روی اکسید انجام شده است. چهار محلول به دست آمده، هر کدام به مدت ۲۰ ثانیه هم زده شد. این

نتیجه‌ها و بحث

برای بررسی ویژگی نوری فیلم‌های نانچندسازه TiO_2/ZnO از نمونه‌های لایه‌نشانی‌شده بر زیرلایه شیشه‌ای استفاده شد. دقت به این نکته ضروری است که در فرایند تولید مورد استفاده در این کار، تعامل میان دو ماده با ویژگی‌های بی‌همتا فراهم می‌آید. این ویژگی‌ها به ساختار نسبی انرژی الکترونی این دو ماده مربوط می‌شوند. همان‌طور که در ادامه بحث خواهد شد، وقتی چندسازه تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید ساخته می‌شود، ترازهای انرژی دو ماده در محل پیوند آن‌ها دچار خمیدگی شده و یک انحراف نوار نوع II^v در محل پیوند ایجاد می‌شود. این فرایند، انتقال حامل‌های بار تولیدشده در اثر تابش نور را آسان می‌سازد. یعنی، الکترون‌ها به روی اکسید و حفره‌ها به تیتانیم دی‌اکسید سرازیر می‌شوند و در نتیجه حامل‌های بار از هم جدا می‌شود و احتمال بازترکیب آن‌ها کاهش می‌یابد. در نهایت، بازده سامانه به‌طور بسیار موثری افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، با تنظیم دقیق نسبت‌های متفاوت سل روی اکسید، می‌توان به ساختارهایی دست یافت که ویژگی بهینه‌ای را به نمایش می‌گذارند. همچنین، این چندسازه‌ها قابلیت‌های مناسب‌تری را برای کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی و نانو فناوری ارائه می‌دهند. برای بررسی تأثیر افزودن روی اکسید بر ویژگی نیم‌رسانای تیتانیم دی‌اکسید، طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌ها ثبت شد. در شکل ۱-الف، این طیف‌ها قابل مشاهده است. همه نمونه‌ها جذب نوری را در حدود ۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهند. این پدیده، به انتقال الکترون بین پیوندهای Ti-O در نانوبلور تیتانیم دی‌اکسید نسبت داده می‌شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که افزودن مقدار مشخصی از روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید تأثیر چشمگیری بر ویژگی‌های نوری آن دارد به‌گونه‌ای که شدت قله جذب افزایش می‌یابد و این روند تا زمانی که درصد حجمی روی اکسید به ۵ برسد، ادامه دارد. در این نقطه، شدت جذب به بیشینه خود می‌رسد،

نازک نهایی با دوبار پوشش‌دهی تهیه شدند که پس از هر پوشش، فیلم‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه گرمادهی شدند. انتخاب ویژگی‌های لایه‌نشانی مانند سرعت چرخش دستگاه، زمان لایه‌نشانی و تعداد دفعه‌های لایه‌نشانی پس از تکرار آزمایش‌ها و بررسی کیفیت لایه‌ها انجام شد. در انتها، لایه‌های نازک به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس بازپخت شدند.

شناسایی نمونه‌ها

برای بررسی ویژگی نوری لایه‌ها، دو دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis (Double beam Shimadzu UV-2450, Japan) و فوتولومینسانس (JASCO, FP-6200, America) به کار گرفته شدند. طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS^1) در بازه فرکانسی ۱۰۵-۴۴ هرتز تحت تابش نور انجام شد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی با یک سلف-ظرفیت-مقاومت‌سنج LCR meter KC-605، ساخت ژاپن انجام گرفت. برای تعیین شکل‌گیری فاز و ساختار لایه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌ها (با دستگاه D500 Siemens با منبع تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) به کار گرفته شد. همچنین، ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan, MIRA3, FEG-SEM, Czech) انجام شد. در ادامه، برای بررسی ویژگی فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های آماده‌شده، یک سیم مسی با چسب نقره به زیر لایه ITO متصل شد. زیرلایه‌ها به‌طور کامل عایق کاری شدند تا از تماس زیرلایه با الکترولیت جلوگیری شود. سپس، با تابش نور به‌وسیله شبیه‌ساز نور خورشید که برپایه استاندارد 1.5 AM تنظیم شده بود، رفتار (جریان-زمان) نمونه‌ها بررسی شد. در نهایت، گالوانوستات/پتانسیوستات سه الکترودی (AUTOLAB PGSTAT100 / Eco Chemie) برای بررسی رفتار (I-V) نمونه‌ها به کار گرفته شد.

2. Staggered

1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

تیتانیوم دی اکسید برابر با ۳/۳۶ الکترون ولت است. این کاف انرژی که در مقایسه با حالت حجمی بزرگتر است، ناشی از اثر محدودشدگی کوانتومی است. در محدودشدگی کوانتومی، ذراتی مانند الکترون‌ها در یک منطقه محدود از فضا حبس می‌شوند و این محدودیت موجب تغییر در ویژگی الکتریکی، نوری و گرمایی مواد می‌شود. برای مثال، در نانوذره‌ها، کاف انرژی و ویژگی‌های نوری می‌توانند به شدت تحت تأثیر ابعاد نانوذره قرار گیرند، که این امر به توسعه فناوری‌های جدید در حوزه‌های متفاوت مانند حسگرها و کاتالیست‌ها کمک می‌کند. کاف انرژی نوری نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ مقدارهای محاسبه شده کاف انرژی نمونه‌های چندسازه‌ای، مقاومت انتقال بار (R_{sc}) و چگالی جریان پایدار آن‌ها

نمونه	کاف انرژی (الکترون ولت)	مقاومت انتقال بار (کیلو اهم)	چگالی جریان (میلی آمپر بر سانتی متر مربع)
T-0%ZnO	۳/۳۶	۱۵۳	۰/۸۰
T-3%ZnO	۳/۳۳	۱۳۱	۰/۹۰
T-5%ZnO	۳/۲۸	۸۰	۱/۱۰
T-7%ZnO	۳/۳۰	۹۴	۱/۰۵

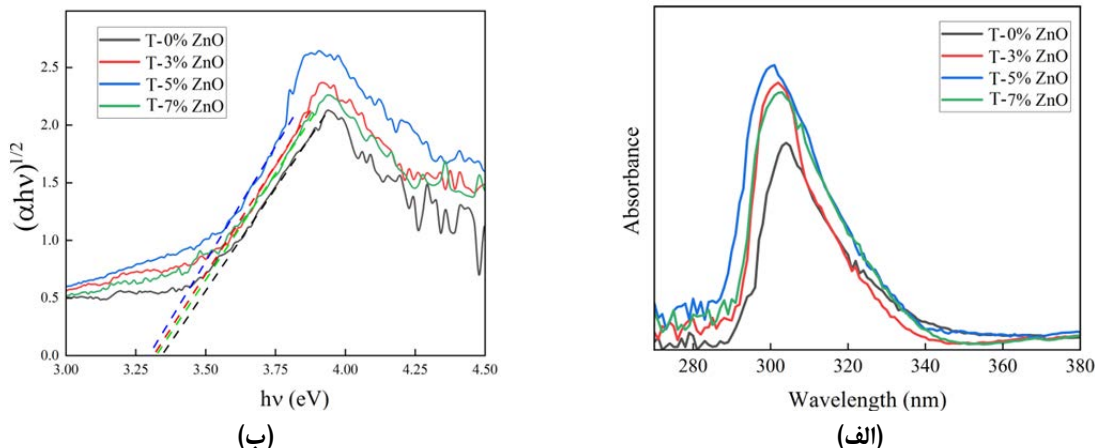
یکی از اصلی‌ترین دلایل کاهش کاف انرژی در نتیجه افزودن روی اکسید در تیتانیوم دی اکسید، ایجاد سطوح جدید انرژی در نوارهای انرژی ماده است. وقتی روی اکسید به ساختار تیتانیوم دی اکسید افزوده می‌شود، یون‌های Zn به‌عنوان ناخالصی در شبکه تیتانیوم دی اکسید وارد می‌شوند. این ناخالصی‌ها می‌توانند سطوح جدیدی از انرژی را در نوارهای انرژی ایجاد کنند که به الکترون‌ها اجازه می‌دهد در انرژی‌های پایین‌تر بین نوارهای انرژی حرکت کنند. این روند منجر به کاهش کاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و نوارهای رسانش می‌شود. به عبارت دیگر، با کاهش کاف انرژی، انتقال الکترون‌ها به حالت‌های انرژی بالاتر آسان‌تر می‌شود، که این ویژگی می‌تواند ویژگی نوری و الکتریکی ماده را تحت تأثیر

ولی اگر محتوای روی اکسید بیشتر شود، شدت قله جذب کاهش می‌یابد. با افزایش شدت جذب در طیف فرابنفش-مرئی، تعداد بیشتری از الکترون‌ها به حالت‌های انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. به‌طور کلی، افزودن روی اکسید به تیتانیوم دی اکسید منجر به بهبود قابلیت‌های نوری می‌شود. این تغییرها به معنای تغییر در ساختار الکترونی و حالت‌های انرژی مواد است که تأثیر مثبتی بر کارایی‌های فوتوالکتروشیمیایی و نوری سامانه دارد. به عبارت دیگر، فعالیت نوری چندسازه‌ها افزایش و ویژگی فوتوالکتریکی آن‌ها بهبود می‌یابد. از دید میکروسکوپی، می‌توان گفت که ترکیب روی اکسید با ساختار تیتانیوم دی اکسید در مقادیر کم و قرارگرفتن آن بین ذره‌ها، فرایند انتقال بار را در ساختار مرزی p-n افزایش می‌دهد. این روند به دلیل ایجاد مسیری برای حامل‌های بار بین دانه‌های تیتانیوم دی اکسید است. با توجه به طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی و همچنین، استفاده از مدل تائوک^۱ می‌توان کاف انرژی نمونه‌ها را به‌صورت تقریبی به‌دست آورد. معادله تائوک یک روش پرکاربرد برای تخمین کاف انرژی نوری مواد برپایه طیف جذب فرابنفش-مرئی آن‌ها است. در این مدل، معادله $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n$ بین ضریب جذب و کاف انرژی نمونه نیم‌رسانا برقرار است که α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی بر حسب الکترون ولت، E_g کاف انرژی نمونه و C عدد ثابت است. مقادیر n در این معادله برابر ۰/۵، ۱/۵، ۲ و ۳ در نظر گرفته می‌شود که مقدار ۰/۵ برای گذار مجاز مستقیم و مقدار ۲ برای گذار مجاز غیر مستقیم تعریف شده است. حال، با برون‌یابی بخش خطی منحنی $(\alpha h\nu)^{1/n} -$ به محور x ، مقدار کاف انرژی نمونه‌ها تخمین زده می‌شود. از آنجا که روی اکسید خالص یک نیم‌رسانای نوع n با کاف انرژی مستقیم است، در معادله تائوک مقدار n برابر ۰/۵ خواهد بود. در مقابل، تیتانیوم دی اکسید آاناتاز یک نیم‌رسانای نوع n با کاف انرژی غیرمستقیم است و بنابراین، مقدار n برای آن برابر ۲ خواهد بود. بر این پایه کاف انرژی نوری به‌دست‌آمده برای

1. Tauc

تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیوم ...

قرار دهد.



شکل ۱ طیف جذب نوری فرابنفش-مرئی (الف) و نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ برای تخمین انرژی کاف نوار (ب) نمونه‌های چندسازه‌ای

حامل‌های بار را افزایش می‌دهد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی نانومواد سنتز شده را افزایش می‌دهد.

برای بررسی بیشتر انتقال حامل‌های بار، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی برای نمونه‌ها اعمال شد. رهنبدی الکتروشیمیایی یک روش تحلیلی است که برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی سامانه‌ها به کار گرفته می‌شود. این روش، با اعمال یک نشانک تناوبی (به‌طور معمول در بسامدهای متفاوت) به سامانه و اندازه‌گیری پاسخ آن، اطلاعاتی درباره ویژگی‌های الکتروشیمیایی مانند مقاومت و ظرفیت ارائه می‌دهد. با این روش، می‌توان ویژگی‌های نانوسازه‌ها را بررسی کرد. شکل ۲-ب نمودارهای EIS نمونه‌ها را نشان می‌دهد که مؤلفه موهومی رهنبدی در محور عمودی و مؤلفه حقیقی رهنبدی در محور افقی نشان داده شده است. همچنین، مدار معادل این ترکیب در قسمت داخلی شکل ارائه شده است. واضح است که R_s مقاومت اهمی سامانه و مربوط به زیرلایه است که برای همه نمونه‌ها یکسان است؛ زیرا زیرلایه ITO و سیم‌های اتصال یکسان هستند. مقاومت انتقال بار (R_{sc})، با نیم‌دایره در شکل پدیدار شده و مقدار آن برای تیتانیوم دی‌اکسید

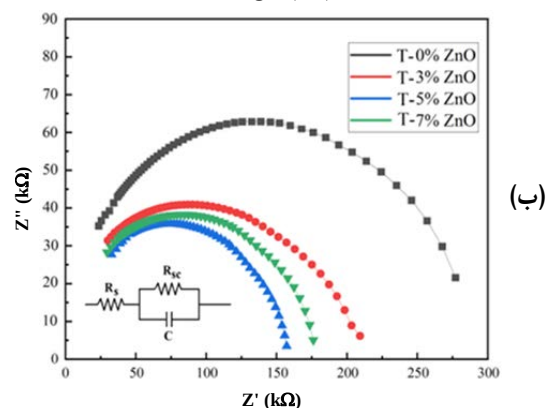
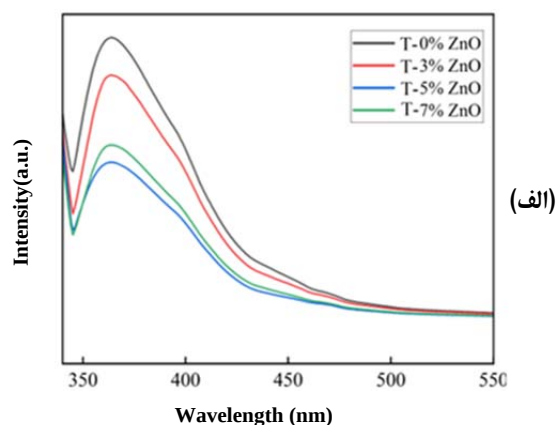
طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL^1) روشی دیگر برای بررسی ویژگی نوری مواد است. در این روش، نمونه‌ها تحت تابش نور قرار می‌گیرند و سپس نور ساطع شده از آن‌ها تحلیل می‌شود. طیف فوتولومینسانس نمونه‌های مذکور در شکل ۲-الف نشان داده شده است. قله مشاهده شده، برای همه نمونه‌ها در طول موج حدود ۳۶۰ نانومتر پدیدار شده است. شدت انتشار طیف فوتولومینسانس با افزودن روی اکسید کمتر شده است. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس می‌تواند به ایجاد نقص‌ها و سطوح انرژی جدید مرتبط باشد. افزودن روی اکسید می‌تواند به تشکیل نقص‌ها در ساختار بلوری منجر شود که می‌توانند به عنوان مراکز غیرطبیعی در جذب و انتشار نور عمل کنند و در نتیجه شدت فوتولومینسانس را کاهش دهند. کمترین شدت طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه حاوی ۵ درصد اکسید روی است که این به بهبود نرخ جداسازی بار مربوط می‌شود، که به نوبه خود موجب کاهش بازترکیب تابشی جفت الکترون-حفره‌ها می‌شود. بنابراین، جداسازی بار کارآمد، طول عمر

1. Photoluminescence spectroscopy (PL)

آن در شکل‌های ۳-الف و ب به تصویر کشیده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در همه نمونه‌ها، برهم‌کنش‌های کافی بین سطح دانه‌های تیتانیم دی‌اکسید و مولکول‌های آب برقرار است و این تعامل‌ها منجر به تولید جریان نوری قابل‌اندازه‌گیری می‌شوند. افزون‌براین، وابستگی چگالی جریان به درصد حجمی نانوذره‌های ZnO مشاهده می‌شود. برپایه نمودار، مقدارهای عددی چگالی جریان تیتانیم دی‌اکسید خالص و نمونه‌های T-3% ZnO، T-5% ZnO و T-7% ZnO در جدول ۲ آمده است. روشن است که افزودن روی اکسید به سامانه، موجب افزایش فوتوجریان الکترودها می‌شود. این افزایش را می‌توان با توجه به نتیجه‌های قبلی توجیه کرد. از آنجا که با افزودن روی اکسید، باز ترکیب جفت الکترون-حفره کمتر می‌شود، مقدار فوتوجریان ایجادشده بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، تحلیل‌های صورت‌گرفته در بخش طیف‌سنجی نوری، نشان می‌دهد که جذب نور منجر به تولید الکترون و حفره نوری می‌شود و جداسازی بار به‌طور مؤثر بین دانه‌های تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید اتفاق می‌افتد. این فرایند به‌طور بالقوه می‌تواند طول عمر الکترون‌ها را افزایش دهد و در نتیجه فعالیت فوتوالکتروشیمیایی نانوسازه را بهبود بخشد. به‌طور مشخص، نانوسازه حاوی ۵ درصد روی اکسید، به دلیل افزایش تعداد حامل‌های بار تولیدشده با نور و همچنین، کاهش احتمال بازترکیب الکترون-حفره، از راه حرکت بهینه الکترون-حفره در مرزهای ناهمگن، بیشینه مقدار چگالی جریان نوری را برآورده می‌کند. این نتیجه‌ها نشان‌دهنده قابلیت بالا و قابلیت‌های این نانوسازه‌ها در کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی است.

آزمون سه الکترودی (I-V) یک روش مهم دیگر برای ارزیابی کارایی فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نانوسازه‌ها است. نتیجه‌های این آزمون در شکل ۳-ج قابل مشاهده است. در این آزمون، نانوسازه‌ها به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل سیر به عنوان الکتروود

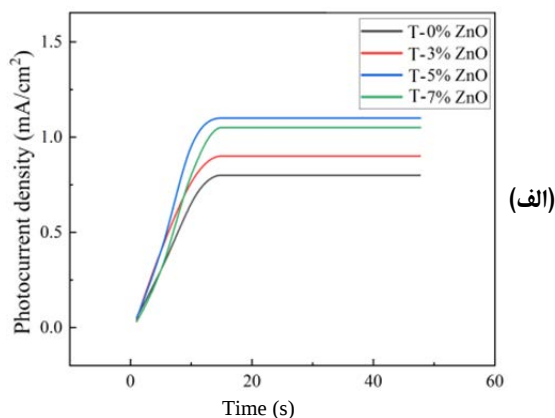
خالص و نمونه‌های T-3%G، T-5%G و T-7%G در جدول ۲ آمده است. کمترین مقدار R_{sc} برای نمونه T-5%ZnO است که بهبود جداسازی حامل‌های بار تولیدشده با نور در نمونه را تأیید می‌کند. بنابراین، فرایند انتقال بار آسان‌تر می‌شود و انتقال الکترون سریع‌تر اتفاق می‌افتد. روشن است که کاهش مقاومت انتقال بار منجر به کارایی بهتر سلول‌ها می‌شود. این نتیجه تأییدی بر تحلیل فوتولومینسانس است که بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را برای نمونه T-5% ZnO پیش‌بینی کرده بود.



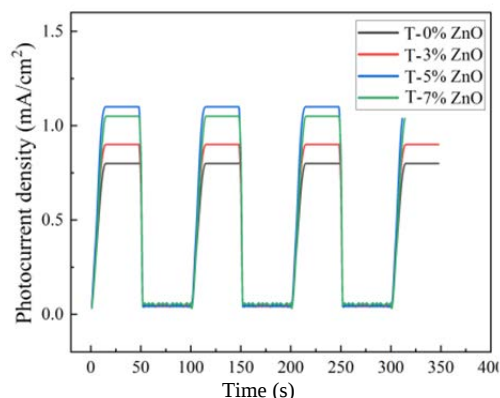
شکل ۲ طیف فوتولومینسانس (PL) (الف) و طیف رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) (ب) نمونه‌های چندسازه‌ای

برای ارزیابی کارایی فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نمونه‌ها، نخست آزمایش پایداری جریان با زمان انجام شد که نتیجه‌های

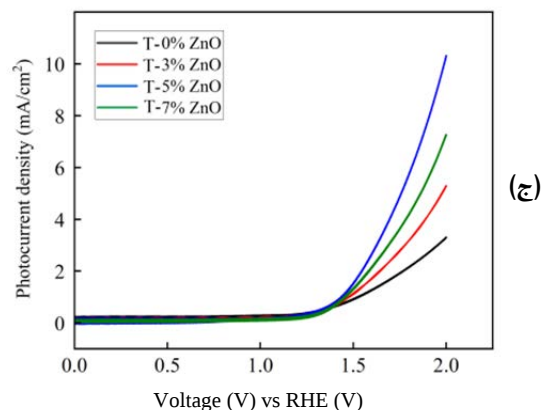
نانومواد در تولید هیدروژن سبز: دیدگاه‌های فنی پیرامون انتخاب نانومواد ...



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ پایداری کوتاه مدت چگالی جریان الکتریکی (الف)، پایداری بلند مدت چگالی جریان الکتریکی (ب) و آزمایش سه الکترودی (I-V) (ج) نمونه‌های چندسازهای

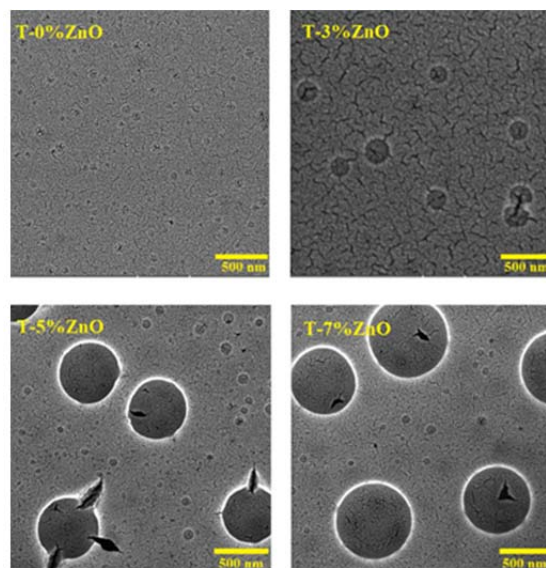
مرجع در یک محلول الکترولیت آبی با غلظت نیم‌مولار H_2SO_4 قرار گرفتند. پتانسیل خارجی بین صفر تا ۲/۰ ولت نسبت به الکترود کالومل سیر تغییر داده شد (پتانسیل خارجی بین الکترود کالومل سیر و الکترود کار اعمال شد) و جریان نوری از الکترود پلاتین اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که جریان نوری به‌طور چشمگیری در ولتاژ نزدیک به ۱/۵ ولت افزایش می‌یابد. این افزایش چشمگیر در جریان نوری، نشان‌دهنده تأثیر مثبت الکترودهای نانوجندسازهای بر کارایی فوتوالکتروشیمیایی در گستره بالای ولتاژ است. افزودن روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید منجر به افزایش جریان می‌شود که به بهبود ویژگی‌های نوری و الکتریکی مانند کاهش کاف انرژی، کاهش شدت انتشار طیف فوتولومینسانس و کاهش مقاومت انتقال بار (R_{sc}), نسبت داده می‌شود. همچنین، برای نمونه‌های چندسازهای که حاوی روی اکسید هستند، کاهش چشمگیری در ولتاژ موردنیاز برای دستیابی به جریان نوری بالا مشاهده می‌شود. این روند به‌روشنی نشان‌دهنده نقش مثبت روی اکسید و تشکیل پیوند p-n در بهبود کارایی فوتوالکتروشیمیایی الکترودهاست. به بیان دیگر، در محل پیوند تیتانیم دی‌اکسید با روی اکسید در نانوجندساز، در اثر تفاوت ترازهای انرژی دو ماده، یک پیوند p-n به‌وجود می‌آید که حرکت حامل‌های بار را آسان و جداسازی آن‌ها را تسریع می‌کند. مشاهده می‌شود که نمونه حاوی ۵ درصد روی اکسید کمتر از سایر نمونه‌ها به پتانسیل برق‌کافت نیاز دارد و شرایط بهینه‌تری برای فرایند آب‌شکافی فراهم می‌آورد. ذکر این نکته لازم است که ولتاژ تجزیه آب (۱/۲۳ ولت (در مقابل RHE) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس) است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که افزودن ZnO به نانوجندسازها می‌تواند به‌عنوان یک راه‌برد مؤثر برای بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی و بهبود بازده در واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی عمل کند.

تشکیل کلوخه‌های بزرگ و کوچک در سطح نمونه‌ها می‌شود که به صورت یکنواخت در سراسر فیلم پراکنده شده‌اند. تشکیل کلوخه، در لایه نازک TiO_2/ZnO که با روش سل ژل سنتز شده، در مطالعه‌های پیشین نیز گزارش شده است [۱۱ و ۱۲].

برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها و جهت‌گیری احتمالی بلورها، از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. با توجه به این که نمونه $\text{T-5\% ZnO}$ بهترین رفتار الکتروشیمیایی را از خود نشان داد، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیم دی‌اکسید خالص، روی اکسید خالص و نمونه چندسازه‌ای $\text{T-5\% ZnO}$ بررسی و در شکل ۵ باهم مقایسه شده‌اند. الگوی پراش لایه نازک روی اکسید سنتز شده با الگوی ساختار هگزاگونال و رتزیست روی اکسید همخوانی دارد [۸]. در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به تیتانیم دی‌اکسید، قوی‌ترین قله در زاویه 2θ برابر با $25/3^\circ$ درجه مشاهده می‌شود. این قله به وضوح نشان‌دهنده فاز آناتاز تیتانیم دی‌اکسید است که به عنوان یکی از حالت‌های بلوری اصلی این ترکیب شناخته می‌شود. [۱۶].

به طور معمول این فاز با جهت‌گیری (۱۰۱) مشخص می‌شود که بیانگر تمایل بلورهای تیتانیم دی‌اکسید به رشد و توسعه در امتداد این صفحه مشخص بلوری است. شدت بالای این قله نشان‌دهنده بلوری بودن بالای نمونه و خلوص فاز آناتاز است. در نمونه چندسازه‌ای $\text{T-5\% ZnO}$ نیز فاز آناتاز تیتانیم دی‌اکسید به عنوان فاز غالب در نمونه مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد درصد حجمی کم روی اکسید و پراکندگی نانوذره‌های روی اکسید در سطح تیتانیم دی‌اکسید عامل اصلی رویت نشدن قله مربوط باشد. نتیجه‌های مشابه نیز گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. همچنین، با توجه به تغییرهای مشاهده شده در ویژگی نوری نمونه‌ها، به ویژه کاهش کاف انرژی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روی اکسید در ساختار نمونه‌ها وجود دارد.

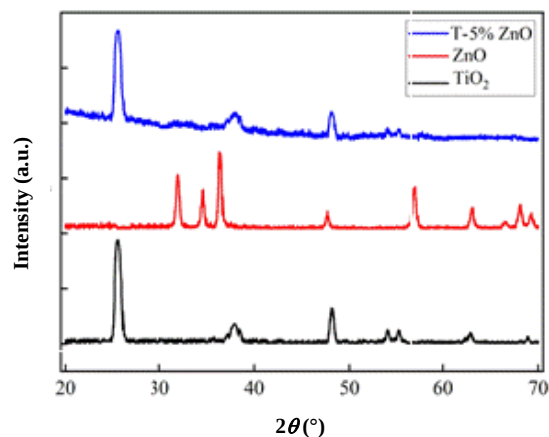
برای بررسی ساختار سطحی و ویژگی‌های میکروسکوپی نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آن‌ها تهیه شد. شکل ۴ تصویرهای SEM نمونه‌های سنتز شده را برای بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک، نشان می‌دهد.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده

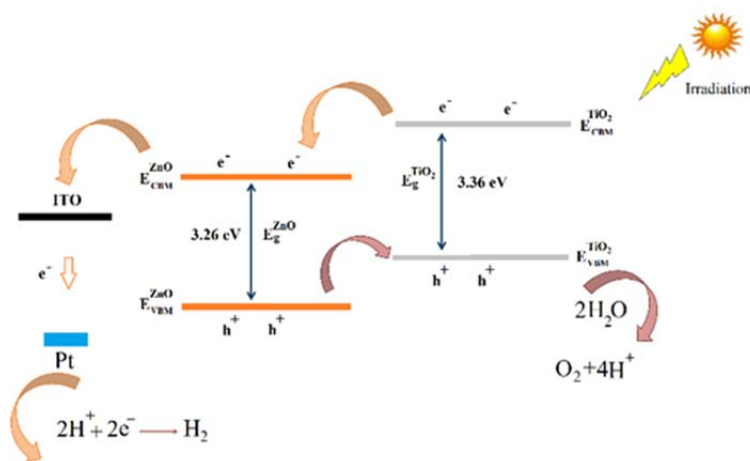
در کاربردهای الکتروشیمیایی، برهم‌کنش لایه با الکترولیت در سطح نمونه‌ها انجام می‌شود. بنابراین، تصاویرهای سطح نمونه‌ها اهمیت بیشتری نسبت به تصویرهای مقطعی دارند. در تصویرهای به دست آمده مشاهده می‌شود که نمونه‌ها ریزساختار همگن با دانه‌های کروی به نسبت متراکم دارند. با این حال، فضاهای خالی بین دانه‌ها نیز وجود دارد که امری اجتناب‌ناپذیر است. در این پژوهش، همه شرایط مانند زمان پیرسازی و دمای بازپخت برای نمونه‌ها به طور یکسان در نظر گرفته شد و تأثیر درصد حجمی روی اکسید بر ریزساختارهای فیلم به طور دقیق بررسی شد. برپایه مشاهده‌ها، مشخص است که همه نمونه‌ها ریزساختار همگن و یکدستی دارند. افزودن روی اکسید موجب

افزایش طول عمر موثر آن‌ها می‌شود و کارایی الکتروشیمیایی این نانو چندسازه‌ها را بهبود می‌بخشد. به نظر می‌رسد افزایش بیشتر روی اکسید از یک مقدار بهینه به‌نحوی موجب تغییر در سد پتانسیل ایجادشده در مرز p-n می‌شود که طول عمر موثر الکترون-حفره باز هم کاهش می‌یابد. به این معنی که افزایش بیشتر روی اکسید (به بیشتر از ۵ درصد حجمی) موجب افزایش ضخامت این لایه در بین دانه‌های تیتانیوم دی‌اکسید می‌شود. در نتیجه، الکترون‌های رسیده به ناحیه روی اکسید با مقاومت الکتریکی بالاتری مواجه می‌شوند و تعداد الکترون‌های رسیده به ITO کاهش می‌یابد. این روند، به کاهش ویژگی بهینه نانوحندسازه مانند چگالی جریان پایدار و در نتیجه، کاهش بازده سامانه منجر می‌شود. گزارش‌هایی در مورد استفاده از مواد افزودنی متفاوت برای بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی تیتانیوم دی‌اکسید وجود دارد. مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این کار تجربی با گزارش‌های پیشین نشان می‌دهد که این نمونه چندسازه‌ای توانایی رقابت با نمونه‌های موفق دیگر را دارد (جدول ۳).



شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تیتانیوم دی‌اکسید خالص، روی اکسید خالص و نمونه T-5%ZnO

به‌طور خلاصه می‌توان گفت که افزودن مقداری روی اکسید به ساختار TiO_2 موجب تشکیل پیوند p-n در ساختار ماده شده و منجر به جداسازی بهینه الکترون-حفره‌های تولیدشده در اثر تابش نور می‌شود. شکل ۶ طرح‌واره این پدیده را نشان می‌دهد. جداسازی موثر الکترون‌ها و حفره‌ها موجب



شکل ۶ طرح کلی انتقال حامل‌های بار بین تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید برای تفسیر فرایند آب‌شکافی با سلول فوتوالکتروشیمیایی

تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیم ...

جدول ۳ مقایسه فوتوجریان نمونه چندسازه‌ای بهینه تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید (T-5% ZnO)

با کارهای تجربی گزارش شده

فوتو الکتروود	روش سنتز	نور تابشی	نوع الکترولیت	فوتوجریان	مرجع
TiO ₂ :Au	سل ژل	لامپ زنون	۱ M H ₂ SO ₄ /۱ M KOH	۰/۴ A/m ²	[۹]
TiO ₂ /Si	ترکیب لیتوگرافی (NIL) و فرایندهای حکاکی واکنشی (RIE)	لامپ زنون	۰/۲۵ M Na ₂ SO ₄	۰/۳۵ mA/cm ²	[۱۴]
TiO ₂ /CuO	اکسایش آندی کنترل شده فویل های Ti	---	۱/۰ M Na ₂ SO ₃	۰/۶ mA/cm ²	[۱۵]
TiO ₂ /rGO/Pt	پراکنده کردن پودر TiO ₂ در اتانول	لامپ زنون	۰/۵ M NaSO ₄	۱۰ μA/cm ²	[۱۶]
TiO ₂ /Sr	آب گرمایی	لامپ زنون	۰/۵ M H ₂ SO ₄	۰/۱ mA/cm ²	[۱۷]
TiO ₂ /BiVO ₄	آب گرمایی	لامپ زنون	۱ M Na ₂ SO ₃	۱/۸ mA/cm ²	[۱۸]
TiO ₂ /ZnO	سل ژل	لامپ هالوژن	۰/۵ M NaSO ₄	۱/۱ mA/cm ²	کار حاضر

نتیجه گیری

باز ترکیب الکترون-حفره و کارایی مناسب فوتوالکتروشیمیایی، در کنار سنتز آسان و کم هزینه، بهینه ترین شرایط را برای فرایند آب شکافی فراهم کرد.

بی شک، روش این مقاله به منظور به کارگیری انرژی خورشیدی برای تولید هیدروژن، می تواند به کاهش وابستگی به سوخت های فسیلی منجر شود. هیدروژن تولید شده به عنوان سوخت برای خودروهای هیدروژنی و کمک به کاهش آلودگی هوا و بهبود کیفیت هوا، کاربرد خواهد داشت. همچنین، بهبود کارایی فوتوکاتالیست ها می تواند منجر به توسعه فناوری های جدید مانند پیل های PEC واقعی و نیز بهینه سازی فرایندهای صنعتی شود.

در این پژوهش، چندسازه های تیتانیم دی اکسید/روی اکسید با روش سل-ژل سنتز شدند و رفتار فوتوالکتروشیمیایی لایه های نازک آن ها به عنوان تابعی از درصد حجمی روی اکسید مطالعه شد. نتیجه ها نشان داد که افزودن روی اکسید به تیتانیم دی اکسید به طور کلی ویژگی مورد نظر آن را بهبود می بخشد. همچنین، نمونه با ۵ درصد حجمی از روی اکسید کمترین مقدار انرژی نوری و شدت طیف فوتولومینسانس و مقاومت در برابر انتقال بار را داشت. شدت طیف جذب فرابنفش-مرئی این نمونه و چگالی جریان نوری پایدار آن بالاترین مقدار را داشت. این نمونه مقدار کمتری از پتانسیل برق کافت را برآورده کرد و با افزایش جذب نور، کاهش

مراجع

- [1] Nowotny J, Sorrell CC, Sheppard LR, Bak T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. International journal of hydrogen energy. 2005;30(5):521-44. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.012](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.012)
- [2] Ziani A, Al-Shankiti I, Khan MA, Idriss H. Integrated photo-electrocatalytic (PEC)

- systems for water splitting to hydrogen and oxygen under concentrated sunlight: Effect of internal parameters on performance. Energy & Fuels. 2020;34(10):13179-85. doi: [org/10.1021/acs.energyfuels.0c02481](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02481)
- [3] Ge M, Li Q, Cao C, Huang J, Li S, Zhang S, Chen Z, Zhang K, Al-Deyab SS, Lai Y.

- One-dimensional TiO₂ nanotube photocatalysts for solar water splitting. *Advanced science*. 2017;4(1):1600152. doi: [org/10.1002/advs.201600152](https://doi.org/10.1002/advs.201600152)
- [4] Mora ES, Barojas EG, Rojas ER, González RS. Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂-Fe₂O₃ multilayers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007;91(15-16):1412-5. doi: [org/10.1016/j.solmat.2007.05.010](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.010)
- [5] Muttaqin R, Pratiwi R, Dewi EL, Ibadurrohman M. Degradation of methylene blue-ciprofloxacin and hydrogen production simultaneously using combination of electrocoagulation and photocatalytic process with Fe-TiNTAs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(42):18272-84. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.031](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.031)
- [6] Zhu Z, Kao CT, Tang BH, Chang WC, Wu RJ. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. *Ceramics International*. 2016;42(6):6749-54. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047)
- [7] Wang C, Hu QQ, Huang JQ, Deng ZH, Shi HL, Wu L, et al. Effective water splitting using N-doped TiO₂ films: Role of preferred orientation on hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(5):1967-71. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.097](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.097)
- [8] Meziane K, El Hichou A, El Hamidi A, Mansori M, Liba A, Almaggoussi A. On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2016;93:297-302. doi: [org/10.1016/j.spmi.2016.03.041](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041)
- [9] Naseri N, Amiri M, Moshfegh AZ. Visible photoenhanced current-voltage characteristics of Au: TiO₂ nanocomposite thin films as photoanodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010;43(10):105405. doi: [org/10.1088/0022-3727/43/10/105405](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105405)
- [10] Tian J, Chen L, Dai J, Wang X, Yin Y, Wu P. Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process. *Ceramics International*. 2009;35(6):2261-70. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2008.12.010](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.12.010)
- [11] Liao DL, Badour CA, Liao BQ. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;194(1):11-9. doi: [org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.008)
- [12] Pérez-Larios A, Lopez R, Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Gómez R, Torres-Guerra LM. Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts. *Fuel*. 2012;100:139-43. doi: [org/10.1016/j.fuel.2012.02.026](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.026)
- [13] AbuDakka M, Qurashi A, Hari P, Alam MW. Formamide driven synthesis of well-aligned ZnO nanorod arrays on glass substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2010;13(2):115-8. doi: [org/10.1016/j.mssp.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2010.05.001)
- [14] Noh SY, Sun K, Choi C, Niu M, Yang M, Xu K, et al. Branched TiO₂/Si nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*. 2013 May 1;2(3):351-60. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2012.10.010](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.010)
- [15] de Brito JF, Tavella F, Genovese C, Ampelli C, Zanoni MV, Centi G, et al. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;224:136-45. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2017.09.071](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.071)
- [16] Wang P, Zhan S, Xia Y, Ma S, Zhou Q, Li Y. The fundamental role and mechanism

- of reduced graphene oxide in rGO/Pt-TiO₂ nanocomposite for high-performance photocatalytic water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;207:335-46. **doi: org/10.1016/j.apcatb.2017.02.031**
- [17] Fazil M, Ahmad T. Pristine TiO₂ and Sr-doped TiO₂ nanostructures for enhanced photocatalytic and electrocatalytic water splitting applications. *Catalysts*. 2023;13(1):93. **doi: org/10.3390/catal13010093**
- [18] Lee MG, Yang JW, Park H, Moon CW, Andoshe DM, Park J, et al. Crystal facet engineering of TiO₂ nanostructures for enhancing photoelectrochemical water splitting with BiVO₄ nanodots. *Nano-micro letters*. 2022 Dec;14(1):48. **doi: org/10.1007/s40820-022-00795-8**

بررسی آزمایشگاهی اثر افزایش دی‌متیل کربنات بر کارایی بنزین موتور درون‌سوز

علی اکبر میران بیگی^۱، نادر غلامی^{۲*} و محمد مهدی اسکندری^۳

۱. دانشیار پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فراورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۲. مربی (دکتر) پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳. استادیار مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۴ بازنگری: خرداد ۱۴۰۴ پذیرش: خرداد ۱۴۰۴

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1208360>

چکیده

دی‌متیل کربنات (DMC) ویژگی بسیار خوبی برای آمیختن با بنزین موتور دارد. در این پژوهش، برای بهبود بازده، پایداری احتراق و کارایی مؤثر در کاهش آلایندگی‌های احتراق در یک موتور درون‌سوز، DMC به‌عنوان یک افزودنی اکسیژن‌دار به بنزین افزوده شد و برای نخستین بار اثر آن بر بنزین به‌عنوان افزودنی بررسی شد. در این راستا، اثر احتراق بنزین پایه (۱۰۰ درصد) و نسبت‌های آمیختگی ۳، ۶ و ۹ درصد حجمی بر کارکرد موتوری و آلایندگی یک موتور چهار سیلندر بررسی شد. گازهای خروجی آگروز با یک تجزیه‌گر گازی ویژه اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که آمیختن DMC با بنزین تأثیر نامطلوبی بر شاخص‌های کیفی بنزین موتور نداشت و افزون بر قابلیت افزایش عدد اکتان بنزین پایه، موجب افزایش توان موتور، گشتاور، کاهش مصرف سوخت و کاهش آلایندگی‌های HC و NO_x و ذره‌های معلق نیز شد. کربن مونوکسید هم تا حدود ۲۹ درصد وزنی کاهش یافت. همچنین، مقدار هیدروکربن و ترکیب‌های نیتروژن‌دار به‌ترتیب تا حدود ۵۰ و ۷۳ درصد وزنی در دور موتورهای متفاوت، کاهش داشتند.

واژه‌های کلیدی: دی‌متیل کربنات، آلودگی هوا، افزودنی‌های سوخت، بهبود دهنده‌های عدد اکتان، آلایندگی‌های هیدروکربنی.

مقدمه

عمده در ساختار موتورها باشد. نخستین کاربرد افزودنی‌های سوخت، حذف ضربه در موتورهای بنزینی در اوایل قرن بیستم بود. اصلاح‌کننده‌های احتراق، پاداکسنده‌ها، بازدارنده‌های خوردگی و شوینده‌های کنترل رسوب، همگی نمونه‌هایی از افزودنی‌های سوخت هستند. افزون‌براین، افزودنی‌های بنزین را

افزایش آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین مسائل کشورهای توسعه‌یافته امروزی است. گازهای خروجی از آگروز نقش مهمی را در این آلودگی دارند و استفاده از سوخت‌های دیگری به‌عنوان جایگزین بنزین ضروری است، بدون اینکه نیاز به تغییرهای

کم‌سمی بودن، آمادگی آمیختگی بالا با سوخت‌های هیدروکربنی معمولی، نداشتن پیوندهای C-C و داشتن اکسیژن بالا، به‌عنوان یک سوخت با ارزش در نظر گرفته می‌شود. هنگامی که DMC برای استفاده در موتورهای بنزینی با بنزین ترکیب می‌شود، انتشار آلاینده‌ها در مقایسه با استفاده از بنزین خالص کاهش می‌یابد. احتراق سریع‌تر و بازده موتور بالاتر در ترکیب‌های DMC/بنزین تحت شرایط کارکرد موتور بدون چربی مشاهده می‌شود، در حالی که سرعت احتراق سوخت مخلوط به‌طور تقریبی برابر یا کمتر از بنزین خالص در شرایط استوکیومتری است. بومی کردن دانش فنی ساخت دی‌متیل کربنات برای بالا بردن عدد اکتان، ارزشمند است و سوخت حاوی این ماده از قدرت کارایی موتوری بالا برخوردار است و کمترین معضلات زیست‌محیطی را به‌دنبال دارد. از محدودیت‌های به‌کارگیری بهبوددهنده‌های عدد اکتان مانند ترکیب‌های اکسیژن‌دار^۱ (MTBE، TBA، ETBE و متانول) و ارگانومتالیک‌های^۲ MMT، فروسن و ترکیب‌های آنیلینی، سمیت بالای آن‌ها، فشار بخار بالا، وابسته‌بودن فرایند به واکنشگرهایی که از خارج تأمین می‌شوند مانند واکنشگرها و یا کاتالیست‌های موردنیاز فرایند، همچنین، آلودگی هوا (انتشار آلاینده‌های فلزهای سنگین، NO_x، VOC) و آلودگی آب‌های زیرزمینی است. مزایای رقابتی DMC، تأمین واکنشگرها آن به‌طور صد در صد در داخل کشور، آسانی فرایند تولید و عدم سمیت زیست‌محیطی این فراورده است. این طرح کاربردی با هدف قطع وابستگی و خودکفایی پالایشگاه‌های کشور در شرایط کنونی و در زمان‌های بحران و به‌منظور ارتقاء کیفیت فراورده‌های بنزین تولیدی داخل کشور انجام شده است. سوخت‌های اکتان بالا منجر به افزایش قدرت و شتاب و کاهش مصرف سوخت ویژه می‌شوند. با افزایش عدد اکتان، انتشار CO کاهش یافت که نتیجه نسبت هوا به سوخت بالاتر ناشی از فشار تقویتی بالاتر است [۶]. DMC جاذبه زیادی را به‌عنوان

می‌توان برای کاربردهای متنوعی از جمله تقویت‌کننده‌های عدد اکتان، پاک‌کننده‌های پاشانه^۱ سوخت و پادیه‌ها استفاده کرد. با توجه به تنوع گسترده افزودنی‌های مورد استفاده در سوخت بنزین به‌عنوان یک روش مؤثر در بهبود عدد اکتان سوخت و کاهش آلاینده‌های موتوری، آن‌ها به چهار گروه عمده بهبوددهنده‌های عدد اکتان، پاک‌کننده‌های رسوب‌کاربراتور، تقویت‌کننده‌های فرایند احتراق و اکسیژن‌دهنده‌های موردنیاز احتراق بنزین، تقسیم‌بندی شده‌اند [۱]. استفاده از سوخت‌های استری با درجه خلوص بالا نتیجه‌های بسیار خوبی را از نظر تأمین کیفیت سوخت از خود نشان می‌دهد. به‌هنگام افزایش این‌گونه مواد به داخل بنزین، چگالی، فراریت، عدد اکتان و آنتالپی احتراق تغییر می‌کند [۲ و ۳]. با استفاده از اکسیژن‌دهنده‌ها، سوخت تمیزتر و عاری از هر گونه رسوب می‌شود و قدرت تراکم‌پذیری سوخت در داخل موتور بدون ایجاد کوبش^۲ افزایش می‌یابد. همچنین توان موتور را با افزایش اکتان سوخت ارتقاء خواهد بخشید [۴ و ۵]. ترکیب‌های اکسیژن‌دار، ترکیب‌های غنی از اکسیژن هستند که به‌هنگام افزایش به سوخت موتور، موجب تولید سوخت پاک‌تر و کاهش آلاینده‌های سمی می‌شوند. ترکیب سوخت‌های موجود، مانند بنزین، با غلظت‌های کم تا متوسط هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار، گزینه خوبی برای دستیابی به کاهش انتشار CO₂ با به‌کارگیری زیرساخت‌های موجود است [۶ و ۷]. ترکیب‌های اکسیژن‌داری که تاکنون به‌طور متداول و به‌وفور استفاده شده‌اند اتانول و متیل ترشیاری‌بوتیل‌اتر (MTBE) است [۸ تا ۱۱]. ترکیب‌های اکسیژن‌دار دیگر مانند دی‌متیل کربنات (DMC)^۴ که از تخمیر فراورده‌های کشاورزی مانند ذرت و غلات به‌وجود آمده‌اند، هم به‌طور مستقیم و هم در تهیه اتیل ترشیاری‌بوتیل‌اتر (ETBE)^۵ به‌کار می‌روند [۱۲ و ۱۳]. دی‌متیل کربنات به‌دلیل

1. Injector

2. Knock

3. Methyl tertiary butyl ether (MTBE)

4. Dimethyl carbonate

5. Ethyl tertiary butyl ether

6. Oxygenates

7. Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl

آلدريج آمريکا تهيه و استفاده شد. بنزين پايه پالايشگاهی از پالايشگاه تهران با اکتان پايه ۸۳ و چگالی ۰/۷۲۴۵ گرم بر سانتی متر مکعب در دمای ۱۵/۵۶ درجه سلسیوس تهيه شد.

جدول ۱ ویژگی های فنی موتور مورد استفاده در انجام آزمایش ها

داخلی	ساخت
چهار زمانه	نوع
آب	خنک کننده
۴	تعداد سیلندر
۷۶@۲۵۰۰ rpm	بیشینه گشتاور
۵۰ bhp@۴۴۰۰ rpm	بیشینه توان
۷/۲ : ۱	نسبت تراکم پذیری
کاربراتور	سامانه سوخت
۱۵۰۰ میلی لیتر	ظرفیت
دینامومتر هیدرولیک	تجهیزات جانبی
۲۰۰۰	ثابت دینامومتر

سوخت آزمایشی و افزودنی

در این سلسله از پژوهش ها، DMC به عنوان یک افزودنی اکسیژن دار به سوخت بنزين موتور مطالعه شد. برای این منظور بنزين عاری از افزودنی (۱۰۰ درصد) به عنوان سوخت شاهد در آزمایش های موتوری و نسبت های آمیختگی ۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد حجمی (D3, D6, D9 و D12) بنزين و DMC استفاده شد. در جدول ۳ ویژگی فیزیکی شیمیایی DMC (به عنوان افزودنی) ارائه شده است.

افزودنی به سوخت، در دنیا ایجاد کرده است. بنابراین، لازم است که تولید انبوه این ماده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد [۱۴ تا ۱۸].

نظر به اهمیت و کاربرد جهانی ماده دی متیل کربنات به عنوان اکتان افزای سبز بنزين موتور و واکنشگر در ساخت مواد و قطعه های بسیار در صنایع پتروشیمی، در این پژوهش، تأثیر افزایش آن بر عدد اکتان بنزين، بازده گرمایی سوخت به دست آمده و آلایندگی های خروجی آگروز بررسی شد.

بخش تجربی

دستگاه های آزمایشگاهی

همه آزمایش ها بر روی یک موتور ۴ سیلندر (چهار زمانه ۱) درون سوز مدل Pre-mark 4 ساخت هندوستان با ویژگی های فنی آورده شده در جدول ۱، انجام شد. موتور به یک دینامومتر هیدرولیک جفت شده بود. دستگاه چگالی سنج دیجیتالی از شرکت اتریشی Anton paar برای اندازه گیری چگالی نمونه بنزين شاهد و آمیخته با DMC با نسبت های متفاوت، به کار گرفته شد. همچنین، از دستگاه کارل فیشر مدل Titrand 852 (شرکت Metrohm) سوئیس استفاده شد. اندازه گیری مشخصه های عمومی بنزين مندرج در جدول ۲ با شرایط یاد شده در استانداردهای مرتبط با هر کمیت انجام شد.

مواد شیمیایی

ایزوپروپیل الکل و تولوئن با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان تهيه شد. همچنین، استون، اتانول، متانول و زایلن با خلوص آزمایشگاهی بدون نیاز به تخلیص بیشتر از شرکت

جدول ۲ مشخصه‌های عمومی بنزین پایه پالایشگاه تهران و نسبت‌های متفاوت آمیختگی DMC با آن

روش آزمون	آمیختگی بنزین با DMC				DMC	بنزین	آزمون	ردیف
	12%(v/v)	9%(v/v)	6%(v/v)	3%(v/v)				
ASTM D4052	۰٫۷۶۴۸	۰٫۷۵۶۵	۰٫۷۴۴۵	۰٫۷۳۴۸	۱٫۰۷۵۰	۰٫۷۲۴۵	چگالی در دمای ۱۵٫۵۶ درجه سلسیوس (kg/m ³)	۱
ASTM D2699	۸۷٫۱	۸۶٫۱	۸۵٫۲	۸۴٫۱	۱۱۸٫۰	۸۳٫۰	عدد اکتان پژوهشی	۲
ASTM D5453	۱۶٫۰	۱۶٫۵	۱۷٫۲	۱۸٫۱	---	۱۹٫۰	مقدار گوگرد (ppm)	۳
UOP 163	<۱	<۱	<۱	<۱	---	<۱	RSH و H ₂ S (ppm)	۴
ASTM D664	<۰٫۰۵	<۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۰۷	---	۰٫۰۸	عدد اسیدی کل (mg KOH/g)	۵
ASTM D323/D4953	۸٫۵۸	۸٫۶۰	۸٫۶۳	۸٫۶۵	۱٫۷۱	۸٫۶۶	فشار بخار Reid (psi)	۶
ASTM D381	۳٫۰	۳٫۰	۲٫۷	۲٫۶	۲٫۰	۲٫۸	مقدار صمغ (پیش از شستشو) (mg/100ml)	۷
ASTM D381	۰٫۸	۰٫۸	۰٫۶	۰٫۶	۲٫۰	۰٫۸	مقدار صمغ (پس از شستشو) (mg/100ml)	۸
ASTM D7525	>۴۸۰	>۴۸۰	>۴۸۰	>۴۸۰	>۴۸۰	>۴۸۰	پایداری عدد اکسایش (min)	۹
ASTM D130	۱a	۱a	۱a	۱a	---	۱a	خوردگی تیغه مسی	۱۰
ASTM D5580	۲٫۵۹	۲٫۷۰	۲٫۸۲	۲٫۹۰	---	۳٫۰۰	بنزن (درصد جرمی)	۱۱
OSMOMAT	۱۱۵	۱۱۵	۱۱۲	۱۱۰	۹۰٫۱۴	۱۱۰	وزن مولکولی (g/mol)	۱۲
ASTM D240	۴۰٫۲۲	۴۱٫۰۴	۴۱٫۸۶	۴۲٫۶۸	۱۶٫۳	۴۳٫۵۰	گرمای احتراق (MJ/kg)	۱۳
ASTM D6304	۱۴۹	۱۵۳	۱۵۲	۱۴۸	---	۱۵۰	مقدار آب (ppm)	۱۴
ASTM D1319	۳۲٫۴	۳۳٫۰	۳۴٫۱	۳۵٫۵	---	۳۶٫۷	درصد حجمی آروماتیک	۱۵
	۱٫۳	۱٫۵	۲٫۱	۲٫۵	---	۲٫۸	درصد حجمی اولفین	
	۶۶٫۳	۶۵٫۵	۶۳٫۸	۶۲٫۰	---	۶۰٫۵	درصد حجمی اشباع	
ASTM D86	۴۱٫۴	۳۸٫۱	۴۰	۳۹	۸۸٫۸	۳۶٫۲	تقطیر در فشار ۷۶۰ mmHg نقطه جوش آغازی (IBP) (°C)	۱۶
	۴۹٫۲	۴۸٫۵	۴۸٫۷	۴۹٫۹	۸۹٫۱	۵۱٫۵	بازیابی ۵ درصد حجمی (°C)	
	۵۲٫۸	۵۱٫۹	۵۲٫۱	۵۲٫۳	۸۹٫۱	۵۵٫۳	بازیابی ۱۰ درصد حجمی (°C)	
	۵۵٫۴	۵۴٫۹	۵۴٫۹	۵۶٫۲	---	۵۸٫۱	بازیابی ۱۵ درصد حجمی (°C)	
	۵۷٫۶	۵۷٫۶	۵۷٫۵	۵۸٫۵	---	۶۰٫۷	بازیابی ۲۰ درصد حجمی (°C)	
	۶۳٫۳	۶۳٫۱	۶۳٫۱	۶۴٫۶	---	۶۶٫۶	بازیابی ۳۰ درصد حجمی (°C)	
	۶۹٫۶	۶۹٫۵	۶۹٫۶	۷۱٫۶	---	۷۴٫۴	بازیابی ۴۰ درصد حجمی (°C)	
	۷۶٫۸	۷۷٫۱	۷۸٫۰	۸۰٫۹	۸۹٫۲	۸۳٫۵	بازیابی ۵۰ درصد حجمی (°C)	
	۸۵٫۶	۸۶٫۴	۸۸٫۷	۹۲٫۲	---	۹۴٫۲	بازیابی ۶۰ درصد حجمی (°C)	
	۹۸٫۶	۱۰۱٫۲	۱۰۴٫۲	۱۰۷٫۷	---	۱۰۹٫۶	بازیابی ۷۰ درصد حجمی (°C)	
	۱۲۱٫۴	۱۲۲٫۲	۱۲۳٫۸	۱۲۶٫۷	---	۱۲۷٫۸	بازیابی ۸۰ درصد حجمی (°C)	
	۱۳۱٫۸	۱۳۲٫۶	۱۳۴٫۴	۱۳۶٫۴	---	۱۳۷٫۵	بازیابی ۸۵ درصد حجمی (°C)	
	۱۴۳٫۲	۱۴۳٫۷	۱۴۴٫۶	۱۴۶٫۵	---	۱۴۶٫۷	بازیابی ۹۰ درصد حجمی، (°C)	
	۱۶۰٫۷	۱۶۲٫۲	۱۶۳٫۰	۱۶۳٫۶	---	۱۶۴٫۶	بازیابی ۹۵ درصد حجمی (°C)	
	۱۷۱٫۷	۱۷۳٫۲	۱۷۴٫۶	۱۷۵٫۴	۸۹٫۸	۱۷۷٫۶	نقطه جوش پایانی (FBP) (°C)	
	۹۷٫۴	۹۷٫۵	۹۷٫۵	۹۷٫۵	۹۹٫۵	۹۸	بازیابی مجموع (درصد حجمی)	
	۲٫۰	۲٫۰	۲٫۰	۲٫۰	۰٫۳	۱٫۵	باقی‌مانده (درصد حجمی)	
	۰٫۶	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۲	۰٫۵	هدررفت* (درصد حجمی)	

* Loss

جدول ۳ ویژگی فیزیکوشیمیایی DMC مورد مطالعه

آزمون	نتیجه	روش آزمون
چگالی (kg/m^3) (در دمای ۲۵ درجه سلسیوس)	۱,۰۶۳۰	ASTM D4052
گرانروی سینماتیک (mm^2/s) (در دمای ۱۰ درجه سلسیوس)	۰,۶۷۶۷	ASTM D445
نقطه اشتعال ($^{\circ}\text{C}$)	۱۸,۰	ASTM D93
حلالیت در بنزین	بسیار محلول	Visual
حلالیت در آب	امتزاج ناپذیر	Visual
نقطه انجماد ($^{\circ}\text{C}$)	۴,۰	ASTM D2386
مقدار آب (ppm)	<۱۰	ASTM D6304
ضریب شکست (در دمای ۲۰ درجه سلسیوس)	۱,۳۶۸۲	ASTM D1218
نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$)	۸۹,۰	---

از تکمیل آزمایش با بنزین یادشده، آزمایش‌ها با بنزین آمیخته شده با DMC به نسبت‌های آمیختگی ۳، ۶ و ۹ درصد و در سرعت‌های متفاوت یادشده آغاز شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی مصرف سوخت ویژه ($BSFC$)

مصرف سوخت ویژه با افزودن DMC در مقایسه با بنزین بدون افزودنی، کاهش یافت. منظور از مصرف سوخت ویژه نسبت مقدار مصرف سوخت به توان موتور است. با توجه به افزایش بیشتر توان موتور در مقایسه با مصرف سوخت، مصرف سوخت ویژه ($BSFC$)، کاهش یافت. با وجود کم‌تر بودن ارزش گرمایی سوخت اکسیژن‌دار (DMC) در مقایسه با بنزین معمولی، به دلیل آسان‌سازی توان، مصرف سوخت ویژه کاهش یافت. همچنین، پایین بودن انرژی پیوندی درون مولکولی و شکستگی پیوندها در دمای پایین‌تر احتراق، برای مولکول DMC بسیار تاثیرگذار است و موجب افزایش سرعت احتراق و کاهش مصرف سوخت ویژه شد. برپایه شکل ۱ در همه

اندازه‌گیری مقدار مصرف سوخت و آلاینده‌گی

انتشار آلاینده‌های به‌دست آمده از موتور با یک تجزیه‌گر گازی آلمانی AVL مدل C50 اندازه‌گیری شد. در این راستا گازهای (ppm) HC^1 ، ($\%$) CO ، ($\%$) CO_2 و (ppm) NO_x با تجزیه‌گر یادشده مطالعه شد. سرعت جریان سوخت با اندازه‌گیری حجمی با یک بورت و کرنومتر تعیین شد. سوخت از مخزن و از راه یک بورت مدرج وارد موتور شد.

تجهیزات اتاق آزمون

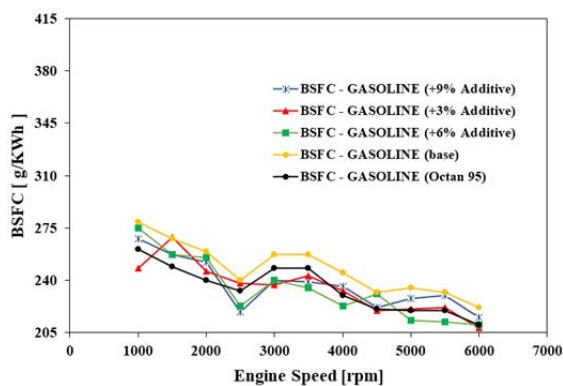
تجهیزات مورد استفاده در این آزمون لگام ترمز، دستگاه اندازه‌گیری مصرف سوخت بنزین، دستگاه کنترل دمای سوخت بنزین، دستگاه اندازه‌گیری مقدار هوای اضافه، دستگاه اندازه‌گیری گازهای ناشی محفظه لنگ، دستگاه تبرید و مبدل خنک‌کن روغن موتور بودند.

روش کار

ابتدا موتور ۲۰ لیتر بنزین پایه (۱۰۰ درصد) در دوره‌های متفاوت از ۱۰۰۰ الی ۶۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) با دو نسبت تراکم پذیری ۱۰:۱ و ۱۱:۱ از سوخت پایه شروع به کار کرد. پس

بررسی آزمایشگاهی اثر افزایش دی متیل کربنات بر کارایی بنزین ...

حالت‌های آمیختن DMC با بنزین، مصرف سوخت ویژه پایین‌تر از بنزین بدون افزودنی است.



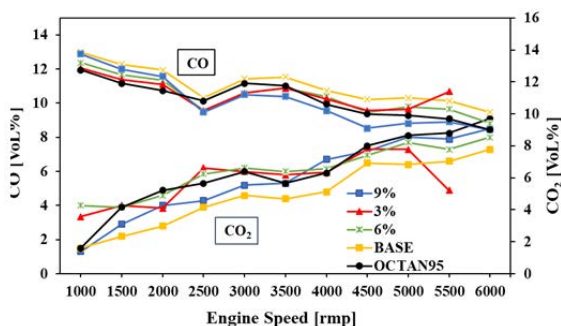
شکل ۱ مصرف ویژه سوخت ترمزی موتور با دورهای متفاوت

اندازه‌گیری مقدار آلاینده کربن مونوکسید (CO)

در این پژوهش انتشار آلاینده‌های به‌دست‌آمده از موتور با یک تجزیه‌گر گازی مدل AVL اندازه‌گیری شده است. در این خصوص گازهای CO (ppm)، HC (ppm)، CO_2 (%) و NO_x (ppm) با تجزیه‌گر مذکور مطالعه شدند. لازم به‌ذکر است که در همه آزمایش‌ها موتوری و آلایندگی مقدار سوخت موردنیاز ۲۰ لیتر در نظر گرفته شد.

شکل ۲ تاثیر افزودن DMC به بنزین را بر مقدار انتشار آلاینده CO نشان می‌دهد. حضور کربن مونوکسید ناشی از کمبود اکسیژن در فرایند احتراق است. این پدیده می‌تواند موجب پایین آمدن کارایی موتور شود. در مقایسه با بنزین پایه، با افزایش DMC کاهش چشمگیری در CO مشاهده می‌شود. این موضوع ناشی از حضور مولکول دی‌متیل کربنات به‌عنوان تامین‌کننده اکسیژن موردنیاز در فرایند احتراق است. مقدار آلایندگی CO در دور موتور ۴۰۰۰ rpm به‌ترتیب برای نسبت‌های آمیختگی ۳ تا ۹ درصد بین ۰/۷ تا ۳ درصد حجمی تغییر می‌کند. در این بررسی همچنین، اثر نسبت‌های آمیختگی DMC به بنزین پایه بر مقدار آلایندگی CO_2 مطالعه شد که نتیجه‌های آن در شکل ۲ ارائه شده است. با افزایش دور موتور

میزان آلایندگی CO_2 به‌تدریج افزایش می‌یابد. با کامل شدن فرایند احتراق ناشی از حضور DMC به‌عنوان تامین‌کننده اکسیژن، مقدار CO_2 افزایش می‌یابد که در دور موتورهای بالاتر این مقدار افزایش، بیشتر مشاهده می‌شود. در دور موتورهای بالاتر به دلیل افزایش مقدار مصرف سوخت، غلظت CO_2 در گازهای خروجی اگزوز افزایش خواهد یافت.



شکل ۲ درصد حجمی گاز کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید در گازهای خروجی در پیش از واکنشگر شیمیایی

انتشار آلاینده‌های هیدروکربنی (HC)

انتشار آلاینده هیدروکربنی در موتورهای بنزینی بیانگر کیفیت آمیختگی سوخت-هوا و احتراق ناقص در طول فرایند احتراق است. شکل ۳ انتشار HC تحت شرایط ثابت مصرف سوخت (۲۰ لیتر) در هر دور موتور را در نسبت‌های آمیختگی متفاوت DMC با بنزین نشان می‌دهد. در این مطالعه مشخص شد که کاهش انتشار آلاینده HC با نسبت‌های آمیختگی متفاوت DMC، به‌طور چشمگیری اتفاق می‌افتد. در نسبت مخلوط سازی ۶ درصد از افزودنی، مقدار آلاینده HC به کمینه مقدار خود می‌رسد. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دی‌متیل کربنات در اکسایش کامل هیدروکربن‌ها با هوا، می‌تواند نقش بسیار موثری داشته باشد.

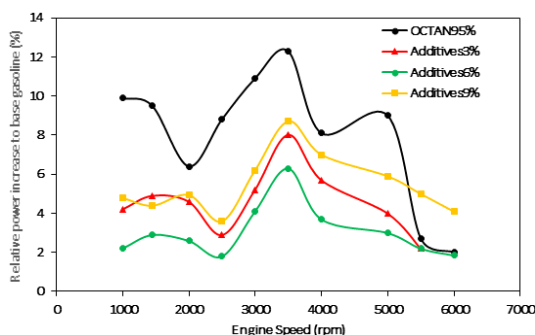
انتشار آلاینده‌های NO_x

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود. مقدار NO_x با افزایش DMC به‌دلیل حضور اکسیژن کافی و تقویت فرایند

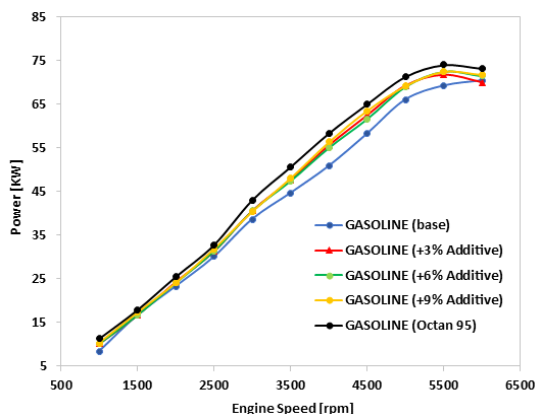
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال نوزدهم، شماره ۱، پیاپی ۷۳، بهار ۱۴۰۴

بنزین پایه با اکتان ۸۳ نشان می‌دهد. بر پایه این شکل، در دورهای میانی و بالا، توان موتور به‌طور محسوسی افزایش یافته است و بیشترین مقدار افزایش در دورهای میانی بین ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰ دور بر دقیقه مشاهده می‌شود. با افزایش درصد DMC بدون هیچ‌گونه آسیب و مخاطرات فنی بر موتور، توان موتور افزایش می‌یابد. افزون‌بر آن، در دورهای بالاتر از ۵۰۰۰ دور بر دقیقه توان نسبی در مقایسه با بنزین با اکتان ۹۵ به‌طور تقریبی مشابه و در مواردی بالاتر است. منحنی توان مطلق هر یک از نمونه‌های مورد آزمون در شکل ۶ ارائه شده است.

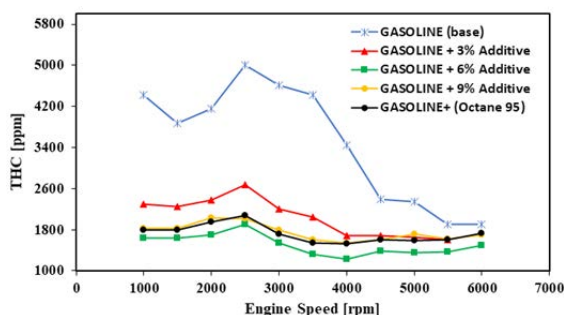


شکل ۵ اثر افزایش دی‌متیل کربنات در دورهای متفاوت موتور بر توان موتور

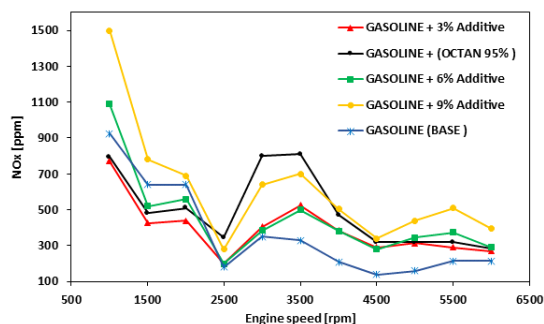


شکل ۶ توان مطلق موتور در دورهای متفاوت با سوخت‌های مورد آزمون

احتراق به‌ویژه در دورهای موتور بالا افزایش می‌یابد. با این حال در دورهای پایین موتور تا ۲۵۰۰ دور بر دقیقه، مقدار آلاینده‌گی NO_x به‌ویژه برای درصد آمیختگی پایین DMC کاهش یافته است. به‌ویژه اینکه مقدار آن در مقایسه با بنزین پایه و بنزین اکتان ۹۵ پایین‌تر است. اگر چه مقدار NO_x در دورهای بالاتر نسبت به بنزین پایه افزایش یافته است، در مقایسه با بنزین با اکتان ۹۵ از مقدار کمتری برخوردار است.



شکل ۳ درصد حجمی گاز هیدروکربن‌های نسوخته در گازهای خروجی در پیش از واکنشگر شیمیایی



شکل ۴ درصد حجمی اکسیدهای ازت در گازهای خروجی در پیش از واکنشگر شیمیایی

اندازه‌گیری مقدار توان موتور

در این پژوهش، همچنین آزمون‌های متفاوت تمام بار و جزئی توان بر روی موتور انجام شدند. در همه آزمایش‌ها از یک مرجع دیگر افزون بر بنزین پایه (بنزین سوپر با اکتان ۹۵) نیز استفاده شد. شکل ۵ روند افزایش نسبی توان موتور را نسبت به

نتیجه گیری

- بهره گرمایی به هنگام افزایش DMC بالاتر از بنزین

پایه به دست آمد.

- بنزین حاوی DMC در همه نسبت های آمیختگی،

کاهش چشمگیری را در مقدار غلظت HC و CO از خود نشان داد.

- استفاده از افزودنی DMC در نسبت های آمیختگی بالا،

موجب افزایش CO₂ و NO_x در دوره های متفاوت شد. در دوره های موتور پایین تر تغییر NO_x کاهش و ناچیز بود.

- در طی آزمون رویداد خاصی که بر نتیجه های آزمون و

یا قطعه های آزمونی اثر گذار باشد، رخ نداد.

- بیشینه گشتاور تصحیح شده موتور در حالت تمام بار

برابر با ۱۳۷ N.m و در دور ۵۰۰۰ rpm روی داد که با افزودن

ترکیب های DMC تا ۱۰ N.m افزایش یافت.

- مصرف ویژه سوخت ترمزی به طور تقریبی در همه

دورها با افزودن ترکیب های DMC از ۲ تا ۱۰ درصد بهبود یافت.

- دی متیل کربنات افزون بر نقش اکتان افزایی، اثر

مطلوب دیگری بر کارایی موتور و کاهش آلایندگی داشت.

در این پژوهش، تاثیر افزودنی دی متیل کربنات بر

شاخص های کیفی بنزین بررسی شد. همچنین، کارایی و انتشار

آلاینده های موتور با مشخصه های ارائه شده با سوخت بنزین

پایه و سوخت های حاوی ۳ تا ۹ درصد DMC از بررسی و

نتیجه های زیر به دست آمد:

- ماده دی متیل کربنات تاثیر نامطلوبی بر شاخص های

کیفی بنزین موتور نداشت. این ماده با عدد اکتان ۱۱۸ در

مقایسه با سایر اکتان افزاهای اکسیژن دار قابلیت موثرتری در

افزایش عدد اکتان بنزین پایه داشت. همچنین، قابلیت انحلال

کامل این ماده در بنزین، عدم سمیت، فشار بخار پایین و عدم

انحلال آن در آب، ویژگی های مفید این ماده بودند.

- بالابودن مقدار اکسیژن موجود در ساختار DMC و

فشار بخار پایین آن موجب کاهش قابل توجه قطع جریان

سوخت در بنزین و افزایش اندیس چابکی می شود.

- در همه شرایط، مصرف سوخت ویژه کمتر از مصرف

سوخت در بنزین پایه به دست آمد.

مراجع

- [1] Daud S, Hamidi MA, Mamat R. A review of fuel additives' effects and predictions on internal combustion engine performance and emissions. AIMS Energy. 2022;10(1):1-22. doi: org10.3934/energy.2022001
- [2] Rahiman MK, Santhoshkumar S, Subramaniam D, Avinash A, Pugazhendhi A. Effects of oxygenated fuel pertaining to fuel analysis on diesel engine combustion and emission characteristics. Energy. 2022;239:122373. doi: org/10.1016/j.energy.2021.122373
- [3] Oppong F, Xu C, Li X, Luo Z. Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics. Fuel Processing Technology. 2022;229:107185. doi: org/10.1016/j.fuproc.2022.107185
- [4] Rodríguez-Fernández J, Ramos Á, Barba J, Cárdenas D, Delgado J. Improving fuel economy and engine performance through gasoline fuel octane rating. Energies. 2020;13(13):3499. doi: org/10.3390/en13133499
- [5] Amaral LV, Santos ND, Roso VR, de Oliveira Sebastião RD, Pujatti FJ. Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021;135:110196. doi: org/10.1016/j.rser.2020.110196
- [6] Suzuki S, Takahashi E, Oguma M, Akihama K. Effect of blending dimethyl carbonate and ethanol with gasoline on combustion

- characteristics. *fuels*. 2023;4(4):441-53. doi: org/10.3390/fuels4040027
- [7] Schifter I, González U, González-Macías C. Effects of ethanol, ethyl-tert-butyl ether and dimethyl-carbonate blends with gasoline on SI engine. *Fuel*. 2016;183:253-61. doi: org/10.1016/j.fuel.2016.06.051
- [8] Pirouzfard V, Hakami M, Hassanpour zonozi, M, Su CH. Improving the performance of gasoline fuels by adding methanol and methyl tertiary-butyl ether along with metal oxides titanium oxide and magnesium oxide. *Energy*. 2024;294:130687. doi: org/10.1016/j.energy.2024.130687
- [9] Yang Q, Shao S, Zhang Y, Hou H, Qin C, Sun D, Liu Y. Comparative study on life cycle assessment of gasoline with methyl tertiary-butyl ether and ethanol as additives. *Science of the total environment*. 2020;724:138130. doi: org/10.1016/j.scitotenv.2020.138130
- [10] Abdellatif TM, Ershov MA, Savelenko VD, Kapustin VM, Makhova UA, Klimov NA, et al. Advanced progress and prospects for producing high-octane gasoline fuel toward market development: State-of-the-art and outlook. *Energy & Fuels*. 2023;37(23):18266-90. doi: org/10.1021/acs.energyfuels.3c02541
- [11] Abdellatif TM, Ershov MA, Kapustin VM, Chernysheva EA, Mustafa A. Low carbon energy technologies envisaged in the context of sustainable energy for producing high-octane gasoline fuel. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2023;56:103103. doi: org/10.1016/j.seta.2023.103103
- [12] Estevez R, Aguado-Deblas L, Luna D, Bautista FM. An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts. *Energies*. 2019;12(12):2364. doi: org/10.3390/en12122364
- [13] Yang B, Sun W, Moshammer K, Hansen N. Review of the influence of oxygenated additives on the combustion chemistry of hydrocarbons. *Energy & Fuels*. 2021;35(17):13550-68. doi: org/10.1021/acs.energyfuels.1c01841
- [14] Pearce JM, Parncutt R. Quantifying global greenhouse gas emissions in human deaths to guide energy policy. *Energies*. 2023;16(16):6074. doi: org/10.3390/en16166074
- [15] American Society for Testing and Material (ASTM USA Standards), Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography, ASTM D4815, 2022. doi: 10.1520/D4815-99
- [16] Yang B, Yang Z, Wei J, Yin Z, Zeng Y, Qian Y, et al. Oxidation-induced variations in the physical and fragmentation characteristics of exhaust soot from DMC-diesel blend: effect of NO presence in the air atmosphere. *Fuel*. 2024;370:131817. doi: org/10.1016/j.fuel.2024.131817
- [17] Wang Q, Ni J, Huang R. The potential of oxygenated fuels (n-octanol, methylal, and dimethyl carbonate) as an alternative fuel for compression ignition engines with different load conditions. *Fuel*. 2022;309:122129. doi: org/10.1016/j.fuel.2021.122129
- [18] Abdalla AO, Liu D. Dimethyl carbonate as a promising oxygenated fuel for combustion: A review. *Energies*. 2018;11(6):1552. doi: org/10.3390/en11061552

استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد طبیعی به روش سل-ژل

عرفان آقاشاهی اردستانی^۱، سیدجمال شیخ ذکریائی^{۲*}، مستانه حاجی پور شیرازی فرد^{۳*} و بهنام میرشکاری^۳

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی نفت، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار گروه علوم زمین، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استادیار گروه مهندسی نفت، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1044881>

چکیده

افزایش تقاضا برای مصرف برنج، منجر به تولید حجم انبوهی از پوست برنج (RHs) می‌شود که استفاده از آن در صنایع متفاوت می‌تواند مشکل دفع پوست برنج (RHs) به‌عنوان پسماند را برطرف کند. در این پژوهش، نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از RHs به روش سل-ژل با بازده بالا استخراج شد. این نانوذره‌ها سطح ویژه، واکنش‌پذیری و فعالیت بالایی نسبت به حال بلوری آن داشتند. برای شناسایی نانوذره‌ها، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فلورئورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، پراکندگی نور دینامیکی (DLS)، BET و BJH به‌کارگرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوذره‌ها آریخت هستند و گروه‌های عاملی هیدروکسیل بر سطح آن‌ها قرار دارند. روش DLS نشان داد که توزیع اندازه نانوذره‌های سنتز شده از ۵ تا ۴۰ نانومتر متغیر و میانگین قطر آن‌ها به‌طور تقریبی ۱۴/۶ نانومتر بود. درصد خلوص و مساحت سطح ویژه (SSA) نانوذره‌ها به‌ترتیب ۹۸/۴۱ درصد و $۸۶۷ \text{ m}^2/\text{g}$ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، نانوسیلیکا، متخلخل، آریخت، مواد طبیعی.

مقدمه

روش‌ها سل-ژل است. به‌طور کلی مزیت روش سل-ژل نسبت به سایر روش‌ها این است که نیازی به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت برای سنتز ندارد. افزون‌برآن، بازده بالایی دارد و به‌کارگیری آن منجر به دستیابی به نانوذراتی آریخت با سطح ویژه بالا^۱ (SSA) و ویژگی‌های یگانه خواهد شد [۱ و ۲]. گام

در استفاده از فناوری نانو در صنعت یک اصل مهم وجود دارد و آن هم بحث اقتصادی بودن استفاده از نانوذره‌ها در حجم بالا است. بنابراین، به روش دستیابی به نانوذره که در واقع عاملی مهم در تعیین هزینه‌ها است، باید توجه شود. روش‌های بسیاری برای سنتز نانوذره‌ها وجود دارد. یکی از این

1. Specific surface area (SSA)

کربن اشاره کرد [۶]. لازم به ذکر است که سیلیکای آریخت به دست آمده از مواد طبیعی، سطح ویژه بالا و ویژگی‌های بی‌همتایی دارد که در حالت بلوری آن وجود ندارد. همچنین، دوست‌دار محیط‌زیست است. درحالی‌که برپایه آخرین گزارش‌های آژانس بین‌المللی پژوهش‌های سرطان (IARC) و سازمان بهداشت جهانی (WHO) سیلیکا بلوری متعلق به گروه اول مواد سرطان‌زا برای انسان است که استفاده از آن در صنعت، موجب ورود آن به محیط‌زیست و به دنبال آن افزوده شدن به زنجیره غذایی انسان و ایجاد مشکل‌های اساسی برای جامعه می‌شود [۷]. در این پژوهش، با استفاده از مواد طبیعی و روش کوتاه و پر بازده سل-ژل، نانوذره‌ها با سطح ویژه بالا تولید شدند. استفاده از ماده زائد حاوی سیلیکا RHs موجب ایجاد ارزش افزوده و عدم وابستگی به تأمین مواد اولیه مورد نیاز از سایر کشورها برای تولید نانوسیلیکا در مقیاس صنعتی و به‌کارگیری آن در صنعت می‌شود. شناسایی نانوذره‌ها با روش‌های XRD، FTIR، طیف‌سنجی فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، FESEM، TEM، پراکندگی نور دینامیکی (DLS)^(۱)، BET^(۲) و BJH^(۳) انجام شد.

بخش تجربی

در این مطالعه، روش سل-ژل برای سنتز نانوذره‌ها به‌کارگرفته شد. به‌طور کلی مزیت روش سل-ژل نسبت به سایر روش‌ها این است که نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت ندارد. افزون‌برآن، بازده بالایی دارد و منجر به دستیابی به نانوذره‌های آریخت با سطح ویژه بالا (SSA) و ویژگی‌های بی‌همتا می‌شود [۸].

بعدی انتخاب پیش‌ساز مناسب برای سنتز نانوذره‌ها است که در این مرحله قیمت پیش‌ساز، در دسترس بودن آن و مقدار نانوذراتی که می‌توان از آن استخراج کرد از عامل‌های تعیین‌کننده در انتخاب نوع پیش‌ساز است [۳]. پس از بررسی‌های گسترده با در نظر گرفتن عامل‌های بسیاری مانند ارزان بودن پیش‌ساز، در دسترس بودن و بازدهی بالای آن در تولید نانوذره‌ها، استفاده از پوسته برنج (RHs)^(۱) به عنوان بهترین گزینه انتخاب شد [۴ و ۵]. پس از برداشت خرمن برنج^(۲) از مزارع، نیاز هست تحت عملیات خرمن‌کوبی^(۳) دانه‌های برنج که حاوی غلاف^(۴) یا همان پوسته هستند (شلتوک برنج^(۵)) از ساقه خود جدا شوند. با جدا کردن پوسته^(۶)، برنجی که به دست می‌آید به رنگ قهوه‌ای است که قهوه‌ای بودن آن به دلیل لایه سبوس^(۷) است. برنج قهوه‌ای^(۸) در آخر با عملیات آسیاب^(۹) که سازوکاری متفاوت با آسیاب‌های معمول دارند سفید و روانه بازار می‌شوند. در بسیاری از پژوهش‌ها دیده می‌شود که پوسته برنج (RHs) را همان سبوس برنج در نظر داشته‌اند. در اینجا باید به این نکته اشاره شود که سبوس برنج حاوی مواد مغزی است و به عنوان بخشی از جیره غذایی دام و طیور کاربرد دارد. در حالی‌که غلاف یا پوسته برنج بیشتر از لگنین و سلولز تشکیل شده و فاقد ارزش غذایی محسوسی است. راه‌های متفاوتی برای دفع^(۱۰) RHA با کاربرد تجاری وجود دارد. بخش زیادی (۸۳ تا ۹۰ درصد) از RHA سیلیکا آریخت است که کاربردهای گسترده‌ای دارد. برای مثال، می‌توان به تولید ژل سیلیکا، تراشه سیلیکونی، سنتز کربن فعال و سیلیکا، تولید مواد سبک در صنایع عمرانی، تهیه کاتالیست‌ها و ژئولیت‌ها، مواد برای باتری‌های لیتیومی، گرافن، ذخیره‌سازی انرژی/خازن و جذب

1. Rice husks
2. Wheat
3. Threshing process
4. Husk
5. Pady
6. Hulling process
7. Bran

8. Brown Rice
9. Milling process
10. Rice husk ash
11. Dynamic light scattering (DLS)
12. Brunauer, Emmet, and Teller (BET)
13. Barrett, Joyner, and Halenda (BJH)

استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد ...

تشکیل شده در محیط واکنش به‌طور کامل خارج شود. در شکل ۱ نمایی از هیدروژل سنتز شده از WG نشان داده شده است.



شکل ۱ هیدروژل سنتز شده از WG

فرایند پیرسازی^۳

در این مرحله برای حفظ تخلخل در فرایند خشک کردن، آب موجود در حفره‌های ژل با اتانول جایگزین و برای ایجاد استحکام در ساختار ژل از سیلیکون آلکوکسید و تتراتیل اورتوسیلیکات ($TEOS^4$) استفاده شد. بنابراین، سیلیکاژل به مدت ۴۸ ساعت در بستری حاوی اتانول و TEOS قرار داده شد تا فرایند بسپارش تکمیل و سیال موجود در حفره‌ها جایگزین شود.

خشک کردن/انجمادی^۵

برای دستیابی به پودر سیلیکای آریخت با قراردادن ژل مرحله پیش به مدت ۴۸ ساعت درون دستگاه یخن و سپس، خشک کردن آن با دستگاه خشک کن انجمادی مدل-Fdcf (12006 Operon Co., Ltd, Korea) پودر نانوذره‌های سیلیکا به دست آمد (شکل ۲) [۹].

تستشو RHs

ابتدا RHs بر روی الک شماره ۳۰ (۵۹۵ میکرومتر) ریخته شد تا ساقه‌های بلند و مواد زائد همراه آن جدا شود. سپس، با آب شسته شد تا آلودگی و گرد خاک آن حذف شود. در ادامه مواد شسته شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس درون دستگاه خشک کن^۱ قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک و آب بین رشته‌ای آن خارج شود. برای کاهش حجم با آسیاب خرد و درون خشکانه قرار داده شد.

فرایند کلسینه کردن

کلسینه کردن RHs خرد شده با ریختن درون بوته‌های چینی و قراردادن آن در کوره الکتریکی با نرخ دمایی ۱۰ درجه در هر دقیقه به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس انجام شد تا مواد آلی آن حذف و سیلیکای معدنی استخراج شود.

سنتز آب شیشه^۲

در ادامه با سامانه سوکسله، پودر کلسینه شده به دست آمده در مرحله پیشین با محلول سدیم هیدروکسید ۱ نرمال واکنش داده شد تا سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) یا همان آب شیشه (WG) تشکیل شود. سپس، با کاغذ صافی واتمن، قیف بوخنر و پمپ خلأ، محتویات سوکسله صاف شد تا ناخالص‌های موجود حذف شود.

سنتز ژل سیلیکا

با افزودن هیدروکلریدریک اسید ۲ نرمال به محلول سدیم سیلیکات (WG) تهیه شده، فرایند بسپارش سیلیکا رخ داد که این موضوع منجر به تشکیل ژل سیلیکا شد. به دلیل وجود آب به عنوان حلال در بستر این نوع ژل‌ها به آن‌ها هیدروژل نیز گفته می‌شود و به بسترهایی که حلال آن‌ها در زمان تشکیل ژل از خانواده الک‌ها باشند، الکوژل گفته می‌شود. ژل سیلیکا تشکیل شده با آب مقطر چندین مرتبه شسته شدند تا نمک‌های

1. Oven

2. Aging process

3. Tetraethyl orthosilicate

4. Freeze drying

ISO15901-3(2007). دستگاه TriStar II Plus ساخت ایالات متحده آمریکا به کار گرفته شد. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در نانوذره‌های سنتز شده، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج مدل Bomem MB-Series FTIR Spectrometer به کار گرفته شد.

نتیجه‌ها و بحث

الگوی XRD نانوذره‌ای سنتز شده

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. قله‌های بلند که موید ایجاد ساختار بلوری باشد در این الگو قابل مشاهده نیست و فقط یک قله پهن در گستره ۱۵ تا ۳۰ درجه در این الگو مشاهده می‌شود که به تپه آریختی مشهور و نشان‌دهنده سیلیکا است [۱۲]. عدم نمایش قله‌های دیگر در گستره نشانگر فاز سیلیکا در این الگو، خلوص بالای نمونه سنتز شده را بدون ایجاد فاز ناخواسته در طول فرایند سنتز تایید می‌کند [۱۳ و ۱۴].

طیف FTIR نانوذره‌های سنتز شده

طیف FTIR نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نوار پدیدار شده در عدد موج 3400 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی مربوط به گروه‌های سیلانول ($\equiv\text{Si-OH}$) و هیدروکسیل (O-H) در سیلیکا و مولکول‌های آب جذب شده در سطح آن است. غلظت این پیوندهای سیالون‌ها ($\equiv\text{Si-OH}$) میزان فعالیت سطحی نانوذره‌های سنتز شده را تعیین می‌کند. این فعالیت به توانایی ذره‌های نانوسیلیکا برای شرکت در واکنش‌های شیمیایی متفاوت با مواد دیگر و درجه ماهیت آب‌گریز سطح مربوط می‌شود [۱۵]. نوار جذب ضعیف در حدود 1600 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی مربوط به پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل (H-OH) مولکول‌های آب جذب شده است. افزون بر این، نوارهای جذب در $1105/67$ ، $803/09$ و $669/07 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن، ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش



الف ب ج
شکل ۲ طرح‌واره کلی از مراحل سنتز: RHs خرد شده (الف)، کلسینه شده (ب) و نانوذره‌های SiO_2 آریخت (ج)

مشخصه‌یابی نانوذره‌های سنتز شده

پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین فاز بلوری نانوذره‌های سنتز شده، برپایه استاندارد مرجع EN 13925-1 2008 و با پراش‌سنج مدل X'Pert PRO-MPDPANalytical ساخت هلند و منبعی از جنس Cu با ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA ثبت شد. میکروسکوپ FESEM مدل MIRA3-TESCAN-XMU مجهز به سامانه EDS برای بررسی ریخت و تجزیه عنصری نمونه سنتز شده به کار گرفته شد [۱۰ و ۱۱]. به دلیل نارسا بودن نانوذره‌های SiO_2 ، پودر نمونه با طلا پوشش داده شد تا رسانایی جریان الکتریکی باشد. همچنین، برای بررسی بیشتر ریخت نانوذره‌های سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss LEO-906 ساخت آلمان در ۸۰ keV به کار گرفته شد. نظر به اینکه سیلیکا به طور ذاتی ویژگی چسبندگی دارد، برای جداسازی نانوذره‌های سنتز شده، نانوذره‌ها با دستگاه فراصوت پراکنده شدند تا جداسازی نانوذره‌ها از یکدیگر صورت گیرد. برای تعیین اندازه نانوذره‌های سنتز شده، دستگاه پراکندگی نور دینامیکی (DLS) مدل Quidix, Scatterscope I، ساخت کشور کره به کار گرفته شد. برای شناسایی نوع و مقدار عناصر موجود در نانوذره‌های سنتز شده با روش XRF، دستگاه مدل ARL 8410 و استاندارد مرجع ASTM E 1621-21 به کار گرفته شد. تعیین سطح ویژه (SSA)، حجم تخلخل، میانگین قطر منافذ، با روش BET و محاسبه توزیع اندازه منافذ، با روش BJH انجام شد. برای اندازه‌گیری عامل‌های ذکر شده برپایه استاندارد مرجع BS ISO 15901-2(2007)/ BS

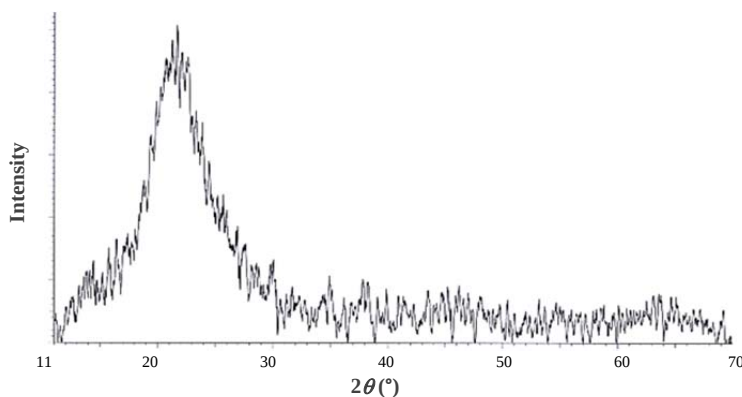
استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد ...

نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اندازه ذره‌ها در گستره نانو هستند. همچنین، شبکه معروف به گردنبند مرواریدی ذره‌های ثانویه‌ای که در مواد متوسط‌حفره وجود دارد [۱۷]، از ذره‌های اولیه سیلیکا که به‌صورت فشرده در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، تشکیل شده و در تصویر TEM قابل مشاهده است.

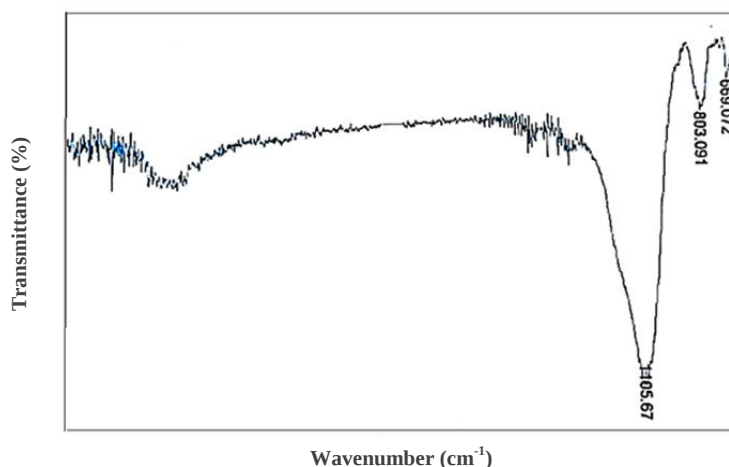
خمش‌های مربوط به پیوندهای سیلوکسان ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) در ساختار چهاروجهی اکسیژن-سیلیکون است [۱۶].

تصویرهای FESEM و TEM نانوذره‌های سنتز شده

تصویر FESEM به‌دست آمده از سطح پودر نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۶



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های سنتز شده



شکل ۴ طیف FTIR نانوذره‌های سنتز شده

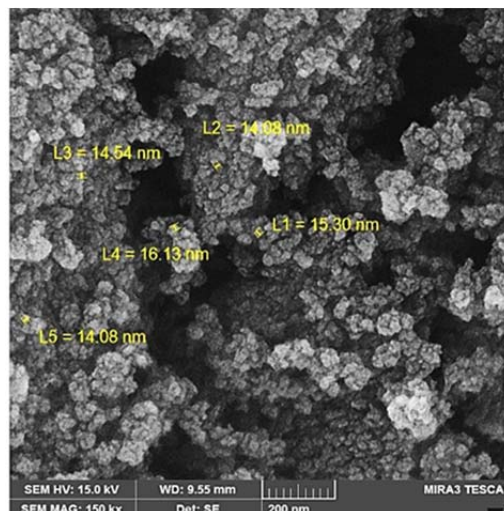
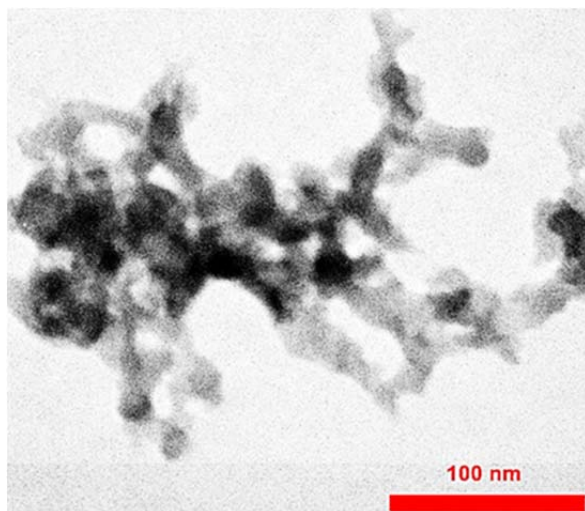
نانوذره‌های سنتز شده با روش XRF در جدول ۱ گزارش شده است. نتیجه‌ها نشان داد که نوع ترکیب شیمیایی سنتز شده

طیف EDS نمونه پودری سنتز شده در شکل ۷ نشان داده شده است. قله‌های مربوط به دو عنصر اکسیژن و سیلیکا، به‌خوبی قابل مشاهده است. همچنین، نتیجه تجزیه عنصری

سیلیکون دی اکسید (SiO_2) و درصد خلوص آن ۹۸/۴۱ درصد بود.

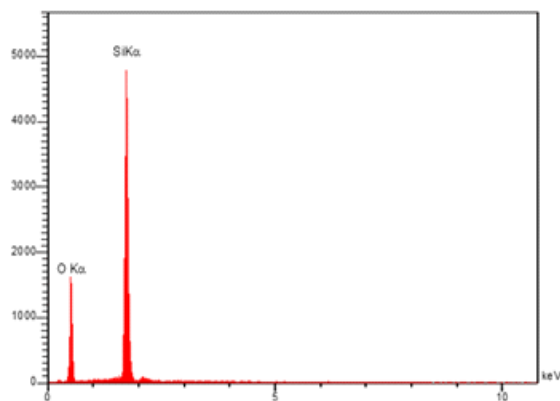
تجزیه DLS^1

نتیجه به دست آمده از تجزیه DLS بیانگر این نکته بود که اندازه نانوذره‌های سنتز شده از ۵ تا ۴۰ نانومتر متغیر و میانگین قطر آن‌ها به طور تقریبی ۱۴/۶ نانومتر بود (شکل ۸).



شکل ۶ تصویر TEM از سیال فراصوت شده حاوی نانوذره‌های متخلخل SiO_2

شکل ۵ نمایی نزدیک از نانوذره‌های SiO_2 سنتز شده

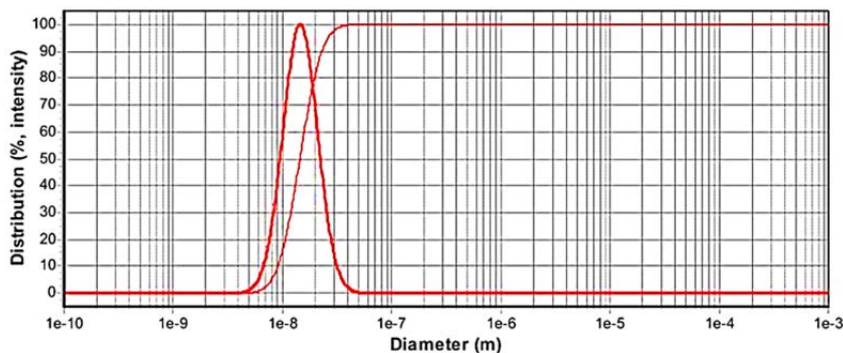


شکل ۷ طیف EDS نانوذره‌های SiO_2 سنتز شده

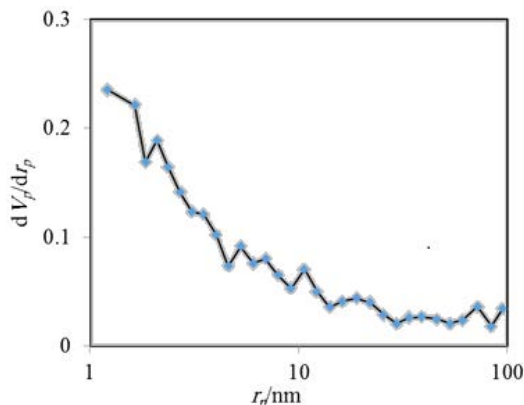
جدول ۱ درصد وزنی ترکیب‌های موجود در نانوذره‌های سنتز شده به دست آمده با روش XRF

SiO_2	P_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	CaO	Na_2O	Al_2O_3	ترکیب
۹۸/۴۱	۰/۲۹	۰/۶۳	۰/۰۷	۰/۰۱	۰/۱۳	۰/۰۵	۰/۳۷	۰/۰۴	درصد وزنی

استخراج نانوذره‌های سیلیکای متخلخل آریخت با سطح ویژه بالا از مواد ...



شکل ۸ نمودار DLS نانوذره‌های سنتز شده



شکل ۹ نتیجه تجزیه BJH بر نانوذره‌های سنتز شده

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره‌های سیلیکای متخلخل از مواد زائد کشاورزی (RHs) با روش سل-ژل سنتز شد. نانوذره‌های آریخت سنتز شده، متوسط حفره با خلوص و سطح ویژه مناسب بودند. به‌طور کلی، نتیجه‌های به‌دست‌آمده را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:

۱. از RHs می‌توان به‌عنوان منبعی مناسب و اقتصادی برای تولید نانوذره‌های SiO_2 استفاده کرد.
۲. روش سل-ژل برای تولید نانوذره‌ها از RHs روشی کارآمد و مناسب است.

ویژگی‌های فیزیکی نانوذره‌های سنتز شده

سطح ویژه (SSA)، حجم تخلخل و میانگین قطر حفره‌ها نانوذره‌های سنتز شده در جدول ۲ ارائه شده است. این جدول، نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه و تحلیل BET را نشان می‌دهد. وجود حفره‌های نانومتری با میانگین قطر ۱۶/۷ نانومتر بیانگر مواد متخلخل است که نشان می‌دهد نانوذره‌های سنتز شده در گروه مواد متوسط حفره جای دارند. الگوی توزیع اندازه حفره‌ها در نمونه سنتز شده با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از BJH در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حفره‌های در گستره کمتر از ۲ نانومتر بیشترین فراوانی را دارند و با افزایش قطر آن‌ها، فراوانی آن‌ها کاهش می‌یابد. این اندازه حفره می‌تواند متعلق به کانال‌های بین ذره‌های اولیه باشد. حفره‌های با ابعاد ۲ تا ۵۰ نانومتر فضای بین ذره‌ها هستند که در گستره متوسط حفره‌ها گروه‌بندی می‌شوند. مساحت سطح نانوذره‌های سنتز شده با توجه به تجزیه و تحلیل BET برابر با $۸۶۷ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ به‌دست آمد (جدول ۲).

جدول ۲ نتیجه‌های آزمون BET بر نانوذره‌های سنتز شده

گستره حد BET $((p/p_0) = 0.276)$	۹ نقطه‌ای
مساحت سطح	$۸۶۷ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
حجم کل حفره‌ها $((p/p_0) = 0.990)$	$۳.۴۲۳ \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$
میانگین قطر حفره‌ها	۱۶/۷۰ nm

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال نوزدهم، شماره ۱، پیاپی ۷۳، بهار ۱۴۰۴

۵. نتیجه به دست آمده از XRF نشان داد که نوع ترکیب شیمیایی سنتز شده سیلیکون دی اکسید و درصد خلوص آن ۹۸/۴۱ بود.

۶. با به کارگیری روش BET، مساحت سطح نانوذره های سنتز شده، برابر با $۸۶۷ \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به دست آمد.

۳. طیف FTIR بیانگر قرارگیری گروه عاملی OH بر روی سطح نانوذره های سنتز شده بود.

۴. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره های سنتز شده، بیانگر آریخت بودن سیلیکا سنتز شده بود.

مراجع

- [1] Zarei V, Emamzadeh A, Nasiri A. Synthesis of amorphous silica nanoparticles from natural materials applied in drilling fluid for stabilizing shale layers. *J Pet Res*. 2018;27(96-6):18-31. doi: 10.22078/pr.2017.2683.2232
- [2] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*. 1968;26(1):62-69. doi: org/10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [3] Dias LS, Alves AK. Silica nanoparticles: Morphology and applications. In: Alves AK, editor. *Technological Applications of Nanomaterials*. Germany: Springer; 2022. p. 89-106.
- [4] Zarei V, Nasiri A. Stabilizing Asmari Formation interlayer shales using water-based mud containing biogenic silica oxide nanoparticles synthesized. *J Nat Gas Sci Eng*. 2021;91:103928. doi:10.1016/j.jngse.2021.103928
- [5] Zarei V, Mirzaasadi M, Davarpanah A, Nasiri A, Valizadeh M, Hosseini MJS. Environmental method for synthesizing amorphous silica oxide nanoparticles from a natural material. *Processes*. 2021;9(2):334. doi: 10.3390/pr9020334
- [6] Pode R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016;53:1468-85. doi: org/10.1016/j.rser.2015.09.051
- [7] Leem JH, Lee J, Kim HC, Hwang SS, Lee BE, Park H, et al. Necessity for a national carcinogen list in Korea, based on international harmonization. *Environ Health Toxicol*. 2013;28. doi: 10.1016/j.egy.2021.08.130
- [8] Zarei V, Yavari H, Nasiri A, Mirzaasadi M, Davarpanah A. Implementation of amorphous mesoporous silica nanoparticles to formulate a novel water-based drilling fluid. *Arab J Chem*. 2023;16(8):104818. doi: org/10.1016/j.arabjc.2023.104818
- [9] Pan Y, Zhang H, Zhao Y, Wang H, Shi X, Yang Y, et al. Low thermal-conductivity and high thermal stable silica aerogel based on MTMS/Water-glass co-precursor prepared by freeze drying. *Mater Des*. 2017;113:246-53. doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.083
- [10] Mousavipour N, Babaei S, Moghimipour E, Moosavi-Nasab M, Ceylan Z. A novel perspective with characterized nanoliposomes: Limitation of lipid oxidation in fish oil. *LWT*. 2021;152:112387. doi: org/10.1016/j.lwt.2021.112387
- [11] Feng Y, Zarei V, Mousavipour N. Provision and assessment properties of nanoliposomes containing macroalgae extracts of *Sargassum boveanume* and *Padina pavonica*. *LWT-Food Sci Technol*. 2023;175:114194. doi: org/10.1016/j.lwt.2022.114194
- [12] Liu K, Feng Q, Yang Y, Zhang G, Ou L, Lu Y. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile. *J Non Cryst Solids*. 2007;353(16-17):1534-9. doi: org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.033
- [13] Tadjarodi A, Haghverdi M, Mohammadi V. Preparation and characterization of nanoporous silica aerogel from rice husk ash by drying at atmospheric pressure. *Mater Res Bull*. 2012;47(9):2584-9. doi: org/10.1016/j.materresbull.2012.04.143
- [14] Thuadaij N, Nuntiya A. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. *Chiang Mai J Sci*. 2008;35(1):206-11.
- [15] Wang L-J, Zhao S-Y, Yang M. Structural characteristics and thermal conductivity of

ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification. Mater Chem Phys. 2009;113(1):485–90. **doi:**

org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.124

- [16] Rahman IA, Vejayakumaran P, Sipaut CS, Ismail J, Bakar MA, Adnan R, et al. An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. Colloids Surfaces A

Physicochem Eng Asp. 2007;294(1–3):102–10. **doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.08.001**

- [17] Zhang G, Dass A, Rawashdeh A-MM, Thomas J, Counsil JA, Sotiriou-Leventis C, et al. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization. J Non Cryst Solids. 2004;350:152–64. **doi: org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.041**

Intelligent energy management in the oil and gas industries using nanocomposite phase change materials: A review

A. Babapoor^{1,*}, M. Moqadam², M. Shafagati³, A. Shakouri², M. Mohammadniya², Z. Qorbani²

1. Professor of Department of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.
2. MSc Student of Department of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.
3. PhD Student of Department of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

Abstract: Today, due to the increasing demand for energy and the limitations of fossil fuels as energy sources, the need for renewable energy sources is more critical than ever. One-third of the total energy consumed in the society comes from the industrial sector, a significant portion of which is lost due to inefficiencies in waste heat management. Thermal energy is a major contributor to overall energy consumption. To conserve heat energy, various methods, such as phase change materials (PCMs), can be used to store and release thermal energy during phase transitions. To enhance the efficiency of phase change nanocomposites, which offer benefits such as increased heat capacity, improved heat transfer coefficient, and thermal and chemical stability; these materials can be applied in various industries, including the oil and gas sector. This paper investigated different types of thermal energy storage, with a focus on phase change materials in the oil and gas industry. Two types of nanoparticles were compared in the melting process of phase change materials under different conditions and the thermal efficiency of the nanoparticles was evaluated.

Keywords: Oil, Gas, Phase Change Material, Nanocomposites

Optimizing surface adsorption of Congo red anionic dye on zinc oxide/carbon quantum dots composite by response surface method

F. Jammi¹, Z. Yavari^{2,*}, H. Saravani³

1. MSc. Student of Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

2. Assistant prof. of Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

3. Professor of Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Abstract: The removal of colored pollutants from textile effluent is a significant challenge. The adsorption process is an efficient and suitable method for removing pollutants. In the present study, porous zinc oxide was prepared by solution combustion synthesis method, and then, carbon quantum dots by using lemon and onion juices were loaded into the cavities and surface of the prepared zinc oxide. X-ray diffraction analysis confirmed the synthesis of zinc oxide in the hexagonal crystal system. The obtained composite was used to remove Congo red from the aqueous solution. The effects of pH, time, temperature and Congo red concentration on its removal efficiency in the presence of as-synthesized composite was studied with experimental design by using Design Expert 12 software and response surface methodology. By heating the adsorbent saturated with dye, zinc oxide was recovered and the carbon quantum dots were added to the recovered zinc oxide. The maximum removal percentage of Congo red pollutant (97.39%) was achieved at pH of 6, 50 °C, 30 minutes, and initial 30 ppm of dye concentration. After five times of recovery of the oxide substrate, the dye removal percentage decreased from 88.58 to 67.41%. Determining the concentration of Congo red remaining after adsorption by UV-Vis spectroscopy showed that the two-components composite of zinc oxide and carbon quantum dots could be used for effective removal of the Congo red pollutant from the wastewater of textile units.

Keywords: Congo red, Porous adsorbent, Carbon quantum dot, Textile effluent, Response surface methodology

Preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles as catalysts for asymmetric aldol reactions

E .Hashemzadeh¹, F .Tadayon^{2,*}, M .Alahyari³

1. PhD Student of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Associate Prof. of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. of Recombinant Protein Production Department, Research and Production Complex, Pasteur Institute of Iran, Karaj, Iran.

Abstract: Aldol condensation reactions produce photoactive beta-hydroxycarbonyl compounds that are widely used to produce intermediates of antihypertensive drugs and calcium antagonists. In the present study, nickel oxide nanoparticles (NiO NPs) were synthesized as an efficient catalyst using sol-gel method for aldol reaction. The characterization of the synthesized nanocatalyst was assessed by scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The catalytic performance of nickel oxide nanoparticles in the aldol reaction was investigated using an environmentally friendly method. In this way, nanoparticles containing NiO center were used as a Lewis acid in asymmetric aldol reactions, and it was found that the yield of the corresponding aldol products increased significantly. Also, the desired catalyst can be recovered by magnetic discharge and used in successive reactions without significant loss of efficiency. Different solvents were evaluated, among them, water at ambient temperature had the best reaction efficiency (82%) compared to other organic solvents. Response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD) was used to optimize the experimental factors of aldol reaction and also to investigate the interaction between parameters. Examining the results showed that at a temperature of 25 °C, the amount of catalyst of 30 mmol, and the contact time of 5 h, the highest performance (actual value: 81%, predicted value: 80.94%) was obtained. Compared to other studies, NiO NPs with water as an environmentally friendly solvent were able to produce hydroxyketones with high efficiency in a shorter time.

Keywords: Aldol reaction, Heterogenous catalyst, Nickel oxide nanoparticles, Central composite design.

Preparation and structural and photoelectrochemical properties of titanium dioxide/zinc oxide composites

M. Siahshalan¹, S. Mohammadi Aref^{2,*}, H. Naghshara², R. Azmayesh Kondrood¹

1. PhD Student of Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2. Associate Prof. of Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: Four nanocomposite samples of titanium dioxide/zinc oxide with approximate volume percentages of 0, 3, 5, and 7 of zinc oxide were synthesized using the sol-gel method. The success of the syntheses was confirmed by X-ray diffraction patterns. Morphology of the prepared samples was studied by scanning electron microscope (SEM). Properties of the samples were investigated by using UV-Vis spectrometry and photoluminescence spectrometry. The obtained results indicated that adding zinc oxide to titanium dioxide significantly decreased its band gap energy and substantially improved the photoelectrochemical performance of the composites. The sample containing 5% by volume of zinc oxide exhibited the narrowest band gap energy (3.28 eV), the lowest photoluminescence spectrum intensity, and the lowest charge transfer resistance (80 k Ω). Additionally, this sample showed the highest stable current density (1.1 mA/cm²). Furthermore, the superior photoelectrochemical performance of this sample compared to the others confirmed its high efficiency.

Keywords: Water splitting, Photoelectrochemical properties, Solar hydrogen, Titanium dioxide/zinc oxide.

Laboratory investigation of the effect of increasing of dimethyl carbonate on the efficiency of internal combustion engine gasoline

A.A. Miran Beigi¹, N. Gholami^{2,*}, M.M. Eskandari³

1. Associate Prof. of Oil Refining Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

2. Instructor (PhD) of Chemical Science and Technology Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. of Nanotechnology Research Centre, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC) has excellent properties for mixing with gasoline. In this research, for the first time, the effect of dimethyl carbonate on gasoline as an additive was studied and investigated. In this regard, the effect of combustion of base gasoline (100%) and mixing ratios of 3, 6 and 9 volume percent on the engine performance and pollution of a four-cylinder engine was investigated. Exhaust gases were measured using a special gas analyzer. The obtained results showed that mixing DMC with gasoline did not have a negative effect on the quality indicators of motor gasoline. The octane number of base gasoline, engine power, and torque increased, and fuel consumption reduced. In addition, CO, HC, NO_x pollutants, and suspended particles reduced. Carbon monoxide decreased by about 29 wt.%. The amount of hydrocarbons and nitrogen compounds showed a significant decrease of about 50 and 73 wt.%, respectively, at different engine speeds.

Keywords: Dimethyl carbonate, Air pollution, Fuel additives, Octane number improvers, Hydrocarbon pollutants.

Extraction of amorphous silica mesoporous nanoparticles with high surface area from agricultural wastes by sol-gel method

E. Aghashahi Ardestani¹, S.J. Sheikh Zakariaee^{2,*}, M. Hajipour Shirazi Fard^{3,*}, B. Mirshekari³

1. PhD Candidate in Department of Petroleum Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Earth Sciences, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Petroleum Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran.

Abstract: In recent decades, the demand for rice has increased. Therefore, a large amount of rice husks (RHs) is produced. Using RHs in industry can solve the problem of their disposal as waste and prevent environmental pollution. In this research, by using the sol-gel method, amorphous silica nanoparticles obtained from RHs with high efficiency. The synthesized nanoparticles had a higher specific surface area, reactivity, and activity than their conventional crystalline state. An array of analytical techniques was employed to assess the nanoparticles thoroughly, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform of infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), BJH, and BET analyses. The results showed that nanoparticles had an amorphous phase and hydroxyl functional groups were placed on their surface. According to DLS analysis, the size distribution of synthesized nanoparticles varied from 5 to 40 nm, and their average size was approximately 14.6 nm. In addition, the results indicated that the purity and specific surface area (SSA) of the nanoparticles were 98.41% and 867 m²/g, respectively.

Keywords: Sol-gel, nanosilica, porous, amorphous, natural materials.

* Corresponding author Email:
sheikhzakariaee@srbiau.ac.ir &
m.hajipour@srbiau.ac.ir

Editorial Board

H.R. Aghabozorg	Professor, Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Jafari Nasr	Professor, Petrochemical Research and Technology Co.
M. Khosravi	Professor, Islamic Azad University, Tehran North Branch
H. Mahdavi	Professor, University of Tehran
A.R. Mahjoub	Professor, University of Tarbiat Modares
N. Seyed Matin	Professor, University of Kentucky
M.R. Sohrabi	Professor, Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Taghavi-Ganjali	Professor, Islamic Azad University, Tehran North Branch
R. Zadmand	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

Advisory Board

A. Abri	Professor of Organic Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University
B. Aghel	Associate Prof. of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology
S.H. Ahmadi	Associate Prof. of Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Asfaram	Associate Prof. of Analytical Chemistry, Yasuj University of Medical Sciences
Z. Bahrami	Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Semnan University
A. Eslamimanesh	Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Tarbiat Modares
B. Ghorji	Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, South Tehran Branch
M. Hadi Bidakhavidi	Associate Prof. of Analytical Chemistry, University of Qome
H. Heidari Soufiani	Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Alzahra University
M. Hassani Sadi	Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry
Y. Ipaktschi,	Professor of Organic Chemistry, University of Giessen, Germany
A.A. Irandokht	Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry
R. Islampour	Professor of Physical Chemistry, Kharazmi University
S. Ketabi	Associate Prof. of Physical Chemistry, Islamic Azad University, East Tehran Branch
Z. Khayat	Assistant Prof. of Organic Chemistry, Jondishapoor University of Dezful
H. Mahdavi	Professor of Organic Chemistry, University of Tehran
S. Mohammadi Aghdam	Associate Prof. of Applied Chemistry, Payame Noor University
A. Mouradzadegun	Professor of Organic Chemistry, Shahid Chamran University
B. Raei	Assistant Prof. of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Mahshahr Branch
A.M. Rashidi	Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry
M. Rezapour	Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry
M. Saber Tehrani	Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sadegh Hassani.	Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry
S. Sheshmani	Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Islamic Azad University of Yadegar-e Imam
S. Soltanali	Associate Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry
F. Tadayon	Associate Prof. of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch
A.A. Tarlani	Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
K. Tahvildari	Associate Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch

Intelligent energy management in the oil and gas industries using nanocomposite phase change materials: A review 78

A. Babapoor, M. Moqadam, M. Shafagati, A. Shakouri, M. Mohammadniya, Z. Qorbani

Optimizing surface adsorption of Congo red anionic dye on zinc oxide/carbon quantum dots composite by response surface method 79

F. Jammi, Z. Yavari, H. Saravani

Preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles as catalysts for asymmetric aldol reactions 80

E. Hashemzadeh, F. Tadayon, M. Alahyari

Preparation and structural and photoelectrochemical properties of titanium dioxide/zinc oxide composites 81

M. Siahshalan, S. Mohammadi Aref, H. Naghsara, R. Azmayesh Kondrood

Laboratory investigation of the effect of increasing of dimethyl carbonate on the efficiency of internal combustion engine gasoline 82

A.A. Miran Beigi, N. Gholami, M.M. Eskandari

Extraction of amorphous silica mesoporous nanoparticles with high surface area from agricultural wastes by sol-gel method 83

E. Aghashahi Ardestani, S.J. Sheikh Zakariaee, M. Hajipour Shirazi Fard, B. Mirshekari



Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 19, No. 1, Spring 2025

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

The Ministry of Science, Research and Technology Commission of Assessment and Certification of publications at its session dated 22/9/1391 has assigned the rank of "*Scientific-Research Journal*" to the
JOURNAL of APPLIED RESEARCH IN CHEMISTRY
Ref. No.: 3/196219; Dated: 29 December 2012

Manager-in-Chief: Prof. H. R. Aghabozorg
Editor-in-Chief: Prof. S. Taghvaei
Executive Manager: Assistant Prof. F. Motiee

Editors:

Prof. R. Islampour
Prof. H. R. Aghabozorg
Prof. S. Taghvaei
Prof. A. R. Mahjoub

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

**Shahid Babaee Highway (West to East), Tehran, Shahid
Abbaspour Blvd., Haghhighieh Haghmiyeh, Tehran, Iran.**

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iau-tnb.ac.ir

www.jacr.ir



- **Intelligent energy management in the oil and gas industries using nanocomposite phase change materials: A review** 78
A. Babapoor, M. Moqadam, M. Shafagati, A. Shakouri, M. Mohammadniya, Z. Qorbani
- **Optimizing surface adsorption of Congo red anionic dye on zinc oxide/carbon quantum dots composite by response surface method** 79
F. Jammi, Z. Yavari, H. Saravani
- **Preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles as catalysts for asymmetric aldol reactions** 80
E. Hashemzadeh, F. Tadayon, M. Alahyari
- **Preparation and structural and photoelectrochemical properties of titanium dioxide/zinc oxide composites** 81
M. Siahshalan, S. Mohammadi Aref, H. Naghshara, R. Azmayesh Kondrood
- **Laboratory investigation of the effect of increasing of dimethyl carbonate on the efficiency of internal combustion engine gasoline** 82
A.A. Miran Beigi, N. Gholami, M.M. Eskandari
- **Extraction of amorphous silica mesoporous nanoparticles with high surface area from agricultural wastes by sol-gel method** 83
E. Aghashahi Ardestani, S.J. Sheikh Zakariaee, M. Hajipour Shirazi Fard, B. Mirshekari