

Synthesis and Characterization of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ using Supercritical Water

Morteza Golmohamadi^{1*}, Hadi Nasiri²

1. Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran
2. Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

Abstract

Research subject: Due to the public attention to the environmental issues as well as strict environmental regulations, eco-friendly methods for synthesis of nanoparticles have received considerable attention in recent years.

Research approach: In the present study, a mixed oxide nanoparticle containing cerium and zirconium ($Ce_x-Zr_{1-x}O_2$) was fabricated the in supercritical water (SCW) medium. The synthesized nanoparticles were characterized by various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM).

Main results: Results demonstrated that fine nanoparticles with mean size of 13 ± 3 nm, with high crystallinity, and with appropriate size distribution and surface area were synthesized by SCW. Moreover, an oxygen storage capacity (OSC) as high as 1.25 mmol O_2/g was estimated for $Ce_x-Zr_{1-x}O_2$ nanoparticles through temperature programmed reduction in hydrogen (H_2 -TPR). According to the obtained results, the $Ce_x-Zr_{1-x}O_2$ nanoparticles could be a suitable candidate for catalysts of oxidation processes as well as three-way catalyst for control of automotive exhaust gases.

key words

Nanoparticle
Catalyst
Supercritical water
Mixed oxide
Characterization

*To whom correspondence should be addressed:
golmohammadi@birjandut.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال سوم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۳۹۸، صفحه ۱۲-۳

کلمات کلیدی

نانوذره، کاتالیزگر، آب
فوق بحرانی، اکسید فلزی ترکیبی،
مشخصه‌یابی

تولید و مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید ترکیبی $Ce_xZr_{1-x}O_2$ به روش آب فوق‌بحرانی

مرتضی گل‌محمدی^{۱*}، هادی نصیری^۲

۱ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی
بیرجند، بیرجند، ایران
۲ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند،
بیرجند، ایران
۱۴۹۶۸

چکیده

در سال‌های اخیر به دلیل توجه افکار عمومی به مسئله محیط‌زیست از طرفی و قوانین سخت‌گیرانه وضع‌شده برای حفاظت از محیط‌زیست از طرف دیگر، موجب توجه به روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست برای تولید نانوذرات شده است. از این‌رو در تحقیق پیش‌رو نانوذرات اکسید ترکیبی سریم و زیرکونیم ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) در محیط آب فوق‌بحرانی تولید شدند. نانوذرات تولیدشده به‌کمک آزمون‌های مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ با تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون‌ها تولید نانوذراتی ریز با متوسط اندازه 13 ± 3 nm، با درجه بلورینگی بالا و توزیع اندازه ذرات و سطح ویژه مناسب با روش آب فوق‌بحرانی را تأیید کرد. همچنین با استفاده از آزمون کاهش برنامه‌ریزی‌شده دمایی توسط هیدروژن (TPR-H₂) ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن بالایی در حدود $1/25$ g/mmol O₂ تخمین زده شد. با توجه به این نتایج، نانوذرات به‌دست‌آمده می‌تواند گزینه مناسبی برای کاتالیزگر فرایندهای اکسایش و همچنین کاتالیزگر سه‌گانه مورد استفاده جهت کاهش آلاینده‌های گازهای خروجی از آگزوز خودروها باشد.

*عهده دار مکاتبات:

golmohammadi@birjandut.ac.ir

مقدمه:

در دهه‌های اخیر استفاده از فناوری آب فوق‌بحرانی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نقطه بحرانی برای آب 647 K و $22/1\text{ MPa}$ است [۱]. در این شرایط، آب دارای خواص منحصر به فردی است که آن را از آب در دمای معمول متمایز می‌کند. خواص حلالیتی نظیر ثابت دی‌الکتریک به‌عنوان عامل کنترل‌کننده حلالیت، به‌طور چشمگیری در شرایط فوق‌بحرانی کاهش می‌یابد. همچنین ضریب نفوذ و گرانی در شرایط فوق‌بحرانی، به‌ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند [۲]. بنابراین در آب فوق‌بحرانی مقاومت‌های انتقال گرمی به شکل تقریباً کامل از بین می‌رود [۳]. از این رو آب فوق‌بحرانی محیط بسیار مناسبی برای انجام بازه وسیعی از واکنش‌ها نظیر تولید نانوذرات مختلف، اکسایش کاتالیزوری، تولید هیدروژن از زیست‌توده، ارتقاء هیدروکربن‌های سنگین و غیره است [۴]. روش هیدروترمال در آب فوق‌بحرانی یک روش نسبتاً جدید و بسیار سریع برای تهیه نانوذرات اکسید فلزی با استفاده از آب فوق‌بحرانی به‌عنوان ضد حلال است. ثابت دی‌الکتریک آب در دمای معمولی 78 است، در این حالت نمک‌های معدنی قطبی در آب محلول هستند. افزایش دما در یک فشار معین، ثابت دی‌الکتریک آب را به شدت کاهش داده و به زیر 10 می‌رساند [۵]. در این حالت نمک‌های معدنی محلول در دمای اتاق در آب فوق‌بحرانی حل نشده و در محلول رسوب می‌کنند. در مقابل، در محیط آب فوق‌بحرانی یون‌های هیدراته فلزی ابتدا آبکافت شده و به‌عنوان اکسید فلزی بلورین از طریق واکنش آب‌زایی در دمای بالا رسوب می‌کنند. بر این اساس سازوکار تولید نانوذرات در این محیط با جزئیات بیشتر به این صورت قابل بیان است [۶]: افزایش دما و در نتیجه افزایش ثابت تفکیک به آبکافت پیش‌ماده فلزی محلول در آب و تولید هیدروکسید فلزی می‌انجامد. همچنین به دلیل کاهش چشمگیر ثابت دی‌الکتریک درجه فوق‌اشباع محلول افزایش یافته و در نتیجه نرخ هسته‌زایی نیز به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد. در نهایت نانوذرات اکسید فلزی طی واکنش آب‌زایی به‌سرعت و به‌طور مداوم تشکیل می‌شوند. سنتز هیدروترمال در آب فوق‌بحرانی دارای مزایای گوناگونی است. این روش به دلیل سرعت چندین برابری واکنش نسبت به شرایط هیدروترمال معمولی بسیار سریع است. همچنین با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات بسیار ریز با توزیع بسیار مناسب تولید نمود [۷]. نکته قابل ذکر، کنترل ساده فرایند تنها با تغییر فشار و دما است که موجب تغییر در اندازه و ریزساختارهای نانوذرات تنها با تغییر دما یا فشار می‌شود [۸]. مزیت دیگر سنتز هیدروترمال در آب فوق‌بحرانی استفاده از حداقل مواد شیمیایی در این

روش است. به عبارتی تنها ماده شیمیایی مورد استفاده نمک فلز مورد نظر است که به همراه آب وارد راکتور می‌شود. از این رو این روش در زمرة روش‌های سبز برای تولید نانوذرات قرار می‌گیرد [۹]. همچنین این روش بی‌نیاز از هرگونه پساتیمار نظیر تکلیس است و نانوذرات تولیدی تقریباً عاری از ناخالصی هستند.

با توجه به مزایای روش هیدروترمال در آب فوق‌بحرانی، در دو دهه اخیر تولید نانوذرات مختلف با این روش بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۸]. گروه تحقیقاتی احمدی و همکاران طی چندین سال نانوذرات اکسید فلزی فراوانی نظیر Fe_2O_3 ، CuO ، ZnO ، CeO_2 ، AgO ، MnO_2 ، NiO ، ZrO_2 را با استفاده از این روش تولید کرده‌اند [۳ و ۱۴-۱۰]. اغلب این نانوذرات اکسید فلزی به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داد که نانوذرات تولیدی با این روش دارای ساختار بلوری منظم و خواص کاتالیزگری مطلوب نظیر سطح ویژه بالا، تخلخل مناسب و ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن بسیار خوب هستند. همچنین گروه تحقیقاتی کریمی و همکاران نیز یکی از گروه‌های پیشرو در تولید نانوذرات در محیط آب فوق‌بحرانی در ایران بوده‌اند. این گروه علاوه بر نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی [۱۵ و ۱۶] موفق به تولید سایر نانوذرات [۱۷ و ۱۸] به کمک آب فوق‌بحرانی شده‌اند.

ظرفیت ذخیره‌سازی/آزادسازی اکسیژن مشخصه بسیار مهم کاتالیزگرهای مورد استفاده در واکنش‌های مختلف به‌خصوص اکسایش است. در میان اکسیدهای فلزی مختلف، اکسید سریم به قابلیت بالای ذخیره و آزادسازی اکسیژن مشهور است [۱۹]. علت عمده این ویژگی قابلیت سریم در تغییر آسان حالت اکسایش خود ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$) است که این به نوبه خود نقش بسزایی در تکمیل چرخه اکسایش-کاهش در طول واکنش دارد [۲۰]. در مجموع این ویژگی‌های منحصر به فرد اکسید سریم موجب عملکرد بسیار خوب آن در واکنش و همچنین پایداری این کاتالیزگر طی چندین مرحله واکنش می‌شود. نکته قابل توجه افزایش شدید ظرفیت ذخیره‌سازی اکسید سریم با افزودن فلز دیگر در ساختار آن است. کازرونی و همکاران اکسید ترکیبی شامل درصد‌های مختلف اکسید آهن و سریم را تولید و با افزودن این کاتالیزگرها به سوخت اتومبیل، اثر این افزودنی‌ها را در فرایند احتراق سوخت مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که کاتالیزگر با ظرفیت بالاتر ذخیره‌سازی اکسیژن، عملکرد بهتری در جلوگیری از انتشار آلودگی از خود به نمایش می‌گذارد. نکته قابل توجه افزایش بیش از 10 برابری ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن با اضافه شدن آهن به ساختار CeO_2 بود [۲۱].

با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد بیان شده برای

دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مدل 1800 PW تحت آزمایش قرار گرفت. طیف FTIR نانوذرات در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ به کمک طیفسنج ATR ساخت شرکت Thermo Nicolet (Smart Golden Gate, MKII) ثبت شد. اندازه متوسط و ریزساختارهای نانوذرات نیز با استفاده از آزمون‌های SEM و TEM بررسی شدند. عکس‌های SEM با میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت KYKY مدل EM-3200 و تصاویر TEM با استفاده از دستگاه LEO 912AB گرفته شدند. سطح ویژه BET، اندازه و حجم حفرات نانوذرات به روش جذب سطحی نیتروژن به کمک دستگاه Quantachrome instruments Nova 2000e و با استفاده از روش تک نقطه اندازه‌گیری شد. در این آزمون ابتدا نمونه در دمای 150°C گازدایی شد و سپس جذب سطحی نیتروژن در دمای 196°C ایجاد شده توسط نیتروژن مایع انجام گرفت. همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن نانوذرات با استفاده از آزمون H_2 -TPR تخمین زده شد. برای این

آب فوق‌بحرانی، در تحقیق حاضر نانوذرات اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ در این محیط تولید شد و پس از مشخصه‌یابی ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن آن با CeO_2 خالص مورد مقایسه قرار گرفت.

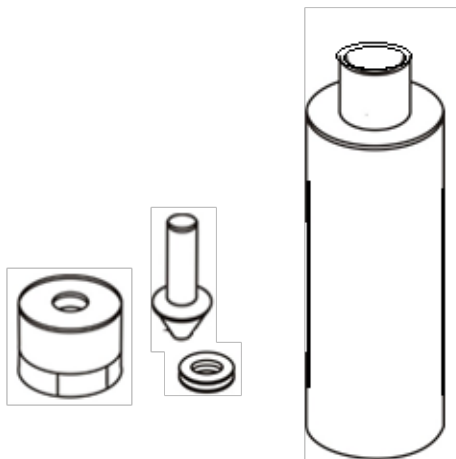
۲- تجربی

۱-۲- مواد

نمک‌های نیترات سریم $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و زیرکونیم $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. آب دو بار تقطیر شده در تمامی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش تولید نانوذرات

نانوذرات اکسید ترکیبی سریم و زیرکونیم به شکل ناپیوسته درون یک راکتور به حجم تقریبی ۲۰ ml از جنس آلیاژ فولاد ضدزنگ ۳۱۶L تولید شدند. تصویر نمادین از راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. در ابتدا محلول‌های ۰/۱ مولار از نمک نیترات



شکل ۲ نمودار بلوکی فعالیت‌های انجام شده در مقاله حاضر.

Figure 2: Block diagram of research done in this paper.

آزمون ۰/۳ گرم از نانوذرات در میکروراکتور U شکلی از جنس کوارتز قرار داده شد و به مدت ۱ ساعت جریانی از آرگون با دمای 300°C و دبی 10 min/cm^3 از روی آن عبور داده شد. سپس نمونه تا رسیدن به دمای محیط در همان جریان آرگون خنک شد. بعد از خنک شدن، نمونه با استفاده از یک جریان متشکل از هیدروژن (۵٪) و آرگون هم‌زمان کاهش یافته و با شدت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای 950°C گرم شد. مقدار هیدروژن مصرف شده طی فرایند کاهش با استفاده از آشکارساز هدایت حرارتی آنالاین (TCD) شناسایی شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- آزمون XRD

سریم و زیرکونیم با انحلال مقادیر مشخص این نمک‌ها در مقدار معینی آب دوبار تقطیر تهیه شدند. سپس ۳ ml از هر کدام از این محلول‌ها (جمعاً ۶ ml) درون راکتور ریخته، درب آن بسیار محکم بسته و راکتور در کوره‌ای با دمای 480°C به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این زمان، محتویات راکتور درون بشر تخلیه و این محتویات سه مرتبه متوالی و هر مرتبه به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت 10000 rpm سانتریفیوژ شد تا هرگونه ناخالصی از سطح نانوذرات تولیدی زدوده شود. در نهایت ته‌نشین به دست آمده در ظرف پتری ریخته و طی یک شبانه روز در دمای محیط خشک شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی

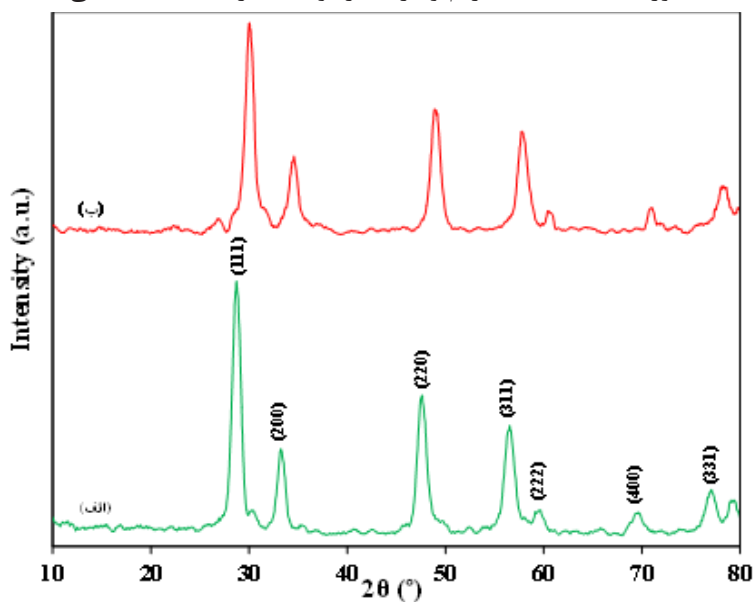
به منظور حصول اطمینان از تولید اکسید ترکیبی سریم و زیرکونیم، پودر نانوذرات تولیدی با استفاده از

نتیجه تغییر پارامتر شبکه این ماده است [۲۲]. این نتیجه به نوبه خود تشکیل اکسید ترکیبی $Ce_xZr_{1-x}O_2$ را تأیید نمود.

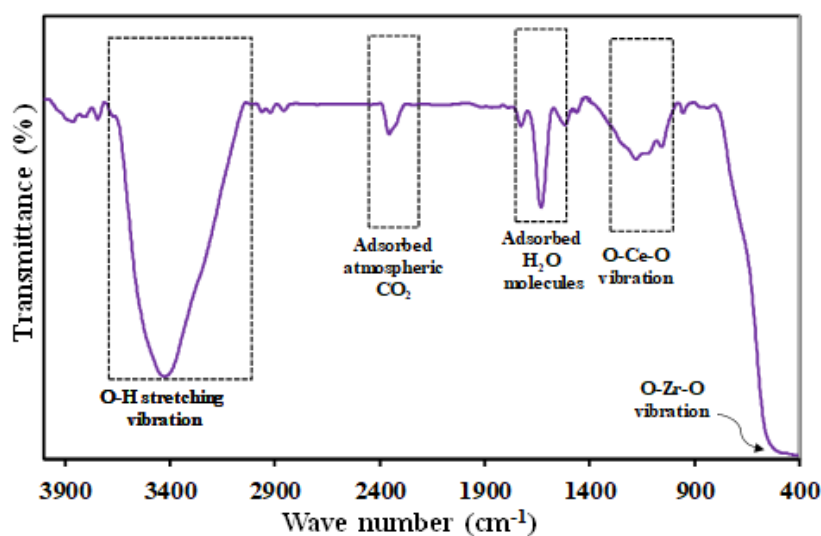
۳-۲- آزمون FTIR

به منظور تعیین ساختار و گروه‌های عاملی و همچنین بررسی فقدان هرگونه ناخالصی در نانوذرات تولیدی آزمون FTIR مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۳ طیف مربوط به نانوذرات اکسید ترکیبی $Ce_xZr_{1-x}O_2$ آورده شده است. با توجه به این شکل، نوار جذبی قوی و پهن در محدوده عدد موجی $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. نوارهای جذبی

الگوی XRD نانوذرات $Ce_xZr_{1-x}O_2$ به همراه CeO_2 خالص در شکل ۲ آورده شده است. در طیف (الف)، قله‌های پراشی در 2θ های $28/6$ ، $32/9$ ، $47/5$ ، $56/2$ ، $59/1$ ، $69/5$ و $76/8$ دیده می‌شوند که با توجه به کد مرجع $04-0593$ به ترتیب مربوط به صفحات CeO_2 با شماره (111) ، (200) ، (220) ، (311) ، (400) ، (420) و (440) است. باید دانست که قله ایجاد شده در زاویه $28/6$ درجه قله شاخص اکسید سریم است، که با اضافه شدن زیرکونیم به سمت زوایای بالاتر تغییر مکان پیدا می‌کند (۲۹/۹). این تغییر به دلیل ورود اکسید زیرکونیم به داخل شبکه فلوریت اکسید سریم و در



شکل ۲. طیف XRD نانوذرات CeO_2 (الف) و $Ce_xZr_{1-x}O_2$ اکسید ترکیبی (ب)
Figure 2. XRD patterns of (a) CeO_2 and (b) $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide nanoparticles



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات اکسید ترکیبی $Ce_xZr_{1-x}O_2$
Figure 3. FTIR spectrum of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide nanoparticles

و تحلیل تصاویر و با در نظر گرفتن ۲۰۰ نانوذره، اندازه این نانوذرات تعیین شدند. نانوذرات دارای اندازه متوسطی در حدود 13 ± 3 nm با توزیع قابل قبول بودند (شکل ۴-پ).

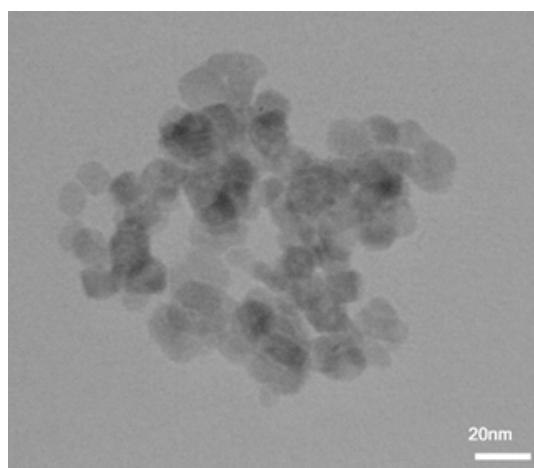
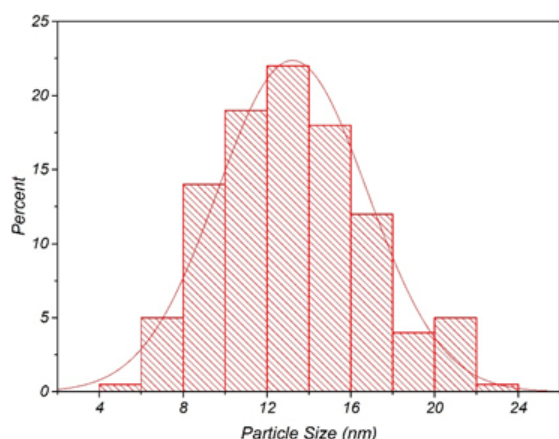
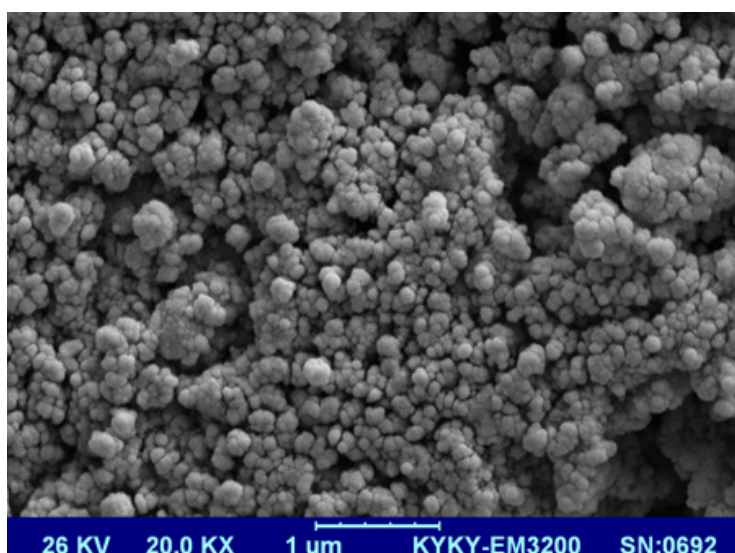
۳-۴- ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن

ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن برای هر ماده‌ای برابر با مقدار اکسیژنی است که می‌توان از آن در یک دمای مشخص و فشار جزئی عناصر کاهنده مانند هیدروژن یا مونوکسید کربن استخراج نمود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد برای تعیین ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن نانوذرات تولیدشده از آزمون H_2 -TPR استفاده شد. سطح زیر منحنی H_2 -TPR می‌تواند بیانگر مقدار هیدروژن مصرف‌شده طی فرایند کاهش باشد. بر این اساس، مقدار اکسیژن مصرفی و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است:

به وجود آمده در حدود 2400 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به دی‌اکسید کربن اتمسفری و آب سطحی جذب‌شده بر روی نمونه است [۲۳]. همچنین در ناحیه زیر 1200 cm^{-1} معروف به ناحیه اثرانگشت می‌توان قله‌های مختلف مربوط به پیوند فلز-اکسیژن را تشخیص داد. به‌عنوان مثال قله جذبی در حدود 1150 cm^{-1} و 440 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاش پیوند $O-Zr-O$ و $O-Ce-O$ نسبت داد [۲۴ و ۲۵]. ظهور این نوارهای جذبی به نوبه خود تشکیل اکسید فلزات مربوطه را تأیید می‌کند.

۳-۳- آزمون SEM و TEM

به‌منظور بررسی شکل، ریزساختار و اندازه و توزیع اندازه ذرات آزمون‌های SEM و TEM انجام شد (شکل ۴). نتایج نشان داد که نانوذرات تولیدی دارای شکل مکعبی هستند. همچنین با استفاده از نرم‌افزار تجزیه



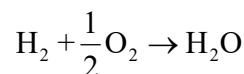
شکل ۴. (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر TEM و (پ) نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید ترکیبی $Ce_xZr_{1-x}O_2$
Figure 4. (a) SEM image, (b) TEM image, and (c) particle size distribution diagram of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide nanoparticles

ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن را به میزان ۶۷ درصد افزایش داد که این خود می‌تواند موجب بهبود خواص کاتالیزگری به‌خصوص در واکنش‌های اکسایش شود. بنابراین نانوذرات تولیدشده می‌تواند گزینه مناسبی برای کاتالیزگر سه‌گانه مورد استفاده در آگزوز اتومبیل‌ها باشد.

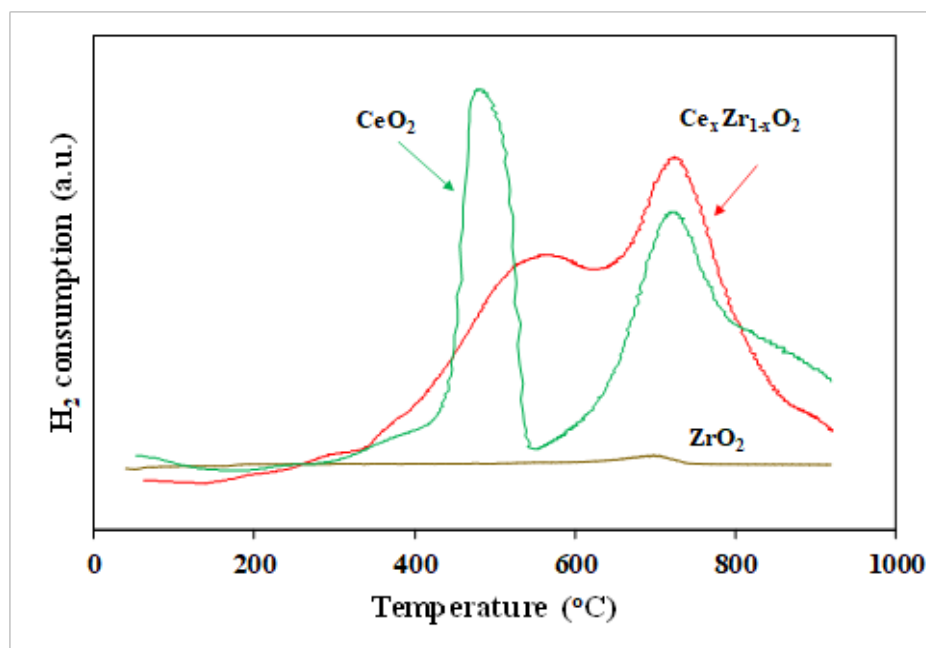
۳-۵- سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات

سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوذرات $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

منحنی H_2 -TPR مربوط به CeO_2 و ZrO_2 خالص و اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ در شکل ۵ نشان داده شده است. در



طیف مربوط به CeO_2 دو قله مجزا در دماهای پایین (۴۵۰ تا ۵۵۰) و بالا (۷۳۰ تا ۸۳۰) مشاهده شد. اولین قله مربوط به کاهش اکسیدهای سطحی است،



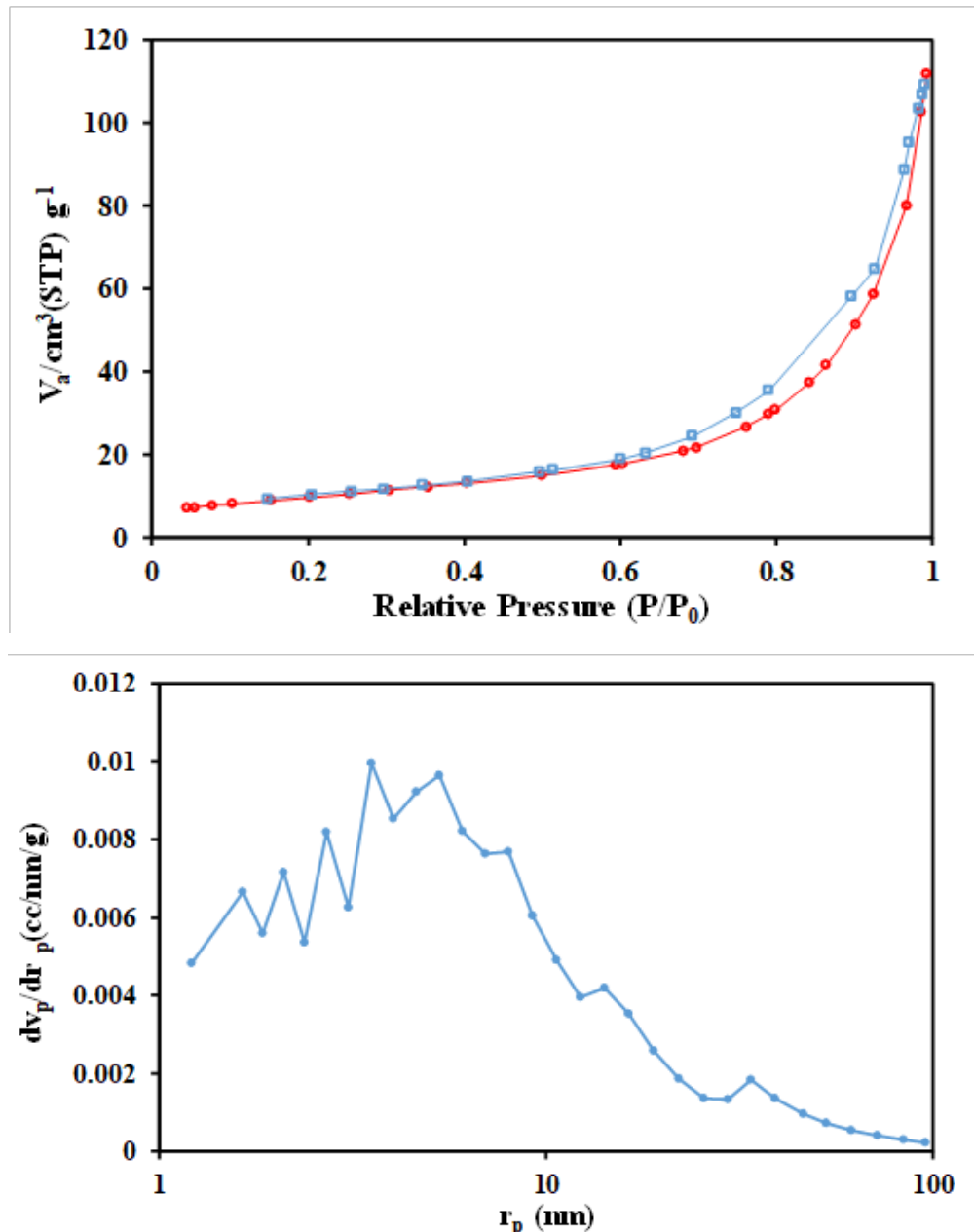
شکل ۵. منحنی H_2 -TPR مربوط به نانوذرات CeO_2 و ZrO_2 خالص و اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$
Figure 5. H_2 -TPR profiles for pure CeO_2 and ZrO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxide nanoparticles

درحالی‌که قله دوم به کاهش اکسیدهای توده ساختار اکسیدفلزی نسبت داده می‌شود. نکته قابل توجه این است که ZrO_2 خالص توسط هیدروژن کاهش نمی‌یابد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود با اضافه شدن زیرکونیم به ساختار اکسید سریم از شدت قله کاهشی مربوط به اکسیدهای توده کاسته اما قله کاهشی مربوط به اکسیدهای سطحی شدیدتر شد. به عبارت دیگر، با اضافه شدن زیرکونیم، سهم اکسیژنی که اکسید فلزی به‌عنوان یک کاتالیزگر می‌تواند در دماهای پایین در اختیار واکنش‌دهنده‌ها قرار دهد افزایش یافت. از این‌رو به دلیل مشارکت راحت‌تر اکسیژن در واکنش، خواص کاتالیزگری اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ بهتر از CeO_2 خواهد بود. برای بررسی دقیق‌تر خاصیت اکسیژن‌دهی، ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن یا به عبارت بهتر ظرفیت آزادسازی اکسیژن برای CeO_2 و اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ تعیین شد. ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن برای CeO_2 و $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ به ترتیب ۱/۲۵ g/mmol O_2 و ۰/۷۵ تخمین زده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اضافه شدن زیرکونیم

با استفاده از آزمون BET تعیین شد. شکل ۶ نشان‌دهنده منحنی هم‌دمای جذب- و اجذب نیتروژن به همراه منحنی توزیع اندازه (BJH) نانوذرات تولیدی است. با توجه به طبقه‌بندی IUPAC، شکل منحنی هم‌دما از نوع II است [۲۶]. این نوع منحنی هم‌دما دارای حلقه هیستریسیس به معنای وجود ساختار مزو و میکروحفرات است. بر اساس منحنی هم‌دما، سطح BET اندازه‌گیری شده برای نانوذرات اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ۹۵/۵ g/m^2 بود. علاوه بر این، نتایج توزیع اندازه حفرات BJH نشان داد که قطر متوسط منافذ ۸/۷ نانومتر و حجم منافذ ۰/۱۷ g/cm^3 است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نانوذرات اکسید ترکیبی $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ در محیط آب فوق‌بحرانی تولید و با استفاده از آزمون‌های مختلف مشخصه‌یابی شد. الگوی XRD نانوذرات $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ نسبت به CeO_2 خالص به سمت زوایای بیشتر تغییر مکان داد که نشان‌دهنده ورود زیرکونیم به شبکه فلوریت CeO_2 بود. با توجه به تصاویر SEM



شکل ۶. الف) ایزوترم جذب و واجذب و ب) نمودار توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوذرات $Ce_xZr_{1-x}O_2$
 Figure 6. (a) Adsorption and desorption isotherms and (b) BJH pore size distribution diagram of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide nanoparticles

کاتالیزگر بسیار مناسبی برای انواع واکنش‌های مختلف شیمیایی و همچنین مصارف صنعتی نظیر خودروسازی جهت استفاده به‌عنوان کاتالیزگر سه‌گانه باشد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی بیرجند به دلیل حمایت مالی تقدیر و تشکر بعمل می‌آید.

TEM مشخص شد که نانوذرات دارای شکل مکعبی با توزیع اندازه ذرات مناسب و اندازه متوسط ۱۳ nm بودند. همچنین نانوذرات $Ce_xZr_{1-x}O_2$ تولیدشده ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن بالاتری را نسبت به CeO_2 از خود نشان دادند به‌طوری‌که با اضافه شدن زیرکونیم به ساختار نانوذرات مقدار ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن بیش از ۶۵ درصد افزایش پیدا نمود. با چنین ظرفیت ذخیره‌سازی بالای اکسیژن، این اکسید ترکیبی می‌تواند

مراجع

- [1] Adschiri T., Hakuta Y., Sue K. and Arai K., Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions, *Journal of Nanoparticle Research*, ,235-227 ,3 2001.
- [2] Taguchi M., Takami S., Adschiri T., Nakane T., Sato, K. and Naka T., Synthesis of surface-modified monoclinic ZrO_2 nanoparticles using supercritical water, *CrystEngComm*, ,(6)14 2012 ,2138-2132.
- [3] Golmohammadi M., Towfighi J., Hosseinpour M. and Ahmadi S.J., An investigation into the formation and conversion of metal complexes to metal oxide nanoparticles in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, ,706-699 ,107 2016.
- [4] Golmohammadi M., Ahmadi S.J. and Towfighi J., Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016 ,143-136 ,113.
- [5] Adschiri T., Hakuta Y. and Arai K., Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ,12 ,39 2000 ,4907-4901.
- [6] Kosari M., Golmohammadi M., Ahmadi S.J., Towfighi J. and Chenari A.H., On the catalysis capability of transition metal oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue by supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017 ,24-14 ,126.
- [7] Duan H., Wang D. and Li Y., Green chemistry for nanoparticle synthesis, *Chemical Society Reviews*, 2015 ,5792-5778 ,(16)44.
- [8] Lane M.K.M. and Zimmerman J., Controlling metal oxide nanoparticle size and shape with supercritical fluid synthesis, *Green Chemistry*, 2019 ,3781-3769 ,21.
- [9] Yoko A., Aida T., Aoki N., Hojo D., Koshimizu M., Ohara S., Seong G., Takami S., Togashi T. and Tomai T., *Supercritical hydrothermal synthesis of nanoparticles: Nanoparticle technology handbook*, Elsevier, 2018 ,689-683.
- [10] Ahmadi S.J., Hosseinpour M., Javadi F. and Tayebee R., Optimization study on formation and decomposition of zinc hydroxynitrates to pure zinc oxide nanoparticles in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013 ,1454-1448 ,(4)52.
- [11] Golmohammadi M., Ahmadi S.J. and Towfighi J., Catalytic supercritical water destructive oxidation of tributyl phosphate: Study on the effect of operational parameters, *The Journal of Supercritical Fluids*, ,40-32 ,140 2018.
- [12] Kosari M., Golmohammadi M., Towfighi J. and Ahmadi S.J., Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018 ,113-103 ,133.
- [13] Outokesh M., Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Mousavand T., Sadjadi S. and Soltanian W., Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: study on effects of operational conditions on yield, purity, and size of the nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011 ,3554-3540 ,(6)50.
- [14] Hosseinpour M., Fatemi S. and Ahmadi S.J., Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of $\alpha-Fe_2O_3$ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules, *Fuel*, ,549-538 ,159 2015.
- [15] Masoodiyeh F., Karimi-Sabet J., Khanchi A. and Mozdianfard M., Zirconia nanoparticle synthesis in sub and supercritical water—particle morphology and chemical equilibria, *Powder Technology*, 2015 ,469-461 ,269.
- [16] Mozdianfard M., Masoodiyeh F. and Karimi-Sabet J., Supercritical water hydrothermal synthesis of Bi_2O_3 nanoparticles: Process optimization using response surface methodology based on population balance equation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018 ,156-144 ,136.
- [17] Rouhani Z., Karimi-Sabet J., Mehdipourghazi M., Hadi A. and Dastbaz A., Response surface optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth ferrite nanoparticles under supercritical water conditions: Application for photocatalytic degradation of Tetracycline, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019 ,100198 ,11.
- [18] Samiee-Zafarghandi R., Hadi A. and Karimi-Sabet J., Graphene-supported metal

- nanoparticles as novel catalysts for syngas production using supercritical water gasification of microalgae, *Biomass and bioenergy*, 2019 ,21-13 ,121.
- [19] Sun C. and Xue D., Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria, *Physical Chemistry Chemical Physics*, -14414 ,(34)15 2013 ,14419.
- [20] Liu X., Zhou K., Wang L., Wang B. and Li Y., Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 2009 ,3141-3140 ,(9)131.
- [21] Kazerooni H., Rouhi A., Khodadadi A.A. and Mortazavi Y., Effects of Combustion Catalyst Dispersed by a Novel Microemulsion Method as Fuel Additive on Diesel Engine Emissions, Performance, and Characteristics, *Energy & Fuels*, 2016 ,3402-3392 ,(4)30.
- [22] Jianqiang W., Meiqing S., Jun W., Jidong G., Jie M. and Shuangxi L., Effect of cobalt doping on ceria-zirconia mixed oxide: Structural characteristics, oxygen storage/release capacity and three-way catalytic performance, *Journal of Rare Earths*, 2012 ,883-878 ,(9)30.
- [23] Honarmand M., Golmohammadi M., Naeimi A., Biosynthesis of tin oxide (SnO₂) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes, *Advanced Powder Technology*, -1551 ,(8)30 2019 ,1557.
- [24] Yan B. and Zhu H., Controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors, *Journal of Nanoparticle Research*, ,1285-1279 ,(8)10 2008.
- [25] Prakashbabu D., Krishna R.H., Nagabhushana B., Nagabhushana H., Shivakumara C., Chakradar R., Ramalingam H., Sharma S. and Chandramohan R., Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, ,222-216 ,122 2014.
- [26] Donohue M. and Aranovich G., Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*, ,76 1998 ,152-137.