

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.331992.1189



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.125.6.6



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Conversion of Glucose to Formic Acid Using Synthesized ZnO-Ag Nanoparticles by the Green Method

Z. Sayyar

Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Bonab

Email: z\_sayyar@ubonab.ac.ir

### Abstract

Formic acid has different applications in various industries because of its unique properties, therefore, the production of this acid (using plants as a reducing agent instead of chemicals and waves) is important. In this study, ZnO nanoparticles were synthesized using green method by plant of *Amaranthus Retroflexus* and irradiation assisted. Silver nanoparticles were also doped on zinc oxide nanoparticles (ZnO-Ag). These synthesized nanoparticles were examined to convert glucose to formic acid at different temperatures. Physical properties and morphology of the synthesized nanoparticles were analyzed using XRD, DLS, and SEM techniques. Increasing the temperature to 200 °C caused increase of the glucose conversion to formic acid, which in the presence of ZnO-Ag nanoparticles and at temperature of 200 °C, conversion was about 75%. But during reaction time in the presence of ZnO-Ag nanoparticles, that amount of conversion dropped to about 68%. These results showed that formic acid can be decomposed and eliminated in the presence of ZnO-Ag nanoparticles as catalysts during reaction.

Received: 1 March 2022

Accepted: 13 July 2022

Page Number: 89-99

### Keywords:

Zinc Oxide Nanoparticles,  
Silver Nanoparticles,  
Green Method,  
Microwave,  
Glucose,  
Formic Acid

### Please Cite this Article Using:

Sayyar, Z., "Conversion of Glucose to Formic Acid Using Synthesized ZnO-Ag Nanoparticles by the Green Method", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 125, pp. 89-99, In Persian, (2023).



## تبدیل گلوکز به اسید فرمیک با استفاده از نانوذرات ZnO-Ag سنتز شده با روش سبز

زهرا سیار

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه بناب

پیام نگار: z\_sayyar@ubonab.ac.ir

### چکیده

اسید فرمیک با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردش، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارد؛ بنابراین تولید این اسید با روش‌های ساده و سبز-مانند استفاده از گیاهان به‌عنوان عامل کاهنده به‌جای مواد شیمیایی و با کمک امواج-از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، نانوذرات ZnO با استفاده از گیاه تاج‌خروس و با کمک امواج، سنتز شد. هم‌چنین نانوذرات نقره نیز بر روی نانوذرات اکسید روی دوپ شد (ZnO-Ag) و از این نانوذرات به‌عنوان نانوکاتالیست برای تبدیل گلوکز به اسید فرمیک در دماهای مختلف بررسی شد. در پایان ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری نانوذرات سنتز شده با تجزیه‌های *DLS*، *XRD* و *SEM* تحلیل شد. نتایج این تحلیل نشان داد که با افزایش دما تا  $200^{\circ}\text{C}$  درصد تبدیل گلوکز به اسید فرمیک افزایش یافت که بیشترین درصد تولید اسید فرمیک در حضور نانوذرات ZnO-Ag و در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  حدود  $75\%$  حاصل شد؛ اما با گذشت زمان این مقدار در حضور نانوذرات ZnO-Ag و دمای  $200^{\circ}\text{C}$ ، کاهش یافت و حدود  $68\%$  شد. بررسی نتایج نهایی حاصل از این تولید اسید فرمیک با گذشت زمان، نشان داد که اسید فرمیک پس از مدتی در حضور نانوذرات ZnO-Ag به‌عنوان کاتالیست تخریب می‌شود و از بین خواهد رفت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲

شماره صفحات: ۸۹ تا ۹۹

### کلیدواژه‌ها:

نانوذرات اکسید روی،

نانوذرات نقره،

روش سبز،

ماکروویو،

گلوکز،

اسید فرمیک

\* بناب، دانشگاه بناب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

سیار، ز.، "تبدیل گلوکز به اسید فرمیک با استفاده از نانوذرات ZnO-Ag سنتز شده با روش سبز"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۵، صص. ۸۹-۹۹، (۱۴۰۱).

## ۱. مقدمه

با توجه به کاهش سوخت‌های مربوط به هیدروکربن‌ها و هم‌چنین بالا رفتن مقدار گازهای گلخانه‌ای تولیدی، استفاده از زیست‌توده<sup>۱</sup> برای تولید سوخت‌های ارزشمند یا سایر محصولات مرتبط، توجه محققان را جلب کرده است؛ به طوری که بیشتر پژوهشگران مطالعات خود را بر روی تبدیل زیست‌توده کم هزینه، با آلاینده‌گی پایین و تجدیدپذیر متمرکز کرده‌اند [۱-۳].

برای تولید محصولات با ارزش مانند هیدروژن، فرایندهای سبز متفاوتی مانند مایع‌سازی هیدروترمال، تبدیل فوق بحرانی و تخمیر وجود دارد [۳، ۱]. سلولز از جمله این مواد با بیشترین میزان مواد خام زیست‌توده است که می‌تواند محصولات با ارزشی تولید کند [۳]. گلوکز بزرگ‌ترین، ارزان‌ترین و بیشترین بخش سلولز است که می‌تواند یک راست از بسپارش (پلیمریزاسیون) به دست آید [۵، ۴]. فرایندهای تخمیر گلوکز، می‌تواند اسیدهای مختلفی مانند اسید لاکتیک، اسید سوکسینیک، اسید گلوکونیک و اسید فرمیک در صنعت تولید کند [۷، ۶]. در این میان، اسید فرمیک به‌عنوان عامل دباغی چرم، عامل کاهنده در صنعت رنگرزی، تسریع‌کننده بستن بتن، ماده خام برای یخ‌زدایی جاده و سازگار با محیط زیست و هم‌چنین در صنعت خوراک دام استفاده شود، که اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲-۱]. اسید فرمیک می‌تواند به‌روش‌های مختلفی، از جمله آبکافت (هیدرولیز) متیل فرمات، اکسایش هیدروکربن‌ها، آبکافت فرامید و آبکافت فرمات‌ها، تولید شود. این در حالی است که در روش آبکافت، بازده کمتر و مقادیر مواد شیمیایی استفاده شده زیاد است؛ اما در اکسایش هیدروکربن‌ها یا تخمیر، بازده تولید بالاتر است و به‌علاوه، ماده شیمیایی کمتری استفاده می‌شود و در نتیجه آلاینده‌گی کمتری نسبت به سایر روش‌ها دارد.

تحقیقات اخیر نشان داده است که تولید اسید فرمیک از زیست‌توده، می‌تواند چالش تولید و ذخیره هیدروژن را به‌طور هم‌زمان رفع کند [۸، ۴]. با توجه به سازوکار (واکنش (۱)) اکسایش گلوکز، ۶ مول اسید فرمیک می‌تواند از ۱ مول گلوکز تولید شود که در واکنش زیر نشان داده شده است [۹، ۲]:



اگرچه استفاده از فرایندهای همگن دارای گزینش‌پذیری و بازدهی بالایی برای تبدیل گلوکز است؛ اما مشکلات متنوعی مانند جابه‌جایی کاتالیست، جداسازی و استفاده مجدد در افزایش مقیاس برای کاربردهای صنعتی به‌همراه دارد. از این رو، بهبود فرایند کاتالیزور ناهمگن با تبدیل زیاد گلوکز با استفاده از نانوکاتالیست‌ها، ضروری است [۱۰]. مطالعات گوناگونی وجود دارد که اکسایش کاتالیستی گلوکز را در شرایط تجربی متعدد بررسی کرده است. اکسایش محلول‌های گلوکز با استفاده از هوا،  $O_2$  و  $H_2O_2$ ، به‌طور جداگانه در حضور کاتالیست‌های فلزی محصولات مختلفی تولید می‌کند [۵، ۱۱، ۱۲]. هم‌چنین ویژگی‌های کاتالیستی با استفاده از فلزات یا اکسیدهای فلزی به‌عنوان بهبوددهنده‌ها و یا با اصلاح روش و شرایط سنتز می‌تواند بهتر شود که امروزه سنتز نانوکاتالیست‌ها به‌عنوان روشی نوین و کارآمد برای بالابردن بازده کاتالیست‌ها بیشتر مورد توجه است. کاتالیست مناسب، باید دارای سطح فعال بالا و قابل جدا شدن در مرحله نهایی فرایند باشد. فناوری نانو، توانسته سطح فعال بسیار بالایی را برای نانوکاتالیست‌ها فراهم آورد؛ بنابراین سطح فعال نانوکاتالیست‌ها بسیار بالاتر از کاتالیست‌های معمولی است.

تاکنون در مورد سنتز نانوذرات فلزی دوپ‌شده روی نانوذرات نیمه‌هادی به‌منظور اکسایش هیدروکربن‌ها، مطالعه‌ای گزارش نشده است؛ بنابراین، دمای پایین و تبدیل بسیار زیاد کاتالیست برای تبدیل زیست‌توده ضروری است. بدین منظور، تبدیل کاتالیستی بالا در دمای پایین با استفاده از نور خورشید باید انجام شود که برای این فرایند تحت منبع تابش، از مواد نیمه‌هادی استفاده می‌شود. به‌طور کلی، واکنش‌های فوتوکاتالیستی مواد نیمه‌رسانا، رادیکال‌های مختلف و حفره‌های تولیدشده با نور، فعالیت اکسیداتیو قوی ایجاد می‌کنند [۱۴، ۱۳]. ZnO یکی از بزرگ‌ترین نیمه‌هادی‌های مورد مطالعه است که دارای خواص یگانه‌ای مانند فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، پایداری و سازگاری با محیط زیست و ارزانی است [۱۵، ۱۶]. با این حال، هنوز هم مشکلات بسیاری وجود دارد که کاربرد مفید فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO را محدود می‌کند که نمی‌تواند انرژی نور خورشید را به‌طور مؤثر جذب کند؛ به‌طوری‌که تنها تقریباً ۵٪ آن را جذب کند [۱۷]. دوپ‌کردن ZnO با عناصر فلزی مانند Fe، Ag، Pt، Pd، Au و Zn یکی از شکردهای مؤثر برای

کاهش فاصله باند آن است [۱۸]. با این وجود، اغلب غیرفعال شدن کاتالیزگر در طی اکسایش گلوکز مانند کاتالیزگرهای Pt و Pd گزارش شده است؛ اما یک موضوع نسبتاً جدید پیرامون اکسایش کاتالیزوری کربوهیدرات‌ها در مورد اکسایش گلوکز، با استفاده از کاتالیست‌های طلا و نقره است [۱۹،۲۰]. دوپ شدن فلزهای گران‌بهای مانند نقره و طلا به‌عنوان یک کاتالیست کمکی از دوباره ترکیب شدن الکترون حفره جلوگیری کرده است؛ بنابراین سنتز کاتالیست‌هایی مانند ZnO-Ag می‌تواند تأثیر به‌سزایی در بازده اکسایش هیدروکربن‌ها مانند گلوکز داشته باشد. برای سنتز این‌گونه نانوذرات با روش سنتز سبز و گیاهان، یون‌های فلزها در ابتدا به‌وسیله گروه عاملی OH ترکیبات فعال عصاره برگ گیاهان کاهیده می‌شود، سپس این گروه‌ها خود با گروه‌های کربونیل ترکیب می‌شوند. برگ سبز بسیاری از گیاهان دارای مقادیر چشم‌گیری از مواد آلی هم‌چون اکسالیک اسید، تانیک اسید و غیره است که این گروه‌ها نقش عامل کاهنده را ایفا می‌کنند. از این رو، در این پژوهش از گیاه تاج خروس به‌عنوان گروه‌های عامل کاهنده برای سنتز نانوذرات استفاده شده است.

یوداساری<sup>۱</sup> [۲۱] و همکاران افزایش تخریب فتوکاتالیستی رودامین<sup>۲</sup> را با استفاده از نانوذرات نقره (Ag) روی ساختار نانوذره اکسید روی (ZnO) و با شگرد لیزر پالسی در مایع گزارش کردند. آن‌ها با گنجاندن Ag توانایی کاتالیستی ZnO را افزایش دادند که این کاتالیست نرخ بالای تخریب رودامین را نسبت به ZnO خالص، تسهیل کرد.

هم‌چنین در مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۲، فولادی‌فر [۲۲] و همکاران با روش سبز، نانوذرات اصلاح‌شده با نقره (ZnO-Ag) را با استفاده از عصاره برگ درخت سرخ ولیک<sup>۳</sup> (زالالک) سنتز کردند. آنان با آنالیز، ساختار بیضی و کروی شکل محصولات را با اندازه ۵۵ تا ۷۰ نانومتر، تأیید کردند. نانوذرات اصلاح‌شده با Ag، فعالیت کاتالیستی افزایش‌یافته‌ای نسبت به آلاینده‌های آلی نشان دادند و عمل کرد بهتری نسبت به نانوذرات اکسید روی خالص تحت تابش UV و نور خورشید نشان دادند. آنان نتیجه گرفتند که این عمل کرد احتمالاً به‌دلیل وجود نانوذرات نقره به‌عنوان یک ماده پلاسما مونی بوده است. در مجموع، تحقیقات انجام‌شده روشی

امیدوارکننده را برای دستیابی به عمل کرد کاتالیستی با کارایی بالا پیشنهاد کرده است.

با توجه به مطالعات پیشین می‌توان به این نتیجه رسید که نانوذرات ZnO دوپ‌شده با فلز نقره، عمل کرد کاتالیستی بالایی در اکسایش هیدروکربن‌ها از خود نشان خواهد داد. بر این اساس، هدف اصلی از این تحقیق، سنتز نانوذرات ZnO با استفاده از فرایندهای سبز برای تولید اسید فرمیک از تبدیل گلوکز است. بنابراین به‌دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات ZnO و هم‌چنین خاصیت کاتالیستی بالای آن، افزایش بازده تولید اسید فرمیک در برابر نور خورشید (به‌دلیل خاصیت فتوکاتالیستی بالا)، روشی نوین است. هم‌چنین، برای بهبود این ویژگی، تأثیر فلز دوپ‌شده نقره و شرایط واکنش، یعنی دماهای متفاوت مطالعه شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱-۲ مواد

برای انجام این تحقیق، گیاه تاج‌خروس از باغ‌های اطراف مراغه جمع‌آوری و گلوکز از شرکت فروکتوزناب قزوین خریداری شد. نیترات روی ۶ آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. نمک نیترات نقره ( $AgNO_3$ ) از شرکت قطران شیمی ایران و آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ ) از شرکت ترک پاشا تهیه شد. هم‌چنین در سنتز نانوذرات از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

### ۲-۲ سنتز نانوذرات ZnO و ZnO دوپ‌شده با Ag

در این پژوهش ابتدا گیاه تاج‌خروس دوبار با آب شهری و یک بار با آب مقطر کامل شستشو داده و در دمای اتاق و به‌دور از نور خورشید کاملاً خشک شد. حدود ۲۰ گرم از برگ گیاه خشک و پودر شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر، اضافه شد و مخلوط حاصل به‌مدت ۱۰ دقیقه جوشید. مخلوط پس از رسیدن به دمای اتاق، با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد. در ادامه کار، برای سنتز نمونه نانوذرات ZnO، حدود ۲ گرم نیترات روی به ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره گیاه تاج‌خروس اضافه شد. از مایکروویو با توان ۸۰۰ وات به‌منظور حرارت‌دهی و کاهش یون‌های روی به‌وسیله عامل کاهنده موجود در گیاه تاج‌خروس و تشکیل نانوذرات روی، به‌مدت ۶ دقیقه استفاده شد. هم‌چنین برای دوپ‌کردن Ag بر روی نانوذرات ZnO، حدود

1. Yudasari  
2. G6 (R6G)  
3. Crataegus Monogyna (C. Monogyna)

تحقیق از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی<sup>۵</sup> (DLS)، برای تعیین اندازه و توزیع شاخص پراکندگی ذرات<sup>۶</sup> و پتانسیل زتا استفاده شده است. برای انجام این آنالیز از دستگاه DLS (Nanotracer Wave, Microtrac, USA) استفاده شد. همچنین برای شناسایی نانوذرات سنتز شده، آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه مدل PERKN ELMER ساخت کشور آلمان و دستگاه کروماتوگرافی با کارایی بالا (Agilent ۱۱۰۰ series، ساخت آمریکا)، برای تعیین غلظت اسید فرمیک استفاده شد.

### ۳. بحث و نتایج

#### ۳-۱ ساختار بلوری ذرات اکسید روی دوپ شده با نقره

آنالیز XRD برای تعیین ساختار بلوری پودرهای سنتز و خشک شده استفاده شد. از فرمول دبای-شرر<sup>۷</sup> معادله<sup>(۱)</sup>، اندازه بلورها (کریستالها) برحسب پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع حساب شد.

$$D = 0.89\lambda / (B_p \cos \theta) \quad (2)$$

که در آن  $D$ ،  $\lambda$  و  $B_p$  به ترتیب اندازه بلور برحسب نانومتر، طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر و پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن است. بررسی شدت و مقادیر پارامتر (۲θ) برای پیکهای شاخص الگوی XRD از جمله روشهای مرسوم برای تفکیک و شناسایی انواع فازهای بلوری و تخمین میزان بلورینگی مواد محسوب می‌شود. الگوهای XRD نانوذرات ZnO و ZnO-Ag سنتز شده در شکل (۱) در محدوده [۹۰-۱۰]  $2\theta$  نشان داده شده است. مقایسه الگوی XRD با نمونه‌های مرجع، تأییدکننده ساختار بلوری نانوذرات ZnO و ZnO-Ag برای نمونه‌های سنتزی است. متوسط اندازه بلورهای پیکهای شاخص نانوذرات ZnO و ZnO-Ag به وسیله فرمول دبای-شرر، به ترتیب حدود ۴۰ و ۶/۵ نانومتر بود. چنان که از شکل (۱) پیداست، پیکهای ایجاد شده برای نانوذرات ZnO-Ag سنتز شده، تیزتر و دارای شدت بیشتر است که این بیانگر افزایش هسته‌زایی و میزان بلورینگی بیشتر است؛ برای این که در دمای بالا بلورینگی افزایش یافته و این امر موجب افزایش خاصیت کاتالیستی

۱۰ میلی‌لیتر نیترا نقره ۱ میلی‌مولار به نیترا روی و عصاره اضافه شد. درصد نقره اضافه شده، حدود ۱۰ درصد بود. بعد از سنتز، نانوذرات سنتز شده در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. در آخر نمونه‌های خشک شده با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با سرعت ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه در کوره آهمینه (کلسینه) شد [۲۳].

#### ۳-۲ آزمون کاتالیستی

برای تبدیل گلوکز به اسید فرمیک، ۱۰ میلی‌لیتر گلوکز ۱ مولار با ۰/۱ گرم آب اکسیژنه، مخلوط و ۰/۱ گرم از هر کدام از نانوذرات ZnO و ZnO-Ag به صورت جداگانه به ظرف واکنش اضافه شد و بر روی هیتر در دماهای ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس قرار داده و به صورت منظم به هم زده شد. در ادامه، مقدار اسید فرمیک تولید شده با دستگاه سوانگاری (کروماتوگرافی) با کارایی بالا (HPLC<sup>۱</sup>) اندازه‌گیری شد. مقدار بازده تولید اسید فرمیک از گلوکز با رابطه (۲) حساب شد.

$$= \frac{m_A(g)}{m_i(g)} \times 100 \quad \text{بازده تولید اسید فرمیک } (\%)$$

که در آن  $m_A$ ، مقدار اسید فرمیک برحسب گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه با استفاده از منحنی واسنجی (کالیبراسیون) به دست آمده از کروماتوگرافی و  $m_i$  وزن نمونه بر حسب گرم است. آزمایش‌های تولید اسید فرمیک از گلوکز دوبار تکرار شده است. تمام آزمون‌های کاتالیستی در حضور نور خورشید در مدت زمان واکنش یعنی ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

#### ۴-۲ مشخصه‌یابی

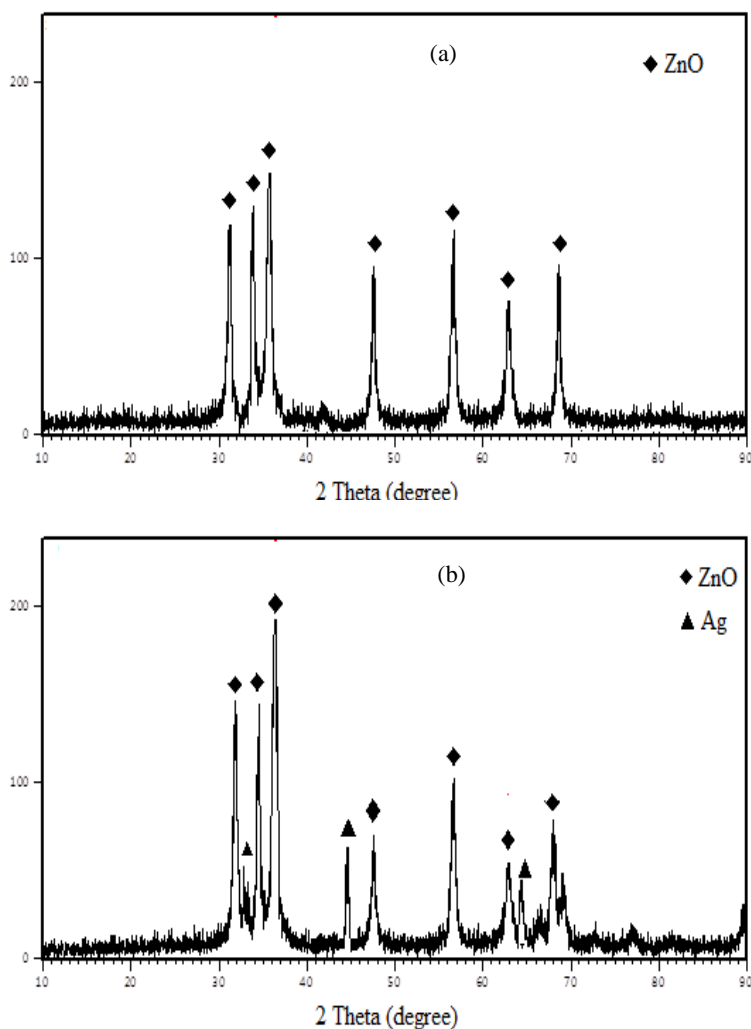
آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> پودر سنتز شده و خشک شده، با استفاده از آنالیز XRD و دستگاه مدل D5000 ساخت شرکت سیمنس<sup>۳</sup>، با سرعت روبشی  $0.4 \text{ s}^{-1}$ ، با محدوده  $2\theta$  بین ۲۰-۹۰ و با استفاده از پرتو Cu-K $\alpha$  در طول موج  $0.15406 \text{ nm}$ ، در ۳۰ kV و ۴۰ mA انجام شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> برای تجزیه ساختار و اندازه ذرات استفاده شد که با دستگاه SEM مدل Mv-2300 Com Scane ساخت جمهوری چک انجام شد. در این

1. High-Performance Liquid Chromatography
2. X-Ray Crystallography (XRD)
3. Siemens
4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

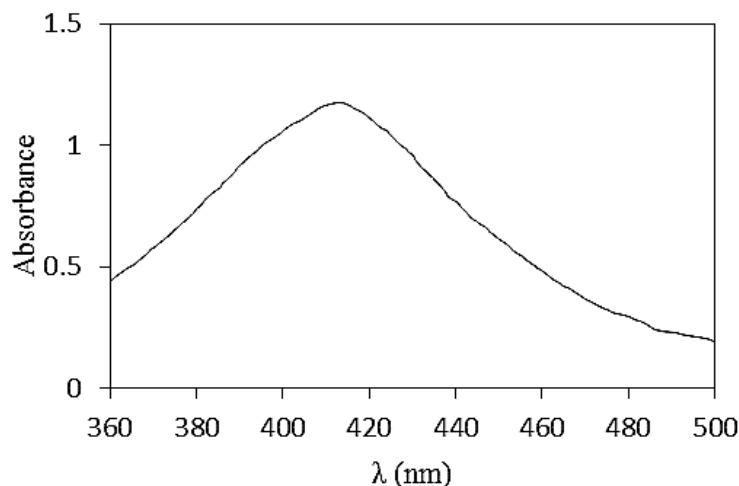
5. Dynamic Light Scattering (DLS)  
6. Polydispersity Index (PDI)  
7. Deby-Sherrer

می‌شود. برای برخی از فرایندها مانند تبدیل گلوکز، فاز بلوری اهمیت ویژه‌ای دارد. فاز بلوری ساختار ماده به این معنی است که دسته‌ای صفحات بلوری منظم به‌وجود آمده است که این صفحات منظم باعث ایجاد ساختار منظم برای آن ماده شده، در نتیجه سطح ویژه افزایش می‌یابد. برای سنتز نانوذرات، ابتدا هسته‌زایی اتفاق می‌افتد؛ به عبارت دیگر هسته نانوذرات شکل می‌گیرد، بعد از آن رشد کریستال یعنی افزایش بلورینگی اتفاق می‌افتد که باعث ایجاد ساختار منظم و افزایش خاصیت کاتالیستی می‌شود. در نتیجه هرچه فاز بلوری بیشتر شود، فاز آمورف (بی‌نظمی)، کم و خاصیت کاتالیستی بیشتر می‌شود.

۳-۲ آنالیز UV-Vis نانوذرات سنتز شده  
برای حصول اطمینان از نتایج کیفی سنتز نانوذرات نقره از تجزیه UV-Vis استفاده شد. میزان جذب نمونه سنتز شده در بازه طول موج ۴۰۰ الی ۴۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (شکل (۲)) که وجود پیک بیشینه ( $\lambda_{max}$ ) در شکل نشان از سنتز نانوذرات نقره است. در این قسمت اطمینان حاصل شد که با استفاده از مواد کاهنده موجود در گیاه تاج خروس، نانوذرات Ag خود به تنهایی می‌تواند سنتز شود؛ زیرا پیک بیشینه در محدوده جذب (حدود ۴۱۵ نانومتر) کاملاً مشخص بود. در نتیجه وجود مواد کاهنده عامل سنتز نانوذرات است.



شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات سنتز شده (a) ZnO و (b) ZnO-Ag  
Figure 1. XRD pattern of (a) ZnO and (b) ZnO-Ag synthesized nanoparticles.

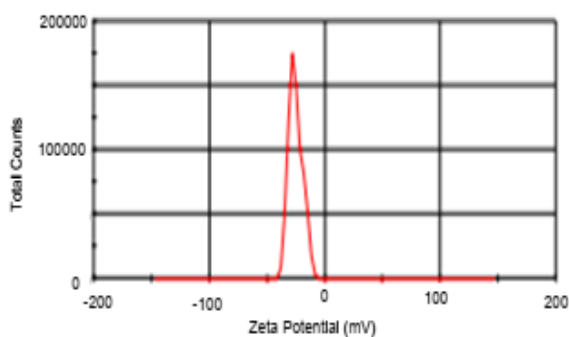


شکل ۲. آنالیز UV-Vis نانوذرات نقره سنتز شده با ریزموج.

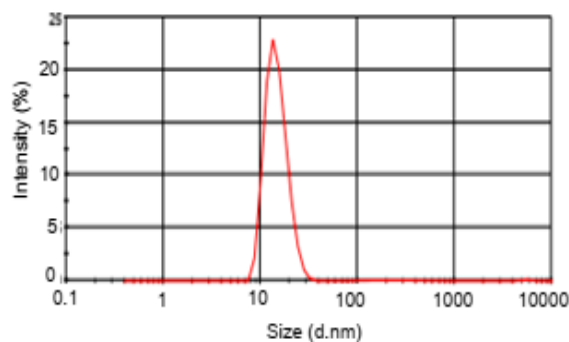
Figure 2. UV-Vis spectra of Ag nanoparticles synthesized using microwave.

پژوهش نانوذرات سنتز شده اندازه کوچک تر و شاخص پراکندگی (PDI) پایین تری دارند؛ در نتیجه نانوذرات ZnO-Ag مرغوب تر هستند، زیرا این نانوذرات، به دلیل همگونی پراکندگی ذرات و پتانسیل زتای بالا پایداری بالایی دارند. نتایج این پژوهش با نتایج سینتیلکومار<sup>۱</sup> [۲۴] و همکاران مطابقت دارد؛ آنان اندازه نانوذرات ZnO-Ag سنتز شده را حدود ۵۸/۹ نانومتر گزارش کردند. آنها جداگانه نانوذرات ZnO و Ag را سنتز و این دو نانوذره را با استفاده از فراصوت و ماده شیمیایی CTAB<sup>۲</sup> به عنوان پایدارکننده، باهم مخلوط کردند.

۳-۳ اندازه و توزیع اندازه و پتانسیل زتای نانوذرات  
نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که متوسط اندازه ذرات، پتانسیل زتا و PDI نانوذرات ZnO-Ag سنتز شده، به ترتیب ۴۰ نانومتر، ۳۲/۶- میلی ولت و ۰/۱۸ است (شکل (۴)). با توجه به نتایج، اندازه ذرات ZnO-Ag سنتز شده نانومتری یعنی کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و پتانسیل زتای بالایی دارند. مقادیر بزرگ تر پتانسیل زتا، بیانگر پایداری بیشتر است و هرچه میزان پتانسیل زتا کمتر باشد، به همان نسبت پایداری کمتر خواهد بود. وقتی نانوذرات پایداری کمتری داشته باشند، سریعتر کلوخه خواهند شد. در این



(b)



(a)

شکل ۳. آنالیز DLS (a) توزیع اندازه ذرات و (b) پتانسیل زتای نانوذرات سنتز شده ZnO-Ag.

Figure 3. DLS analysis (a) particle size distribution and (b) zeta potential of synthesized ZnO-Ag nanoparticles.

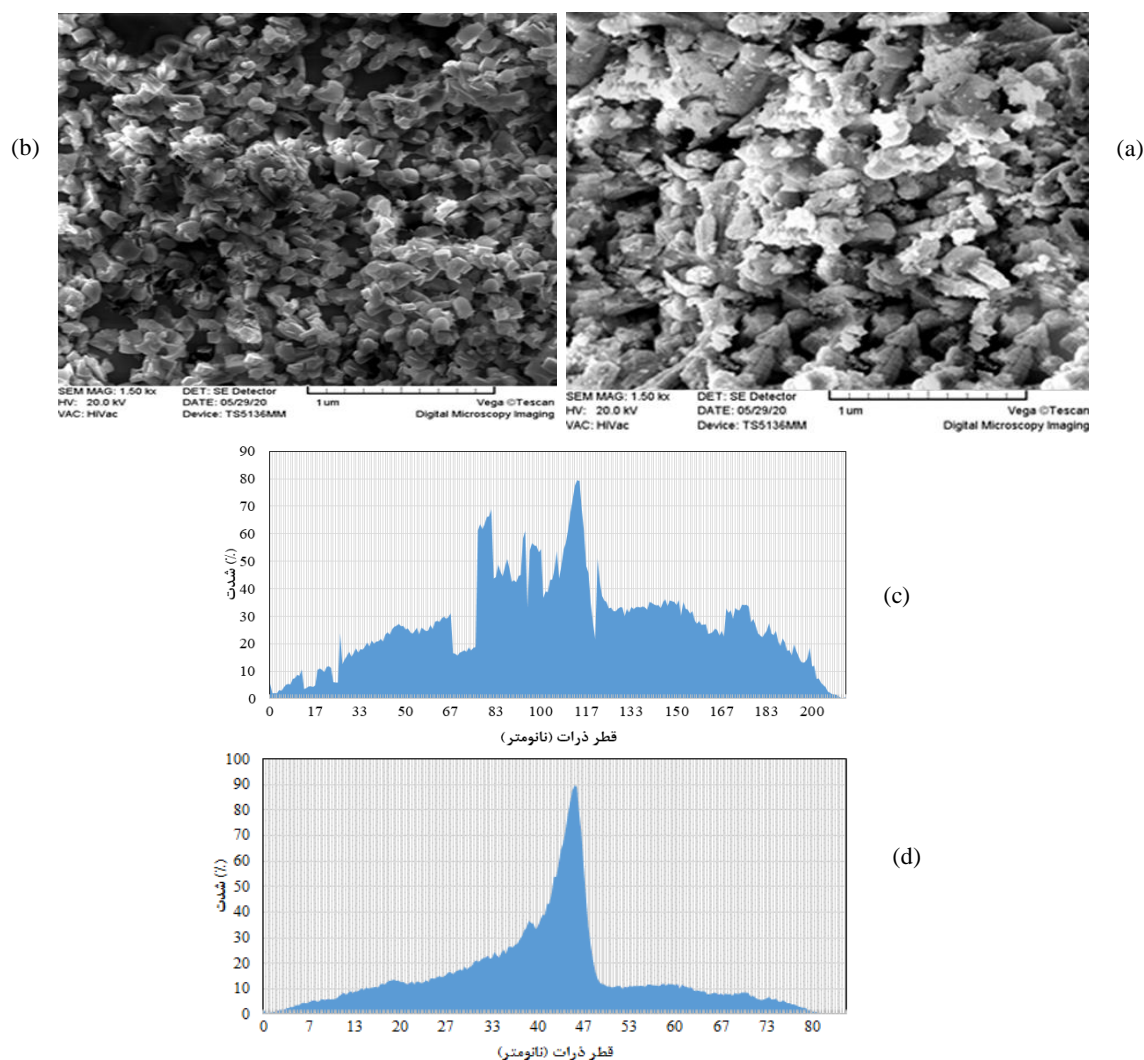
1. Senthilkumar

2. Cetyltrimethyl Ammonium Bromide

## ۳-۴ ریخت‌شناسی ذرات سنتز شده

شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پیشینه نما (هیستوگرام) توزیع اندازه نانوذرات ZnO-Ag و ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (۴-a) تصویر مربوط به نانوذرات ZnO مشاهده می‌شود؛ نانوذرات به هم چسبیده و کلوخه شده‌اند، در صورتی که بعد از اضافه شدن نانوذرات Ag (شکل (۴-b))، نانوذرات ZnO-Ag کلوخه نمی‌شود و ریختمان منظم‌تری نسبت به نانوذرات ZnO دارند. ریزساختار یک‌نواخت در نمونه‌های نانوذرات سنتز شده، بیانگر روش مناسب نمونه سنتز شده است. با توجه به شکل (۴)، اندازه ذرات سنتز شده ZnO-Ag نانومتری، یعنی زیر ۱۰۰ نانومتر است. هم‌چنین با استفاده از

نرم‌افزار Image J، اندازه ذرات و پیشینه‌نمای توزیع ذرات ترسیم شد. پیشینه‌نمای توزیع اندازه ذرات (شکل ۴) نشان می‌دهد که توزیع اندازه ذرات ZnO نامنظم‌تر و در محدوده ۲۰۰-۵۰ نانومتر است، در صورتی که اندازه نانوذرات ZnO-Ag یک‌نواخت‌تر و در حدود ۴۰-۵۰ نانومتر است؛ زیرا در این محدوده اندازه ذرات و شدت توزیع ذرات بیشتر است. هرچقدر اندازه ذرات ریزتر و یک‌نواخت‌تر باشند، سطح ویژه آن‌ها بیشتر است؛ در نتیجه خاصیت کاتالیستی افزایش پیدا می‌کند و درصد تولید اسید فرمیک از گلوکز زیادتر خواهد شد. در پایان آنالیز SEM نیز تأییدی برای نانومتری بودن اندازه ذرات بود.

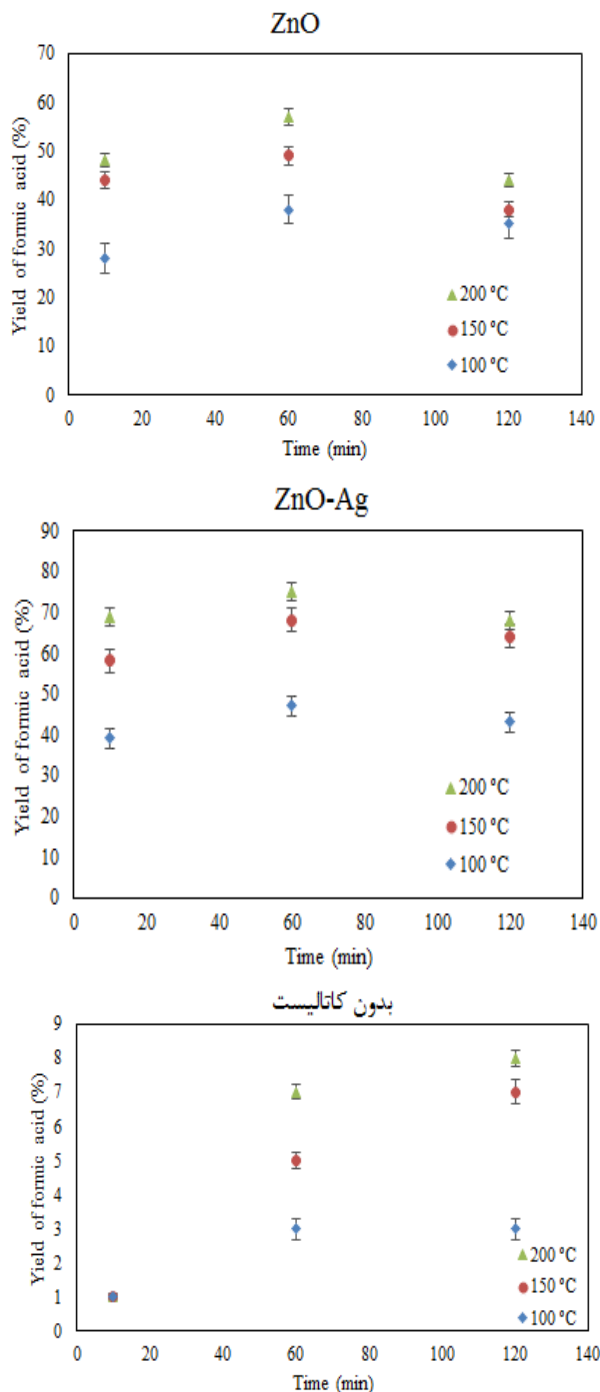


شکل ۴. آنالیز SEM نانوذرات ZnO (a) و ZnO-Ag (b) و پیشینه‌نمای توزیع نانوذرات ZnO (c) و ZnO-Ag (d)

Figure 4. SEM analysis of (a) ZnO and (b) ZnO-Ag nanoparticles and Histogram of distribution (c) ZnO and (d) ZnO-Ag synthesized using microwave.



اسید فرمیک شروع به تجزیه کرده است، به طوری که تجزیه و تخریب مقادیر زیاد اسید فرمیک در دماهای بالاتر اتفاق می افتد.



شکل ۵. تأثیر دما و حضور نانوکاتالیست های ZnO، ZnO-Ag و عدم حضور نانوکاتالیست بر تولید اسید فرمیک.

Figure 5. Effect of temperature and synthesized ZnO, ZnO-Ag and no catalyst on glucose conversion to formic acid.

### ۳-۵ اسید فرمیک تولید شده

تجزیه گلوکز به اسید فرمیک در دماهای مختلف در محدوده ۱۰۰-۲۰۰ درجه سلسیوس و در حضور نانوکاتالیست های ZnO و ZnO-Ag و عدم حضور نانوکاتالیست مطالعه شد. محصولات واکنش اصلی تجزیه گلوکز، اسید فرمیک بود. در این تحقیق بازده تولید اسید فرمیک بین ۱ تا ۷۵ درصد متغیر بود. شکل (۵) بازده تولید اسید فرمیک در حضور نانوکاتالیست های ZnO، ZnO-Ag و بدون حضور نانوکاتالیست را نشان می دهد. بازده تولید اسید فرمیک در عدم حضور نانوکاتالیست، حتی در دماهای بالا، تنها ۸ درصد رخ داد. در صورتی که وجود نانوذرات ZnO و ZnO-Ag به عنوان نانوکاتالیست، تأثیر زیادی بر تجزیه گلوکز و تبدیل آن به اسید فرمیک داشت. به طوری که در حضور این نانوکاتالیست ها، بازده تولید اسید فرمیک افزایش چشم گیری داشت. هم چنین با توجه به نتایج حاصل، با افزایش دما و در حضور نانوکاتالیست های ZnO و ZnO-Ag، زمان انجام واکنش مورد نظر یعنی تولید اسید فرمیک (رسیدن به بازده ۵۰ درصد) کاهش یافت. چنان که در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و در حضور نانوکاتالیست های ZnO-Ag، در ۱۰ دقیقه اول واکنش درصد تولید، حدود ۷۰ درصد بود. در حالی که در دمای پایین یعنی ۱۰۰ درجه سلسیوس، بیشینه مقدار بازده تولید اسید فرمیک برابر ۴۵ درصد بعد از گذشت یک ساعت از واکنش بود. هم چنین بیشینه درصد تولید اسید فرمیک حدود ۷۵ درصد و در حضور نانوکاتالیست های ZnO-Ag و در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و بعد از گذشت یک ساعت از واکنش بود. بنابراین وجود نانوذرات Ag در کاتالیست ZnO-Ag باعث افزایش تولید اسید فرمیک و در نتیجه افزایش درصد بازده تولید آن می شود. دوپ شدن نانوذرات نقره به عنوان یک کاتالیست کمکی از دوباره ترکیب شدن الکترون حفره جلوگیری کرده است. بنابراین سنتز کاتالیست ZnO-Ag تأثیر به سزایی در بازده اکسایش هیدروکربن ها مانند گلوکز و تولید اسید فرمیک داشته است. دوپ شدن نانوذرات Ag از آگلومره و متراکم شدن نانوذرات ZnO جلوگیری کرده و در نتیجه باعث افزایش سطح ویژه کاتالیست شده است که این امر خود باعث افزایش و بازده تولید اسید فرمیک از گلوکز شد. چنان که از شکل (۵) پیداست، بعد از تولید بیشینه مقدار اسید فرمیک با گذشت زمان، مقدار اسید فرمیک کاهش می یابد؛ زیرا پس از مدتی

## ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکاتالیست‌های ZnO و ZnO-Ag با استفاده از گیاه تاج‌خروس و فرایند سبز؛ یعنی با استفاده از امواج و گیاه به‌عنوان عامل کاهنده، سنتز شدند. با توجه به آنالیز DLS، اندازه نانوذرات سنتز شده ZnO-Ag، حدود ۴۰ نانومتر به‌دست آمد که نتایج آنالیز SEM نیز تأییدی بر اندازه نانوذرات سنتزی بود. در ادامه این نانوذرات به‌عنوان کاتالیست، برای تولید اسید فرمیک گلوکز استفاده شدند. نتایج مطالعات فرایند تولید اسید فرمیک نشان داد که در دماهای بالا، کارایی تولید بهتر بود و درصد تولید اسید فرمیک افزایش یافت؛ ولی با گذشت زمان، پس از مدتی بازده تولید اسید فرمیک کاهش یافت؛ زیرا اسید فرمیک تجزیه و تخریب شد. همچنین نانوکاتالیست‌های ZnO-Ag کارایی بالاتری نسبت به نانوکاتالیست ZnO نشان داد. وجود نانوذرات Ag در کاتالیست ZnO-Ag، باعث افزایش درصد تولید و در نتیجه بازده تولید اسید فرمیک شد. دوپ شدن نانوذرات Ag از آگلومره و متراکم شدن نانوذرات ZnO جلوگیری کرد و در نتیجه باعث افزایش سطح ویژه کاتالیست شد که این امر باعث افزایش بازده تولید اسید فرمیک از گلوکز شده است.

## مراجع

- [6] Chong, R., Li, J., Ma, Y., Zhang, B., Han, H., Li, C., "Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts", *Journal of catalysis*, 314, pp. 101-108, (2014).
- [7] Pan, H., Risley, V. A., Martindale, K. R., Heagy, M. D., "Photocatalytic Reduction of Bicarbonate to Formic Acid Using Hierarchical ZnO Nanostructures", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, pp. 1210-1219, (2018).
- [8] Mohamed, R., Aazam, E. S., "H<sub>2</sub> production with low CO selectivity from photocatalytic reforming of glucose on Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>", *Chinese Journal of Catalysis*, 33, pp. 247-253, (2012).
- [9] Albert, J., Wölfel, R., Bösmann, A., Wasserscheid, P., "Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators", *Energy & Environmental Science*, 5, pp. 7956-7962, (2012).
- [10] Atanda, L., Mukundan, S., Shrotri, A., Ma, Q., Beltrami, J., "Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethyl-furfural with a Phosphated TiO<sub>2</sub> Catalyst", *ChemCatChem*, 7, pp. 781-790, (2015).
- [11] Da Vià, L., Recchi, C., Gonzalez-Yañez, E. O., Davies, T. E., Lopez-Sanchez, J. A., "Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, pp. 281-288, (2017).
- [12] Lanziano, C. S., Rodriguez, F., Rabeloc, S. C., Guirardello, R., Victor, T., Rodella, C. B., "Catalytic conversion of glucose using TiO<sub>2</sub> catalysts", *Chemical Engineering Transactions*, (2014).
- [13] Liu, Y., Yao, W., Liu, D., Zong, R., Zhang, M., Ma, X., Zhu, Y., "Enhancement of visible light mineralization ability and photocatalytic activity of BiPO<sub>4</sub>/BiOI", *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, pp. 547-553, (2015).
- [14] Fu, Y., Liang, W., Guo, J., Tang, H., Liu, S., "MoS<sub>2</sub> quantum dots decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag heterostructures for enhanced visible light photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, 430, pp. 234-242, (2018).
- [15] Du, J., Zhang, J., Liu, Z., Han, B., Jiang, T., Huang, Y., "Controlled synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires with smooth and bristled surfaces via a one-step solution route", *Langmuir*, 22, pp. 1307-1312, (2006).
- [16] Gao, R., Jiao, Z., Wang, Y., Xu, L., Xia, S., Zhang, H., "Eco-friendly synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanostructures with controlled morphology for efficient lithium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 304, pp. 156-164, (2016).
- [17] Sayyar, Z., Babaluo, A. A., Shahrouzi, J. R., "Kinetic study of formic acid degradation by Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> self-cleaning nanostructure surfaces prepared by cold spray", *Applied Surface Science*, 335, pp. 1-10, (2015).
- [1] Jin, B., Yao, G., Wang, X., Ding, K., Jin, F., "Photocatalytic oxidation of glucose into formate on nano TiO<sub>2</sub> catalyst", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, pp. 6377-6381, (2017).
- [2] Jin, F., Yun, J., Li, G., Kishita, A., Tohji, K., Enomoto, H., "Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures", *Green Chemistry*, 10, pp. 612-615, (2008).
- [3] Li, J., Ding, D. J., Deng, L., Guo, Q. X., Fu, Y., "Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid", *ChemSusChem*, 5, pp. 1313-1318, (2012).
- [4] Zhou, B., Song, J., Zhou, H., Wu, T., Han, B., "Using the hydrogen and oxygen in water directly for hydrogenation reactions and glucose oxidation by photocatalysis", *Chemical science*, 7, pp. 463-468, (2016).
- [5] Bellardita, M., García-López, E.I., Marcì, G., Palmisano, L., "Photocatalytic formation of H<sub>2</sub> and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO<sub>2</sub> suspension", *international journal of hydrogen energy*, 41, pp. 5934-5947, (2016).

- [18] Colmenares, J. C., Magdziarz, A., Chernyayeva, O., Lisovytskiy, D., Kurzydłowski, K., and Grzonka, J., "Sonication-Assisted Low-Temperature Routes for the Synthesis of Supported Fe-TiO<sub>2</sub> Ecomaterials: Partial Photooxidation of Glucose and Phenol Aqueous Degradation", *ChemCatChem*, 5, pp. 2270-2277, (2013).
- [19] Udomcharoensab, T., Prasertdam, P., "A Comparative Study of the Divalent Transition Metal Oxide Supported on Magnesium Oxide Catalyst for Lactic Acid Production from Glucose", in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 559, no. 1, p. 012016: IOP Publishing.
- [20] Mirescu, A., Berndt, H., Martin, A., Prüße, U., "Long-term stability of a 0.45% Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions", *Applied Catalysis A: General*, 317, pp. 204-209, (2007).
- [21] Yudasari, N., Anugrahwidya, R., Tahir, D., Suliyanti, M. M., Herbani, Y., Imawan, C., Khalil, M., Djuhana, D., "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G (R6G) using ZnO-Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid (PLAL)", *Journal of Alloys and Compounds*, 886, p: 161291, (2021).
- [22] Fouladi-Fard, R., Aali, R., Mohammadi-Aghdam, S., Mortazavi-derazkola, S., "The surface modification of spherical ZnO with Ag nanoparticles: A novel agent, biogenic synthesis, catalytic and antibacterial activities", *Arabian Journal of Chemistry*, 15, p. 103658, (2022).
- [23] Phuruangrat, A., Wongwiwat, N., Thongtem, T., Thongtem, S., "Microwave-assisted solution synthesis and photocatalytic activity of Ag nanoparticles supported on ZnO nanostructure flowers", *Research on Chemical Intermediates*, 44, pp. 7427-7436, (2018).
- [24] Senthilkumar, N., Ganapathy, M., Arulraj, A., Meena, M., Vimalan, M., Potheher, I.V., "Two step synthesis of ZnO/Ag and ZnO/Au core/shell nanocomposites: structural, optical and electrical property analysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 750, pp. 171-181, (2018).