

مطالعه اثر نانوذرات ترکیبات آهن و منگنز در مبدل کاتالیستی $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ با ساختار

پروسکایت و مقایسه آن با مبدل‌های کاتالیستی ایران خودرو به همراه فلزات گرانبها

ارسیا خان‌فکر^{۱*}، زیارت‌علی نعمتی^۲، کاوه ارزانی^۳ و مرتضی امرونی حسینی^۴

^۱ عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده فنی، گروه مهندسی مواد

^۲ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی مواد

^۳ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی مواد

^۴ مرکز تحقیقات مواد ساپکو

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۵/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۷/۵/۲۴

چکیده تحقیق حاضر استفاده از ترکیبات آهن و منگنز در ساخت مبدل کاتالیستی توسط نانوذرات برای خودروی رِوآ، به جای مقادیر زیاد سریم در مبدل کاتالیستی $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ با ساختار پروسکایت را بررسی می‌کند. در این پروژه با حذف فلزات گرانبهای پلاتین و رودیم و تنها با استفاده از پالادیم، مبدل کاتالیستی $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ با فرآیند ساخت دستیابی به ساختار پروسکایت، برای خودرو دوگانه‌سوز رِوآ تهیه شد. پس از ساخت نمونه‌های اولیه در آزمایشگاه شرکت طراحی مهندسی و تهیه قطعات ایران‌خودرو (ساپکو) جایگزینی ترکیبات آهن و منگنز به جای مقادیر سریم بررسی شد تا کاتالیستی با درصد آلایندگی تقریباً مشابه کاتالیست‌های وارداتی ولی با قیمت کمتر تهیه گردد. انجام تست‌های میزان آلایندگی (AVL)، بروی مبدل‌های وارداتی همراه با فلزات گرانبها در شرکت ایران‌خودرو، نشان داد که کاتالیست‌های ساخته‌شده در حالت گازسوز، درصد آلایندگی بسیار کمتری دارند و میزان گازهای آلاینده CO ، HC و NOx بسیار کمتر است. کاتالیست‌های تهیه‌شده با نسبت بهینه‌ای از سریم، آهن و منگنز جانشتین مناسبی برای کاهش بیش از ۷۰٪ نیترات سریم مصرفی است، که بسیار ارزان‌تر از کاتالیست‌های وارداتی و با درصد آلایندگی کمتر است. برای بررسی خواص نمونه‌های ساخته‌شده، ریزساختاری تصویربرداری SEM برای بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل‌ها و همچنین آزمایش‌های BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه، XRF برای بررسی عناصر موجود و XRD برای بررسی فازها و ترکیبات موجود بروی نمونه مونولیت وارداتی (پایه مبدل کاتالیستی برای پوشش مواد) انجام شد. تصاویر SEM برای بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل‌ها و ذرات تحلیل و بررسی شد.

کلمات کلیدی پروسکایت، مبدل کاتالیستی، مونولیت سرامیکی، خودرو دوگانه‌سوز، آلودگی هوا.

Study of Nano Particles Effects of Fe and Mn Compound in $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ Perovskite Catalysts and its Comparison with Imported Catalyst of Iran Khodro with Nobel Metals

A. Khanfekr^{*1}, A. Nemati², K. Arzani³ and M. Hosseini⁴

¹Member of Young Researcher Company, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

²Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

³Department Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

⁴Department of Materials Science and Engineering, Sapco, Iran Khodro Company, Tehran, Iran.

Abstract In this paper we work on prototype survey of using iron and manganese compounds in production of catalyst converter with nano particles for ROA dual fuel system instead of a lot of cerium in $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ Perovskite catalysts and its comparison with imported catalyst of Iran Khodro with noble metals. $(La,Ce)(Pd,Co)O_3$ Perovskite catalyst was prepared by the citrate route without use of Pt and Rh. We used just Pd(1.2 g) and it was deposited on ceramic monoliths according to a dip coating procedure. We used catalyst on RD car with XU7 motors model and measured the amount of emission with (AVL) test at Sapco Company and compared the catalyst with imported catalysts of Iran Khodro Company with noble metals such as Pd, Pt and Rh by Iran Khodro Company with Euro III standards. In conclusion Perovskite catalysts reduce emission better than imported catalysts, with lower emission and price. Monolite of catalysts were characterized by specific surface area measurements (BET) and X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF), and coat characterized by scanning electron microscopy (SEM). Finally the illustration shows Nano Particles size on coat.

Keywords Perovskite, Catalyst Converter, Ceramic Monolith, Dual Fuel System for Automobiles, Air Pollution.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی مواد.

تلفن: ۰۹۱۲۱۹۴۸۶۶۱، دورنگار: ۰۲۱_۸۸۶۹۲۳۹۶، پیام‌نگار: arsia_khan@yahoo.com

۱- مقدمه

- در فضای محدود قرارگیری کاتالیست) دارند.
۲. درمقابل سم اکسیدهای گوگرد در گاز آگزوز مقاوم هستند.
۳. در دماهای بالا، از اثر متقابل با آلومینا و سریم و زیرکونیوم تقریباً مصون هستند [۳].

از مشکلات ساخت مبدل‌های کاتالیزوری، قیمت بالای فلزات پالادیم، پلاتین و رودیم است. این درحالی است که به دلیل قوانین سختی که سازمان‌های حفاظت محیط زیست وضع کرده‌اند، سازندگان این مبدل‌ها مجبورند از این فلزات برای رسیدن به سطح مجاز آلودگی بیشتر استفاده کنند. این فلزات مشکلات دیگری نیز دارند. مثلاً پلاتین در دمای بالاتر از 600°C و در شرایط هوای اضافی به سرعت زیتتر می‌شود؛ ولی در شرایط سوخت اضافی سرعت آن کمتر است. درمقابل، پالادیم در شرایط هوای اضافی در برابر زیتترشدن مقاوم است. پلاتین درحضور سمومی نظیر سرب و فسفر، با سرعت کمتری نسبت به پالادیم غیرفعال می‌شود. پالادیم درصد تبدیل پایینی درمورد NO_x و CO در شرایط سوخت اضافی دارد [۴]. این مشکلات، سازندگان را وامی‌دارد تا به فکر راه‌حلی برای بهبود عملکرد مبدل‌ها و اقتصادی کردن استفاده از مبدل‌های کاتالیستی باشند. دراستای این اهداف پیشنهادهایی مطرح شده است که چند نمونه از آنها به صورت خلاصه بررسی قرار شود. ازجمله پیشنهادها مطرح شده روش صرفه‌جویی است. صرفه‌جویی به معنی کاهش مقدار بارگذاری فلزات گرانبه‌است. صرفه‌جویی می‌تواند از طریق بهینه کردن استراتژی کنترل سوخت وسیله نقلیه، سرعت جریان آگزوز و دمای آگزوز با پارامترهای کاتالیستی مختلف نظیر، موقعیت مبدل کاتالیستی، طراحی پایه، چگالی سلول، قابلیت ذخیره اکسیژن و پراکندگی فلزات گرانبه‌ها حاصل شود. روش دیگر صرفه‌جویی، بهبود در نوع مواد مورد استفاده در فرمولاسیون غوطه‌وری است. به طوری که

اگر میزان مواد خروجی از آگزوز انواع خودروهای دارای مبدل کاتالیزوری با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه شود، مشاهده می‌شود که میزان هیدروکربن‌های مشتعل نشده در این موتورها، ۹۷٪، انواع اکسید کربن ۹۶٪ و انواع اکسیدازت ۹۵٪ کاهش می‌یابد [۱]. مبدل کاتالیست، قطعه‌ای متخلخل و استوانه‌ای شکل، در قسمت آگزوز خودرو است که داخل سوراخ‌های آن لایه‌ای از مواد کاتالیزوری می‌نشیند. گازهای خطرناک درون آگزوز نظیر مونواکسید کربن (CO) و گازهای هیدروکربنی (CH) هنگام کمبود اکسیژن، سوختن بنزین یا گازوئیل یا حتی گاز مایع تشکیل می‌شوند. گازهای مونواکسید ازت (NO) و دی‌اکسید ازت (NO_2) هنگام احتراق و یا سوختن ناقص در درجه حرارت بالا تشکیل می‌شوند. کاتالیزور مصرفی باید از جنسی باشد که گازهای NO و NO_2 را به گازهای بی‌خطر ازت (N_2) و اکسیژن تجزیه (احیاء) کند و اکسیژن حاصل را برای اکسیدکردن (سوزاندن) گازهای CO و HC و تبدیل آنها به گاز بی‌خطر CO_2 صرف کند. عملکرد مبدل‌های کاتالیزوری از هر نوع و اندازه بدین ترتیب است که سبب احیای گازهای خطرناک NO (منواکسید ازت) و NO_2 (دی‌اکسید ازت) به گازهای بی‌خطر ازت (N_2) و اکسیژن (O_2) می‌شود. اکسیژن حاصل برای اکسیدکردن (سوزاندن) گازهای سمی CO و HC به گاز بی‌خطر H_2O و CO_2 استفاده می‌شود. امروزه استفاده از کاتالیست‌هایی که به طور هم‌زمان عمل تبدیل هر سه نوع آلاینده را انجام دهند، مدنظر است. به این نوع کاتالیست‌ها، سه‌راهه (Three-Way Catalysts) می‌گویند.

دلایل استفاده از فلزات گرانبه‌ها در مبدل‌های کاتالیستی عبارت است از [۲]:

۱. این فلزات فعالیت لازم را برای رفع آلاینده در مدت اقامت کوتاه (به علت سرعت حجمی بالای گاز آگزوز

در برخی موارد، جانشینی جزئی B نیز فعالیت اکسیداسیون متان را افزایش می‌دهد. به‌طور مثال در مورد سری پروسکایت $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Al, Mn, Co)، وجود نوع کاتیون B، باعث عملکرد بهتر اکسیداسیون شده است [۱۱]. از طرفی مطالعه روی $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ نشان داد، که پالادیم به‌صورت محلول جامد در شبکه پروسکایت وارد می‌شود. بعد از احیاشدن، به‌حالت فلزی درمی‌آید و به‌صورت ذرات ریز روی سطح پخش می‌شود و بعد از اکسید شدن، دوباره در ساختار پروسکایت وارد می‌شود [۱۲].

مطالعات اخیر نیز نشان دهنده کاربرد فراوان کاتالیست $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ در خودروهای گازسوز با گاز طبیعی متان است [۱۳-۱۵]. همچنین ورود کمی فلز گران قیمت Pd به ساختار پروسکایت $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ مانع زینتر شدن ذرات پوشش کاتالیستی به یکدیگر و همچنین اکسیداسیون بهتر CO و HC می‌شود. همچنین Pd نسبت به فلزات گرانبهای Pt و Rh، ارزان‌تر و مقرون‌به‌صرفه‌تر است [۱۶-۱۸].

اکنون کاتالیست‌های موجود در کشور تنها برای خودروهای بنزین‌سوز است و همان‌ها نیز برای خودروهای گاز سوز به‌کار می‌روند. با توجه به سیاست‌گذاری‌های اخیر کشور و تولید خودروهای دوگانه‌سوز و با توجه به گران بودن کاتالیست‌های خودروهای دوگانه‌سوز وارداتی، در این پروژه سعی شده است، با امکانات و سرمایه‌گذاری بزرگترین شرکت خودرو سازی داخلی، دانش ساخت کاتالیستی مناسب برای خودروهای دوگانه‌سوز به‌دست آید. همچنین تلاش شد تا از فلزات گرانبها کاسته و با استفاده از ترکیبات پروسکایت، کاتالیستی ارزان‌تر و مناسب با درصد آلاینده‌گی کمتر تهیه شود.

۲- روش آزمایش

ابتدا، نمونه مونولیت (پایه کاتالیست) وارداتی برای

فلزات گرانبها و دیگر ترکیبات بهتر بتوانند به سطح پایه بچسبند [۵].

راه حل پیشنهادی دیگری که شرکت هوندا برای اولین بار مطرح کرد، استفاده از مخلوطی از فلزات گرانبها و اکسیدهای فلزات دیگر مانند کاتالیست‌های پروسکایتی است. اکسید فلزات مخلوط شده، اغلب از عناصر ارزان مثل فلزات واسطه و لانتانیدها انتخاب شده است [۶]. در این پروژه نیز از ترکیبات پروسکایت استفاده شده است.

استفاده از اکسیدهای پروسکایت به عنوان کاتالیست را ابتدا Meadowcroft در سال ۱۹۷۰ برای احیای الکتروشیمیایی اکسیژن گزارش کرد. از هنگام گزارش Voorhoeve و همکارانش در مورد فعالیت‌های بالای کاتالیست‌های $\text{Ln}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ و $(\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd})\text{LnCoO}_3$ در اکسیداسیون CO، مقاله‌های زیادی در ارتباط با اکسیداسیون کاتالیستی با اکسیدهای نوع پروسکایت منتشر شده است. اکسیدهای پروسکایت به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنش‌ها شرکت می‌کنند؛ از جمله [۹-۷]:

- تعادل‌ها و تبادل اکسیژن.
- احیاء NO و SO_2 .
- تجزیه H_2O_2 و NO_2 .
- اکسیداسیون کامل CO، هیدروکربن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار.
- اکسیداسیون H_2 و NH_3 .

Arai و همکارانش احتراق متان را روی LaBO_3 و $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B=فلز واسطه) بررسی کردند و دریافتند که پروسکایت‌های کبالت و منگنز با جانشینی جزئی استرانسیم فعالیت بالایی در حد کاتالیست $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ دارند و این ترتیب را برای افزایش فعالیت ارائه دادند [۱۰]:

$\text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni}$

منولیت (۴۰۰ سلول در هر اینچ مربع) وارد شد. سپس با جریان هوا، محلول مواد پوشش اضافه برداشته شد، تا کلیه سلول‌های منولیت سرامیکی باز شوند. سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان هوا در آن ۱۳۴ درجه سانتی‌گراد منولیت حاصل خشک شد. این امر ۱۲ بار تکرار شد تا همه محلول مواد پوشش درون منولیت‌ها وارد شود. پس از خشک‌شدن، منولیت‌ها را درون کوره انتقال داده و درجه حرارت را با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد رساندیم و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شد تا نمک‌های به‌کاررفته کلسینه شوند. سپس به آرامی درجه حرارت کوره به ۵۰ درجه سانتی‌گراد (به مدت ۵ ساعت) رسانده شد. افزایش وزن منولیت قبل و بعد از پوشش دهی با واشکت به میزان ۳۷-۳۵ گرم برای هر منولیت صورت گرفت. برای پوشش دهی منولیت حاصل، به جای استفاده از پوشش پشمی خارجی از پوشش پشمی ایرانی استفاده شد (پوشش شرکت تاراگین) و سپس در کارگاه شرکت ساپکو، منولیت درون پوشش فلزی مناسب قرار داده شد. نمونه آماده‌شده پس از اتصال به لوله آگزوز خودرو روآ زیر خودرو دوگانه‌سوز روآ نصب شد. درنهایت آلاینده‌های حاصل از احتراق خودرو با دستگاه AVL شرکت ساپکو اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج خوب به دست آمده در نمونه شماره ۱، برای ارزان‌سازی بیشتر و کاهش مقادیر زیاد نیترات سریم به کاررفته، نمونه‌های شماره ۲ و ۳ و ۴ طبق جدول ۲ ساخته شد، که مراحل ساخت و آزمایش آنها مشابه نمونه شماره ۱ انجام گرفت. تنها به جای نیترات سریم از نیترات

انجام یک سری آزمایش‌های لازم شامل، تصویربرداری SEM برای بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل‌ها و همچنین آزمایش‌های BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه، و XRF برای بررسی عناصر موجود و XRD برای بررسی فازها فرستاده شد. سپس برای ساخت مبدل کاتالیزوری و پوشش دهی آن بر روی پایه منولیتی، با توجه به سیاست ارزان‌سازی برای حذف یا کاهش فلزات گرانبها نظیر پالادیم و پلاتین و رودیم، برای ساخت مبدل کاتالیستی بدون استفاده از فلزات گرانبهای پلاتین و رودیم اقدام شد. آنالیز ساخت نمونه ۱ کاتالیستی مواد در جدول شماره ۱ آمده است.

پس از توزین و جداسازی پودرهای موردنظر، به ترتیب در یک بشر پلاستیکی به همراه ۱۵۰cc آب مقطر ریخته و در زیر همزن الکتریکی با دور ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت سه ساعت قرار داده شد، تا مواد به خوبی حل شده و سوسپانسیون یکنواختی تهیه شود. همچنین به میزان ۱۰٪ وزنی مواد اسیدسیتریک اضافه شد تا از واکنش مواد با یکدیگر اطمینان حاصل شود. در مدت هم‌زدن مواد، PH محلول اندازه‌گیری، و برای رسیدن به PH مناسب، به محلول فوق با پیپت ۸cc اسیدکلریدریک اضافه شد و PH از ۶/۶ به ۳/۲۰ رسانده شد (این امر به صورت تجربی سبب حل شدن بهتر هیدروکسید آلومینیم می‌شود) [۱]. سپس از دو منولیت استوانه‌ای شکل با قطر خارجی ۱۲، قطر داخلی ۸ و ارتفاع ۵ سانتی‌متر برای پوشش دهی در خودرو روآ استفاده شد. فروردن منولیت‌ها در این محلول به مدت ۲ دقیقه انجام شد و محلول واشکت در سلول‌های

جدول ۱. آنالیز مخلوط پروسکایت تهیه‌شده در نمونه ۱.

اسید سیتریک (cc)	آب مقطر (cc)	نیترات پالادیم (گرم)	نیترات لانتانیم (گرم)	نیترات کبالت (گرم)	نیترات سریم (گرم)	هیدروکسید آلومینیم (گرم)
۸	۱۵۰	۱/۲	۳۴/۱۲	۳/۵	۱۰۱/۱۱	۵۴/۴

جدول ۲. مواد مصرفی در ساخت پوشش نمونه‌های ۲ و ۳ و ۴.

میزان خروجی	نمونه ۲ در حالت گرم	نمونه ۲ در حالت سرد	نمونه ۳ در حالت گرم	نمونه ۳ در حالت سرد	نمونه ۴ در حالت گرم	نمونه ۴ در حالت سرد	نمونه ایران خودرو در حالت گرم	نمونه ایران خودرو در حالت سرد
λ	۱/۰۲۰	۱/۰۲۸	۱/۰۲۲	۱/۰۳۳	۱/۰۲۴	۱/۰۴۲	۱/۰۲۴	۱/۰۳۹
%CO	۰/۱۹	۰/۳۲	۰/۲۶	۰/۴۸	۰/۳۷	۰/۵۴	۰/۳۶	۰/۵۱
%CO ₂	۱۲/۴	۱۲/۲	۱۲/۱	۱۲/۰	۱۱/۴	۱۱/۱	۱۱/۹	۱۱/۸
%O ₂	۰/۵۳	۰/۶۷	۰/۶۸	۰/۸۳	۰/۸۱	۰/۹۸	۰/۸۲	۰/۹۹
%HC	۵۴	۶۶	۵۸	۶۸	۶۵	۷۳	۶۴	۷۱
NO _x (ppm)	۲۰	۲۶	۲۱	۲۷	۲۳	۲۹	۲۲	۲۹

AVL و میزان آلاینده‌های ناشی از احتراق خودرو را که هدف اصلی این پروژه است، بررسی می‌کنیم؛ سپس ریزساختاری نمونه‌های اصلی و آزمایشات SEM و XRD انجام شده بر روی آنها را. نتایج AVL حاصل از نمونه ساخته شده بر روی منولیت‌های خودروی روآ در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتورگرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو) در حالت گازسوز در جدول ۳ و در حالت بنزین‌سوز در جدول ۴ آمده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، میزان نیترات سدیم نمونه شماره ۳ بهینه است و درصد آلاینده‌گی حاصل از کاربرد آن نسبت به نمونه مصرفی ایران خودرو کمتر است. قابل ذکر است که در این نمونه فلزات گرانبها و مقادیر سربیم به وسیله آهن و منگنز کاهش یافته است. همچنین نتایج حاصل از آلاینده‌گی در نمونه ساخته شده و نمونه مبدل کاتالیستی ایران خودرو، در حالت گازسوز تفاوت چشمگیری دارند و در حالت بنزین‌سوز، نتایج بسیار نزدیک به هم است. علت را می‌توان با توجه نحوه عملکرد کاتالیست‌ها برای اکسیداسیون گازهای CO و HC و

منگنز و کلور آهن استفاده شد. همچنین به دلیل جلدگیری نامناسب پایه کاتالیست در شرکت ساپکو، نمونه‌ها برای جلدگیری به شرکت آگروزسازی مشهد فرستاده شدند.

طبق نتایج آزمایش AVL نمونه شماره ۳ میزان بهینه سربیم، آهن و منگنز داشت؛ با حداقل قیمت و با حداقل آلاینده‌گی نسبت به مبدل کاتالیزوری وارداتی. پس می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبات آهن و منگنز تا حدی می‌توانند جایگزین مناسبی برای سربیم در مبدل‌های کاتالیستی با ساختار پروسکایت باشند. در قسمت نتایج به طور کامل بررسی شده است. نمونه شماره ۳ ساخته شده پس از اعمال پوشش برای آزمایشات SEM و XRD فرستاده شد، که در قسمت نتایج بررسی شده است.

۳- بحث

برای دسته‌بندی مناسب نتایج، ابتدا نتایج حاصل از تست

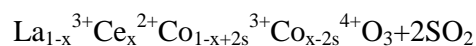
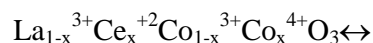
جدول ۳. نتایج حاصل از تست AVL نمونه‌های شماره ۲ و ۳ و ۴ و نمونه ایران خودرو در حالت گازسوز برحسب درصد گاز خروجی در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتورگرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو).

میزان خروجی	نمونه ۲ در حالت گرم	نمونه ۲ در حالت سرد	نمونه ۳ در حالت گرم	نمونه ۳ در حالت سرد	نمونه ۴ در حالت گرم	نمونه ۴ در حالت سرد	نمونه ایران خودرو در حالت گرم	نمونه ایران خودرو در حالت سرد
λ	۱/۰۲۰	۱/۰۲۸	۱/۰۲۲	۱/۰۳۳	۱/۰۲۴	۱/۰۴۲	۱/۰۲۴	۱/۰۳۹
%CO	۰/۱۹	۰/۳۲	۰/۲۶	۰/۴۸	۰/۳۷	۰/۵۴	۰/۳۶	۰/۵۱
%CO ₂	۱۲/۴	۱۲/۲	۱۲/۱	۱۲/۰	۱۱/۴	۱۱/۱	۱۱/۹	۱۱/۸
%O ₂	۰/۵۳	۰/۶۷	۰/۶۸	۰/۸۳	۰/۸۱	۰/۹۸	۰/۸۲	۰/۹۹
%HC	۵۴	۶۶	۵۸	۶۸	۶۵	۷۳	۶۴	۷۱
NO _x (ppm)	۲۰	۲۶	۲۱	۲۷	۲۳	۲۹	۲۲	۲۹

جدول ۴. نتایج حاصل از تست AVL نمونه‌های شماره ۲ و ۳ و ۴ و نمونه ایران خودرو در حالت بنزین سوز برحسب درصد گاز خروجی در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتورگرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو).

میزان خروجی	نمونه ۲ در حالت گرم	نمونه ۲ در حالت سرد	نمونه ۳ در حالت گرم	نمونه ۳ در حالت سرد	نمونه ۴ در حالت گرم	نمونه ۴ در حالت سرد	نمونه ایران خودرو در حالت گرم	نمونه ایران خودرو در حالت سرد
λ	۱/۰۱۲	۱/۰۱۳	۱/۰۱۳	۱/۰۱۵	۱/۰۱۷	۱/۰۱۸	۱/۰۱۵	۱/۰۱۶
%CO	۰/۴۲	۰/۵۵	۰/۴۴	۰/۵۶	۰/۴۶	۰/۵۹	۰/۴۵	۰/۵۶
%CO ₂	۱۵/۶	۱۵/۴	۱۵/۴	۱۵/۲	۱۵/۲	۱۵/۱	۱۵/۴	۱۵/۱
%O ₂	۰/۵۱	۰/۵۷	۰/۵۴	۰/۵۶	۰/۵۷	۰/۶۰	۰/۵۵	۰/۵۸
%HC	۵۱	۵۲	۵۲	۵۳	۵۳	۵۷	۵۱	۵۳
NO _x (ppm)	۲۲	۲۷	۲۳	۲۷	۲۵	۲۹	۲۲	۲۴

طبق واکنش ۱ خواهیم داشت [۱۹]:



احیای NO_x بررسی کرد.

Nitadori et al در بررسی $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ بدین نتیجه

رسید که Co^{4+} با جایگزینی Ce^{2+} حاصل می شود و در نتیجه

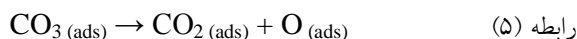
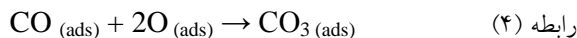
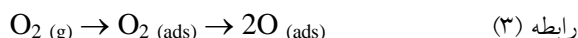
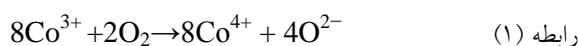
همچنین جا به جایی اکسیژن بین NO و CO نیز با سرعت کمتر سبب احیای NOx می شود:



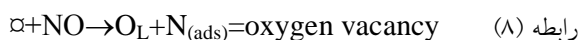
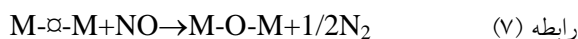
لذا در این پروژه سعی شد، برای دستیابی به مبدل کاتالیستی ارزان تر، اثر کاهش Ce در شبکه با افزودن Fe و Mn در کنار Co در مکان B شبکه ABO_3 کاهش یابد. زیرا Fe و Mn نیز همانند Co طبق نظریه آقای Tascon جذب اکسیژن آزاد و تغییر ظرفیت سبب آزاد شدن اکسیژن از شبکه پروسکایت می شود و به بهبود عملکرد کاتالیست برای اکسیداسیون و احیا کمک می کند. ازسوی دیگر قرارگیری Fe و Mn در کنار Co سبب می شود مرکز ثقل آنیون O^{2-} از مرکز ثقل کاتیون ها در شبکه پروسکایت خارج شود و اکسیژن راحت تر از شبکه آزاد شود. لذا با ایجاد نقص در شبکه انتقال یون ها راحت تر می شود و واکنش های اکسیداسیون و احیا سریع تر صورت می گیرد. ازسوی دیگر قرارگیری عناصر مختلف در مکان B می تواند مکمل یکدیگر باشد و از یک سو سبب افزایش جذب سطحی گازهای آلاینده و ازسوی دیگر سبب واکنش پذیری بیشتر اکسیژن شود. ولی همان گونه که در نتایج مشاهده شد، افزودن آهن و منگنز نمی تواند کاملاً جایگزین سریم شود و در نمونه شماره ۴ نتایج آلاینده های کاتالیستی ایران خودرو بدتر شد [۱۹].

آنالیز XRD به عمل آمده از پایه کاتالیستی بدون پوشش، نشان می دهد که فاز اصلی موجود، فاز کوردیریت با فرمول $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ است و هیچ اثری از پیک فازهای فرعی دیده نمی شود. همچنین آزمایش BET بر روی پایه کاتالیست مرجع (وارداتی) صورت گرفت که براساس آن سطح ویژه ای برابر با $23/5 \text{ m}^2/\text{gr}$ اندازه گیری شد که مناسب برای لایه نشانی است. تصاویر SEM گرفته شده با میکروسکوپ

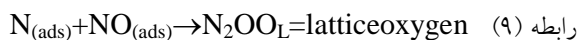
واکنش فوق نشان می دهد که $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ قابلیت احیا شونده و اکسیدشوندگی و در نتیجه فعالیت بیشتری نسبت به LaCoO_3 دارد. ایجاد ظرفیت های غیرعادی باعث تغییر در خواص هدایت پروسکایت ها می شود؛ زیرا حرکت یون های اکسید بهتر صورت می گیرد. ازسوی دیگر با تبدیل مقادیر زیاد Co^{3+} به Co^{4+} طبق روابط زیر اکسیژن به صورت فعال از شبکه پروسکایت جدا می شود و با CO و HC جذب شده بر روی سطح کاتالیست پروسکایت وارد واکنش می شود و ازسوی دیگر جای خالی اکسیژن ایجاد شده در سطح شبکه پروسکایت سبب جذب اکسیژن NO جذب شده بر روی سطح کاتالیست و در نهایت احیای NO می شود [۱۹].



در مرحله اول CO روی سطح کاتالیست اکسید می شود. سپس NO در سطح کاتالیست جذب تفکیکی می شود و در نهایت نیتروژن جذب شده، طی واکنش های موازی، N_2O و N_2 را تولید می کند [۲۰].



$\alpha = \text{oxygen vacancy}$



$\text{O}_L = \text{lattice oxygen}$



پروسکایت $(\text{LaCo}_0.4\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3)$ و فاز $(\text{La}_2\text{PdO}_4)$ حاصل از واکنش مواد پوشش با یکدیگر نیز، نشان داده شده است. فاز $(\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6)$ و $((\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})(\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2(\text{CO}_3)_4)$ که حاصل از واکنش پوشش با بدنه است، نیز مشخص شد، که تأیید بر نفوذ عناصر پوشش و بدنه در یکدیگر و چسبندگی مناسب است.

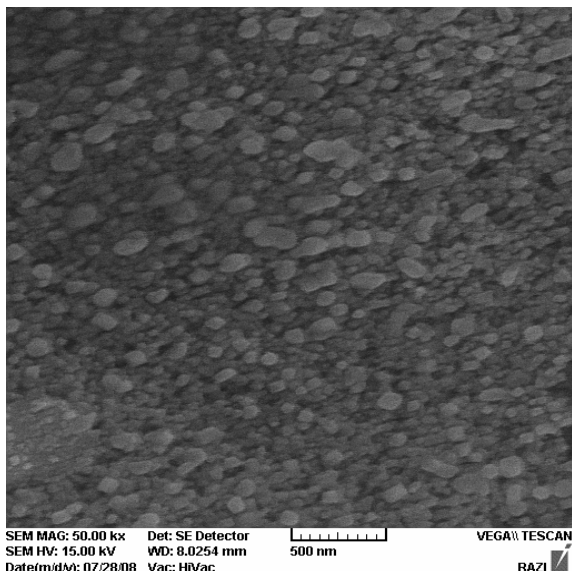
مطالعه روی $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ نشان داده است که پالادیم به صورت محلول جامد در شبکه پروسکایت وارد می شود. بعد از واکنش احیاء، به حالت فلزی درمی آید و به صورت ذرات ریز بر روی سطح پنخس می شود و بعد از واکنش اکسیداسیون، دوباره در ساختار پروسکایت وارد می شود [۲۱]. این امر می تواند علت مشاهده نشدن Pd در ترکیب پروسکایت $(\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3)$ در آنالیز XRD باشد. مطالعات اخیر نیز نشان دهنده کاربرد فراوان کاتالیست $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ در خودروهایی گازسوز با گاز طبیعی متان است [۱۳-۱۵]. همچنین

الکترونی در شکل ۱ به خوبی نشان دهنده توزیع، شکل و اندازه تخلخل ها در نمونه مونولیت کوردیریتی است. همان گونه که ملاحظه می شود تخلخل ها ساختاری، غیرکروی و با اندازه میانگین $3\mu\text{m}$ و توزیع تصادفی و تقریباً یکنواخت است. همچنین اندازه بزرگترین تخلخل ها $7\mu\text{m}$ و ریزترین آنها حدود $0.5\mu\text{m}$ است.

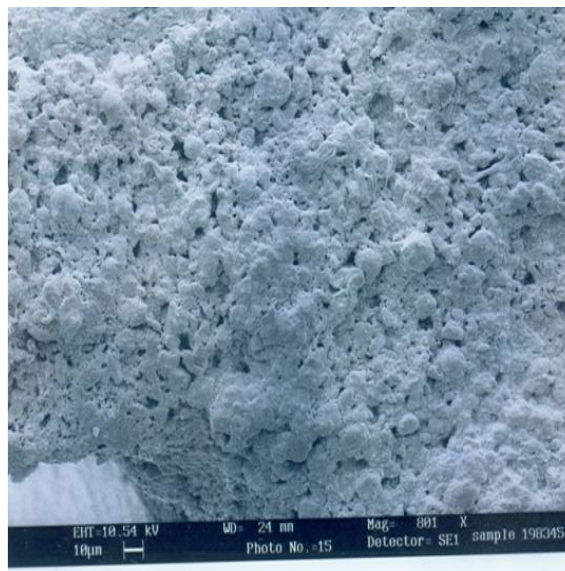
تصویر SEM گرفته شده از نمونه ۳ ساخته شده در شکل ۲ ارائه شده است.

همانگونه که مشاهده می شود، سطح مونولیت (پایه کاتالیست) بطور یکنواخت پوشش داده شده است و میزان و اندازه تخلخل ها بسیار کم است و در بزرگنمایی بیشتر به وضوح دیده می شود که اندازه ذرات بین ۵ تا ۹۰ نانومتر است. XRD این نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است.

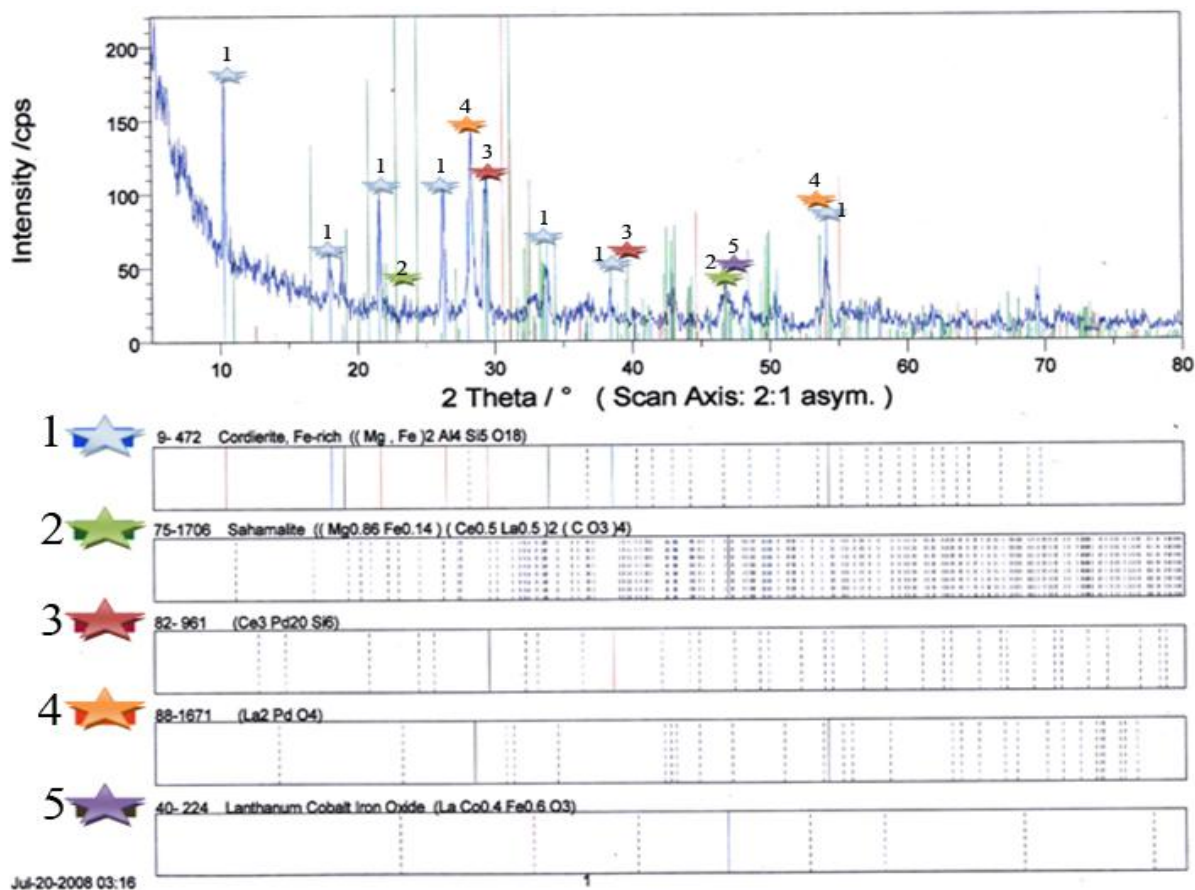
وجود فاز کوردیریت بدنه با مقادیر آهن $((\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ مشخص است. همچنین فاز



شکل ۲. تصویر SEM گرفته شده از پوشش نمونه شماره ۳.



شکل ۱. تصویر تقاطع دو دیواره مونولیت لانه زنبوری با بزرگنمایی ۸۰۰ برابر.



شکل ۳. تصویر آنالیز فازی XRD نمونه شماره ۳.

فاکتور تفرانس در تشکیل فاز پروسکایت به صورت رابطه ۱۳ زیر می باشد [۲۳]:

$$(t) = (rA + rO) / \sqrt{2} \times (rB + rO) \quad \text{رابطه (۱۳)}$$

$$0.8 < t < 1.0.$$

در این رابطه، rA: شعاع اتمی A، rB: شعاع اتمی B، rO: شعاع اتمی اکسیژن است.

در این بازه عناصر زیادی می توانند بدون برهم خوردن

ورود کمی فلز گران قیمت Pd به ساختار پروسکایت $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ ، مانع زینتر شدن ذرات پوشش کاتالیستی به یکدیگر و همچنین اکسیداسیون بهتر CO و HC می شود. همچنین Pd نسبت به فلزات گرانبهای Pt و Rh ارزان تر و مقرون به صرفه تر است. مبدل کاتالیستی $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ دارای ساختار پروسکایت با فرمول ABO_3 دارد که اتم های La در مکان A به همراه ۱۲ اتم اکسیژن و اتم های Co و Fe در مکان B به همراه ۶ اتم اکسیژن قرار گرفته اند [۲۲]. $LaFeO_3$ دارای ساختار اورتورومبیک و $LaCoO_3$ ساختار رمبوهدرال دارند.

- Burners for Efficient and Clean Natural Gas Combustion”, *Catalysis Today*, Vol. 117 (2006) 427-432.
7. Tao, S. and Irvine, W., *J. T. S. Chem. Mater.*, Vol. 16 No. 21 (2004) 4116
 8. Leontiou, A. A., Ladavos, A. K., Pomonis, P. J., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 241 No. 1-2 (2003) 133.
 9. Liu, Y., Meng, M., Yao, J. S. and Zha, Y. Q., *Acta Phys-Chim. Sin.*, Vol. 23 No. 5 (2007) 641.
 10. Fino, D., Fino, P., Saracco, G. and Specchia, V., “Studies on kinetics and Reactions Mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ Layered Perovskites for the Combined Removal of Diesel Particulate and NO_x ”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 43 (2003) 243-259.
 11. Nitadori, T., Ichiki, T. and Misono, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 61 (1998) 621.
 12. Routborta, J. L., Gorettaa, K. C., Cooka, R. E. and Wolfenstineb, J., “Deformation of Perovskite Electronic Ceramics”, *Solid State Ionics*, Vol. 129 (2000) 53-62.
 13. Royer, S., Duprez, D. and Kaliaguine, S. J., Vol. 234 No. 2 (2005) 364.
 14. Royer, S., Van Neste, A., Davidson, R., McIntyre, S. and Kaliaguine, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43 No. 18 (2004) 5670.
 15. Goldwasser, M. R., Rivas, M. E., Lugo, M. L., Pietri, E., Pérez-Zurita, J., Cubeiro, M. L., Griboval Constant, A. and Leclercq, G., *Catal. Today*, Vol. 106 (2005) 107-108.
 16. Rainer, D. R., Koranne, M., Vesecky, S. M. and Goodman, D. W., *J. Phys. Chem.*, Vol. 101 (1997) B10769-10774.
 17. Beck, D. D., Sommers, J. W., DiMaggio, C. L., *Appl. Catal. B* 3 (1994) 205-227.
 18. Van Yperen, R., Linder, D., Mussmann, L., Lox, E. S., Kreuzer, T., *Stud Surf. Sci Catal*, Vol. 116 (1998) 51-60.
 19. Specchia, S., Civera, A., Saracco, G. and Specchia, V., “Palladium/Perovskite/Zirconia Catalytic Premixed Fiber Burners for Efficient and Clean Natural Gas Combustion”, *Catalysis Today*, Vol. 117 (2006) 427-432.
 20. Mondragón Rodríguez, G. C., Ochrombel, R. and Saruhan, B., “Meta-Stability and Microstructure of the $\text{LaFe}_{0.65}\text{Co}_{0.3}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ Perovskite Compound Prepared by a Modified Citrate route”, 1 May (2008) 1-6.
 21. Routborta, J. L., Gorettaa, K. C., Cooka, R. E. and Wolfenstineb, J., “Deformation of Perovskite Electronic Ceramics”, *a Review Solid State Ionic*, Vol. 129 (2000) 53-62.
 22. Mondragón Rodríguez, G. C., Ochrombel, R. and Saruhan, B., “Meta-Stability and Microstructure of the $\text{LaFe}_{0.65}\text{Co}_{0.3}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ Perovskite Compound Prepared by a Modified Citrate Route”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28 Issue 13 (2008) 2611-2616.
 23. Tanaka, H. and Misono, M., “Advances in Designing Perovskite Catalysts”, *Solid State Mater Sci.* (2001) 381-387.

ساختار قرار بگیرند. همچنین عناصر سنگینی نظیر Pt، Pd و Rh می توانند به راحتی وارد شبکه کریستالی شوند. فلزات گرانبها سبب افزایش فعالیت کاتالیستی و ماندگاری این خاصیت بدون زینترشدن عناصر سازنده مبدل کاتالیستی در دمای بالا و افزایش سطح ویژه می شوند.

۴- نتیجه گیری

کاتالیست $(\text{LaCe})(\text{Pd}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$ به صورت مبدل کاتالیستی پروسکایت با توجه به قیمت ارزان تر، سترز راحت و پایداری حرارتی نسبتاً بالا و درصد آلاینده‌گی کمتر جایگزین مناسبی برای کاتالیست های وارداتی ایران خودرو به همراه فلزات گرانبهای Pd-Rh.Pt در خودروهای دوگانه سوز است. فاز پروسکایت $(\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3)$ و بقیه فازهای تشکیلی و مواد به کاررفته در این مقاله خاصیت اکسیدی و احیایی بهتری را در حالت گازسوز از خود نشان دادند؛ ولی در حالت بنزین سوز با رضایت بخش بودن نتایج، تفاوت و بهبود زیادی نسبت به کاتالیست های وارداتی ایران خودرو نداشتند.

مراجع

۱. ارزانی، کاوه و امرونی حسینی، مرتضی، “طراحی و ساخت نمونه مبدل کاتالیزوری پایه سرامیکی برای خودرو”، مرکز تحقیقات مواد ساپکو. ۱۳۸۴، ۱-۲۵-۱
2. Shelef, M. and Mc. Cabe, R. W., *Twenty-Five Years after Introduction of Automotive Catalysts*, Vol. 62 (2000) 35.
3. Degobert, P., “automobile and pollution”, Editions Technip (1995) 10-23.
4. Keane, M. A., *Journal of Materials Science*, Vol. 38 No. 23 (2003) 4661-4675.
5. Hightower, J. W., “Catalysts for Automotive Emission Control”, In: Preparation of Catalysts, Delmon, b., Amsterdam (1976) 617.
6. Specchia, S., Civera, A., Saracco, G. and Specchia, V., “Palladium/Perovskite/Zirconia Catalytic Premixed Fiber