

تولید مبدل کاتالیستی برای خودروی دوگانه سوز روآ و مقایسه آن با مبدل های کاتالیستی وارداتی ایران خودرو

ارسیا خان فکر^۱ (مسئول مکاتبات)

arsia_khan@yahoo.com

مرتضی امرونی حسینی^۲

زیارت علی نعمتی^۳

کاوه ارزانی^۴

مانی آزادمند^۵

تاریخ پذیرش: ۸۷/۶/۲۴

تاریخ دریافت: ۸۷/۳/۳۰

تحقیق حاضر به تولید پروتوتایپ مبدل کاتالیستی برای خودروهای دوگانه سوز می پردازد. در این طرح با حذف فلزات گران بهای پلاتین و رودیم و تنها با استفاده از ۱/۲ گرم پالادیم، مبدل کاتالیستی $La(Pd,Co,Ce)O_3$ با فرایند ساخت دستیابی به ساختار پروسکایت، برای خودرو دوگانه سوز روآ با موتور XU7 تهیه گردید. پس از ساخت نمونه های اولیه در آزمایشگاه شرکت طراحی مهندسی و تهیه قطعات ایران خودرو (سایکو) و انجام آزمایش های میزان آلاینده (AVL)، با مقایسه نتایج آزمایش آلاینده های مبدل های کاتالیستی ساخته شده و مبدل های وارداتی (همراه با فلزات گران بها) توسط شرکت ایران خودرو، درصد آلاینده های بسیار کمتری در میزان HC, NOx و CO در حالت گاز سوز در نتایج حاصل از استفاده از کاتالیست ساخته شده، مشاهده گردید. لیکن درصد آلاینده های در حالت بنزین سوز بهبود زیادی نداشت. جهت بررسی ریز ساختاری، آزمایش های تصویر برداری SEM برای بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل ها، BET برای اندازه گیری سطح ویژه، XRF جهت بررسی ترکیبات موجود و XRD برای بررسی فازهای موجود، و نتایج LINE SCAN و MAP نیز جهت بررسی میزان نفوذ ذرات از بدنه به پوشش و بالعکس، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: پروسکایت، مبدل کاتالیستی، منولیت سرامیکی، خودروی دوگانه سوز، آلودگی هوا.

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران و عضو باشگاه پژوهشگران جوان
- ۲- دکترای شیمی فیزیک آلی، مرکز تحقیقات مواد سایکو
- ۳- دکترای مهندسی مواد-سرامیک، دانشگاه صنعتی شریف
- ۴- دکترای میرالوژی صنعتی- سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات
- ۵- کارشناس مهندسی مواد-سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

مقدمه

می‌سازد. جایگزینی جزئی فلزات B' خارجی در سایت B ، همانند جایگزینی جزئی سایت A ، می‌تواند باعث ایجاد ساختمانی نقص‌دار که خواص کاتالیستی آن تغییر کرده است، شود. به علاوه اغلب می‌توان اثر همسو و قدرتمندی را با اختلاط در جزء سایت B که هر دو فعال کاتالیستی هستند، ایجاد نمود. این اثر همسو به این صورت تصور می‌شود که یک جزء باعث ارتقای فعال‌سازی (جذب سطحی) واکنشگر شده و جزء دیگر باعث ایجاد واکنش‌پذیری بالای اکسیژن شبکه می‌گردد. به عنوان مثال فعالیت $LaMn_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ از فعالیت La_2CuO_4 و یا $LaMnO_3$ در واکنش اکسیداسیون CO بیشتر است (۴). در بعضی از مواقع ترکیبات پروسکایت را $Chemical\ Chameleons$ می‌نامند. به دلیل آن که پروسکایت‌ها، ترکیباتی هستند که می‌توانند با جایگزینی جزئی، دارای خواص کاملاً متفاوتی گردند، که از این حیث می‌توان آن‌ها را ترکیباتی با قابلیت انعطاف‌پذیری نسبتاً بالا قلمداد نمود (۵).

طبق تحقیقات انجام گرفته فعالیت پروسکایت‌های

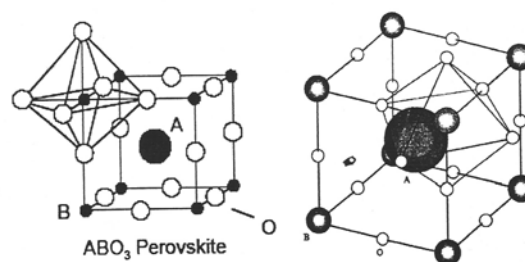
ABO_3 بدون جایگزینی، بیشتر تحت تاثیر کاتیون سایت B می‌باشد تا کاتیون سایت A . به عنوان مثال، سرعت اکسیداسیون پروپان روی کاتالیست‌های $LaCoO_3$ و $LaFeO_3$ بسیار متفاوت است (۶). به نظر می‌رسد که پروسکایت‌ها با توجه به قیمت ارزان تر، سنتز راحت و پایداری حرارتی نسبتاً بالا، می‌توانند به جای فلزات گران بهای پایه‌دار، برای تبدیل گازهای خروجی از آگزوز خودروها استفاده شوند. در سال ۱۹۷۱، Libby ادعا کرد که پروسکایت‌ها می‌توانند به عنوان کاتالیست در تبدیل گاز خروجی از اتومبیل‌ها به کار روند (۷). در شکل ۱ ساختار ایده‌آل شبکه پروسکایت قابل مشاهده است (۸):

طبق بررسی‌های آماری سهم خودروها در آلوده کردن هوا تقریباً ۶۰٪ و سایر آلاینده‌ها حدود ۴۰٪ می‌باشد. یکی از ابزارهای مفید برای نیل به کاهش انتشار آلاینده‌ها از خودروها، استفاده از مبدل کاتالیزوری است. اگر میزان مواد خروجی از آگزوز انواع خودروهایی که دارای مبدل کاتالیزوری هستند، با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه کنیم، می‌بینیم که میزان هیدروکربن‌های مشتعل نشده در این موتورها ۹۷٪، انواع اکسید کربن ۹۶٪ و انواع اکسید ازت ۹۵٪ کاهش پیدا می‌کند (۱). کاتالیست کنورتور قطعه‌ای متخلخل و به شکل استوانه در قسمت آگزوز خودرو می‌باشد، که در داخل سوراخ‌های آن لایه‌ای از مواد کاتالیزوری می‌نشانند. در حقیقت این مبدل‌ها، پروسورهای شیمیایی کوچکی هستند که در کاهش مواد آلاینده ناشی از احتراق موتورهای درونسوز، نقش زیادی ایفا می‌کنند. امروزه استفاده از کاتالیست‌هایی که به طور همزمان عمل تبدیل هر سه نوع آلاینده را انجام دهند، مد نظر است. به این نوع کاتالیست‌ها، سه راهه (Three-Way catalysts) می‌گویند.

در سال ۱۹۷۲، Voorhoeve گزارش کرد، که اکسیدهای پروسکایت در تصفیه گازهای خروجی از آگزوز خودروها، فعالیت کاتالیستی قابل مقایسه با پلاتین پایه‌دار دارند (۲). همچنین پروسکایت‌ها دارای خاصیت جذب و دفع اکسیژن می‌باشند، که در مبدل‌های سه راهه (TWC) کمیت مهمی است. زیرا ذخیره‌سازی اکسیژن نقش مهمی در عملیات اکسیداسیون و احیای تبدیلات گاز آگزوز دارد و دیگر درصد تبدیل نسبت به تغییرات اکسیژن در جریان گاز ورودی حساس نمی‌باشد (۳). فعالیت کاتالیستی پروسکایت‌ها با ساختار ABO_3 ، اغلب به طور شدیدتری با نوع و مقدار کاتیون‌های جایگزین شونده A' تغییر می‌کند. معمولاً یک مقدار بهینه X وجود دارد که بالاترین فعالیت کاتالیستی را می‌دهد، که مقدار آن به واکنشگری که اکسید می‌شود بستگی دارد. می‌توان این گونه توجیه کرد که افزایش تحرک یون‌های اکسیدی با افزایش X ، انتقال اکسیژن را از بالک به سطح میسر

آزمایش‌ها

در ابتدا نمونه مونولیت (پایه کاتالیست) وارداتی جهت انجام یک رشته آزمایش‌های لازم شامل تصویر برداری SEM جهت بررسی شکل، توزیع و اندازه تخلخل‌ها به آزمایشگاه متالورژی ساپکو و همچنین آزمایش‌های BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه، XRF جهت بررسی ترکیبات موجود و XRD برای بررسی فازها به پژوهشگاه مواد و انرژی کرج فرستاده شد. سپس جهت ساخت مبدل کاتالیزوری و پوشش دهی آن بر روی مونولیت (پایه کاتالیست)، با توجه به سیاست ارزان سازی جهت حذف و یا کاهش فلزات گران بهایی همچون پالادیم، پلاتین و رودیم اقدام به ساخت مبدل کاتالیستی بدون استفاده از فلزات گران بهای پلاتین و رودیم گردید. جهت ساخت نمونه کاتالیستی مواد طبق جدول ۱ آماده شد.



شکل ۱- ساختار ایده آل شبکه پروسکایت (۸)

در حال حاضر در کشور کاتالیست‌های به کار رفته تنها برای خودروهای بنزین سوز می باشد که برای خودروهای گاز سوز نیز به کار می رود. با توجه به سیاست گذاری‌های اخیر کشور و تولید خودروهای دوگانه سوز و با توجه به گران بودن کاتالیست‌های خودروهای دوگانه سوز وارداتی، در این طرح سعی شد، با استفاده از امکانات و سرمایه گذاری بزرگ ترین شرکت خودرو سازی داخلی، به دانش ساخت کاتالیستی مناسب برای خودروهای دوگانه سوز دستیابی شود. همچنین تلاش گردید تا از فلزات گران بها کاسته و با استفاده از ترکیبات پروسکایت، کاتالیستی ارزان تر و مناسب با درصد آلاینده‌گی کمتر تهیه گردد.

جدول ۱- آنالیز مخلوط پروسکایت تهیه شده در نمونه ساخته شده

اسید	آب مقطر	پلاتین	رودیم	نیترات	نیترات	نیترات	نیترات	هیدروکسید
سیتریک (cc)	(cc)	(گرم)	(گرم)	پالادیم (گرم)	لانتانیم (گرم)	کبالت (گرم)	سدیم (گرم)	آلومینیم (گرم)
۸	۱۵۰	۰	۰	۱/۲	۱۲/۳۴	۳/۵	۱۰۱/۱۱	۵۴/۴

فلوچارت مراحل ساخت نمونه های مبدل کاتالیزوری به صورت زیر می باشد :



فلوچارت مراحل ساخت نمونه های مبدل کاتالیزوری

شکل با قطر خارجی ۱۲، قطر داخلی ۸ و ارتفاع ۵ سانتی متر جهت پوشش دهی در خودرو روآ استفاده گردید. دیپ کردن مونولیت ها در محلول فوق به مدت ۲ دقیقه صورت گرفت و محلول واشکت را در منفذ های مونولیت (۴۰۰ cpsi) وارد کردیم. سپس به وسیله جریان هوا، محلول واشکت اضافه را برداشته، تا کلیه سلول های مونولیت سرامیکی باز شوند. بعد به مدت ۱۵ دقیقه تحت جریان هوا در آن ۱۳۴ درجه سانتی گراد مونولیت حاصل خشک گردید. این کار را ۱۲ بار تکرار کردیم تا کلیه محلول واشکت به درون مونولیت ها وارد شد. پس از خشک شدن، مونولیت ها به درون کوره انتقال یافت و

پس از وزن کردن و جدا سازی پودرهای مورد نظر، آن ها را به ترتیب در یک بشر پلاستیکی به همراه ۱۵۰ CC 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 گردیده و سوسپانسیون یکدستی تهیه شود. همچنین به میزان ۱۰٪ وزنی مواد اسید سیتریک اضافه گردید تا از واکنش مواد با یکدیگر اطمینان حاصل گردد. در طول مدت همزدن مواد pH محلول اندازه گیری شد و جهت رسیدن به pH مناسب، به محلول فوق به وسیله پیپت ۸CC اسید کلریدریک اضافه و pH از ۶/۶ به ۳/۲۰ رسانده شد. سپس از دو مونولیت استوانه ای

احتراق خودرو به وسیله دستگاه AVL شرکت ساپکو اندازه گیری شد. نمونه مونولیت خام اولیه نیز پس از اعمال پوشش جهت آزمایش های SEM و XRD به پژوهشگاه رازی فرستاده شد، که در قسمت نتایج به بررسی آن ها پرداخته شده است.

نتایج

جهت دسته بندی مناسب نتایج، ابتدا به بحث و بررسی نتایج حاصل از آزمایش AVL و میزان آلاینده های ناشی از احتراق خودرو که هدف اصلی این طرح می باشد، پرداخته و سپس به بررسی بیشتر ریز ساختاری نمونه های اصلی و بحث و بررسی آزمایش های MAP، LINE SCAN، SEM و XRD انجام گرفته بر روی آن ها می پردازیم. نتایج AVL حاصل از نمونه ساخته شده بر روی مونولیت های خودروی روآ و نمونه وارداتی ایران خودرو در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو) در حالت گازسوز در جدول (۳) و در حالت بنزین سوز در جدول (۴) آورده شده است.

درجه حرارت با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه به ۷۶۰ درجه سانتی گراد رسید و به مدت ۳ ساعت در این دما نگه داری شد تا نمک های به کار رفته کلسینه شود. سپس به آرامی درجه حرارت کوره به ۵۰ درجه سانتی گراد (در مدت ۵ ساعت) رسانده شد. افزایش وزن مونولیت قبل و بعد از پوشش دهی به وسیله واشکت به میزان ۳۷-۳۵ گرم برای هر مونولیت صورت گرفت. نتایج در جدول (۲) قابل مشاهده است.

جدول ۲- وزن مونولیت های خام و پوشش داده شده

شماره مونولیت	وزن مونولیت خام (گرم)	وزن مونولیت پوشش داده شده (گرم)
۱	۱۸۰/۲۸	۲۱۵/۲۸
۲	۱۷۶/۴۲	۲۱۳/۴۲

جهت جلدگیری مونولیت حاصل، به جای استفاده از پوشش مت خارجی از پوشش مت تهیه شده در ایران استفاده گردید. (پوشش شرکت تاراگین) و سپس در کارگاه شرکت ساپکو، مونولیت درون پوشش فلزی مناسب قرار داده شد. سپس نمونه آماده شده پس از اتصال به لوله آگزوز خودرو روآ بر زیر خودرو دوگانه سوز روآ با شماره پلاک ایران ۴۶۴/۳۳ ن ۱۲ نصب شد. در نهایت آلاینده های حاصل از

جدول ۳- درصد آلاینده های خروجی از خودرو روآ در حالت گاز سوز، با استفاده از نمونه ساخته شده و نمونه وارداتی ایران خودرو در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو)

آلاینده خروجی	نمونه وارداتی در حالت سرد	نمونه ساخته شده در حالت سرد	نمونه وارداتی در حالت گرم	نمونه ساخته شده در حالت گرم
λ	۱/۰۳۹	۱/۰۲۱	۱/۰۲۴	۱/۰۱۸
CO	۰/۵۱	۰/۱۱	۰/۳۶	۰/۰۲
CO ₂	۱۱/۸	۱۲/۲	۱۱/۹	۱۲/۵
O ₂	۰/۹۹	۰/۵۷	۰/۸۲	۰/۳۳
HC	۷۱	۶۴	۶۴	۵۱
NOx	۲۹	۲۸	۲۲	۱۹

جدول ۴- درصد آلاینده های خروجی از خودرو رو آ در حالت بنزین سوز، با استفاده از نمونه ساخته شده و نمونه وارداتی ایران خودرو در دو حالت موتور سرد (بلافاصله پس از استارت) و موتور گرم (پس از ۱۵ دقیقه کارکرد خودرو)

آلاینده خروجی	نمونه وارداتی در حالت سرد	نمونه ساخته شده در حالت سرد	نمونه وارداتی در حالت گرم	نمونه ساخته شده در حالت گرم
λ	۱/۰۱۶	۱/۰۱۳	۱/۰۱۲	۱/۰۱۵
CO	۰/۵۶	۰/۵۴	۰/۴۱	۰/۴۵
CO ₂	۱۵/۱	۱۵/۴	۱۵/۶	۱۵/۴
O ₂	۰/۵۸	۰/۵۶	۰/۵۱	۰/۵۵
HC	۵۳	۵۲	۵۱	۵۱
NO _x	۲۴	۲۷	۲۲	۲۲

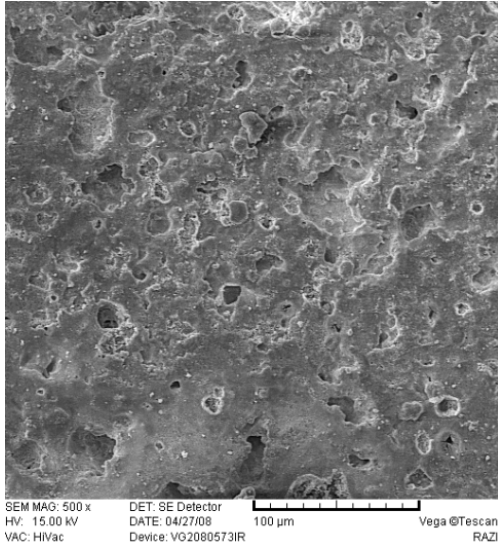
بزرگنمایی مختلف در شکل های ۲ و ۳ به خوبی نمایانگر توزیع، شکل و اندازه تخلخل ها در نمونه مونولیت کوردیریتی می باشد. از این تصاویر نتیجه گرفته شد که تخلخل های ساختاری غیر کروی، با اندازه میانگین $3\mu\text{m}$ ، توزیع تصادفی و تقریباً یکنواخت می باشد. همچنین اندازه بزرگ ترین تخلخل ها $7\mu\text{m}$ و ریزترین آن ها حدود $0.5\mu\text{m}$ است.



شکل ۲- تصویر تقاطع دو دیواره مونولیت لانه زنبوری با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

همان طور که در جداول مشاهده می شود، میزان آلاینده های خروجی با استفاده از مبدل کاتالیستی تهیه شده در کلیه موارد در حالت گاز سوز از مبدل کاتالیستی مورد استفاده توسط ایران خودرو (به همراه فلزات گران بها) کمتر بوده و در حالت بنزین سوز بهبود چندانی ندارد. در کل می توان نتیجه گرفت که عملکرد کاتالیست ساخته شده بهتر است.

آنالیز XRD به عمل آمده از پایه کاتالیستی پوشش داده نشده، نشان می دهد که فاز اصلی موجود، فاز کوردیریت با فرمول $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ می باشد و هیچ اثری از پیک فازهای فرعی دیده نمی شود. از این مسئله می توان نتیجه گیری کرد که فازهای فرعی پر کننده بین فاز های اصلی (کوردیریت) آمورف بوده و در نتیجه در آنالیز مشخص نشده است (به این دلیل که مواد با ساختار آمورف در آنالیز اشعه X پیک مشخصه ای از خود ندارند). با توجه به ترکیبات موجود فاز فرعی آمورف ایجاد شده فاز مولایت است. نتایج حاصل از آنالیز XRF نیز فاز $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ را نشان داد که تاییدی بر صحت نتیجه حاصل از آنالیز XRD می باشد. همچنین آزمایش BET بر روی پایه کاتالیست مرجع (وارداتی) صورت گرفت که بر اساس آن سطح ویژه ای برابر با $23/555 \text{ q.m/gr}$ که مناسب برای لایه نشانی می باشد، اندازه گیری شد. تصاویر SEM گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی در آزمایشگاه متالوگرافی ساپکو با سه



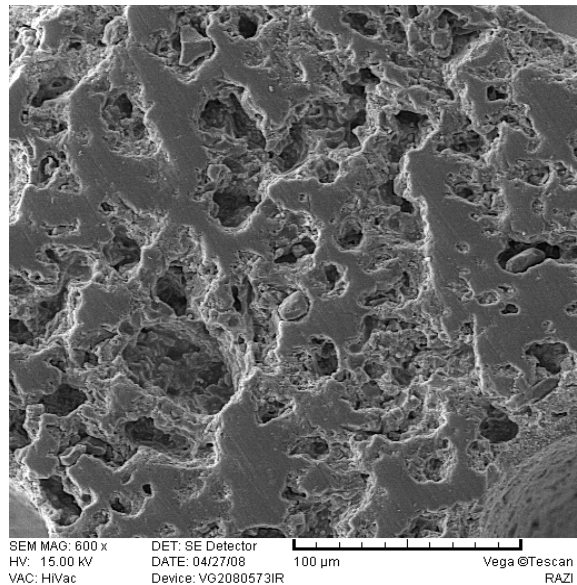
شکل ۵- تصویر SEM گرفته شده از پوشش داده شده

همان گونه که مشاهده می شود، یکپارچگی و اندازه تخلخل ها در تصویر ۴ و ۵ متفاوت می باشد. در تصویر ۴ میزان تخلخل ها بیشتر بوده و اندازه تخلخل ها بزرگ تر و بین ۱ تا ۵۰ میکرومتر است. در حالی که در تصویر ۵ تعداد تخلخل ها کمتر و اندازه آن ها کوچک تر و بین ۱ تا ۳۰ میکرومتر می باشد. این امر می تواند به دلیل استفاده از باد در فرایند پوشش دهی مواد بر روی پایه کاتالیست باشد، که سبب اعمال نیروی نا برابر در دو طرف کاتالیست نسبت به مرکز آن و خشک شدن سریع تر لایه بالایی در معرض باد شده است. همچنین در بررسی لایه بافر تشکیل شده بین بدنه و پوشش، با توجه به نمودارهای MAP و LINESCAN در شکل های ۶ و ۷ به دلیل عدم رسیدن خطوط به تعادل و نبود خطوط صاف افقی در LINESCAN می توان نتیجه گرفت که نفوذ از بدنه به پوشش و از پوشش به بدنه صورت گرفته است.

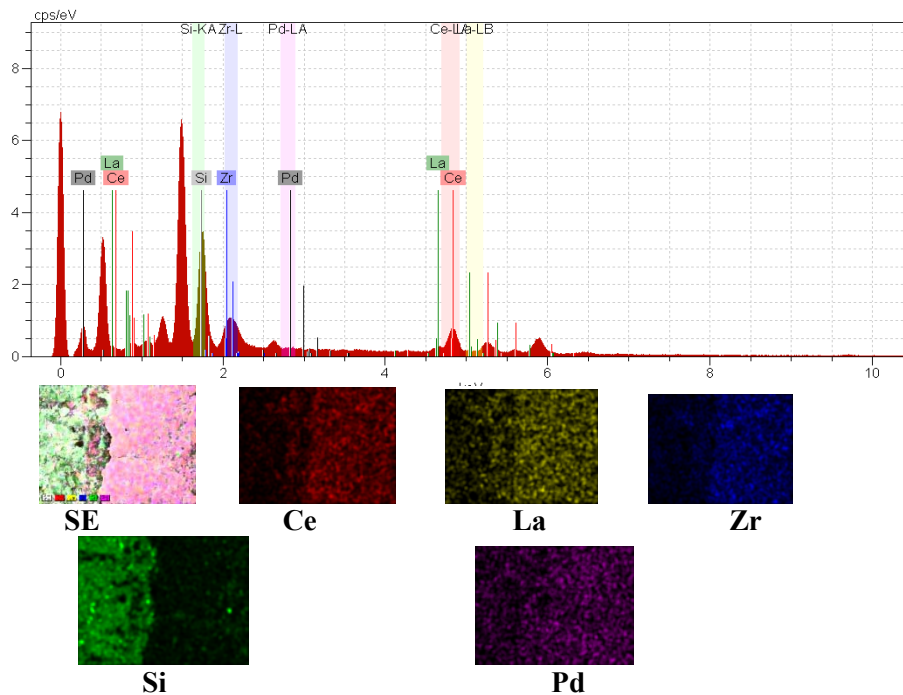


شکل ۳- تصویر تقاطع دو دیواره مونولیت لانه زنبوری با بزرگنمایی ۸۰۰ برابر

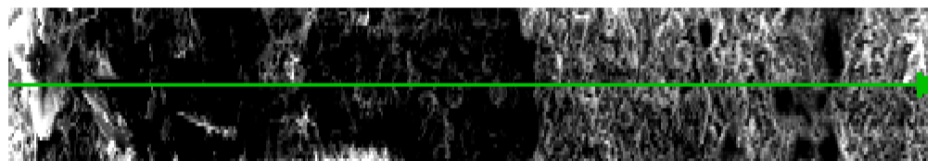
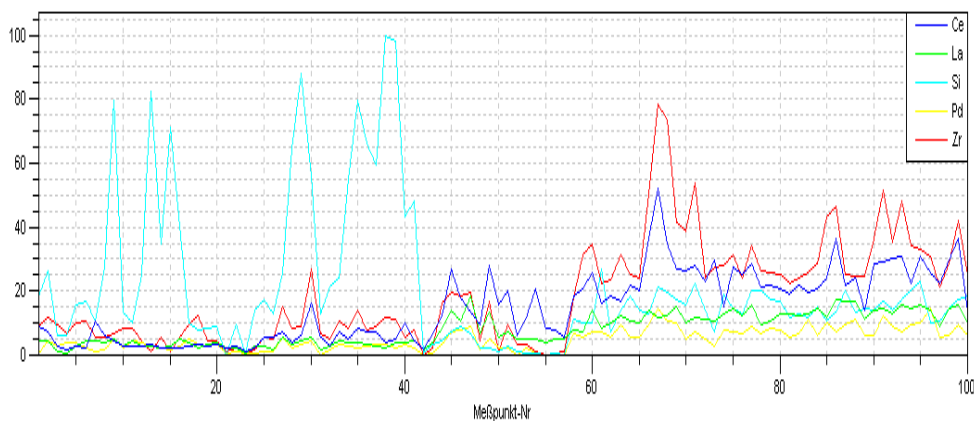
تصاویر SEM گرفته شده از نمونه ساخته شده در دو مقطع متفاوت پوشش در شکل ۴ و ۵ ارایه گردیده است.



شکل ۴- تصویر SEM گرفته شده از پوشش داده شده



شکل ۶- تصویر MAP گرفته شده از پوشش نمونه ساخته شده



شکل ۷- تصویر LINESCAN گرفته شده از پوشش نمونه ساخته شده

اتمی متفاوت) به احتمال زیاد نفوذ از طریق تشکیل محلول جامد جانشینی صورت گرفته است. احتمال تشکیل محلول جامد بین نشین به دلیل فقدان عناصر کوچک در پوشش و بدنه بسیار کم می باشد.

با توجه به دیاگرام های دو فازی میان عناصر سازنده کوردریت و عناصر به کار رفته در پوشش کلیه فازها در زیر ۷۶۰ درجه سانتی گراد اکثراً به صورت محلول جامد هستند و با توجه به قوانین Hume-Rothery (یعنی ساختار بلوری مشابه - اختلاف شعاع اتمی کمتر از ۱۵٪ تمایل ترکیبی عناصر و دور بودن آن ها از یکدیگر در جدول تناوبی - ظرفیت

جمع بندی و پیشنهادها

میزان آلاینده های خروجی با استفاده از مبدل کاتالیستی تهیه شده در کلیه موارد در حالت گاز سوز از مبدل کاتالیستی مورد استفاده توسط ایران خودرو (به همراه فلزات گران بها) کمتر بوده و در حالت بنزین سوز بهبود چندانی ندارد. در کل می توان نتیجه گرفت که عملکرد کاتالیست ساخته شده بهتر است. از لحاظ اقتصادی نمونه ساخته شده به دلیل عدم استفاده از فلزات گران بها و دانش نوین استفاده از ترکیبات پروسکایت، ارزان تر بوده و تولید آن در حجم کلان سبب صرفه جویی ارزی و ریالی بالایی شود. همچنین گرم کردن محفظه فلزی مبدل کاتالیزوری در اثر جریان برق و تزریق هیدروژن در مبدل کاتالیزوری، جهت اکسیداسیون و یا احیاء سریع تر پیشنهاد می گردد.

منابع

1. ارزانی کاوه، امرونی حسینی مرتضی، ۱۳۸۴، طراحی و ساخت نمونه مبدل کاتالیزوری پایه سرامیکی برای خودرو، مرکز تحقیقات مواد ساپکو
2. Teraoka, Y., Zhang, H. M., Yamazoe, N., (1998). 9th Internat. Congr. Catal. Calgary, 10-22.
3. Masui, T., Ozaki, T., Machida, K., Adachi, G., (2000) "Preparation of ceria-zirconia subcatalysts for automotive exhaust cleaning", J. Alloys and Compounds, 303-304.
4. V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, and M.A. Ulla, (2003), " Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x adsorption on Co,Ba,K/CeO₂ catalysts", Journal of Catalysis 424–432.
5. N.K. Labhsetwar a,b, A. Watanabe b, R.B. Biniwale a, R. Kumara, T. Mitsuhashi b,(2001), " Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application", Applied Catalysis B: Environmental 165–173.
6. Jen, H. W., Graham, G. W., Chun, W. McCabe, R. W., Cuif, J. P., Deutsch, S. E., Touret, O., (1999) ,"Characterization of model automotive exhaust catalysts : Pd on ceria-zirconia supports", Catal. Today, 50 - 309.
7. Teraoka, Y., Zhang, H. M., Yamazoe, N., (1998), 9th Internat. Congr. Catal. Calgary, , 1984.
8. Nitin K. Labhsetwar a,b, A. Watanabe b, R.B. Biniwale a, R. Kumara, T. Mitsuhashi b, (2001) " Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application", Applied Catalysis B: Environmental 33 ,165–173.