

سنتر و شناسایی نانوپروسکیت‌های لانتانیم منگنیت اصلاح شده با آهن، مس و کبالت و کاربرد کاتالیستی آن در اکسایش ترکیبات آلی فرار

سید علی حسینی^{۱*} و بهرنگ ایزدخواه^۲

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۴/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۶/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۷/۲۰

چکیده

مجموعه‌ای از نانوپروسکیت‌های LaMnO_3 و $\text{LaMn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ به صورتی که شامل Fe ، Cu و Co باشد، به روش سل-ژل نوع پچینی سنتز شدند. فعالیت کاتالیستی نانوپروسکیت‌ها در اکسایش تولوئن در یک راکتور بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اصلاح نانو کاتالیست از طریق جایگزینی جزئی Mn با سایر فلزات، باعث بهبود فعالیت کاتالیستی گردید. دمای عملیاتی برای تبدیل ۵۰٪ تولوئن بر روی نانو کاتالیست‌های LaMnO_3 ، $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ، $\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ به ترتیب برابر ۳۳۰، ۲۷۶، ۲۷۲ و 268°C بود و نانو کاتالیست $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ به عنوان نانو کاتالیست بهینه انتخاب شد. نانو ذره بودن کاتالیست‌ها با تکنیک‌های SEM، TEM و DLS تایید شد. نتایج H_2 -TPR و XPS نشان دادند که پس از وارد کردن Fe به ساختار نانوپروسکیت LaMnO_3 نسبت Mn^{4+} به Mn^{3+} در نانو کاتالیست $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ نسبت به LaMnO_3 افزایش یافت. همچنین طبق نتایج H_2 -TPR، احیاءپذیری $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ نسبت به احیاء LaMnO_3 و LaFeO_3 در دماهای پایین تری روی می‌دهد. افزایش نسبت یون‌های دارای حالت اکسایش نامعمول و همچنین افزایش مکان‌های خالی اکسیژن سطحی عواملی هستند که موجب بهبود فعالیت کاتالیستی $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ شده‌اند و افزایش سطح ویژه کاتالیست عامل تعیین کننده در فعالیت کاتالیستی نبود.

واژه‌های کلیدی: نانو کاتالیست، نانوپروسکیت، اکسایش، ترکیبات آلی فرار، لانتانیم منگنیت.

۱- مقدمه

اکسیدهای پروسکیتی ABO_3 می‌باشد که A بیانگر کاتیون بزرگتر و B نشان‌دهنده کاتیون کوچکتر می‌باشد. در این ساختارها عدد کئوردیناسیون کاتیون B و کاتیون A نسبت به آنیون‌های اکسیژن به ترتیب ۶ و ۱۲ می‌باشد [۱، ۲]. یکی از

پروسکیت‌ها ترکیبات اکسید فلزی مختلط با ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m-oh}$ می‌باشند. فرمول سلول واحد

* عهده‌دار مکاتبات: سید علی حسینی

نشانی: ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

تلفن: ۰۴۴-۳۱۹۴۲۰۲۶، دورنگار: ۰۴۴-۳۲۷۵۵۲۹۴، پست الکترونیکی: a.hosseini@urmia.ac.ir

پروسکیت‌ها موجب گردیده است پروسکیت‌ها انتخاب مناسبی جهت استفاده در فرآیندهای کاتالیستی مختلف باشند. از فرآیندهایی که در آنها از کاتالیست‌های پروسکیتی استفاده می‌شود، به فرآیندهای اکسایش جزئی [۷]، فرآیندهای رفرمینگ [۸]، فرآیندهای اکسایش کامل ترکیبات آلی فرار [۹]، فرآیندهای حذف آلاینده NOx و کاتالیست‌های سه راهی [۱۰] می‌توان اشاره کرد.

ترکیبات آلی فرار دسته وسیعی از ترکیبات آلی را شامل می‌شود که در دمای اتاق، فشار بخار بیشتری از 0.007 atm (حدود 71 Pa) دارند. این ترکیبات کربن‌دار دارای فعالیت فتوشیمیایی بالایی هستند [۱۱]. این ترکیبات جزء فراوان‌ترین آلاینده‌های هوا می‌باشند که بیشتر شامل حلال‌های رقیق کننده، شوینده‌ها، روان کننده‌ها و سوخت‌های مایع می‌باشند [۱۲]. با توجه به آثار سوء انتشار این ترکیبات در محیط زیست [۱۳]، ممانعت از ورود این ترکیبات به محیط زیست از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می‌باشد. روش‌های مختلفی جهت پیشگیری از انتشار ترکیبات آلی فرار به محیط زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد که از موفق‌ترین و تجاری‌ترین این روش‌ها می‌توان به اکسایش کاتالیستی [۱۶-۱۴] اشاره نمود. مانند هر فرآیند کاتالیستی دیگری، در فرآیند اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار نیز کاتالیست مهمترین نقش را در موفقیت فرآیند در شرایط مشخص ایفا می‌نماید. به همین دلیل کاتالیست‌های مختلفی در حذف ترکیبات آلی فرار مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به فلزات واسطه بارگذاری شده بر روی بسترهای با مساحت سطح بالا [۱۴]، انواع اکسیدهای فلزی [۱۷] و غیره اشاره نمود. همانطور که پیشتر اشاره شد، پروسکیت‌ها بدلیل داشتن خواص ویژه از جمله نقص پذیری بالا و وجود یون‌های با حالت اکسایش نامتعارف در ساختار، از پتانسیل بالایی جهت استفاده در فرآیندهای اکسایش-کاهش برخوردار هستند [۱۸]. اما مهمترین عیبی که پروسکیت‌ها دارا می‌باشند داشتن سطح ویژه پایین است [۱۵]. در صورتی که یکی از ویژگی‌های کاتالیست داشتن سطح ویژه بالا است. از راهکارهایی که

مهمترین کاربردهای پروسکیت‌ها استفاده به عنوان کاتالیست می‌باشد. از سال ۱۹۸۰ مطالعات زیادی در راستای گسترش استفاده از کاتالیست‌های پروسکیتی در واکنش‌های اکسایشی مختلف انجام شده است [۳]. یکی از دلایلی که باعث می‌شود اکسیدهای پروسکیتی فعالیت کاتالیستی خوبی از خود نشان دهند، وجود تعداد زیادی نقص ساختاری در ساختار بلوری آنها می‌باشد. مهمترین موارد نقص بلوری که در پروسکیت‌ها مشاهده می‌شوند عبارتند از [۴-۶]:

- حفره کاتیونی و آنیونی در ساختار بلوری

- میزان اکسیژن غیراستوکیومتری

- وجود حالت‌های اکسایشی غیرعادی

ویژگی‌های بسیار متنوعی که این ترکیبات از خود نشان می‌دهند از این واقعیت ناشی می‌شود که نزدیک به ۹۰٪ از عناصر فلزی طبیعی موجود در جدول تناوبی در ساختار اکسید پروسکیتی پایدار می‌باشند و همچنین امکان جانشینی جزئی کاتیون‌های دیگر به جای بخشی از کاتیون‌های موقعیت A و B در ساختار پروسکیت وجود دارد که اصلاح پروسکیت نامیده می‌شود. اصلاح پروسکیت منجر به تولید ترکیباتی با فرمول عمومی $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ می‌شود و معمولاً نتیجه جانشینی جزئی، بهبود خواص کاتالیستی می‌باشد [۶]. یکی دیگر از ویژگی‌های مهم پروسکیت‌ها، حالت‌های اکسایشی غیرعادی در ساختار کریستالی آنها می‌باشد.

در واقع معلوم شده است که یون‌های فلزی در کریستال‌های پروسکیتی می‌توانند ظرفیت‌های غیرعادی داشته باشند. در بررسی اکسید مختلط فلزات La-Ba-Cu مشخص شد که مس به دو حالت اکسایش Cu^{2+} و Cu^{3+} در ترکیب وجود دارد [۵].

با توجه به اینکه در واکنش‌های اکسیداسیون احیا، در کاتالیست فلزات به حالت‌های اکسایش دیگر تبدیل می‌شوند، بنابراین وجود حالت‌های اکسایش مختلف فلزات در ترکیب کاتالیست، فعالیت کاتالیست را بهبود می‌دهد. وجود حالت‌های اکسایش مختلف برای فلزات در ساختار

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و توزیع ذرات با DLS تعیین شده و ارتباط خصوصیات فیزیکوشیمیایی و فعالیت کاتالیستی بررسی می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز کاتالیست

در تهیه کاتالیست‌های مورد استفاده در این پژوهش از روش سل-ژل پچینی استفاده شد. در این روش ابتدا ۰/۰۱ مول نیترات لانتانیم، ۰/۰۰۷ مول نیترات منگنز و در هر کاتالیست یکی ۰/۰۰۳ مول از یکی از فلزات آهن، مس و کبالت (طبق فرمولاسیون کاتالیست) در ۱۰۰ mL آب دیونیزه حل شد. محلول مورد نظر تا انحلال کامل و شفاف شدن محلول در دمای 60°C روی همزن مغناطیسی هم زده شد. در مرحله بعد، ۰/۰۳۴ مول سیتریک اسید به محلول اضافه گردید تا نسبت مولی سیتریک اسید به کل نیترات برابر ۰/۵۶۱ باشد. نسبت مذکور از بهینه‌سازی روش سنتز مورد استفاده در پژوهش‌های پیشین بدست آمده است [۲۰]. پس از انحلال کامل سیتریک اسید، دمای محلول را به حدود 70°C رسانده و سپس محلول با سرعت پایین ۴۰ rpm همزده شد تا حلال از محلول کاملاً خارج گردد. در نهایت با تشکیل ماده ژله‌ای و خروج اولین بخارات خرمایی رنگ NO_2 ، دمای ماده تحت سنتز به 200°C رسانده شد تا عمل سوختن بطور کامل اتفاق افتاده و کلیه مواد آلی به صورت گاز از ماده تحت سنتز خارج گردند. پس از تهیه کاتالیست مورد نظر جهت شکل‌گیری نهایی ساختار و تصفیه از حضور مواد آلی تحت دمای 550°C به مدت ۴ h کلسینه شد.

۲-۲- بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی

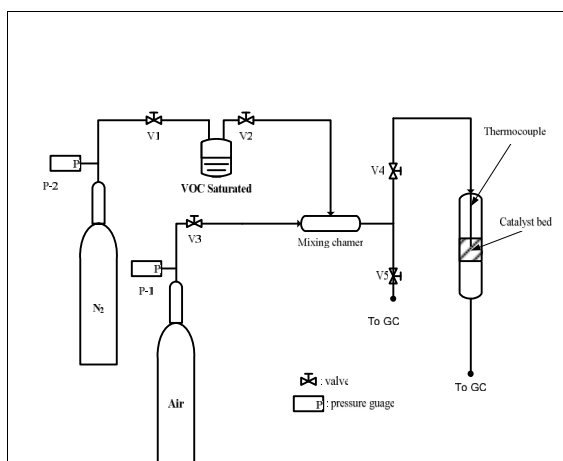
ساختار کریستالی پروسکیت‌های سنتز شده با استفاده از یک XRD از نوع Siemens D500 (آلمان) مورد مطالعه قرار گرفت. از طیف K_{α} مس با طول موج 1.54 \AA استفاده

برای افزایش سطح ویژه پروسکیت‌ها در استفاده به عنوان کاتالیست ارایه می‌شود سنتز آنها در ابعاد نانو و نیز تثبیت آنها بر روی بستر با سطح ویژه بالا می‌باشد. کوچکتر کردن ذرات تا مقیاس نانو سطح ویژه نانوپروسکیت را افزایش می‌دهد. فندلر و همکاران پروسکیت‌های LaMnO_3 تثبیت شده را روی بسترهای TiO_2 و $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ را به عنوان کاتالیست در اکسایش تولوئن مطالعه کردند [۱۹] و نتیجه گرفتند که استفاده از بسترهای اکسیدی با سطح ویژه بالا باعث بهبود فعالیت کاتالیستی می‌گردد.

از بین نانوپروسکیت‌ها، نانوپروسکیت‌های منگنیتیسی (AMnO_3) به‌طور گسترده در اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۰]. در این مطالعات غالباً A که کاتیون فلز سه ظرفیتی در فرمول کلی است مورد اصلاح و بررسی قرار گرفته است که در بیشتر موارد از طریق افزایش مکان‌های خالی اکسیژن موجب بهبود جزئی فعالیت کاتالیستی در حذف ترکیبات آلی فرار شده است [۲۱-۲۴]. مشخص شده است که بیشترین فعالیت کاتالیستی نانو کاتالیست‌های پروسکیتی مربوط به ماهیت کاتیون موقعیت B در ساختار پروسکیت است و اصلاح نانو کاتالیست از طریق جانشین کردن بخشی از کاتیون‌ها با فلز فعال دیگر می‌تواند فعالیت کاتالیستی را بهبود دهد [۱۵، ۲۵].

هدف از این پژوهش، توسعه نانو کاتالیست‌های پروسکیتی اصلاح شده $\text{LaMn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ (B=Fe, Co, Cu) به عنوان نانو کاتالیست‌های جدید برای فرآیند اکسایش تولوئن به عنوان نمونه‌ای از ماده آلی فرار می‌باشد. برای افزایش سطح ویژه از نانو کاتالیست‌ها به روش سل-ژل پچینی سنتز می‌شوند و تاثیر نوع فلز بر فعالیت نانو کاتالیست بررسی می‌شود. نانو کاتالیست بهینه از بین نانو کاتالیست‌های اصلاح شده انتخاب و برای مطالعات بیشتر انتخاب می‌شود. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانو کاتالیست‌ها با پراش اشعه ایکس (XRD)، فتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، احیاء برنامه‌ریزی شده دمایی با استفاده از هیدروژن ($\text{H}_2\text{-TPR}$)، تعیین سطح ویژه به روش برنار-ایمت-تلا (BET)،

در رابطه فوق $S_{initial}$ مساحت زیر منحنی مربوط به تولوئن نسبت به استاندارد داخلی در ورودی، S_{final} مساحت زیر منحنی مربوط به تولوئن نسبت به استاندارد داخلی بعد از راکتور و Conversion میزان تبدیل تولوئن یا فعالیت برای کاتالیست مورد آزمایش است.



شکل ۱: شمای ساده از سامانه مورد استفاده بررسی فعالیت کاتالیستی پروسکیت‌های سنتز شده.

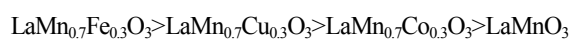
گردیده و پراش‌ها با گام‌های ۴ degree/min انجام گرفت و از استاندارد ICDD جهت مقایسه استفاده گردید. برای شناسایی یون‌های سطحی و مطالعه غلظت یون‌ها از XPS استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده VG ESCALAB (آلمان) با منبع اشعه ایکس Al-K α بود. از دستگاه Chembet 300 (آمریکا) برای H_2 -TPR استفاده شد. جریان هیدروژن ۵٪ در آرگون ۱۰ mL/min و گام‌های دمایی ۲۰۰ °C/min بودند. برای بررسی سطح ویژه از F-Sorb 3400 (چین) در دمای ۱۹۶ °C استفاده شد. مورفولوژی سطحی با میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع Hitachi S3000N (ژاپن) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از دستگاه JEOL 2000 با ولتاژ اعمالی ۲۰۰ کیلوولت ثبت گردید. توزیع اندازه ذرات نانو کاتالیست‌ها با دستگاه Nano S (red badg-632.8 nm) (انگلستان) بدست آمد.

۲-۳- مطالعات کاتالیستی

شکل ۱ شمای ساده‌ای از سامانه کاتالیستی مورد استفاده را نشان می‌دهد. همانطور که در شمای سامانه آزمایشی دیده می‌شود از یک گاز حامل برای وارد ساختن تولوئن به فاز گازی و یک منبع اکسیژن برای اکسایش در داخل راکتور استفاده شده است. گاز حامل هنگام عبور از مخزن ظرف حاوی آلایند (تولوئن) از آن اشباع می‌گردد و سپس در مخلوط‌کن با هوا مخلوط می‌گردد و وارد راکتور حاوی کاتالیست می‌گردد. در دو قسمت شیر نمونه‌گیری تعبیه گردیده که شامل ورودی بعد از مخلوط‌کن (شیر V5) و همچنین خروجی راکتور است. غلظت تولوئن در ورودی و خروجی راکتور با استفاده از یک دستگاه کروماتگرافی گازی از نوع Shimadzu 2010 مجهز به ستون CBP5 و دتکتور FID تشخیص داده شده و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردیده است.

۳- نتایج و بحث

پروسکیت‌های سنتزی به عنوان نانو کاتالیست در فرآیند اکسایش کاتالیستی تولوئن مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۲ نتایج عملکرد کاتالیستی نانو پروسکیت‌های سنتزی در دماهای عملیاتی مختلف نشان می‌دهد. مطابق اغلب واکنش‌های شیمیایی، در دماهای عملیاتی بالاتر از ۲۰۰ °C بدلیل تامین انرژی فعال‌سازی لازم، میزان فعالیت تمام نانو کاتالیست‌ها افزایش یافته است. ترتیب فعالیت پروسکیت‌های سنتز شده به صورت زیر می‌باشد:



همانطور که مشاهده می‌شود، در مقایسه با فعالیت نانو کاتالیست $LaMnO_3$ ، در مورد هر سه نانو کاتالیست اصلاح شده با آهن، مس و کبالت، فعالیت کاتالیستی افزایش

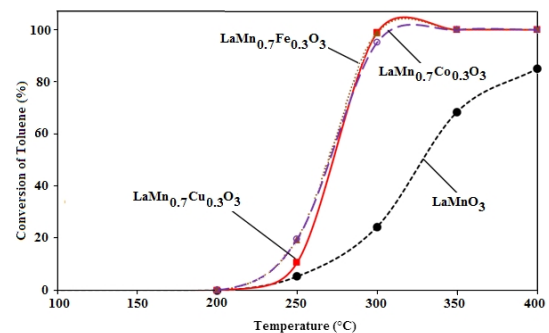
$$Conversion = \frac{S_{initial} - S_{final}}{S_{initial}} \times 100 \quad (1)$$

پروسکیت های اصلاح شده با پیک شاخص پروسکیت LaMnO_3 که در حوالی $32/5^\circ$ است، مقایسه شده است [۲۶]. همانطور که مشاهده می شود جابه جایی جزئی در محل پیک شاخص (در حدود $0/15^\circ$ به سمت چپ) در پیک پروسکیت های اصلاح شده روی داده است. این جابه جایی در پروسکیت اصلاح شده با آهن چندان قابل توجه نیست زیرا شعاع آهن خیلی نزدیک به منگنز است ولی در مورد پروسکیت های اصلاح شده با مس و کبالت محسوس تر است که به دلیل تفاوت در اندازه شعاع یونی مابین فلز اولیه و فلز اصلاح کننده، اندازه سلول واحد، فاصله صفحات کریستالی نسبت به تغییر اندازه سلول واحد، مقدار اولیه تغییر کرده و پیک شاخص جزئی نسبت به محل پیک پروسکیت اولیه جابه جا می گردد. نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده در منابع همخوانی دارد [۱۵]. این جابه جای جزئی در محل پیک شاخص پروسکیت های اصلاح شده نسبت به LaMnO_3 دوپه شدن فلز اصلاح کننده به ساختار اولیه و عدم تشکیل فاز معجزا را تایید می کند.

با توجه به فعالیت بیشتر پروسکیت اصلاح شده با آهن در فرآیند اکسایش تولوئن، این کاتالیست از بین کاتالیست های اصلاح شده انتخاب و شناسایی های تکمیلی بر روی آن معطوف گردید. شکل ۴ طیف $2p_{3/2}$ مربوط Fe در LaFeO_3 (شکل ۴-الف) و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (۴-ج)، Mn در LaMnO_3 (شکل ۴-ب) و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (شکل ۴-د) نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴-الف دیده می شود، پیک اصلی $2p_{3/2}$ Fe متشکل از دو پیک در انرژی پیوندی 710 و 712 eV می باشد که به ترتیب مربوط به Fe^{3+} و Fe^{4+} می باشد و بخش قابل توجهی را آهن سه ظرفیتی تشکیل می دهد. در مورد طیف $2p_{3/2}$ Mn در LaMnO_3 نیز دو پیک در حوالی 641 و 644 eV دیده می شود که به ترتیب مربوط به Mn^{3+} و Mn^{4+} می باشد (شکل ۴-ب) [۲۶].

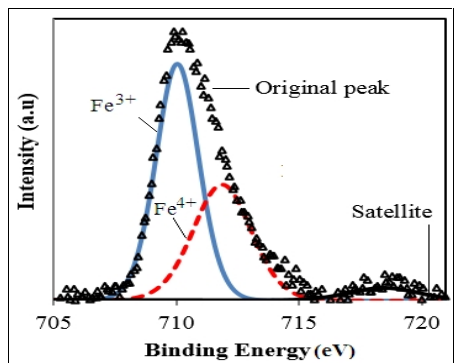
در LaMnO_3 نیز عمده منگنز بصورت Mn^{3+} می باشد. در کاتالیست $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ پیک های مربوط به منگنز و آهن در انرژی های پیوندی ذکر شده و کاتیون های سه ظرفیتی و

یافته و تبدیل کامل تولوئن در دماهای پایین تری اتفاق می افتد. دمایی که در آن 50% تولوئن بر روی نانو کاتالیست LaMnO_3 تبدیل می شود که T_{50} نامیده می شود، برابر 330°C است در حالیکه بر روی $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 50% تبدیل تولوئن در دمای 262°C اتفاق می افتد. نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده در منابع همخوانی دارد [۱۵، ۲۵]. از بین نانو کاتالیست ها، نانو پروسکیت $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ به صورت جزئی فعال تر از گونه های دیگر است و به عنوان نانو کاتالیست بهینه برای بررسی های بیشتر و یافتن ارتباط بین خواص فیزیکوشیمیایی و عملکرد کاتالیستی انتخاب می گردد.

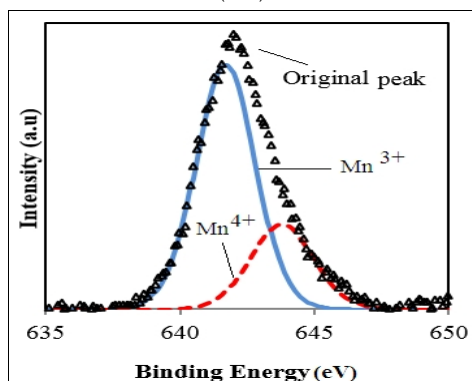


شکل ۲: میزان فعالیت پروسکیت های سنتز شده در حذف تولوئن در مقابل دمای واکنش.

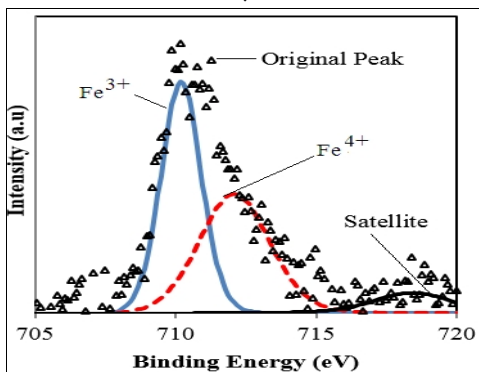
الگوی XRD پروسکیت های سنتز شده جهت بررسی ساختار کریستالی در شکل ۳ آورده شده است. در شکل ۳-الف این شکل، الگوی XRD پروسکیت LaMnO_3 سنتز شده با الگوی XRD استاندارد مقایسه شده است [۲۵، ۲۶]. همانطور که قابل مشاهده است ساختار کریستالی پروسکیت LaMnO_3 با ساختار استاندارد مطابقت دارد و ناخالصی قابل تشخیص در الگوی XRD دیده نمی شود. در شکل ۳-ب پروسکیت های اصلاح شده با پروسکیت LaMnO_3 مقایسه شده است. پروسکیت های اصلاح شده از نظر الگوی XRD با پروسکیت LaMnO_3 در تطابق هستند در نتیجه می توان اظهار نمود ساختار کریستالی پروسکیت های اصلاح شده تغییر نکرده و این پروسکیت ها از نظر ساختار کریستالی مشابه پروسکیت مادر یعنی LaMnO_3 هستند. اما در شکل ۳-ج پیک شاخص



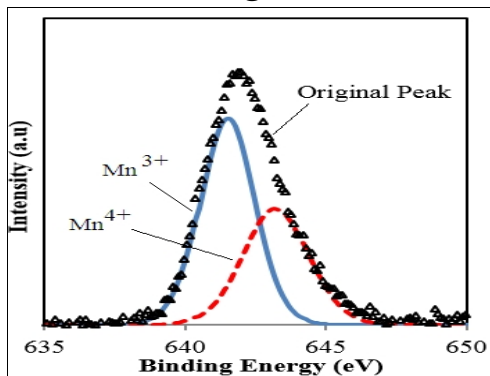
(الف)



(ب)

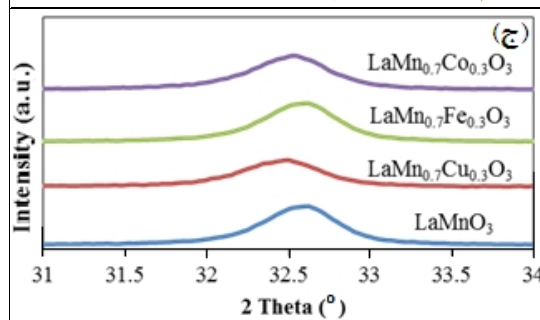
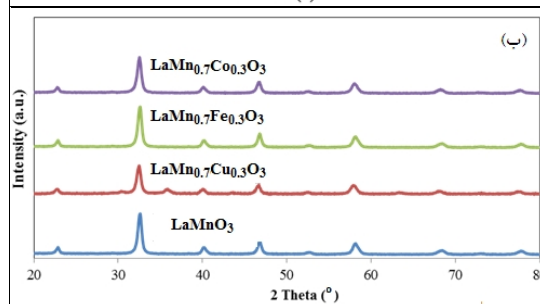
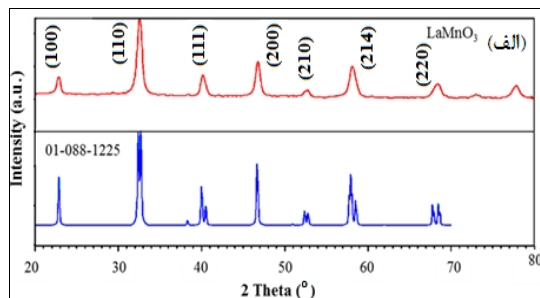


(ج)



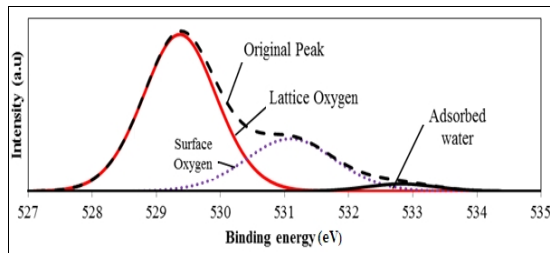
(د)

شکل ۴: طیف مربوط به محدوده 2p_{3/2} برای، الف) در ساختار LaFeO₃، ب) در ساختار LaMnO₃، ج) در ساختار LaMn_{0.7}Fe_{0.3}O₃ و د) در ساختار LaMn_{0.7}Co_{0.3}O₃

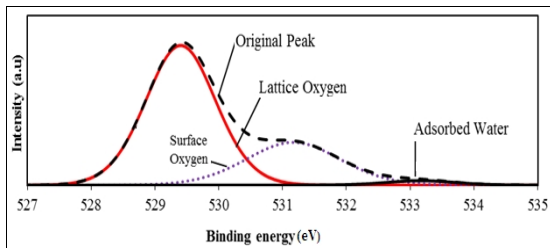


شکل ۳: الف) مقایسه پراش XRD پروسکیت LaMnO₃ با الگوی XRD استاندارد، ب) مقایسه الگوی XRD پروسکیت‌های اصلاح شده با پروسکیت اولیه و ج) مقایسه محل پیک شاخص پروسکیت‌های اصلاح شده با پروسکیت اولیه.

چهار ظرفیتی آهن و منگنز مشاهده می‌شود. بر اساس بررسی نتایج حاصل از آنالیز XPS می‌توان مشاهده نمود پس از افزایش آهن به ساختار LaMnO₃ نسبت Mn⁴⁺ به Mn³⁺ افزایش محسوسی داشته است از حدود ۰/۳۷۲ به ۰/۶۷۶ رسیده است. همچنین نسبت Fe⁴⁺ به Fe³⁺ از حدود ۰/۶۶۵ به ۰/۹ افزایش یافته است. به عبارت دیگر حضور همزمان Mn و Fe در ساختار پروسکیت موجب افزایش غلظت یون‌های با حالت اکسایش نامعمول در ساختار پروسکیتی گردیده است. از نقطه نظر استوکیومتری، Fe و Mn باید در حالت اکسایش +۳ باشند تا خنثی بودن ترکیب حفظ گردد. اما با تغییر حالت اکسایش این یون‌ها از +۳ به +۴ باید نقص‌هایی در ساختار کریستالی پروسکیت ایجاد گردد تا عدم استوکیومتری به

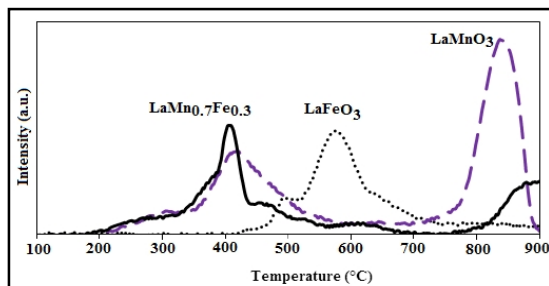


(الف)



(ب)

شکل ۵: پیک های محدود 1s مربوط به، (الف) اکسیژن در ساختار LaMnO_3 و (ب) اکسیژن در ساختار $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.



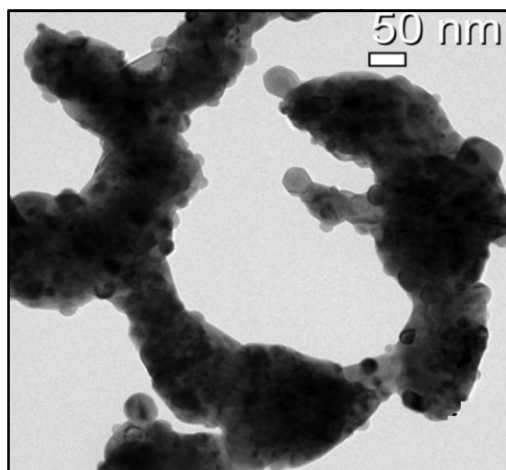
شکل ۶: پروفایل احیاء برنامه ریزی شده دمایی برای پروسکیت های LaMnO_3 ، LaFeO_3 ، و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

نانوکاتالیست اصلاح شده با آهن قدری افزایش یافته ولی تفاوت حدود $6 \text{ m}^2/\text{g}$ به اندازه ای نیست که بتواند عامل اصلی بهبود فعالیت کاتالیستی گردد. همچنین سطح ویژه LaFeO_3 که به روش پچینی تهیه شده است تنها $7/76 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. همچنین تصویر SEM این نانوپروسکیت ها در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شوند کاتالیست های سنتزی بصورت نانوذرات بهم چسبیده است که به صورت صفحات مشبک دیده می شود. متوسط اندازه ذرات حدود $40-60 \text{ nm}$ تخمین زده می شود. همچنین بررسی مورفولوژی سطحی نانوپروسکیت ها قبل و پس از اصلاح ایجاد مورفولوژی خاصی را نشان نمی دهد و مانند سطح ویژه نمی تواند عامل کلیدی در افزایش فعالیت

وجود آمده جبران گردد. در نهایت چنین نقص هایی موجب افزایش فعالیت کاتالیستی خواهند شد [۲۸-۲۶]. در شکل ۵ پیک های محدود 1s اکسیژن در ساختار LaMnO_3 و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ نشان داده شده است. پیک های موجود در $529/5$ ، $531/2$ و 533 eV به ترتیب مربوط به اکسیژن در ساختار شبکه، اکسیژن جذب سطحی شده و اکسیژن مربوط به آب جذب شده در سطح می باشند که با نتایج گزارش شده در منابع مطابقت دارد [۲۶]. همانطور که در شکل ۵ می توان مشاهده نمود میزان اکسیژن سطحی نسبت به اکسیژن شبکه کاهش یافته است. این کاهش نشان دهنده افزایش محل های خالی اکسیژن در سطح می باشد که در نتیجه عدم استیوکیومتری به وجود آمده، حاصل شده است. بر این اساس نسبت اکسیژن سطحی به اکسیژن شبکه برای LaMnO_3 و $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ به ترتیب $0/408$ و $0/380$ می باشد. افزایش محل های خالی اکسیژن در سطح موجب تسریع جذب واکنش دهنده، تحرک بیشتر اکسیژن در سطح و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیستی می گردد [۲۸، ۲۹].

در شکل ۶ پروفایل احیای پروسکیت های تحت بررسی را نشان می دهد. در پروفایل احیایی مربوط به LaMnO_3 دو پیک احیایی مشاهده می شود. پیک مشخص شده در محدوده 400°C مربوط به احیای Mn^{4+} می اشد. پیک بعدی در حوالی 830°C مربوط به احیاء Mn^{3+} می باشد [۲۸]. در پروفایل احیایی مربوط به LaFeO_3 ، پیک های موجود در حوالی 480°C و 565°C به ترتیب مربوط به احیای Fe^{3+} و Fe^{4+} مربوط می باشند [۲۹]. در پروفایل احیایی $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ پیک احیایی مربوط به منگنز و آهن در دماهای پایین تری دیده می شود، بدین معنی که حضور منگنز و آهن در شبکه احیاء پذیری هر دو را افزایش داده و در دماهای پایین تری احیاء می شوند. این نتایج فعالیت بالای کاتالیست $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ را در مقایسه با LaMnO_3 توجیه می کند.

سطح ویژه نانوپروسکیت های تحت بررسی در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود سطح ویژه

شکل ۸: تصویر TEM نانوکاتالیست $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

جدول ۲: توزیع اندازه ذرات نانوکاتالیست‌های اصلاح شده.

درصد کاتالیست با توزیع اندازه ذرات ذکر شده			قطر ذره (nm)
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	
۰	۱/۰۲۸	۰	۱۵۹
۱/۹۱۴	۱/۵۰۳	۱/۴۸۵	۱۲۹
۳/۳۰۸	۲/۱۲۸	۳/۶۳۲	۱۰۵
۲۲/۸۸۷	۲۳/۴۹۳	۲۱/۰۹۹	۸۵
۳۵/۴۰۱	۳۵/۳۴۱	۳۵/۷۷۱	۶۹
۲۰/۸۹۴	۲۰/۴۵۲	۲۴/۴	۵۶
۱۳/۸۹	۱۴/۸۵	۱۱/۹۱۷	۴۶
۱/۷۰۶	۱/۲۰۵	۱/۶۹۶	۳۷

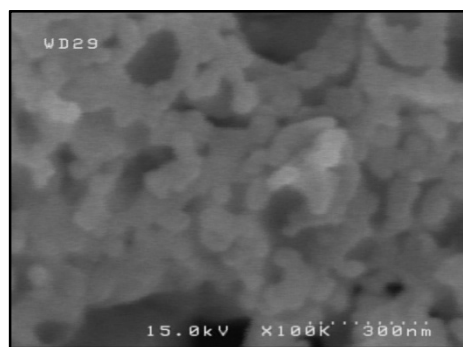
اکسایش نامعمول و همچنین افزایش مکان‌های خالی اکسیژن سطحی عواملی هستند که موجب افزایش فعالیت کاتالیستی پروسکیت‌های تحت بررسی بوده‌اند.

شکل ۸ تصویر TEM مربوط به نانوکاتالیست بهینه $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات نانوکاتالیست به صورت کره‌های بهم چسبیده با اندازه متوسط زیر ۸۰-۵۰ nm می‌باشند که با نتایج بدست آمده از SEM در مورد اندازه ذرات تطابق دارد.

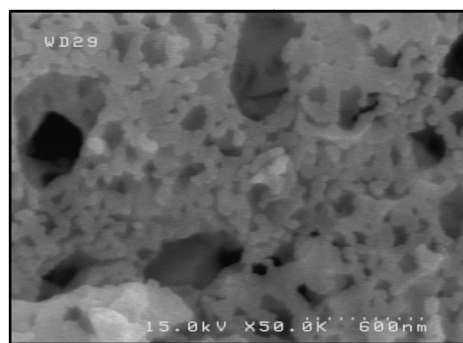
همچنین در جدول ۲ توزیع اندازه ذرات نانومتری نانوکاتالیست‌های اصلاح شده که با استفاده از تکنیک DLS بدست آمده است نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود اکثر ذرات در محدوده ۹۰-۴۰ nm بوده که نتایج حاصل از تکنیک‌های SEM و TEM را تایید می‌کند.

جدول ۱: مساحت سطح ویژه نانوپروسکیت‌های تحت بررسی.

ردیف	ترکیب نانوپروسکیت	BET (m^2/g)
۱	LaFeO_3	۷/۷۶
۲	LaMnO_3	۴۰/۵۴
۳	$\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	۴۶/۰۰



(الف)



(ب)

شکل ۷: تصویر SEM نانوپروسکیت‌های

الف) LaMnO_3 و ب) $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

کاتالیستی نانوپروسکیت‌های تحت بررسی به شمار رود. نتایج پروفایل‌های H_2 -TPR پروسکیت‌های تحت بررسی، نتایج حاصل از XPS را تایید می‌کند و مشاهده می‌شود که پس از افزایش Fe به ساختار پروسکیت LaMnO_3 میزان نسبت Mn^{4+} به Mn^{3+} به نحو چشمگیری افزایش پیدا کرده است. علاوه بر این، پس در کاتالیست اصلاح شده، احیای یون‌های Fe^{4+} و Mn^{4+} در دماهای پایین‌تری روی می‌دهد که نشان‌دهنده تسهیل احیاء سطح کاتالیست بوده و عاملی در راستای بهبود فعالیت کاتالیستی پروسکیت اصلاح شده می‌باشد. بنابراین افزایش نسبت یون‌های دارای حالت

۴- نتیجه گیری

مجموعه‌ای از انواع نانو کاتالیست‌های پروسکیتی شامل LaMnO_3 و $\text{LaMn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ (B=Mn, Fe, Co, Cu) به عنوان نانو کاتالیست در فرآیند حذف ترکیبات آلی فرار (تولون) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پس از اصلاح نانوپروسکیت فعالیت کاتالیستی به نحو چشمگیری بهبود پیدا می‌کند و از بین نانو کاتالیست‌های اصلاح شده $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ فعال‌ترین نانو کاتالیست در اکسایش تولون بود. تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) و DLS ساختار نانوی کاتالیست‌ها را تایید کرد. نتایج حاصل از بررسی الگوی XRD پروسکیت‌های سنتز شده نشان داد تمام پروسکیت‌ها در ساختار مشابه با ساختار استاندارد سنتز شده‌اند و همچنین یون‌های اصلاح کننده وارد ساختار کاتالیستی شده‌اند و فاز جداگانه‌ای تشکیل نداده‌اند. نتایج حاصل از نتایج XPS تایید کرد که در نانو کاتالیست بهینه $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ نسبت Mn^{4+} به Mn^{3+} در مقایسه با LaMnO_3 و نسبت Fe^{4+} به Fe^{3+} در مقایسه با LaFeO_3 بیشتر بود. این افزایش موجب افزایش نقص‌های ساختاری و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیستی می‌گردد. همچنین این نقص‌ها در کاهش میزان اکسیژن سطحی که توسط نتایج XPS اثبات گردید، موثر بوده است. از طرف دیگر نتایج BET و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد سطح ویژه و مورفولوژی سطحی عوامل موثری در افزایش فعالیت کاتالیستی پروسکیت‌های تحت بررسی نبوده‌اند.

سپاسگزاری

نویسندگان از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت‌های تشویقی سپاسگزاری می‌کنند.

مراجع

- [1] T.W. Kim, F. Kleitz, J.W. Jun, H.J. Chae, C.U. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **51**, 2017, 196.
- [2] J. Shao, G. Zeng, Y. Li, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 2017, 17362.
- [3] M.M. Nair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Chinese Journal of Catalysis*, **37**, 2016, 32.
- [4] C. Artini, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**, 2017, 427.
- [5] N.T. Thao, L.T. Son, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **1**, 2016, 337.
- [6] J.A. Onrubia, B. Pereda-Ayo, J.R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, **213**, 2013, 198.
- [7] K.T.C. Roseno, R. Brackmann, M.A. da Silva, M. Schmal, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 2016, 18178.
- [8] K. Kamonsuangkasem, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, N. Thammajak, *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 2017, 650.
- [9] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 2014, 85.
- [10] B. Izadkhah, A. Niaei, M.J. Illan-Gomez, D. Salari, A. Tarjomannejad, V. Albaladejo-Fuentes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 2017, 3880.
- [11] J. Kesselmeier, M. Staudt, *Journal of atmospheric chemistry*, **33**, 2014, 23.
- [12] Y. Sadaoka, M. Mori, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 2017, 878.
- [13] D.L. Chen, K.L. Pan, M.B. Chang, *Journal of Environmental Sciences*, **56**, 2017, 131.
- [14] B. Izadkhah, S. Nabavi, A. Niaei, D. Salari, T.M. Badiki, N. Caylak, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 2012, 2083.
- [15] S.A. Hosseini, D. Salari, A. Niaei, S.A. Oskoui, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 2013, 1903.
- [16] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, *Ceramics International*, **38**, 2012, 1655.
- [17] S.A. Hosseini, D. Salari, A. Niaei, F. Deganello, G. Pantaleo, P. Hojati, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **46**, 2013, 291.
- [18] Y. Wang, S. Xie, J. Deng, S. Deng, H. Wang, H. Yan, H. Dai, *Applied Materials and Interfaces*, **6**, 2014, 17394.
- [19] A.G. Fendler, M.A. Fortunato, M. Richard, C. Wang, J.A. Diaz, S. Gil, C. Zhang, F. Can, N. Bion, Y. Guo, *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**, 2016, 29.
- [20] W.L. Wang, Q. Meng, X. Weng, Z. Wu, *Catalysis Communications*, **84**, 2016, 167.
- [21] G. Liu, J. Li, K. Yang, W. Tang, H. Liu, J. Yang, R. Yue, Y. Chen, *Particuology*, **19**, 2015, 60.
- [22] C. Moure, O. Pena, *Progress in Solid State Chemistry*, **43**, 2015, 123.
- [23] D. Das, K. Parida, *Appl. Catalysis A: General*, **32**, 2017, 1.
- [24] F. Patel, S. Patel, *Procedia Engineering*, **51**, 2013, 324.
- [25] S.A. Oskoui, A. Niaei, H.H. Tseng, D. Salari, B. Izadkhah, S.A. Hosseini, *ACS combinatorial Science*, **15**, 2013, 609.
- [26] R. Yang, X. Lu, Z. Zhang, X. Wang, D. Tang, L. Zhu, *RSC Advance*, **5**, 2015, 98404.
- [27] Y. Hou, M.W. Ding, S.K. Liu, S.K. Wu, Y.C. Lin, *RSC Advance*, **4**, 2014, 5329.
- [28] F. Magalhaes, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *Materials Research*, **11**, 2008, 307.
- [29] H. Fang, Z. Kun, Z. Huang, W. Guoqiang, L. Haibin, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 2013, 1242.