

بررسی عملکرد کاتالیستی نانواسپینل CuMn_2O_4 در کاهش کاتالیستی NO با CO

سیدعلی حسینی^{۱*} و سپیده ناقل دانایی^۲

۱- دانشیار شیمی کاربردی دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
 ۲- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۶، بازنگری: بهمن ۱۳۹۶، پذیرش: اسفند ۱۳۹۶

چکیده: در این کار پژوهشی، نانوکاتالیست اسپینلی CuMn_2O_4 به روش سل ژل خوداحتراقی تهیه شد. سپس، با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون تعیین سطح ویژه با روش BET، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، کاهش با برنامه دمایی (TPR) و طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) شناسایی شدند. نتایج طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس نشان داد که در سطح کاتالیست افزون بر Mn (III) و Cu (II)، کاتیون‌های Mn (IV) و Cu (I) نیز وجود دارند و مقدار اکسیژن در سطح کاتالیست بیشتر از نسبت استوکیومتری در اسپینل است. آزمون SEM، ساختار نانوذره‌ای کاتالیست را تأیید کرد. فعالیت کاتالیست تهیه‌شده در کاهش کاتالیستی NO با CO بررسی و عملکرد کاتالیستی خوبی را در این فرایند نشان داد. با به‌کارگیری این کاتالیست در دماهای بالاتر از 400°C تمام NO تبدیل شد. همبستگی بین فعالیت کاتالیستی و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بررسی شد. سازوکار تبدیل کاتالیستی با نانواسپینل مس منگنیت در دماهای بالا و پایین تعیین شد. همچنین، معلوم شد که نسبت کسر تبدیل NO به کسر تبدیل CO در دماهای پایین‌تر از 300°C به‌طور تقریب برابر ۲ و بالاتر از این دما حدود ۱ است. نتایج نشان داد که نانواسپینل مس منگنیت می‌تواند به‌عنوان کاتالیست ارزان و با فعالیت بالا در فرایند کاهش کاتالیستی اکسیدهای نیتروژن به‌کار رود.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، نانواسپینل، سل ژل، طیفسنج فوتوالکترونی پرتو ایکس، CuMn_2O_4

مقدمه

و وارد شدن آسیب‌های فراوان به طبیعت و موجودات زنده می‌شود [۱]. بنابراین، پژوهش‌های زیادی برای حذف و کاهش انتشار نیتروژن اکسید به محیط‌زیست در حال انجام است. یکی از روش‌های مؤثر در حذف NOx و CO به‌کارگیری کاتالیست‌های کاهشی انتخابی است [۱]. در این راستا، NOx باید به‌صورت انتخابی به N_2 تبدیل شود و چنانچه به NO_2 و N_2O تبدیل شود، سمی است. کربن مونواکسید

با افزایش جمعیت و گسترش صنایع و افزایش مصرف انرژی در جهان، مصرف سوخت‌های فسیلی افزایش یافته و در نتیجه مقدار انتشار آلاینده‌های نیتروژن اکسید (NOx)، کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید، ترکیب‌های آلی فرار و ذرات دوده در حال افزایش است [۱ تا ۴]. انتشار بی‌رویه نیتروژن اکسید و کربن مونواکسید باعث تشکیل مه دود فوتوشیمیایی و باران‌های اسیدی

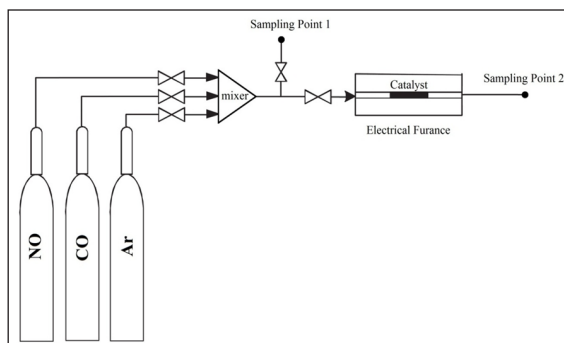
اضافی، محلول غلیظ شده و تبدیل به ژل می‌شود که تشکیل ساختارهای فلزی شامل پیوند مراکز فلزی با پل‌های اکسیژن یا لیگاند و تشکیل بسپارهای فلز لیگاند است. طی فرایند خشک شدن، فاز محلول از ژل حذف می‌شود و عامل کمپلکس کننده شروع به سوختن می‌کند. در نهایت کلسینه شدن انجام می‌شود که باعث تشکیل ساختار و بهبود ویژگی مکانیکی می‌شود [۸ و ۱۷]. تلاش برای توسعه کاتالیست‌های ارزان قیمت و جایگزین کردن آن‌ها به جای کاتالیست‌های نجیب در فرایند حذف کاتالیستی اکسیدهای نیتروژن، منجر به به کارگیری نانواسپینل‌ها در این پژوهش شد. از این رو، تهیه نانواسپینل مس منگنیت به عنوان کاتالیست زیست سازگار و غیرسمی با روش سل ژل خود احتراقی تهیه شد. همچنین، برای نخستین بار عملکرد کاتالیستی آن به عنوان کاتالیست ارزان قیمت در فرایند کاهش کاتالیستی NO با استفاده از کربن مونوکسید به عنوان کاهنده بررسی شد. NO مهم‌ترین گونه اکسیدهای نیتروژن یا ناکس‌ها (NOx) است. همچنین، سازوکار این فرایند بر نانوکاتالیست اسپینلی برای نخستین بار پیشنهاد شد. اسپینل تهیه شده با استفاده از XRD, FTIR, BET, SEM, TPR و XPS شناسایی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده برای تهیه کاتالیست، شامل کوپرنیترات $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ ، منگنز نیترات $(Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ و سیتریک اسید مونوهیدرات هستند.

کاتالیست با فرمول $CuMn_2O_4$ به روش سل ژل احتراقی تهیه شد. به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۲ مول از $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ و $Mn(NO_3)_2$ به داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر منتقل و حل شدند. محلول در همزن در دمای $70^\circ C$ ، با استفاده از مگنت هم زده شد. پس از ۱۵ دقیقه، مقدار معینی سیتریک اسید به عنوان عامل کاهنده و سوخت به محلول افزوده شد. به طوری که نسبت مول سیتریک اسید به کل مول نیترات داخل محلول برابر ۰/۵ شد. سپس، دمای محلول به $90^\circ C$ رسانده شد و گرمادهی در این دما تا تبدیل محلول به فرم ژل ادامه یافت. پس از تشکیل ژل، دما تا $180^\circ C$ بالا برده

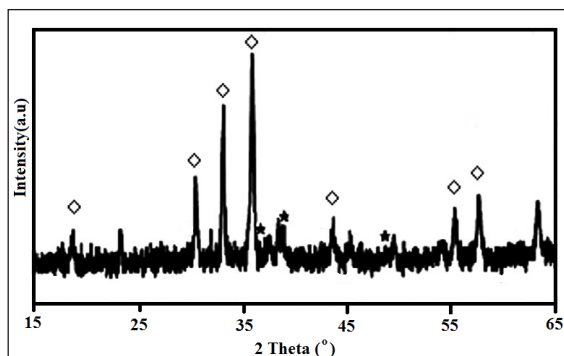
یکی از آلاینده‌های اصلی محیط زیست است که از آگروز اتومبیل‌ها و فرایندهای شیمیایی به وجود می‌آید [۱]. چندین روش برای حذف CO وجود دارد. اکسایش کاتالیستی یک روش مؤثر و اقتصادی برای حذف CO است. به کارگیری کاتالیست‌های فلزهای نجیب به عنوان کاتالیست مناسب مطرح ولی گران قیمت هستند [۴ تا ۶]. اکسیدهای مختلط جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های فلزهای نجیب در حذف آلاینده‌های گازی به حساب می‌آیند [۴ تا ۱۴]. اسپینل‌ها گروهی از اکسیدهای مختلط با فرمول عمومی AB_2O_4 هستند که در آن A و B جزء فلزهای واسطه، کاتیون‌های گروه‌های دوم و سوم اصلی جدول تناوبی عناصر و نیز قلع و سرب هستند [۲]. این ترکیب‌ها نسبت به کاتالیست‌های نجیب ارزان قیمت بوده و بیشتر روش تهیه آن‌ها آسان و کم هزینه است. گزارش‌های کمی درباره اسپینل‌ها به عنوان کاتالیست برای کاهش آلاینده‌های نیتروژن دار وجود دارد. در برخی از این کارها برای کاهش انتخابی NO با هیدروژن، اسپینل آلومینات دوپه شده با پالادیم به کار گرفته شده است [۱۴]. همچنین، اسپینل‌های $CuFe_2O_4$ و $MnCo_2O_4$ برای حذف NOx گزارش شده‌اند [۱۵]. هر کدام از کاتالیست‌ها با روش‌های متفاوتی که بر فعالیت کاتالیستی آن‌ها مؤثر است، تهیه شده‌اند. از بین روش‌های تهیه نانواکسیدهای فلزی، سل ژل خود احتراقی متداول‌ترین روش است که مزایای روش‌های سل ژل معمولی (تولید اکسیدهای مختلط خالص با کنترل خوب بر استوکیومتری و اندازه نانوذره‌ها) و روش احتراقی (تولید اکسید دارای نقص ساختاری) را با هم دارند [۱۳]. این روش یک روش شیمیایی محلول است و در آن هم از ذره‌های شیمیایی محلول (سل) و هم ذره‌های کلوئیدی (سل نانوذرات) برای تشکیل شبکه استفاده می‌شود [۱۴]. ابتدا پیش‌ماده‌های فلزی در آب حل شده و با یک عامل کمپلکس کننده به صورت کمپلکس‌های محلول در آب در می‌آیند. عامل کمپلکس کننده یک کمپلکس کننده آلی است که به عنوان منبع سوخت برای فرایند احتراق بین اکسید کننده (نمک نیترات فلز) و عامل کاهش دهنده (سیتریک اسید، گلیسین، اوره، اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (EDTA)) نیز به کار گرفته می‌شود [۱۵ و ۱۶]. در اثر گرما با از دست دادن آب



شکل ۱ سامانه کاهش کاتالیستی انتخابی نیتروژن اکسید با کاهنده CO

نتیجه‌ها و بحث

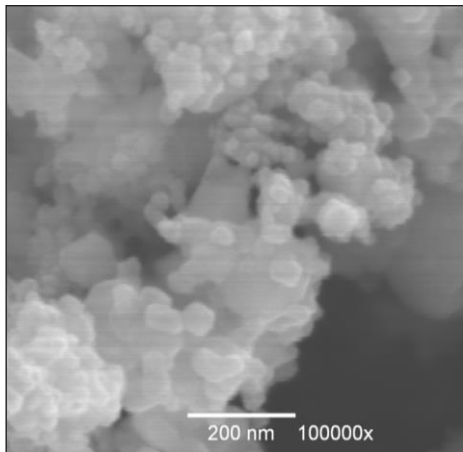
الگوی XRD مربوط به کاتالیست تهیه‌شده در شکل ۲ آورده شده است. بررسی نتایج با پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار اسپینلی را تأیید کرد. بر پایه کارت استاندارد مربوط به اسپینل CuMn_2O_4 (JCPDS: 74-2422)، پیک‌های مشخصه اسپینل CuMn_2O_4 در 2θ (درجه) 35.25° و 38.5° ، 48.63° ، 61.4° ، 67.91° که این پیک‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست تهیه‌شده نیز مشاهده می‌شود و ساختار اسپینلی آن تأیید شد. همچنین، با مقایسه کارت استاندارد مربوط به مس اکسید (JCPDS: 89-5898)، معلوم شد که ناخالصی CuO نیز به مقدار جزئی در نمونه وجود دارد [۳]. ساختار بلوری CuMn_2O_4 به صورت چهاروجهی است. همچنین، اندازه متوسط بلورها از تیزترین و شدیدترین پیک در الگوهای مربوط به ساختارها، ($2\theta \approx 36^\circ$)، و با استفاده از رابطه شرر پیش‌بینی شد. اندازه متوسط بلورهای CuMn_2O_4 برابر با ۱۳ نانومتر تعیین شد.

شکل ۲ الگوی XRD مربوط به کاتالیست اسپینلی مس-منگنیت (پیک‌های اصلی ساختار اسپینل با \diamond و پیک‌ها مربوط به CuO با \star ستاره مشخص شده‌اند.)

1. Chromatography

شد تا نمونه به‌طور کامل خشک شد و در لحظه کوتاهی سوخته و به‌صورت خاکستر درآمد. خاکستر تحت دمای 600°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. ساختار نانوبلور تهیه‌شده در دمای اتاق با استفاده از پراش پرتو ایکس مدل SIEMENS D5000 بررسی و الگوی پرتو ایکس در فاصله 2θ از ۱۵ تا 65° به‌دست آمد. اندازه بلورها با معادله شرر تعیین شد. اندازه ذره‌ها و ریخت‌شناسی کاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EQ-C1-1 تعیین شد. پروفایل کاهش کاتالیست با برنامه دمایی (TPR) با دستگاه مدل Micrometritics 2910 بررسی شد. سطح ویژه کاتالیست با هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن با روش BET با دستگاه ASAP2010 بررسی شد. ترکیب شیمیایی سطح کاتالیست و حالت اکسایش کاتیون‌ها در سطح کاتالیست با طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) با دستگاه Microlab 310-F تعیین شد. آزمون واکنشگرها و فراورده‌ها در فرایند کاهش کاتالیستی با کروماتوگرافی گازی با دستگاه Shimadzu 2010 مجهز به آشکارسازهای FID و TCD انجام شد.

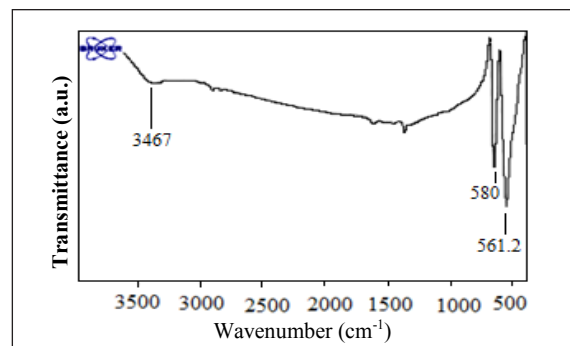
برای اندازه‌گیری مقدار فعالیت کاتالیست‌های تهیه‌شده در فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی NO با کاهنده CO، از سامانه آزمایشگاهی که طرح‌واره آن در شکل ۱ نشان داده شده است، به‌کارگرفته شد. این سامانه شامل یک کوره الکتریکی مجهز به سامانه کنترل دما، واکنشگاه لوله‌ای به طول ۷۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۰٫۹ سانتی‌متر، کپسول گازهای آلاینده نیتروژن اکسید (۱٪ NO در آرگون)، کاهنده CO (۱٪ CO در آرگون (خلوص ۹۹٫۹۹۹۹٪))، مسیرهای انتقال گازهای خوراک به واکنشگاه و فراورده‌ها به تجزیه‌گرهای سوانگاری گازی، چهار عدد شیر سوزنی برای کنترل دبی گازها و یک محفظه پیش‌مخلوط‌کن است. فعالیت کاتالیست در فشار اتمسفری و دماهای عملیاتی متفاوت اندازه‌گیری شد. ترکیب‌های گازی پیش و پس از واکنش با دستگاه سوانگاری ۱ گازی و با ستون الک مولکولی HP ($l = 30\text{ m}$, $i.d. = 0.53\text{ mm}$) و آشکارساز رسانایی گرمایی TCD تعیین شد. نمونه‌گیری پس از رسیدن سامانه به حالت پایدار انجام می‌شد.



شکل ۴ تصویر SEM مربوط به کاتالیست اسپینل تهیه شده

همچنین، سطح ویژه کاتالیست، به دست آمده با روش BET، برابر با $29.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است که سطح ویژه به طور نسبی بالاتری در مقایسه با سایر اسپینل‌ها است [۳ و ۱۸]. هرچند در مقایسه با بسیاری از کاتالیست‌ها سطح ویژه کم است. برای بررسی کاهش‌پذیری کاتالیست‌ها از آزمون‌های H_2 -TPR استفاده شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل، نمودار کاهش‌پذیری کاتالیست با نمودار کاهش Mn_2O_3 به عنوان مرجع مقایسه شده است. در نمودار کاهش Mn_2O_3 ، دو پیک در گستره 250°C تا 400°C مشاهده می‌شود که پیک گستره 250°C تا 300°C مربوط به کاهش Mn_2O_3 به Mn_3O_4 یا به بیان دیگر، کاهش بخشی از $Mn(III)$ به $Mn(II)$ و تشکیل فاز اسپینلی Mn_3O_4 (شامل $Mn(II)$ و $Mn(III)$) است. پیک کاهش دوم در دمای نزدیک به گستره 380°C تا 400°C مربوط به تبدیل Mn_3O_4 به MnO یا به بیان دیگر، کاهش $Mn(III)$ موجود در فاز اسپینلی Mn_3O_4 به $Mn(II)$ است. در نمودار کاهش $CuMn_2O_4$ ، پیک در اطراف 229°C به کاهش Cu^{2+} به مس فلزی مربوط می‌شود. همچنین، کاهش‌پذیری $Mn(III)$ در فاز اسپینلی $CuMn_2O_4$ به صورت شانه در دماهای پایینتر (250°C تا 300°C) مشاهده می‌شود که با پیک کاهش $Cu(II)$ همپوشانی دارد. به بیان دیگر، منگنز موجود در موقعیت B کاتالیست اسپینلی نسبت به منگنز در Mn_2O_3 راحت‌تر و در دماهای پایین‌تری کاهش می‌یابد [۳].

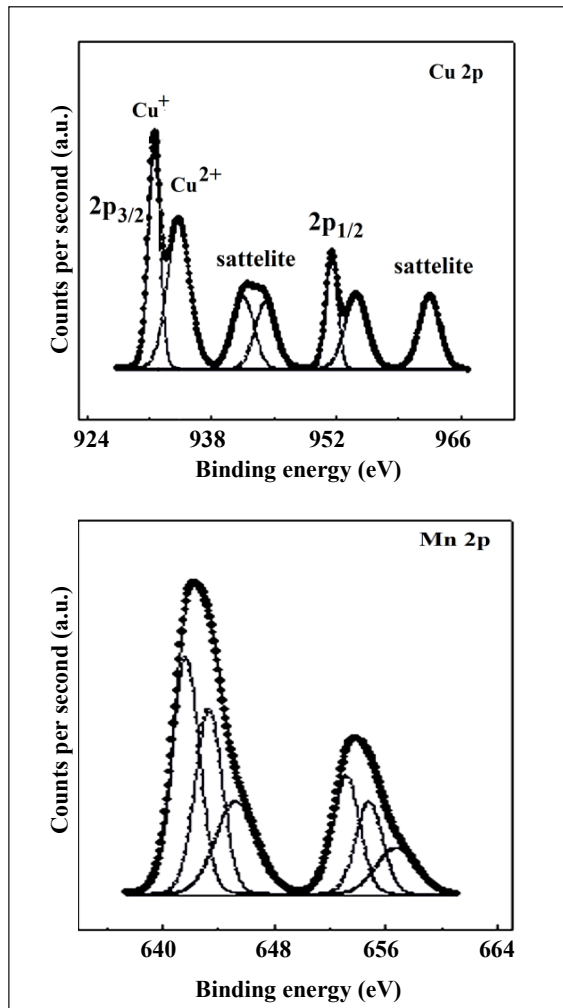
همچنین، برای تأیید ساختار اسپینلی کاتالیست از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بهره برده شد که طیف مربوط در شکل ۳ نشان داده شده است. مشخصه ساختارهای اسپینلی در طیف فروسرخ تبدیل فوریه، ظاهر شدن دو پیک در ناحیه $400-700 \text{ cm}^{-1}$ است [۲ و ۳]. نوار مشاهده شده در 580 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های مربوط به پیوند اکسیژن-مس ($Cu-O$) در موقعیت‌های چهاروجهی است در صورتی که نوار ناحیه 561.2 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوند اکسیژن-منگنز در موقعیت‌های هشت‌وجهی ساختار اسپینل هستند. نوار مشاهده شده در حوالی 3467 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های گروه هیدروکسیل رطوبت جذب شده بر قرص نمونه است. مقایسه محل نوارها با محل نوارهای گزارش شده در مراجع نشان می‌دهد که محل نوارها اندکی جابه‌جا شده‌اند که به نانومقیاس بودن ذره‌ها نسبت داده می‌شود [۲ و ۳].



شکل ۳ طیف فروسرخ تبدیل فوریه مربوط به کاتالیست اسپینلی

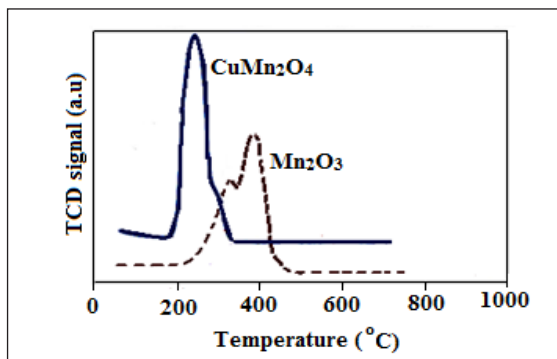
ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌های کاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد که تصویر مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر با بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر و مقیاس ۲۰۰ نانومتر به ثبت رسیده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، کاتالیست از نانوذره‌های کروی به هم چسبیده با اندازه ذره‌های کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است. تصویر SEM نانوذره بودن کاتالیست را تأیید می‌کند. ذره‌های بزرگ‌تری که در تصویر دیده می‌شوند، مجموعه‌ای از نانوذره‌های به هم چسبیده است که با بزرگنمایی بیشتر مشخص می‌شود که به صورت مجموعه‌ای از ذره‌های ریز هستند.

اینکه در ساختار اسپینل (AB_2O_4)، نسبت اتمی کاتیون‌ها به اکسیژن ۳ به ۴ یا همان ۰٫۷۵ است، نتیجه می‌شود که در سطح کاتالیست مقدار اکسیژن بیشتری بوده و باعث می‌شود که نسبت کاتیون‌ها به اکسیژن کمتر از نسبت استوکیومتری در ساختار اسپینل شود.



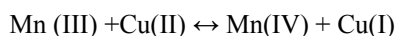
شکل ۶ طیف‌های XPS مربوط به Cu 2p و Mn 2p در نانواسپینل $CuMn_2O_4$

مهم‌ترین مزیت کاتالیست این پژوهش، ارزان قیمت بودن واکنشگر آن در مقایسه با سایر کاتالیست‌های مصرفی و غیر سمی بودن آن است. پس از شناسایی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوکاتالیست اسپینلی، فعالیت کاتالیستی آن در کاهش نیتروژن اکسید با کربن مونوکسید بررسی شد. نتایج مربوط در شکل ۷ آورده شده است. براساس نتایج، تبدیل NO و CO با افزایش دما



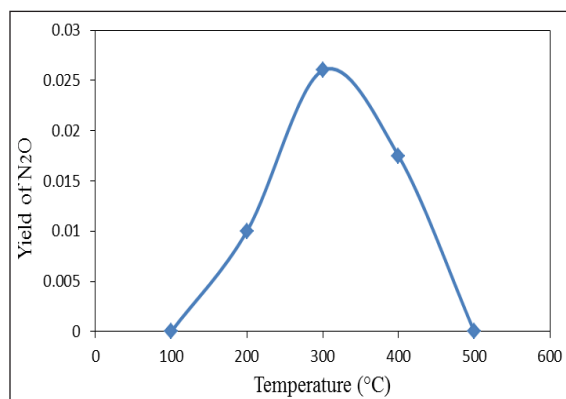
شکل ۵ نمودار کاهش اسپینل مس منگنیت و Mn_2O_3 نسبت به دما

نتایج بررسی ترکیب سطحی و حالت اکسایش یون‌ها در سطح کاتالیست با روش طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس انجام شد و طیف‌های XPS مربوط در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف XPS مربوط به Cu 2p، با مشاهده پیک ظاهر شده در ۹۳۴ الکترون ولت و نیز پیک ماهواره مربوط ظاهر شده در ۹۴۵-۹۴۰ الکترون ولت، وجود گونه Cu (II) در سطح کاتالیست ثابت می‌شود. نظر به اینکه از نظر انرژی بستگی مقادیر انرژی مربوط به Cu (II) در دو فاز $CuMn_2O_4$ و CuO متفاوت است، پیک ظاهر شده در این ناحیه پهن است. دو نوع پیک ماهواره‌ای نیز مربوط به Cu (II) در شکل مشاهده می‌شود که یک تا دو الکترون ولت باهم اختلاف دارند [۱۹]. ظاهر شدن پیک مشخصه در ۹۳۲ الکترون ولت، وجود گونه‌های Cu (I) را نیز در سطح کاتالیست اثبات می‌کند. در طیف XPS مربوط به Mn 2p، انرژی بستگی مربوط به $Mn 2P_{3/2}$ در اطراف ۶۴۲ الکترون ولت مربوط به Mn (III) و پیک در اطراف ۶۴۴ الکترون ولت مربوط به Mn (IV) است. پیک $Mn 2p_{1/2}$ در اطراف ۶۵۵ الکترون ولت ظاهر می‌شود. ظاهر شدن کاتیون‌های Mn (IV) و Mn (III) در سطح کاتالیست مربوط به حضور هم‌زمان Cu (I) و Cu (II) در سطح کاتالیست است. تعادل زیر بین کاتیون‌ها در سطح کاتالیست وجود دارد [۲۰]:



همچنین، نتایج XPS نشان داد که نسبت اتمی کاتیون‌های سطحی به اکسیژن در سطح کاتالیست برابر ۰٫۴ است. با توجه به

شکل ۹ منحنی تولید و مصرف N_2O را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. گونه N_2O یک فراورده میانی واکنش کاهش NO است. گونه N_2O مطابق واکنش گفته شده در معادله ۲ تولید می‌شود و بر پایه واکنش معادله ۳ مصرف می‌شود. بر پایه منحنی شکل ۹، تا دمای $300^\circ C$ ، مقدار تولید N_2O بیشتر از مصرف آن بوده، یعنی بیشتر بر اساس واکنش معادله ۲ پیش می‌رود و در $300^\circ C$ به بیشترین تولید خود می‌رسد. در دماهای بالاتر از $300^\circ C$ بیشتر از معادله ۳ پیش می‌رود یعنی مقدار مصرف آن از تولید بیشتر شده و در واکنش با کربن مونوکسید به نیتروژن و کربن دی‌اکسید تبدیل شده و از غلظت آن کاسته می‌شود.

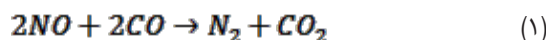


شکل ۹ نمودار بهره تولید N_2O در دماهای متفاوت

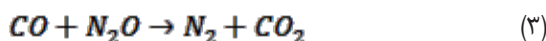
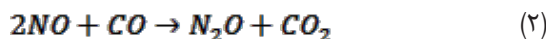
بر پایه نمودارهای شکل‌های ۷، ۸ و ۹، دو مسیر برای فرایند کاهش کاتالیستی NO با CO در حضور نانوکاتالیست $CuMn_2O_4$ پیشنهاد می‌شود:

مسیر اول بر پایه واکنش ۱ انجام می‌شود و مسیر دوم بر پایه واکنش‌های ۲ و ۳ بیان می‌شود که با نتایج پژوهش‌های پیشین ما بر کاتالیست‌های پروسکیتی مطابقت دارد [۱].

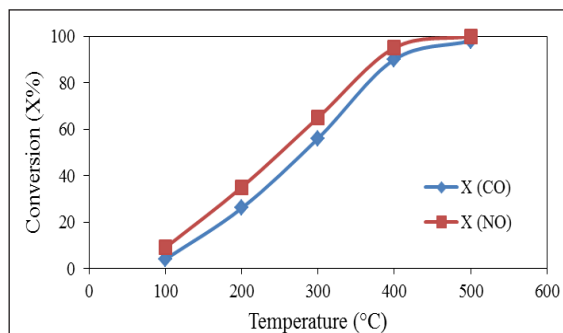
مسیر اول:



مسیر دوم:

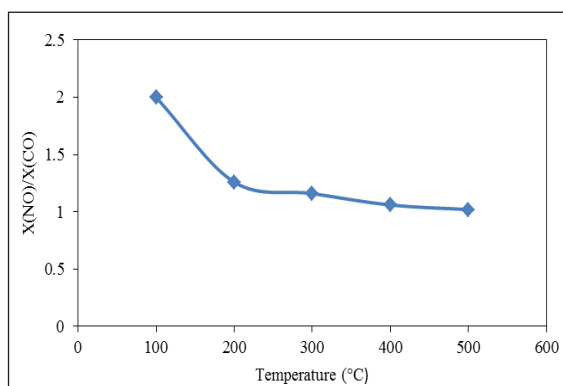


افزایش پیدا می‌کند، به گونه‌ای که مقدار تبدیل NO به وسیله کاتالیست در $400^\circ C$ به صد در صد می‌رسد. با در نظر گرفتن نتایج فیزیکوشیمیایی و فعالیت کاتالیست، سطح ویژه کاتالیست فاکتوری تعیین کننده در فعالیت زیاد کاتالیست است. فعالیت بالای کاتالیست با توجه به نتایج TPR و XPS به وجود گونه‌های کاهش پذیر اکسایش-کاهش و اکسیژن سطح مازاد در سطح کاتالیست نسبت داده می‌شود.



شکل ۷ عملکرد کاتالیست نانواسپینل $CuMn_2O_4$ در فرایند کاهش NO با CO

همان‌طور که در نمودار مشخص است درصد تبدیل NO نسبت به CO بیشتر است که این پدیده به دلیل ضرایب استوکیومتری متفاوت آن‌ها در مسیرهای متفاوت واکنش (معادله‌های ۱ و ۲) است. در شکل ۸ نمودار نسبت کسر تبدیل NO به کسر تبدیل CO یعنی (X_{NO}/X_{CO}) نسبت به دما بررسی شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نسبت X_{NO}/X_{CO} در دماهای پایین نزدیک عدد ۲ بوده و در دماهای بالاتر به عدد یک می‌رسد.



شکل ۸ نمودار نسبت کسر تبدیل NO به کسر تبدیل CO در دماهای متفاوت

در دماهای پایین نسبت به Mn_2O_3 توده‌ای تأیید کرد. همچنین، نتایج XPS نشان داد که در سطح کاتالیست منگنز دو حالت اکسایش $Mn(III)$ و $Mn(IV)$ و مس به دو حالت $Cu(I)$ و $Cu(II)$ وجود دارند و مقدار اکسیژن سطحی از نسبت استوکیومتری در اسپینل بیشتر است. نتایج تجزیه‌های فیزیکوشیمیایی نشان داد که فعالیت کاتالیستی مطلوب نانوکاتالیست، با وجود سطح ویژه پایین آن مربوط به حضور اکسیژن مازاد سطحی و کاهش پذیری بالای کاتالیستی در دماهای عملیاتی است. بررسی‌های کاتالیستی فرایند کاهش NO نشان داد که مسیر واکنش در دماهای بالا و پایین متفاوت از هم بوده و در دماهای پایین واکنش از راه تشکیل حدواسط N_2O و در دماهای بالاتر از $300^\circ C$ واکنش از مسیر یک (نسبت استوکیومتری ۱:۱) انجام می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد که نانواکسیدهای اسپینلی می‌توانند به‌عنوان کاتالیست‌های مناسب برای کاهش نیتروژن اکسید مطرح باشند.

سپاسگزاری

نویسندگان از ستاد توسعه فناوری نانو به‌دلیل حمایت‌های تشویقی تقدیر و تشکر می‌کنند.

با در نظر گرفتن نمودار شکل‌های ۸ و ۹ و همچنین، مسیرهای واکنش کاهش NO می‌توان نتیجه گرفت که در دماهای پایین‌تر از $300^\circ C$ ، واکنش از مسیر دوم (بر پایه واکنش ۲) پیش می‌رود زیرا نسبت مقدار تبدیل NO نسبت به CO در دمای $100^\circ C$ برابر ۲ است که با واکنش ۲ یعنی مسیر دوم مطابقت دارد. با افزایش دما این نسبت کاهش یافته و در $300^\circ C$ این نسبت اندکی بیش از یک است. در دماهای بالاتر از $300^\circ C$ ، نسبت کسر تبدیل NO به کسر تبدیل CO به‌طور تقریب برابر یک است. بنابراین، می‌توان در دماهای بالا، مسیر اول را بیشتر برای انجام واکنش و کاهش NO را بیشتر بر پایه معادله (۱) پیشنهاد داد.

نتیجه‌گیری

نانوکاتالیست اسپینلی $CuMn_2O_4$ با موفقیت با روش سل ژل اختراقی تهیه و فعالیت کاتالیستی آن در کاهش NO با CO بررسی شد. نتایج SEM نانوذره بودن کاتالیست را نشان داد. نتایج XRD نشان داد که کاتالیست متشکل از فاز اسپینلی $CuMn_2O_4$ همراه با ناخالصی جزئی CuO است. نتایج مربوط به TPR کاهش‌پذیری آسان Mn_2O_3 در ساختار اسپینلی نانوکاتالیست را

مراجع

- [1] Izadkhah, B.; Niaei, A.; Salari, D.; Hosseini-poor, Sh.; Hosseini, S.A.; Tarjomannejad, A.; Korean Journal of Chemical Engineering 33, 1192-1199, 2016.
- [2] Hosseini, S.A.; Alvarez-Galvan, M.; Fierro, J.; Niaei, A.; Salari, D.; Ceramics International 39, 9253-9261, 2013.
- [3] Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D.; Nabavi, S.R.; Ceramics International 38, 1655-1661, 2012.
- [4] Giraudon, J. M.; Elhachimi, A.; Leclercq, G.; Applied Catalysis B: Environmental 84, 251-261, 2008.
- [5] Giraudon, J. M.; Elhachimi, A.; Wyrwalski, F.; Siffert, S.; Aboukais, A.; Lamonier, J.F.; Leclercq, G.; Applied Catalysis B: Environmental 75, 157-166, 2007.
- [6] Singh, U.G.; Li, J.; Bennett, J.W.; Rappe, A.M.; Seshadri, R.; Scott, S.L.; Journal of Catalysis 249, 349-358, 2007.
- [7] Pereñíguez, R.; Hueso, J.; Gaillard, F.; Hologado, J.; Caballero, A.; Catalysis Letters 142, 408-416, 2012.
- [8] Stathopoulos, V.N.; Belessi, V.C.; Bakas, T.V.; Neophytides, S.G.; Costa, C.N.; Pomonis, P.J.; Efstathiou, A.M.; Applied Catalysis B: Environmental 93, 1-11, 2009.
- [9] Pena, M.; Fierro, J.; Chemical Reviews 101,

- 1981-2018, 2001.
- [10] Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D.; Journal of Environmental Science and Health 47, 1728-1732, 2012.
- [11] Tanaka, H.; Misono, M.; Current Opinion in Solid State and Materials Science 5, 381-387, 2001.
- [12] Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D.; Nabavi, S.R.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45, 85-91, 2014.
- [13] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Chemical Reviews 101, 1981-2018, 2001.
- [14] Xu, C.; Sun, W.; Cao, L.; Li, T.; Cai, X.; Yang, J.; Chemical Engineering Journal 308, 980-987, 2017.
- [15] Zhao, W.; Zhang, S.; Ding, J.; Deng, Z.; Guo, L.; Zhong, Q.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 424, 153-161, 2016.
- [16] Tien-Thao, N.; Alamdari, H.; Kaliaguine, S.; Journal of Solid State Chemistry 181, 2006-2019, 2008.
- [17] Petrović, S.; Rakić, V.; Jovanović, D.; Baričević, A.; Applied Catalysis B: Environmental 66, 249-257, 2006.
- [18] Zeynizadeh, B.; Mohammadzadeh, I.; Shokri, Z.; Hosseini, S.A.; Journal of Colloid and Interface Science 500, 285-293, 2017.
- [19] Waskowska, A.; Gerward, L.; Staun Olsen, J.; Steenstrup S.; Talik, E.; Journal of Physics: Condensed Matter 13, 2549-2562, 2001.
- [20] Hosseini, S.A.; Niaei, A.; Salari, D.; Alvarez-Galvan, M.C.; Fierro, J.L.G.; Ceramics International 40, 6157-616, 2014.

Investigation of catalytic performance of nano-spinel CuMn_2O_4 for catalytic reduction of NO by CO

Seyed Ali Hosseini^{1,*}, Sepideh Naghel Danaei²

1. Associate Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran
2. MSc student of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Received: July 2017, Revised: January 2018, Accepted: February 2018

Abstract: In this paper, CuMn_2O_4 nanospinel was synthesized by sol-gel auto combustion method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infra red (FTIR), BET specific surface area, scanning electron microscopy (SEM), Temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic performance of the nanospinel was evaluated in reduction of NO by CO and above 400 °C the total of NO was converted. The correlation between physical-chemical properties and activity was investigated. The mechanism of the reduction was determined at lower and higher temperatures. The $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ was around 2 at lower temperature, whereas it is around 1 at low temperatures. The results indicated that nano spinels could be promising and cheap catalysts for the process.

Keywords: Nano catalyst, spinel, sol-gel, XPS, CuMn_2O_4