ISSN: 2476-6909; Modares. Mech. Eng. *2026;26(05):345-381.*

Modares Mechanical Engineering

DOI: 10.48311/mme.2026.118432.82916
journal homepage: mme.modares.ac.ir

A Comprehensive Review of Catalytic Supports in Methane Combustion

Reza Keshavarzi[1], Mohammdmehdi Namazi[2*], Sayyed Mostafa Hosseinalipour[1]

[1] School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran
[2] Department of Mechanical Engineering, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article Type
Review article

Article History
Received: December 21, 2025
Revised: January 04, 2026
Accepted: February 11, 2026
ePublished: March 04, 2026

ABSTRACT

With the growing demand for low-carbon alternative fuels, natural gas (primarily methane) has emerged as a clean and reliable option. Catalytic combustion of methane, due to its occurrence at lower temperatures and significant reduction in pollutants such as NO_x and CO, serves as an efficient alternative to conventional thermal combustion. This article provides a targeted review of heterogeneous catalytic supports used in this process. Initially, common supports, including carbon-based and ceramic-based materials, were systematically examined. The primary focus was on gamma-alumina as the most widely used industrial support, which, despite its high specific surface area and suitable stability, undergoes sintering, loss of surface area, and phase transition from γ to α at elevated temperatures, severely impairing catalyst performance. Deactivation factors and their mechanisms were analyzed, with impurity doping identified as the most effective strategy for enhancing thermal stability, preserving porosity, and delaying phase transition. Numerous studies demonstrate that targeted impurity doping not only increases the thermal stability of gamma-alumina beyond 1200 °C but also, by maintaining specific surface area and porous structure, enables the design of industrial catalysts with more stable performance and extended lifespan in the complete catalytic combustion of methane.

Keywords: Catalyst, Catalyst Support, Catalyst Deactivation, Alumina, Methane Combustion

How to cite this article
Keshavarzi R, Namazi M.M, Hosseinalipour S.M, A Comprehensive Review of Catalytic Supports in Methane Combustion. Modares Mechanical Engineering; *2026;26(05):345-381.*

*Corresponding author's email: Namazi@irost.ac.ir
*Corresponding ORCID ID: 0000-0002-6753-8804

شاپا: ۷۶۹۰-۲۴۷۶؛ مهندسی مکانیک مدرس. ۳۸۱-۳۴۵:(۰۵)۲۶؛۱۴۰۵

مهندسی مکانیک مدرس

DOI: 10.48311/mme.2026.118432.82916

صفحه اصلی مجله: mme.modares.ac.ir

مروری جامع بر پایه‌های کاتالیستی در احتراق متان

رضا کشاورزی[۱]، محمدمهدی نمازی[۲*]، سیدمصطفی حسینعلی‌پور[۱]

[۱] دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

[۲] پژوهشکده مهندسی مکانیک، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران

اطلاعات مقاله

نوع مقاله

مقاله مروری

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۱۴

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۲

ارائه آنلاین: ۱۴۰۴/۱۲/۱۳

چکیده

با افزایش تقاضا برای سوخت‌های جایگزین کم‌کربن، گاز طبیعی (عمدتاً متان) به‌عنوان گزینه‌ای پاک و قابل اتکا مطرح شده است. احتراق کاتالیستی متان، به‌دلیل انجام واکنش در دماهای پایین‌تر و کاهش چشمگیر آلاینده‌هایی نظیر NO_x و CO، جایگزین کارآمدی برای احتراق حرارتی معمولی به‌شمار می‌رود. این مقاله مروری هدفمند بر پایه‌های کاتالیستی ناهمگن مورد استفاده در این فرآیند ارائه می‌دهد. ابتدا پایه‌های رایج شامل مواد کربنی و سرامیکی به‌طور سیستماتیک بررسی شدند. تمرکز اصلی بر گاما آلومینا به‌عنوان پرکاربردترین پایه صنعتی قرار گرفت که علی‌رغم سطح ویژه بالا و پایداری مناسب، در دماهای بالا دچار تف‌جوشی، کاهش سطح ویژه و انتقال فاز γ به α می‌شود و عملکرد کاتالیست را به‌شدت کاهش می‌دهد. عوامل غیرفعال‌سازی کاتالیست‌ها و مکانیزم‌های آن‌ها تحلیل شد و دوپینگ ناخالصی به‌عنوان مؤثرترین راهکار برای افزایش پایداری حرارتی، حفظ تخلخل و به تأخیر انداختن انتقال فاز معرفی گردید. مطالعات متعدد نشان می‌دهند که دوپینگ هدفمند ناخالصی‌ها نه‌تنها پایداری حرارتی گاما آلومینا را تا بیش از ۱۲۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌دهد، بلکه با حفظ سطح ویژه و ساختار متخلخل، امکان طراحی کاتالیست‌های صنعتی با عملکرد پایدارتر و طول عمر طولانی‌تر در فرآیند احتراق کامل متان را فراهم می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: کاتالیست، پایه کاتالیستی، غیرفعال شدن کاتالیست، آلومینا، احتراق متان

نحوه ارجاع به این مقاله

کشاورزی رضا، نمازی محمدمهدی، حسینعلی‌پور سیدمصطفی، مروری جامع بر پایه‌های کاتالیستی در احتراق متان، مهندسی مکانیک مدرس. ۱۴۰۵؛۲۶(۰۵):۳۴۵-۳۸۱

*پست الکترونیکی نویسنده عهده‌دار مکاتبات: Namazi@irost.ac.ir

*شناسه ارکید نویسنده عهده‌دار مکاتبات: 0000-0002-6753-8804

۱- مقدمه

با افزایش تقاضا برای سوخت‌های جایگزین که ردپای کربن کمتر نسبت به سوخت‌های فسیلی مرسوم دارند، توجه‌ها بیش از پیش به گاز طبیعی به‌عنوان گزینه‌ای مناسب و قابل اتکا جلب شده است. گاز طبیعی به دلیل ویژگی‌های نظیر احتراق پاک‌تر و تولید بسیار ناچیز ذرات آلاینده، می‌تواند در میان‌مدت به‌عنوان پاک‌ترین سوخت جایگزین برای کاهش آلودگی‌های ناشی از حمل‌ونقل مطرح باشد. نسبت بالای هیدروژن به کربن در این سوخت، موجب می‌شود که در مقایسه با دیگر سوخت‌های فسیلی، گازهای گلخانه‌ای کمتری منتشر کند و از این رو گزینه‌ای مطلوب برای کاهش اثرات زیست‌محیطی تبدیل به‌شمار می‌رود [۱].

متان، دومین گاز گلخانه‌ای مهم پس از دی‌اکسید کربن، از منابع مختلفی مانند صنعت نفت و گاز، بخش کشاورزی و معادن زغال‌سنگ وارد جو می‌شود. این گاز دارای پتانسیل گرمایش جهانی ۲۳ برابر دی‌اکسید کربن (به صورت جرمی) است؛ بنابراین، احتراق کامل متان می‌تواند به‌طور مؤثری از انتشار معادل قابل‌توجهی از دی‌اکسید کربن جلوگیری کند [۲].

احتراق کاتالیستی که به‌عنوان واکنش اکسیداسیون کامل متان در سطح کاتالیست تعریف می‌شود، فناوری نویدبخشی برای تبدیل گاز طبیعی (عمدتاً شامل متان) به دی‌اکسیدکربن در دماهای نسبتاً پایین به‌شمار می‌رود. این روش به‌عنوان جایگزینی کارآمد و جذاب برای احتراق حرارتی معمولی مطرح است، زیرا ضمن تولید انرژی، منجر به کاهش چشمگیر انتشار گازهای مضر و اثرات گلخانه‌ای می‌شود [۳].

در مقابل، احتراق معمولی گاز طبیعی که به‌صورت یک واکنش گرمایی با شعله در دمای بالاتر از ۱۴۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود، آلاینده‌های مانند اکسیدهای نیتروژن (NO_x)، مونوکسید کربن (CO) و هیدروکربن‌های نسوخته را تولید می‌کند. اثر زیان‌بار NOx بر سلامت انسان، به‌ویژه در بروز بیماری‌های تنفسی، به‌طور خوبی شناخته شده است. ازاین‌رو، اکسیداسیون کامل گاز طبیعی در حضور کاتالیست‌ها به‌عنوان روشی پیشرفته و امیدوارکننده برای استفاده پاک‌تر و کارآمدتر از منابع انرژی فسیلی موردتوجه قرار گرفته است. این فناوری علاوه بر کاهش آلاینده‌ها، امکان انجام واکنش در دماهای عملیاتی پایین‌تر را فراهم می‌کند[٤].

کاتالیست‌ها به سه‌دسته همگن، ناهمگن و آنزیمي (Enzymatic) تقسیم می‌شوند [۵]. آنزیم‌ها، به‌عنوان کاتالیست‌های آلی عمدتاً پروتئینی، واکنش‌های زیستی را با بازده و گزینش‌پذیری بالا تسریع می‌کنند؛ واکنش‌هایی که در شرایط زیست‌محیطی کنترل‌شده و مناسب برای فعالیت آنزیم‌ها رخ می‌دهند [٦]. در کاتالیست‌های همگن، کاتالیست، واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در یک فاز (معمولا مایع) قرار دارند. در مقابل، کاتالیست‌های ناهمگن در فازهای مختلف عمل می‌کنند؛ به‌طوری‌که کاتالیست معمولاً جامد بوده و واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات در فاز گاز یا مایع قرار دارند [۷]. این دسته از کاتالیست‌ها در مقایسه با نوع همگن، از پایداری بیشتر، سمیت و هزینه کمتر برخوردارند و از نظر جداسازی، بازیابی و استفاده مجدد نیز کارآمدتر محسوب می‌شوند [۸].

کاتاليست‌هاي ناهمگن به دو گروه اصلی بدون پايه (لايه‌نشاني‌نشده (Unsupported)) و با پايه (لايه‌نشاني‌شده (Supported)) تقسيم مي‌شوند. بيشتر كاتاليست‌هاي ناهمگن در دسته "لايه‌نشاني‌شده" قرار مي‌گيرند. وظيفه اصلي پايه (حامل) حفظ پراكندگي گونه‌هاي فعال است، هرچند در برخي شرايط مي‌تواند خود در واكنش نيز شركت كند. در اغلب واكنش‌هاي صنعتي، مقدار ماده واكنش‌دهنده‌اي كه در يک زمان مشخص به محصول تبديل مي‌شود، ارتباط مستقيمي با تعداد سايت‌هاي كاتاليستي در دسترس دارد. با پراكندن اجزاي كاتاليستي روي يک ماده متخلخل، تعداد اين سايت‌هاي فعال به حداكثر مي‌رسد. در كاتاليست‌هاي لايه‌نشاني‌شده، معمولا مواد فعال به‌صورت سايت‌هايي با ابعاد نانو روي سطح پايه توزيع مي‌شوند تا دسترسي واكنش‌دهنده‌ها و محصولات به آن‌ها بهبود يابد. رايج‌ترين پايه مورد استفاده، γ-Al_2O_3 است. با اين حال، پايه‌هايي با مساحت سطح داخلي بالا (High internal surface area) مانند كربن‌هاي طبيعي و مصنوعي، تيتانيا، زيركونيا، سيليكا و آلومينوسيليكات‌ها (مانند زئوليت‌ها) نيز بسته به كاربرد به كار مي‌روند. اگرچه معمولاً تصور مي‌شود كه پايه‌ها تنها بستري براي پراكندگي فاز فعال هستند، اما در بسياري از موارد نقش كليدي در بهبود عملكرد كاتاليستي و افزايش بازده واكنش‌ها ايفا مي‌كنند. يكي از مهم‌ترين اثرات، اسيديته سطحي است كه مي‌تواند موجب ايزومريزاسيون (Isomerization) و شكست (Cracking) مولكول‌هاي بزرگ مي‌شود [۹].

تلقیح (Impregnation) یکی از متداول‌ترین و کارآمدترین روش‌های آماده‌سازی کاتالیست‌هاست، زیرا اجرای ساده و اتلاف اندک مواد اولیه دارد [۱۰]. در ميان روش‌هاي مختلف توليد كاتاليست‌هاي فلزي لايه‌نشاني‌شده، تلقيح ساده‌ترين و رايج‌ترين روش براي تهيه كاتاليست‌هاي پلاتين به‌شمار مي‌رود [۱۱]. دو روش اصلي تلقيح عبارت‌اند از تلقيح مرطوب (Wet impregnation, WI) كه در آن حجم محلول پيش‌ساز بيش از حجم منافذ پايه است و اشباع حجم منافذ (Pore volume impregnation, PVI) كه در آن مقدار محلول پيش‌ساز دقيقا برابر با حجم منافذ پايه است. روش دوم همچنين به عنوان تلقيح خشک (IWI يا Dry or incipient wetness impregnation, DI) شناخته مي‌شود [۱۱,۱۰].

در مرحله نخست لايه‌نشاني، محلول پيش‌ساز فلزي با پايه متخلخل تماس پيدا مي‌كند. پيش‌سازهاي معمول شامل نمک‌هاي معدني فلزات مانند سولفات‌ها ، كربنات‌ها، كلريدها، نيترات‌ها يا استات‌ها و تركيبات آلي فلزي مانند استيل‌استونات‌ها هستند. آب، به دليل حلاليت بالاي بيشتر پيش‌سازهاي معدني، متداول‌ترين حلال

محسوب می‌شود، در حالی‌که حلال‌های آلی بیشتر برای ترکیبات فلزی آلی به کار می‌روند. براي جلوگيري از رسوب زودهنگام (Premature) پیش‌ساز فلزي در محلول اولیه (Bulk solution)، غلظت‌هایی کمتر از حد اشباع ضروری است [۱۰].

کاتالیست‌ها چه در حالت لایه‌نشاني‌شده و چه لایه‌نشاني‌نشده، از دو بخش اصلی تشکیل می‌شوند: گونه‌هاي فعال (Active phase) و ارتقادهنده‌ها (Promoters) (علاوه بر پایه). گونه فعال به بخشی از کاتالیست گفته می‌شود که توانایی جذب واکنش‌دهنده‌های فاز سیال و واکنش سطحی را دارد [۹]. فاز فعال کاتالیستي می‌تواند به‌صورت اتم، مولکول یا ذرات وجود داشته باشد [۵].

در گونه فعال، محل دقیق اتمي که در آن جذب و واکنش انجام می‌گیرد، سایت فعال (Active site) نامیده مي‌شود. ارتقادهنده‌ها بسته به نقش خود در کاتالیست، به دو گروه تقسیم می شوند: ارتقادهنده شیمیایي (Chemical promoter) که با اثرگذاری بر توالی واکنش‌های سطحی موجب افزایش فعالیت گونه فعال می‌شود و ارتقادهنده بافتي (Textural promoter) که با پایدارسازی ساختار کاتالیست، به حفظ فعالیت آن در طول زمان کمک می‌کند [۹].

ویژگی اصلی یک کاتالیست ناهمگن، مجموعه‌ای از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن است که عملکرد کاتالیست را در یک واکنش مشخص تعیین می‌کند. انجام مطالعات تجربی نه تنها برای تهیه و بهینه‌سازی کاتالیست ضروری است، بلکه برای درک مکانیزم‌های غیرفعال‌سازی و طراحی کاتالیست‌های پایدارتر و مقاوم در برابر افت فعالیت نیز اهمیت دارد. در این میان، خواص فیزیکي نظیر اندازه منافذ، مساحت سطح، مورفولوژي، هندسه و استحکام پایه باید متناسب با کاربرد نهایي کاتالیست تعریف و کنترل شود. گام‌هاي اساسي دخیل در یک فرایند کاتالیستي ناهمگن به‌صورت زیر قابل بیان است [۹]:

۱. انتقال جرم توده‌اي (Bulk mass transport) واکنش‌دهنده‌ها فاز سیال به سطح بیروني کاتالیست؛ فرایندی که به شدت به مساحت سطح هندسي کاتالیست، شکل ذرات و میزان آشفتگي جریان وابسته است.

۲. انتشار واکنش‌دهنده‌ها به سایت‌های فعال از طریق ساختار متخلخل (Pore structure) کاتالیست؛ این مرحله تابع اندازه منافذ و قطر ذرات است. کاتالیست مطلوب باید منافذی با اندازه کافي بزرگ و مسیری کوتاه برای انتشار داشته باشد تا دسترسی واکنش‌دهنده‌ها به سایت‌های فعال و خروج محصولات تسهیل شود.

۳. جذب شیمیایي واکنش‌دهنده‌ها بر روي سایت‌هاي فعال؛ این مرحله به ماهیت سایت فعال و ویژگی‌های شیمیایی گونه‌های جذب‌شونده بستگی دارد.

٤. تبدیل گونه جذب‌شده به محصولات؛ فرایندی وابسته به تعداد و ماهیت گونه‌های فعال‌شده که از طریق برهم‌کنش مولکول جذب‌شده با سایت فعال ایجاد می‌شوند.

۵. دفع محصولات از سایت‌هاي فعال؛ این مرحله به تعداد گونه‌هاي سطحی و قدرت پیوند (Strength of bond) آن‌ها با سطح فعال بستگي دارد.

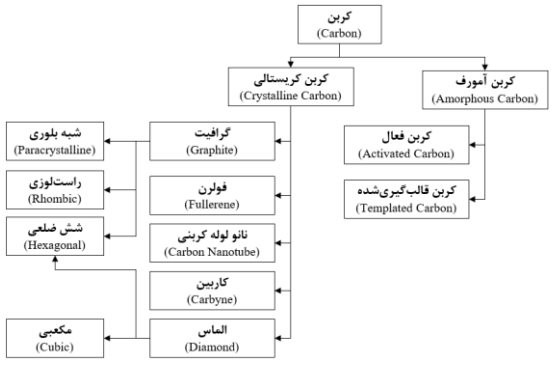
٦. انتشار محصولات از سایت‌های فعال. این مرحله عمدتا وابسته به اندازه و شکل مولکول، اندازه منافذ و طول مسیر انتشار درون ذره قرار دارد.

۷. انتشار توده‌اي محصولات از سطح بیروني ذرات به توده سیال؛ این فرایند تحت تأثیر اندازه و شکل ذرات و شرایط جریان است.

در این مقاله، ابتدا به مروری بر پایه‌های کاتالیستی مرسوم شامل انواع مبتنی بر کربن و پایه‌های سرامیکی نظیر سیلیکا، تیتانیا، زئولیت و آلومینا پرداخته شده است. سپس عوامل غیرفعال‌شدن کاتالیست‌ها و راهکارهای مقابله با این پدیده‌ها مطرح شده و در ادامه، چالش افزایش نقص در فرایند احتراق کاتالیستی متان، با توجه به سازوکارهای شناخته‌شده غیرفعال‌سازی مورد بحث قرار گرفته شده است. در نهایت، دوپینگ ناخالصی‌ها به عنوان راهکاری موثر برای غلبه بر این مشکلات معرفی شده و به‌طور ویژه، دوپینگ ناخالصی در آلومینا که به‌عنوان مهم‌ترین پایه کاتالیستی در احتراق متان شناخته می‌شود، به‌طور خاص مورد توجه قرار گرفته است.

۲- پایه‌های کاتالیستی مرسوم

کربن از دیرباز به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، از جمله ساختار متخلخل متنوع، مقاومت در برابر محیط‌هاي اسیدي و بازي، هزینه پایین، دسترسي آسان، قابلیت بازیافت، چگالي کم و امکان سنتز و اصلاح پس از تولید با استفاده روش‌هاي متنوع، به‌عنوان یک پایه کاتالیستي مناسب مورد توجه بوده است [۱۲]. ویژگی‌های تطبیق‌پذیر کربن باعث ایجاد تنوع گسترده‌اي از اشکال ساختاري آن شده است که به پلي‌مورف‌ها معروف هستند. این اشکال همگی از کربن تشکیل شده‌اند، اما ساختارهاي فیزیکي متفاوتي دارند. بر اساس ساختار فیزیکی، کربن‌ها به دو دسته آمورف و کریستالي تقسیم می‌شوند (شکل (۱)) [۱۳].



شکل ۱) انواع کربن بر اساس ساختار فیزیکي [۱۳].

Figure 1) Types of carbon based on physical structure [13].

کاتالیست‌های فلزی با پایه کربن متخلخل به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند سطح ویژه بالا، حجم منافذ زیاد، پایداری مکانیکی مناسب و رسانایی الکتریکی، نقش مهمی در صنایع

شیمیایی و فناوری‌های نوین انرژی ایفا می‌کنند [۱۴,۱۵]. با این حال، ساختار نامنظم کربن متخلخل با طیف گسترده‌ای از اندازه‌های منافذ (از ریز منافذ تا ماکرومنافذ) باعث نفوذ تصادفی پیش‌سازهای فلزی می‌شود و توزیع اندازه ذرات فلزی را غیریکنواخت می‌کند [۱۶].

منافذ کوچک‌تر از ۲ نانومتر معمولاً با محدودیت‌هایی در انتقال مولکول‌های بزرگ ایجاد می‌کنند و کاربرد عملی آن‌ها در واکنش‌های شامل مولکول‌های حجیم محدود است. در مقابل، منافذ بزرگ‌تر (ماکرو) انتقال جرم را آسان می‌کنند، اما می‌تواند دسترسی مولکول‌های واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال روی دیواره‌ها را کاهش دهند. به همین دلیل، کربن‌های مزومتخلخل مرتب‌شده (Ordered Mesoporous Carbons, OMCs) با اندازه منافذ در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر، به دلیل ترکیب ویژگی‌های مطلوب مزومتخلخل‌ها و قابلیت تنظیم ساختار، به‌عنوان پایه کاتالیست‌های ناهمگن مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند [۱۶].

مواد کربني تجاري مانند کربن فعال، نانولوله‌هاي کربني و نانوالیاف و فولرن‌ها، رایج‌ترین پایه‌هاي کاتالیستي هستند. براي بهبود فعالیت و پایداري کاتالیست، جزء فلزي فعال معمولاً با روش تلقیح یا رسوب‌گذاري پراکنده مي‌شود. کربن‌های متخلخل علاوه بر کاربرد به‌عنوان پایه کاتالیست، در فرایندهاي جداسازي به‌عنوان جاذب و در سیستم‌هاي الکتروشیمیایي به‌عنوان مواد الکترود نیز به دلیل خواص فیزیکي و شیمیایي منحصربه‌فرد خود استفاده می‌شوند[۱۳].

گازی‌سازی کاتالیستی (Catalytic gasification) زغال سنگ و کک به دلیل نقش آن در تولید سوخت‌های پاک‌تر و مواد شیمیایی با ارزش، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. کربن، به‌عنوان جزء اصلی این مواد، می‌تواند خود به عنوان پایه کاتالیستی نیز مورد استفاده قرار گیرد. شباهت میان این دو کاربرد، در ویژگی‌هایی چون سطح ویژه بالا، تخلخل مناسب و مقاومت حرارتی زیاد است که در هر دو حالت نقش تعیین‌کننده‌ای ایفا می‌کند. در فرایند گازی‌سازی، کربن به عنوان منبع انرژی عمل کرده و به گازهایی مانند هیدروژن و مونواکسیدکربن تبدیل می‌شود؛ در حالی که در نقش پایه کاتالیستی، بستری پایدار برای نگهداری و توزیع ذرات کاتالیست فراهم می‌کند و بدین‌ترتیب موجب بهبود عملکرد و افزایش طول عمر کاتالیست می‌گردد. این ویژگی‌ها، توسعه و کاربرد صنعتی کربن را در هر دو حوزه توجیه می‌کند [۱۷].

کربن‌هاي آمورف مانند کربن سیاه و کربن فعال (Active carbon, AC) از پایه‌هاي رایج در کاتالیست ناهمگن به شمار می‌روند. در کربن‌هاي فعال، ساختار متخلخل منجر به سطح داخلي بزرگ بسیار زیاد در واحد جرم مي‌شود. این نوع کربن‌ها به دلیل سطح ویژه بالا، توان بالقوه بیشتري را براي جای‌گیری و رسوب ذرات کاتالیست در مقایسه با سایر انواع کربن دارند.کربن گرافیتي مانند نانوالیاف کربني (Carbon nanofibers, CNF) و نانولوله‌هاي کربني (Carbon nanotube, CNT) از رسانایي الکتریکي بالایی برخوردارند که این ویژگي براي انتقال الکترون در یک پیل سوختي بسیار حیاتی است. افزون بر این، نانوالیاف و نانولوله‌هاي کربني مزایاي نسبت به پایه‌هاي متداول مزایای قابل‌توجهي دارند؛ از جمله سطحی عاري از ناخالصي (مانند ترکیبات گوگردی) و مقاومت زیاد در برابر خوردگي [۱۸].

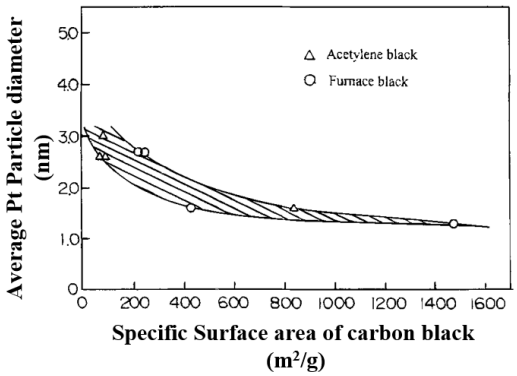
کربن سیاه به‌طور گسترده به‌عنوان پایه کاتالیستي در سلول‌هاي سوختي با دماي پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده معمولا از تجزیه حرارتی هیدروکربن‌هایی مانند گاز طبیعي یا فراورده‌های نفتي تولید مي‌شوند. به‌دلیل ماهیت مواد اولیه، میزان خاکستر در کربن سیاه بسیار پایین است (اغلب کمتر از ۱ درصد وزني). این ماده از طریق فرایندهاي کوره نفت و استیلن تولید مي‌شود که در این میان، فرایند سیاه کوره روش غالب است. در این روش، ماده اولیه در دمای حدود ۱۴۰۰ درجه سلسیوس و در شرایط محدودیت اکسیژن سوزانده می‌شود. به سبب هزینه پایین و دسترسی آسان، کربن سیاه حاصل از کوره نفت (مانند Vulcan XC-72) به طور گسترده به‌عنوان پایه کاتالیستي پلاتین در سلول‌هاي سوختي با دماي پایین استفاده شده است [۱۹].

گرافیت با سطح ویژه بالا (High specific area Graphite, HSAG) نیز از طریق فرایندهای خاص آسیاب و گرافیته‌کردن تهیه می‌شود. این گرافیت با مساحت سطحی در حدود ۱۰۰ تا ۳۰۰ مترمربع بر گرم، به‌عنوان پایه‌ای مناسب برای کاتالیست‌هاي فلزات گران‌بها مطرح است [۲۰]. کربن سیاه گرافیتي‌شده نیز از دیگر پایه‌های موردتوجه تولید کاتالیست‌ها به شمار می‌آید. این ماده با تبلور مجدد ذرات کروي کربن سیاه در دماي ۲۵۰۰-۳۰۰۰ درجه سلسیوس و با حفظ سطح ویژه بالا بدست مي‌آید [۱۹].

در یک کاتالیست متخلخل با پایه کربن، ذرات فلزي کاتالیست بر روي سطح یا در منافذ مزوپور کربن پراکنده مي‌شوند. مساحت بالای سطح مزوپور، به‌ویژه در منافذی با قطر بیش از ۲۰ نانومتر، موجب پراکندگي مطلوب ذرات پلاتین و در نتیجه افزایش سطح مؤثر و فعالیت کاتالیستي می‌گردد. ساختار متخلخل مزو، انتقال جرم را تسهیل کرده و جریان‌هاي محدودکننده بالا را ایجاد می‌کند [۱۹]. بررسی‌ها نشان داده‌اند که مواد کربني با سطح ویژه بالا و بلورینگي مناسب، نه تنها پراکندگي نانوذرات پلاتین را بهبود می‌بخشند، بلکه انتقال الکترون را نیز تسهیل کرده و در نهایت منجر به افزایش بازده عملکرد دستگاه می‌شوند [۲۱].

در مورد رسوب فلز بر روي پایه کربن با روش‌هاي تلقیح، به نظر مي‌رسد سطح ویژه پایه کربن تنها تأثیر کمي بر پراکندگي پلاتین دارد [۲۲]. یوچیدا (Uchida) و همکاران، اثر نوع پایه کربن در کاتالیست‌هاي پلاتین-روتنیوم (Pt-Ru) بر عملکرد آند پیل‌هاي سوختي متانول مستقیم (DMFC) بررسی کردند. نتایج نشان داد که در کاتالیست‌هاي Pt/C تهیه‌شده به روش کلوئیدي، اندازه ذرات

پلاتین با افزایش سطح ویژه کربن سیاه کاهش می‌یابد، همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است [۲۳].



شکل ۲) ارتباط بین سطح ویژه کربن سیاه و قطر ذرات پلاتین [۲۳].

Figure 2) Relationship between the specific surface area of carbon black and the platinum particle diameter [23].

کربن سیاه براي افزایش پراکندگي فلز و فعالیت کاتالیستي، نیازمند فرایند فعال‌سازی است. به‌طور کلی، دو روش اصلی براي فعال‌سازی مواد کربني وجود دارد [۱۹]:

- فعال‌سازي شیمیایي (Chemical activation)
- فعال‌سازي فیزیکي (Physical activation)

۲-۱-۱- فعال‌سازي شیمیایي (اصلاح اکسیداتیو)

سطح نسبتا غیرفعال کربن برای ایجاد برهم‌کنش موثر با ذرات کاتالیستي، مانند ذرات پلاتین باید تحت اصلاح شیمیایي مناسب قرار گیرد [۱۸]. گروه‌های عاملی موجود بر سطح کربن، به‌صورت اکسیدهای سطحی نظیر گروه‌های کربوکسیلیک، فنولی، لاکتونی و اتری، مسئول بروز رفتارهای اسیدی-بازی و اکسایش-کاهش (ردوکس) در سطح کربن هستند [۲۴]. عملیات اکسیداتیو سطح، منجر به تشکیل سایت‌هاي اسیدي سطحي و در عین حال کاهش سایت‌هاي بازي مي‌شود. این اصلاح شیمیایی معمولا از طریق به‌کارگیری اکسیدکننده‌هایی همچون اسید نیتریک (HNO_3)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، اکسیژن (O_2) یا ازن (O_3) انجام می‌گیرد. نتایج گزارش‌شده درباره تأثیر پیش‌اصلاح اکسیداتیو بر پراکندگی پلاتین، متناقض است. برخی پژوهش‌ها نشان داده‌اند که با افزایش تعداد گروه‌های اکسیژنی سطح، پراکندگی پلاتین بر روی پایه افزایش می‌یابد [۱۹].

۲-۱-۲- فعال‌سازي فیزیکی (اصلاح حرارتی)

فعال‌سازي فیزیکي شامل عملیات حرارتي کربن در شرایط کنترل‌شده است. این فرایند معمولا در دو حالت انجام می شود [۱۹]:

- در اتمسفر بي‌اثر (مانند نیتروژن یا آرگون) در دماي ۸۰۰-۱۱۰۰ درجه سلسیوس
- در حضور هوا یا بخار آب در دماي ۴۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس

هدف از این عملیات، حذف ناخالصی‌های سطحی و بهبود ساختار تخلخلی کربن است تا امکان توزیع یکنواخت‌تر ذرات فلزی و در نتیجه بهبود عملکرد کاتالیستی فراهم شود [۱۹].

۲-۲- پایه مبتني بر سرامیک

الیاف سرامیکي مرسوم معمولاً از ذرات اکسیدهای سرامیکی تولید مي‌شوند. با این حال، شکنندگي ذاتي مواد سرامیکي، کاربرد گسترده آن‌ها را با محدودیت‌هایی روبه‌رو کرده است. در این میان، الیاف سرامیکي انعطاف‌پذیر (Flexible ceramic fibers, FCFs) نسل جدیدی از مواد نسوز سبک‌وزن به‌شمار می‌آیند که داراي انعطاف‌پذیري مکانیکي عالي، مقاومت حرارتی زیاد و پایداري شیمیایي مطلوب هستند. به دلیل این ویژگی‌های ممتاز، الیاف سرامیکي انعطاف‌پذیر، به‌طور گسترده در حوزه‌هایی همچون عایق‌کاری حرارتي، فیلتراسیون هوا، تصفیه آب و جذب صدا مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۵].

الیاف سرامیکي را مي‌توان بر اساس ترکیب شیمیایي آن‌ها به چهار دسته اصلی تقسیم کرد: الیاف اکسیدي، الیاف کاربیدی، الیاف نیتریدی و سایر انواع الیاف سرامیکي [۲۵].

الیاف اکسیدی معمولاً داراي استحکام مکانیکي بالا، رسانایی حرارتي پایین، خواص عایق الکتریکي مناسب و پایداري شیمیایي زیاد هستند و می‌توانند در محیط‌های اکسیدی پایدار بمانند. از جمله سرامیک‌هاي اکسیدي که قابلیت تبدیل به الیاف سرامیکی را دارند می‌توان به سیلیس (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3)، زیرکونیا (ZrO_2)، تیتانیا (TiO_2)، اکسید روي (ZnO)، مولیت (Mullite)، اکسید سریم (CeO_2)، اکسید نیکل (NiO)، اکسید کبالت (Co_3O_4)، اکسید مس (CuO) و اکسید قلع (SnO_2) اشاره کرد [۲۵].

در میان الیاف کاربیدی، الیاف سیلیکون کاربید (SiC) رایج‌ترین نوع هستند. به واسطه پیوند کووالانسي قوي Si-C، این الیاف دارای مقاومت مکانیکي و پایداري شیمیایي بسیار بالایی بوده و در برابر اکسیداسیون تا دماي بیش از ۱۵۰۰ درجه سلسیوس مقاوم‌اند. از دیگر الیاف کاربیدی می‌توان به الیاف کاربید زیرکونیوم (ZrC)، الیاف SiC دوپ شده با Zr، الیاف SiOC، الیاف SiCN و الیاف SiC دوپ شده با Al اشاره کرد [۲۵].

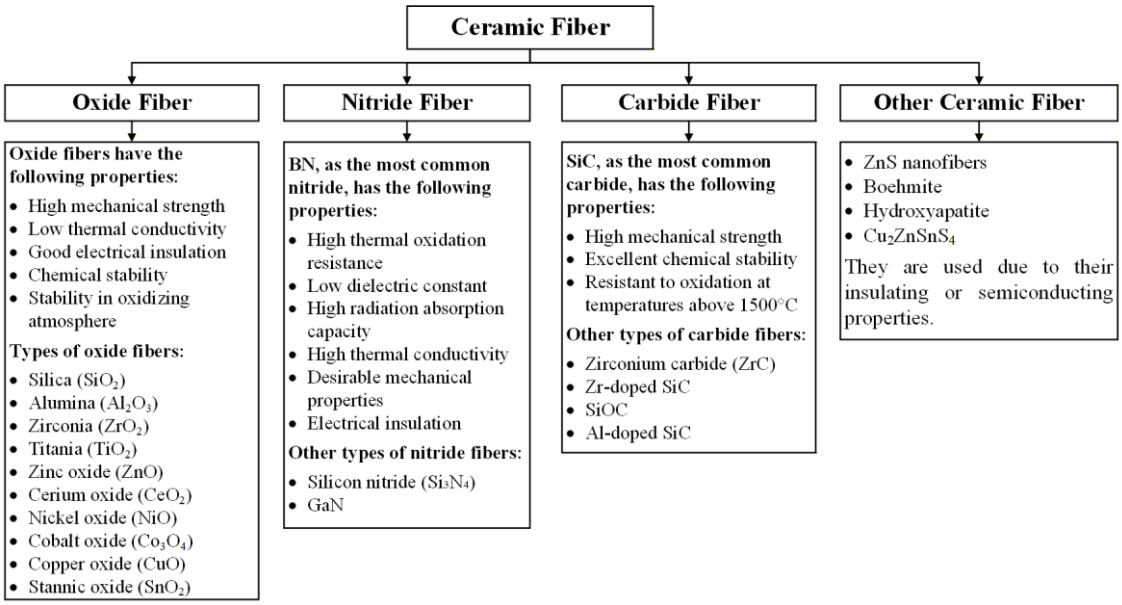
نیترید بور (BN) نیز به‌طور گسترده به‌صورت الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. از نظر آرایش اتمي و ساختار بلوری، نیترید بور شباهت زیادی به کربن دارد؛ زیرا مي‌تواند ساختارهای شش‌ضلعي، مکعبي یا لوله‌اي را تشکیل دهد. به‌دلیل پیوندهای قوی و ساختار اتمی پایدار، نیترید بور داراي مقاومت بالای اکسیداسیون حرارتي، ثابت دي‌الکتریک پایین و ظرفیت جذب تشعشع زیاد برخوردار است. افزون بر این، این ماده از رسانایي حرارتي بالا، استحکام مکانیکي مناسب و خواص عایق الکتریکي است؛ به همین دلیل،

در کاربردهاي ساختاري، حرارتي، الکتريکي و نوري بسيار موردتوجه قرار گرفته است. نيتريد سيليکون (Si_3N_4) نيز از ديگر ترکيبات نيتريدی است که برای تولید الیاف سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، الیاف گالیوم نیترید (GaN)، به‌عنوان نوعی الیاف کاربردي پيشرفته، پتانسيل زيادي براي استفاده در سامانه‌های نيمه‌هادي از خود نشان داده است [۲۵].

علاوه بر این، انواع دیگری از الیاف سرامیکی نظیرسایر نانوالیاف روي سولفيد (ZnS)، نانوالیاف بوهمیت (Boehmite)، الیاف هيدروکسي‌آپاتيت (Hydroxyapatite)، الیاف Cu_2ZnSnS_4 نیز به دلیل ویژگی‌های عایقی یا نیمه‌هادي مطلوب شناخته شده‌اند [۲۵].

براي توليد الياف سراميکي، معمولاً از يک پليمر به‌عنوان ماده پايه و تشکيل‌دهنده الياف استفاده مي‌شود. از ميان پليمرهای مورد استفاده، پلي‌وينيل پيروليدون (PVP)، پلي‌وينيل الکل (PVA)، پلي‌اتيلن اکسيد (PEO) و پلي‌وينيل بوتيرال (PVB) از بهترين گزينه‌ها محسوب می‌شوند [۲۵].

در شکل (۳) دسته‌بندي مواد سراميکي و ويژگی‌های آن‌ها به طور خلاصه قرار ارائه شده است.



شکل ۳) دسته‌بندي الياف سراميکي و خواص آن‌ها [۲۵].

Figure 3) Classification of Ceramic Fibers and Their Properties [25].

۲-۲-۱- تیتانیا

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یکی از پایه‌های کاتالیست ناهمگن شناخته‌شده است که به دلیل سطح متخلخل و توزیع قابل‌تنظیم، پايداري حرارتي بالا و استحکام مکانيکي مطلوب، به‌طور گسترده در فرایندهای تبدیل سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابلیت TiO_2 در ایجاد اسیدیته لوئیس و همچنین دارا بودن خواص اکسایش-کاهش (ردوکس)، از عوامل کلیدی در عملکرد کاتالیستی آن به شمار می‌آید. به دلیل شکاف باند گسترده انرژی (3.2 eV) در زير فرابنفش به‌عنوان يکي از نيمه‌هادي‌هاي اميدبخش نوع n شناخته می‌شود. افزون بر این، پايداري فيزيکي و شيميايي بالا و ضريب شکست زياد، موجب شده است که این ماده در حوزه‌های متعددی مورد مطالعه قرار گیرد. با توجه به ويژگي‌هاي الکترونيکي و نوري آن، TiO2 در زمينه‌هايی همچون سلول‌هاي خورشيدي، فوتوکاتاليست‌ها، حسگرها و سامانه‌های خودتميزشونده به‌طور گسترده به کار گرفته می‌شود. در حوزه الکتروشيمي نيز مواد مبتني بر TiO_2 به دليل رسانايي مناسب و پايداري بالا در محيط‌هاي اسيدي و قلیايي، نقش کليدي ايفا مي‌کنند [۲۶].

TiO_2 به‌طور کلی در سه فاز بلوری وجود دارد: آناتاز (Anatase) و روتیل (Rutile) و بروکیت (Brookite) در میان این فازها، آناتاز و روتیل رایج‌ترند و معمولا اندازه بلورهای روتیل از آناتاز بزرگ‌تر است. فاز سوم، یعنی بروکیت، دارای ساختار اورتورومبیک (Orthorhombic structure) بوده و به‌ندرت مورد استفاده قرار مي‌گيرد، زیرا از نظر صنعتی جذابیت چندانی ندارد [۲۷]. از میان این سه فاز، روتیل از نظر حرارتي پايدارترين ساختار محسوب می‌شود. فازهای آناتاز و در دماهای بالاتر از حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس دچار انتقال فاز شده و به روتیل تبدیل مي‌شوند [۲۶].

از نظر ساختاری، فاز آناتاز شامل زنجيره‌هاي زيگزاگي از مولکول‌هاي هشت‌وجهي است که به يکديگر مرتبط هستند، در حالي که روتيل از زنجيره‌هاي خطي با ساختار هشت‌وجهي با از مولکول‌هاي هشت‌وجهي است که به يکديگر متصل‌اند، در حالي که روتيل از زنجيره‌هاي خطي و با اتصال در لبه‌هاي مخالف (opposite edge-shared) تشکيل شده است [۲۶].

در ميان فازهاي مختلف TiO_2، فازآناتاز به دليل سطح ويژه بالا و برهم‌کنش قوي با نانوذرات فلزي، به‌طور گسترده به‌عنوان پايه

مناسب براي كاتاليست ناهمگن فلزي به كار مي‌رود [۲۶,٦]. اين فاز معمولا داراى سطح ويژه‌اى در محدوده ۵۰ تا ۸۰ مترمربع بر گرم است. تبديل آناتاز به روتيل، معمولا باعث كاهش سطح ويژه و در نتيجه افت فعاليت كاتاليستى مى‌شود [٦]. پايداري ترموديناميكي TiO_2 نسبتاً پايين است و فرايند كلسيناسيون اغلب منجر به فروپاشي ساختار متخلخل آن مي‌گردد. مطالعات نشان داده‌اند كه كلسيناسيون در دماهاى بالاتر از ٤٦٥ درجه سلسيوس معمولا سبب انتقال فاز از آناتاز به روتيل مى شود [۲۸]. اين پديده با رشد اندازه بلورها همراه است كه در نهايت كاهش چشمگير سطح ويژه و افت عملكرد كاتاليست‌هاى ناهمگن فلزى را به دنبال دارد [۲۹].

به‌طوركلي، انتقال فاز آناتاز به روتيل در دماى ٦۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسيوس رخ مي‌دهد، با اين حال، براي برخى كاربردهاي خاص، ضرورى است كه آناتاز تا دماي ۹۰۰ درجه سلسيوس پايدار باقى بماند. به همين منظور، پايدارى فاز آناتاز معمولا با افزودن كاتيون‌هاى پايداركننده بهبود مى‌يابد [۲٦].

۲-۲-۲- سيليكا

سيليكا (SiO_2) به‌دليل دارا بودن سطح ويژه زياد، يكي از مهم‌ترين مواد مورد استفاده به‌عنوان پايه كاتاليستى به شمار مى‌آيد. با اين حال، به علت پايداري حرارتي كمتر نسبت به آلومينا، دشوارى در شكل‌دهي و تمايل به تشكيل هيدروكسيدهاي فرار در محيط‌هاى بخار با دماى بالا، كاربرد آن در مقايسه با آلومينا محدودتر است. در فشار اتمسفري، سيليكا در سه فاز بلورى پايدار وجود دارد [٦]:

- كوارتز (Quartz)، پايدار در دماهاي كمتر از ۸۷۰ درجه سلسيوس
- تريديميت (Tridymit)، پايدار در محدوده دمايي ۸۷۰ تا ۱٤۷۰ درجه سلسيوس
- كريستوبالايت (Cristoballite)، پايدار در محدوده دمايي ۱٤۷۰ تا ۱۷۲۳ درجه سلسيوس

سيليكاهاي متخلخل از نظر شيميايي و حرارتي، موادي با اندازه منافذ يكنواخت، توزيع منافذ كنترل‌شده، سطح ويژه بالا و ظرفيت جذب زياد محسوب مى‌شوند [۳۰]. اندازه و شكل ذرات سيليس متخلخل، به‌همراه ساختار منافذ روي آن‌ها، را مي‌توان با كنترل پارامترهايي نظير دما، زمان واكنش، نسبت منبع سيليكات/سيليكا، غلظت سورفكتانت و شرايط كلسيناسيون تنظيم كرد. اندازه و يكنواختي منافذ نيز نقش مهمى در افزايش استحكام مواد سيليسى متخلخل ايفا مي‌كند [۳۱].

نانوذرات سيليكا مزومتخلخل (Mesoporous silica nanoparticles) در حوزه‌هاى مختلفى از جمله محيط‌زيست، زيست‌پزشكي، انرژي و به‌ويژه به‌عنوان پايه كاتاليست كاربرد دارند. اين مواد در زمينه‌هايى نظير دارورساني هدفمند، توسعه واكسن‌ها، تبديل زيست‌توده و نيز به‌عنوان جاذب‌هاى موثر براى حذف آلاينده‌هاى سمى مورد استفاده قرار مى‌گيرند. دليل اصلى اين كاربردهاي گسترده، تخلخل منظم، سطح ويژه زياد و قابليت اصلاح شيميايى آسان سطح داخلى و خارجى منافذ آن‌ها با گروه‌هاى عاملى آلى مختلف است [۳۱].

رايج‌ترين انواع مواد سيليسي با منافذ مزومتخلخل عبارت‌اند از [۳۱]:

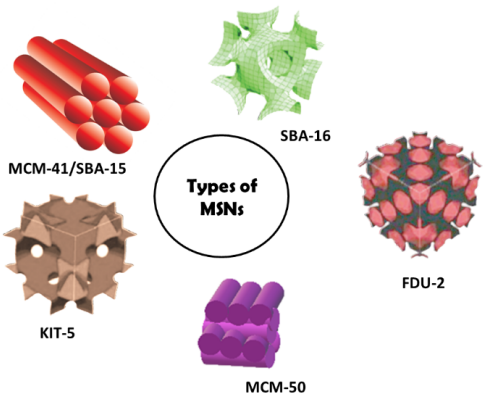
- (MCM-41) Mobil Crystalline Materials-41
- (SBA-15) Santa Bar bara Amorphous با ساختار منافذ شش‌ضلعي.

در جدول (۱)، متداول‌ترين انواع ذرات سيليس مزومتخلخل به‌همراه ويژگي‌ها و خصوصيات ساختارى آن‌ها نشان داده شده است. همچنين، شكل (٤) ساختار انواع مختلف نانوذرات سيليكا مزومتخلخل را نشان مي‌دهد. به دليل پايداري شيميايي بالا و قابليت تركيب با نانومواد مختلف (به‌ويژه فلزات كاتاليستى)، مواد سيليس مزومتخلخل به‌عنوان پايه‌هاى كاتاليستي بسيار موثر شناخته شده‌اند. در ميان انواع مختلف اين مواد، ساختارهاى MCM-50، SBA-11 و SBA-12 به عنوان جاذب‌ها و پايه كاتاليستي با كارايى بالا گزارش شده‌اند [۳۲].

جدول ۱ فهرست برخي از انواع نانوذرات سيليكا مزو متخلخل و ويژگي‌هاي آن‌ها [۳۲].

Table 1 List of some types of mesoporous silica nanoparticles and their characteristics [32].

Family	Type	Pore Symmetry	Pore Size (nm)	Pore Volume (cm^3/g)
M41S	MCM-41	2D Hexagonal P6mm	1.5–8	1<
	MCM-48	3D Cubic Ia3d	2–5	1<
	MCM-50	Lamellar p2	2–5	1<
SBA	SBA-11	3D Cubic Pm3m	2.1–3.6	0.68
	SBA-12	3D Hexagonal P63/mmc	3.1	0.83
	SBA-15	2D Hexagonal p6mm	6–10	1.17
	SBA-16	Cubic Im3m	5–15	0.91
KIT	KIT-5	Cubic Fm3m (or Im3m)	9.3	0.45
COK	COK-12	Hexagonal P6m	5.8	0.45



شكل ۴) نمايش انواع مختلف نانوذرات سيليكا مزو متخلخل [۳۲].

Figure 4) Illustration of various types of mesoporous silica nanoparticles [32].

سيليس به‌دليل دارا بودن ويژگى‌هاى شيميايي و فيزيكي برجسته، به‌عنوان يكى از موثرترين مواد پايه كاتاليستي در سامانه‌هاى كاتاليستى شناخته مى‌شود. تخلخل ساختارى در اين ماده نقش اساسى در افزايش راندمان پايه‌هاي كاتاليستى ايفا مى‌كند. شكل هندسى و اندازه منافذ موجود در پايه، از عوامل تعيين‌كننده در

فعالیت و پایداري کاتالیست به شمار می‌روند. نانوذرات فلزي که بر روي پایه‌هاي متخلخل سیلیسی لایه‌نشاني مي‌شوند، معمولا فعالیت کاتالیستي بالاتري از خود نشان مي‌دهند؛ این پدیده به‌دلیل دسترسي آسان‌تر واکنش دهنده‌ها به سایت‌هاي فعال و توزیع یکنواخت‌تر ذرات فلزی است. انواع مختلفی از ذرات سیلیس متخلخل با ساختارها و ویژگی‌های متنوع به‌عنوان پایه کاتالیستي توسعه یافته‌اند و در دسترس هستند [۳۱].

۲-۲-۳- زئولیت

زئولیت‌ها نخستین‌بار در سال ۱۷۵٦ میلادی، زماني‌که کاني‌شناس سوئدي کرونستد (Crönstedt) ساختار استیلبیت را شناسایي کرد، معرفی شد [۳۳]. کلمه زئولیت از واژه یوناني Zeo به معنای جوشیدن و Lithos به معنای سنگ گرفته شده است؛ زیرا این مواد هنگام حرارت دادن در لوله دمنده لوله دمنده (Blowpipe) متورم و بخار مي‌شود [۳٤].

زئولیت‌ها دسته‌اي از مواد نانومتخلخل بلوری هستند که دارای سطح ویژه زیاد، شبکه‌های منظم میکرومتخلخل (Microporous channels) و ویژگی‌های اسیدي و بازي قابل تنظیم می‌باشند. این ترکیبات به‌عنوان آلومینوسیلیکات‌های هیدراته شناخته شده و به‌دلیل فعالیت کاتالیستی بالا، گزینش‌پذیری مطلوب و پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب، در بسیاری از فرآیندهای صنعتی از جمله کاتالیز ناهمگن، جداسازی و جذب سطحی به‌کار گرفته می‌شوند [۳۵].

از نظر ساختاری، زئولیت‌ها بر اساس تعداد اتم‌هاي اکسیژن یا نسبت Al/Si در بزرگ‌ترین حلقه منافذ و نیز بر مبنای قطر موثر منافذ به سه گروه اصلی تقسیم مي‌شوند [۳٦]:

۱- زئولیت‌هاي با منافذ کوچک: دارای حلقه‌های اکسیژن هشت‌عضوي با قطر آزاد حدود ۰/۳۰ - ۰/٤٥ نانومتر؛ مانند زئولیت A، چابازیت (Chabazite) و اریونیت (Erionite).

۲- زئولیت‌هاي با منافذ متوسط: شامل حلقه‌های اکسیژن ده‌عضوي با قطر آزاد حدود ۰/٤٥ - ۰/٦۰ نانومتر؛ مانند ZSM-5 و فریریت (Ferrierite).

۳- زئولیت‌های با منافذ بزرگ و بسیار بزرگ:

(۳- الف) زئولیت‌هاي با منافذ بزرگ دارای حلقه اکسیژن دوازده‌عضوي با قطر آزاد حدود ۰/٦۰ - ۰/۸۰ نانومتر؛ مانند Mordenite، Faujasite، ZSM-12 و Beta (BEA).

(۳- ب) زئولیت‌هاي با منافذ بسیار بزرگ دارای حلقه‌ها اکسیژن چهارده‌عضوي با قطر آزاد حدود ۰/۸۰ - ۱/۰ نانومتر می‌باشند.

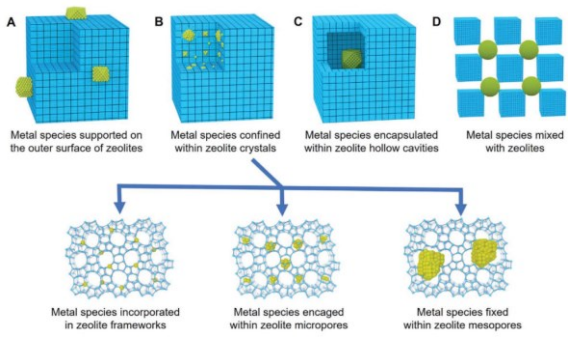
همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، سایت گونه‌هاي فلزي تثبیت‌شده بر روي یا درون ساختار زئولیت‌ها را مي‌توان به چهار نوع اصلی تقسیم کرد [۳۷]:

(الف) گونه‌هاي فلزي مستقر بر روی سطح بیروني بلور زئولیت.

(ب) گونه‌هاي فلزي محصور در بلور زئولیت

(ج) گونه‌های فلزی در حفرات توخالی داخلی زئولیت

(د) گونه‌های فلزی مخلوط‌شده با زئولیت (بدون جای‌گیری ساختاری).



شکل ۵) شماتیک محل قرارگیري گونه‌هاي فلزي روي/در زئولیت در کاتالیست‌هاي فلزي یا پایه زئولیت [۳۷].

Figure 5) Schematic of the location of metal species on/in zeolite in metal-supported zeolite catalysts [37].

در طي فرایند تکلیس، کاهش و واکنش‌های کاتالیستي که در دماها و فشارهاي بالا انجام می‌شود، پدیده مهاجرت و تجمع گونه‌هاي فلزي فعال معمولا رخ می‌دهد؛ به‌ویژه زماني که گونه‌هاي فلزي بر روی سطح بیرونی زئولیت‌ها قرار گرفته‌اند. برای جلوگیری از این پدیده و افزایش پایداری فلزات فعال، محصورسازی (Encapsulation) گونه‌های فلزی درون شبکه بلوری یا حفره‌های داخلی زئولیت به‌عنوان یک راهبرد مؤثر در طراحی کاتالیست‌های پایدار مطرح شده است. از میان روش‌های سنتز، روش تلقیح و روش‌هاي تبادل یوني (Ion-exchange) متداول‌ترین مسیرها براي تهیه کاتالیست‌هاي فلزي با پایه زئولیت به شمار می‌روند. با این حال، این روش‌ها غالبا منجر به تشکیل ذرات فلزي بزرگ با پراکندگي غیریکنواخت مي‌شوند که نتیجه آن، کاهش فعالیت کاتالیستي و افت پایداری حرارتی است [۳۷].

در سال‌های اخیر، کاتالیست‌هاي فلزي با پایه زئولیت به‌عنوان یکي از پرکاربردترین و موثرترین سامانه‌های کاتالیستی در واکنش‌های ناهمگن مطرح شده‌اند. به‌ویژه، کاتالیست‌هاي مبتنی بر پالادیوم با پایه زئولیت از موثرترین ترکیبات براي اکسیداسیون کامل متان گزارش شده‌اند و عملکرد کاتالیستي چشمگیری از خود نشان داده‌اند [۳۷].

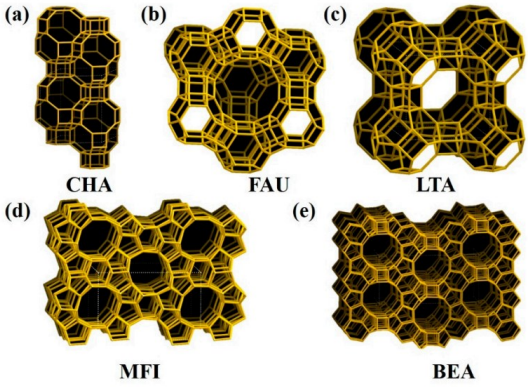
زئولیت‌ها به‌دلیل برخورداری از ویژگی انتخاب‌پذیری شکل (Shape-selective) آلومینوسیلیکات‌های مزوپور منظم، اسیدیته قابل کنترل و پایداری حرارتی و هیدروترمال بالا، از جمله جاذب‌ترین مواد در زمینه‌های مختلف صنعتی محسوب می‌شوند [۳۸,۳۹]. این مواد مزوپور، به‌واسطه‌ی ساختار متخلخل منظم، اندازه‌ی منافذ قابل تنظیم، و سطح ویژه زیاد، در حوزه‌هایی همچون جذب و جداسازی، پالایش نفت، صنایع انرژی و شیمیایی، حفاظت محیط‌زیست و سایر کاربردهای صنعتی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۹]. جدول (۲) و شکل (٦) ویژگی‌های ساختاری و تصاویر مربوط

به انواع اصلی پایه‌های زئولیتی و برخي سیلیس‌هاي مزوپور مورد استفاده در احتراق کامل متان نمایش داده شده است. اگرچه زئولیت‌ها به‌تنهایی قادر به انجام واکنش احتراق کامل متان نیستند، اما با ایفای نقش به‌عنوان پایه‌ای برای پراکندگی نانوذرات فلزی فعال، می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی موجب افزایش کارایی و پایداری کاتالیست‌های فلزی شوند [۴۰].

جدول ۲ ویژگي‌هاي ساختاري زئولیت‌ها با توپولوژي‌هاي مختلف و سیلیس‌هاي مزوپور [۴۰].

Table 2 Structural characteristics of zeolites with different topologies and mesoporous silicas [40].

Structure Type	Material Name	Dimensionality	Pore Type	Limiting Pore Size (nm)
CHA	SSZ-13	3D	Micropore	0.38 × 0.38
LTA	LTA	3D	Micropore	0.41 × 0.41
MFI	ZSM-5	3D	Micropore	0.53 × 0.56
BEA	Beta	3D	Micropore	0.66 × 0.67
FAU	X, Y	1D	Micropore	0.73 × 0.73
SBA-15	–	1D	Mesopore	4–30
MCM-41	–	3D	Mesopore	100
KIT-6	–	3D	Mesopore	4–12



شکل ۶) تصاویر ساختار (a) CHA، (b) FAU، (c) LTA، (d) MFI و (e) BEA [۴۰].

Figure 6) Images of the structures (a) CHA, (b) FAU, (c) LTA, (d) MFI, and (e) BEA [40].

اندازه منافذ زئولیت‌هاي متداول معمولاً کمتر از ۲ نانومتر است که این موضوع مي‌تواند مانعی برای نفوذ واکنش‌دهنده‌ها به درون سایت‌های فعال و در کاهش فعالیت کاتالیستی باشد. برای رفع این محدودیت، نسل جدیدی از زئولیت‌ها با ساختار نانوکانال‌های مزوپور (به‌اصطلاح زئولیت‌های مزوپور) توسعه یافته‌اند. این مواد، با افزایش قابل‌توجه راندمان انتقال جرم، موجب بهبود رفتار واکنشی در فرآیندهای کاتالیستی می‌شوند. در میان این ساختارها، زئولیت‌های سیلیسی مزوپور به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین پایه‌های کاتالیستی برای واکنش احتراق متان شناخته می‌شوند، زیرا در دماهای بالا از پایداری شیمیایی مطلوبی برخوردارند. افزون بر این، وجود کانال‌های مزوپور منظم در این زئولیت‌ها، امکان توزیع یکنواخت و کنترل‌شده‌ی نانوذرات پالادیوم (Pd) را فراهم می‌کند و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌نماید، به‌طوری‌که گونه‌های Pd در فعال‌ترین حالت کاتالیستی خود باقی می‌مانند [۴۰].

مطالعات اولیه انجام‌شده در دهه‌ی ۱۹۹۰ نشان دادند که افزایش نسبت Si/Al (بیش از ۱۲۰۰) در ساختار زئولیت، موجب افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست‌های Pd/Zeolite در واکنش احتراق متان می‌شود. همچنین، مشاهده شد که در دماهای پایین، فعالیت و دوام کاتالیست‌ها به‌طور محسوسی بهبود می‌یابد. به نظر می‌رسد که سایت‌های اسیدی Brønsted و اسیدهای جامد قوی موجود در چارچوب زئولیت می‌توانند به فعال‌سازی پیوندهای C–H در مولکول CH_4 کمک کنند [۴۰].

علاوه بر نسبت Si/Al و ترشوندگي (Wettability) زئولیت‌ها نیز تأثیر قابل‌توجهی بر عملکرد کاتالیستی دارد [۴۱]. زئولیت‌هایی با نسبت Si/Al بالا و ماهیت آب‌گریزتر، میزان غیرفعال‌شدن کاتالیست در حضور بخار آب را به‌شدت کاهش می‌دهند. در نتیجه، تبدیل متان و پایداری حرارتی کاتالیست‌ها در فرآیندهای اکسیداسیون به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد [۳۷]. به‌عنوان مثال، در زئولیت ZSM-5 مشاهده شده است که افزایش نسبت Si/Al، به‌دلیل افزایش خاصیت آب‌گریزی، موجب بهبود مقاومت کاتالیست‌های فلزات نجیب در برابر بخار آب می‌شود [۴۰].

در مطالعه‌ای توسط تان (Tan) و هنگ (Hong)، عملکرد کاتالیست‌های پالادیومی با پایه زئولیت در شرایط مرطوب بررسی شد. در این پژوهش، اثر ساختار زئولیت، نسبت Si/Al و دمای کلسیناسیون بر فعالیت کاتالیستی Pd در واکنش احتراق متان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیستی با ۳ درصد وزنی Pd که روی زئولیت IWV (با نسبت Si/Al برابر ۴۵) پس از تبادل یونی Na^+ و کلسیناسیون در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شده بود، توانست دمای فعال‌سازی را تا ۲۹۰ درجه سلسیوس کاهش دهد. این کاتالیست در حضور ۱۰ درصد بخار آب قادر بود ۸۵ درصد از متان را در دمای ۳۳۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۰۰ ساعت به‌طور پایدار تبدیل کند [۴۲].

همچنین ژانگ (Zhang) و همکاران، عملکرد کاتالیستی پالادیوم با پایه بتا (Beta) زئولیت اصلاح‌شده با CeO_2 یا ZrO_2 را برای اکسیداسیون متان مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق، دو نوع پایه اکسید–زئولیتی شامل Ce-beta و Zr-beta، با استفاده از روش ساده‌ی تلقیح مرطوب تهیه شدند. نتایج نشان داد کاتالیست Pd/6.8Zr-beta عملکرد برتری از خود نشان داده و دماهای $T_{50\%}$ و $T_{90\%}$ به ترتیب در ۴۱۷ و ۴۵۱ درجه سلسیوس به‌دست آمد. علاوه بر این، این کاتالیست از پایداری هیدروترمال بالایی برخوردار بود [۴۳].

۲-۲-۴- آلومینا

آلومینا (Al_2O_3) داراي دماي ذوب بالاي ۲۰۵۴ درجه سلسیوس است و از نظر شیمیایي بسیار پایدار و غیرواکنشي محسوب مي‌شود. این ویژگی‌ها سبب شده‌اند که آلومینا در اجزاي مقاوم در

برابر حرارت بالا، پایه‌هاي کاتالیستي و ایمپلنت‌هاي پزشکی (Biomedical implants) کاربرد گسترده‌ای داشته باشد. آلومینا دارای سختي، استحکام و مقاومت سایشي بالا در میان اکسیدها است و به همین دلیل در مواد ساینده، یاتاقان‌ها و ابزارهاي برش استفاده مي‌شود. علاوه بر این، آلومینا دارای مقاومت الکتریکي بالا بوده و به‌صورت خالص یا به‌عنوان جزء اصلی عایق‌ها و اجزاي الکتریکي به‌کار گرفته می‌شود. از نظر نوری، آلومینا شفافیت نوري (Optical transparency) بالایی دارد و ترکیب با عناصر افزودني مانند کروم و تیتانیوم، به‌عنوان سنگ قیمتي (یاقوت کبود و یاقوت سرخ) استفاده مي‌شود. همچنین، به دلیل دماي ذوب بالا، بي‌اثري شیمیایي و شفافیت نوري، از آلومینا در لامپ‌هاي خیابانی نیز بهره گرفته می‌شود [٤٤].

بوکسیت (Bauxite) سنگ معدني اصلی و منبع اولیه تولید آلومینا است. بوکسیت عمدتا شامل گیبسیت (Gibbsite)، γ-$Al(OH)_3$ است که فاز پایدار $Al(OH)_3$ در دما و فشار محیط است. ساختار فازهای مختلف آلومینا در جدول (۳) ارائه شده است [٤٤].

جدول ۳ ویژگي‌هاي ساختارهاي آلومینا پایدار (آلفا) و آلومینا شبه‌پایدار [۴۴].

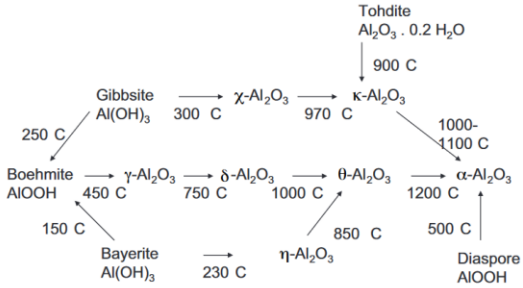
Table 3 Structures of stable alumina (alpha) and unstable aluminas [44

Name	Structure	Lattice Parameters, angle (Å)		
		A	B	C
α (Alpha)	Hexagonal (rhombohedral)	4.758	-	-
η (Eta)	Cubic (Spinel)	7.90	-	-
γ (Gamma)	Tetragonal	7.95	-	7.9
δ (Delta)	Tetragonal	7.97	-	23.47
θ (Theta)	Monoclinic	5.63	2..95	11.86 103° 42′
κ (Kappa)	Orthorhombic	8.49	12.73	13.39

آلومینا داراي چندین فاز شبه‌پایدار است که به آن‌ها فازهاي انتقالي آلومینا گفته مي‌شود. این فازها شامل گاما (γ)، دلتا (δ)، تتا (θ)، اتا (η) و کاپا (κ) هستند، در حالی که فاز آلفا (α) تنها فاز پایدار ترمودینامیکي آلومینا محسوب می‌شود [٤٥].

فاز آلفا آلومینا معمولا به شکل پلی‌کریستالی وجود دارد و به دلیل سختي بالا و پایداري حرارتي، در کاربردهایی مانند مواد مقاوم در برابر سایش و ابزارهاي برش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقابل، فازهاي انتقالي شبه‌پایدار (γ، δ و θ) به دلیل سطح ویژه بالا و انرژي سطح پایین‌تر، معمولا به‌عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیستي به‌کار می‌روند. تولید فازهای انتقالی آلومینا به گرمایش کنترل‌شده مواد اولیه، مانند بوهمیت ($AlO(OH)$)، بستگی دارد. فاز گاما آلومینا در کمترین دما، حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس شکل می‌گیرد و تا دمای ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس پایدار است. در دماهاي بالاتر فاز γ به ترتیب در حدود ۸۰۰–۹۰۰ و ۹۰۰–۱۱۰۰ درجه سلسیوس به فاز δ و θ تبدیل می‌شود و نهایتا در دمای حدود ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، فاز پایدار α تشکیل می‌گردد. با این حال، سرعت گرمایش و نوع پیش‌سازهای مورداستفاده نقش مهمی در مسیر و زمان‌بندی تبدیل فازها ایفا می‌کنند [٤٥].

در مطالعه‌ای بوسکا (Busca) و همکاران، مسیرهای چندشکلی آلومینا و سطوح فازهای انتقالی مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها شماتیکي از مسیرهای مرتبطترین تبدیلات چندشکلي (Polymorphic) آلومینا ارئه کردند (شکل (۷)) گزارش کرده است. در پایان فرایند تبدیل حرارتي، همیشه آلفا آلومینا (کوراندوم)، تشکیل مي‌شود که از نظر ترمودینامیکي پایدار است. در این فاز، یون‌هاي آلومینا در یک شبکه کریستالی شش‌ضلعي فشرده (Hexagonal Close Pack. hcp) قرار دارد [٤٦].



شکل ۷) شماتیک تبدیلات حالت جامد آلومینا [۴۶].

Figure 7) Schematic of solid-state transformations in alumina [46].

آلومیناهای انتقالی به دلیل دارا بودن سطح ویژه متوسط تا بالا، در فناوری‌های کاتالیستی و فرایندهای جذب کاربردهای گسترده‌ای دارند. کاربرد اصلی آلومینا در زمینه کاتالیستی، استفاده از آن به‌عنوان پایه‌ای برای کاتالیست‌های فلزی و سولفیدی است. این مواد معمولاً به‌عنوان پایه استاندارد برای بسیاری از کاتالیست‌ها شناخته می‌شوند. در کاربردهایي که به دماهاي واکنش نسبتاً پایین (کمتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس) نیاز دارند، مانند فرایندهای هیدروژناسیون و گوگردزدایی هیدروژنی (Hydrotreating) که در آن‌ها از فلزاتی نظیر پلاتین، پالادیوم یا نیکل به‌عنوان فازهای فعال استفاده می‌شود، فازهایی نظیر گاما، دلتا یا اتا آلومینا به دلیل سطح ویژه بالا و پراکندگی مناسب فلزات فعال گزینه‌ای ایده‌آل به شمار می‌آیند [٤٦].

برای تهیه گاما آلومیناي تجاري روش‌های گوناگونی وجود دارد. در بسیاری از این روش‌ها، سنتز از بوهمیت، یک اکسي‌هیدروکسید لایه‌اي آلومینیوم آغاز می‌شود. خواص مورفولوژیکي γ-Al_2O_3 حاصل‌شده ارتباط مستقیمي با ویژگي‌هاي بوهمیت اولیه دارد. در میان انواع مختلف پیش‌سازها، اکسي‌هیدروکسید آب‌دار نانوکریستالي که به نام شبه بوهمیت (Pseudoboehmite) شناخته مي‌شود، بهترین ماده اولیه براي گاما آلومیناهاي کاتالیستي با سطح ویژه بالا است. عملیات کلسیناسیون شبه‌بوهمیت در حدود

۴۵۰ درجه سلسیوس منجر به ایجاد گاما آلومینا میکرومتخلخل با سطح ویژه حدود ۵۰۰ مترمربع بر گرم می‌شود [۴۶].

تروبا (Truba) و تراساتي (Trasatti) عملکرد گاما آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیستي را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گاما آلومینا به عنوان مهم‌ترین نوع دارای کاربرد مستقیم در صنایع خودروسازی و پالایش نفت معرفی کردند، زیرا این فاز ترکیبی از پایداری حرارتی، سطح ویژه زیاد و توانایی پراکندگی بالای فلزات فعال را داراست [۴۷].

۲-۲-۵- مقایسه پایه‌های سرامیکی

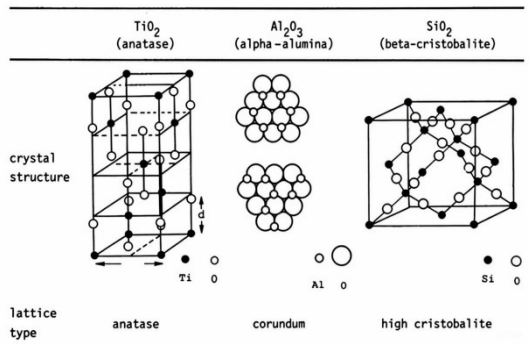
ساختار کریستالي آناتاز TiO_2، آلومینا (α-Al_2O_3) و سیلیکا (β-cristobalite SiO_2) در شکل (۸) نشان داده شده است. همچنین، خواص فیزیکي و شیمیایي TiO_2، Al_2O_3 و SiO_2 در جدول (۵) خلاصه شده است. در مقایسه میان این سه اکسید، چگالي TiO_2 بیشتر از دو اکسید دیگر است. سطح ویژه TiO_2 معمولي، زماني که در دماي ۵۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شود، در محدوده‌ای بین۵۰ تا ۱۲۰ مترمربع بر گرم قرار دارد. سطح ویژه TiO_2 معمولاً کوچک‌تر از سطح Al_2O_3 یا SiO_2 است. از نظر پایداري حرارتي، پایه TiO_2 از پایداری کمتری برخوردار است زیرا تف‌جوشي آن با انتقال آناتاز به روتیل در حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس همراه است. این انتقال موجب کاهش شدید سطح ویژه و کاهش عملکرد کاتالیستی می‌شود. یکی از ویژگی‌های مهم TiO_2، قابلیت کاهش‌پذیری (Reducibility) آن است که منجر به تشکیل اکسیدهای زیراستوکیومتری و غیراستوکیومتری می‌شود. این ویژگی نقش کلیدی در رفتار ردوکس و عملکرد TiO_2به عنوان پایه‌ی کاتالیستی ایفا می‌کند [۴۸].

آرایا (Araya) و همکاران احتراق متان را بر روي کاتالیست‌هاي Pd/SiO_2 با درجات مختلف آب‌گریزي بررسی کردند. نشان داده شد که در مقایسه با کاتالیست‌های Pd/Al_2O_3 و Pd/ZrO_2 کاتالیست‌های Pd/SiO_2 به دلیل ماهیت آب‌گریزي سیلیس، تحمل بیشتری نسبت در برابر بخار آب دارند. برای کاتالیست Pd/SiO_2، مرتبه واکنش ظاهري بخار آب در احتراق کاتالیستي متان برابر با ۰/۲۵ گزارش شد، در حالي که این مقدار براي کاتالیست‌هاي Pd/ZrO_2 و Pd/Al_2O_3 نزدیک به ۱- بود [۴۹].

یوشیدا (Yoshida) و همکاران به بررسي عملکرد کاتالیست‌هاي مبتني بر پالادیوم با پایه‌هاي مختلف را در واکنش احتراق متان بررسی قرار دادند. ایشان توالي عملکرد کاتالیست‌های پالادیوم با پایه‌هاي گوناگون را به صورت زیر نشان دادند [۵۰]:

$$Pd/Al_2O_3>Pd/SiO_2>>Pd/SiO_2\text{-}ZrO_2>Pd/MgO>Pd/SiO_2\text{-}Al_2O_3>>Pd/SO_4^{-2}\text{-}ZrO_2>Pd/ZrO_2$$

زانولتی (Zanoletti) و همکاران به بررسي اثر پایه بر فعالیت ظاهري اکسید پالادیوم در احتراق کاتالیستي متان پرداختند. در این مطالعه، نمونه‌هاي ۰/۰۱۰ گرم پالادیوم بر گرم پایه با استفاده از روش تلقیح مرطوب بر روی پایه‌ها یا فازهای مختلف TiO_2، Al_2O_3 و ZrO_2 تهیه شدند.



شکل ۸) ساختار کریستالي آناتاز TiO_2، Al_2O_3 (فاز α) و (β- SiO_2 cristobalite) [۴۸].

Figure 8) Crystal structures of anatase TiO_2, α-Al_2O_3 (corundum phase), and β-cristobalite SiO_2 [48].

جدول ۴ ویژگي‌هاي خواص فیزیکي و شیمیایي TiO_2، Al_2O_3 و SiO_2 [۴۸].

Table 4 Physical and chemical properties of TiO_2, Al_2O_3, and SiO_2 [48].

Property	TiO_2 (Anatase)	Al_2O_3 (Gamma Alumina)	SiO_2 (Silica Gel)
Density (g/cm^3)	3.9	3.6	2.2
Standard Heat of Formation (kcal/mol)	-218	-288	-205
Thermal Stability	700–800 °C	1100–1200 °C	600–700 °C
Specific Surface Area (m^2/g)	50–120	100–300	300–1000

عملکرد کاتالیستي این نمونه‌ها در یک راکتور جریان پلاگین آزمایشگاهي ارزیابي گردید. نشان داده شد که فعالیت کاتالیستی بر اساس نوع پایه به ترتیب زیر است [۵۲]:

$$Al_2O_3 > ZrO_2 > TiO_2$$

همچنین مشخص شد که این ترتیب تابع مستقیمی از مساحت سطح ویژه پایه‌ها نیست و به ماهیت شیمیایی و برهم‌کنش فلز–پایه وابسته است [۵۲].

۳- مکانیزم‌های غیرفعال‌شدن کاتالیست

فرایندهاي حرارتي از چند طریق منجر به غیرفعال‌شدن کاتالیست‌ها شود [۵]:

(۱) کاهش مساحت سطح فلز فعال به دلیل تجمع ذرات فلزی.

(۲) از کاهش سطح ویژه پایه و فروپاشي ساختار متخلخل.

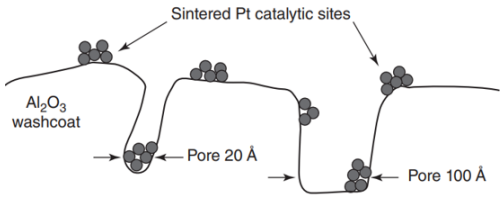
(۳) وقوع واکنش‌های حالت جامد که در آن، فاز فعال کاتالیستی را به فاز غیرفعال تبدیل می‌شود.

دو پدیده اول به‌عنوان تف‌جوشي (Sintering)، پيري حرارتي (Thermal aging) يا درشت‌شدن (Coarsening) ناميده مي‌شوند.

پايه كاتاليستی را مي‌توان به‌عنوان يک اسفنج معدني (Inorganic sponge) با منافذ بسيار ريز با اندازه و شكل‌هاي مختلف در نظر گرفت. در اين ساختار، واكنش‌دهنده‌ها از ميان منافذ عبور كرده و با اجزاي فعال پراكنده‌شده روي سطح واكنش مي‌دهند، سپس محصولات تشكيل‌شده از طريق شبكه متخلخل به فاز گازی يا سيال توده منتقل مي‌شوند. برخي از كاتاليست‌ها در آغاز دارای فعاليت بالا هستند، اما به‌دليل ناپايداری حرارتی، به‌دليل قرارگيری در دماهای بالا، رشد بلوری (Crystal Growth) رخ داده و در نتيجه سطح فعال كاهش مي‌يابد. همچنين، حامل‌های متخلخل با سطح ويژه‌ی بالا نيز مستعد تف‌جوشی بوده و در اثر حرارت، بخشی از سطح داخلی و تخلخل خود را از دست مي‌دهند [۹].

در تف‌جوشي كاتاليست‌های لايه‌نشاني‌شده، در ابتدا ذرات فعال به‌خوبي روی سطح پايه پراكنده مي‌شوند، اما با گذشت زمان و در اثر حرارت، ادغام (Coalescence) يا رشد كريستالي رخ مي‌دهد. در نتيجه تعداد سايت‌هاي فعال سطحي و سرعت واكنش كاتاليستی كاهش مي‌يابد (شكل (۹)) [۹].

در تف‌جوشي پايه يا حامل كاتاليستي، برخي از منافذ به‌تدريج كوچک‌تر مي‌شوند و اين امر موجب افزايش مقاومت نفوذی (Diffusion Resistance) درون شبكه متخلخل مي‌گردد. بنابراين، واكنش‌هايی كه در ابتدا با كنترل شيميايی انجام مي‌شدند، به‌تدريج تحت انتشار نفوذی قرار مي‌گيرند (شكل (۱۰)). مكانيزم منجر به كاهش سطح‌داخلي پايه مي‌شود، تبديل غيرقابل‌برگشت ساختاری به فازهای بلوری جديد است. هر تبديل فازی در ساختار آلومينا منجر به كاهش تخلخل و در نتيجه كاهش سطح ويژه مي‌شود [۹].



شكل ۹) نمودار مفهومي تف‌جوشي جزء كاتاليستي بر روي پايه [۹].

Figure 9) Conceptual diagram of sintering of the catalytic component on the support [9].

بررسي مكانيزم‌هاي غيرفعال‌سازي كاتاليست‌ها به‌ويژه تف‌جوشي از اهميت زيادي برخوردار است. ازاين‌رو در ادامه به بررسي كامل اين مكانيزم‌ها پرداخته شده است.

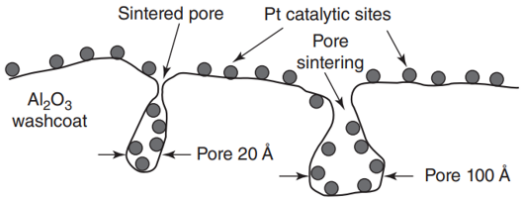
۳-۱- مسموميت

غيرفعال‌سازي با مسموميت مكانيزمي است كه در طی آن، جذب شيميايي اتم‌ها و مولكول‌ها روي فلز فعال يا سطح پايه، تعداد سايت‌هاي فعال كاتاليستي را كاهش مي‌دهد.

. گونه‌هاي جذب‌شده مي‌توانند به روش‌هاي مختلف بر فعاليت كاتاليستی تأثير بگذارند[۵]:

- مسدودكردن فيزيكي ذرات فلزي يا منافذ پايه كه منجر به محدود شدن دسترسي واكنش‌دهنده به سايت‌های فعال می‌شود.
- ايجاد تغييرات در ساختار الكترونيكی و هندسی سطح

مسموميت می‌تواند برگشت‌پذير يا غيرقابل‌برگشت باشد. اكثر سموم، به‌طور غيرقابل‌برگشت به سايت‌هاي سطحی جذب مي‌شوند. صرف‌نظر از برگشت‌پذير بودن، اثرات غيرفعال‌سازي زماني كه سم روي سطح جذب شود، يكسان است [۵۳].



شكل ۱۰) نمودار مفهومي تف‌جوشي پايه كاتاليست كه كاتاليست را مسدود مي‌كند [۹].

Figure 10) Conceptual diagram of catalyst support sintering leading to blockage of active sites [9]

سموم كاتاليست را مي‌توان بر اساس انتخاب‌پذيری به دو مكانيزم كلي تقسيم‌بندي كرد [۹]:

- مسموميت انتخابي (Selective): در اين نوع مسموميت، يک آلاينده نامطلوب مستقيماً با سايت فعال يا پايه واكنش می‌دهد و منجر به كاهش فعاليت سايت‌های كاتاليستی مي‌شود.
- مسموميت غيرانتخابي (NonSelective): اين نوع مسموميت زمانی رخ می‌دهد كه مواد رسوب‌دهنده يا ذرات معلق روی سطح يا درون منافذ پايه كاتاليست تجمع يابند. اين پوشش‌دهی يا مسدودسازی باعث می‌شود دسترسی واكنش‌دهنده‌ها به سايت‌های فعال كاهش يابد و در نتيجه عملكرد كاتاليست افت كند.

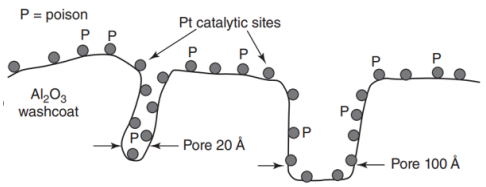
۳-۱-۱- مسموميت انتخابي

مطابق شكل (۱۱)، اين فرايند شامل واكنش مستقيم يک سم با سايت فعال كاتاليستی است كه منجر به كاهش فعاليت يا گزينش‌پذيری سايت براي يک واكنش مشخص می‌شود. اين مكانيزم عمدتا در كاتاليست‌هاي فلزي مانند Ni، Cu و Pd مشاهده مي‌شود، به‌ويژه زماني كه سم اكسيد گوگرد (SO_x) يا H_2S باشد [۹].

۳-۱-۲- مسموميت غيرانتخابی

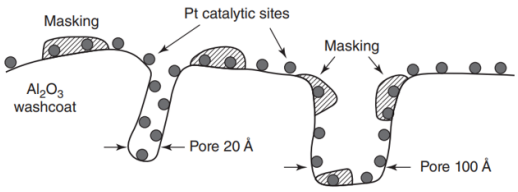
در برخي كاربردها، ذرات معلق در هوا يا مواد با وزن مولكولي بالا می‌توانند از تجهيزات بالادستي به‌صورت فيزيكي روي سطح كاتاليست رسوب كنند. اين رسوب‌ها منافذ را مسدود كرده و دسترسي واكنش‌دهنده‌ها به سايت‌هاي كاتاليستي را محدود كنند . اين مكانيزم غيرفعال‌سازي به‌عنوان رسوب (Fouling) يا پوشاننده (Masking) شناخته مي‌شود (شكل (۱۲)). از جمله موادی كه

معمولاً روی کاتالیست‌ها یافت می‌شوند می‌توان به آهن، نیکل، کروم، محصولات خوردگی، گرد و غبار حاوی سیلیس و آلومینا و همچنین فسفر موجود در روغن‌های روان‌کننده اشاره کرد



شکل ۱۱) شماتیک مسمومیت انتخابي سایت‌هاي کاتالیستي [۹].
Figure 11) Schematic of selective poisoning of catalytic sites [9].

[۹].



شکل ۱۲) نمودار شماتیک رسوب یا پوشش یک لایه کاتالیستي [۹].
Figure 12) Schematic of Masking or coverage by a fouling layer on the catalyst [9].

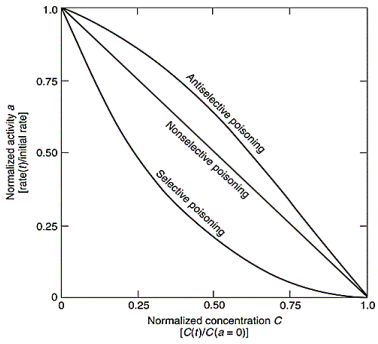
جدول (۵) چهار گروه از سموم کاتالیست را بر اساس منشاء شیمیایي و نوع برهم‌کنش آن‌ها با فلزات طبقه‌بندي مي‌کند. لازم به ذکر است که برهم‌کنش عناصر گروه VA-VIIA با فازهاي فلزي کاتالیستي به حالت اکسیداسیون اولیه آن‌ها بستگي دارد. ترتیب کاهش سمیت براي مسمومیت یک فلز معین توسط گونه‌هاي مختلف گوگرد H_2S، SO_2، SO_4^{-2} است؛ به این معنا که اثر پوششي (Shielding) توسط اکسیژن به ترتیب افزایش مي‌یابد. سمیت همچنین با افزایش اندازه اتمي یا مولکولي و الکترونگاتیوي افزایش مي‌یابد، اما در صورتی که سم با O_2، H_2O یا H_2 موجود در جریان واکنش‌دهنده به گاز تبدیل شود، شدت سمیت کاهش مي‌یابد. به عنوان مثال، کربن جذب شده مي‌تواند توسط O_2 به CO یا CO_2 یا توسط H_2 به CH_4 تبدیل شود. جدول (٦) تعدادي از سموم رایج براي کاتالیست‌هاي پرکاربرد را ارائه شده است [۵۳]. گزینش‌پذیري مسمومیت در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مسمومیت «انتخابی» شامل جذب ترجیحي سم در فعال‌ترین سایت‌ها در غلظت‌هاي پایین است. اگر ابتدا سایت‌هاي کم‌فعالیت مسدود شوند، مسمومیت « ضد انتخابي (Anti-selective)» نامیده می‌شود. در صورتی که کاهش فعالیت متناسب با غلظت سم جذب‌شده باشد، مسمومیت «غیرانتخابي» است. براي مسمومیت غیرانتخابي، کاهش خطي در فعالیت با غلظت سم یا حساسیت (σ) با شیب منحني فعالیت در برابر غلظت سم تعریف مي‌شود. چندین اصطلاح مهم دیگر مرتبط با مسمومیت در جدول (۷) تعریف شده است. از جمله این مفاهیم می‌توان به تحمل سم (Poison tolerance)، فعالیت در پوشش اشباع سم (Saturation coverage of the poison) و مقاومت (Resistance) که معکوس نرخ غیرفعال‌سازي است، اشاره کرد. این مفاهیم اغلب در بحث مسمومیت مطرح می‌شوند [۵۳].

جدول ۵ طبقه‌بندي سموم رایج بر اساس ساختار شیمیایي [۵۳].
Table 5 Classification of Common Catalyst Poisons Based on Chemical Structure [53].

Chemical Type	Examples	Type of Interaction with Metals
Group VA and VIA elements	N, P, As, S, O, Se, Te	Via s and p orbitals; generally form less toxic structures
Group VIIA elements (Halogens)	F, Cl, Br, I	Via s and p orbitals; form volatile halides
Toxic heavy metals and ions	As, Pb, Hg, Bi, Sn, Cd, Cu, Fe	Occupy d orbitals; may form alloys
Molecules with multiple bonds	CO, NO, HCN, benzene, unsaturated hydrocarbons	Chemisorption via multiple bonds

جدول ۶ تعدادي از سموم رایج براي کاتالیست‌هاي پرکاربرد [۵۳].
Table 6 Some Common Poisons for Widely Used Catalysts [53].

Process / Reaction	Catalyst	Common Poisons
Hydrogenative Cracking	Silica–Alumina, Zeolites	Organic compounds, hydrocarbons, heavy metal compounds
Methane Dehydrogenation (Hydrogen removal from methane)	Platinum, Nickel	H_2S, As
Ammonia Synthesis	Ruthenium, Iron	O_2, H_2O, CO, S, C_3H_6, H_2O
Fischer–Tropsch Synthesis	Iron, Cobalt	H_2S, COS, As, NH_3, carbonyl metals
Hydrocracking	Noble metals on zeolite support	NH_3, S, Te, P
Ethylene Oxidation to Ethylene Oxide	Silver	C_2H_2 (acetylene)
Selective Catalytic Oxidation	Vanadium oxide	As/Fe, K, Na (from ash)
CO and Hydrocarbon Oxidation	Platinum, Palladium	Pb, P, Zn, S, Fe
Hydrotreating / Desulfurization (Water purification and deposit removal)	Sulfided Cobalt and Molybdenum	Asphaltenes, nitrogen compounds, Ni, V



شکل ۱۳) سه نوع رفتار مسمومیت بر حسب فعالیت نرمال‌شده در مقابل غلظت سم نرمال‌شده [۵۳].
Figure 13) Three types of poisoning behavior in terms of normalized activity versus normalized poison concentration [53].

جدول ۷ پارامترهاي مهم مسمومیت [۵۳].

Table 7 Important Parameters in Catalyst Poisoning [53].

Parameter	Definition
Activity (a(t))	The reaction rate at time t relative to the initial rate at t = 0: a(t) = (1/C) × (dC/dt) (where C is the reactant concentration)
Sensitivity (σ)	A measure of how sensitive a catalyst is to a specific poison. Higher σ indicates greater vulnerability to deactivation by that poison.
Toxicity	The inverse of sensitivity; a higher toxicity value means the catalyst is more susceptible to the poison and deactivates more rapidly.
Resistance	The property that describes how well a catalyst withstands poisoning; it indicates the catalyst's ability to maintain activity in the presence of a poison.
Tolerance ($a(C_{sat})$)	The residual activity of the catalyst when the poison concentration reaches saturation (Csat). Some catalysts may exhibit negligible tolerance (activity drops to near zero).

الگوهاي فعاليت در برابر غلظت سم، همان‌گونه در شكل (۱۳) نشان داده شده، بر اساس فرض مسموميت يكنواخت سطح كاتاليست و كنترل سرعت واكنش سطحي، يعني مقاومت ناچيز منافذ انتشاري، ارائه شده است. با اين حال، اين مفروضات به‌ندرت در فرايندهای صنعتي معمولي برقرار می‌شوند، زيرا شرايط واكنش با دمای بالا و فشار بالا باعث ايجاد مقاومت قابل توجه در انتشار منافذ براي واكنش اصلي، مسموميت يا هر دو مي‌شود [۵۳].

گوگرد همواره در تركيب زيست‌توده‌های آلي يا معدني وجود دارد و به آسانی به H_2S تبديل مي‌شود. در سايت فلزی به‌صورت شيميايي جذب شده و سولفيد فلز را تشكيل مي‌دهد. به دليل نقطه ذوب پايين و تحرک سطحی بالای سولفيدها، فرايند تف‌جوشي تسريع شده و منجر به غيرفعال‌شدن كاتاليست مي‌شود. ناخالصي‌هايي مانند H_2S، NO_x و HCl با فلز فعال يا پايه واكنش داده و ساختار كاتاليست را تخريب می‌كند كه منجر به كاهش مساحت سطح فعال مي‌شود. به‌طور خاص [۵۴]:

H_2S با واكنش با فلزات و تشكيل سولفيد فلز، واكنش را مسموم می‌كند.

NO_x با اكسيدكردن مراكز فلزي، واكنش را مسموم می‌كند.

HCl با واكنش با پايه، اثر مسموم‌كننده دارد.

بنابراين طراحي منطقي كاتاليست براي كاهش اثر مسموميت ضروري است. روش‌هاي زير مي‌تواند مرجعي براي توسعه كاتاليست‌هاي مقاوم در برابر مسموميت باشد [۵۴]:

- تنظيم محيط الكترونيكي اطراف يا جداسازی سايت‌هاي فعال از سموم
- استفاده از اثر جاذب در سيستم كاتاليستي
- ايجاد جاي‌خالي اكسيژن يا اكسيژن بدون شبكه
- برهم‌كنش قوي فلز و پايه

مارکوت (Marecot) و همكاران اثرات كلريد و آب را در اكسيداسيون پروپان و پروپن بر روی پلاتين و پالاديوم با پايه آلومينا بررسی كردند. آن‌ها نشان دادند كلريد با تشكيل گونه‌هاي اكسيد - كلريد پايدار، فعاليت فلزي را مسموم می‌كند [۵۵]. اثر مسموميت گونه‌هاي كلريد در شرايط اكسيداسيون شديدتر است اما پس از اثر چرخه‌هاي متوالي اكسيداسيون، اين اثر كاهش می‌يابد، زيرا كلريد توسط آب توليد شده در طي اكسيداسيون هيدروكربن‌ها حذف مي‌شود [۵۶].

گلين (Gelin) و همكاران، اكسيداسيون كامل متان در دماي پايين را بر روي كاتاليست‌هاي پلاتين و پالاديوم بررسی كرده و اثر تركيبات حاوي آب و گوگرد را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند كه در نمونه Pd/Al_2O_3 مسموم‌شده با H_2S، گونه‌هاي سولفات آشكار مي‌شوند. احتمالاً اين گونه‌ها هم روي PdO و هم در سايت‌هاي آلومينا پايه در همسايگي ذرات PdO قرار دارند. بنابراين، يک مكانيزم مسموميت Pd/Al_2O_3 با تشكيل تدريجي گونه‌هاي غيرفعال $PdSO_4$ پيشنهاد شد [۵۷].

آوينن (Auvinen) و همكاران دريافتند كه وجود NO_x باعث كاهش فعاليت كاتاليستي بر روي كاتاليست‌هاي تازه و در عين حال افزايش سرعت واكنش در كاتاليست‌های مسموم‌شده با SO_2 می‌شود. اثر منفي NO_x بر كاتاليست‌هاي تازه مربوط به جذب رقابتي بين NO_2 و متان روی سطح كاتاليست بود. با اين حال، در كاتاليست‌هاي مسموم‌شده با SO_2، NO_x می‌تواند از سايت‌هاي فعال پالاديوم محافظت كند. اين اثر از طريق تسهيل تشكيل $Al_2(SO_4)_3$ نسبت به $PdSO_4$ اتفاق می‌افتد و باعث كاهش غيرفعال‌شدن كاتاليست در اثر سولفاته‌شدن می‌شود [۵۸].

لی (Lee) و همكاران نقش آب بر ساختار پالاديوم براي اكسيداسيون كامل متان را بررسی كردند. آن‌ها نشان دادند كه آب بر پايداري بلندمدت كاتاليست تأثير می‌گذارد و سايت‌هاي فعال را كه تحت اثر مهار هيدروكسيل قرار دارند، مسدود مي‌كند. تشكيل هيدروكسيل روي سطح پالاديوم، سايت‌هاي فعال‌سازي متان را مسدود كرده و تشكيل فاز اكسيد پالاديوم فعال را تا حد زيادی به تعويق مي‌اندازد [۵۹].

۳-۲- واكنش‌هاي گاز/ بخار - جامد و حالت جامد (Gas/Vapor–Solid and Solid-State Reactions)

علاوه بر مسموميت، مسيرهاي شيميايي متعددي می‌توانند باعث غيرفعال‌شدن كاتاليست شوند [۵۳]:

۱- واكنش‌هاي فاز بخار با سطح كاتاليست كه منجر به:

۱-۱- تشكيل فازهاي توده‌اي و سطحي غيرفعال به‌جاي گونه‌هايي كه به‌شدت جذب شده‌اند.

۱-۲- توليد تركيبات فراري كه از كاتاليست و رآكتور در فاز بخار خارج مي‌شوند.

۱-۳- تف‌جوشي ناشی از برهم‌كنش جذبي (Adsorbate) كه به آن تف‌جوشي شيميايي (Chemical-assisted sintering) گفته مي‌شود و با تف‌جوشي حرارتي متمايز است.

۲- واكنش‌هاي كاتاليستي پايه جامد يا واكنش‌های ارتقادهنده جامد.

۳- تبديل فاز حالت - جامد كاتاليست‌های در طول واكنش.

۳-۲-۱- واكنش‌هاي گاز/بخار - جامد

۱- واكنش گاز/بخار با جامد براي توليد فازهاي غيرفعال

فلزات پراکنده، اکسیدهاي فلزي، سولفیدهاي فلزي و کاربیدهاي فلزي، فازهاي کاتالیستي معمول هستند که سطح آن‌ها از نظر ترکیب شیمیایی شبیه فازهاي توده‌اي (Bulk phase) است. براي یک واکنش مشخص، معمولا یکي از این کاتالیست‌ها به طور قابل‌توجهي فعال‌تر از سایرین است؛ به عنوان مثال، تنها فلزات Fe و Ru براي سنتز آمونیاک فعال هستند، درحالی‌که اکسیدها، سولفیدها و کاربیدها غیرفعال هستند. بنابراین، اگر یکي از این کاتالیست‌هاي فلزي اکسیدها، سولفیدها و کاربیدها غیرفعال‌اند. بنابراین، اگر یکی از این کاتالیست‌های فلزی به اکسید، سولفید یا کاربید تبدیل شود، اساسا تمام فعالیت خود را از دست می دهد. تفاوت اصلی این فرآیند با مسمومیت این است که در اینجا از دست رفتن فعالیت به دلیل تشکیل یک فاز جدید است، نه حضور گونه‌های جذب‌شده [۵۳].

۲- واکنش گاز/بخار با جامد براي تولید ترکیبات فرار

از دست دادن فلز از طریق تبخیر مستقیم، به طور کلي مسیر ناچیزی براي غیرفعال کردن کاتالیست است. در مقابل، از دست دادن رفتن فلز از طریق تشکیل ترکیبات فرّار (مانند کربونیل‌هاي فلزي، اکسیدها، سولفیدها و هالیدها) در محیط‌های CO، O_2، H_2S و محیط‌هاي حاوي هالوژن، مي‌تواند در طیف وسیعي از شرایط، حتی شرایط نسبتا ملایم، قابل توجه باشد. دسته‌بندي و نمونه‌هایي از این ترکیبات فرار در جدول (۸) **Error! Reference source not found.**ارائه شده است. هالیدها مي‌توانند در دماهاي نسبتا پایین و غلظت کم هالوژن‌ها تشکیل شوند. با این حال، شرایط تشکیل اکسیدهای فعال به فلز مورد نظر بستگی زیادی دارد؛ برای مثال، RuO_3 مي‌تواند در دماي اتاق تشکیل شود، درحالي‌که PtO_2 تنها در دماهاي بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس با سرعت‌هاي قابل اندازه‌گیري تشکیل مي‌شود[۵۳].

جدول ۸ نمونه‌هایي از ترکیبات فرار تشکیل شده در واکنش‌هاي کاتالیستي [۵۳].

Table 8 Examples of volatile compounds formed in catalytic reactions [53].

Gas Environment / Compound	Type of Compound Formed	Examples of Compounds (with temperature range where applicable)
CO, NO	Carbonyls and nitrosyls	$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ (0–300 °C)
O_2	Oxides	RuO_3 (25 °C), Pb oxides (>850 °C), PtO_2 (>700 °C)
H_2S	Sulfides	MoS_2 (>500 °C)
Halogens	Halides	$PdBr_2$, $PtCl_4$, PbF_6, $CuCl_2$, Cu_2Cl_2

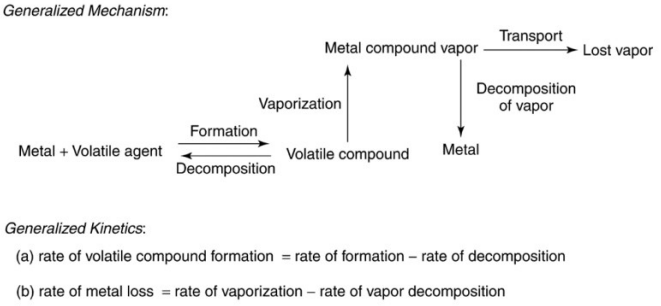
یک مکانیزم کلی از غیرفعال‌سازي از طریق تشکیل ترکیبات فلزي فرار را مي‌توان به‌صورت شماتیک در شکل (۱۴) نشان داد. علاوه بر آن، نقش سینتیکی و ترمودینامیکی این فرایند را مي‌توان به‌طور کلي به شرح زیر بیان کرد [۵۳]:

۱- در دماهاي پایین و فشار جزئي عامل تبخیر (Volatilization agent, VA)، سرعت کلي فرایند توسط سرعت تشکیل ترکیب فرار محدود مي‌شود.

۲- در دماها و فشار جزئي مياني عامل تبخیر، سرعت تشکیل ترکیب فرار از سرعت تجزیه آن فراتر مي‌رود. بنابراین، میزان تبخیر افزایش یافته، بخار پایدارتر می‌شود و اتلاف فلز به‌طور قابل‌توجهی بیشتر است.

۳- در دماهاي بالا و فشار جزئي زیاد عامل تبخیر، سرعت تشکیل و تجزیه ترکیبات فرار با یکدیگر برابر شده و تعادل ترمودینامیکی برقرار مي‌شود. با این حال، ممکن است ترکیب فرار بیش از حد ناپایدار بوده یا پیش از آنکه فرصت انتقال از سیستم را بیابد، تجزیه شود.

افزون بر دما و ترکیب فاز گازی، ویژگی‌های کاتالیست و نوع پایه نیز نقش مهمي در تعیین میزان اتلاف فلز داشته ایفا می‌کنند.



شکل ۱۴) مکانیزم‌ها و سینتیک‌هاي تعمیم‌یافته براي غیرفعال‌سازي با ازدست‌دادن فلز [۵۳].

Figure 14) Mechanisms and Generalized Kinetics for Catalyst Deactivation by Metal Loss [53].

۳-۲-۲- واکنش‌هاي حالت جامد

غیرفعال‌سازي کاتالیست از طریق انتشار و واکنش‌های حالت جامد، یک از مکانیزم‌های مهم تخریب کاتالیست‌هاي چندجزئي پیچیده در واکنش‌هایی مانند هیدروژن‌زدایي، سنتز، اکسیداسیون جزئي و اکسیداسیون کامل محسوب می‌شود. با این حال، در اغلب این واکنش‌ها، تشخیص و تفکیک میزان تأثیر فرایندهای حالت جامد، مانند انتشار و واکنش‌هاي حالت جامد، از واکنش‌هاي سطحي، دشوار است. به عنوان نمونه، سرعت انتشار Al_2O_3 به سطح جهت تشکیل یک آلومینات ممکن است در حضور اکسیژن یا بخار آب در فاز گازي افزایش یابد، یا هسته‌زایي (Nucleation) یک فاز جدید می‌تواند در شرایط احیا (Reducing) یا اکسیداسیون القا شود. با توجه به این مجدودیت ذاتي در تفکیک فرایندها، تمرکز در اینجا بر فرایندهایي است که در آن تشکیل یک فاز توده‌اي جدید (و احتمالاً فاز سطحي همراه به کاهش قابل‌توجه فعالیت کاتالیستي منجر مي‌شود [۵۳].

احتمال می‌رود برخي از نمونه‌هاي ارائه‌شده در ادامه، هم‌پوشاني‌هایی با واکنش‌هاي گاز/بخار-جامد داشته باشند،

به‌ویژه مواردی که در آن‌ها تولید فازهاي غیرفعال از طریق واکنش گاز/بخار-جامد رخ می‌دهد [۵۳].

اصول اساسي حاکم بر اغلب واکنش‌هاي حالت جامد در کاتالیست‌هاي عملیاتي توسط دلمون [۶۰] به صورت زیر معرفي شده است:

۱- فاز کاتالیستي فعال معمولاً داراي ساختاري ناقص با سطح ویژه بالا و انرژي سطحی زیاد است و به‌عنوان پیش‌ساز براي تشکیل فازهاي پایدارتر اما با فعالیت کمتر عمل مي‌کند.

۲- فرایندهای واکنش پایه می‌توانند موجب تبدیل فاز فعال به فاز غیرفعال در حالت جامد شوند. براي مثال، این فرایند ممکن است شامل یک واکنش اکسایش-کاهش باشد که در بخشي از سامانه، هسته‌زایي فاز غیرفعال را القا مي‌کند.

۳-۲-۳- واکنش‌هاي حالت جامد

سطوح کاتالیست‌هاي فلزي ممکن است در اثر برهم‌کنش با واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات واکنش دچار زبری یا تغییر مورفولوژی سطح شود. با این حال، برخلاف فرایندهایی که منجر به تشکیل گونه‌هاي فرار و خروج آن‌ها از راکتور مي‌شوند، این نوع برهم‌کنش منجر به بازسازي سطح می گردد. این بازسازي سطحی مشابه فرایند تف‌جوشي حرارتي است، اما در دماهایي پایین‌تر از دماي تامان (Tamman) یا هاتینگ (Hutting) رخ مي‌دهد. این دو دما به‌ترتیب حدود ۰/۵ و ۰/۳ برابر نقطه ذوب (T_m) ماده تعریف مي‌شوند و محدوده‌هایی هستند که در آن تف‌جوشی حرارتی معمولاً انتظار می‌رود. بنابراین، بازسازي سطح در این حالت به‌جای اثرات حرارتی، باید به تعامل فاز گازي با جامد نسبت داده شود [۵۳]. در ادامه به بررسي بیشتر دماي تامان و هاتینگ با جزئیات بیشتري بررسي شده است.

۳-۳- آلودگي یا فولینگ (Fouling)

آلودگي یا فولینگ به رسوب‌گذاري گونه‌هایي مانند کربن روي سطح کاتالیست اطلاق می‌شود که منجر به انسداد سایت‌هاي فعال یا مسدود شدن منافذ سطحی می‌گردد. در مورد کاتالیست‌هاي فلزي لایه‌نشانی‌شده، کربن حاصل از هیدروکربن‌هاي سوخته‌نشده مي‌تواند به روش‌های زیر موجب غیرفعال‌سازی شود [۵]:

- به‌صورت جزئي یا کامل بر روي سایت‌هاي فعال جذب شده و دسترسي واکنش‌دهنده‌ها به این نواحی را مسدود کند.
- منافذ کاتالیست را مسدود کرده و در نتیجه انتقال واکنش‌دهنده‌ها به ذرات فعال درون منافذ را محدود یا متوقف کند.

۳-۴- غیرفعال‌سازی مکانیکي

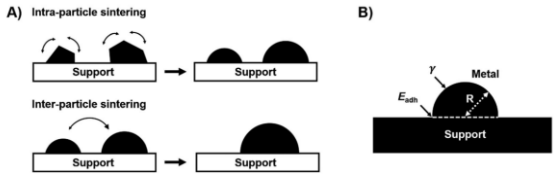
غیرفعال‌سازی مکانیکي معمولا در اثر آسیب‌های فیزیکي رخ مي‌دهد.به عنوان مثال، افت فشار بالا مي‌تواند منجر به خردشدگی یا شکست ذرات کاتالیست شود. همچنین، فرسایش مکانیکی (Erosion) ناشي از حرکت سیال با سرعت بالا ممکن است به از بین رفتن تدریجی لایه فعال منجر شود. به منظور کاهش این نوع تخریب، استفاده از اتصال‌دهنده‌ها (Binder) توصیه می‌شود، زیرا این مواد چسبندگي میان پوشش (Washcoat) و زیرلایه (Substrate) را بهبود بخشیده و پایداری مکانیکی کاتالیست را افزایش می دهد [۵].

۳-۵- تخریب حرارتي و تف‌جوشي (Thermal degradation and sintering)

در بسیاري از واکنش‌ها یا فرایندهاي کاتالیستي که در دماهاي بالا (معمولاً بیش از ۳۰۰ درجه سلسیوس) انجام مي‌شوند، نانوذرات فلزي دچار تف‌جوشي می‌شوند و به ذرات بزرگ‌تر تبدیل مي‌شوند. این پدیده موجب کاهش سطح ویژه فلز و در نتیجه افت فعالیت کاتالیستی می‌شود. به‌طور کلي، تف‌جوشي به‌عنوان کاهش سطح ویژه فلز ناشي از تنش حرارتي (و نه مسمومیت سطح (surface poisoning)) تعریف کرد [۶۱].

همان‌طور که در شکل (۱۵) نشان‌داده شده است، تف‌جوشي مي‌تواند در دو حالت رخ دهد [۶۱]: درون‌ذره‌اي (intra-particle) و بین‌ذره‌اي (inter-particle).

در بخش (a)، مقایسه بین تف‌جوشي درون‌ذره‌اي و بین‌ذره‌اي با استفاده از نیم‌کره‌ها به‌عنوان نمایش شکل تعادلي نانوذرات لایه‌نشاني‌شده ارائه شده است. در بخش (b)، پارامترهاي تعیین‌کننده‌ي پتانسیل شیمیایي اتم‌ها روي سطح یک نانوذره فلزي لایه‌نشاني‌شده بر پایه نشان داده شده است [۶۱].



شکل ۱۵) شماتیک تف‌جوشي و نیروهاي محرک درگیر [۶۱].

Figure 15) chematic of sintering mechanisms and involved driving forces [61].

در طي تف‌جوشي درون‌ذره‌اي، اتم‌هاي سطح نانوذره دچار بازآرایي (Rearrangement) مي‌شوند که این فرایند به بازسازي شکل ذره و تغییر نسبت‌هاي گونه‌های مختلف اتم‌هاي سطحي منجر می‌گردد. در مقابل، در تف‌جوشي بین‌ذره‌اي، معمولاً انتقال یا تبادل نامتعادل اتم‌ها بین ذرات مختلف و در نهایت ادغام آن‌ها به ذرات بزرگ‌تر رخ مي دهد. تف‌جوشي به دلایل زیر موجب تضعیف عملکرد سیستم کاتالیستي می‌شود [۶۱]:

۱- کاهش سطح ویژه فلز و در نتیجه کاهش تعداد سایت‌هاي فعال کاتالیستی.

۲- کاهش سهم اتم‌های با هماهنگی پایین که معمولاً در لبه‌ها و گوشه‌های ذرات قرار دارند و از لحاظ واکنش‌پذیری اهمیت بالایی دارند.

۳- تغییر در آرایش الکترونی که می‌تواند منجر به ایجاد موانع انرژی متفاوت برای جذب یا دفع گونه‌های میانی واکنشی شده و مسیرهای واکنش متفاوتی ایجاد کند.

اگرچه تف‌جوشي معمولاً پديده‌اي نامطلوب در حين عملكرد كاتاليست در دماهاي بالا است، اما مي‌تواند در دماهاي نسبتاً پايين يا حتي در مرحله تهيه كاتاليست نيز رخ دهد [٦١].

از ديدگاه ترموديناميك، تف‌جوشي نانوذرات در يک كاتاليست تحت تأثير نيروهايي انجام مي‌شود كه تمايل به كاهش انرژي آزاد كل سطح سيستم دارند. ذرات جامد بدون پايه به‌سمت شكل تعادلي تعريف‌شده توسط ساختار وولف (Wulff) تمايل دارند، اما هنگامي كه ذرات روي يک پايه قرار مي‌گيرند، اين حالت توسط انرژي چسبندگي (E_{adh}) اصلاح مي‌شود كه با استفاده از مدل وينترباتم (Winterbottom) توضيف مي‌گردد [٦١].

پتانسيل شيميايي (Chemical potential, μ) يک اتم سطحي روي نانوذره‌ي فلزي لايه‌نشاني‌شده، شاخص مستقيم از ناپايداري اتم نسبت به فاز توده‌اي فلز (يا حد ذرات بزرگ) و در نتيجه نيروي محركه ترموديناميكي براي تف‌جوشي است. با افزايش μ تمايل اتم براي ترک موقعيت سطحي افزايش يافته و در نتيجه سرعت تف‌جوشي نيز بيشتر مي‌شود. براي يک ذره نيم‌كروي بزرگ با شعاع R كه روي پايه‌اي با انرژي چسبندگي E_{adh} قرار دارد (شكل (١٥ب))، پتانسيل شيميايي از رابطه زير محاسبه مي‌شود [٦١]:

$$\mu(R) = (3\gamma_m - E_{adh})(V_m/R) \qquad (١)$$

در اين رابطه، γ_m انرژي سطحي توده‌ي فلز، V_m حجم مولي فلز و توده‌ي فلزي (ذره با اندازه بي‌نهايت) به‌عنوان حالت مرجع پتانسيل شيميايي صفر در نظر گرفته مي‌شود. پيش‌تر، رابطه گيبس - تامسون ($\mu(R)=2\gamma_m V_m/R$) براي تخمين μ(R) بدون در نظر گرفتن انرژي چسبندگي به‌كار مي‌رفت [٦١].

اندازه‌گيري‌هاي تجربي μ(R) براي نانوذرات فلزي ديرگذار روي پايه‌هاي اكسيدي نشان داده‌اند كه با كاهش اندازه ذرات به كمتر از ٦ نانومتر، پتانسيل شيميايي سريع‌تر از پيش‌بيني‌شده توسط معادله (١) افزايش مي‌يابد. رابطه دقيق‌تري براي اين داده‌ها به‌صورت زير ارائه شده است [٦١]:

$$\mu(R_{eff}) = (3\gamma_m - E_{adh})(1 + D_0/2R_{eff}))(V_m/R_{eff}) \qquad (٢)$$

در اين رابطه، عبارت $(D_0/(2R_{eff})+1)$ يک اصلاح تجربي است نشان مي‌دهدكه با كاهش اندازه ذرات به كمتر از ٦ نانومتر، مقدار ($3\gamma_m$ - E_{adh}) افزايش مي‌يابد. داده‌هاي تجربي نشان داد براي ١/٥ nm = D0تطابق مناسبي با اندازه‌گيري‌ها حاصل شد. در نهايت، افزايش استحكام چسبندگي بين فلز و پايه منجر به كاهش انرژي آزاد نانوذره (μ) شده و بنابراين مي‌تواند تف‌جوشي را به‌طور مؤثري مهار كند [٦١].

٣-٥-١- مسيرهاي تف‌جوشي

دو مسير اصلي براي تف‌جوشي ذرات فلزي به‌خوبي شناسايي شده‌اند [٥]:

- مهاجرت ذرات يا تكامل اسمولوخوفسكي (Smoluchowski)

دراين مكانيزم كل ذرات روي پايه جابه‌جا شده، با يكديگر برخورد كرده و در نهايت ادغام مي‌شوند. تحرک ذره از طريق انتشار آداتوم‌ها (Adatom) بر سطح نانوذره (فرايند خودانتشار) ممكن مي‌شود.

- مهاجرت اتمي يا تكامل استوالد (Ostwald ripening)

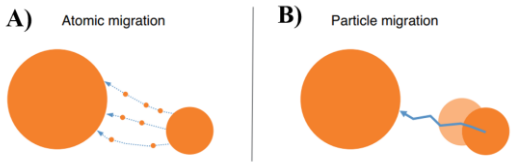
در اين مسير، اتم‌ها از ذرات كوچک‌تر به ذرات بزرگ‌تر منتقل می شوند. اين انتقال از طريق انتشار سطحي روي پايه يا از طريق فاز بخار انجام مي‌گيرد.

فرايند تكامل استوالد مي‌تواند شامل دو مرحله محدودكننده سرعت باشد [٥]:

- جداسازي گونه‌ها از ذرات كوچک‌تر: اين مرحله توسط فرايندهای سطح مشترک كنترل مي‌شود.

- انتشار گونه‌هاي جداشده: اين مرحله از طريق سطح پايه يا فاز بخار و توسط كنترل انتشار انجام مي‌شود.

شكل (١٦) شماتيكي ساده از دو مكانيزم مهاجرت اتمي و مهاجرت ذرات را نشان مي‌دهد [٥].



شكل ١٦) تصويري ساده از مكانيزم‌هاي تف‌جوشي ذرات: (a) مهاجرت اتمي (تكامل استوالد) و (b) مهاجرت و ادغام ذرات [٥].

Figure 16) A simple illustration of sintering mechanisms for particles: (a) atomic migration (Ostwald ripening) and (b) particle migration and coalescence [5].

تكامل استوالد در شرايطی بر مكانيسم مهاجرت ذرات غالب است كه [٥]:

(الف) برهم‌كنش فلز - پايه به‌اندازه كافي قوي باشد، به‌گونه‌اي كه پايه بتواند مونومرها را در محل جذب خود مهار كند.

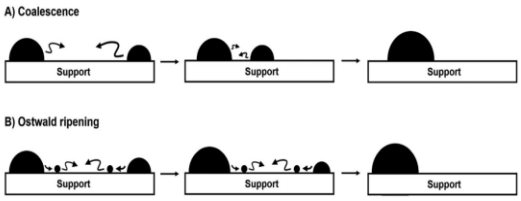
(ب) مانع جداشدن (Barrier for detachment) مونومرها به‌اندازه كافي كوچک باشد تا امكان ترک ذره برای آن‌ها فراهم گردد.

دای (Dai) و همكاران مكانيزم‌هاي تف‌جوشي تجربی و نظری مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش كردند كه در مكانيزم ادغام، دو يا چند نانوذره فلزي از طريق حركت شبه-براوني (Brownian-like motion) در سطح پايه جابه‌جا شده، با يكديگر برخورد كرده و در نهايت در قالب يک ذره بزرگ‌تر ادغام مي‌شوند (شكل (١٧ a)). انتشار ذرات در اين حالت زماني سريع‌تر رخ می‌دهد كه برهم‌كنش با فلز-پايه ضعيف‌تر باشد و فاصله‌ی ميان ذرات مجاور كمتر شود، كه اين عوامل فرآيند ادغام را تسريع می‌كنند. در مقابل، در مكانيزم تكامل استوالد (شكل (١٧ b))، اتم‌هاي فلزي منفرد (مونومرها) از سطح يک نانوذره جدا شده و از طريق انتشار سطحي در امتداد پايه يا انتقال از طريق فاز بخار (يا محلول) به نانوذره ديگر متصل می‌شوند [٦١].

در کاتالیست‌هاي لايه‌نشاني‌شده، اتم‌هاي فلزي معمولاً به‌جاي انتقال از طريق فاز بخار، بر سطح پايه جابه‌جا مي‌شوند، مگر آنكه تركيبات فرار در فرايند دخيل باشند. انتقال اتم‌ها از طريق فاز بخار به كاهش جرم جزء فعال منجر مي‌شود. از آنجايي كه پتانسيل شيميايي در ذرات بزرگ‌تر كمتر است، اين ذرات نسبت به ذرات كوچك‌تر براي رشد ترجيح داده مي‌شوند. در نتيجه، اندازه ذرات كوچك‌تر كاهش يافته و در نهايت ناپديد مي‌شوند (شكل (۱۷ b)). به همين دليل، مكانيزم تكامل استوالد معمولاً مسئول تف‌جوشي نانوذرات فلزي است كه به‌خوبي روي پايه‌اي با فاصله مناسب از يكديگر قرار دارند [۶۱].

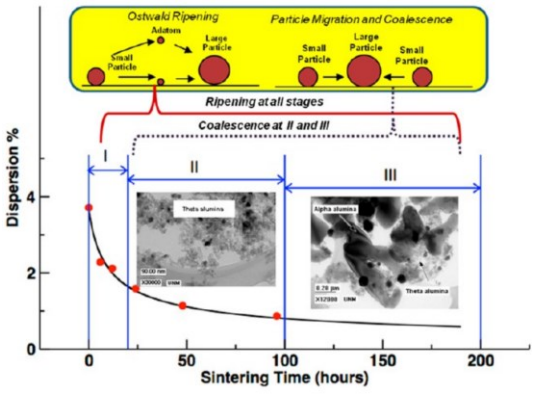
همچنين، هانسن (Hansen) و همكاران به بررسي تف‌جوشي نانوذرات كاتاليستي پرداختند و فرايند تف‌جوشي را به سه فاز اصلي تقسيم كردند (شكل (۱۸)) [۶۲]:

- فاز اول: كاهش سريع در فعاليت كاتاليست يا مساحت سطح آن.
- فاز دوم: مرحله‌اي با نرخ كندتر تف‌جوشي.
- فاز سوم: مرحله‌اي كه كاتاليست ممكن است به عملكرد پايدار برسد.



شكل ۱۷) شماتيک دو مكانيزم اصلي تف‌جوشي براي تف‌جوشي بين ذرات: (a) ادغام و (b) تكامل استوالد [۶۱].

Figure 17) Schematic of the two main sintering mechanisms for inter-particle sintering: (a) coalescence and (b) Ostwald ripening [61].



شكل ۱۸) تقسيم‌بندي فرايند تف‌جوشي [۶۲].

Figure 18) Classification of the sintering process [62].

اين سه فاز به‌صورت زير تعريف شده است [۶۲]:

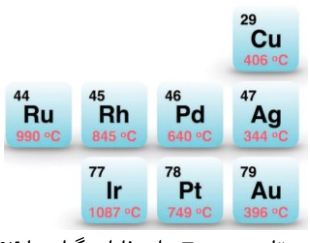
- فاز اول: در اين مرحله، تكامل استوالد مسئول كاهش سريع فعاليت كاتاليست است و اين پديده عمدتا در حضور ذرات بسيار كوچک رخ مي‌دهد. به‌طور شگفت‌آور، مهاجرت و ادغام ذرات در اين فاز به‌ميزان بسيار زيادی مشاهده مي‌شود. در عوض، كاهش سريع فعاليت ناشي از ناپديد شدن كوچك‌ترين ذرات است. اين يافته‌ها با شبيه‌سازي‌هاي اتمي تف‌جوشي هم‌خواني خوبي دارند.
- فاز دوم: در اين مرحله، تف‌جوشي كندتر مي‌شود، زيرا كوچك‌ترين ذرات ناپديد شده‌اند. تركيبي از مهاجرت و ادغام ذرات و تكامل استوالد مشاهده مي‌شود، اما هنوز درک كاملي از سهم نسبي هر يک از اين فرايندها در نرخ كلي تف‌جوشي وجود ندارد.
- فاز سوم، در اين مرحله، ذرات بزرگ‌تر شده‌اند و ساير پديده‌هاي پارازيتيک (Parasitic)، مانند بازسازي پايه، به‌ويژه در دماهاي بالا، اهميت بيشتري پيدا مي‌كنند.

درک پديده تف‌جوشي امكان شناسايي پارامترهاي كليدي تعيين‌كننده نرخ اين فرايند را فراهم مي‌كند كه به پيش‌بيني پايداري بلندمدت كاتاليست بر اساس اندازه‌گيري‌هاي كوتاه‌مدت كمک مي‌كند. صرف‌نظر از مكانيزم دخيل، نرخ تف‌جوشي همبستگي قوي با دما دارد. اين موضوع قابل‌درک است، زيرا هر دو مكانيزم تف‌جوشي مستلزم شكستن پيوندهاي بين اتم‌هاي فلز و نيز پيوندهاي ميان اتم‌هاي فلز و سطح پايه هستند. افزايش دما با تسريع انتشار اتم‌هاي فلزي، حركت نانوذرات، جداشدن مونومرهاي فلزي از ذرات، فرايند تف‌جوشي را فعال مي‌كند. دمايي كه تف‌جوشي در آن آغاز مي‌شود را مي‌توان به‌طور تقريبي با استفاده از دماهاي نيمه‌تجربي هاتينگ و تامان تخمين زد [۶۱]:

$$T_{\text{Hu¨ttig}} = 0.3\, T_{melting} \qquad (۳)$$

$$T_{\text{Tamman}} = 0.5\, T_{melting} \qquad (۴)$$

در اين روابط، دماها بر حسب كلوين هستند. در دماي هاتينگ ($T_{Hu¨ttig}$)، اتم‌هاي سطحي آغاز به تحرک مي‌كنند؛ در حالي كه در دماي تامان (T_{Tamman})، اتم‌هاي توده‌اي نيز متحرک شده و انتشار توده‌اي قابل مشاهده مي‌شود. مقادير T_{Tamman} براي فلزات گران‌بها، محاسبه‌شده برا اساس نقطه ذوب، در شكل (۱۹) ارائه شده است. اين روش انرژي چسبندگي فلز/پايه را در نظر مي‌گيرد كه به طور قابل‌توجهي بر جنبش تف‌جوشي اثرگذار است [۶۱].



شكل ۱۹) شماتيک مقادير T_{Tamman} براي فلزات گران‌بها [۶۱].

Figure 19) Tammann Temperatures for Noble Metals [61].

آرگيل (Argyle) و بارتولومی (Bartholomew) به بررسي غيرفعال‌سازي و بازسازي كاتاليست‌هاي ناهمگن پرداختند. آن‌ها

جدول (۹) را براي مقادير ذوب و دماي تامان براي فلزات کاتاليستي رايج و ترکيبات آن‌ها ارائه کردند [۵۳].

با درنظرگرفتن دماي تف‌جوشي، شايان‌ذکر است که نقطه ذوب نانوذرات فلزي بسيار کمتر از توده مواد است، همان‌طور که در معادله زير نشان‌داده‌شده است [۶۱]:

$$\frac{T_m(R)}{T_m(0)} = 1 - \frac{2}{\rho_s L}\left\{\gamma_s - \gamma_l\left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{2/3}\right\}\frac{1}{R_s} \qquad (۵)$$

که در آن $T_m(R)$ نقطه ذوب يک‌ذره با شعاع R است. $T_m(0)$ نقطه ذوب توده مواد است. ρ_l و ρ_s به ترتيب چگالي فاز جامد و مايع هستند. γ_l و γ_s به ترتيب انرژي‌هاي آزاد سطح فاز جامد و مايع هستند و L گرماي مولي همجوشي است [۶۱].

۳-۵-۲- استراتژي‌هاي کليدي براي دستيابي به مقاومت در برابر تف‌جوشي

در اين بخش، استراتژي‌های ارائه‌شده براي سرکوب تف‌جوشي از طريق کنترل‌هاي ترموديناميکي و/يا جنبشي بررسي شده است.

جدول ۹ مقادير ذوب و دماي Tamman براي فلزات کاتاليستي رايج و ترکيبات آنها [۵۳].

Table 9 Melting Points and Tammann Temperatures for Common Catalytic Metals and Their Compounds [53].

Composition	Melting point (k)	T_{Tamman} (k)	$T_{Hu\text{-}ttig}$ (k)
Ag	1233	617	370
Au	1336	668	401
Co	1753	877	526
Cu	1356	678	407
CuO	1599	800	480
Cu_2O	1508	754	452
$CuCl_2$	893	447	268
Cu_2Cl_2	703	352	211
Fe	1808	904	542
Mo	2883	1442	865
MoO_3	1068	534	320
MoS_2	1458	729	437
Ni	1725	863	518
NiO	2228	1114	668
$NiCl_2$	1281	641	384
$Ni(CO)_4$	254	127	76
Rh	2258	1129	677
Rh_2O_3	1373	687	412
Ru	2723	1362	817
Pd	1828	914	548
PdO	1023	512	308
Pt	2028	1014	608
PtO	823	412	247
PtO_2	723	362	217
$PtCl_2$	854	427	256
$PtCl_4$	643	322	193
Zn	593	347	208
ZnO	2248	1124	674

۳-۵-۲-۱- کنترل يکنواختي نانوذرات فلزي

يکي از مؤثرترين روش‌ها برای کاهش تف‌جوشی، بهينه‌سازی ويژگی‌های نانوذرات فلزی، از جمله يکنواختی اندازه، شکل (مانند نوع ساختار سطحی يا وجوه بلوری)، ساختار و ترکيب است. تکامل استوالد را مي‌توان به‌طور مفهومی به‌صورت رشد ذرات بزرگ‌تر به بهای کوچک‌شدن ذرات کوچک‌تر توصيف کرد؛ پديده‌ای که ناشي از اختلاف پتانسيل شيميايي بين ذرات است. انتقال جرم بين ذرات درحال رشد و کوچک‌شدن، توسط جدايش گونه‌ها از ذرات کوچک‌تر با پتانسيل شيميايي بالاتر و پيوستن آن‌ها به ذرات بزرگ‌تر با پتانسيل شيميايي کمتر کنترل می‌شود. از اين رو، استفاده از نانوذرات با اندازه يکنواخت می‌تواند با حذف اختلاف پتانسيل شيميايي ، اين فرايند را مهار کند [۶۱].

علاوه بر اين، يکنواختي اندازه در کاهش بي‌ثباتي ناشي از واکنش ذرات کوچک نيز مؤثر است. اجتناب از توزيع اندازه وسيع در مرحله اوليه فرايند تف‌جوشي، مي‌تواند پايداري حرارتي کاتاليست را به‌طور قابل‌توجهي افزايش دهد. همچنين، تغيير شکل نانوذرات فلزي می‌تواند مقاومت در برابر تف‌جوشي را تقويت کند. نانوذراتی که شکل تعادلي دارند، معمولا پايدارتر بوده و نرخ تف‌جوشی کمتری نشان می‌دهند. در مقابل، نانوذرات داراي گوشه‌ها يا لبه‌هاي تيز و وجوه با شاخص‌های بلوری بالا، به دليل چگالي زياد اتم‌های کوئوردیناسیون پايين، از حالت تعادلی دور هستند و پتانسيل شسميايی بالاتری دارند [۶۱].

اين ويژگي‌ها موجب افزايش پتانسيل شيميايي اتم‌ها می شود و آن‌ها را به مهاجرت به سمت سايت‌هاي پايدارتر ترغيب می‌کند. به‌طور کلي، ذرات پيش از وقوع تف‌جوشي بين‌ذره‌اي به شکل تعادلي خود نزديک مي‌شوند، زيرا انتشار اتمی در سطح يک ذره آسان‌تر از جداشدن آن‌هاست. پوشش نسبي سايت‌هاي فعال توسط اتم‌هايي با پتانسيل شيميايي پايين‌تر، مي‌تواند با کاهش سرعت تف‌جوشي درون‌ذره‌اي، اندازه و شکل ذرات را در دماهاي بالا حفظ کند [۶۱].

ترکيب نانوذرات نيز نقش مهم در پايداري حرارتي دارد. استفاده از فلزاتي با انرژي تصعيد بالاتر در ساخت نانوذرات کاتاليستي، مي‌تواند مقاومت آن‌ها را تا دماهاي بالاتر افزايش دهد؛ زيرا در اين شرايط انرژي لازم براي مهاجرت آداتوم‌ها فراهم نمی‌شود. به‌عنوان نمونه، آلياژسازی نانوذرات پلاتين با رودیوم پايداری حرارتی آن‌ها را به‌طور چشمگيری افزايش می‌دهد. رفتار مشابهي در برخی نانوذرات دوفلزي ديگر مانند AuIr، AuAg و AuCu مشاهده شده است. منشا اين پايداری، تشکيل فاز اکسيد فلزي جديد (مانند IrO_2، AgO و CuO) و ايجاد انرژی چسبندگی(E_{adh}) بيشتر است که موجب کاهش پتانسيل شيميايي می‌شود [۶۱].

همچنين، نشان داده است که افزودن اتم‌هاي ايريديوم سبب کاهش انرژی آزاد نانوذرات دوفلزي AuIr می‌شود. اين نانوذرات در حالت آلياژ، در برابر تف‌جوشي مقاومت بيشتری نشان می‌دهند؛ به‌ويژه زماني که به‌صورت يکنواخت روي پايه پراکنده شده و فاصله ميان نزديک‌ترين همسايه‌ها به‌اندازه‌ای زياد باشد که انتقال جرم اتم‌هاي کاهش يابد و تف‌جوشي رخ ندهد [۶۱].

۳-۵-۲-۲- تقويت پيوند شيميايي در سطح مشترک فلز – پايه

تقويت پيوند شيميايي ميان نانوذرات فلزي و پايه آن‌ها يکی ديگر از راهکارهای موثر برای جلوگيری از تف‌جوشي است. جدايش اتم‌هاي فلزي از يک نانوذره، به تعداد پيوندهاي فلز - فلز و

استحکام پیوندهاي شیمیایي سطحي فلز - اکسید وابسته است. چسبندگي قوي نانوذرات فلزي (مانند Ag، Ir و سایر فلزات انتقالي دیرگذار) به پایه‌هایی مانند CeO_2، MgO و پروسکایت‌ها، مهمترین عامل مقاومت آن‌ها در برابر تف‌جوشي به‌شمار می‌رود. پیوند شیمیایي در سطح مشترک به هر دو عامل فلز و پایه وابسته است. براي یک فلز مشخص، انرژی چسبندگی (E_{adh}) روی اکسیدهای مختلف و حتي روی وجوه مختلف یک اکسید متفاوت است. این انرژی معمولا با کاهش اکسوفیلسیتیه (Oxophilicity) اکسید و افزایش چگالي اتم‌هاي اکسیژن سطحي، افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، روند زیر برای تغییرات E_{adh} گزارش شده است [۶۱]:

$$MgO(100) \approx TiO_2(110) < a\text{-}Al_2O_3(0001) < CeO_2(111) \approx Fe_3O4(111)$$

در شرایط خلأ فوق‌العاده بالا (UHV)، وجود جاي‌خالي اکسیژن در سطح اکسید معمولاً موجب افزایش E_{adh} می‌شود، در حالی که گروه‌هاي هیدروکسیل سطحي، E_{adh} را کاهش می‌دهند. براي یک اکسید مشخص، انرژی چسبندگی فلزات مختلف نیز با افزایش گرماي تشکیل پایدارترین اکسید فلز، افزایش می‌یابد؛ موضوعی که به‌عنوان شاخص اکسوفیلسیتیه فلز شناخته می‌شود. در شرایط واقعي، عوامل محیطي مانند ترکیب اتمسفر گازی، می‌توانند انرژي چسبندگي فلز - پایه را تغییر داده و در نتیجه بر مقاومت در برابر تف‌جوشي تأثیر بگذارند [۶۱].

هو (hu) و همکاران با مطالعه پایداري نانوذرات فلزي لایه‌نشاني‌شده در برابر تف‌جوشي، اصل ساباتیر (Sabatier principle) را مطرح کردند. بر اساس این اصل، برهم‌کنش بسیار قوي فلز-پایه (Strong metal–support interaction, SMSI) موجب بروز تکامل استوالد می‌شود، در حالي که برهم‌کنش ضعیف، مهاجرت و ادغام ذرات را تسهیل می‌کند. بنابراین، انرژي اتصال فلز به پایه می‌تواند به عنوان یک توصیف‌کننده موثر براي پیش‌بیني نرخ رشد نانوذرات لایه‌نشاني‌شده به کار رود [۶۳].

برهم‌کنش قوي فلز – زمینه‌ساز توسعه اصول جدیدي در طراحي کاتالیست‌هاي ناهمگن پیشرفته، از جمله ترموکاتالیست (Thermocatalysis) و الکتروکاتالیست (Electrocatalysis) شده است. استفاده از روش‌های پیشرفته توصیفي مانند میکروسکوپ الکتروني عبوري درجا (In situ TEM)، امکان بررسی عمیق‌تري فرایند تکامل SMSI و ارائه ساختارهاي هندسي نوین براي کاتالیست‌هاي ناهمگن را فراهم می‌کند .به‌عنوان مثال، اگرچه گونه‌هاي فلزي پس از تشکیل SMSI پایدارتر می‌شوند، اما ممکن است سایت‌هاي فعال آن‌ها به دلیل تشکیل لایه کپسوله (Encapsulation overlayer) مسدود شود [۶۴].

کاربردهای برهم‌کنش قوی فلز–پایه (SMSI) را می‌توان به‌صورت زیر دسته‌بندی کرد [۶۴]:

۱- اصلاح انتخاب‌پذیري (Modify Selectivity)

بر خلاف برهم‌کنش کلاسیک فلز - پایه که در آن تنها سایت‌هاي فلزي سطحي تحت تأثیر پایه قرار می‌گیرند، ساختار محصورسازي منحصربه‌فرد SMSI در سطح مشترک فلز-پایه را به حداکثر می‌رساند و مجموعه‌ای از سایت‌هاي سطحي با ویژگی‌های الکترونیکي و هندسي مشابه ایجاد می‌کند. در نتیجه، سایت‌هاي فعال تنظیم‌شده (Modulated)، رفتار جذبي تقریبا یکنواختی نسبت به واسطه‌هاي واکنش نشان می‌دهند. این یکنواختی این بدان معناست که می‌توان انتخاب‌پذیري کاتالیستي سایت‌هاي فعال را با طراحي مناسب SMSI کنترل و تنظیم کرد.

۲- بهبود عملکرد

با توجه به توانایی SMSI در تنظیم انتقال الکترون میان فلز و پایه، از این پدیده براي اصلاح ساختار الکترونیکي سایت‌هاي فعال و بهبود عملکرد کاتالیستي استفاده می‌شود. در SMSI کلاسیک، سطح فرمي (Fermi level) اکسیدهاي جزئي احیاشده پس از عملیات با H_2 در دماي بالا، بالاتر از سطح‌فرمی نانوذرات فلزي قرار می‌گیرد. پیامد این اختلاف، انتقال الکترون از پایه به فلز براي رسیدن به تعادل سطح فرمي است؛ فرایندی که سبب ایجاد سایت‌هاي فعال غني از الکترون می‌شود و عملکرد کاتالیست را ارتقا می‌دهد.

۳- افزایش پایداري (Enhance Stability)

به‌طورکلي پذیرفته شده است که SMSI یکی مؤثرترین راهکارها براي افزایش پایداري کاتالیست‌ها در شرایط سخت عملیاتی است. وجود لایه کپسوله تشکیل‌شده بر اثر SMSI به محدود کردن مهاجرت نانوذرات فلزي کمک کرده و از تف‌جوشی جلوگیری می‌کند. در کاربردهاي عملي، کنترل دقیق ضخامت این لایه اهمیت زیادی دارد؛ لایه باید به‌حدی نازک باشد که نفوذپذیري مناسب را حفظ کند و در عین حال پایداری بالا را تضمین کند.

۳-۵-۲-۳- حبس فیزیکي (Physical confinement)

حبس یا محصورسازي فیزیکي، رایج‌ترین و گسترده‌ترین راهبرد براي بهبود پایداري حرارتي کاتالیست‌ها در دماهایي بالاتر از دماي تامان آن‌هاست. ایده اصلي این روش، قرار دادن نانوذرات فلزي در یک ماتریس متخلخل یا نشاندن یک لایه محافظ هم‌شکل بر روي ذرات است (شکل (۲۰)) [۶۱].

اکسیدهایی نظیر SiO_2، Al_2O_3، ZrO_2 و TiO_2 معمولاً براي تشکیل این لایه محافظ به‌کار می‌روند، زیرا از نظر حرارتي پایدار، از نظر شیمیایي بي‌اثر و از نظر مکانیکي مقاوم هستند. ازآنجاکه مواد بسیاری از پایه‌ها ماهیت اکسیدي دارند، نانوذرات معمولاً بین دو لایه از مواد اکسیدي مشابه یا متفاوت محصور می‌شوند. این لایه محافظ دو کارکرد اساسی دارد [۶۱]:

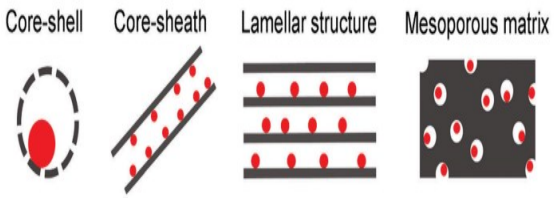
(الف) ایجاد یک مانع فیزیکي براي محدود کردن فضاي حرکتی نانوذرات فلزي و جلوگیري تف‌جوشي

(ب) غیرفعال‌سازی سایت‌هایی که مستعد تف‌جوشي هستند و به این ترتیب تغییر نرخ جداشدن اتم‌ها و انتقال آن‌ها روي پایه. لازم نیست لایه محافظ بسیار نازک باشد، اما باید متخلخل کافی داشته باشد. از سوی دیگر، در طراحی این راهبرد باید توجه داشت که متراکم شدن لایه‌هاي متخلخل در دماهاي بالا می‌تواند موجب

بروز ترک‌هاي ناخواسته و عملکرد اوليه محصورسازي را مختل کند. هرچند بهبود پايداري حرارتي کاتاليست‌هاي محافظت‌شده فيزيکي اغلب با کاهش فعاليت کاتاليستی همراه است که معمولاً ناشی از مسدود شدن سايت‌های فعال يا کاهش انتقال جرم است، اما ما محصورسازی جزئی سطح نانوذرات فلزی می‌تواند به‌طور مؤثر تف‌جوشی را مهار کرده و در عين حال تعداد کافی‌ای از سايت‌های فعال را در دسترس نگه دارد [٦١].

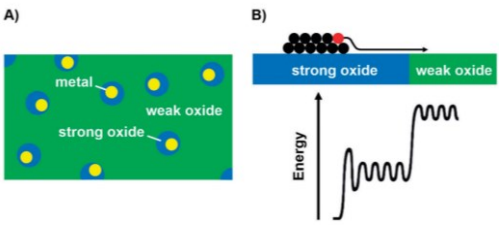
۳-۵-۲-۴- سد انرژي به‌عنوان يک گلوگاه جنبشي (Energy barrier as a kinetic bottleneck)

علاوه بر ايجاد موانع فيزيکي براي جلوگيري از تف‌جوشي نانوذرات فلزي، مي‌توان با افزايش سد انرژی و محدود کردن مسير انتشار سطحي، از تف‌جوشي آن‌ها جلوگيری کرد [٦١].



شکل ۲۰) تصوير شماتيک از نانوذرات فلزي تحت محدوديت فيزيکي [۶۱].
Figure 20) Schematic image of metal nanoparticles under physical confinement [61].

يکی از رويکردهای نويدبخش در اين زمينه، استفاده از پايه‌های اکسيدی دوگانه است که از حوزه‌های نانومقياس کنترل‌شده دو اکسيد مختلف تشکيل شده‌اند. در اين ساختار (شکل (۲۱ a))، نواحی کوچک يک پايه اکسيدی با برهم‌کنش قوی مانند CeO_2 يا TiO_2 با E_{adh} بالا، به‌طور کامل توسط يک اکسيد با برهم‌کنش ضعيف مانند SiO_2 با E_{adh} پايين، احاطه می‌شوند. در چنين آرايشی، نانوذرات فلزي به‌صورت يک نانوذره در هر حوزه، روي نواحي دارای برهم‌کنش قوي رسوب مي‌کنند. براي وقوع تف‌جوشي از طريق انتشار سطحي، لازم است که اتم يا نانوذره فلزي بايد در سراسر پايه حرکت کرده و به نانوذرات برسد يا با آن‌ها ادغام شود. انرژی موردنياز برای اين حرکت در پايه دواکسيدي به‌مراتب بيشتر از پايه‌های تک‌اکسيدي است و همين امر سبب افزايش سد انرژی انتشار و در نتيجه کاهش احتمال تف‌جوشی می‌شود (شکل (۲۱ b)) [٦١].



شکل ۲۱) شماتيک نانوذرات فلزي بر روي سطح پايه اکسيد دوفازي [۶۱].
Figure 21) Schematic of metal nanoparticles on the surface of a biphasic oxide support [61].

اين سد انرژی به‌عنوان يک گلوگاه جنبشی عمل کرده و با محدود کردن تحرک نانوذرات، پايداری بلندمدت کاتاليست را به‌طور مؤثری افزايش می‌دهد. نمونه‌ای از اين پديده در پايه TiO_2-SiO_2 مشاهده شده است. اين پايه دواکسيدي با جايگزيني Ti به‌جاي Si در يک شبکه لايه‌نازک SiO_2 و ايجاد جزاير Ti يا TiO_x تهيه شد که شرايط را برای هسته‌زايي انتخابي خوشه‌هاي طلا بر روی حوزه‌هاي TiO_x فراهم کرد. خوشه‌هاي طلا پس از قرارگيری در دماي واکنش تا ۵۷۷ درجه سلسيوس، هيچ نشانه قابل‌مشاهده‌ای از تف‌جوشي نشان ندادند [٦١].

پس پايه کاتاليستی از جنبه‌های گوناگون بر عملکرد کاتاليست تأثير می‌گذارد و نقش‌های مهمی به‌شرح زير دارد:

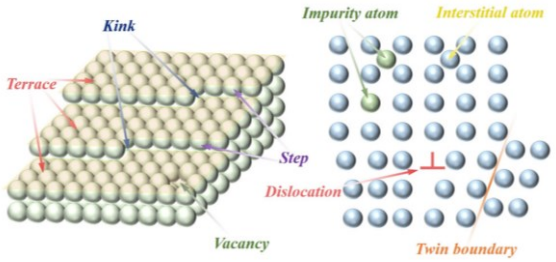
۱- سطحي فراهم مي‌کند که ذرات کاتاليست بتوانند بر آن پراکنده شود و در نتيجه مساحت سطح فعال و تعداد سايت‌های فعال افزايش يابد.
۲- نقش مهمي در حفظ فعاليت، انتخاب‌پذيري و پايداری کاتاليست نهايي ايفا مي‌کند. يکی از ويژگی‌های مهم بسياری از پايه‌ها، اسيديته سطحي آن‌ها است که می‌تواند واکنش‌هايی مانند ايزومريزاسيون و شکست زنجيره مولکول‌هاي سنگين را تسهيل کند.
۳- به‌عنوان مانعي فيزيکي براي محدود کردن فضاي حرکت نانوذرات فلزي و جلوگيري از تف‌جوشي عمل مي‌کند.
٤- قادر است سايت‌هايی را که مستعد جداشدن اتم و آغاز فرآيند تف‌جوشی هستند غيرفعال کرده و بدين‌ترتيب نرخ مهاجرت اتم‌ها روی سطح را تغيير دهد.

پس دستيابی به يک پايه کاتاليستی با مساحت سطح بالا از اهميت بالايی برخوردار است. يکی از مهم‌ترين راه‌ها برای افزايش مساحت سطح، دوپينگ ناخالصی است که در ادامه بررسی شده است.

۴-نقص در احتراق کاتاليستي متان

۴-۱- نقص در مواد کاتاليست

بلورها داراي ساختاري منظم از آرايش اتمي هستند؛ با اين حال، وجود نقص‌هاي کريستالي در آن‌ها پديده‌ای رايج است. عيوب کريستالي يا سايت‌هاي نقص به‌دليل آرايش متفاوت اتم‌ها در محل نقص نسبت به سطح کريستال، از واکنش‌پذيري بالايي برخوردارند. انواع مختلفي از عيوب در مواد مشاهده می‌شود که شامل جاي‌خالي (Vacancy)، گام/پيچيدگي سطح (Surface step/kink)، دوپينگ ناخالصي (Impurity doping)، مرزهای دوقلو يا دانه (Twin/grain boundary)، و اعوجاج/بی‌نظمی (Lattice distortion/disorder) شبکه هستند (شکل (۲۲)) [٦٥].



شکل ۲۲) شماتیک انواع مختلف عیوب در مواد کاتالیست [۶۵].
Figure 22) Schematic of various types of defects in catalytic materials [65].

به‌طور كلي، جاي‌خالي و دوپينگ ناخالصي دو نوع اصلي از نقص‌های نقطه‌اي محسوب می‌شوند که در اثر نبود یک اتم یا آرایش نامنظم اتم‌ها در ساختار منظم بلوري ایجاد می‌گردد. جاي‌خالي با حذف یک اتم از شبکه‌ي كريستالي به‌وجود مي‌آيد و بر اساس نوع اتم حذف‌شده به دو دسته جای‌خالی آنيوني يا كاتيوني تقسيم مي‌شود. اين نوع نقص‌ها می‌توانند خواص فيزيكي و شيميايي مواد بلوری را به‌طور چشمگیری تغییر دهند. رایج‌ترین جاي‌خالي آنيوني، جاي‌خالي اكسيژن است. در اكسيدهاي فلزي، جاي‌خالي اكسيژن سطحي (O_{vs}) تمایل زیادی به جذب و فعال‌سازي اكسيژن گازي براي تشكيل گونه‌هاي فعال اكسيژن (Reactive Oxygen Species, ROS) مانند O_2^{-2}، O^{-2} و O^- دارد که برای واکنش‌های اکسیداسیون کاتالیستي ضروري هستند. در مقابل، جاي‌خالي‌های موجود در توده‌ي كريستال موجب افزایش تحرک و واكنش‌پذيري ساختار می‌شوند. همچنين، جاي‌خالي فلزي يا كاتيوني تأثير قابل‌توجهي بر فعاليت كاتاليستي در فرايند احتراق متان دارد [٦٥].

در کاتالیست‌های اکسید فلزی، وجود جای‌خالی فلزی می‌تواند انرژی پیوند فلز-اکسیژن و هماهنگی محیط اکسیژن را تغییر دهد و در نتیجه تحرک اکسیژن شبکه‌ی سطحی را افزایش دهد [٦٦].

برخلاف نقص‌های جاي‌خالي، دوپينگ ناخالصي از طريق وارد كردن يک ناخالصي به شبكه‌ي بلور، موجب تغيير خواص فيزيكي و شيميايي ماده می شود. این دوپینگ می‌تواند به‌صورت آنیونی یا کاتیونی طبقه‌بندي گردد و و بسته به اندازه‌ی اتم یا یون ناخالص نسبت به میزبان، در دو حالت دوپینگ سایت جانشینی (Substituting-site doping) یا دوپینگ سایت بینابینی (Interstitial-site doping) رخ دهد. رابطه‌ی میان ساختار نقص و فعالیت کاتالیستی از نظر نوع، غلظت و توزیع نقص‌ها بسیار پیچیده است. از این‌رو، بررسی عمیق اثرات عیوب بر فعالیت کاتالیستی احتراق متان و طراحی کنترل‌شده‌ی عیوب در مواد کاتالیستی ضروری است تا مسیرهای اصلاح مؤثرتری شناسایی شود [٦٥].

۴-۲- نقص به‌عنوان سایت‌هاي فعال

به دلیل انرژي بالاي سايت‌هاي نقص، اين نواحي در كاتاليست‌ها از واكنش‌پذيري بالايي نسبت به مولكول‌هاي واكنش‌دهنده برخوردارند. اين نقص‌ها مي‌توانند ساختار الكترونيكي و توزيع چگالي بار مواد را بهينه كرده و موجب ايجاد كرنش موضعي شوند. ازاين‌رو، سايت‌هاي نقص قادرند مستقيما به‌عنوان سايت‌هاي فعال واكنشي عمل كنند. براي مثال، در مرز دانه، آرايش اتمي از يک جهت به جهت ديگر تغيير مي‌كند و در حالت گذار قرار دارد. همچنين، سايت‌هاي نقص سطحي مي‌توانند اتم‌هاي منفرد، خوشه‌هاي اتمي يا گروه‌های عاملی را مهار كرده و در تشكيل سايت‌هاي فعال نقش داشته باشند. كاتاليست‌هاي ناهمگن، برهم‌كنش قوي فلز - پايه مي‌تواند جذب متان و فعاليت اكسيژن شبكه پايه را به‌طور قابل‌توجهي افزايش دهد و پراكندگي و مورفولوژي ذرات فلز را تغيير دهد [۶۵].

۴-۳- ارتقا جذب مولكول‌هاي واكنش‌دهنده روي كاتاليست‌ها

جذب، نخستين مرحله كليدی در تمامی فرايندهاي كاتاليستي ناهمگن است. جذب مولكول‌هاي واكنش‌دهنده بر روی سطح كاتاليست مي‌تواند آغازگر واكنش‌هاي شيميايي متعددي باشد. وجود نقص‌ها ساختار الكترونيکی سطح كاتاليست را بهبود داده و انرژی جذب مولكول‌های واكنش‌دهنده را تغيير می‌دهد؛ امری كه برای افزايش ميزان جذب بسيار مؤثر است [۶۵].

۴-۴- ارتقا فعال‌سازي مولكول‌هاي واكنش‌دهنده روي كاتاليست‌ها

تفكيک نخستين پيوند C-H در مولكول متان، مرحله‌ي كنترل‌كننده‌ي سرعت در احتراق كاتاليستي متان به‌شمار می‌رود. غلظت مناسب عيوب مي‌تواند به‌طور مؤثري توانايي سطح كاتاليست را براي فعال‌سازي مولكول‌هاي واكنش‌دهنده (متان و اكسيژن) افزايش دهد. به‌عنوان مثال، نقص‌های جاي‌خالي با هماهنگی غيراشباع (Unsaturated coordination) براي جذب متان و فعال‌سازي پيوند C-H مناسب‌تر هستند. از سوی ديگر، كارايی فعال‌سازي اكسيژن در سطح كاتاليست يكی از عوامل كليدی در احتراق متان است، زيرا اين فرايند تعيين‌كننده تعداد و فركانس تبديل گونه‌هاي اكسيژن در واكنش است. نقص‌هايی نظير جاي‌خالی‌ها در فعال‌سازی مولكول‌های اكسيژن و تشكيل گونه‌های اكسيژن فعال نقش حياتی دارند و موجب بهبود مكانيسم هيدروژن‌زدايی در واكنش‌های كاتاليستی می‌شوند [۶۵].

۴-۵- بهبود انتقال اكسيژن شبكه در كاتاليست‌ها

در مكانيزم‌هاي واكنش مارس-ون كرولن (Mars–van Krevelen mechanism, MV-K) و تركيبي (Two–Term mechanism, T-T)، اكسيژن شبكه نقش عامل اكسيدكننده ضروری را ايفا می‌كند. تحرک اكسيژن شبكه مستقيما بر فعال‌سازي و راندمان اكسيداسيون مولكول‌هاي متان تأثير مي‌گذارد. ايجاد نقص‌ها معمولاً با تشكيل ساختارهاي ترموديناميكي ناپايدار همراه است كه سبب افزايش چگالي سطح با اتم‌هاي غيراشباع مي‌شود و در نتيجه تحرک الكترونی را افزايش می‌دهد [٦٥].

۵- ايجاد عيوب در كاتاليست‌هاي احتراق متان

نقص‌ها به‌صورت مستقيم يا غيرمستقيم بر عملكرد كاتاليست‌ها تأثير گذاشته و نقش قابل‌توجهي در واكنش‌هاي احتراق كاتاليستي متان دارند. درک ارتباط ميان ساختار -پاسخ در سايت‌هاي معيوب طی واكنش‌هاي كاتاليستي، فرصت منحصربه‌فردی براي دست‌كاري هدفمند عيوب مواد به‌منظور بهبود فعاليت كاتاليستي فراهم مي‌كند. ايجاد و كنترل ساختارهای

معیوب در مواد کاتالیستی فرایندي پیچیده است. پژوهشگران تاکنون روش‌هاي متعددي براي تهیه کاتالیست‌هاي غنی از نقص توسعه داده‌اند که بسته به نوع فرایند سنتز، در دو دسته‌ي اصلي طبقه‌بندی مي‌شوند [٦٥]:

١- ایجاد مستقیم نقص در حین سنتز کاتالیست (مانند دوپینگ اتمي(Atomic doping)، آسیاب گلوله‌اي (Ball milling))

٢- ایجاد نقص در کاتالیست از پیش سنتز شده (مانند اچینگ یا زدایش (Etching)، سردکردن سریع (Quenching)).

۵-۱- سنتز مستقیم کاتالیست‌هاي غني از نقص

از آن‌جا که مواد به‌طور ذاتی همراه با میزان مشخصی از عیوب تولید می‌شوند، می‌توان با کنترل دقیق روش سنتز و شرایط واکنش (نظیر فرایند رشد کریستال و سینتیک واکنش)، نوع و مقدار این عیوب را تنظیم کرد. برای نمونه، نقص‌هایی همچون جای‌خالی و بی‌نظمی‌های شبکه‌ای را می‌توان از طریق اعوجاج شبکه‌ی حاصل از دوپینگ اتمی ایجاد نمود. همچنین، عیوبی نظیر مرز دانه‌ها از طریق روش آسیاب گلوله‌ای قابل ایجاد هستند [٦٥].

۵-۱-۱- روش دوپینگ

ادغام عناصر دیگر در ساختار اکسیدهای فلزی یکی از مؤثرترین راهبردها برای اصلاح و بهبود عملکرد کاتالیستی محسوب می‌شود. استراتژی دوپینگ اتمی به‌طور گسترده در اصلاح کاتالیست‌های احتراق متان به‌کار می‌رود و گزینه‌های متنوعی برای افزایش فعالیت این کاتالیست‌ها فراهم می‌آورد. دوپینگ معمولا به دو نوع دوپینگ کاتیوني و دوپینگ آنیوني تقسیم مي‌شوند. ورود تصادفي اتم‌هاي فلز یا عناصر سبک (مانند B، C و N) به شبکه بلوری موجب اعوجاج شبکه و ایجاد جاي‌خالي (اعم جاي‌خالي اکسیژن و اتم فلز) مي‌شود. این پدیده مي‌تواند به‌صورت مؤثر اکسیژن شبکه را فعال کرده و تحرک آن را افزایش دهد. همچنین، اتم‌هاي دوپ‌شده مي‌توانند موجب غني‌سازي حالت‌هاي ظرفیتي فعال عناصر و افزایش پراکندگي گونه‌هاي فعال در ماده شوند. نوع و میزان عیوب حاصل از دوپینگ، تأثیر چشم‌گیری بر ساختار و خواص سطحي کاتالیست دارد [٦٥].

بر اساس موقعیت ناخالصی‌ها در شبکه‌ی بلوری، دوپینگ‌ها به دو دسته دوپینگ سایت جایگزین و دوپینگ سایت بینابیني تقسیم می‌شوند. دوپینگ جایگزین به‌عنوان ابزار اصلي کنترل عملکرد مواد کاتالیستی، به‌طور گسترده در اصلاح کاتالیست‌هاي احتراق متان به‌ویژه در اکسیدهاي پروسکایت و اسپینل مورد استفاده قرار می گیرد. این روش امکان جایگزیني جزئي در سطح بهین را فراهم می کنده تا تأثیر مثبت بر فعالیت کاتالیستي حاصل شود [٦٥].

در کاتالیست‌هاي اکسید فلزي مانند اسپینل‌ها و پروسکایت‌ها، دوپینگ اتمي از طریق روش‌های هم‌رسوبي (Co-precipitation)، روش‌هاي سل – ژل (Sol–gel)، احتراق محلول (Solution combustion) و روش‌هاي هیدروترمال انجام می‌شود. این روش‌ها موجب تشکیل محلول‌هاي جامد و تغییر در ساختار اصلي ماده می شوند، در نتیجه غلظت عیوب کریستالي یاجاي‌خالي اکسیژن افزایش می‌یابد. گزارش شده است که افزایش نسبت گونه‌هاي فعال Co^{+2} می‌تواند به غني‌سازي گونه‌هاي فعال اکسیژن و بهینه‌سازي اسیدیته‌ي سطح منجز شود [٦٥].

۵-۱-۲- ترکیبات غیراستوکیومتري (Non-stoichiometric compounds)

ترکیبات غیراستوکیومتري به‌عنوان محلول‌هاي جامدی از ترکیبات با ظرفیت متفاوت شناخته مي‌شوند که ترکیب شیمیایی آن‌ها از قانون نسبت‌هاي معین (Pricing ratio) انحراف دارد. این انحراف باعث توزیع مجدد یون‌هاي فلزي در حالت‌هاي اکسیداسیون مختلف و افزایش غلظت عیوب کریستالي و جاي‌خالي اکسیژن در ماده می‌گردد. در این نوع مواد، امکان تنظیم نسبت آنیون‌ها و کاتیون‌ها بدون افزودن ناخالصی‌های خارجی وجود دارد. علاوه‌براین، پروسکایت‌های لایه‌ای نسبت به پروسکایت‌های معمولی از درجه‌ی بالاتری از غیراستوکیومتری اکسیژن برخوردارند که آن‌ها را برای کاربردهای کاتالیستی بسیار مناسب‌تر می‌سازد [٦٥].

۵-۱-۳- آسیاب مکانیکی

درحالی‌که واکنش‌هاي شیمیایي سنتی معمولاً با گرما، نور یا پتانسیل الکتریکي تحریک مي‌شوند، مکانوشیمی (Mechanochemistry) از نیروهاي مکانیکي برای القای واکنش‌ها استفاده مي‌شود. آلیاژسازي مکانیکي موجب افزایش تعداد نقص‌ها، اختلال ساختاري در سطح اتمي و تشکیل مرزهاي ذرات نانوبلوري مي‌شود و در نهایت انرژی شبکه را افزایش می‌دهد. روش‌هاي مکانیکي براي سنتز کاتالیست‌هاي غنی از نقص، از مزایاي متعددی از جمله سادگي، کارایي بالا، سازگاری با محیط زیست و عدم تولید پساب برخوردارند و جایگزیني امیدوارکننده براي روش‌های شیمیایي مرطوب به‌شمار می‌آیند [٦٥].

برای نمونه، شو (Shu) و همکاران، نمک‌هاي NaCl و فلزات را به‌صورت مکانیکي با روش آسیاب گلوله‌اي مخلوط کردند و سپس با آب دیونیزه شست‌وشو دادند تا پایه‌ي کریستالي NaCl حذف شود. در نتیجه، اکسید فلزي متخلخل Co_3O_4 حاصل شد [٦٧].

۵-۲- معرفي عیوب در مواد پیش سنتز شده

واردکردن عیوب به یک ماده‌ي کاتالیستي از پیش سنتز شده (که ساختار اولیه خود را دارد) معمولا شامل فرایند رشد ماده‌ي کاتالیست نمي‌شود و تنها خواص سطح و زیرسطح آن را تغییر می‌دهد. عیوبی مانند جاي‌خالي‌ها (اکسیژن یا کاتیوني)، ناخالصي‌ها (به‌ویژه آنیون‌هاي دوپ‌شده) و فازهای جدید به‌راحتي در سطح یا زیرسطح مواد کاتالیست قابل القا هستند. رایج‌ترین روش‌های ایجاد این‌گونه عیوب شامل زدایش و سردکردن سریع می باشند [٦٥].

۵-۲-۱- زدایش شیمیایي / کاهش (Chemical etching/reduction)

با توجه به نوع فرایند زدایش، راهبردهای زدایش را می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند [٦٥]:

- زدایش شیمیایي (اسیدي، زدایش قلیایي (Alkali etching)، زدایش کاهش هیدروژن (Hydrogen reduction etching))
- زدایش فیزیکي (زدایش پلاسما (Plasma etching)، زدایش لیزری (Laser etching))
- زدایش انحلال انتخابي (Selective etching dissolution)

زدایش شیمیایي بر پایه ماهیت شیمیایي کاتالیست و انتخاب مناسب معرف شیمیایي مناسب انجام می‌شود و از واکنش میان این دو براي ایجاد عیوب بهره مي‌برد. این روش معمولا شامل واکنش‌های کاهش اسیدي، قلیایي و نمکي است و مي‌تواند به‌طور هم‌زمان ویژگی‌های متعددی از سطح کاتالیست، از جمله غلظت جاي‌خالي‌های اکسیژن، زبري سطح ، سطح ویژه، استحکام و تعداد سایت‌هاي اسیدي و بازي را تغییر دهد. اکسیدهاي فلزات واسطه را مي‌توان با محلول‌هاي اسیدي یا قلیایي زدایش کرد تا سطوح کاتالیستي اصلاح‌شده و عیوب خاصی ایجاد شوند. در استراتژي زدایش کاهشي، از واکنش عوامل کاهنده‌ای مانند H_2 و $NaHB_4$ با اکسیژن شبکه‌اي استفاده می‌شود که موجب تشکیل جاي‌خالي‌های اکسیژن، جاي‌خالي‌های کاتیوني یا حالت‌هاي ظرفیت پایین در اکسیدهاي فلزي می‌گردد. در مقایسه با دیگر روش‌هاي زدایش شیمیایي، زدایش انحلال انتخابي که با اهداف و جهت‌گیري خاص انجام مي‌شود، عملکرد برتري در حذف ترکیبات آلی فرّار (VOCها)، اکسیداسیون متان و اکسیداسیون منواکسیدکربن نشان داده است. این روش به‌عنوان رویکردی نوین برای ایجاد نقص در سطح مواد شناخته می‌شود. با این حال، زدایش شیمیایی در مقیاس صنعتی ممکن است موجب تولید مقادیر زیادی از محلول‌های اسیدی و قلیایی گردد که خطر آلودگی زیست‌محیطی دارد. افزون بر آن، بهینه‌سازی عمق و زمان زدایش همچنان نیازمند تحقیقات گسترده است [۶۵].

یو (Yoo) و همکاران، کاتالیست‌هاي اکسید کبالت مزومتخلخل را با غلظت‌هاي مختلف اسید نیتریک اصلاح کردند. نتایج نشان داد که سطوح اصلاح‌شده داراي زبری بیشتر، میزان اکسیژن شیمیایي جذب‌شده و تعداد بیشتری جاي‌خالي اکسیژن بودند. این تغییرات منجر به افزایش چشمگیر فعالیت کاتالیستي در احتراق متان و کاهش $T_{50\%}$ به میزان ۷۰ درجه سلسیوس بود [۶۸].

وانگ (Wang) و همکاران به‌صورت انتخابي La_2O_3 را با اسید استیک (HAc) زدایش کردند. این فرایند نه‌تنها موجب ایجاد نقص‌هاي سطحی در La شد، بلکه تخلخل، دسترسي به سایت‌هاي فعال و خواص ردوکس ماده را نیز بهبود بخشید [۶۹].

۵-۲-۲- فناوري پلاسما

در سال‌های اخیر، روش‌های زدایش فیزیکی به‌ویژه با استفاده از پلاسما برای ایجاد نقص در مواد مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. در این روش، مواد با ذرات پرانرژی مانند یون‌ها، پرتوهای الکترونی یا پلاسما بمباران می‌شوند. پلاسما گازی نیمه‌یونیزه است که از الکترون‌های آزاد، یون‌ها، رادیکال‌ها و گونه‌های خنثی برانگیخته تشکیل می‌شود. ذرات پرانرژی حاصل از پلاسما قادرند واکنش‌های شیمیایی را تحریک کرده و خواص فیزیکوشیمیایی مواد را دگرگون سازند. این روش از آن جهت اهمیت دارد که به‌راحتی قابل‌کنترل است، احتمال ورود ناخالصی‌های ناخواسته در فرایند اصلاح را کاهش می‌دهد و امکان تنظیم غلظت عیوب از طریق کنترل زمان و شدت زدایش را فراهم می‌کند. همچنین، کندگی لیزری (laser ablation) به‌عنوان یکی از مسیرهای زدایش فیزیکی، برای اصلاح مواد به‌طور گسترده به‌کار می‌رود. در این فرایند، انرژی لیزر جذب‌شده توسط هدف موجب برانگیختگی الکترونی، تبدیل انرژی به گرما و تبخیر ماده می‌شود که در نهایت به تشکیل پلاسما و اصلاح سطح ماده منجر می‌گردد [۶۵].

۵-۲-۳- سردکردن سریع

کوئنچ یکی از روش‌های متداول در عملیات حرارتی مواد فلزی است که طی آن ماده‌ی فلزی (مانند فولاد) تا دمایی بالاتر از دمای بحرانی حرارت داده می‌شود، سپس پس از نگهداری در آن دما برای مدت مشخص، با سرعتی بیش از سرعت بحرانی سرد می‌گردد تا ساختاری عمدتاً مارتنزیتی و نامتعادل ایجاد شود. راهبردهای کوئنچ را می‌توان از طریق کاهش سریع دما با استفاده از نیتروژن مایع یا محلول‌های سردکننده پیاده‌سازی کرد. در طی سردشدن آهسته، محلول جامد نامنظم به ساختاری منظم موسوم به فراساختار (Superstructure) تبدیل می‌شود. این ساختار منظم برای مهاجرت الکترون‌ها و اکسیژن شبکه‌ای مناسب نیست و از این‌رو برای واکنش‌های احتراق متان (چه در مکانیسم درون‌صفحه‌ای و چه مکانیزم سطحی) چندان مؤثر نیست. در مقابل، فاز محلول جامد نامنظم در اثر سردکردن سریع (کوئنچ) تشکیل می‌شود و از نظر الکترونی و اکسیژنی فعال‌تر است. علاوه بر این، با تنظیم سرعت خنک‌سازی در مرحله‌ی کلسیناسیون یا سردکردن مستقیم کاتالیست در آب با دمای پایین یا محلول نمک فلزی، می‌توان ساختارهای غنی از نقص را به‌صورت کنترل‌شده ایجاد کرد [۶۵].

۶- افزایش نقص پایه کاتالیستي آلومینا به کمک دوپینگ

سامرز (Smothers) و زینولدر(Reynolds) به بررسي تف‌جوشي و رشد دانه‌هاي آلومینا پرداختند. آن‌ها اثر مواد افزودني را که به‌ترتیب موجب تأخیر در تبدیل فاز و یا بي‌تأثیر بر آن بودند، در جدول (۱۰) و جدول (۱۱) گزارش کردند [۷۰].

برتین (Burtin) و همکاران به مطالعه تأثیر مساحت سطح و نوع افزودني بر پایداري حرارتي کاتالیست‌هاي آلومیناي انتقالي پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که یون‌های Ga^{3+}، In^{3+} و Mg^{2+} موجب تسریع در تبدیل فاز به آلفا آلومینا می‌شوند، در حالي که یون‌های Zr^{4+}، Ca^{2+}، Th^{4+}و La^{3+} این فرایند را مهار یا کند (Anchor) مي‌کنند [۷۱].

مورل (Murrel) و همکاران پراکندگي توده‌اي سيليس بر سطح آلومينا را به‌منظور تشكيل ساختارهای اكسيد فازي پراكنده و سطحي مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از گاما آلومينا با اندازه ذرات ۵۰ ميكرون و مساحت سطح ۱۹۰ متر مربع بر گرم استفاده كرده و آن را با محلولي از سيليس كلوئيدي (Dupont "Ludox" AS-40) تركيب نمودند. مقدار سيليس تا ۲۵ درصد وزني تركيب نهايي مورد ارزيابی قرار گرفت. نتايج نشان داد كه پراكندگي ۲ تا ۵ درصد وزنی سيليس بر سطح آلومينا، در هنگام بخاردهي در دماي ۸۷۰ درجه سلسيوس، منجر به كاهش كمتر مساحت سطح در مقايسه با نمونه‌های فاقد افزودنی شد[۷۲].

جانسون (Johnson) پايداري سطح آلومينا در حضور بخار آب در شرايط افزودن عناصر مختلف از جمله، P، Si، Ba، Sr و La مورد مطالعه قرار داد. نرخ كاهش مساحت سطح اين نمونه‌ها در شكل (۲۳) نشان‌داده شده است. وی نشان داد كه سيليس به‌عنوان موثرترين عامل تثبيت‌كننده، با جايگزينی گروه‌هاي هيدروكسيل سطحي موجب بهبود چشمگير پايداری حرارتی در حضور بخار آب می شود [۷۳].

جدول ۱۰ انقباض، اندازه دانه، و وزن مخصوص آلومينا، حاوي ۱٪ مواد افزودني كه باعث تأخير در تف‌جوشي و رشد دانه‌ها شده است [۷۰].

Table 10 Shrinkage, grain size, and specific gravity of alumina containing 1% additives that cause delay in sintering and grain growth [70].

Additive	1300 °C (2 hours)			1400 °C (2 hours)			1500 °C (2 hours)		
	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)
No additive	2.3	2	2.25	4.3	2	2.41	9.6	3	3.45
NaF	-0.2	2	2.2	0.2	2	2.25	2.4	2	2.49
MgF_2	0.6	2	2.29	1.5	2	2.34	6.4	3	2.76
Sb_2O_5	0.5	2	2.29	2.5	2	2.41	8.3	3	2.8
CaF_2	0.3	-	2.16	1.2	-	2.2	8	-	2.66
KI	1.9	-	2.25	4	-	2.42	8.2	-	2.81
KCl	1.9	-	2.28	3.4	-	2.33	8.2	-	2.79
KBr	1.9	-	2.26	4	-	2.41	8	-	2.77
K_2CO_3	1.4	-	2.18	2.2	-	2.32	5.3	-	2.39
$NaNO_3$	1.5	-	2.3	2.3	-	2.35	3.4	-	2.49
Na_2CO_3	1.6	-	2.26	2.3	-	2.28	5.1	-	2.41
$CaCO_3$	2.2	-	2.28	4	-	2.39	8.6	-	2.71
MgO	2	-	2.31	4.6	-	2.47	8.9	-	2.87
$BaCO_3$	1.7	2	3.25	3.4	2	2.31	5.7	3	2.49
$SrCO_3$	1.6	-	2.23	3.3	-	2.38	4.8	-	-
SnO_2*	1.4	2	2.18	3.9	2	2.38	10.2	3	2.81
Cr_2O_3	1.6	-	2.21	3.6	-	2.4	8.6	-	2.65
La_2O_3	1.6	-	2.32	3.7	-	2.6	6.5	-	2.8
V_2O_5	3.2	-	2.44	3.7	-	2.48	5.7	-	2.54
SiO_2	2.2	2	2.32	3.7	2	2.4	6	2	2.6

جدول ۱۱ انقباض، اندازه دانه و وزن مخصوص آلومينا، حاوي ۱٪ مواد افزودني كه تأثير قابل‌توجهي بر رشد دانه نداشتند [۷۰].

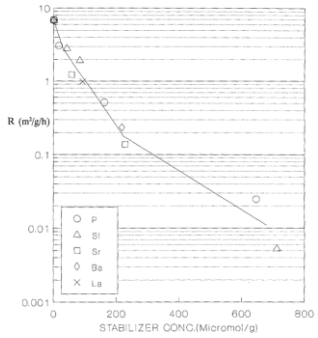
Table 11 Shrinkage, grain size, and specific gravity of alumina containing 1% additives that had no significant effect on grain growth [70].

Additive	1300 °C (2 hours)			1400 °C (2 hours)			1500 °C (2 hours)		
	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)	Shrinkage (%)	Grain size (µm)	Density (g/cc)
No additive	2.3	2	2.25	4.3	2	2.41	9.6	3	3.45
Ga_2O_3	2.4	2	2.39	4.7	2	2.55	9.1	3	2.83
Y_2O_3	2.1	2	2.36	4.3	2	2.53	9.2	3	2.78
P_2O_5	3.2	-	2.42	4.9	-	2.59	7.3	-	2.89
Fe_2O_3	2.9	2	2.28	5.3	2	2.46	10.5	3	2.79
ThO_2	2.4	-	2.39	5.1	-	2.57	9.1	-	2.89
CeO_2	2.1	-	2.27	4.4	-	2.41	8.4	-	2.67
ZrO_2	2.1	-	-	4.5	-	2.44	7.6	-	-
Ga_2O_3	2.4	-	2.28	5.4	-	2.47	10.3	-	2.94

ژو (Xue) و چن (Chen) اثر افزودني‌های مختلف بر تبديل فاز گاما به آلفا آلومينا را بررسی كردند. مطابق نتايج تحليل حرارتي تفاضلي (Differential Thermal Analysis, DTA)، افزودنی بور (B) موجب تاخير در تبديل فاز و افزودن مس (Cu) باعث تسريع آن در دمای حدود ۱۲۰۰ درجه‌ي سلسيوس شد. پيک گرماگير گسترده در بازه ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سلسيوس مربوط به تبخير آب جذب‌شده است، در حالی كه برآمدگی گرمازای وسيع بين۱۵۰ درجه‌ي سلسيوس تا دماي تبديل، به‌طور جزئی به تبلور تدريجی و درشت‌شدن پودر اوليه نسبت داده می‌شود (شكل ۲۴). نتايج مشابهی برای ساير افزودنی‌ها نيز به‌دست آمد كه در جدول (۱۲) خلاصه شده است. آن‌ها ZnF_2 را به‌عنوان قوي‌ترين عامل تسريع‌كننده تبديل فاز و ZrO_2 را به‌عنوان عامل بازدارنده گزارش كردند. شواهد نشان مي‌دهند كه رسوب ZrO_2 موجب مهار واكنش‌های سطحی آلومينا و خزش (Creep) و تف‌جوشي می‌شود[۷۴].

آراي (Arai) و همكاران به بررسي تثبيت حرارتي پايه‌هاي كاتاليستي و كاربرد آن‌ها در احتراق كاتاليستي در دماي بالا

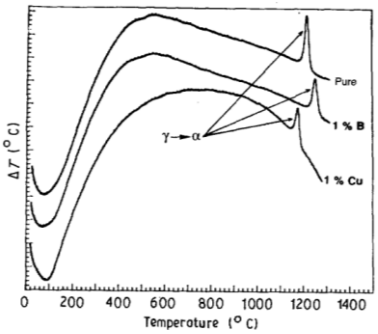
پرداختند. در جدول (۱۳) اثر افزودني‌ها بر پايداري حرارتي آلومينا انتقالي ارائه شده است



شکل ۲۳) نرخ کاهش مساحت توسط آلومینا (۸۶۶ کلوین / 0.095 atm / 200 m^2/g) [۷۳].

Figure 23) Reduction rate of area by alumina (866 K / 0.095 atm / 200 m^2/g) [73].

افزودن ترکیباتی نظیر BaO، La_2O_3، SiO_2، Li_2O یا K_2O در حفظ مساحت سطح بالا مؤثر است، زیرا کاتیون‌هاي افزوده‌شده با اشغال سایت‌های سطحي یا توده‌اي از انتشار اتمي (سطحي و حجمی) که منجر ایجاد فاز آلفا مي‌شود، جلوگيري مي‌کنند. برخي از اين افزودني‌ها اثر قابل‌توجهي درکندکردن تبدیل فاز نشان مي‌دهند [۷۵].



شکل ۲۴) طرح DTA براي آلومينا خالص، ۱ مول % دوپ شده با B و ۱ مول % مس دوپ شده، در ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه در هوا [۷۴].

Figure 24) DTA curve for pure alumina, 1 mol% B-doped, and 1 mol% Cu-doped alumina, at a heating rate of 5 °C/min in air [74].

سدورنتد (Sdversand) و همکاران به بررسي احتراق متان بر روي کاتالیست Pd-Al2O3/SiO2 و مطالعه فعالیت و پایداري کاتالیست پرداختند. در اين پژوهش آزمايش‌هاي تفجوشي با آلومينا تثبیت‌شده باBa ، La، Siو یا ترکیبي از آن‌ها انجام شد. آلومينا آماده‌شده داراي سطح ویژه برابر با 260 m2/gو حجم کل منافذ cm3/g 40/0 (0.998= p/po)بود .توزیع اندازه منافذ نیز حداکثر حدود ۶۰Å بود. پیش از انجام آزمايش‌هاي تفجوشي، نمونه‌ها به مدت ۸ ساعت در دماي ۶۰۰ درجه سلسیوس پیش‌تفجوشي (Pre-sintered) شدند. پس از تفجوشي در اتمسفری شامل ۱ درصد حجمی بخار آب در هوا در دماي ۱۲۷۳ کلوین به مدت ۸ ساعت، سطح ویژه آلومينا خالص به ۸۵ m2/g کاهش یافت (شکل (۲۵)). . افزودن Ba یا La تنها موجب افزایش پایداري در برابر تفجوشي شد، در حالي که Si اثر تثبیت‌کننده قابل‌توجهي نشان داد. افزودن La و Ba به آلومينا تثبیت‌شده با Si موجب خنثی‌شدن اثر تثبیت‌کنندگی Si گردید [۵۶].

جدول ۱۲ حداکثر دماي تبدیل، Tp، از اندازه‌گیري‌هاي DTA براي افزودني‌هاي مختلف (اکسیدهاي مربوطه پس از تکلیس در براکت‌ها نشان‌داده‌شده است) [۷۴].

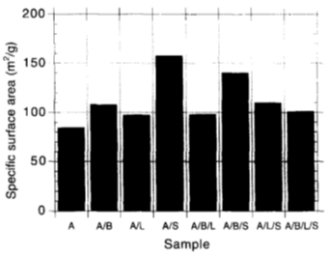
Table 12 Maximum transformation temperature, Tp, from DTA measurements for various additives (the corresponding oxides after calcination are shown in parentheses) [74]

Additive	Concentration (mole percent)	T_p (°C)
No-Additive	-	1216
H_3BO_3 [B_2O_3]	1	1254
	5	1258
$(C_2H_5O)_4Si$ [SiO_2]	1	1268
$ZrOCl_2$ [ZrO_2]	1	1291
$LiNO_3$ [Li_2O]	1	1215
LiF	1	1212
$V(CH_3COCHCOCH_3)_3$ [V_2O_5]	1	1190
$Cu(NO_3)_2$	1	1185
[CuO/Cu_2O]	5	1114
$Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ + $Mn(NO_3)_2$ [TiO_2 + MnO/Mn_2O_3]	1	1171
$Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ + $Cu(NO_3)_2$ [TiO_2 + CuO/ Cu_2O]	1	1149
ZnF_2	1	1035
	5	990

جدول ۱۳ تثبیت حرارتي آلومينا توسط مواد افزودني [۷۵].

Table 13 Thermal stabilization of alumina using additives [75].

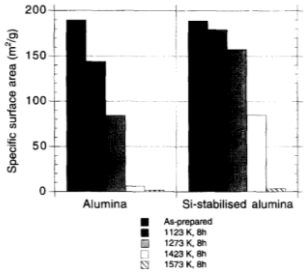
Zr, Ca, La, Th added to alumina	Kinetic stabilization model
Li, K, Mg- activated alumina	240m^2/g, 600°C
Ba-γ- alumina	1200° C
Ba, Sr, La, Sn, SiO_2, PO_4 - γ- alumina	600° C
La-γ- alumina	120 m^2/g, 1000° C
Lanthanide(La,Pr,Nd)-alumina	63 m^2/g,1150° C
La-γ- alumina	0% H_2O, 51m^2/g ,1050°C
	20% H_2O, 5m^2/g ,1050°C
La-γ- alumina	92 m^2/g, 900°C
Si-γ- alumina	1200°C
Si-grafted-γ- alumina	20% H_2O, 51m^2/g ,1220°C
SiO_2-Al_2O_3	46 m^2/g, 1300° C
Al_2O_3 coated with SiO_2	91 m^2/g, 1220° C
SiO_2-Al_2O_3, mullite	31 m^2/g, 1400° C



شکل ۲۵) سطح ویژه پس از تفجوشي در هوا در دماي ۱۲۷۳ کلوین به مدت ۸ ساعت، A= آلومینا تثبیت نشده، B= تثبیت شده با Ba، L= تثبیت شده با La [۵۶].

Figure 25) Specific surface area after sintering in air at 1273 Kelvin for 8 hours; A = unstabilized alumina, B = stabilized with Ba, L = stabilized with La [56].

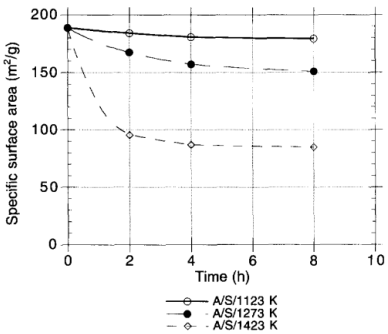
در ادامه، آزمایش‌هاي دما متغير - زمان ثابت با آلومينا تثبيت‌شده با Si به‌منظور بررسي دقيق‌تر اثر اين افزودني انجام شد. نتايج (شكل (٢٦)) نشان داد كه آلومينا تثبيت‌نشده به‌راحتي در دماهاي بالاتر از ١٢٧٣ كلوين تف‌جوشي مي‌شود، درحالي‌كه آلومينا تثبيت‌شده با Si مي تواند تا ١٤٢٣ كلوين را بدون تف‌جوشي بيش از حد حفظ كند [٥٦].



شكل ٢٦) سطح ويژه آلومينا و آلومينا تثبيت‌شده با Si پس از تف‌جوشي در هوا در دماي بين ١١٢٣-١٥٧٣ كلوين به مدت ٨ ساعت [٥٦].

Figure 26) Specific surface area of alumina and Si-stabilized alumina after sintering in air at temperatures between 1123–1573 Kelvin for 8 hours [56].

همچنين، آزمايش‌هاي زمان متغير - دماي ثابت جهت مدل‌سازي فرايند تف‌جوشي انجام گرفت. همان‌طور كه در شكل (٢٧) مشاهده مي‌شود، كاهش اوليه نسبتاً سريعي در سطح ويژه وجود دارد كه پس از آن، اين كاهش با فرايند تف‌جوشي كندتری دنبال مي‌شود [٥٦].

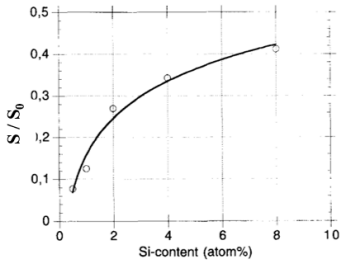


شكل ٢٧) سطح ويژه آلومينا تثبيت شده با Si در برابر زمان در طول تف‌جوشي در هوا در دماي بين ١١٢٣ و ١٤٢٣ كلوين [٥٦].

Figure 27) Specific surface area of Si-stabilized alumina versus time during sintering in air at temperatures between 1123 and 1423 Kelvin [56].

به‌منظور بررسي اثر مقدار Si نمونه‌هايي با ٠/٥تا ٨ درصد اتمي Si تهيه شد. نتايج نشان داد كه مقدار Si افزوده‌شده بايد حداقل ٢ درصد اتمي باشد تا اثر تثبيت‌كننده‌ی مؤثری حاصل شود. افزايش بيشتر مقدار Si تنها موجب بهبود جزئی در پايداری حرارتی در برابر تف‌جوشی گرديد (شكل (٢٨)) [٥٦].

اوكادا (Okada) و همكاران اثر فازهاي مختلف SiO_2 را بر انتقال فاز گاما آلومينا به آلفا آلومينا بررسی كردند. در اين پژوهش، افزودن SiO_2 آمورف نظير سيليس دودي (Fumed silica) و سيليكاژل (Silica gel) حاصل از آبكافت تتراتيل‌ارتوسيليكات (Tetra-ethyl orthosilicate)، منجر به افزايش دماي انتقال فاز شد، در حالی كه افزودن SiO_2 كريستالي مانند كوارتز و كريستوباليت (Cristobalite) موجب كاهش دماي پيک تبديل گرديد.



شكل ٢٨) نسبت سطح ويژه و درصد Si در آلومينا تثبيت شده با Si در ١۴٢٣ كلوين به مدت ٨ ساعت [٥٦].

Figure 28) Specific surface area versus Si percentage in Si-stabilized alumina at 1423 Kelvin for 8 hours [56].

ايشان گزارش كردند كه فاز آمورف سيليس با جلوگيري از تماس مستقيم ذرات گاما آلومينا و سركوب هسته‌زايي ناهمگن (Suppressing heterogeneous nucleation) در سطح، انتقال فاز گاما به آلفا را به تأخير مي‌اندازد؛ در مقابل، فاز كريستالي سيليس اين انتقال را تسريع مي‌كند. بنابراين، تفاوت ساختاری ميان فازهای آمورف و كريستالی سيليس تأثير چشمگيری بر دمای تبديل فاز گاما به آلفا آلومينا دارد [٧٦].

در پژوهش ديگری، اوكادا و همكاران اثر افزودن كاتيون‌هاي دوظرفيتي بر تبديل فاز گاما به آلفا آلومينا را بررسی كردند. در اين مطالعه، كاتيون‌هاي Cu^{2+}، Mn^{2+}، Co^{2+}، Ni^{2+}، Mg^{2+}، Ca^{2+} و Sr^{2+} و Ba^{2+} از طريق محلول‌های نيتراتی مربوطه با روش تلقيح افزوده شدند. اين افزودني‌ها بر اساس اثرشان به سه گروه طبقه‌بندي شدند [٧٧]:

(١) افزودنی‌های تسريع‌كننده تبديل (Cu^{2+} و Mn^{2+})،

(٢) افزودنی‌های بی‌اثر يا كم‌اثر (Co^{2+}، Ni^{2+} و Mg^{2+}) بودند

(٣) افزودنی‌های كندكننده تبديل (Ca^{2+}، Sr^{2+}، و Ba^{2+}) داشتند.

فاز كريستالي حاصل از واكنش افزودني‌ها با گاما آلومينا در دماي بالا، برای گروه‌هاي (١) و (٢) ساختار اسپينل و گروه (٣) ساختار ماگنتوپلومبيت (Magnetoplumbite) نتايج نشان داد كه افزودني‌هايی با شعاع يوني بزرگ‌تر، در مهار انتشار Al^{3+} و O^{2-}، جلوگيری رشد دانه‌ها و تأخير در تبديل (Retarding the transformation) فاز گاما به آلفا مؤثرتر هستند [٧٧].

در پژوهشی ديگر، اوكادا و همكاران اثر افزودن كاتيون‌هاي تک‌ظرفيتي (Li^+، Na^+، Ag^+، K^+، Rb^+ و Cs^+) را بر انتقال فاز گاما آلومينا بررسی كردند. فاز كريستالی β-Al_2O_3 در اثر واكنش بين اين افزودني‌ها و Al_2O_3 در نزديكی دماي تبديل، به‌جز برای Li^+ تشكيل شد. با افزايش شعاع يوني افزودني، دماي انتقال فاز افزايش يافت و در ميان آن‌ها، Cs^+ به‌عنوان مؤثرترين افزودني تک ظرفيتي در افزايش پايداري حرارتي گاما آلومينا معرفی گرديد [٧٨].

كيم (Kim) و همكاران تأثير نوع پيش‌ماده و افزودني را بر مورفولوژي نانوبلورهای (Nanocrystalline) آلومينا را بررسي كردند. آن‌ها گزارش كردند كه دمای تبديل فاز در نمونه‌های تهيه‌شده از

نیترات آلومینیوم کمتر از نمونه‌های حاصل از سولفات آلومینیوم است. همچنین اندازه ذرات آلومینا در نمونه‌های نیتراتی کوچک‌تر بود که احتمالاً به دلیل پایداری کلوئیدی بیشتر ناشی از نوع آنیون پیش‌ماده است. افزودن AlF_3 نیز باعث کاهش دمای تبدیل فاز به آلومینا گردید [۷۹].

ژائو (Zhao) و همکاران به بررسي نانوالیاف آلومینا با افزودني سیلیس پرداختند. نتایج نشان داد افزودن SiO_2 می‌تواند تبدیل فاز گاما به آلفا آلومینا را به تاخیر بیندازد و در نتیجه رشد دانه‌ها در طول کلسینه‌کردن مهار نماید. میانگین قطر الیاف اندازه‌گیری‌شده از ۶۰ نمونه به‌ترتیب حدود ۹۰۰، ۹۷۰، ۹۸۰ و ۸۵۰ نانومتر بود. پس از کلسینه‌کردن در دماي ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، الیاف همچنان پیوسته باقي ماندند و قطر متوسط آن‌ها به ترتیب به حدود ۵۷۰، ۶۶۰، ۵۹۰ و ۵۴۰ نانومتر کاهش یافت (جدول (۱۴)). نمونه حاوی ۴ درصد وزني SiO_2 کلسینه شده در ۱۳۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شده بود، به عنوان نمونه بهینه معرفی شد [۸۰].

جدول ۱۴ میانگین قطر الیاف پیش‌ماده و پس از تکلیس در دماي ۱۳۰۰ درجه سلسیوس [۸۰].

Table 14 Average diameter of precursor fibers and after calcination at 1300 °C [80].

Sample	Precursor Fibers (nm)	After Calcination at 1300 °C (nm)
Without SiO_2 additive	900	575
Alumina with 2 wt% SiO_2	970	660
Alumina with 3 wt% SiO_2	980	540
Alumina with 4 wt% SiO_2	850	590

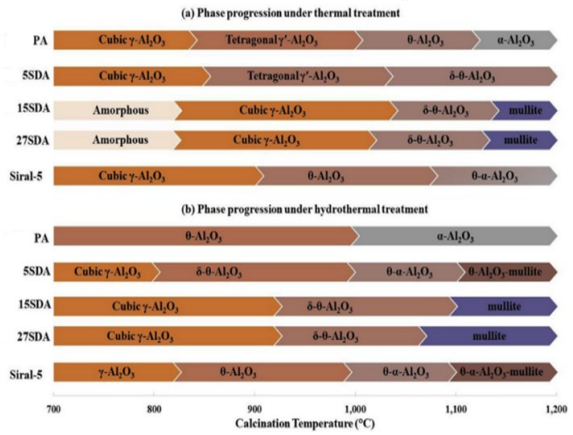
خسروي و همکاران به بررسي سنتز و ویژگی‌های پایه کاتالیست آلومیناي دوپ‌شده با سیلیس (Silica doped alumina) پرداختند و گاما آلومینا (γ-Al_2O_3) ا به‌عنوان یکی از پایه‌های کاتالیستی تجاری پرکاربرد معرفی کردند. دلایل این کاربرد گسترده شامل سطح ویژه‌ی نسبتاً بالا، تخلخل مزو و ماکرو، پایداری حرارتی و پایداری گرم‌آبی (Hydrothermal stability) عنوان شد. از جمله کاربردهای مهم این پایه‌ی کاتالیستی می‌توان به مبدل‌های پلاتین-پالادیوم، کاتالیست نیکل در فرآیندهای هیدروژناسیون و کاتالیست‌های سولفیدی برای تصفیه‌ی خوراک‌های نفتی (Petroleum feedstocks) اشاره کرد. بر اساس نتایج جدول (۱۵)، فاز گاما آلومینای حاوی ۵ درصد وزنی سیلیس تا دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس بدون تبدیل به فازهای تتا یا آلفا پایدار باقی می‌ماند، زیرا در این دما هیچ پیک تتا یا آلفا مشاهده نشد[۸۱].کالوین (Calvin) و همکاران، ظرفیت گرمایي و خواص ترمودینامیکي بوهمیت (AlOOH) و بوهمیت دوپ‌شده با سیلیس را بررسی کردند. نتایج نشان داد نانوذرات آلومینا دوپ شده با سیلیس نسبت به نمونه‌های خالص خود پایدارتر بوده و، ظرفیت گرمایي بیشتری دارند که این امر نشان‌دهنده افزایش پایداري ساختاری در حضور سیلیس است [۸۲].

جدول ۱۵ نتایج تست BET براي درصد وزني‌هاي مختلف در دماي تکلیس مختلف [۸۱].

Table 15 BET test results for different weight percentages at various calcination temperatures [81].

Silica Content (wt% SiO_2)	Calcination Temperature (°C)	Specific Surface Area (m^2/g)	Mesopore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)
0	700	291	1.56	19.8
0	900	-	-	26.07
0	1100	119	0.77	-
0	1200	15	0.05	-
5	700	378	1.83	35.0 and 14.7
5	900	300	1.6	51.8 and 19.8
5	1100	160	0.99	52.0 and 22.5
5	1200	111	0.59	32.2 and 15.4
15	700	222	1.4	43.1
15	900	180	1.1	39.2
15	1100	146	0.96	33.6
15	1200	100	0.66	31.1
27	700	195	1	51.6
27	900	143	0.89	51.3
27	1100	100	0.57	45.4
27	1200	65	0.33	48.6

ژانگ (Zhang) و همکاران پایداري حرارتي و هیدروترمال آلومینا مزومتخلخل خالص و دوپ‌شده با سیلیس را بررسي کردند. در این پژوهش، آلومینا خالص (PA) و آلوميناي دوپ‌شده با سیلیس (SDA) در سه غلظت مختلف (۵، ۱۵، ۲۷ درصد وزني سسیلیس) بررسی شدند تا تغییرات ساختاری و فازی پس از عملیات حرارتی مشخص شود. نتایج نشان داد در همه نمونه‌ها، که در همه‌ی نمونه‌ها، افزایش دما موجب کاهش سطح ویژه و افزایش قطر منافذ شد. از دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، تبدیل فازهای شبه‌پایدار به پایدار آغاز گردید. مطابق شکل (۲۹) تبدیل کامل به فاز آلفا برای نمونه PA، ۱۵SDA و ۲۷SDA به ترتیب در دمای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد .در مقابل، هیچ آلفا آلومینایي براي ۵ درصد وزني آلومینا دوپ‌شده با سیلیس (۵ SDA) پس از کلسیناسیون حرارتي مشاهده نشد [۸۳].



شکل ۲۹) انتقال فاز آلومینا خالص، ۵، ۱۵ و ۲۷ درصد وزني (A) هوا و (B) اتمسفر بخار/هوا [۸۳].

Figure 29) Phase transformation of pure alumina with 5, 15, and 27 wt.% (A) in air and (B) in steam/air atmosphere [83].

سو (Su) و همکاران با هدف کنترل مورفولوژی و بهبود پراکندگی ذرات پیش‌ماده‌ی آلومینا، از پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و سولفات آمونیوم به‌عنوان افزودنی‌ها استفاده کردند. پس از

کلسینه‌کردن در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت، ذرات پیش‌ماده‌ی خارپشت‌مانند (Urchin-like) به نانوذرات آلفا آلومینای شبه‌کروی با تبلور بالا تبدیل شدند که دارای سطح ویژه‌ی حدود ۱۲/۱۳ متر مربع بودند. نانوذرات به‌دست‌آمده به‌دلیل مورفولوژی منظم و اندازه‌ی مناسب، برای استفاده در سرامیک‌های شفاف و کاتالیست‌های با عملکرد بالا مناسب ارزیابی شدند [۸٤].

لیو (Liu) و همکاران در سال ۲۰۲۲ اثر افزودن SiO_2 بر انتقال فاز و تکامل ریزساختار الیاف آلومینا تهیه‌شده با استفاده از روش سل – ژل را بررسی کردند. در این روش، پودر آلومینا، اسید فرمیک، اسید استیک، اسید نیتریک و سل سیلیس به‌عنوان مواد اولیه تشکیل‌دهنده سل‌هاي پیش‌ماده آلومینا با استفاده شد (۰-۳ درصد وزني SiO_2). اثرات افزودن SiO_2 به شرح زیر گزارش شد [۸۵]:

۱. افزودن سیلیس انتقال فاز آلومینا را به تاخیر مي اندازد. آلفا آلومینا در الیاف بدون SiO_2 در دماي ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و در الیاف با ۳ درصد وزني SiO_2 در دماي ۱۲۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شد.

۲. افزودن SiO_2 مسیر تبدیل فاز آلومینا را تغییر داد. مسیر تبدیل فاز آلومینا خالص به صورت (آلومیناي آمورف ← گاما آلومینا ← آلفا آلومینا) است در حالیکه پس از افزودن ۳ درصد وزني SiO_2 به آلومینا خالص به صورت (آلومیناي آمورف ← گاما آلومینا ← تتا آلومینا ← آلفا آلومینا) است.

شباني و همکاران، اثر افزودني لانتانیم، قلع و بور بر پایه گاما آلومینا مزومتخلخل را بررسي کردند. اطلاعات مربوط به نمونه‌ها از جمله سطح ویژه، حجم و قطر منافذ براي آلومینا خالص و دوپ‌شده با افزودني به ترتیب در جدول (١٦) و جدول (١٧) نشان داده شده است. نتایج نشان داد پایداري حرارتي آلومیناهاي انتقالي با افزودني سه درصد وزني لانتانیم و قلع، بیش از ۱۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافته، در حالی که افزودن بور تنها تأثیر ناچیزي بر پایداري حرارتي دارد [٨٦].

جدول ۱۶ کد نمونه، اندازه و جزئیات ترکیب [۸۶].

Table 16 Sample code, size, and composition details [86].

Sample	Average Granule Diameter (nm)	Additive weight percentage		
		Lanthanum	Tin	Boron
Pure Alumina	1.7 ± 0.1	0	0	0
La1	1.7 ± 0.1	1	0	0
La3	1.7 ± 0.2	3	0	0
Sn1	1.7 ± 0.2	0	1	0
Sn3	1.7 ± 0.2	0	3	0
B1	1.7 ± 0.1	0	0	1
B3	1.6 ± 0.2	0	0	3

جدول ۱۷ مساحت سطح ویژه، حجم منافذ و قطر منافذ براي گرانول‌هاي آلومینا خالص و همراه با افزودني کلسینه شده در دماي ۷۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سلسیوس [۸۶].

Table 17 Specific surface area, pore volume, and pore diameter for pure alumina granules and those with additives calcined at 750, 1000, and 1200 °C [86].

Sample	750 °C			1000 °C			1200 °C		
	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)
Pure Alumina	204.32	0.451	8.8	113.64	0.369	9.2	14.82	0.178	33.4
La1	183.04	0.478	7.4	137.74	0.435	9.1	31.55	0.146	133
La3	227.17	0.518	6.4	110.81	0.507	14.1	53.07	0.334	19.1
Sn1	214.74	0.486	6.4	114.7	0.481	12.4	18.5	0.197	47.9
Sn3	238.07	0.512	6.1	155.04	0.587	10.9	20.77	0.268	50
B1	228.14	0.51	6.2	122.96	0.477	11.1	25.45	0.225	17.5 / 45.5
B3	245.97	0.505	5.7	109.65	0.477	11.6	8.57	0.087	35.1

کیانگ (Qiang) و سنتز پودر آلومینا بسیار نازک (Ultrafine alumina fiber) با خلوص بالا با فازهاي کریستالي و مورفولوژي‌هاي مختلف به روش پخت فاز جامد (Solid-state reaction sintering) را بررسي کردند. در این پژوهش مکانیزم اثر هالیدها بر ویژگي‌هاي ذرات پودر آلومینا موردمطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودني‌هاي آمونیوم‌فلوراید (Ammonium Fluoride, NH_4F) موجب تسریع تبدیل آلومینا شبه‌پایدار به آلومینا آلفا در دماهاي بالا شده و. دماي تبدیل فاز را حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس کاهش و نرخ تبدیل آلفا آلومینا را تا حدود ۱۱/٦ درصد افزایش مي‌دهند. در مقابل، افزودني آمونیوم‌کلرید (Ammonium Chloride, NH_4Cl) تأثیر کمتري بر دماي انتقالي آلفا آلومینا و میزان ناخالصي نشان داد [۸۷].

پنگ (Peng) و همکاران به بررسي تاثیر پایه‌هاي اصلاح‌شده آلومینا و کاتالیسا پالادیوم در اکسیداسیون کامل متان پرداختند. در این پژوهش، Al_2O_3 اصلاح‌شده با ۵ درصد وزني Mg، ۵ درصد وزني Si، ۲۰ درصد وزني Ce، ۲۰ درصد وزني Zr و ٤٠ درصد وزني Si مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پایه آلومینا اصلاح‌شده با ۵ درصد وزني Si بهترین نرخ تبدیل متان و عملکرد کاتالیستی را از خود نشان داد [۸۸].

کیان (Qian) و همکاران به مطالعه تاثیر کمک‌هاي تف‌جوشي (CaO، TiO_2، La_2O_3 و ZrO_2) بر خواص فیزیکي، مکانیکي و ریزساختار سرامیک‌هاي آلومینا تهیه‌شده با روش استریولیتوگرافي (Stereolithography) پرداختند و نتایج زیر را گزارش کردند [۸۹]:

الف- افزودن سه درصد وزني كلسيم اكسيد موجب افزايش تخلخل داخلي در دماهاي بالا و افزايش احتمال ايجاد ريزترک بين لايه‌اي (Interlayer) در امتداد منافذ داخلي شد.

ب- نيم درصد وزني تيتانيوم اكسيد (TiO_2) بيشترين افزايش مقاومت خمشي آلومينا را ايجاد كرد و در دماي ۱۶۵۰ درجه سلسيوس از ۱۱۰/٤ مگاپاسكال به ۲۰۱/۱ مگاپاسكال افزايش داد.

ج- لانتانيوم اكسيد (La_2O_3) بعد از ۱۵۵۰ درجه سلسيوس تأثير محسوسي بر پالايش دانه‌ها (Refining grain) نداشت.

د- يک درصد وزني زيركونيوم اكسيد، ۱۵ درصد تخلخل ظاهري (Apparent porosity) و ۸۸ درصد استحكام برشي بين لايه‌اي را افزايش داد. همچنين، انقباض تف‌جوشي (Sintering shrinkage) را تا حدود ۳۰ درصد كاهش داده و درعين‌حال مقاومت خمشي را حفظ نمود. در جدول (۱۸) مروری بر دوپینگ ناخالصی در پایه کاتالیستی آلومینا نشان داده شده است.

Table 18 A review of impurity doping in alumina catalytic Support

جدول ۱۸ مروری بر دوپینگ ناخالصی در پایه کاتالیستی آلومینا

No.	Author(s)	Year	Research Topic	Key Findings	Ref.
1	Summers & Reynolds	1954	Investigation of sintering and grain growth of alumina	Additives were reported to delay phase transformation and were ineffective in altering the transformation pathway.	[70]
2	Bertin	1987	Effect of surface area and additives on thermal stability of transition alumina catalysts	In^{3+} and Mg^{2+} accelerated the transformation to α-alumina, while Zr^{4+}, Ca^{2+}, Th^{4+}, and La^{3+} inhibited it.	[71]
3	Morel et al.	1989	Dispersion of bulk silica on alumina to form dispersed surface oxide phases	2–5 wt.% silica on alumina reduced surface area loss under humid conditions at 870 °C.	[72]
4	Johnson	1990	Stabilization of alumina using P, Si, Ba, Sr, and La additives in the presence of steam	Silica exhibited the most significant improvement in thermal stability under steam conditions.	[73]
5	Zhu & Chen	1992	Effect of additives on γ- to α-alumina phase transformation	ZnF_2 was identified as the strongest promoter (accelerator), while ZrO_2 acted as a transformation retarder.	[74]
6	Arai et al.	1996	Thermal stabilization of catalyst supports and their application in high-temperature catalytic combustion	Addition of BaO, La_2O_3, SiO_2, Li_2O, or K_2O was effective in preserving the surface area of alumina.	[75]
7	Okada et al.	1998	Effect of different SiO_2 phases on γ- to α-alumina transformation	Amorphous SiO_2 increased peak transformation temperature, while crystalline SiO_2 (quartz, cristobalite) decreased it. Amorphous silica delayed transformation by preventing γ-alumina particle contact, whereas crystalline silica accelerated α-alumina formation.	[76]
8	Okada et al.	2000	Effect of divalent cation additives on γ- to α-alumina transformation	Divalent cations (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) were classified as: accelerators (Cu^{2+}, Mn^{2+}), weak or neutral (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}), and retarders (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).	[77]
9	Okada et al.	2000	Effect of monovalent cation additives on γ- to α-alumina transformation	Li^+, Na^+, Ag^+, K^+, Rb^+, and Cs^+ were studied; Cs^+ was reported as the most effective monovalent additive for enhancing thermal stability of γ-alumina.	[78]
10	Kim et al.	2008	Effect of precursor and additives on alumina nanocrystal morphology	Transformation temperature was lower for aluminum nitrate precursor than for aluminum sulfate. Alumina particles from nitrate precursor were smaller in size.	[79]
11	Zhao et al.	2014	Alumina nanofibers with silica additives	SiO_2 delayed γ→α transformation and inhibited grain growth during calcination. Fibers with 4 wt.% SiO_2 calcined at 1300 °C were reported as optimal.	[80]
12	Khosravi et al.	2016	Synthesis and properties of silica-doped alumina catalyst supports	γ-Al_2O_3 was identified as a widely used commercial catalyst support with high surface area, meso/macroporosity, and good thermal/hydrothermal stability. γ-Al_2O_3 containing 5 wt.% SiO_2 remained stable up to 1200 °C without transforming to θ or α phases.	[81]
13	Calvin et al.	2018	Heat capacity and thermodynamic functions of boehmite (AlOOH) and silica-doped boehmite	Silica-doped alumina nanoparticles exhibited higher thermal stability and heat capacity than pure counterparts.	[82]
14	Zhang et al.	2019	Thermal and hydrothermal stability of pure and silica-doped mesoporous alumina	No α-alumina formation was observed for 5 wt.% silica-doped alumina after thermal calcination.	[83]
15	Liu et al.	2022	Effect of SiO_2 addition on phase transformation and microstructural evolution of sol–gel-derived alumina fibers	SiO_2 altered the phase transformation pathway. Pure alumina followed amorphous → γ → α, while 3 wt.% SiO_2-doped alumina followed amorphous → γ → θ → α.	[85]
16	Shabani et al.	2022	Effect of lanthanum, tin, and boron additives on mesoporous γ-alumina	Thermal stability of transition aluminas increased by over 100 °C with 3 wt.% La and Sn additives, while boron showed only a minor effect.	[86]
17	Qian et al.	2023	Effects of additives (CaO, TiO_2, La_2O_3, ZrO_2) on alumina ceramic properties	3 wt.% CaO increased internal porosity and interlayer microcracking at high temperatures. 0.5 wt.% TiO_2 provided the highest flexural strength improvement (from 110.4 to 201.1 MPa at 1650 °C).	[89]
18	Shabani et al.	2023	Enhancement of thermal stability and textural properties of mesoporous γ-alumina granules with Zr–La impurities	Co-doping with 1 wt.% Zr and 1 wt.% La delayed α-Al_2O_3 formation to ~1335 °C. After calcination at 1200 °C, the sample retained 64.7 m^2/g surface area and 0.29 cm^3/g pore volume, while pure alumina collapsed.	[90]
19	Wang et al.	2024	La-doped Al_2O_3-supported Co catalyst	5 wt.% La doping formed a thin $LaAlO_3$ perovskite layer, suppressing alumina sintering at high calcination temperatures, preserving mesoporosity, increasing surface area, and preventing phase transformation under reaction conditions (550–600 °C).	[91]
20	Schardt & Latt	2024	Methane oxidation over rare-earth-oxide-doped Pt/Al_2O_3 catalysts	20 wt.% La_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, and Pr_2O_3 were studied. La_2O_3 showed the best thermal stability and performance, effectively preventing alumina sintering and structural collapse above 1000 °C.	[92]
21	Li et al.	2025	La doping in Pd three-way catalysts supported on CeO_2–ZrO_2/Al_2O_3	La introduced by deposition formed stable perovskite $LaAlO_3$, stabilizing Al_2O_3 phases and preventing γ/θ → α transformation during thermal aging. It also reduced Pd particle size and enhanced catalytic activity.	[93]
22	Wang et al.	2025	Lanthanum doping in Pd/CeO_2–ZrO_2–Al_2O_3 three-way catalysts	La reacted with Al_2O_3 at low calcination temperatures to form $LaAlO_3$, effectively inhibiting alumina phase transformation and maintaining a surface area of 60.5 m^2/g even after calcination at 1100 °C for 4 h. This mechanism was systematically confirmed by controlling pretreatment temperature.	[94]

۷- جمع‌بندي

با افزایش تقاضا برای سوخت‌های جایگزین با ردپای کربن کمتر، توجه به گاز طبیعی به عنوان یک گزینه مناسب و کاربردی بیش از پیش معطوف شده است. متان، دومین گاز گلخانه‌ای مهم پس از دی‌اکسید کربن، به دلیل پتانسیل گرمایش جهانی بالا، هدف اصلی فناوری‌های احتراق کاتالیستی قرار گرفته است. این روش شامل اکسیداسیون کامل متان در حضور کاتالیست‌های ناهمگن است که ضمن کاهش آلاینده‌ها، بهره‌وری تبدیل انرژی را افزایش می‌دهد. کاتالیست‌ها به سه دسته همگن، ناهمگن و آنزیمی تقسیم می‌شوند که در این مطالعه، تمرکز اصلی بر کاتالیست‌های ناهمگن بود. پایه‌های کاتالیستی مانند آلومینا، سیلیکا، زئولیت‌ها و مواد کربنی به دلیل نقش حیاتی در پایداری و عملکرد کاتالیست‌ها، مورد تحلیل قرار گرفت. علاوه بر این، در این مقاله به بررسی عوامل غیرفعال‌سازی کاتالیست‌ها مانند مسمومیت و تف‌جوشی پرداخته و راهکارهایی برای مقابله با این مشکلات ارائه شد. به‌عنوان مثال، استفاده از مواد افزودنی مانند سیلیس برای بهبود پایداری حرارتی پایه‌های کاتالیستی و کاهش تف‌جوشی آلومینامورد بحث قرار گرفت. این پایه‌ها با افزایش سطح ویژه، بهبود پراکندگی ذرات فلزی و تسهیل انتقال جرم، عملکرد کاتالیست را ارتقا می‌دهند. در نهایت، مقاله تأکید می‌کند که طراحی بهینه کاتالیست‌ها و پایه‌های آن‌ها می‌تواند به کاهش آلاینده‌ها و افزایش بهره‌وری انرژی کمک کند و این فناوری‌ها به‌عنوان ابزاری کلیدی در کاهش اثرات زیست‌محیطی صنایع انرژی و حمل‌ونقل مطرح هستند.

فهرست علائم

μ	پتانسیل شیمیایی اتم سطحی روی نانوذره فلزی (J/mol)
$\mu(R)$	پتانسیل شیمیایی نانوذره با شعاع R (J/mol)
$\mu(R_{eff})$	پتانسیل شیمیایی مؤثر نانوذره (J/mol)
γ_m	انرژی سطحی توده فلز (J/m^2)
γ_s	انرژی آزاد سطح فاز جامد (J/m^2)
γ_l	انرژی آزاد سطح فاز مایع (J/m^2)
E_{adh}	انرژی چسبندگی فلز–پایه (J/m^2)
V_m	حجم مولی فلز (m^3/mol)
R	شعاع نانوذره فلزی (nm)
R_{eff}	شعاع مؤثر نانوذره فلزی (nm)
R_s	شعاع ذره در رابطه کاهش نقطه ذوب (m)
D_0	پارامتر اصلاح تجربی وابسته به اندازه ذره (nm)
T	دما (°C یا K)
$T_m(R)$	نقطه ذوب نانوذره با شعاع R (K)
$T_m(0)$	نقطه ذوب فلز در حالت توده‌ای(K)
$T_{Hüttig}$	دمای هوتیگ (آغاز تحرک اتم‌های سطحی) (K)
T_{Tamman}	دمای تامان (آغاز تحرک اتم‌های توده‌ای) (K)
ρ_s	چگالی فاز جامد(kg/m^3)
ρ_l	چگالی فاز مایع(kg/m^3)
L	گرمای مولی همجوشی (J/mol)
SSA	سطح ویژه (Specific Surface Area) (m^2/g)
Pore size	اندازه منافذ (nm)
Pore volume	حجم منافذ (cm^3/g)
wt.%	درصد وزنی (%)
Si/Al	نسبت سیلیس به آلومینا

تأییدیه اخلاقی: نویسندگان در تهیه و تنظیم این مقاله، رعایت کامل اصول اخلاقی را مدنظر داده و هنگام استفاده از منابع علمی، به آن‌ها به عنوان مرجع اشاره کرده‌اند.

تعارض منافع: تمامی مطالب مذکور در این مقاله توسط نویسندگان آن انجام شده و هیچ فرد یا نهادی در تهیه آن نقش نداشته است.

منابع

[[1] R. Abbasi, G. Huang, G. M. Istratescu, L. Wu, and R. E. Hayes, “Methane oxidation over Pt, Pt:Pd, and Pd based catalysts: Effects of pre-treatment,” *Can J Chem Eng*, vol. 93, no. 8, pp. 1474–1482, Aug. 2015, doi:10.1002/cjce.22229.

[2] R. Litto *et al.*, “Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures,” *Catalysis Today*, vol. 117, no. 4, pp. 536–542, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.013.

[3] J. Chen, H. Arandiyan, X. Gao, and J. Li, “Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion,” *Catal Surv Asia*, vol. 19, no. 3, pp. 140–171, Sept. 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.

[4] L. He and Y. Fan, “A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, doi: doi:10.1016/j.rser.2019.109589.

[5] P. Adibi, “THESIS FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY In situ Studies of Platinum Catalyst Sintering,” 2016. Accessed: Sept. 23, 2024. [Online]. Available: https://www.semanticscholar.org

[6] G. Moradi, *Heterogeneous catalysts*. Journals of Razi University, 1392. Accessed: Dec. 25, 2024. [Online]. Available: https://press.razi.ac.ir/book_194.html

[7] D. Nasrallah M, “Sintering process and catalysis,” *Int J Nanomater Nanotechnol Nanomed*, pp. 001–003, Jan. 2018, doi: 10.17352/2455-3492.000023.

[8] F. Zaera, “The surface chemistry of heterogeneous catalysis: Mechanisms, selectivity, and active sites,” *The Chemical Record*, vol. 5, no. 3, pp. 133–144, Jan. 2005, doi: 10.1002/tcr.20040.

[9] R. J. Farrauto, L. Dorazio, and C. H. Bartholomew, *Introduction to catalysis and industrial*

catalytic processes. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2016.

[10] P. Munnik, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, July 2015, doi: 10.1021/cr500486u.

[11] B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, and J. R. Regalbuto, "A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts," in *Advances in Catalysis*, vol. 61, Elsevier, 2017, pp. 1–35. doi: 10.1016/bs.acat.2017.10.001.

[12] Y. Yürüm, A. Taralp, and T. N. Veziroglu, "Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3784–3798, May 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.001.

[13] Y. Yang, K. Chiang, and N. Burke, "Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review," *Catalysis Today*, vol. 178, no. 1, pp. 197–205, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.028.

[14] H.-F. Wang, L. Chen, H. Pang, S. Kaskel, and Q. Xu, "MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 5, pp. 1414–1448, 2020, doi: 10.1039/C9CS00906J.

[15] S. Ott *et al.*, "Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells," *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 77–85, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0487-0.

[16] M. Gao, L. Wang, Y. Yang, Y. Sun, X. Zhao, and Y. Wan, "Metal and Metal Oxide Supported on Ordered Mesoporous Carbon as Heterogeneous Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 13, no. 7, pp. 4060–4090, Apr. 2023, doi: 10.1021/acscatal.2c05894.

[17] H. Jüntgen, "Activated carbon as catalyst support: A review of new research results," *Fuel*, vol. 65, no. 10, pp. 1436–1446, Oct. 1986, doi: 10.1016/0016-2361(86)90120-1.

[18] A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski, and D. A. Schiraldi, "Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells," *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1506–1517, June 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.03.023.

[19] E. Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 1–2, pp. 1–24, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.

[20] D. Richard, P. Gallezot, D. Neibecker, and I. Tkatchenko, "Characterization and selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of graphite-supported platinum catalysts prepared from a zero-valent platinum complex," *Catalysis Today*, vol. 6, no. 1, pp. 171–179, Oct. 1989, doi: 10.1016/0920-5861(89)85020-5.

[21] K.-W. Park, Y.-E. Sung, S. Han, Y. Yun, and T. Hyeon, "Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 3, pp. 939–944, Jan. 2004, doi: 10.1021/jp0368031.

[22] M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria, and J. L. Figueiredo, "Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites," *Journal of Catalysis*, vol. 209, no. 2, pp. 355–364, July 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3637.

[23] M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, and A. Ohta, "Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, pp. 2572–2576, Aug. 1995, doi: 10.1149/1.2050055.

[24] D. S. Cameron, S. J. Cooper, I. L. Dodgson, B. Harrison, and J. W. Jenkins, "Carbons as supports for precious metal catalysts," *Catalysis Today*, vol. 7, no. 2, pp. 113–137, Apr. 1990, doi: 10.1016/0920-5861(90)85012-D.

[25] C. Jia, Z. Xu, D. Luo, H. Xiang, and M. Zhu, "Flexible Ceramic Fibers: Recent Development in Preparation and Application," *Adv. Fiber Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 573–603, Aug. 2022, doi: 10.1007/s42765-022-00133-y.

[26] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, and S. Bee Abd Hamid, "Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–21, 2014, doi: 10.1155/2014/727496.

[27] J. Xu, K. Li, W. Shi, R. Li, and T. Peng, "Rice-like brookite titania as an efficient scattering layer for nanosized anatase titania film-based dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 260, pp. 233–242, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.092.

[28] S. Bagheri, K. Shameli, and S. B. Abd Hamid, “Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method,” *Journal of Chemistry*, vol. 2013, no. 1, p. 848205, Jan. 2013, doi: 10.1155/2013/848205.

[29] H. Kominami *et al.*, “Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents”.

[30] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, and H. Yamashita, “Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 21, pp. 11333–11363, 2020, doi: 10.1039/D0NR00732C.

[31] P. S. Shinde *et al.*, “A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports,” *J. Compos. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 75, Mar. 2021, doi: 10.3390/jcs5030075.

[32] R. Narayan, U. Y. Nayak, A. M. Raichur, and S. Garg, “Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances,” *Pharmaceutics*, vol. 10, no. 3, p. 118, Aug. 2018, doi: 10.3390/pharmaceutics10030118.

[33] A. Martins, N. Nunes, A. P. Carvalho, and L. M. D. R. S. Martins, “Zeolites and Related Materials as Catalyst Supports for Hydrocarbon Oxidation Reactions,” *Catalysts*, vol. 12, no. 2, p. 154, Jan. 2022, doi: 10.3390/catal12020154.

[34] P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier, 2001.

[35] M. Shamzhy, M. Opanasenko, P. Concepción, and A. Martínez, “New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 4, pp. 1095–1149, 2019, doi: 10.1039/C8CS00887F.

[36] A. Kumbhar, “Palladium Catalyst Supported on Zeolite for Cross-coupling Reactions: An Overview of Recent Advances,” *Top Curr Chem (Z)*, vol. 375, no. 1, p. 2, Feb. 2017, doi: 10.1007/s41061-016-0084-5.

[37] Q. Sun, N. Wang, and J. Yu, “Advances in Catalytic Applications of Zeolite-Supported Metal Catalysts,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 51, p. 2104442, Dec. 2021, doi: 10.1002/adma.202104442.

[38] Y. Wang, C. Wang, L. Wang, L. Wang, and F.-S. Xiao, “Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 54, no. 11, pp. 2579–2590, June 2021, doi: 10.1021/acs.accounts.1c00074.

[39] B. Smit and T. L. M. Maesen, “Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 10, pp. 4125–4184, Oct. 2008, doi: 10.1021/cr8002642.

[40] J. Tao *et al.*, “Methane Combustion over Zeolite-Supported Palladium-Based Catalysts,” *Catalysts*, vol. 13, no. 9, p. 1251, Aug. 2023, doi: 10.3390/catal13091251.

[41] H. Hosseiniamoli, A. Setiawan, A. A. Adesina, E. M. Kennedy, and M. Stockenhuber, “The stability of Pd/TS-1 and Pd/silicalite-1 for catalytic oxidation of methane – understanding the role of titanium,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 1193–1204, Feb. 2020, doi: 10.1039/C9CY01579E.

[42] X. Tan and S. B. Hong, “A highly active and stable palladium zeolite catalyst for wet methane combustion,” *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, vol. 361, p. 124562, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.apcatb.2024.124562.

[43] Y. Zhang *et al.*, “Catalytic performance of Pd catalyst supported on CeO2 or ZrO2 modified beta zeolite for methane oxidation,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 152, pp. 248–261, June 2025, doi: 10.1016/j.jes.2024.05.005.

[44] “Ceramic and glass materials: structure, properties and processing,” *Choice Reviews Online*, vol. 46, no. 03, pp. 46-1502-46–1502, Nov. 2008, doi: 10.5860/CHOICE.46-1502.

[45] K. Kaunisto *et al.*, “Evolution of alumina phase structure in thermal plasma processing,” *Ceramics International*, vol. 49, no. 13, pp. 21346–21354, July 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.263.

[46] G. Busca, “The surface of transitional aluminas: A critical review,” *Catalysis Today*, vol. 226, pp. 2–13, May 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.08.003.

[47] M. Trueba and S. P. Trasatti, “γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects,” *Eur J Inorg Chem*, vol. 2005, no. 17, pp. 3393–3403, Sept. 2005, doi: 10.1002/ejic.200500348.

[48] S. Matsuda and A. Kato, “Titanium oxide based catalysts - a review,” *Applied Catalysis*, vol. 8, no. 2, pp. 149–165, Nov. 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80076-1.

[49] P. Araya, S. Guerrero, J. Robertson, and F. J. Gracia, "Methane combustion over Pd/SiO2 catalysts with different degrees of hydrophobicity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 283, no. 1–2, pp. 225–233, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.01.009.

[50] H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, and T. Hattori, "Support effect on methane combustion over palladium catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, no. 1–2, pp. 70–79, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010.

[51] J. B. Miller, "Pd catalysts for total oxidation of methane: Support effects," 2015.

[52] M. Zanoletti, F. Godard, and M. Perrier, "Effect of support on the apparent activity of palladium oxide in catalytic methane combustion," *Can J Chem Eng*, vol. 98, no. 10, pp. 2205–2213, Oct. 2020, doi: 10.1002/cjce.23734.

[53] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, Feb. 2015, doi: 10.3390/catal5010145.

[54] X. Gao, Z. Wang, J. Ashok, and S. Kawi, "A comprehensive review of anti-coking, anti-poisoning and anti-sintering catalysts for biomass tar reforming reaction," *Chemical Engineering Science: X*, vol. 7, p. 100065, May 2020, doi: 10.1016/j.cesx.2020.100065.

[55] P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, and J. Barbier, "Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 3, no. 4, pp. 283–294, May 1994, doi: 10.1016/0926-3373(94)00003-4.

[56] A. F. Ahlström-Silversand and C. U. I. Odenbrand, "Combustion of methane over a Pd-Al2O3-SiO2 catalyst, catalyst activity and stability," *Applied Catalysis A: General*, vol. 153, no. 1, pp. 157–175, May 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00328-6.

[57] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet, and E. Tena, "Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds," *Catalysis Today*, 2003.

[58] P. Auvinen *et al.*, "Effects of NO and NO2 on fresh and SO2 poisoned methane oxidation catalyst – Harmful or beneficial?," *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 128050, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128050.

[59] X. Li, X. Wang, K. Roy, J. A. Van Bokhoven, and L. Artiglia, "Role of Water on the Structure of Palladium for Complete Oxidation of Methane," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 10, pp. 5783–5792, May 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c01069.

[60] B. Delmon, "Solid state reactions in catalysts: An approach to real active systems and their deactivation," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 111, Elsevier, 1997, pp. 39–51. doi: 10.1016/S0167-2991(97)80140-1.

[61] Y. Dai, P. Lu, Z. Cao, C. T. Campbell, and Y. Xia, "The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 12, pp. 4314–4331, 2018, doi: 10.1039/C7CS00650K.

[62] T. W. Hansen, A. T. DeLaRiva, S. R. Challa, and A. K. Datye, "Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1720–1730, Aug. 2013, doi: 10.1021/ar3002427.

[63] "Sabatier principle of metal-support interaction for design of ultrastable metal nanocatalysts | Science." Accessed: Oct. 21, 2024. [Online]. Available: https://www.science.org/doi:10.1126/science.abi9828

[64] Z. Luo, G. Zhao, H. Pan, and W. Sun, "Strong Metal–Support Interaction in Heterogeneous Catalysts," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 37, p. 2201395, Oct. 2022, doi: 10.1002/aenm.202201395.

[65] R. Qiu, W. Wang, Z. Wang, and H. Wang, "Advancement of modification engineering in lean methane combustion catalysts based on defect chemistry," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 8, pp. 2566–2584, 2023, doi: 10.1039/D3CY00087G.

[66] Y. Shen *et al.*, "Boosting Toluene Combustion by Engineering Co–O Strength in Cobalt Oxide Catalysts," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 16, pp. 10342–10350, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c02680.

[67] Y. Shu *et al.*, "A Principle for Highly Active Metal Oxide Catalysts via NaCl-Based Solid Solution," *Chem*, vol. 6, no. 7, pp. 1723–1741, July 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.04.003.

[68] S. Yoo, E. W. Lee, and D. H. Kim, "Methane combustion over mesoporous cobalt oxide catalysts: Effects of acid treatment," *Molecular Catalysis*, vol. 511, p. 111728, July 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111728.

[69] S. Wang, J. Zhu, S. A. C. Carabineiro, P. Xiao, and Y. Zhu, "Selective etching of in-situ formed La2O3 particles to prepare porous LaCoO3 perovskite for catalytic combustion of ethyl acetate," *Applied Catalysis A: General*, vol. 635, p. 118554, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118554.

[70] W. J. Smothers and H. J. Reynolds, "Sintering and Grain Growth of Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 12, pp. 588–595, Dec. 1954, doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13993.x.

[71] P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat, and M. Soustelle, "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation," *Applied Catalysis*, vol. 34, pp. 239–254, Jan. 1987, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82459-8.

[72] L. L. Murrell, N. C. Dispenziere, and K. S. Kim, "Dispersion of bulk silica onto alumina to form a dispersed, surface phase oxide structure," *Catal Lett*, vol. 2, no. 5, pp. 263–271, Sept. 1989, doi: 10.1007/BF00770223.

[73] M. Johnson, "Surface area stability of aluminas," *Journal of Catalysis*, vol. 123, no. 1, pp. 245–259, May 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90173-H.

[74] L. A. Xue and I. Chen, "Influence of additives on the γ-to-α transformation of alumina," *J Mater Sci Lett*, vol. 11, no. 8, pp. 443–445, Jan. 1992, doi: 10.1007/BF00731098.

[75] H. Arai and M. Machida, "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 138, no. 2, pp. 161–176, May 1996, doi: 10.1016/0926-860X(95)00294-4.

[76] Y. Saito, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, and K. Okada, "Effects of Amorphous and Crystalline SiO_2 Additives on γ-Al_2O_3 -to-alpha-Al_2O_3 Phase Transitions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 8, pp. 2197–2200, Aug. 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02608.x.

[77] K. Okada, A. Hattori, T. Taniguchi, A. Nukui, and R. N. Das, "Effect of Divalent Cation Additives on the γ-Al_2O_3 -to-α-Al_2O_3 Phase Transition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 4, pp. 928–932, Apr. 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01296.x.

[78] K. Okada, A. Hattori, Y. Kameshima, A. Yasumori, and R. N. Das, "Effect of Monovalent Cation Additives on the γ-Al_2O_3 -to-α-Al_2O_3 Phase Transition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 5, pp. 1233–1236, May 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01359.x.

[79] H. J. Kim, T. G. Kim, J. J. Kim, S. S. Park, S. S. Hong, and G. D. Lee, "Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline α-alumina," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1521–1524, May 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.10.024.

[80] Z. Zhao, X. Shen, H. Yao, J. Wang, J. Chen, and Z. Li, "Alumina nanofibers obtained via electrospinning of pseudo-boehmite sol/PVP solution," *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 70, no. 1, pp. 72–80, Apr. 2014, doi: 10.1007/s10971-014-3276-x.

[81] M. K. Mardkhe, B. Huang, C. H. Bartholomew, T. M. Alam, and B. F. Woodfield, "Synthesis and characterization of silica doped alumina catalyst support with superior thermal stability and unique pore properties," *J Porous Mater*, vol. 23, no. 2, pp. 475–487, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10934-015-0101-z.

[82] J. J. Calvin, M. Asplund, Y. Zhang, B. Huang, and B. F. Woodfield, "Heat capacity and thermodynamic functions of boehmite (AlOOH) and silica-doped boehmite," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 118, pp. 338–345, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jct.2017.10.009.

[83] Y. Zhang, B. Huang, M. K. Mardkhe, and B. F. Woodfield, "Thermal and hydrothermal stability of pure and silica-doped mesoporous aluminas," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 284, pp. 60–68, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.04.005.

[84] J. Su *et al.*, "Effect of composite additives on phase transition and dispersibility of α-Al2O3," *Ceramics International*, vol. 47, no. 7, pp. 9771–9778, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.117.

[85] Q. Liu *et al.*, "Effects of SiO_2 Addition on Phase Transition and Microstructure Evolution of Alumina Fibers Prepared Using the Sol-Gel Method," *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 81, no. 2, pp. 68–75, Apr. 2022, doi: 10.1080/0371750X.2022.2064920.

[86] S. Shabani, S. M. Mirkazemi, H. Rezaie, Y. Vahidshad, and S. Trasatti, "A comparative study on the thermal stability, textural, and structural properties of

mesostructured γ-Al2O3 granules in the presence of La, Sn, and B additives," *Ceramics International*, vol. 48, no. 5, pp. 6638–6648, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.213.

[87] S. H. E. N. Ya-Qiang, L. I. Dong-Yun, X. U. Yang, G. E. Hong-Liang, X. U. Qiang, and Y. A. N. G. Hui, "Influence mechanism of halide additives on phase conversion, morphology, and purity of alumina powders prepared by solid-phase calcination method," *Ceramics International*, vol. 48, no. 6, pp. 8403–8408, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.047.

[88] S. Peng *et al.*, "Influence of carrier effect on Pd/Al2O3 for methane complete catalytic oxidation," *Front. Chem.*, vol. 10, p. 978698, Aug. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.978698.

[89] C. Qian, K. Hu, Z. Shen, Q. Wang, P. Li, and Z. Lu, "Effect of sintering aids on mechanical properties and microstructure of alumina ceramic via stereolithography," *Ceramics International*, vol. 49, no. 11, pp. 17506–17523, June 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.118.

[90] S. Shabani, S. M. Mirkazemi, H. Rezaie, Y. Vahidshad, S. Trasatti, and F. Bossola, "Improving thermal stability and textural properties of mesoporous γ-alumina granules by Zr-La dopants," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 938, p. 168491, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168491.

[91] W. Wang *et al.*, "Ammonia decomposition over La-doped Al2O3 supported Co catalyst," *Ceramics International*, vol. 50, no. 19, pp. 36604–36614, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.049.

[92] S. Schardt, F. Ehrlich, and P. Lott, "Autothermal Oxidative Coupling of Methane over Pt/Al2O3 Catalysts Doped with Rare Earth Oxides," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 96, no. 6, pp. 840–849, June 2024, doi: 10.1002/cite.202300165.

[93] S. Li, Y. Zhao, W. Wang, M. Zhao, J. Wang, and Y. Chen, "Synthesis of stable CeO2-ZrO2/Al2O3 material with abundant oxygen vacancies for Pd-only three-way catalyst through two synergistic lanthanum doping processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 359, p. 130677, June 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.130677.

[94] W. Wang *et al.*, "Boosting the three-way catalytic reactions on Pd/CeO2-ZrO2-Al2O3 catalyst: The superior lanthanum-doping strategy," *Separation and Purification Technology*, vol. 363, p. 132294, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.132294.