

تهیه و بررسی پروسکایت‌ها برای ساخت مبدل‌های کاتالیستی ارزاقیمت خودروهای بنزینی

شهناز جوانپور

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

عباسعلی خدادادی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۲/۳/۱، تاریخ تصویب ۸۲/۷/۱۲)

چکیده

در این بررسی پروسکایت‌های LaCoO_3 به روش سیترا و نوع پایه دار آن با تلقیح محلول نیتراهای کبالت و لانتانیم روی پایه‌های سیلیکا و آلومینا تهیه شد. همچنین از پایدارکننده‌های سریا، زیرکونیا و لانتانا برای کاهش اثرات متقابل پروسکایت و پایه استفاده گردید. عملکرد این کاتالیست‌ها در $750-1000^\circ\text{C}$ و در حضور گازی شبیه گاز خروجی از آگزوز خودروهای بنزینی بررسی شد. کاتالیست بدون پایه LaCoO_3 ، CO را در دماهای کمتر از 300°C تبدیل می‌کند، در حالی که اتان در دماهای بالاتر از 700°C تبدیل می‌شود. روی کاتالیست‌های پایه‌دار، CO و C_2H_6 هر دو در دماهای بالاتر از 700°C بطور کامل تبدیل می‌شوند. طیف‌های XRD کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که اثر متقابل شدیدی بین پروسکایت و پایه وجود دارد. سریا در میان پایدارکننده‌ها بالاترین اثر، برای کاهش این اثر متقابل را دارد.

واژه‌های کلیدی: پروسکایت، مبدل کاتالیستی، گاز آگزوز، پایه، پایدارکننده، مونوکسید کربن، اتان

مقدمه

پروسکایت‌ها همواره مانع از استفاده عملی آنها در مبدل‌های کاتالیستی شده است [۳]. با توجه به قیمت ارزانتتر، انعطاف پذیری بالای پروسکایت‌ها در ترکیب و ساختار و قابلیت جذب و دفع اکسیژن [۱۱-۴]، این مواد همچنان در مبدل‌های کاتالیستی آینده مدنظر هستند. بررسی‌هایی در جهت افزایش سطح این مواد شامل تغییر روش ساخت و پایه‌دار کردن پروسکایت‌ها صورت گرفته است [۱۳-۱۲]. بطور کلی به دست آوردن فاز خالص پروسکایت روی پایه، به علت اثر متقابل پایه با اکسیدهای پروسکایت و یا پایدار نبودن کاتالیست در دماهای بالا، مشکل استفاده از این مواد در مبدل کاتالیستی می‌باشد. در این راستا نیز تحقیقاتی در مورد استفاده از پایدارکننده‌ها و یا پایه‌های مقاوم حرارتی انجام شده است [۱۶-۱۴].

در این مقاله کاربرد اکسیدهای پروسکایت در مبدل‌های کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است. پروسکایت LaCoO_3 به روش سیترا تهیه شده و با روش تلقیح محلول‌های نیتراهای کبالت و لانتانیم روی پایه آلومینا قرار گرفته است. همچنین از پایدارکننده‌های مختلفی برای جلوگیری از اثر متقابل بین پروسکایت و

بیش از ۳۰ سال است که مبدل‌های کاتالیستی نقش مهمی در کاهش نشر مواد آلاینده موتورهای احتراق داخلی ایفا می‌کنند. این مبدل‌ها باعث کاهش گازهای اکسیدهای نیتروژن، مونوکسید کربن و هیدروکربورهای (HC) موجود در گاز آگزوز خودروها می‌گردند. برای راندمان بالای تبدیل گازهای آلاینده در این مبدل‌ها از فلزات گرانبیقیمت نجیب، شامل پلاتین، پالادیم و رودیم استفاده می‌شود. اما همواره تلاش‌هایی برای حذف یا کاهش مصرف فلزات نجیب در مبدل کاتالیستی برای کاهش قیمت آن در جریان بوده است. در این راستا اکسیدهای فلزی نوع پروسکایت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده‌اند.

برای اولین بار در سال ۱۹۷۱ اکسیدهای پروسکایت به عنوان جانشین بالقوه فلزات نجیب در مبدل‌های کاتالیستی معرفی شدند [۱]. بعد از آن در سال ۱۹۷۲ گزارش شد که اکسیدهای پروسکایت در تصفیه گازهای خروجی از آگزوز خودروها، فعالیت کاتالیستی قابل مقایسه با کاتالیست‌های حاوی پلاتین دارند [۲]. اما سطح پایین

آن را صاف کرده و جامد حاصل حدود ۱۲ ساعت در 80°C و بعد به مدت ۴-۵ ساعت در دمای 140°C خشک می‌گردد. سپس مراحل کلسیناسیون، همانند پروسکایت LaCoO_3 بدون پایه، به ترتیب شامل یک ساعت در 300°C ، پنج ساعت در 550°C و پنج ساعت در 800°C انجام می‌شود.

برای تهیه پروسکایت روی پایه با پایدارکننده، بعد از قرار دادن و کلسیناسیون پایدارکننده روی پایه به روش فوق، مجدداً محلول نیترات‌های فلزی کبالت و لانتانیم تهیه شده و به همان روش روی پایه با پایدارکننده تلقیح، خشک و کلسینه می‌گردد.

تهیه گاز آگزوز شبیه سازی شده

برای بررسی فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در کاهش آلاینده‌های CO و HC از گازی مشابه با گاز آگزوز خودرو استفاده شد. با توجه به میزان مجاز آلاینده‌های خروجی از آگزوز خودروهای بنزینی، طبق مصوبه ۱۳۷۷/۵/۲۷ شورای عالی محافظت از محیط زیست [۱۷] گاز مربوطه با ترکیب ۶٪ گاز مونوکسید کربن و ۰/۲٪ گاز اتان در گاز رقیق کننده هلیوم تهیه گردید.

تست‌های مشخصه کاتالیست‌های تهیه شده

لیست کاتالیست‌های تهیه شده به همراه نتایج XRD در جدول (۱) آورده شده است. درصد‌های وزنی در این جدول بر اساس وزن کلی کاتالیست می‌باشند. همچنین در شکل (۱) نمودارهای XRD کاتالیست‌های مفروض نشان داده شده است. با توجه به شکل تنها نمودار مربوط به LaCoO_3 ساختار کریستالی دارد و بقیه نمونه‌ها ساختار آمورف و غیرکریستالی دارند. فازهای تشخیص داده شده در جدول (۱) نیز بطور ناقص با طیف اصلی همپوشانی داشته‌اند.

در تمام نمونه‌های پایه دار، اثر متقابل بین پایه و فاز فعال کاملاً مشهود است. مثلاً در LC/Si، کبالت کاملاً با پایه ترکیب شده و فاز پایه قابل تشخیص نبوده است. این ترکیبات در نمونه‌های دیگر اکثراً بصورت واکنش کبالت با آلومینا قابل مشاهده است، زیرا یون دو ظرفیتی کبالت تمایل دارد که وارد ساختار آلومینا شود و آنرا اشباع کند. البته وجود پایدارکننده‌ها تا اندازه‌ای می‌تواند مانع این

پایه آلومینا استفاده گردیده و عملکرد این کاتالیست‌ها در دماهای مختلف و با گاز آگزوز شبیه سازی شده، در اکسیداسیون گازهای مونوکسید کربن و اتان بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد

مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه کاتالیست‌ها، پایه‌های آلومینا (Al_2O_3) با سطح $120\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل 0.7 ml/g ، سیلیکا (SiO_2) با سطح $300\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل 1.15 ml/g از شرکت Davison، نیترات لانتانیم ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیترات زیرکونیوم و اسید سیتریک از شرکت مرک می‌باشند.

برای تهیه گاز مشابه آگزوز از گازهای CO با خلوص بالای ۹۹/۹۹٪، اتان با خلوص ۹۹/۹۹٪ و هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفته است.

تهیه پروسکایت LaCoO_3

پروسکایت LaCoO_3 به روش سیترات تهیه شده است. ابتدا محلولی شامل نیترات‌های فلز مربوطه و محلول اسید سیتریک تهیه شد. نسبت مولی اسید سیتریک به کل یون‌های نیترات برابر یک می‌باشد. آب محلول حاصله تبخیر شده و سپس ژل حاصله در آون با دمای 80°C خشک می‌شود تا به صورت جامد اسفنجی شکل در آید. ماده حاصله آسیاب شده، به مدت یک ساعت در دمای 300°C قرار می‌گیرد. ماده حاصل دوباره خرد شده و به مدت پنج ساعت در دمای 550°C کلسینه گردیده و بعد از خرد شدن دوباره، کلسیناسیون نهایی به مدت پنج ساعت در دمای 800°C انجام می‌شود.

تهیه پروسکایت‌های پایه‌دار

پروسکایت LaCoO_3 و پایدارکننده‌ها با روش تلقیح روی پایه قرار داده شده‌اند. در این روش پایه در محلول نیترات‌های فلزی ماده مفروض با غلظت مشخص و متناسب با حجم تخلخل پایه قرار می‌گیرد. بعد از ده دقیقه که محلول کاملاً در خلل و فرج‌های پایه وارد شد،

در شکل (۲) نتیجه SEM مربوط به کاتالیست LC نشان داده شده است که دارای ساختار کاملاً متخلخل می‌باشد. این موضوع نکته بسیار مهمی است زیرا تخلخل بیشتر باعث سطح مخصوص بالاتر و در نتیجه فعالیت بیشتر کاتالیست می‌شود.

سیستم بررسی تست‌های عملکرد

شمای دستگاه مورد استفاده در بررسی عملکرد کاتالیست‌های پروسکایت در کاهش آلاینده‌های CO و HC در شکل (۳) نشان داده شده است. مخلوط گازها و هوا از طریق کنترل کننده‌های جرمی وارد راکتوری از جنس کوارتز می‌گردد. کاتالیست در حباب راکتور روی نگهدارنده پشم کوارتز قرار داده شده و خود راکتور نیز در داخل کوره با کنترلر دما قرار می‌گیرد. گازهای خروجی از راکتور بصورت on-line در دستگاه گاز کروماتوگراف (Carle 400 AGC) که شامل چند شیر و چند ستون است، آنالیز می‌گردد. ستون Porapak N برای آنالیز CO₂ و C₂H₆ و ستون Molecular Sieve 5A برای آنالیز CO به کار می‌رود. یک متانایزر قبل از دتکتور FID قرار گرفته که CO و CO₂ را به متان تبدیل کرده و غلظت آنها با دقت بالا در FID اندازه‌گیری می‌شود.

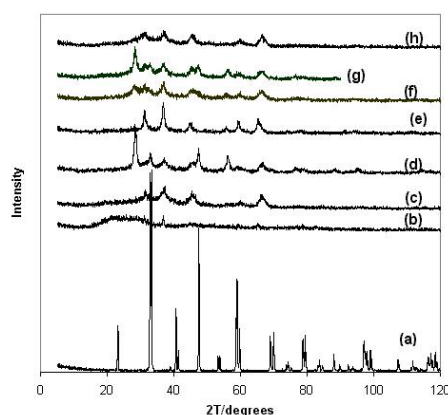
انتقال شود. اما هیچکدام از پایدارکننده‌ها نتوانسته‌اند بطور کامل از واکنش فاز پروسکایت با آلومینا جلوگیری کنند. این تأثیرات حتی در مورد لانتانیم و آلومینا، به غیر از موارد LC/Zr-Al، LC/5Ce-Al، LC/10Ce-Al و قابل مشاهده است. در نمونه‌های با پایدارکننده ZrO₂ و CeO₂ (۵٪) فاز CoAl₂O₄ تشخیص داده نشده است. ترکیبات لانتانیم با کبالت در نمونه‌های با پایدارکننده ZrO₂، La₂O₃ و CeO₂ (۵٪) مشاهده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که این پایدارکننده‌ها اثر بیشتری داشته‌اند. یعنی توانسته‌اند با به وجود آوردن لایه‌ای محافظ روی آلومینا، تا حدودی باعث ترکیب فلزات فاز پروسکایت با هم شوند. در مورد پایدارکننده‌های سریا، فقط در مورد LC/5Ce-Al، فاز CeO₂ نیز وجود دارد و البته تنها در همین مورد است که فازهای ترکیبی لانتانیم و کبالت نیز دیده می‌شود. از نظر میزان پایدارکننده سریا بین ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد، میزان ۵ درصد مطلوبترین فازها را داراست. در تمام ترکیبات حاوی سریا به غیر از مورد ۲/۵ درصد، ترکیب لانتانیم با آلومینا وجود نداشته ولی ترکیب سریم با آلومینا قابل مشاهده است. به احتمال زیاد ترکیب سریم با آلومینا از اثرات متقابل شدید بین فاز فعال و پایه جلوگیری می‌کند. در نمونه با LC/2.5Ce-Al احتمالاً میزان سریم برای پوشش کامل سطح آلومینا کافی نبوده است.

جدول ۱: لیست کاتالیست‌های ساخته شده و نتایج XRD آنها .

فرمول کاتالیست	علامت اختصاری	فازهای تشخیص داده شده توسط XRD
LaCoO ₃	LC	LaCoO ₃
15%LaCoO ₃ /SiO ₂	LC/Si	Co ₃ O ₄ , La ₂ O ₃ , Co ₂ SiO ₄
15%LaCoO ₃ /Al ₂ O ₃	LC/Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , La ₂ O ₃ , CoAl ₂ O ₄ , Co ₂ AlO ₄ , LaAlO ₃
20%LaCoO ₃ /3%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	LC/Zr-Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Co ₂ AlO ₄ , La ₂ CoO ₄ , LaCoO ₃ , La ₄ Co ₃ O ₁₀ , ZrO ₂
20%LaCoO ₃ /5%La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	LC/La-Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , La ₂ O ₃ , CoAl ₂ O ₄ , Co ₂ AlO ₄ , La ₂ CoO ₄ , LaCoO ₃ , LaAlO ₃
20%LaCoO ₃ /2.5%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	LC/2.5Ce-Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , CoAl ₂ O ₄ , Co ₂ AlO ₄ , LaAlO ₃ , CeAlO ₃
20%LaCoO ₃ /5% CeO ₂ -Al ₂ O ₃	LC/5Ce-Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , La ₂ O ₃ , Co ₂ AlO ₄ , La ₂ CoO ₄ , LaCoO ₃ , La ₄ Co ₃ O ₁₀ , CeAlO ₃ , CeO ₂
20%LaCoO ₃ /10% CeO ₂ -Al ₂ O ₃	LC/10Ce-Al	γ-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , La ₂ O ₃ , CoAl ₂ O ₄ , Co ₂ AlO ₄ , CeAlO ₃

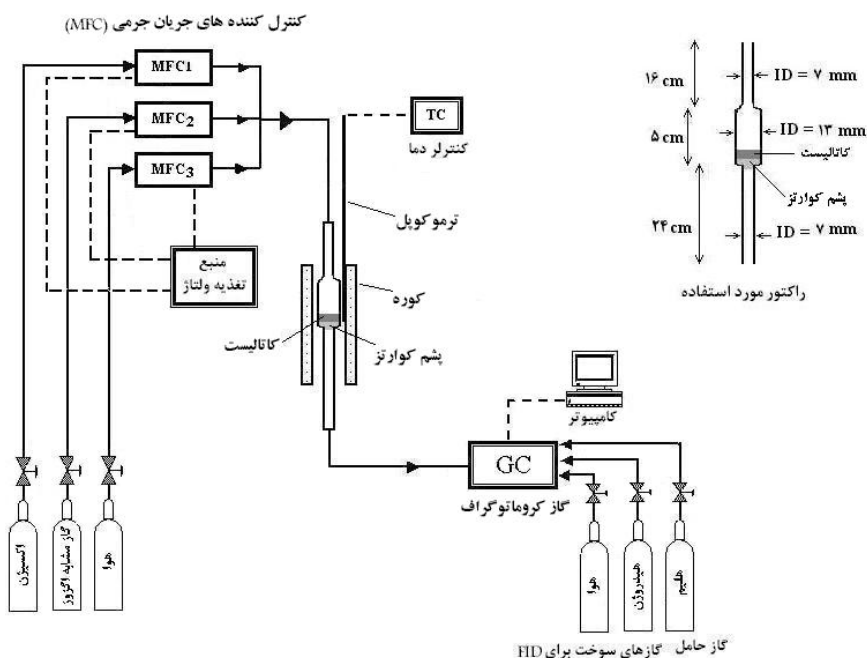


شکل ۲: SEM مربوط به کاتالیست LC.



شکل ۱: نمودارهای XRD کاتالیست‌های:

a) LC, b) LC/Si, c) LC/Al, d) LC/Zr-Al
e) LC/La-Al, f) LC/2.5Ce-Al
g) LC/5Ce-Al, h) LC/10Ce-Al.



شکل ۳: شمای کلی سیستم بررسی عملکرد کاتالیست‌های پروسکایت.

به مدت یک ساعت در 800°C باقی می‌ماند. سپس دمای راکتور به آرامی تا حدود 200°C کاهش داده می‌شود و مخلوط هوا و گاز آگزوز تهیه شده با نسبت استوکیومتری از روی کاتالیست عبور می‌کند. گاز خروجی از راکتور نیز در GC آنالیز می‌گردد.

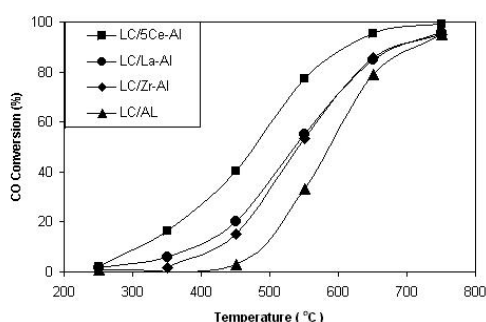
نتایج و بحث

نتایج حاصل از تست کاتالیست‌های پروسکایت LC، LC/Al و LC/Si در حضور گازهای CO و C_2H_6

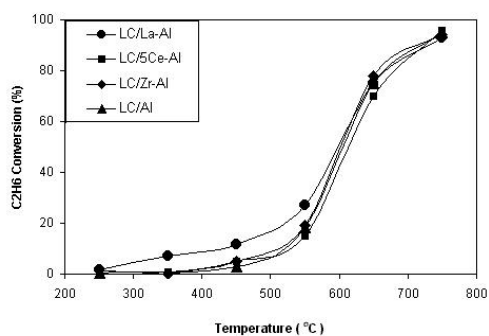
برای اطمینان از غلظت و تعیین درصد تبدیل CO و C_2H_6 ، گاز خوراک نیز قبل از ورود به راکتور آنالیز می‌گردد.

برای تست عملکرد از 250°C میلی گرم کاتالیست با مش $50/120$ استفاده می‌شود. قبل از شروع تست گاز اکسیژن با دبی $15\text{ cm}^3/\text{min}$ از روی کاتالیست عبور می‌کند. توسط دستگاه کنترل کننده دما، دمای کاتالیست از دمای محیط تا 500°C با سرعت $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و سپس تا دمای 800°C با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش می‌یابد و

میزان تبدیل گازهای مورد آزمایش روی کاتالیست‌های پایه‌دار به همراه پایدار کننده در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است. در مورد اکسیداسیون CO همانطور که انتظار می‌رفت، فعالیت کاتالیست‌های پایه‌دار همراه با پایدارکننده نسبت به بدون پایدارکننده افزایش یافته است. کلیه پایدارکننده‌ها بجز پایدارکننده سریا که عملکرد بهتری نشان داده است، مخصوصاً در درجه حرارت‌های بالاتر تقریباً عملکرد یکسان دارند. در مورد اکسیداسیون گاز اتان تفاوت قابل ملاحظه‌ای در عملکردها مشاهده نمی‌شود.



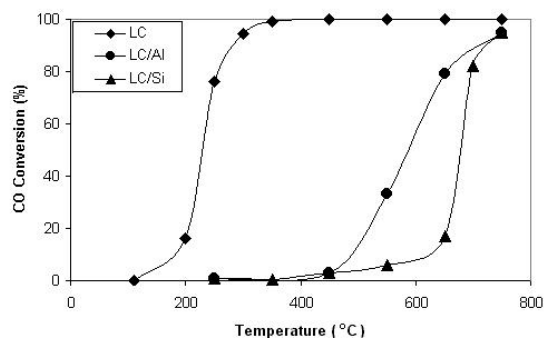
شکل ۶: درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن برای کاتالیست‌های LC/5Ce-Al, LC/La-Al, LC/Al و LC/Zr-Al، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.



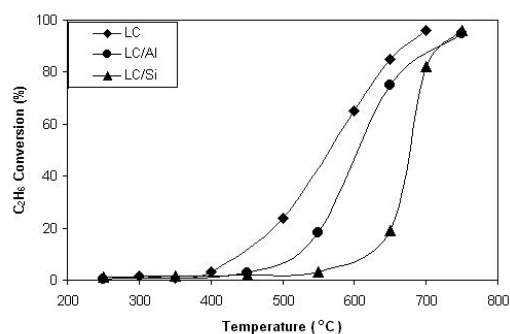
شکل ۷: درصد تبدیل گاز اتان بر حسب دما برای کاتالیست‌های LC/5Ce-Al, LC/La-Al, LC/Al و LC/Zr-Al، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.

با توجه به اینکه پایدار کننده سریا نتیجه بهتری نسبت به سایر پایدارکننده‌ها داشت، نمونه‌های دیگری با مقادیر ۲/۵ و ۱۰ درصد تهیه و تست گردید. نتایج این آزمایشات در شکل‌های (۸) و (۹) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۸)، کاتالیست با ۱۰٪ سریا عملکرد ضعیفتری نسبت به بقیه موارد دارد و کاتالیست با ۵٪

مخلوط با هوا و با نسبت استوکیومتری در شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده است. درصد تبدیل گاز CO روی توده پروسکایت و حالت پایه دار تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارند که می‌توان آنرا مربوط به اثر متقابل شدید بین پروسکایت و پایه دانست. درصد تبدیل روی پروسکایت در دمای 200°C افزایش ناگهانی داشته و در 300°C CO کاملاً تبدیل می‌شود. این خاصیت می‌تواند سبب بررسی عملکرد پروسکایت‌ها در مرحله cold start شود که در آن کاتالیست‌هایی با فعالیت بسیار زیاد در دماهای پایین، مطلوب می‌باشند. پروسکایت با پایه سیلیکا هر چند افزایش ناگهانی درصد تبدیل در حدود 650°C دارد اما نسبت به پایه آلومینا ضعیف تر عمل کرده است. در مورد اتان نیز عملکرد LC از LC/Si بهتر می‌باشد. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که پایه آلومینا پایه مناسب تری نسبت به سیلیکا می‌باشد.



شکل ۸: درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن بر حسب دما برای کاتالیست‌های LC/Si و LC/Al، LC، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.



شکل ۹: درصد تبدیل گاز اتان بر حسب دما برای کاتالیست‌های LC/Si و LC/Al، LC، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.

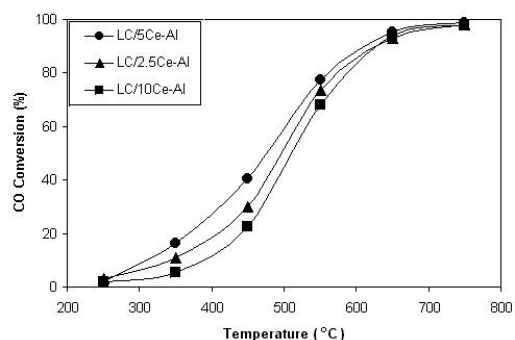
۱/۰۷ و ۰/۹ برابر حالت استوکیومتری نسبت جرمی هوا به گاز اگزوز) تست شدند، ولی میزان درصد تبدیل تقریباً ثابت ماند. می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد کاتالیست‌ها نسبت به تغییر استوکیومتری گازهای ورودی حساس نمی‌باشد.

نتیجه گیری

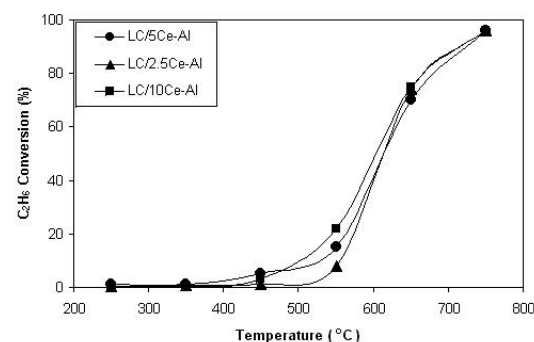
در بین کاتالیست‌های ساخته شده، LaCoO_3 عملکرد بسیار مطلوبی در مورد تبدیل CO نشان داد. اما حالت پایه دار این کاتالیست (بر روی آلومینا و سیلیکا) انحراف زیادی نسبت به حالت بدون پایه نشان داد که آنرا می‌توان مربوط به اثر متقابل شدید پروسکایت و پایه دانست. پایه آلومینا که عملکرد بهتری نسبت به سیلیکا داشت را ابتدا با پایدارکننده‌های لانتانیم، زیرکونیم و سریم پوشش داده و سپس پروسکایت روی آن قرار داده شد. در بین پایدارکننده‌ها، سریا عملکرد بهتری نشان داد که با درصد‌های وزنی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد بهتر سریا می‌تواند مربوط به ترکیب آن با آلومینا باشد که همانند یک پایدارکننده مؤثر عمل می‌کند و یا مربوط به خاصیت اکسید و احیاء این ماده باشد که درصد بالاتر اکسیداسیون را باعث شده است. در مورد تبدیل اتان، عملکرد کاتالیست‌های ساخته شده تقریباً مشابه بود. از طرفی ثابت بودن درصد تبدیل با تغییر استوکیومتری گازهای ورودی، نشان دهنده عدم وابستگی فعالیت کاتالیست به میزان اکسیژن موجود در خوراک در واکنش اکسیداسیون می‌باشد. بدان معنی که کاتالیست می‌تواند در محدوده وسیع تری از نسبت استوکیومتری هوا به گاز اگزوز فعالیت داشته باشد.

باتوجه به اهمیت و مشکل بودن به دست آوردن فاز خالص پروسکایت روی پایه و همچنین قیمت ارزانتر و پایداری حرارتی مناسب آنها در کاربرد مبدل‌های کاتالیستی، باید تحقیقات بیشتری در مورد افزایش سطح این مواد و پایدار ساختن آنها صورت گیرد. مخصوصاً با شناخت دقیق‌تر اثر متقابل بین پایه، پایدارکننده و پروسکایت، نوع و میزان پایدارکننده‌های مؤثر به دست خواهد آمد.

سریا بهترین عملکرد را نشان داده است. در مورد اتان عملکرد این کاتالیست‌ها تفاوت قابل ملاحظه ای مخصوصاً در درجه حرارت‌های بالا ندارند. در کاتالیست با ۲/۵٪ سریا، احتمالاً میزان پایدارکننده به مقدار لازم نبوده است تا سطح آلومینا را پوشش دهد و یا در کاتالیست با ۱۰٪ سریا، میزان پایدارکننده آنقدر زیاد بوده که خلل و فرج‌های پایه را کاملاً پوشانده است. در این دو کاتالیست اکسید سریم تشخیص داده نشده است. البته اکسید سریم دارای خاصیت ذخیره سازی و آزاد سازی اکسیژن بسیار مطلوب می‌باشد که در این مورد خاص می‌تواند به عمل اکسیداسیون توسط فاز فعال کمک کند.



شکل ۸: درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن بر حسب دما برای کاتالیست‌های با درصد‌های مختلف پایدارکننده سریا، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.



شکل ۹: درصد تبدیل گاز اتان بر حسب دما برای کاتالیست‌های با درصد‌های مختلف پایدارکننده سریا، در جریان گاز CO ۶٪ و ۲٪ اتان در هلیوم.

همچنین سه کاتالیست LC/Al، LC و LC/5Ce-Al به ترتیب در دماهای 230°C ، 575°C و 500°C و در نسبت‌های مختلف هوا به گاز اگزوز (۱/۱۵)،

مراجع

- 1 - Libby, W. F. (1971). *Science*, Vol. 171, PP. 499.
- 2 - Voorhoeve, R. J. H., Remeika, J. P., Freeland, P. E. and Mattias, B. T. (1972). *Science*, Vol.177, PP. 353.
- 3 - Gallagher, P. K., Johnson, D. W., Schrey, J. F. and Vogel, E. M. (1975). *Mater. Res. Bull.* Vol. 10, PP. 623.
- 4 - Mizuno, N., Tanaka, M. and Misono, M. (1992). "Reaction between carbon monoxide and nitrogen monoxide over perovskite-type mixed oxide." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88, PP. 91-95.
- 5 - Mathiea-Deremince, V., Nagy, J. B. and Verbist, J. J. (1995). "Structure and catalytic activity of mixed oxides of perovskite structure." *Catalysis and Automotive Pollution Control III*, A. Frennet and J. M. Bastin, eds., Elsevier Applied Science, Amsterdam, Vol. 96, PP. 393-403.
- 6 - Guillaume, N. and Primet, M. (1997). "Three-way catalytic activity and oxygen storage capacity of perovskite $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{3+x}$." *J. of Catalysis*, Vol.165, PP. 197-204.
- 7 - Teraoka, Y., Nii, H., Kagawa, S., Jansson, K. and Nygren, M. (2000). "Influence of the simultaneous substitution of Cu and Ru in the perovskite-type $(\text{La}, \text{Sr})\text{MO}_3$ (M=Al, Mn, Fe, Co) on the catalytic activity for CO oxidation and CO-NO reactions." *Appl. Catal. A*, Vol. 194-195, PP. 35-41.
- 8 - Belessi, V. C., Bakas, T. V., Costa, C. N., Efstathiou, A. M. and Pomonis, P. J. (2000). "Synergistic effects of crystal phases and mixed valences in La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic solids on their catalytic activity for the NO+CO reaction." *Appl. Catal. B*, Vol. 28, PP. 13-28.
- 9 - Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., Lisi, L., Minelli, G., Porta, P. and Russo, G. (2001). "AFeO₃ (A=La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ perovskites as methane Combustion and CO oxidation catalysts." *Appl. Catal. B*, Vol. 29, PP. 239-250.
- 10 - He, H., Dai, H. X. and Au, C. T. (2001). "An investigation on the utilization of perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M = Co_{0.77}Bi_{0.2}Pd_{0.03}) as three-way catalysts." *Appl. Catal. B*, Vol.33, 65-80.
- 11 - Tanaka, H. and Misono, M. (2001). "Advances in designing perovskite catalysts." *Current Opinion in Solids State & Materials Science*, Vol. 5, PP. 381-387.
- 12 - Ferri, D. and Forni, L. (1998). "Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides." *Appl. Catal. B* Vol. 16, PP. 119-126.
- 13 - Labhsetwar, N. K., Watanabe, A., Biniwale, R. B., Kumar, R. and Mitsuhashi, T. (2001). "Alumina supported perovskite oxide based catalytic materials and their auto exhaust application." *Appl. Catal. B*, Vol. 33, PP. 165-173.
- 14 - Marti, P. E., Maciejewski, M. and Baiker, A. (1994). "Methane combustion over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ supported on MAI_2O_4 (M=Mg, Ni, Co) spinels." *Appl. Catal. B*, Vol. 4, PP. 225-235.
- 15 - Cimino, S., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. and Turco, M. (2000). "Methane combustion on perovskites-based structured catalysts." *Catalysis Today*, Vol. 59, PP. 19-31.
- 16 - Burch, R., Harris, P. J. F. and Pipe, C. (2001). "Preparation and characterization of supported $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$." *Appl. Catal. A*, Vol. 210, PP. 63-73.

۱۷- "تصویری مختصر و مفید از وضع ترافیک و حمل و نقل در تهران." پیام ایران خودرو، ص ۳۸-۳۹، آبان (۱۳۸۰).