

حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسیداسیون روی نانوکاتالیست $Mn(5,10,15\%)/Clinoptilolite-CeO_2$ سنتزی به روش سونوشیمی

لیلا یوسفی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، سمیه الهیاری^۳، رضا شکرانی^۴

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

این مقاله حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسیداسیون کاتالیستی با استفاده از کاتالیست های Mn/CeO_2 -clinoptilolite مورد بررسی قرار گرفته است. این کاتالیست ها به روش سونوشیمی سنتز شده و مقدار فلز منگنز در آن از ۵٪ تا ۱۵٪ متغیر است آنالیز های پراکنش اشعه ای ایکس (XRD)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، جذب اشعه مادون قرمز (FT-IR)، میزان سطح ویژه (BET) جهت ارزیابی خواص کاتالیستی مورد ارزیابی قرار گرفتند. سپس نانوکاتالیست ها در یک پایلوت جریان هوای آلوده به تولوئن مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفتند. نتایج آنالیز ها حاکی از آن بود که کاتالیست ها با سطح ویژه بالا و در ابعاد نانومتری سنتز شده اند، پراکندگی فاز فعال یکی از مهمترین عوامل تأثیر گذار در فرایند کاتالیستی است که این مهم به خوبی توسط آنالیزهای مذکور نشان داده شده است. بالاترین میزان تبدیل تولوئن با غلظت ۱۰۰۰ ppm برای منگنز ۱۵٪ در دمای $350^{\circ}C$ بدست آمد، همین کاتالیست با غلظت های ۲۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ ppm مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفت. نتایج نشان داد افزایش غلظت تولوئن منجر به کاهش کارایی کاتالیست میشود. علاوه بر این آزمون پایداری در مدت ۱۴۴۰ دقیقه نشان داد این کاتالیست به خوبی در محیط واکنش پایدار است.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست، $Mn/Clinoptilolite-CeO_2$ ، سونوشیمی، تولوئن، هوای آلوده، اکسیداسیون.

۱- مقدمه

پیشرفت های تکنولوژیکی میزان انتشار آلاینده هایی که منجر به آلودگی هوا در مقیاس محلی، منطقه ای یا جهانی می شود را افزایش داده است [۱-۴]. حذف ترکیبات فرار آلی که فشار بخار بالا و حلالیت کمی در آب دارند یکی از مهمترین فرایندهای تصفیه ی گازی در صنایع شیمیایی است [۵]. طبق گزارشی که گرین وایر در سال ۱۹۹۵ ارائه کرده ۳ ماده شیمیایی سمی که به طور گسترده توسط صنایع شیمیایی وارد محیط می شوند تولوئن، متانول و آمونیاک بوده است. تولوئن از آلکیل بنزن ها یکی از ترکیبات فرار آلی و از آلاینده های محیط زیست می باشد مقادیر بالای آن باعث مرگ یا بیهوشی در افراد می گردد [۶]. یکی از روش های حذف ترکیبات فرار آلی اکسیداسیون کاتالیستی می باشد، کاتالیست های مورد استفاده در این فرایند به ۳ دسته تقسیم می شوند: ۱- فلزات واسطه مانند مس، منگنز، ... ۲- فلزات گرانبها مانند پلاتین و ... ۳- فلزات perovskites مانند: $[La_{1-x}Sr_x]MO_3$ ، $M=Mn$ or Co . با وجود آنکه فلزات واسطه در دمای پایین فعالیت کمتری نسبت به فلزات گرانبها دارند اما فلزات واسطه ارزانتر و امکان بارگیری بیشتری برای فلز می دهند که موجب افزایش مساحت سطح فعال می گردد. همچنین در مقابل رطوبت و سموم کاتالیستی مقاومت بیشتری دارند [۸]. عملکرد سریا در فرایند های کاتالیستی با

۱- کارشناس مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند



افزودن فلزات بازی مانند منگنز تقویت می‌شود. ترکیب دو فلز در ماتریس اکسید می‌تواند موادی با ساختار نو و خواص الکترونیکی تولید کند که منجر به خواص کاتالیستی برتر میشود [۹].

کلینوپتیلولیت آلومینوسیلیکاتی با ساختار کریستالی میکرو متخلخل و یکی از رایج‌ترین زئولیت‌های طبیعی است که به دلیل فراوانی، ارزانی و در دسترس بودن توجهات تجاری را به خود جلب کرده است. به منظور استفاده بهینه از زئولیت‌های طبیعی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها را با عملیات اصلاحی مانند استخراج اسیدی میتوان بهبود بخشید. استخراج اسیدی سبب خارج شدن آلومینیوم از ساختار شبکه کریستالی، تشکیل لایه‌های غیر کریستالی سیلیسیوم، افزایش مساحت سطح ویژه و تخلخل می‌شود [۱۰].

در میان روش‌های مختلف سونوشیمی برای سنتز مواد در مقیاس نانو بسیار موثر واقع شده‌است. حباب‌های تحمیلی سونوشیمی برهم کنش منحصر به فردی بین ماده و انرژی به وجود می‌آورد. نقطه‌های داغ داخل حباب‌ها دمای تقریبی K ۵۰۰۰، فشار ۱۰۰۰ bar و نرخ حرارت دهی و حرارت گیری $10^{11} Ks^{-1}$ دارند. این شرایط فوق العاده باعث میشود در کوتاهترین زمان به نتایج واکنش شیمیایی برسیم که در حالت عادی قابل دسترسی نیست. این ویژگی خاص این امکان را می‌دهد تا طیف گسترده‌ای از مواد غیر معمول با خواص منحصر به فرد سنتز شوند [۱۱]. با توجه به این که پراکندگی فاز فعال بر روی پایه بر عملکرد کاتالیست تاثیر چشمگیری خواهد داشت این مهم با بکارگیری روش سونوشیمی به خوبی فراهم شده‌است. از آنجا که اقتصادی بودن یک فرایند عاملی تاثیر گذار در صنعتی و کاربردی شدن آن می‌باشد از این رو فلز واسطه منگنز با ترکیب درصد‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته تا مقدار بهینه درصد فلز فعال بعد از آنالیزهای مختلف و تست‌های راکتوری تعیین شوند.

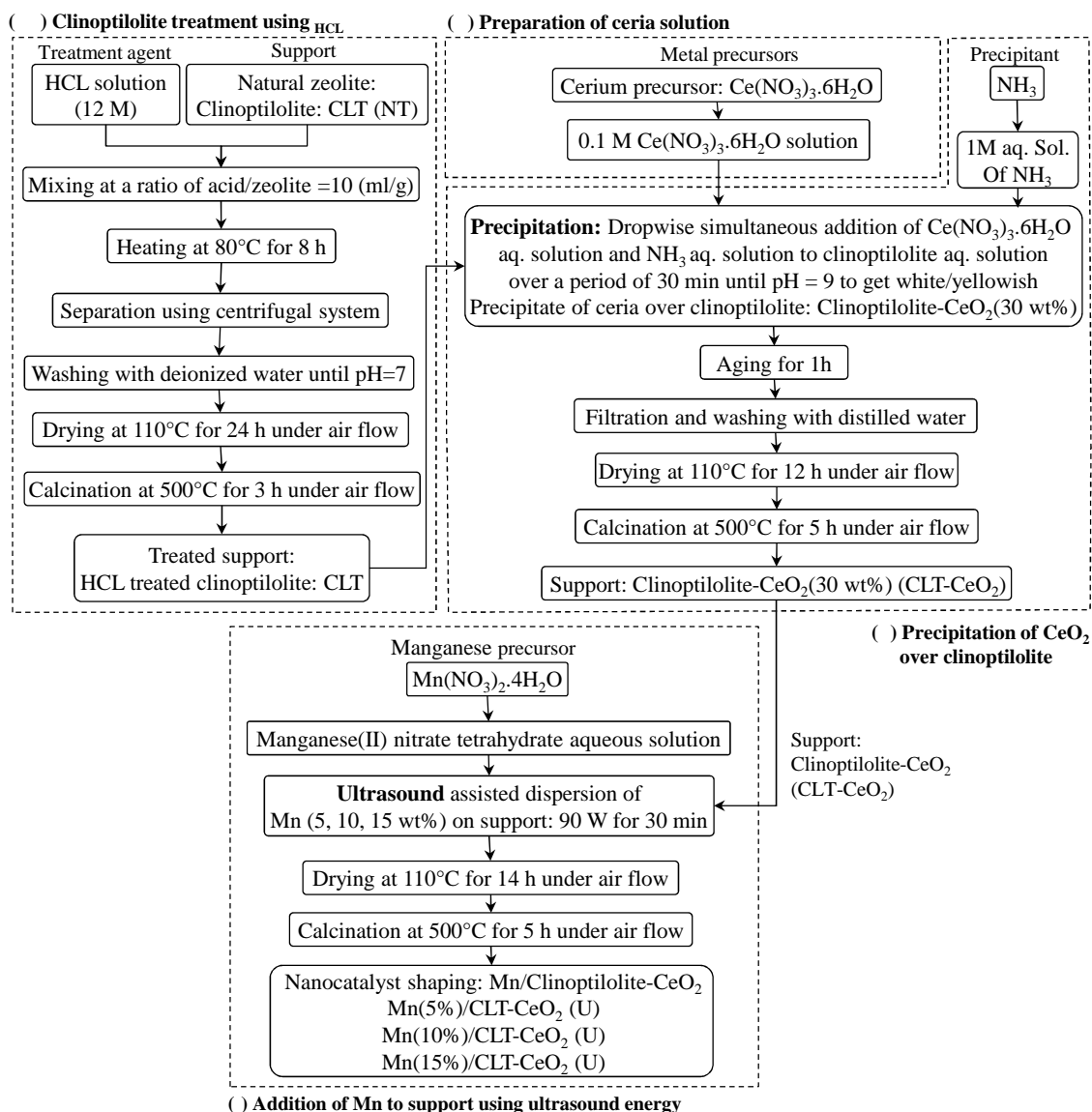
۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

کلینوپتیلولیت میانه به عنوان بخشی از پایه، نیترات سریم به عنوان ماده آغازین سریم و نیترات نیکل به عنوان ماده آغازین فاز فعال مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آمونیاک به عنوان رسوب دهنده، اسید کلریدریک به عنوان فرآوری کننده ساختار کلینوپتیلولیت و تولوئن به عنوان ماده فرار آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچگونه فرآوری مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش سنتز

کلینوپتیلولیت طبیعی با استفاده از محلول ۱۲ مولار اسید کلریدریک با نسبت اسید به زئولیت ۱۰ ml/g در دمای $^{\circ}C$ ۸۰ به مدت ۸ ساعت فرآوری شد. دوغاب حاصله فیلتر شده و جامد بدست آمده آنقدر با آب شست و شو داده شد تا $pH=7$ بدست آید. پس از خشک کردن و کلسیناسیون طبق شرایطی که در شکل ۱ توضیح داده شده است ماده حاصله تحت رسوب ذرات سریم قرار گرفت. بدین منظور محلول ۰/۱ مولار نیترات سریم به کمک محلول ۱ مولار آمونیاک بر روی محلول کلینوپتیلولیت فرآوری شده رسوب داده شد. محدوده $pH=9$ و زمان رسوب دهی ۳۰ دقیقه بود. پس از پیر سازی، خشک کردن و کلسیناسیون پایه ترکیبی سریم-کلینوپتیلولیت بدست آمد. در مرحله سوم نمک نیترات نیکل با درصد‌های مختلف بر روی پایه ترکیبی به کمک روش سونوشیمی تلقیح یافت. مدت تابش امواج ۳۰ دقیقه و توان اولتراسوند ۹۰ وات بود. خشک کردن در دمای $^{\circ}C$ ۱۱۰ به مدت ۱۴ ساعت انجام شد و زمان کلسیناسیون ۵ ساعت و در دمای $^{\circ}C$ ۵۰۰ بود.



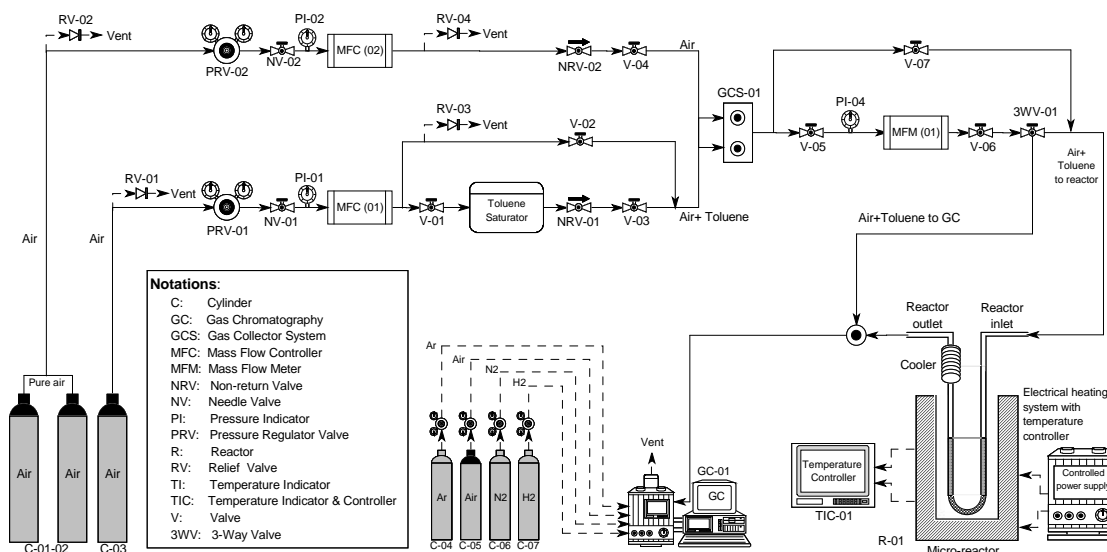
شکل ۱- سنتز نانوکاتالیست Mn/Clinoptilolite- CeO_2 به روش سونوشیمی جهت استفاده در حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسیداسیون.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی کاتالیست Mn/ CeO_2 -clinoptilolite با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی 0.4° S-1 و 2θ در محدوده $5-70^\circ$ با استفاده از تشعشع CuK با طول موج 0.154178 nm انجام شده است. مساحت سطح پایه و نانوکاتالیست سنتز شده به روش جذب و دفع سطحی نیتروژن در دمای 196°C تخمین زده شده است. این کار با استفاده از دستگاه BET-Quantachrome2000 انجام گرفت. مورفولوژی سطح نانوکاتالیست از طریق آنالیز FESEM، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی- انتشار فیلد مدل HITACHI 4160 مورد بررسی قرار گرفته است. جهت شناسایی مواد آلی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح، جذب مادون قرمز (FTIR) نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج Unicam4600 انجام گرفت

۴-۲- روش ارزیابی عملکرد کاتالیست ها

شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست Mn/Clinoptilolite تقویت شده با سریا جهت اکسیداسیون کامل تولوئن در تصفیه جریانهای گازی آلوده صنعتی را نشان میدهد. واکنش اکسایش در راکتور U شکل پیرکس با قطر داخلی ۶ میلیمتر انجام شد. برای تولید هوای آلوده به تولوئن از یک اشباع کننده استفاده شد. هوای خالص وارد اشباع کننده شده و با حمل مقدار معینی از تولوئن مایع هوای آلوده مورد نیاز برای آزمایش را فراهم کرد. راکتور داخل یک کوره الکتریکی قرار داشت که دمای مورد نیاز برای واکنش (۳۵۰ °C - ۱۵۰) را فراهم میکرد. قبل از انجام واکنش کاتالیست ها در دمای ۱۲۰ °C گرم شدند تا امکان جذب تولوئن به حداقل برسد. مقدار کاتالیست در راکتور ۰/۵ گرم و دبی هوای آلوده ورودی ۷۰ ml/min بود. مقدار WHSV ۶۰۰۰ و غلظت تولوئن از ۱۰۰۰ ppm تا ۳۰۰۰ ppm متغیر بود. نتایج واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون Plot-U و دتکتور FID ارزیابی گردید.



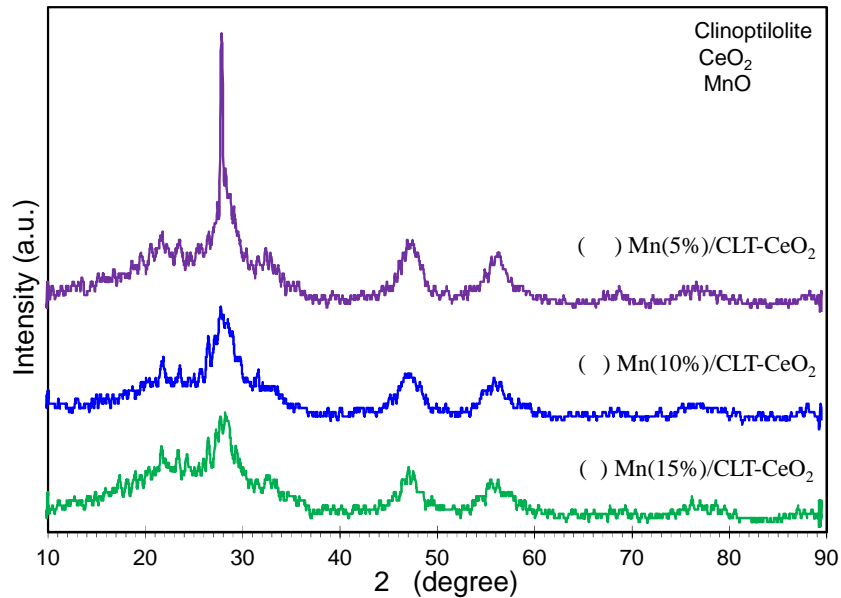
شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست Mn/Clinoptilolite-CeO₂ سنتزی به روش سونوشیمی جهت حذف تولوئن از هوای آلوده به روش اکسیداسیون.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانو کاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

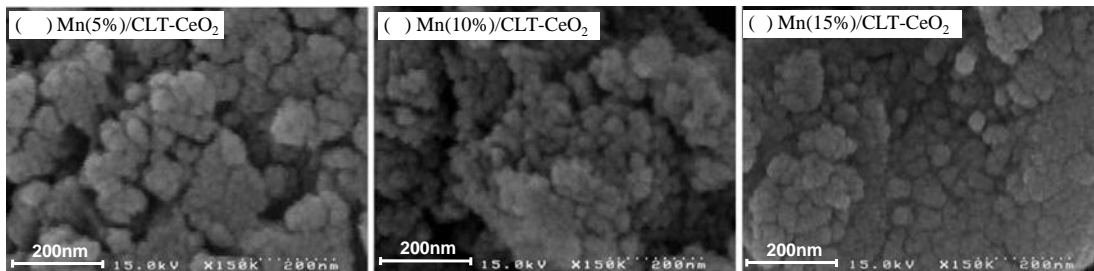
شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز XRD را برای کاتالیست های Mn/Clinoptilolite-CeO₂ با ترکیب درصد های مختلف منگنز (۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪) را نشان می دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با افزایش فلز فعال هیچگونه پیکی که نمایانگر کریستال های منگنز باشد دیده نشده است که می تواند به دلیل پراکندگی خوب فاز فعال بر روی پایه باشد. در شکل ۴۷.۷، ۲۸.۸، ۳۳.۲ = مربوط به اکسید سریم سنتز شده می باشد. پیک پهن و ضعیف در این زوایا بیانگر وجود ساختار غیر کریستالی سریا است. این امر نیز ممکن است مربوط به روش سنتز سریا بر پایه کلینوپتیلولیت باشد که به روش رسوبی انجام شده است و مانع از تشکیل کریستال های سریم اکسید گردیده است. با توجه به نمودارهای نشان داده شده در شکل، در ۹.۸، ۱۱.۲، ۲۲.۴، ۲۲.۷، ۲۶.۱، ۲۸.۲، ۳۰.۰، ۳۲.۰ = ۲ مربوط به کلینوپتیلولیت می باشد که در آن پیک های تیزی مشاهده نمی-شود. گمان میرود اسید شویی کلینوپتیلولیت باعث از بین رفتن ساختار کریستالی آن از شده است. بعلاوه در نمودارهای بدست آمده هیچ پیکی که نمایانگر نا خالصی در ترکیبات مورد استفاده باشد مشاهده نشده است.



شکل ۳- کریستالوگرافی نانوکاتالیستهای Mn/Clinoptilolite-CeO₂ سنتزی به روش سونوشیمی.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

برای تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل (الف) منگنز با ترکیب درصد ۵٪ وزنی، شکل (ب) منگنز ۱۰٪ وزنی و شکل (ج) منگنز با ترکیب درصد ۱۵٪ وزنی بر پایه کلینوپتیلولیت-سریا را نشان می‌دهد. در این تصاویر شکل غیر همگنی از ساختار زمینه مشاهده می‌شود در حالی که پراکندگی ذرات کوچک بر روی آن به صورت منظمی صورت گرفته است. کلوخه های ذرات که در شکل الف و ب مشاهده میشوند در کاتالیست با ۱۵٪ وزنی کاملا نا پدید شده اند.

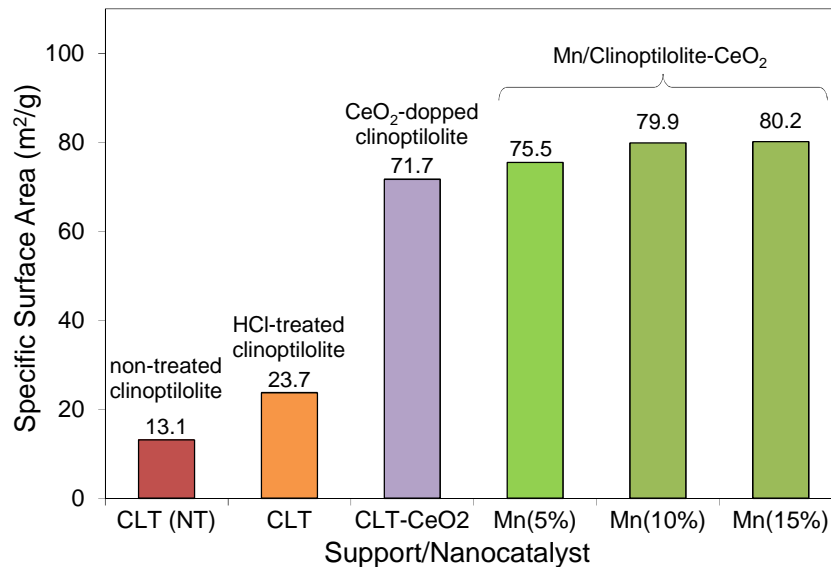


شکل ۴- مورفولوژی نانوکاتالیستهای Mn/Clinoptilolite-CeO₂ سنتزی به روش سونوشیمی.

۳-۱-۳- آنالیز BET

سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آنالیز BET اندازه‌گیری شده است و در شکل ۵ ارائه گردیده است. ملاحظه می‌شود که کلینوپتیلولیت خام دارای کمترین سطح و منگنز ۱۵٪ وزنی بر پایه کلینوپتیلولیت-سریا دارای بیشترین سطح است. ملاحظه شده که اصلاح اسیدی ساختار کلینوپتیلولیت باعث افزایش سطح ویژه آن شده است و با افزودن سریم اکسید سطح ویژه پایه به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. با افزودن فلز فعال منگنز سطح ویژه با نرخ پایینی افزایش یافته است، میزان سطح ویژه متاثر از اندازه ذرات و نحوه قرار گیری آن‌ها در کنار یکدیگر است. این پدیده می‌توان به پراکندگی

مناسب فاز فعال (طبق تصاویر SEM) و عدم تشکیل کریستال های منگنز (طبق XRD) یا کمتر کلوخه شدن آن‌ها به دلیل کاربرد اولتراسوند در سنتز فاز فعال مربوط دانست که به خوبی سطح ویژه را بالا نگه داشته و از مسدود شدن حفرات کاتالیست جلوگیری کرده است.



شکل ۵- سطح مخصوص نانوکاتالیستهای Mn/Clinoptilolite-CeO₂ سنتزی به روش سونوشیمی.

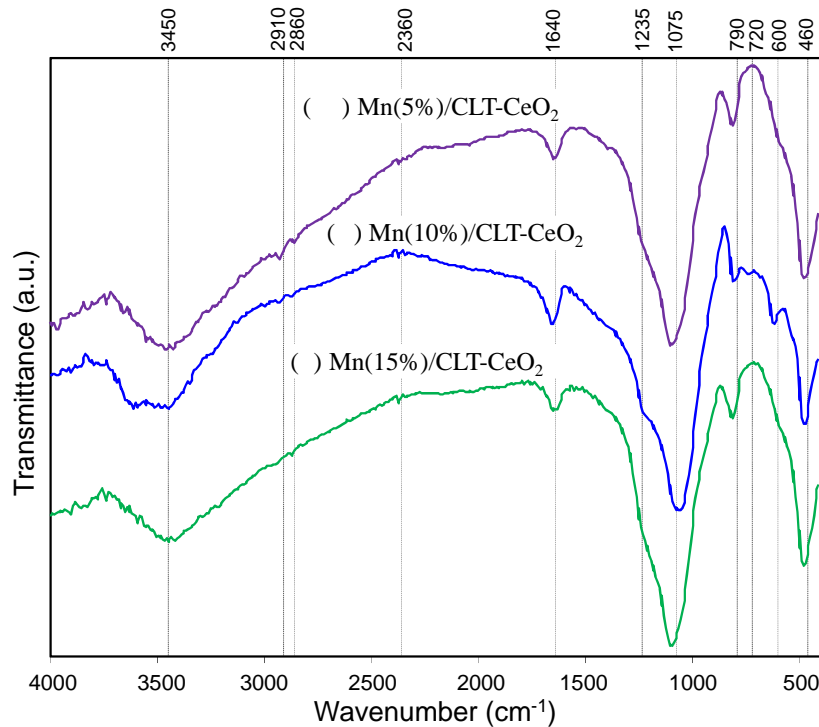
۳-۱-۴- آنالیز FTIR

آنالیز گروههای عاملی روی سطح کاتالیست های Mn/Clinoptilolite-CeO₂ در شکل ۶ نشان داده شده است. پیکهای ۱۶۴۰ و ۳۴۵۰ cm⁻¹ مربوط به آبهای جذب شده بر روی زئولیت هستند [۱۲-۱۵] که در هر سه کاتالیست مشابه است. این امر نشان میدهد تغییر مقدار منگنز در جذب آب توسط پایه تاثیر گذار نیست. پیکهای زیر ۱۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به اکسیدهای فلزی هستند که در هر سه کاتالیست مشابه است. این مسئله در XRD نیز مشاهده شده بود.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Mn/Clinoptilolite-CeO₂ در حذف تولوئن از هوای آلوده

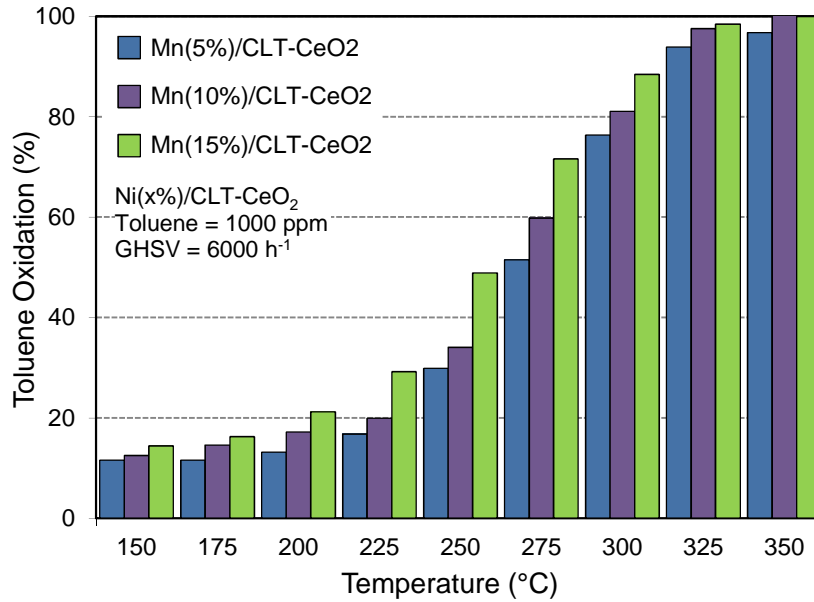
تاثیر دما بر فعالیت نانو کاتالیستهای سنتزی Mn/cclinoptilolite-ceria با درصدهای مختلف (۱۵٪، ۱۰٪، ۵٪) در محدوده دمایی ۱۵۰°C تا ۳۵۰°C مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفتند. نگاه کلی به شکل ۷ بیانگر آن است که با افزایش دما میزان تبدیل به طور چشمگیری افزایش پیدا می کند. در دمای ۳۵۰°C منگنز ۱۰ و ۱۵٪ وزنی میزان تبدیل کامل را نشان می دهند و منگنز ۵٪ درصد تبدیلی بالاتر از ۹۵٪ دارد. میزان منگنز به کار رفته در ساختار کاتالیست تاثیر قابل ملاحظه‌ای در عملکرد کاتالیست داشته است و با افزایش بارگیری منگنز روی پایه میزان فعالیت آن در تبدیل تولوئن به دی اکسید کربن افزایش می یابد. ترتیب میزان فعالیت برای نانوکاتالیستهای مختلف به قرار زیر است:

$$\text{Mn/Clinoptilolite-ceria} > \text{Mn/Clinoptilolite-ceria} > \text{Mn/Clinoptilolite-ceria}$$

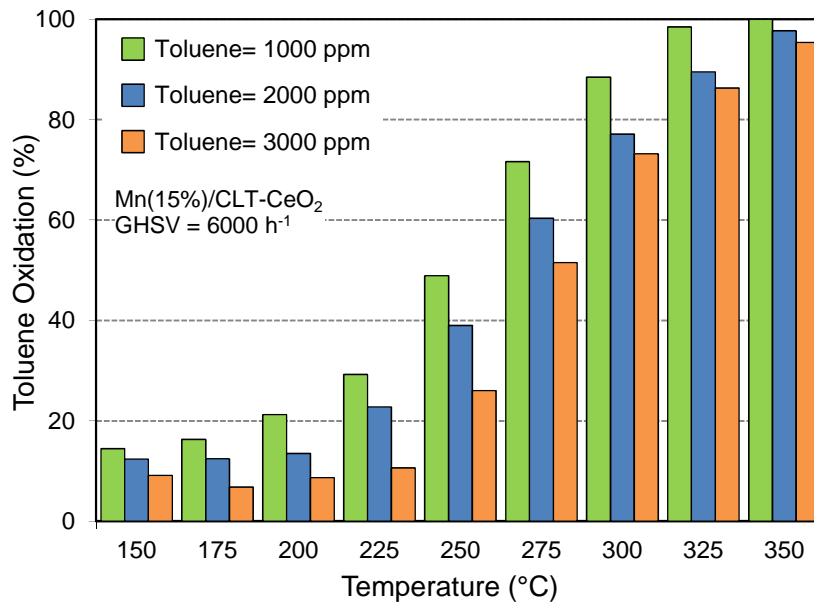


شکل ۶- آنالیز FTIR نانو کاتالیستهای $\text{Mn/Clinoptilolite-CeO}_2$ سنتزی به روش سونوشیمی.

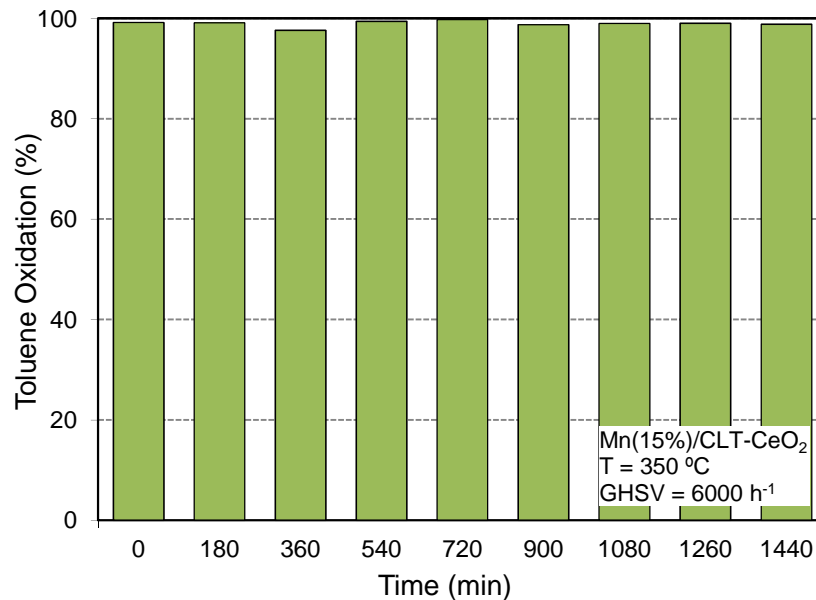
روندی مشابه روند مشاهده شده در کار گلین و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در فرایند حذف تولوئن از هوای آلوده بدست آمد [۸]. چینگ نیز در کاری مشابه برای حذف تولوئن از هوای آلوده از فلزات مختلف از جمله مس با بارگیری متفاوت را انجام داده است [۱۶]. به منظور بررسی تاثیر غلظت در میزان تبدیل تولوئن به کربن دی اکسید کاتالیست برگزیده در غلظت های ۲۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ ppm نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل شماره ۸ نشان داده شده است با افزایش غلظت میزان تبدیل به میزان اندکی کاهش می یابد. به منظور بررسی پایداری کاتالیست در شرایط واکنش تست راکتوری در غلظت ۳۰۰۰ ppm در دمای 350°C به مدت ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت در تمام مدت همانطور که در شکل شماره ۹ نشان داده شده است پایداری خود را حفظ کرده و میزان تبدیل صد درصدی را نشان می دهد. روش سنتز سونوشیمی امکان ینترینگ اجزاء فاز فعال را که یکی از دلایل غیر فعال شدن کاتالیست هاست کاهش داده است. علاوه بر این حضور سریا و کلینوپتیلولیت موجب افزایش مقاومت حرارتی و پایداری کاتالیست میگردد.



شکل ۷- حذف تولوئن از هوای آلوده روی نانوکاتالیست Mn/Clinoptilolite-CeO₂ در دماهای مختلف.



شکل ۸- عملکرد نانوکاتالیست Mn/Clinoptilolite-CeO₂ در غلظتهای مختلف برای حذف تولوئن از هوای آلوده روی.



شکل ۹- پایداری نانوکاتالیست Mn/Clinoptilolite-CeO₂ در حذف تولوئن از هوای آلوده روی.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست های سنتزی Mn/clinoptilolite-ceria (۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪) در فرایند حذف تولوئن از هوای آلوده مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفتند. با افزایش بارگیری فلز منگنز بر روی پایه به میزان ۱۵٪ درصد شاهد افزایش در میزان تبدیل تولوئن مشاهده شد. سطح ویژه زیاد و توزیع مناسب فاز فعال در کاتالیست ۱۵٪ نیکل در حصول این نتیجه موثر بوده اند. کاتالیست Mn/CeO₂-clinoptilolite سنتز شده به روش سونوشیمی در واکنش اکسایش تولوئن پایدار بوده که به سه عامل روش سنتز مناسب، حضور سریا و کلینوپتیلولیت فرآوری شده با اسید مربوط است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

مراجع

- 1- Rahmani, F., Haghghi, M., and Estifae, P., "Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma-ultrasound hybrid synthesis methods", *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, pp. 213-223, 2014.
- 2- Asgari, N., Haghghi, M., and Shafiei, S., "Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO₂/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, pp. 587-597, 2013.
- 3- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., and Rahemi, N., "Comparative Synthesis and Physicochemical Characterization of CeO₂ Nanopowder via Redox Reaction, Precipitation and Sol-Gel Methods Used for Total Oxidation of Toluene", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7, pp. 868-876, 2012.
- 4- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., and Saedy, S., "Synthesis and Physicochemical Characterizations of Nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ Catalysts for Total Oxidation of VOCs", *Journal of Hazardous Materials*, 186, pp. 1445-1454, 2011.



- 5- Khan, F.I. and Ghoshal, A.K., "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 13, pp. 527-545, 2000.
- 6- Noordally, E., Richmond, J.R., and Tahir, S.F., "Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation", Catalysis Today, 17, pp. 359-366, 1993.
- 7- Bertinchamps, F., Grégoire, C., and Gaigneaux, E.M., "Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports", Applied Catalysis B: Environmental, 66, pp. 1-9, 2006.
- 8- Soyulu, G.S.P., Özçelik, Z., and Boz, ., "Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite", Chemical Engineering Journal, 162, pp. 380-387, 2010.
- 9- Barrio, L., Kubacka, A., Zhou, G., Estrella, M., Martínez-Arias, A., Hanson, J.C., Fernández-García, M., and Rodriguez, J.A., "Unusual Physical and Chemical Properties of Ni in $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y}$ Oxides: Structural Characterization and Catalytic Activity for the Water Gas Shift Reaction", The Journal of Physical Chemistry C, 114, pp. 12689-12697, 2010.
- 10- Asgari, N., Haghighi, M., and Shafiei, S., "Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured Pd/ceria clinoptilolite catalyst used for p xylene abatement from waste gas streams at low temperature", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012.
- 11- Bang, J.H. and Suslick, K.S., "Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials", Advanced Materials, 22, pp. 1039-1059, 2010.
- 12- Aghamohammadi, S., Haghighi, M., and Karimipour, S., "A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used for CO₂ Reforming of Methane", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13, pp. 4872-4882, 2013.
- 13- Saedy, S., Haghighi, M., and Amirkhosrow, M., "Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time", Particuology, 10, pp. 729-736, 2012.
- 14- Khoshbin, R. and Haghighi, M., "Urea-Nitrate Combustion Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO-ZnO-Al₂O₃ Nanoparticles over HZSM-5", Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 28, pp. 1967-1978, 2012.
- 15- Ebrahimejad, M. and Haghighi, M., "Synthesize of NiMo/F-Al₂O₃ Nanocatalyst Using Fluorine-Modified Impregnation Method for Desulfurization of Hydrocarbon Fuels", Fuel and Combustion Journal, 5, pp. 47-58, 2012.
- 16- Wang, C.-H., "Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene", Chemosphere, 55, pp. 11-17, 2004.