تاریخ چاپ: پاییز ۱۳۹۱

بررسی اثر بسترهای مختلف روی اندازه و خاصیت کاتالیزوری نانو ذرات کبالت اکسید دوپ شده با لیتیم در روش سل- ژل

*فرشاد خزائی، سید لطف‌الله شریفی آل‌هاشم: دانشگاه امام حسین(ع)، دانشکدهٔ علوم، گروه شیمی
داور بقاعی: دانشگاه صنعتی شریف، دانشکدهٔ شیمی

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات لیتیم- کبالت اکسید روی بسترهای مختلف به روش سل- ژل و با استفاده از پیوندساز سیتریک اسید سنتز شد. سپس تأثیر بسترهای مختلف بر روی خصوصیات نانو ذرات از نظر اندازه، شکل و فعالیت کاتالیزوری بررسی شد. برای ارزیابی فعالیت کاتالیزوری، سرعت و میزان تجزیهٔ هیدروژن پراکسید در حضور هر یک از نمونه‌ها از طریق اندازه‌گیری حجم گاز اکسیژن آزاد شده در بازهٔ زمانی معین، بررسی شد. الگوهای پراش اشعهٔ ایکس (XRD)، تصویربرداری الکترونی روبشی (SEM) و طیف زیرقرمز (IR)، تشکیل فازهای Co_3O_4 و $LiCoO_2$ را تأیید کرد.

مقدمه

اکسید فلزهای واسطه خواص کاتالیزوری بسیار نزدیکی با فلزات نجیب دارند [۱]. از این رو به‌دلیل قیمت مناسب نسبت به فلزات نجیب، کاربرد آن‌ها روز به روز افزایش یافته است. در این میان Co_3O_4 با ساختار اسپینل به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان کاتالیزور در کاهش SO_2 به‌وسیلهٔ CO، اکسایش آمونیاک و کاهش NO به‌وسیلهٔ متان استفاده شده است [۲]. خاصیت کاتالیزوری این ترکیب در تجزیهٔ آب اکسیژنه برای تأمین اکسیژن مورد نیاز سوخت موشک‌ها کاربرد آن را بیش‌تر کرده است. کارایی Co_3O_4 به‌عنوان کاتالیزور و مواد مغناطیسی می‌تواند با افزایش سطح تماس و پراکندگی ذرات کوچک بهینه شود [۳]. از این رو سنتز نانو ذرات Co_3O_4 هدف شیمیدان‌ها است. در این زمینه روش‌های سنتزی مختلفی مانند تجزیهٔ حرارتی[۱] کبالت نیترات [۴]، تفکافت شیمیایی پاششی[۲] (CSP) [۵]، چگالش بخار شیمیایی[۳] (CVC) [۶]، روش سل- ژل [۷] و غیره پیشنهاد شده است. روش سل- ژل از مهم‌ترین روش‌ها برای ساخت نانو کاتالیزورهای اکسید فلزی است. در این روش ابتدا پیش ماده‌های فلزی فعال (معمولاً آلکوکسیدها) در محلول الکلی آبکافت شده و هیدروکسید آن‌ها تشکیل می‌شود. با خارج شدن مولکول‌های آب، مولکول‌های هیدروکسید متراکم شده و شبکهٔ هیدروکسید فلزی تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، لیتیم-کبالت اکسید ، کاتالیزور، سل- ژل، بستر.
دریافت ۹۰/۸/۱۰ پذیرش۹۱/۷/۱۷
*نویسنده مسئول khazaifarshd@yahoo.com

۱. Thermal decomposition ۲. Chemical spray pyrolysis ۳. Chemical vapor condensation

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]

هنگامی که تمام اجزای هیدروکسیدی در ساختاری شبکه‌ای مانند، به یک‌دیگر متصل شوند ژل شدن اتفاق می‌افتد. تبخیر حلال و خشک کردن مناسب ژل، پودرهای هیدروکسید فلزی بسیار ریز را ایجاد می‌کند. با حرارت دادن بیش‌تر هیدروکسید، پودرهای بسیار ریز اکسید فلزی ایجاد می‌شود.

طی واکنش اکسایش نمک‌های کبالت در حرارت بالای کوره، امکان تشکیل اکسیدهای مختلف کبالت (CoO، Co_2O_3 و Co_3O_4) وجود دارد که بسته به شرایط گرمایی انتخاب شده برای واکنش، محصول نهایی متفاوت است. به‌عنوان مثال در دماهای ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد محصول غالب Co_3O_4 است. با افزایش دما ابتدا Co_3O_4 به Co_2O_3 تبدیل می‌شود و در دماهای بالاتر CoO به‌دست می‌آید، از این رو در بالاتر از $۹۰۰^{\circ}C$ فقط CoO قابل تهیه است [۸]. در میان اکسیدهای کبالت فقط Co_3O_4 خاصیت کاتالیزوری دارد. از این رو بیش‌ترین سعی در تهیهٔ این نمونه شده است.

دوپ شدن اکسیدهای کبالت با لیتیم اغلب باعث تغییر خواص آن‌ها می‌شود. در میان اکسیدهای کبالت دو اکسید Co_2O_3 و Co_3O_4 بیش‌تر این توانایی را دارند تا با فلزات خارجی همچون لیتیم دوپ شوند. دوپ شدن لیتیم با نمک‌های کبالت در شرایط pH و دمایی خاص منجر به تشکیل ساختار $LiCoO_2$ می‌شود. استفاده عمدهٔ این ترکیب در ساخت باتری‌های لیتیمی است. اکسید لیتیم - کبالت هنگامی که در ابعاد نانومتری به کار گرفته می‌شود خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی بسیار بهتری از خود نشان می‌دهد. دوپ شدن لیتیم با نانو ذرات کبالت اکسید باعث افزایش سطح تماس و تغییر خاصیت کاتالیزوری آن می‌شود [۷].

ساختار و راندمان کاتالیزورهای کبالت اکسید به نوع پایهٔ کاتالیزور بستگی دارد. وظیفهٔ اصلی پایهٔ کاتالیزور توزیع، پخش و ایجاد ذرات پایدار کبالت اکسید بر روی سطح خود است. ساختار متخلخل پایه می‌تواند اندازهٔ ذرات کبالت اکسید نشانده شده را نیز کنترل کند.

تجزیهٔ هیدروژن پراکسید واکنشی گرمازاست. پایه‌های کاتالیزوری در پراکنده کردن گرمای آزاد شده توسط واکنش و کاهش شیب دمایی در رآکتورهای بستر ثابت می‌توانند نقش فعالی ایفا کنند. همچنین پایه می‌تواند ساختار و خواص الکترونی ذرات ریز کبالت اکسید را تحت تأثیر قرار دهد. پایه می‌تواند با ذرات کبالت اکسید واکنش دهد که نتیجهٔ آن تشکیل ترکیبات مختلف پایه- اکسید است [۹]. انتخاب واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید برای ارزیابی کاتالیزورها به‌دلیل اهمیت این واکنش در صنایع به‌ویژه صنایع دفاع است، همچنین ارزیابی پیشرفت این واکنش از طریق اندازه‌گیری حجم گاز اکسیژن راحت و با دقت نسبتاً بالایی امکان پذیر است.

کاتالیزورهای کبالت اکسید با پایهٔ آلومینا

Al_2O_3 از متداول‌ترین زیرلایه‌ها برای انواع کاتالیزورهای مختلف محسوب می‌شود. کبالت اکسید به شدت با این پایه برهم‌کنش می‌کند که این امر منجر به تشکیل بلورهای نسبتاً کوچک کبالت اکسید می‌شود. دمای کلسینه

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]

در نحوهٔ ایجاد ساختار بلوری مؤثر است به‌گونه‌ای که اشباع کردن بستر با کبالت نیترات در دمای $۵۰۰^{\circ}C$ منجر به تشکیل فاز Co_3O_4 و در دمای $۱۰۰۰^{\circ}C$ فاز $CoAl_2O_4$ با ساختار اسپینل تشکیل می‌شود [۱۰].

کاتالیزورهای کبالت اکسید با پایهٔ سیلیس

برهم‌کنش پایه و کبالت اکسید در کاتالیزورهای پایهٔ سیلیسی نسبتاً ضعیف است. پراکندگی کبالت اکسید در کاتالیزورهای با پایهٔ سیلیس در مقایسه با کاتالیزورهای با پایهٔ آلومینا بسیار کم‌تر است. بنا بر این پراکندگی بالا مهم‌ترین چالش پیش رو در طراحی کاتالیزورهای با پایهٔ سیلیس است. ارنست[۱] و همکارانش پژوهش‌های گسترده‌ای در خصوص سنتز کاتالیزورهای پایهٔ سیلیسی به روش سل- ژل انجام دادند [۱۱]. همچنین سنگ[۲] و لی[۳] این نتایج را تأیید کردند [۱۲].

روش تجربی

مواد اولیه استفاده شده همگی تهیه شده از شرکت مرک هستند.

Aluminum nitrate , Nanohydrate, ($Al(NO_3)_3 . 9H_2O$), Merck,(Art. No 1063)

Aluminium oxide anhydrous (gamma alumina), (γ-Al_2O_3), Merck,(Art. No 1095)

Aluminium oxide with basic pH (>8), Merck,(Art. No 1097)

Lithium hydroxide, monohydrate, ($LiOH . H_2O$), Merck,(Art. No 11652)

Citric acid monohydrate, ($C_6H_8O_7$), Merck,(Art. No 244)

Cobalt(II) nitrate hexahydrate,($Co(NO_3)_2 .6H_2O$), Merck,(Art. No 2554)

Sodium metasilicate CAS. No. 6834-92-0

۱. تهیهٔ نانو ذرات کبالت اکسید دوپ شده با لیتیم بر بستر آلومینا

یک گرم کبالت نیترات ($Co(NO_3)_2. 6H_2O$)، یک گرم لیتیم هیدروکسید ($LiOH. H_2O$) و ۳ گرم $Al(NO_3)_3.9H_2O$ هر کدام جداگانه در مقداری آب مقطر حل شد. محلول‌های فوق در یک بشر ۵۰۰ ml به هم افزوده شده حجم محلول به‌کمک آب مقطر به ۴۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و به‌مدت ۲ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌خورد (محلول A). ۲۰ میلی‌لیتر محلول سیتریک اسید ۲ مولار به‌کمک محلول آمونیاک ۲۵ درصد خنثی شده و به محلول A اضافه شد. سل تشکیل شده در این حالت، طی سه ساعت در دمای $۸۰^{\circ}C$ به ژل متراکم تبدیل شد. ژل حاصل درون آون در دمای $۱۲۰^{\circ}C$ به‌مدت ۱۲ ساعت خشک شد. نمونهٔ خشک پس از انتقال به بوتهٔ پلاتینی، درون کوره الکتریکی با شیب دمایی $۱۰^{\circ}C$ در هر دقیقه حدود ۱۵ ساعت در دمای $۳۵۰^{\circ}C$ کلسینه شد. به روش مشابه نمونه‌هایی با بستر گاما آلومینا و آلومینا با pH بازی تهیه شدند.

۱. Ernst ۲. Song ۳. Li

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]

۲. تهیهٔ نانو ذرات کبالت اکسید دوپ شده با لیتیم روی بستر سیلیس

به‌منظور ساخت نانو ذرات دوپ شده کبالت‌اکسید با لیتیم، از کبالت‌نیترات، لیتیم‌هیدروکسید و سدیم متاسیلیکات مطابق روند مذکور استفاده شد. و در نهایت پس از تشکیل سل و حرارت دادن، ژل تشکیل شد. در آخر نمونهٔ به‌دست آمده مطابق شرایط اشاره شده حرارت داده شد و کلسینه شد.

انجام واکنش تجزیهٔ کاتالیزوری هیدروژن پراکسید

با انجام واکنش تجزیهٔ هیدروژن پراکسید در حضور هر یک از نمونه‌های تهیه شده خاصیت کاتالیزوری آن‌ها ارزیابی شد. برای این منظور ۰/۱ گرم از نانو کاتالیزور به ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳/۵ درصد درون ظرف واکنش اضافه و دهانهٔ ظرف به لوله‌ای U شکل که یک طرف آن مدرج شده و تا نیمه از آب پر شده متصل شد. با شروع واکنش در اثر فشار گاز اکسیژن تولید شده، آب درون لوله حرکت می‌کند. با اندازه‌گیری حجم اکسیژن آزاد شده در واحد زمان میزان تأثیرگذاری هر یک از نانو کاتالیزورها در این واکنش مشخص شد. واکنش فوق در دمای محیط و pH خنثی انجام گرفت.

بحث و نتیجه‌گیری

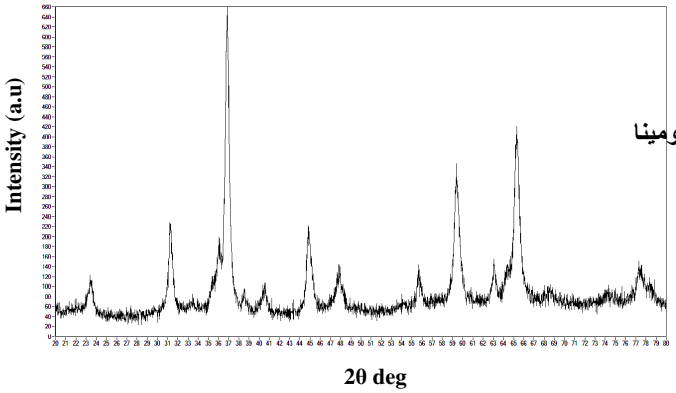
بررسی الگوی XRD

پژوهش‌های پراش اشعهٔ ایکس با دستگاه مدل PW۱۸۰۰ ساخت کمپانی فیلیپس با استفاده از تابش K_α Cu در محدودهٔ زاویه‌های °۲۰ تا °۹۰ و سرعت پویش ۲θ معادل deg/sec ۰/۰۲ بررسی شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) که از نمونهٔ اول گرفته شده است (شکل۱) تشکیل فاز Co_3O_4 به‌طور عمده و نیز فازهای Co_2AlO_4 و $LiCoO_2$ به مقدار کم‌تر را نشان می‌دهد. فازهای کبالت آلومینیم‌اکسید (Co_2AlO_4)، $LiCoO_2$ و Co_3O_4 به‌ترتیب با شماره فایل‌های (۳۸-۰۸۱٤) [۱۳]، (۱۶-۰۴۲۷) [۱۴] و (٤۲-۱٤٦۷) [۱۵]، در بانک اطلاعاتی JCPDS ذکر شده‌اند. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه قابل مقایسه با الگوی مربوط به کبالت‌اکسید دوپ شده با لیتیم است که به روش سل ژل و در دمای °C ۴۰۰ کلسینه شده است [۱۶]. با جای‌گذاری داده‌های مربوط به قلهٔ اصلی (متناظر با ۳۶/۸۸= ۲θ انگستروم) در معادلهٔ شرر، قطر تقریبی نانو ذرات به‌دست آمده است.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$ (معادله شرر)

در این رابطه k ثابت شرر است و مقدار آن ۰/۹ است. λ طول موج پرتو ایکس بر حسب انگستروم، β پهنا در نیمهٔ بیشینه بوده و بر حسب رادیان بیان می‌شود. d اندازهٔ قطر نانو ذرات بر حسب انگستروم است.

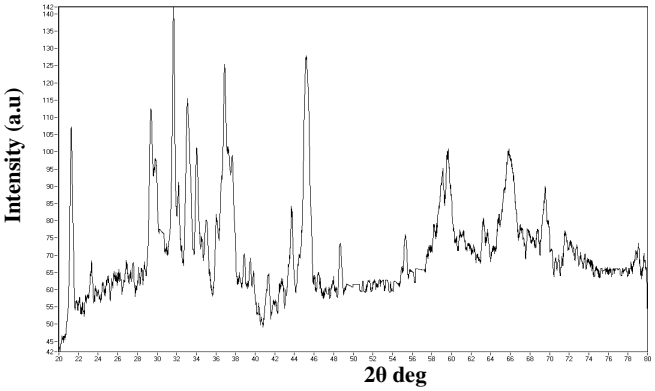
[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]



شکل ۱. الگوی XRD کبالت‌اکسید دوپ شده با لیتیم تهیه شده در بستر آلومینا

با استفاده از معادلهٔ شرر و داده‌های الگوی پراش پرتو ایکس نمونهٔ ۱، قطر متوسط نانو کریستال‌های کاتالیزور تقریباً ۳۷ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

با بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونهٔ ۲ نیز مشخص شد طی عمل کلسینه شدن فازهای Co_3O_4، $LiCoO_2$ و Li_4SiO_4 تشکیل شده است (شکل ۲). دو فاز انتهایی به مقدار کم‌تری گزارش شده‌اند. فاز Li_4SiO_4 با شماره فایل (۱٦-۰٤۲۷) در بانک اطلاعاتی JCPDS ذکر شده است [۱۷].



شکل ۲. الگوی XRD کبالت‌اکسید دوپ شده با لیتیم در بستر سیلیس

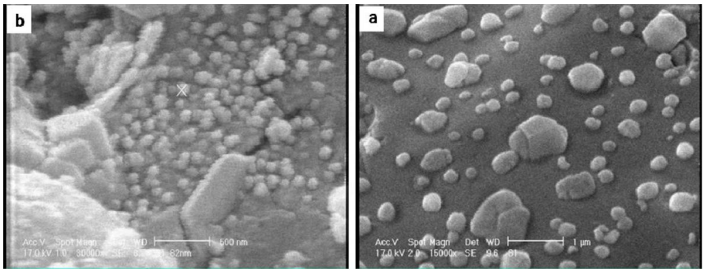
بررسی تصاویر SEM

بررسی‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) fh دستگاه مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند و با ولتاژ ۱۵kV انجام شده است. همچنین دستگاه لایه نشانی طلای استفاده شده ساخت شرکت Bal-Tec از کشور سوئیس است. تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانو ذرات دارای ابعاد حدود ۵۰ نانومتر است که نتایج حاصل از الگوهای XRD را تأیید می‌کند. همچنین همگن بودن نانو ذرات در این تصاویر (شکل ۳) قابل مشاهده است.

۱. بررسی طیف‌های FTIR

مطالعات طیف‌سنجی زیرقرمز (FT-IR) با دستگاه مدل Tensor ۲۷ و با استفاده از قرص KBr، در محدودهٔ طیفی $۴۰۰cm^{-1}$ تا $۴۰۰۰ cm^{-1}$ انجام شده است. طیف‌های زیرقرمز گرفته شده از نمونهٔ ۱، در حالت ژل خشک شده (قبل از کلسینه شدن) و نیز پس از کلسینه شدن در شکل‌های ۵a و ۵b آورده شده است.

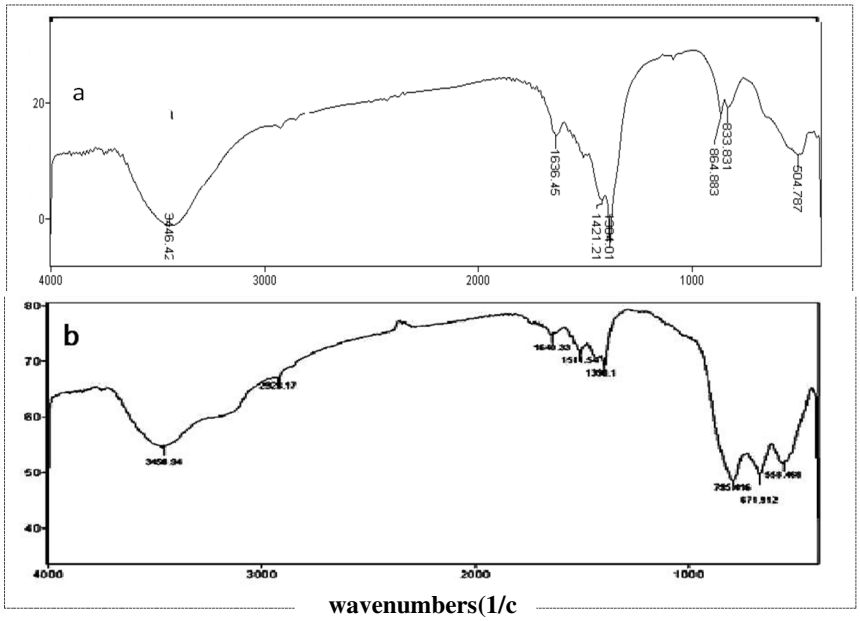
[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]



شکل ۳. تصویر SEM مربوط به کبالت‌اکسید دوپ شده با لیتیم a) با بستر آلومینا، b) با بستر سیلیس

طیف‌های جذبی مشاهده شده در ناحیهٔ $۳۰۰۰cm^{-1}$ تا ۳۵۰۰ نشان دهنده ارتعاشات کششی مربوط به OH است. این جذب‌ها در طیف ۵a با شدت بیش‌تر و در طیف ۵b با شدت کم‌تری دیده می‌شوند. طیف‌های جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۵۰۰-۱۷۰۰ مربوط به ارتعاشات خمشی H_2O، M-ONO و N=O و طیف‌های جذبی در ناحیهٔ cm^{-1} ۱۲۵۰-۱۳۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی N-O هستند. این جذب‌ها در شکل ۵a با شدت بالا دیده می‌شود و در طیف ۵b با قرار گرفتن نمونه در دمای کلسینه و خروج گازهای NO، NO_2، H_2O و ...، با شدت کم‌تر دیده شده یا تقریباً حذف می‌شوند.

پیک‌های جذبی cm^{-1} ۵۸۰ و ۶۶۸ مشاهده شده در شکل ۵b مربوط به تشکیل فاز Co_3O_4 اسپینل، پس از کلسینه شدن هستند.

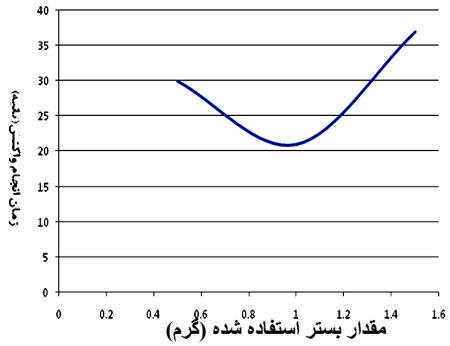


شکل ۵. طیف FTIR مربوط به نمونه ۱: a) ژل خشک شده در دمای ۸۵ درجه، b) اکسید کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه به مدت ۱۵ ساعت.

۲. بررسی خاصیت کاتالیزوری

اثر نانو کاتالیزورهای تهیه شده در واکنش تجزیه کاتالیزوری هیدروژن‌پراکسید آزمایش شد. مقایسهٔ نتایج آزمایش تجزیهٔ کاتالیزوری هیدروژن‌پراکسید با نانو ذرات تهیه شده مشخص کرد که: با افزوده شدن بستر، سطح تماس کاتالیزور بیش‌تر شده در نتیجه فعالیت آن زیادتر می‌شود. هم‌چنین در مقایسه با آلومینا، سیلیس اثر بیش‌تری روی فعالیت کاتالیزور دارد. دلیل این امر این است که برهم‌کنش سدیم‌متاسیلیکات با کاتالیزور نسبتاً ضعیف است. بنا بر این بستر با افزایش سطح تماس و توزیع یک‌نواخت نانو ذرات به خاصیت کاتالیزوری آن‌ها کمک می‌کند.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]

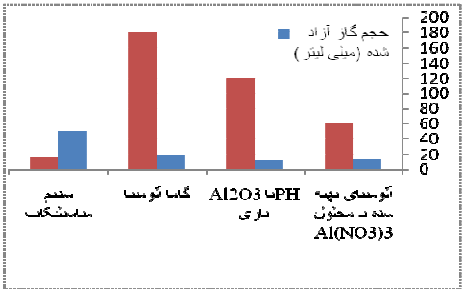


شکل ٦. تأثیر مقدار بستر سیلیس بر روی فعالیت کاتالیزوری

چنان‌که در نمودار بالا مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار بستر فعالیت کاتالیزوری افزایش می‌یابد تا اینکه مصرف بیش‌تر سدیم‌متاسیلیکات باعث پوشیده شدن سایت‌های فعال کاتالیزوری شده در نتیجه فعالیت کاتالیزور را کاهش داده است (شکل ۶). پس از انجام تست‌های کاتالیزوری روی چهار نمونهٔ تهیه شده مشخص شد استفاده از بستر سدیم‌متاسیلیکات روی خاصیت کاتالیزوری تأثیر بیش‌تری گذاشته فعالیت کاتالیزوری را به‌شدت افزایش می‌دهد (شکل ۷). همچنین از مقایسهٔ نمونه‌های تهیه شده با بسترهای مختلف و نمونهٔ تهیه شده بدون بستر، مشخص شد که استفاده از همه بسترهای به‌کار رفته در تهیه نانو کاتالیزور، خاصیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهند؛ و این مربوط به‌همان اثرات بستر است که در مقدمه به آن‌ها اشاره شده است. بهبود دانه‌بندی نانو ذرات، کاهش اندازه و افزایش سطح فعال از آن جمله است.

در مقایسه بین سه بستر آلومینیمی، گاما آلومینا افزایش بیش‌تری در خاصیت کاتالیزوری دارد و آلومینای با *pH* بازی کم‌ترین افزایش را دارد. یکی از دلایلی که بسترهای آلومینیمی نسبت به بستر سیلیسی خاصیت کاتالیزوری را خیلی افزایش نداده‌اند این است که بستر از طریق اکسیژن‌های موجود پیوندهای پایداری با کبالت برقرار کرده و تولید فازهای ناخواسته می‌کند. این فازهای جدید علاوه بر این که فعالیت کاتالیزوری ندارند با پوشاندن کاتالیزور و کاهش سطح تماس آن، باعث کم شدن فعالیت کاتالیزوری می‌شوند. ایجاد این فازها در الگوی XRD مربوط به این ترکیبات به خوبی نمایان است (شکل ۱).

همچنین مشخص شد استفاده از روش سل ژل در رسیدن به دانه‌بندی ریز و یک‌نواخت نسبت به سایر روش‌های تهیه ارجحیت دارد.



شکل ۷. تأثیر نوع بستر استفاده شده بر روی فعالیت کاتالیزوری

منابع

1. L. D. Kadam, P. S. Patil, "Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films" Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 225-232.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]

2. Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie, Y. Qian, "Moderate temperature synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 via gel hydrothermal oxidation" Materials Chemistry and Physics 74 (2002) 234.

8. V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, "Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films, "Applied Surface Science 252 (2006) 7487-7492.

7. S. Esposito, Maria Turco, Gianguido Ramis, Giovanni Bagnasco, Pasquale Pernice, Concetta Pagliuca, Maria Bevilacqua, Antonio Aronne, "Cobalt–silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol–gel method", Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 3341-3350.

3. Y. Qu, D. J. Masiel, N. N. Cheng, A. M. Sutherland, J. D. Carter, N. D. Browning, T. Guo, "Recognition of melting of nanoparticles catalysts with cubically shaped Co_3O_4 nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science 321 (2008).

6. D. Zou, C. Xu, H. Luo, L. Wang, T. Ying, "Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via an ionic liquid-assisted methodology", Materials Letters 62 (2008) 1976-1978

5. W. W. Wang, Y. J. Zhu, "Microwave-assisted synthesis of cobalt oxalate nanorods and their thermal conversion to Co_3O_4 rods", Materials Research Bulletin 40 (2005) 1929-1935.

4. N. Radwan, M. S. El-Shall, H. Hassan, "Synthesis and characterization of nanoparticles Co3O4, CuO and NiO catalysts prepared by physical and chemical methods to minimize air pollution", Applied Catalysis A: General 331 (2007) 8-18.

9. M. Salavati-Niasari, "Inorganic Chemistry Communications", 9 (2006) 628.

10. C. Justin Raj, M. B. Lincoln, S. Jerome Das, "Synthesis and characterization of doped lithium aluminate nanocrystalline particles by sol-gel method", Cryst. Res. Technol. 43, 8 (2008) 823-827

11. B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann, "Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO2 catalysts", Appl. Catal. A. 186(1999) 145.

12. D. Song, J. Li, "Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts" (2006) 247 (1-2) 206.

13. P. G. Casado, J. Rasines, solid state chem., 52 (1984) 187.

14. J. Johnston et al, Phys. Chem. Solids, 7 (1958) 1.

15. K. Martin, G. M. Carthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Graint In Aid (1990).

16. M. Hamdani et al., Electrochimica Acta 49 (2004) 1555-1563.

17. Technisch Physische Dienst. Delft, Netherlands, ICDD Graint In Aid.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2025-12-07]