

مروری بر کاتالیست‌های بر پایه ایروزل‌های سیلیکایی

طاهر یوسفی امیری^{۱*}، حسن برگزین^۱، جعفر صادق مقدس^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: yousefiamiri@znu.ac.ir

چکیده

ایروزل‌های سیلیکایی به دلیل داشتن سطح ویژه و تخلخل باز بسیار بالا به عنوان پایه کاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. در مقاله پیش رو کاتالیست‌های بر پایه ایروزل‌های سیلیکایی مرور شده‌اند. روش ساخت ایروزل‌ها و روش‌های گوناگون افزودن فاز فعال کاتالیستی در ماتریس ایروزلی توصیف شده‌است. هم‌نهیته ایروزل شامل تهیه ژل سیلیکا با فرایند سل-ژل و سپس خشک کردن ژل با فنون ویژه برای رسیدن به ایروزل است. برای تهیه ایروزل کاتالیستی فاز دوم می‌تواند پیش از تشکیل ژل و یا بعد از تشکیل ژل به آن افزوده شود. در روش اول محلول پیش‌ماده‌های فاز دوم و یا نانوذرات آن به سل سیلیکا افزوده می‌شود و فاز کاتالیستی هم‌زمان با تشکیل ژل سیلیکا وارد ساختار آن می‌شود. در روش دوم، فاز دوم بر روی ژل سیلیکا تلقیح می‌شود و یا به روش تلقیح یا نفوذ بخار بر روی ایروزل نشانده می‌شود. مطالعات گوناگون انجام گرفته در زمینه ایروزل‌های کاتالیستی گردآوری شده و واکنش مطالعه شده به همراه روش خشک‌سازی ایروزل، پیش‌ماده مورد استفاده برای سیلیکا و نیز روش تهیه کاتالیست در آنها ارائه شده‌است. در پایان مقایسه‌ای بین کاتالیست‌های ایروزلی و زروزی انجام شده‌است که مطالعات موجود نشان‌دهنده خواص مطلوبتر و عملکرد بسیار بهتر کاتالیست‌های ایروزلی در واکنش‌های گوناگون بودند. به عنوان نمونه در مطالعات گوناگون، سطح ویژه تا ۳/۹ برابر بزرگتر، حجم تخلخل تا ۲۳ برابر بزرگتر، میزان تبدیل واکنش‌دهنده مد نظر تا ۷/۵ برابر بزرگتر، بازده محصول مد نظر تا ۷ برابر بزرگتر و انتخاب پذیری محصول دلخواه تا ۴ برابر بیشتر برای کاتالیست ایروزلی نسبت به کاتالیست زروزی گزارش شده است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۲۳

شماره صفحات: ۴۹ تا ۶۹

کلیدواژه‌ها: ایروزل، کاتالیست،

هم‌نهیته، خواص و عملکرد

خالص ختم نمی‌شود؛ بلکه می‌توان با افزودن و تلفیق ذرات گوناگون در ماتریس ایروزل‌ها، نسل جدیدی از مواد آمیزتبار و نانوچندسازه‌ها را با خواص و قابلیت‌های گوناگون ارائه کرد [۱، ۲]. ایروزل‌های سیلیکایی ویژگی‌های بی‌همتایی دارند که آنها را نامزدهای جذابی

۱. مقدمه

ایروزل‌ها انعطاف پذیری بالایی در تنظیم خواص ساختاری و ترکیب شیمیایی دارند و توانمندی‌های آنها تنها به خواص ذاتی ایروزل‌های

* زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

به کار رفته در مطالعه‌های گوناگون، برتری‌ها و کاستی‌های هر یک از آنها، واکنش‌های مطالعه‌شده به وسیله این کاتالیست‌ها و خواص و نتایج حاصل از کاتالیست‌های ابروزلی در مقایسه با کاتالیست‌های غیر ابروزلی ارائه شده است.

۲. ابروزل^۱

ابروزل‌ها دسته‌ای از مواد جامد نانوساختار با چگالی بسیار پایین هستند. اگر مایع داخل حفره‌های ژل، بدون تغییر یا انقباض در ساختار شبکه‌ای ژل با هوا جایگزین شود، ابروزل به دست می‌آید. تشکیل ابروزل‌ها اغلب شامل دو مرحله اصلی است: تشکیل ژل خیس و خشک کردن ژل خیس برای رسیدن به ابروزل. برای تهیه ابروزل، نخست طی فرایند سل-ژل یک شبکه جامد نانوساختار که از آبکافت و چگالش^۲ پیش‌ماده‌های^۳ فلز مربوطه ایجاد شده و حفره‌های داخل آن با مایع پر شده است، تشکیل می‌شود. مایع داخل حفره‌ها شامل حلال اولیه و محصول جانبی واکنش‌های آبکافت و چگالش است. در مرحله نخست فرایند سل-ژل، ذرات سیلیکایی کلئیدی جامد تشکیل می‌شوند. این آویزش کلئیدی ذرات جامد در مایع، سل نامیده می‌شود. در مرحله دوم این ذرات اولیه، در داخل حلال به یکدیگر متصل شده، یک ساختار جامد را با شبکه‌ای پیوسته سه بعدی باز که ژل نامیده می‌شود به وجود می‌آورند. بنابراین، فرایند سل-ژل به تشکیل یک ژل در اثر تراکم و به هم پیوستن ذرات یک سل اشاره دارد [۱۳ و ۱۲ و ۸ و ۶].

در ادامه برای به دست آوردن ابروزل، ضروری است که حلال بدون ایجاد انقباض و هم‌رفتگی در ژل و تخریب حفره‌های آن خارج شده، سیلیکای نانوساختار را به صورت سالم و خشک ترک نماید [۸].

۲-۱- هم‌نهشت ابروزل‌ها

۲-۱-۱ آبکافت و چگالش

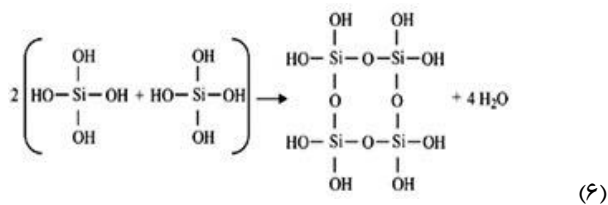
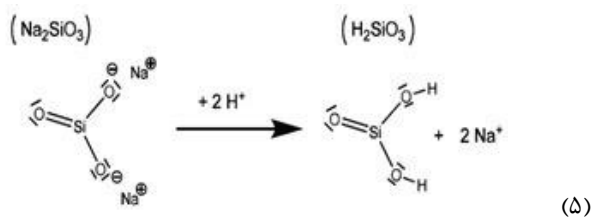
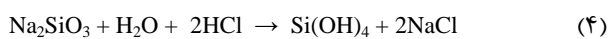
پیش‌ماده‌های مرسوم مورد استفاده برای هم‌نهشت ژل‌های سیلیکایی، آلکوکساید‌های سیلیکون با فرمول کلی Si(OR)_4 به‌ویژه تترا متوکسی سیلان^۴ (TMOS) و تترا اتوکسی سیلان^۵ (TEOS) هستند. این پیش‌ماده‌ها در ابتدا طی واکنش آبکافت (واکنش ۱) به

برای پایه کاتالیست‌ها می‌کند. ابروزل‌ها دارای سطح ویژه بالا ($500-1200 \text{ m}^2/\text{g}$) و نیز تخلخل باز بسیار بالا (۹۹٪-۸۵) هستند؛ اندازه حفره‌های آنها در محدوده مزوحفره (۵۰-۲۰۰ nm) قرار می‌گیرند و حفره‌ها یک شبکه باز سه‌بعدی پیوسته را تشکیل می‌دهند. این ساختار حفره‌ها، نخست اینکه به انتقال جرم بسیار سریع داخل ذرات ابروزل منجر می‌شود؛ به‌گونه‌ای که این انتقال جرم با سرعت نفوذ در فاز گاز برابری می‌کند. شبکه سیلیکا هیچ محدودیتی در برابر حرکت اتم‌ها و مولکول‌های فاز گازی ایجاد نمی‌کند و دسترسی واکنشگرها به مراکز فعال را بسیار آسان می‌کند [۶-۳]. دوم اینکه نانوفازهای فلز یا اکسید فلزی می‌توانند با تلقیح فاز نانوی فعال مورد نظر در ژل، و یا با استفاده از پیش‌ماده‌های نمک فلز در سل، در پایه جاسازی و ادغام شوند و به‌طور مؤثر و قوی با سطح ویژه بالا در داخل حفره‌ها و بر روی پایه ابروزلی با تخلخل باز پخش شوند. ماتریس سیلیکا از حرکت و تفجوشی ذرات کاتالیستی جلوگیری می‌کند، در حالی که انتقال جرم مؤثر واکنشگرها و محصولات فاز گازی و دسترسی آسان به پایگاه‌های فعال را مهیا می‌سازد [۸ و ۷]. علاوه بر این، پایداری شیمیایی و حرارتی برتری دیگر ابروزل‌ها برای استفاده به‌عنوان پایه کاتالیست هستند [۱۰ و ۹].

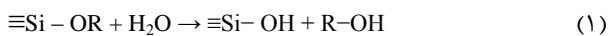
جذابیت ابروزل‌ها علاوه بر خواص ساختاری و فیزیکی آنها به تطبیق‌پذیری روش هم‌نهشت آنها، یعنی روش سل-ژل، نیز ارتباط دارد. این روش انعطاف‌پذیری بالایی در کنترل و تغییر ترکیب، یکنواختی، خواص ساختاری و فیزیکی در مقیاس مولکولی دارد. همچنین، روش سل-ژل امکان تنظیم و تغییر خواص را از راه افزودن اجزای گوناگون یعنی اکسیدها یا فلزات گوناگون را در ماتریس ابروزل مهیا می‌کند که می‌تواند برای طراحی و تنظیم شیمی ابروزل برای واکنش‌های کاتالیستی مورد نظر به کار رود [۱۱]. تا به امروز، ابروزل‌ها و چندسازه آنها به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های مایع-جامد و گاز-جامد در حوزه‌های گوناگونی از قبیل محیط زیست، انرژی و هم‌نهشت مواد شیمیایی گوناگون به کار رفته‌اند. با وجود کارهای بسیار زیاد انجام شده در زمینه کاتالیست‌های ابروزلی، مرور کاملی بر این موضوع وجود ندارد. از این‌رو در مقاله پیش رو، مروری کامل بر کاتالیست‌های ابروزلی از لحاظ نظری و کاربردی ارائه شده است. در این مقاله نظریه‌ها و روش‌های گوناگون هم‌نهشت ابروزل‌های سیلیکایی و کاتالیست‌های

1. Aerogel
2. Condensation
3. Precursors
4. Tetramethoxysilane
5. Tetraethoxysilane

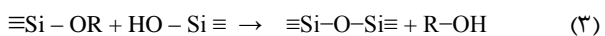
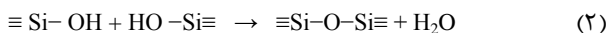
آب شیشه در اثر خنثی‌سازی به اسید سیلیسیک تبدیل می‌شود؛ اسید سیلیسیک می‌تواند به هر دو فرم اورتوسیلیسیک (Si(OH)_4) (واکنش ۴) و متاسیلیسیک (H_2SiO_3) (واکنش ۵) تشکیل شود. در ادامه، واکنش چگالش مولکول‌های اسید سیلیسیک (واکنش ۶) انجام و پیوندهای Si-O-Si تشکیل می‌شود. چگالش گام‌به‌گام و تدریجی الیگومرهای کوچک اسید سیلیسیک، به ساختار بهم پیوسته‌ای از اتم‌های سیلیکون منجر می‌شود و ذرات و زنجیره‌های کوچک سیلیکا را تشکیل می‌دهد که در پایان، یک شبکه ژل سیلیکایی به دست می‌آید [۱۴ و ۱۶].



هیدروکسیدهای متناظر تبدیل می‌شوند و یون هیدروکسیل به اتم فلزی افزوده می‌شود:

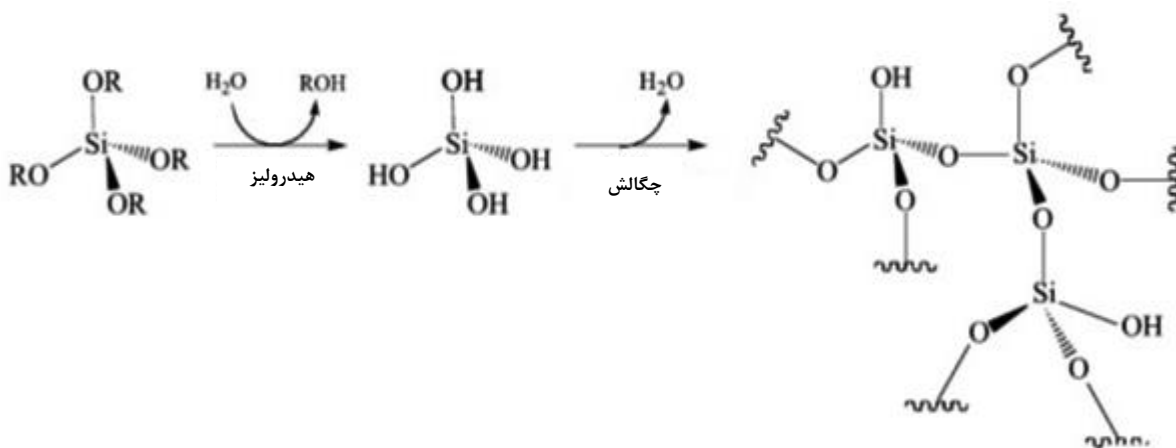


در ادامه مولکول‌هایی که به صورت جزئی و یا کامل آبکافت شده‌اند، می‌توانند طی فرایند چگالش (واکنش‌های ۲ و ۳) به یکدیگر پیوند خورده، متصل می‌شوند:



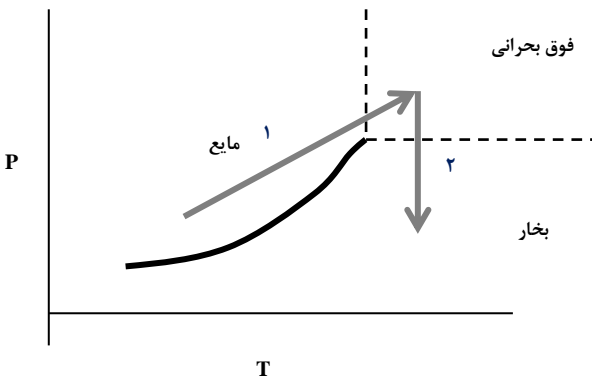
واکنش چگالش می‌تواند در هر سه سو ادامه یابد و به صورت فرایند بسیار به تشکیل مولکول‌های بزرگ و بزرگتر سیلیکون‌دار در محیط مایع منجر می‌شود. طی واکنش‌های آبکافت و چگالش محلول کلئیدی از الیگومرها تشکیل می‌شود (سل) [۱۳ و ۱۲ و ۱۶]. به طور خلاصه شیمی بنیانی مرتبط با تشکیل نمونه‌ای از مواد سل-ژل نظیر سیلیکا ژل در یک فرم بسیار ساده شده، در شکل (۱) ارائه شده است [۱۳].

برخی از محققین نیز سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) را به عنوان پیش ماده هم‌نهیست ژل سیلیکا به کار برده‌اند. در این حالت، محلول



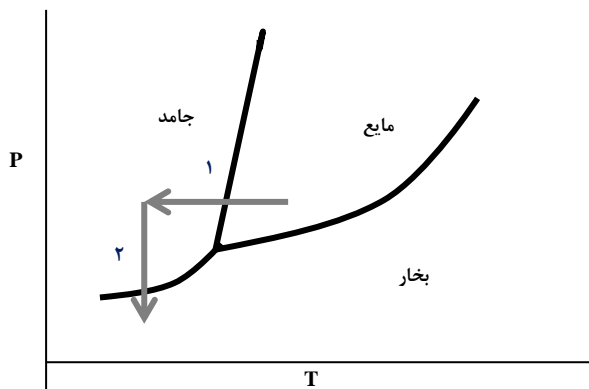
شکل ۱. مراحل بنیانی یک فرایند سل-ژل با استفاده از آلکوکساید فلز. (آبکافت آلکوکسایدها منجر به تشکیل هیدروکسید سیلیکون و سپس در اثر واکنش چگالش شبکه سیلیکا تشکیل می‌شود) [۱۳].

در روش خشک کردن فوق بحرانی، حلال داخل ژل بدون عبور از مرز بخار- مایع به حالت فوق بحرانی رسانده می شود و سپس به صورت سیال فوق بحرانی از شبکه سیلیکا تخلیه می شود. در این حالت، هر مولکول می تواند تقریباً به صورت آزاد حرکت کند؛ سطح مشترک بخار- مایع، کشش سطحی و نیروهای موئینگی از طرف سیال بر دیواره ها وجود نخواهد داشت. چگونگی این روش به طور خلاصه در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲. خارج کردن مایع داخل ژل به روش خشک کردن بحرانی.

روش دیگر جلوگیری از تشکیل مرز فازی بخار- مایع طی فرایند خشک کردن، خشک سازی تصعیدی است؛ در این روش، نخست مایع داخل حفره ها یخ زده می شود و سپس در فشارهای پایین (خلأ) تصعید و از شبکه نانوساختار ژل خارج می شود [۱۷ و ۱۸]. چگونگی انجام این روش بر روی دیاگرام فازی در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳. خشک کردن تصعیدی.

۲-۱-۲ ژل سازی^۱ / پیرسازی^۲

ژل سازی فرایندی است که طی آن یک سل به شبکه جامد سه بعدی که حلال را در برمی گیرد (ژل)، تبدیل می شود. بعد از آن که ژل تشکیل شد، به منظور تقویت مکانیکی اسکلت ظریف شبکه جامد تشکیل شده و تکمیل واکنش های چگالش، به آن زمان داده می شود، به عبارتی ژل پیرسازی یا عمردهی می شود تا ساختار، خواص و چگالی مورد نظر به دست آید [۱۶ و ۱۵ و ۱۲ و ۱۸].

۲-۱-۳ خشک کردن

مهم ترین مرحله در ساخت ایروژل ها مرحله خشک کردن است. در این مرحله، مایع محبوس شده در شبکه سیلیکایی نانومتخلخل ژل خیس از آن خارج می شود؛ اگر این مایع بدون تخریب و تغییر ساختار ژل و بدون ایجاد انقباض و فشردگی و شکست در ساختار ژل از آن خارج شود، جامد باقی مانده ایروژل خواهد بود. این مرحله چالش برانگیز است؛ زیرا شبکه نانوساختار ظریف ژل نمی تواند نیروهای موئینگی بزرگی را که طی تبخیر مایع داخل ژل اعمال می شود، تحمل کند. این نیروهای موئینگی ناشی از کشش سطحی در مرز مشترک بخار- مایع حین تبخیر است. تبخیر معمولی برای خشک کردن ژل منجر به تولید زروژل^۳ می شود.

وقتی ژل خیس خشک می شود، هلالی مایع- بخار در داخل حفره ها پسروی می کند و ذرات و دیواره حفره ها را به سمت هم می کشد و باعث انقباض، بهم فشردگی و شکست نانوساختار می شود. بنابراین به منظور رسیدن به ایروژل یا باید از تشکیل مرز فازی بخار- مایع به هنگام خشک کردن جلوگیری کرده، در نتیجه نیروهای موئینگی را طی فرایند خشک کردن حذف نمود و یا به گونه ای نیروهای موئینگی را کمینه کرد [۸ و ۱۶]. در حال حاضر سه روش برای خشک کردن ایروژل ها وجود دارد؛ که عبارتند از:

۱. خشک سازی فوق بحرانی^۴،

۲. خشک سازی تصعیدی^۵،

۳. خشک سازی در فشار محیط^۶ (APD) بعد از انجام عملیات اصلاح سطحی.

1. Gelation
2. Aging
3. Xerogel
4. Supercritical Drying
5. Freeze Drying
6. Ambient Pressure Drying

حفره‌های آن‌ها این امکان را ایجاد می‌کند تا بتوان نانوذرات را به‌طور مؤثر و به‌مقدار مطلوبی بر روی آنها پخش کرد و نشانند و دسترسی به نانوذرات و استفاده از آنها را که برای انجام اهداف گوناگون مورد نیاز است، ممکن ساخت. یکی از راه‌های گسترش قابلیت‌ها و محدوده کاربرد ایزوپروپیل‌ها طراحی نانوجندسازها است که در آن نانوذرات فلز یا اکسید فلز داخل ماتریس ایزوپروپیل افزوده و ادغام می‌شود. یکی از زمینه‌های کاربرد چنین نانوجندسازهایی استفاده از آنها به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های گوناگون است.

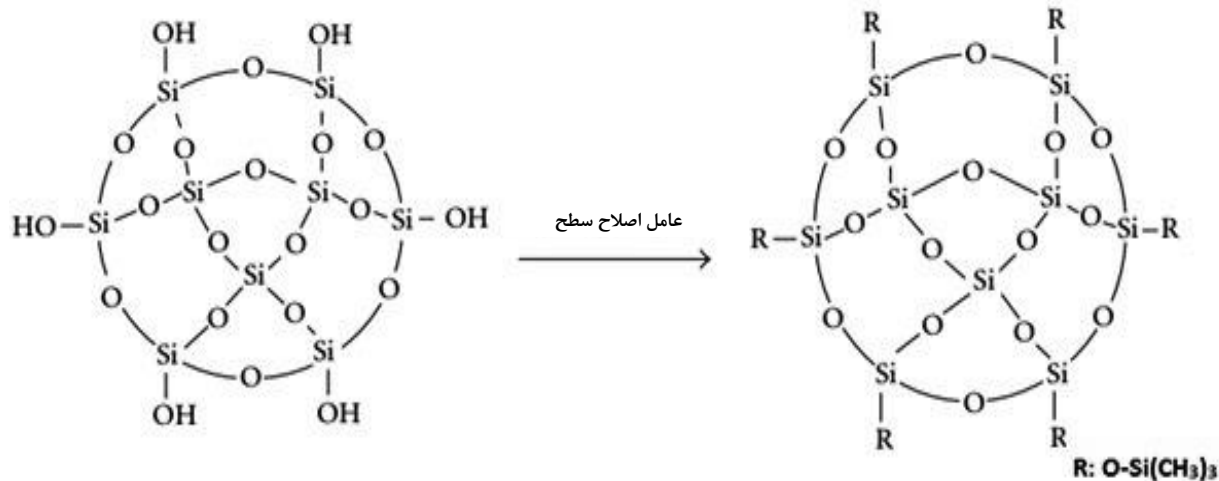
به‌طور کلی دو رویکرد عمومی برای هم‌نهیشت ایزوپروپیل‌های نانوجندسازها به‌کار گرفته می‌شود؛ در رویکرد اول که روش تک‌مرحله‌ای نیز گفته می‌شود، فاز نانوذرة فلز فعال مورد نظر یا پیش‌ماده آن حین فرایند سل-ژل به پیش‌ماده ماتریس ایزوپروپیلی افزوده می‌شود. به‌عبارتی این روش شامل هم‌آبکافت و هم‌ژل‌سازی^۱ پیش‌ماده‌های نانوذرات و پیش‌ماده‌های ماتریس و یا هم‌ژل‌سازی نانوذرات آماده با پیش‌ماده‌های ماتریس است. رویکرد دوم شامل پخش پیش‌ماده فلز فعال در حفره‌های پایه ایزوپروپیلی از پیش تهیه شده است. به‌عبارتی، در این رویکرد، فاز نانو بعد از فرایند سل-ژل به ایزوپروپیل افزوده و ساختار متخلخل و ریخت‌شناسی ماتریس حفظ می‌شود [۲۵-۲۲ و ۹ و ۱۳ و ۵-۳].

برای خشک‌کردن ایزوپروپیل در فشار محیط، H گروه‌های سیلانول (SiOH) موجود بر روی سطح ژل خیس که در صورت خشک‌کردن عادی با یکدیگر واکنش داده، باعث انقباض و هم‌رفتگی بازگشت‌ناپذیر حفره‌ها سیلیکا ژل می‌شوند، با گروه‌های آلی واکنش‌ناپذیر جایگزین می‌شوند و سطح آبدوست ژل به یک سطح آبگریز تبدیل شود. همچنین، حلال اولیه (آب و الکل) با یک حلال آلی با کشش سطحی پایین جایگزین می‌شود. بعد از انجام عملیات اصلاح سطح و تعویض گروه‌های هیدروکسیل سطحی با گروه‌های غیر فعال آبگریز، امکان واکنش و برقراری پیوند بین این گروه‌های سیلانول حین خروج حلال وجود نخواهد داشت. همچنین در نتیجه این اصلاح سطح، نیروهای موئینگی و کشش سطحی بین سطح دیواره و حلال به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. بنابراین حلال موجود در ژل به‌راحتی تبخیر و بدون ایجاد انقباض بازگشت‌ناپذیر در ساختار ژل از آن خارج می‌شود [۲۱-۱۷ و ۸ و ۶]. طرحواره‌ای عمومی از اصلاح سطح در شکل (۴) نشان داده شده است.

۳. ایزوپروپیل‌های نانوجندسازهای کاتالیستی

۳-۱ روش‌های ساخت

سطح ویژه بزرگ و حجم بالای تخلخل ایزوپروپیل‌ها همراه با ساختار باز



شکل ۴. اصلاح شیمیایی سطح ایزوپروپیل [۶].

Archive of SID

بهره‌مندی از آنها، باهدف تلاش برای برطرف کردن و حل مسأله محبوس شدن فلز، حالت دوم رویکرد تک‌مرحله‌ای یعنی روش همزلی ارائه شده‌است؛ این روش، اجتناب از محبوس و مسدود شدن فلز را امکان‌پذیر می‌سازد و به مشخصات ساختاری یگانه‌ای منجر می‌شود. البته باید اشاره کرد که انسداد جزئی به معنای فرورفتگی جزئی ذرات فلز در پایه می‌تواند مفید باشد. در واقع در چنین حالتی ذرات فلزی که با قدرت در پایه به دام افتاده‌اند، در برابر تفتجوشی مقاومتر خواهند بود که منجر به پایداری بیشتر کاتالیست در دماهای بالا می‌شود [۲۶ و ۱۳ و ۱۱ و ۸].

رویکرد دوم یا روش دو مرحله‌ای شامل نشان دادن فلز نانو به وسیله سه روش تلقیح^۱، نشان دادن رسوب دادن^۲ و نفوذ بخار^۳ است. هم‌نهایت نشان دادن رسوب دادن هیدروکسید یا کربنات فلز بر روی پایه با تنظیم pH محلول انجام می‌شود. پودر پایه در محلول پیش‌ماده فلز معلق می‌شود و با تغییر pH، هسته‌زایی و رسوب فاز فعال بر روی پایه شروع می‌شود. تلقیح یک ایروزل از پیش ساخته شده با محلولی از نمک‌های فلز، روشی سراسر است و ارزان برای نشان دادن فاز فعال بر روی پایه ایروزلی است. به هر حال این روش‌ها دو نقص اصلی دارند: ۱- یکنواختی ضعیف ترکیب نانوچندسازه‌های به دست آمده و ۲- ظرفیت تخریب پایه در محیط مایع که ایروزل‌ها را ظرفیت شکننده می‌کند. البته با افزودن و ادخال فلز به ماتریس ژل اصلاح شده با گروه‌های مناسب و فروردن آلکوزل^۴ یا اکیوزل^۵ (ژل در مرحله پیش از خشک کردن) در محلول فلز، به ترتیب می‌توان این نقص‌ها را برطرف کرد. برای رسیدن به توزیع اندازه باریک و یکنواخت ذرات فلز و یا اتصال قوی فلز به پایه برای جلوگیری از استخراج و جدایش آن از پایه در مراحل شستشو و خشک‌سازی می‌توان از یک عامل چسباننده یا پیونددهنده شیمیایی مانند $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ استفاده کرد. در این صورت گروه‌های آلکوکسی موجود از راه واکنش چگالش با گروه‌های هیدروکسیل (OH) موجود بر سطح پایه به شبکه سیلیکا پیوند خورده، وصل می‌شود و همچنین از راه دی‌آمین موجود به کمپلکس فلز می‌چسبد. همچنین می‌توان از آلکوکساید فلز فعال مربوطه بهره‌برد که در آن یک لیگاند آلکوکسی با پروتون OH

روش تک‌مرحله‌ای برتری تولید موادی با افزودن مقدار مشخص و قابل کنترل نانوذرات در کل ماده را دارد و اغلب به کاتالیست با توزیع بالای فلز بر روی پایه منتهی می‌شود. در این روش فلز طی تشکیل پایه به آن افزوده می‌شود و این مسأله افزودن بر آسانی و صرفه‌جویی در تعداد مراحل و عملیات، باعث می‌شود که کاتالیست فلزی پایه‌دار با یک ساختار بی‌همتا که با روش‌های دیگر قابل دستیابی نیست، تهیه شود. بیشتر کاتالیست‌های پایه‌دار تهیه شده با روش تک‌مرحله‌ای سل-ژل، توزیع بالاتری نسبت به روش تلقیح دارند. در این روش اتصال ذرات فلزی به پایه قویتر است که پایداری بیشتر کاتالیست در دماهای بالاتر را به دنبال دارد. افزودن بر این، در این روش امکان افزودن همه اجزا به محلول طی مرحله سل-ژل وجود دارد که این روش را به‌ویژه برای تهیه کاتالیست‌های چندفلزی نشانده شده بر روی یک یا مخلوطی از اکسیدها به عنوان پایه، گزینه مطلوب و جالب توجه می‌نماید. از طرف دیگر چند نقطه ضعف وجود دارد: ۱- انتخاب شرایط هم‌نهایت به منظور رسیدن به یک ژل چندجزئی یکنواخت نیازمند دقت بالایی است. ۲- پیش‌ماده‌های نانوذرات و یا عوامل مورد نیاز برای تثبیت نانوذرات کلونیدی آماده، ممکن است هم‌نهایت سل-ژل ماتریس را تحت تأثیر قرار دهند. حین افزودن پیش‌ماده‌های فاز فعال به صورت تک‌مرحله‌ای، دو حالت حل یا همزلی می‌تواند اتفاق بیفتد. در حالت حل، پیش‌ماده فلز به صورت مستقیم در شیمی سل-ژل وارد نمی‌شود و تنها داخل شبکه ژل در حال تشکیل کپسوله می‌شود، هرچند به صورت غیرمستقیم بر فرایند سل-ژل مؤثر خواهد بود. در حالت همزلی پیش‌ماده‌ها فاز فعال و پایه در شیمی سل-ژل مشارکت دارند و شبکه ژل متشکل از اتم‌های فلزی هر دوی پیش‌ماده‌هاست. از آنجا که هم‌نهایت پایه با روش سل-ژل با یک محلول همگن پیش‌ماده‌های پایه آغاز می‌شود، در روش حل، پیش‌ماده مناسب جزء فعال در این محلول اولیه حل می‌شود. هدف اصلی وارد کردن ماده اولیه فلز فعال در شبکه متخلخل در حال رشد ژل است. یک نقص جدی که می‌تواند از روش حل تک‌مرحله‌ای ناشی شود، امکان انسداد و محصور شدن فلز فعال در داخل توده پایه کاتالیست است که به کاهش سطح فلز فعال منجر شده، آن را به صورت جزئی و یا کامل برای واکنشگرها در فرایند کاتالیستی دور از دسترس می‌کند. به هر حال به دلیل برتری‌های اشاره شده روش تک‌مرحله‌ای و

1. Impregnation
2. Deposition-Precipitation
3. Vapor Infiltration
4. Alcolgel
5. Aquogel

محدود شده‌است. دی‌گرام ساده‌ای از روش‌های گوناگون همنهشت نانوچندسازه‌های ایروزل در شکل ۵ ارائه شده‌است. در جدول (۱) مقایسه‌ای بین انواع روش‌های همنهشت انجام شده‌است [۲۷ و ۱۱ و ۸].

۳-۲ مروری بر کاتالیست‌های ایروزلی مطالعه شده

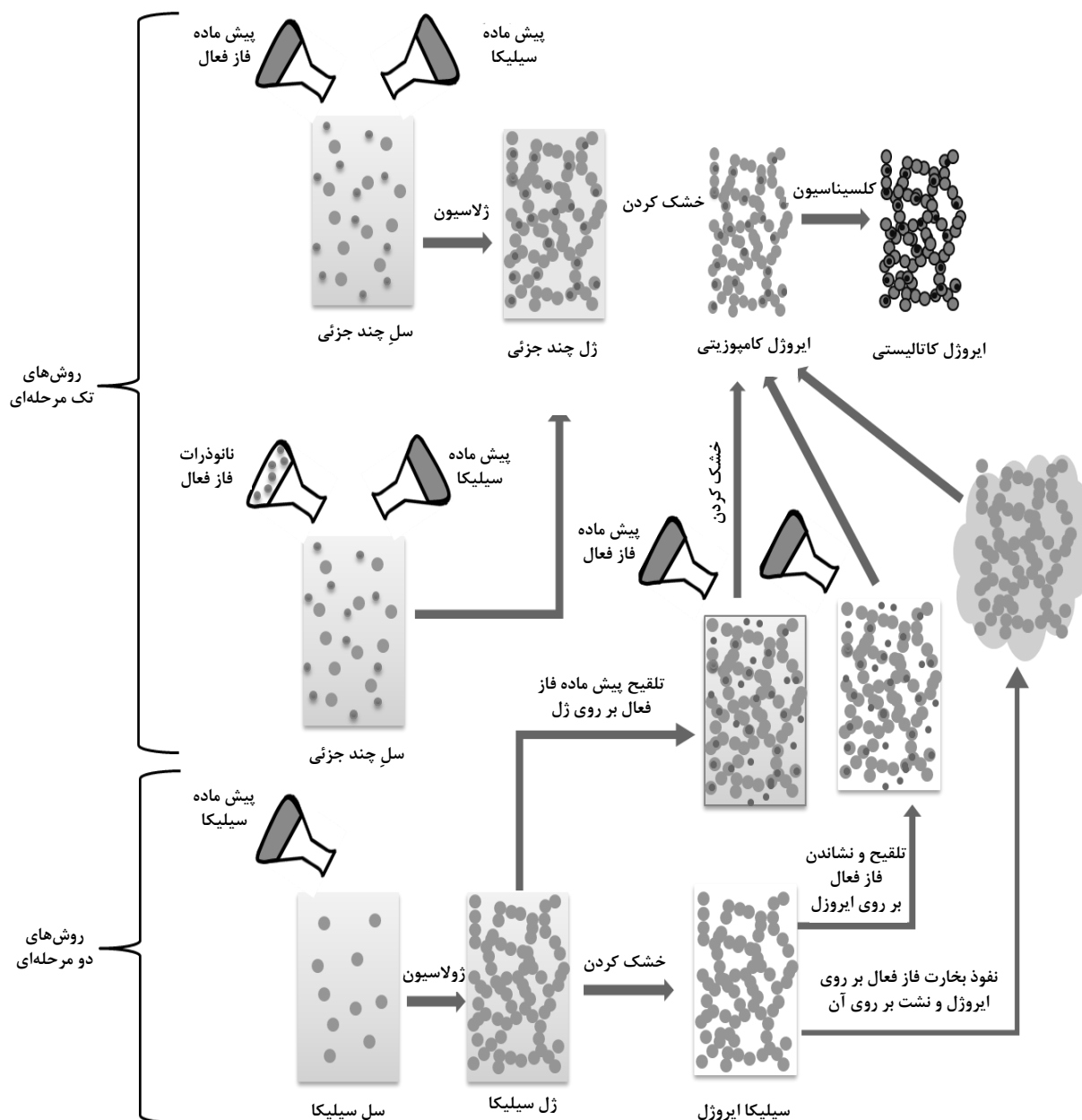
تحقیق‌های بسیاری بر روی همنهشت و مطالعه عملکرد انواع گوناگون ایروزل‌ها به عنوان کاتالیست انجام شده‌است. بخشی از این مطالعه‌ها نیز مربوط به ایروزل‌های سیلیکایی است. برخی از کارهای مربوط به ایروزل‌های سیلیکایی به همراه فلزهای کاتالیستی به کار رفته و روش افزودن آنها به ماتریس ایروزلی، پیش‌ماده مورد استفاده برای سیلیکا، روش خشک‌سازی و واکنش مورد تحقیق در جدول (۲) ارائه شده‌است.

سطحی واکنش می‌دهد (واکنش چگالش) و فلز به پایه پیوند می‌خورد. استفاده از این عوامل به توزیع بالا و پیوند قوی فلز بر روی پایه منجر شده، پس از خشک‌کردن ژل چندسازه حاصل از ایروزل سیلیکایی و یون‌های فلزی که به صورت اتمی در سراسر ماده پخش شده‌اند، تشکیل شده‌است.

شبکه متخلخل متشکل از حفره‌ها باز در ایروزل‌ها امکان انتقال آسان بخارها را در سرتاسر حجم داخلی ماده مهیا می‌سازد. این مسأله، امتیاز روش نفوذ شیمیایی بخار برای تهیه نانوچندسازه‌های ایروزلی است. این روش در واقع، عبور دادن پیش‌ماده فلز به صورت فاز بخار از میان حفره‌های پایه و نشان دادن نانوذرات از فاز بخار بر روی پایه است که توزیع فاز مهمان را در سراسر ماتریس اطمینان می‌دهد. کاربرد عمومی این روش به واسطه محدودیت دسترسی به پیش‌ماده‌هایی با یک فشار بخار به اندازه کافی بالا و فراریت مناسب

جدول ۱. مقایسه روش‌های گوناگون همنهشت کاتالیست‌های ایروزلی.

روش همنهشت	برتری‌ها	کاستی‌ها
افزودن محلول پیش‌ماده‌های فاز فعال و پایه به یکدیگر (حل و هم‌ژلی) طی فرایند سل-ژل	<ul style="list-style-type: none"> - کاهش تعداد مراحل - توزیع و پخش بالا و یکنواخت - برهم‌کنش و اتصال قوی فاز فعال و پایه - مقاومت حرارتی بالاتر 	<ul style="list-style-type: none"> - پیچیده‌تر شدن فرایند سل-ژل و نیازمند دقت بالا در انتخاب شرایط همنهشت - احتمال محبوس و مسدود شدن ذرات فلزی در ساختار ژل در روش حل
افزودن نانوذرات فاز فعال به محلول پیش‌ماده پایه	<ul style="list-style-type: none"> - کاهش تعداد مراحل و سادگی فرایند همنهشت 	<ul style="list-style-type: none"> - احتمال عدم پخش یکنواخت ذرات در پایه و نیز محبوس شدن آنها در شبکه ژل
تلقیح و رسوب محلول پیش‌ماده فاز فعال بر روی ژل پایه	<ul style="list-style-type: none"> - روشی ساده و ارزان 	<ul style="list-style-type: none"> - تعداد مراحل بیشتر - اتصال و برهم‌کنش ضعیف‌تر بین فلز فعال و پایه - احتمال توزیع نایکنواخت بر روی پایه - احتمال تفجوشی بیشتر
تلقیح و رسوب محلول پیش‌ماده فاز فعال بر روی ایروزل پایه		
نفوذ شیمیایی بخار	<ul style="list-style-type: none"> - انتقال آسان بخارها در سرتاسر - حجم متخلخل پایه - توزیع مناسب 	<ul style="list-style-type: none"> - نیازمند پیش‌ماده‌ای با فشار بخار و قابلیت تبخیر بالا - نیازمند پیش‌نیازها خاص با کنترل دقیق‌تر



شکل ۵. روش های گوناگون هم‌نهشت سیلیکا ایروژل‌های کاتالیستی، برگرفته از [۸ و ۱۱].

ارزان ترین منبع صنعتی سیلیکا است. افزون بر این جابجایی و کار کردن با این ماده آسان است و هیچ گونه خطر انفجار و اشتعال همانند آلکوکساید های سیلیکون ندارد. همچنین پایداری طولانی مدت این ماده تحت شرایط استاندارد، ذخیره سازی و استفاده از آن را برای دوره های طولانی ممکن می سازد. از این رو این نوع پیش ماده بسیاری از برتری های کلیدی برای تهیه ایروژل ها را در مقیاس صنعتی در خود جمع کرده است.

همان گونه که دیده می شود در بیشتر بررسی های انجام شده، آلکوکسایدها به عنوان پیش ماده سیلیکا استفاده و همچنین خشک کردن با روش فوق بحرانی انجام شده است. یکی از موانع گسترش و تجاری سازی ایروژل ها پیش ماده های گران قیمت و روش خشک سازی آنها است. آلکوکسایدها نه تنها گراند، بلکه مضر و خطرناک نیز هستند و قابلیت اشتعال و خطر کوری دارند. پیش ماده ارجح برای تولید سیلیکا ایروژل، سیلیکات سدیم است که در برخی مطالعه ها از آن استفاده شده است. سیلیکات سدیم (آب شیشه)

جدول ۲. کاتالیست‌های بر پایه ایروزل سیلیکایی مطالعه شده در منابع.

کاتالیست	روش هم‌نهشت	پیش‌ماده سیلیکا	روش خشک کردن	واکنش تحقیق شده
Co-SiO ₂ [۵]	تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده کبالت	TEOS	فوق بحرانی	تشکیل مجدد با بخار آب اتانول
Co-SiO ₂ [۳ و ۳۱]	تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده کبالت	TMOS	فوق بحرانی	هم‌نهشت فیشر- تراپس
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ [۲]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS, TEOS	فوق بحرانی	اکسایش انتخابی آمونیاک کاهش انتخابی NO با آمونیاک
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ [۴]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش جزئی متانول
CuO-CoO-MnO/SiO ₂ [۳۲-۳۴]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	هم‌نهشت دی‌فنیل کربنات
Pd-CuO-CoO-MnO/SiO ₂ [۱۰]	تلقیح پیش‌ماده پالادیم بر ایروزل چندسازه تهیه شده به روش هم‌زلی پیش‌ماده‌ها	TEOS	فوق بحرانی	هم‌نهشت دی‌فنیل کربنات
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ [۲۴]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	اکسایش الکل‌ها با پراکسید هیدروژن
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ [۹]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	واکنش Biginelli
Zn-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [۳۵]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	واکنش بنزن با بنزین کلرید
VO _x -SiO ₂ [۳۶ و ۳۷]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	اکسایش تیونیسول
Co/Pt-SiO ₂ [۳۸]	به دو روش تلقیح پیش‌ماده کبالت بر روی ایروزل Pt-SiO ₂ و نیز تلقیح پیش‌ماده‌های کبالت و پلاتین بر روی ژل سیلیکا	TEOS	فوق بحرانی	اکسایش CO
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ [۳۹-۴۱]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش الفین‌ها توسط پراکسید هیدروژن
Au-TiO ₂ -SiO ₂ [۴۲-۴۴]	تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده تیتانیا و تلقیح ژل سیلیکا-تیتانیا با محلول نانوذرات طلا	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش CO
TiO ₂ -SiO ₂ [۴۵]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	پوسته برنج (سیلیکات سدیم)	فوق بحرانی	اپوکسایش ۱-اکتن با پراکسید هیدروژن
Zr-SiO ₂ [۴۶]	تلقیح بر روی ایروزل	TEOS	فوق بحرانی	همپارش n- هگزان
Ni/ZrO ₂ -SiO ₂ [۴۷]	هم‌زلی پیش‌ماده‌های سیلیکا و زیرکونیا و تلقیح پیش‌ماده نیکل بر روی ایروزل به دست آمده	TEOS	فوق بحرانی	متاناسیون CO
V ₂ O ₅ -SiO ₂ [۴۸]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	کاهش انتخابی NO با آمونیاک
Ni-SiO ₂ [۴۹]	تلقیح ایروزل	TEOS	فوق بحرانی	هیدروژناسیون m- دی نیتروبنزن
NiO-SiO ₂ [۵۰]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	نیترواکسایش ۱- متیل نفتالن به ۱- نفتو نیتریل
NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ [۵۱]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	اکسایش کلروبنزن
V/TiO ₂ -SiO ₂ [۵۲]	هم‌زلی پیش‌ماده‌های سیلیکا و تیتانیا و تلقیح پیش‌ماده وانادیم بر روی ایروزل سیلیکا-تیتانیا	پوسته برنج (سیلیکات سدیم)	فوق بحرانی	اپوکسایش ۱-اکتن با پراکسید هیدروژن
TiO ₂ -SiO ₂ [۵۳]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS, SiCl ₄	فوق بحرانی	تجزیه فتوکاتالیستی متانول

(ادامه) جدول ۲. کاتالیست‌های بر پایه‌ی ابروزلی سیلیکایی مطالعه‌شده در منابع.

کاتالیست	روش هم‌نهشت	پیش‌ماده سیلیکا	روش خشک‌کردن	واکنش تحقیق شده
TiO ₂ -SiO ₂ [۵۴]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش فتوکاتالیستی TNT
TiO ₂ -SiO ₂ [۵۵]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش و همپارش الفین‌ها
ZrO ₂ -SiO ₂ [۵۶]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS, TEOS	فوق بحرانی	همپارش ۱- بوتن
Pt/SiO ₂ [۵۷]	هر دو روش افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر و تلقیح بر روی ابروزل	TEOS	فوق بحرانی	هیدروژناسیون n- هگزان
Pd/SiO ₂ [۵۸]	هر دو روش افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر و تلقیح بر روی ابروزل	TEOS	فوق بحرانی	-
Rh/TiO ₂ -SiO ₂ [۵۹]	دو روش هم‌زلی پیش‌ماده‌های سیلیکا و تیتانیا و تلقیح پیش‌ماده رودمیوم بر روی ابروزل آنها و نیز هم‌زلی پیش‌ماده‌های هر سه فلز	TEOS	فوق بحرانی	هیدروژناسیون بنزن
Ni/SiO ₂ [۶۰]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	هیدروژناسیون تولوئن
Nb/SiO ₂ [۶۱]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	همپارش ۱- بوتن
Cu/SiO ₂ [۶۲و۶۳]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	احیای NO
TiO ₂ /SiO ₂ [۶۴-۶۶]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش α- ایزوفورون و سیکلوهگزن
TiO ₂ /SiO ₂ [۶۷]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش β- ایزوفورون
TiO ₂ /SiO ₂ [۶۸]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش VOCs
TiO ₂ /SiO ₂ [۶۹]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش تری کلرواتیلن
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ [۷۰]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	هیدروداکسایش بنزیل فنیل اتر
Pt-Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ [۷۱]	هم‌زلی پیش‌ماده‌های نیوبیا و سیلیکا و تلقیح ابروزل به‌دست‌آمده با محلول پیش‌ماده پلاتین	TEOS	فوق بحرانی	هیدروداکسایش ۱- پروپانول
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ [۷۲]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	تولید پارازیلین
TiO ₂ /SiO ₂ [۷۳]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش الکل‌ها
Cr/TiO ₂ /SiO ₂ [۷۴]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	حذف آلاینده‌ها (استالدهید) از هوا
Cu/SiO ₂ [۷۵]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش فنل با پراکسید هیدروژن
Co/SiO ₂ [۷۶]	دو روش افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر و تلقیح بر روی ابروزل	TEOS	فوق بحرانی	اپوکسایش ۴- متیل استایرن
V/SiO ₂ , Zr/SiO ₂ [۷۷]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش VOCs
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ [۷۸]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اکسایش متانول
TiO ₂ /SiO ₂ [۷۹]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش سیکلوهگزنول
Fe/SiO ₂ [۸۰]	تلقیح بر روی ابروزل	TMOS	فوق بحرانی	هم‌نهشت فیشر-تراپس
TiO ₂ /SiO ₂ [۸۱]	افزودن محلول پیش‌ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	اپوکسایش ایزوفورون

کاتالیست	روش هم‌نهشت	پیش ماده سیلیکا	روش خشک کردن	واکنش تحقیق شده
V_2O_5/SiO_2 [۸۲]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	اکسایش بوتان و بوتادین به فوران
TiO_2/SiO_2 [۸۳]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	تجزیه مشتقات فنل
$V/TiO_2/SiO_2$ [۸۴]	گرفت وانادیا بر روی ایروزل سیلیکا-تیتانیا	TMOS	فوق بحرانی	کاهش انتخابی NO توسط NH_3
TiO_2-SiO_2 [۸۵]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	فوق بحرانی	اپوکسایش آلیل الکل‌ها
Ag/SiO_2 [۸۶]	افزودن نانوذرات فاز فعال به محلول پیش ماده ماتریس	TEOS	فوق بحرانی	تجزیه ۴- نیتروفنل
TiO_2-SiO_2 [۸۷]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	TMOS	فوق بحرانی	تجزیه اسید سالیسیلیک و متیلن بلو
SiO_2 [۸۸]	-	TMOS	فوق بحرانی	آبکافت بنزالدهید دی متیل استال
Pd/SiO_2 [۸۹]	تلقیح بر روی ژل و ایروزل	TMOS	فوق بحرانی	هیدروژناسیون گلوکز
TiO_2-SiO_2 [۹۰]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	TEOS	محیطی	تجزیه گلیفوسات
$Cu-SiO_2$ [۹۱ و ۹۲]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	سیلیکات سدیم	محیطی	تشکیل مجدد متانول
$Cu-SiO_2$ [۹۷]	تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده مس	سیلیکات سدیم	محیطی	تشکیل مجدد متانول
TiO_2-SiO_2 [۹۳]	تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده تیتانیا	TEOS	فوق بحرانی	تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ RhB
TiO_2-SiO_2 [۹۴]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر	MTMS	فوق بحرانی	تجزیه رنگ متیلن بولو (MB)
$Ce-SiO_2$ [۹۵]	افزودن محلول پیش ماده‌ها به یکدیگر و تلقیح ژل سیلیکا با پیش ماده سریا	TMOS	فوق بحرانی	تبدیل CO، NO و هیدروکربن‌های سوخته نشده در خروجی احتراق

سیلیکا ایروزل در واکنش‌های گوناگونی استفاده شده‌اند. در میان مطالعه‌های بسیار انجام شده برای به‌کارگیری و ارزیابی کاتالیست‌های ایروزلی، تنها تعداد محدودی از آنها مقایسه کاتالیست‌های ایروزلی و زروژلی را در شرایط یکسان انجام داده‌اند. در این مطالعه‌ها پیش ماده‌ها و روش هم‌نهشت استفاده شده برای هر دو کاتالیست ایروزلی و زروژلی یکسان بوده‌اند. تنها تفاوت آنها در روش خشک کردن ژل حاصل است که خشک کردن معمولی به کاتالیست زروژلی و خشک کردن با روش‌های مورد اشاره در بخش ۲-۱-۳ به کاتالیست ایروزلی منتهی می‌شود. بعد از هم‌نهشت این دو نوع کاتالیست، خواص آنها و نیز عملکرد آنها در واکنش‌های مشخصی تحت شرایط یکسان ارزیابی و مقایسه شده‌اند که نتایج به‌دست آمده از آنها به‌دلیل مقایسه در شرایط دستگاهی و عملیاتی یکسان، بسیار مفید است. در ادامه نتایج به‌دست آمده از بخش عمده‌ای از مطالعه‌ها و واکنش‌هایی که چنین مقایسه‌ای را انجام داده‌اند، ارائه شده‌است.

هر دو روش به کار رفته برای خشک کردن ایروزل‌ها، یعنی روش‌های فوق‌بحرانی و محیطی برتری‌ها و کاستی‌ها خود را دارند. روش محیطی تعداد مراحل عملیاتی زیادی (چندین مرحله تعویض حلال) همراه با مصرف بالای حلال‌ها و عوامل آب‌گریزی‌سازی دارد، اما از لحاظ سادگی و ایمنی عملیات و پیش‌نیازهای مورد نیاز و انرژی مصرفی شرایط بهتری دارد. روش خشک کردن در شرایط فوق بحرانی نیز روشی مشکل، خطرآفرین و نیازمند ایمنی بسیار بالا همراه با مصرف انرژی بالا و نیازمند پیش‌نیازها و فناوری بالاست، اما تعداد پیش‌مراحل مورد نیاز برای رسیدن به مرحله خشک کردن کمتر است و مصرف مواد جانبی کمتری دارد [۳۰-۲۸ و ۲۱ و ۱۹ و ۱۸].

۳-۳ کاتالیست‌های ایروزلی در مقایسه با کاتالیست‌های زروژلی

همان‌گونه که در جدول (۲) ارائه شده‌است، کاتالیست‌های بر پایه

Archive of SID

دما پایین خواص فیزیکی و عملکرد واکنشی بهتری نسبت به کاتالیست زروژلی دارند. اندازه حفره‌های کاتالیست‌های زروژلی اغلب در ناحیه میکروحفره قرار دارد و بسیار کوچکتر از اندازه حفره‌های کاتالیست‌های ابروژلی هستند که اغلب در ناحیه مزو حفره بودند. شدت واکنش با استفاده از کاتالیست‌های ابروژلی ۲ تا ۵ برابر بیشتر از کاتالیست‌های زروژلی بوده است. عملکرد ضعیف کاتالیست‌های زروژلی به اندازه ریزحفره‌ها و میکروحفره بودن کاتالیست نسبت داده شده است.

همچنین در مطالعه دیگری [۸۱] کاتالیست ابروژلی تیتانیا-سیلیکا برای اپوکسایش α -ایزوفورون به کار رفته است و شدت اولیه واکنش کاتالیست ابروژلی حدود ۲ برابر شدت واکنش کاتالیست زروژلی بوده است. همچنین مقایسه‌ای بین انتخاب‌پذیری دو نوع کاتالیست در جدول (۵) نشان داده شده است. رفتار متفاوت کاتالیست ابروژلی و زروژلی به ساختار متفاوت حفره‌های آنها نسبت داده می‌شود. کاتالیست ابروژلی ساختاری مزومتخلخل با اندازه حفره‌های متوسط ۱۰ nm دارد، در حالی که زروژل ساختار میکرومتخلخل با اندازه حفره‌های پایین‌تر از ۲ nm دارد که برای نفوذ و حرکت واکنشگرها و اکسیدان‌های حجیم بسیار کوچک هستند.

عملکرد کاتالیست‌های ابروژلی V_2O_5/SiO_2 به همراه کاتالیست زروژلی در واکنش اکسایش بوتان به فوران به همراه برخی خواص فیزیکی آنها در جدول (۳) نشان داده شده است [۸۲]. تنها تفاوت در روش ساخت کاتالیست ابروژلی با کاتالیست زروژلی در مرحله خشک کردن آنهاست و سایر مراحل و نسبت مواد و شرایط همنهشت به کار رفته آنها یکسان است. در کاتالیست ابروژلی HT^1 ، خشک‌سازی فوق بحرانی دما بالا و در کاتالیست نوع LT^2 ، خشک‌سازی فوق بحرانی دما پایین، به وسیله دی‌اکسید کربن به کار رفته است. کاتالیست ابروژلی HT سطح ویژه $840 \text{ m}^2/\text{g}$ با اندازه حفره‌های متوسط ۹ nm را در مقایسه با سطح ویژه $455 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه حفره‌های متوسط ۱۰ nm برای کاتالیست زروژلی (X) دارد. کاتالیست‌های ابروژلی عملکرد بسیار بهتری نسبت به کاتالیست زروژلی دارند، به گونه‌ای که انتخاب‌پذیری و بازده کاتالیست ابروژلی HT حدود ۴ برابر بیشتر از کاتالیست زروژلی بوده است.

عملکرد کاتالیست‌های ابروژلی و زروژلی سیلیکا-وانادیا در کاهش انتخابی NO با NH_3 نیز مطالعه شده، که برخی نتایج به دست آمده در جدول (۴) ارائه شده است [۴۸]. همان‌گونه که دیده می‌شود کاتالیست ابروژلی همنهشت شده با روش‌های فوق بحرانی دما بالا و

جدول ۳. خواص کاتالیست‌های V_2O_5/SiO_2 ابروژلی و زروژلی و عملکرد آنها در واکنش اکسایش بوتان به فوران.

نوع کاتالیست	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه متوسط حفره‌ها (nm)	حجم تخلخل (cm^3/g)	درصد تبدیل بوتان	انتخاب‌پذیری فوران	بازده فوران
HT	۸۴۰	۹	۲/۵	۲۴	۳/۶	۰/۹
LT	۷۳۰	۱۰	۱/۵	۲۳	۳/۱	۰/۸
X	۴۵۵	۰/۶	۰/۱۵	۲۰	۰/۹	۰/۲

جدول ۴. خواص کاتالیست‌های V_2O_5/SiO_2 ابروژلی و زروژلی و عملکرد آنها در کاهش انتخابی NO.

نوع کاتالیست	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه متوسط حفره‌ها (nm)	فرکانس تبدیل ^۳ (در 423 K) ($\text{NO} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{ks}^{-1}$)	فرکانس تبدیل (در 578 K) ($\text{NO} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{ks}^{-1}$)	سرعت واکنش (در 423 K) ($\text{mol NO g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)	سرعت واکنش (در 578 K) ($\text{mol NO g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)
X	۶۹۸	۱	۰/۰۰۶	۰/۰۲	0.34×10^{-7}	0.07×10^{-7}
LT	۸۴۰	۹	۰/۰۲۷	۰/۰۶	0.80×10^{-7}	0.29×10^{-7}
HT	۱۰۶۰	۱۲	۰/۰۱۳	۰/۱۵	1.53×10^{-7}	0.15×10^{-7}

1. High Temperature

2. Low Temperature

3. Turnover Frequency (mol NO/ (mol Vanadia . ks))

جدول ۵. انتخاب‌پذیری‌های به‌دست‌آمده برای الفین و پروکساید در واکنش اپوکسایش α -ایزوفورون در میزان تبدیل ۵۰٪ پروکساید.

کاتالیست	حلال	دما	$S_{Olefin} \%$	$S_{peroxide} \%$
ایروزل تیتانیا-سیلیکا	اتیل بنزن	۶۰ °C	۹۹	۸۳
زروزل تیتانیا سیلیکا	اتیل بنزن	۶۰ °C	۸۵	۲

و کاتالیست ایروزی عملکرد بسیار بهتری نسبت به کاتالیست زروزی به‌دست می‌آید.

کاتالیست کبالت بر پایه سیلیکا ایروزل نیز در واکنش اپوکسایش ۴- متیل استایرن مطالعه شده است [۷۶]. مشخصات به‌دست‌آمده برای کاتالیست ایروزی و زروزی در جدول (۷) ارائه شده است. اندازه حفره و حجم تخلخل کاتالیست ایروزی به ترتیب بیش از ۴ و ۲۰ برابر مقادیر مربوط به کاتالیست زروزی بودند. میزان تبدیل ۴- متیل استایرن و انتخاب‌پذیری اپوکساید با استفاده از کاتالیست ایروزی به جای کاتالیست زروزی به ترتیب از ۶۵ به ۹۲٪ و از ۶۵ به ۸۹٪ افزایش می‌یابند. نسبت به کاتالیست زروزی مطلوب‌تر است و در تجزیه TPR^۲ هر دو کاتالیست پیک کاهش در دماهای بالاتر از ۶۷۰ °C دیده می‌شود. تجزیه TPR نشان‌دهنده آن است که در هر دو کاتالیست کبالت به صورت Co(II) است و برهم‌کنش بین کبالت با پایه سیلیکایی بسیار قوی است. همچنین تصاویر TEM^۳ (شکل (۶)) نیز نشان داده‌اند که نانوذرات کبالت در کاتالیست زروزی با پایه سیلیکایی تلفیق شده و درهم رفته‌اند، درحالی‌که ذرات کبالت در کاتالیست زروزی به صورت یکنواخت با اندازه ذرات کوچکتر از ۲ nm در سراسر ماتریس سیلیکا پخش شده‌اند.

فعالیت کاتالیست آهن بر پایه سیلیکا ایروزل در واکنش فیشر- تراپس مطالعه شده است [۸۰]. سطح ویژه به‌دست‌آمده برای کاتالیست‌های ایروزی بسیار بزرگتر از کاتالیست زروزی بوده است. اندازه ذرات متوسط با استفاده از روش XRD^۱ برای کاتالیست ایروزی ۱۱۰ nm و برای کاتالیست زروزی ۲۰۵ nm به‌دست آمده است. برای کاتالیست‌های گوناگون روش پیش‌عملیات یا فعال‌سازی به کار رفته تأثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست دارد. روش‌های گوناگونی از قبیل عملیات تحت گاز هلیوم در دمای ۲۵۰ °C به مدت یک ساعت، عملیات تحت شرایط کاهنده به وسیله هیدروژن در دماهای ۲۵۰ °C و ۵۰۰ °C به مدت ۱۵ ساعت و عملیات تحت شرایط اکسند به وسیله اکسیژن در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت به کار رفته است. بهترین نتایج به‌دست‌آمده برای هر نوع کاتالیست در جدول (۶) نشان داده شده است. فاز مطلوب برای واکنش فیشر تراپس Fe₃O₄ است. کاهش فعالیت کاتالیست زروزی طی واکنش به تشکیل کاربیدهای آهن که منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می‌شوند، نسبت داده شده است. بنابراین روش فعال‌سازی با توجه به نوع پایه و فاز اولیه باید به گونه‌ای انتخاب شود که تا حد امکان تشکیل کاربیدها کاهش یابد، فعال‌سازی تحت گاز اکسیژن چنین شرطی را برای کاتالیست‌های ایروزی برآورده می‌کند

جدول ۶. خواص و عملکرد کاتالیست‌های ایروزی و زروزی اکسید آهن-سیلیکا در واکنش فیشر- تراپس.

فاز بلورین بعد از ۲۰h از واکنش	فعالیت کاتالیست ($\mu\text{mol CH}_4 \cdot \text{Min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{Fe}$)		فاز بلورین بعد از فعال‌سازی	روش فعال‌سازی	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه ذرات اکسید با XRD (nm)	نوع اکسید	نوع کاتالیست
	بعد از ۲۰h	بعد از ۲h						
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	۱۷۴	۸۰۰	Fe ₃ O ₄	هیدروژن، ۱۵ h، ۲۵۰ °C	۲۰۰	۲۰۵	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	زروزل
Fe ₃ O ₄	۵۰۰۰	۲۳۰۰	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	اکسیژن، ۲ h و ۵۰۰ °C	۶۹۰	۱۱۰	Fe ₃ O ₄	ایروزل

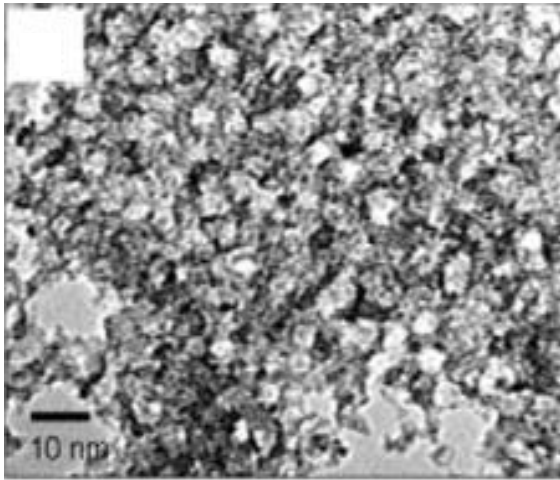
1. X-Ray Diffraction

2. Temperature Programmed Reduction

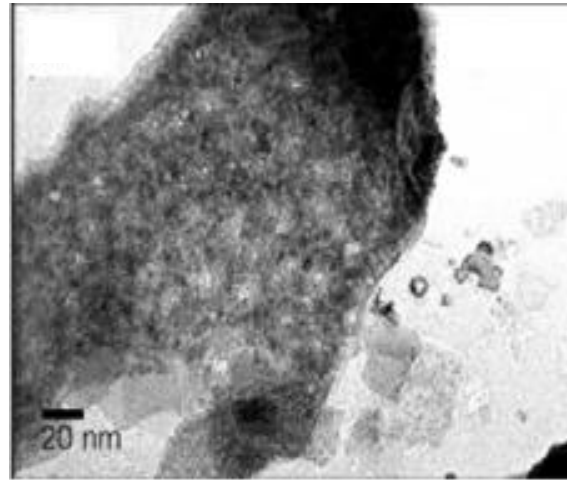
3. Tuning Electron Microscopy

جدول ۷. خواص و عملکرد کاتالیست‌های ابروژلی و زروژلی Co-SiO₂ در واکنش اپوکسایش ۴- متیل استایرن.

انتخاب پذیری اپوکساید (%)	درصد تبدیل	دمای TPR (°C)	اندازه حفره‌ها (nm)	حجم تخلخل (cm ³ /g)	نوع کاتالیست
۶۵	۶۵	۷۷۴	۰/۲۲	۰/۴	Co-SiO ₂ (X)
۸۹	۹۲	۷۲۰	۰/۹۳	۹/۳۹	Co-SiO ₂ (A)



(ب)

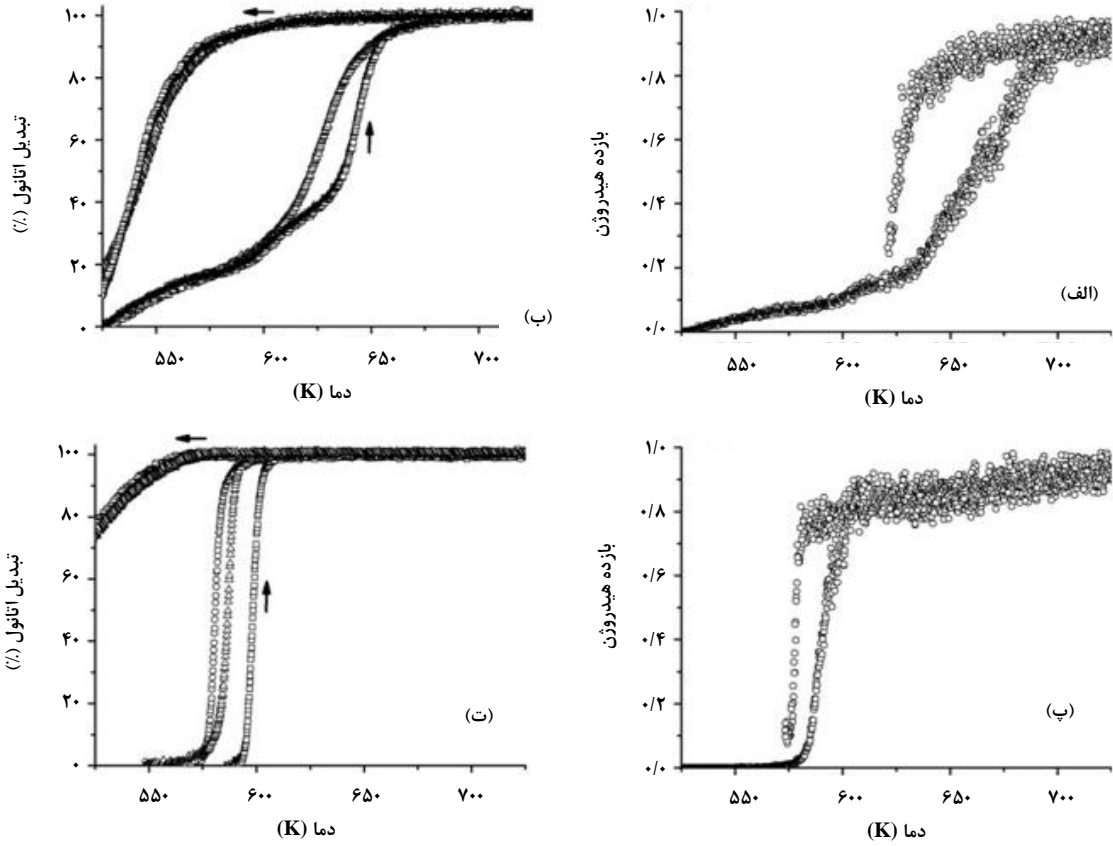


(الف)

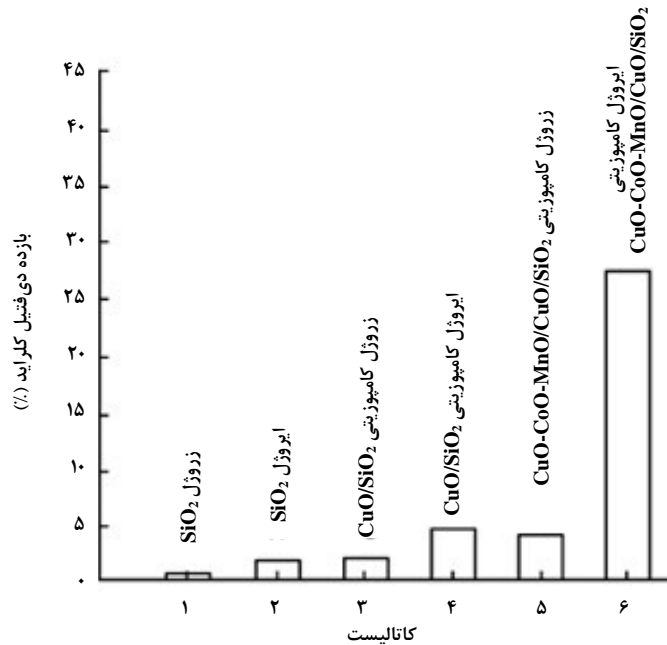
شکل ۶. تصاویر TEM، A: زروژل Co-SiO₂ و B: ابروژل Co-SiO₂ [۷۶].

دقیقه تولید می‌شود، در حالی که این مقدار برای کاتالیست زروژلی واکنش تشکیل مجدد با بخار اتانول در چندین چرخه دمایی ۴۷۳-۷۷۳-۴۷۳ K استخراج شده است [۵]. نتایج در شکل (۷) ارائه شده است. چرخه‌های مربوط به زروژل‌ها افزایش تدریجی تبدیل اتانول و تولید هیدروژن با افزایش دما طی یک محدوده وسیع دمایی را نشان می‌دهند. میزان تبدیل اتانول در دمای ۶۲۳ K در محدوده ۴۰-۵۰٪ است و برای رسیدن به تبدیل کامل اتانول و بازدهی خوب هیدروژن، حداقل دمای ۶۹۸ K لازم است. رفتار کاتالیست ابروژلی در همین شرایط کاملاً متفاوت است. در کاتالیست ابروژلی، طی چرخه ۲ افزایش سریع تبدیل اتانول از ۱۰٪ تا ۱۰۰٪ در بازده دمایی کوچک ۱۳-۱۴ K مشاهده می‌شود. همین روال برای چرخه ۳ نیز تکرار می‌شود، اما در چرخه ۳، دمایی که در آن تبدیل ۵۰٪ به دست می‌آید، از ۵۹۹ به ۵۸۷ K کاهش می‌یابد. دمای فعال‌سازی به طور پیوسته کاهش می‌یابد تا آنکه بعد از ۵ چرخه به مقدار ثابت ۵۸۱ K می‌رسد. در این حالت در دمای ۶۲۳ K، ۱۷/۳ مول هیدروژن به ازای مول اتانول به ازای گرم کاتالیست ابروژلی در

رفتار کاتالیستی کاتالیست‌های زروژلی و ابروژلی Co-SiO₂ در واکنش تشکیل مجدد با بخار اتانول در چندین چرخه دمایی ۴۷۳-۷۷۳-۴۷۳ K استخراج شده است [۵]. نتایج در شکل (۷) ارائه شده است. چرخه‌های مربوط به زروژل‌ها افزایش تدریجی تبدیل اتانول و تولید هیدروژن با افزایش دما طی یک محدوده وسیع دمایی را نشان می‌دهند. میزان تبدیل اتانول در دمای ۶۲۳ K در محدوده ۴۰-۵۰٪ است و برای رسیدن به تبدیل کامل اتانول و بازدهی خوب هیدروژن، حداقل دمای ۶۹۸ K لازم است. رفتار کاتالیست ابروژلی در همین شرایط کاملاً متفاوت است. در کاتالیست ابروژلی، طی چرخه ۲ افزایش سریع تبدیل اتانول از ۱۰٪ تا ۱۰۰٪ در بازده دمایی کوچک ۱۳-۱۴ K مشاهده می‌شود. همین روال برای چرخه ۳ نیز تکرار می‌شود، اما در چرخه ۳، دمایی که در آن تبدیل ۵۰٪ به دست می‌آید، از ۵۹۹ به ۵۸۷ K کاهش می‌یابد. دمای فعال‌سازی به طور پیوسته کاهش می‌یابد تا آنکه بعد از ۵ چرخه به مقدار ثابت ۵۸۱ K می‌رسد. در این حالت در دمای ۶۲۳ K، ۱۷/۳ مول هیدروژن به ازای مول اتانول به ازای گرم کاتالیست ابروژلی در



شکل ۷. تغییرات تبدیل اتانول و بازده هیدروژن در واکنش تشکیل مجدد اتانول طی چرخه‌های دمایی K ۴۷۳-۷۷۳-۴۷۳. (الف) و (ب) زروژل Co-SiO_2 ، (پ) و (ت) ایروزل Co-SiO_2 . □: چرخه ۲، Δ: چرخه ۳ و ○: چرخه ۶ [۵].



شکل ۸. اثر حامل‌های گوناگون کاتالیستی در بازده دی‌فنیل کربنات [۱۰].

ایروژلی بسیار فعالتر از کاتالیست‌های زروژلی هستند، به گونه‌ای که طی تنها ۱/۵-۱ ساعت ۹۹٪ تبدیل به دست می‌آید، در حالیکه تبدیل تقریباً کامل (۹۵-۹۹٪) برای کاتالیست زروژلی بعد از حدود ۶ ساعت به دست می‌آید، فعالیت بالاتر کاتالیست‌های ایروژلی به لیج بخشی از وانادیم به محلول واکنشی نسبت داده شده است.

برخی از نتایج به دست آمده در جدول (۹) ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، سطح ویژه و اندازه حفره‌های کاتالیست‌های ایروژلی نسبت به کاتالیست‌های زروژلی بزرگتر هستند. از لحاظ عملکرد کاتالیستی، کاتالیست‌های زروژلی انتخاب پذیری بهتری نسبت به سولفوکساید دارند، اما کاتالیست‌های

جدول ۸. مقایسه خواص کاتالیست‌های CuO-CoO-MnO/SiO_2 ایروژلی و زروژلی.

کاتالیست	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه متوسط حفره‌ها (nm)	توزیع اندازه حفره‌ها (nm)	توزیع اندازه ذرات (nm)
نانوچندسازه ایروژلی CuO-CoO-MnO/SiO_2	۳۸۴/۹	۱۹/۴	۲-۵۰	۱۰-۱۵۰
کاتالیست زروژلی CuO-CoO-MnO/SiO_2	۹۹/۱	۹/۹	۱/۷-۱۲۸/۶	۱۰۰-۵۰۰

جدول ۹. خواص کاتالیست‌های ایروژلی و زروژلی وانادیا-سیلیکا و عملکرد آنها در واکنش اکسایش تیونیسول.

کاتالیست	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه متوسط حفره‌ها (nm)	تبدیل تیونیسول (%)	انتخاب پذیری سولفوکساید (%)	انتخاب پذیری سولفون (%)	زمان (h)
ایروژل	۲۴۴-۸۶۴	۴۴-۹۳	۹۵-۹۹	۹۱-۹۷	۳-۹	۳-۸
زروژل	۲۲۵-۴۲۰	۱۷-۳۲	۸۳-۹۹	۸۲-۹۷	۳-۱۸	۱-۱/۵

۴. نتیجه‌گیری کلی

نتایج ارائه شده از مطالعه‌های گوناگون انجام شده، فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتر کاتالیست‌های ایروژلی را نسبت به کاتالیست‌های مرسوم نشان می‌دهد. کاتالیست‌های ایروژلی سطح ویژه تا $۱۰۰۰ \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم تخلخل تا ۲۰ برابر کاتالیست‌های زروژلی و اندازه حفره‌های بالاتری نسبت به کاتالیست‌های زروژلی دارند که برای عملکرد بهتر کاتالیست‌ها مطلوب هستند. سطح ویژه بالا و تخلخل باز با اندازه مزوحفره‌ها امکان توزیع بالای فاز کاتالیستی بر روی پایه‌های ایروژلی و نفوذ سریعتر اجزای واکنش و کاهش مقاومت نفوذی را مهیا می‌سازند، از این رو توزیع یکنواخت و بسیار بالای فاز فعال در بستر ایروژلی و برهم‌کنش مناسب میان پایه و فاز فعال، سرعت بالای واکنش با استفاده از کاتالیست‌های ایروژلی به دست می‌آید. با وجود عملکرد بهتر، فرایند هم‌نهشت کاتالیست‌های ایروژلی پیچیده‌تر است و هزینه ساخت آنها را افزایش می‌دهد که

هم‌نهشت کاتالیست‌های ایروژلی و زروژلی نیکل بر پایه سیلیکا سطح ویژه و حجم تخلخل بسیار بالاتر کاتالیست ایروژلی ($۸۰۰ \text{ m}^2/\text{g}$ و $۱/۱ \text{ cm}^3/\text{g}$) را نسبت به کاتالیست زروژلی ($۲۵۰ \text{ m}^2/\text{g}$ و $۰/۰۶ \text{ cm}^3/\text{g}$) نشان داده است [۵۰]. کاتالیست زروژلی تماماً میکروحفره است، در حالی که بخش عمده حفره‌های کاتالیست ایروژلی در محدوده مزو قرار دارند. اندازه نانوذرات NiO تشکیل شده در کاتالیست‌های ایروژلی و زروژلی به ترتیب ۴ و ۱۴ nm هستند. بر اساس تجزیه TPR احیای راحت‌تر کاتالیست‌های ایروژلی که نشان‌دهنده برهم‌کنش ضعیف‌تر بین ذرات NiO و پایه سیلیکایی است، تأیید شده است. انتخاب‌پذیری کاتالیست زروژلی برای تولید محصول مطلوب ۱- نفتونیتریل از نیترواکسایش ۱- متیل نفتالین ناچیز است، در حالی که کاتالیست ایروژلی با وجود فعالیت کمتر، انتخاب‌پذیری بسیار بالاتری نسبت به محصول مطلوب (حدود ۴۰٪) دارد [۵۰].

- Catalyst Prepared via Ambient Pressure Drying Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 77, pp. 627-635, (2016).
- [8] Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M. M., "Aerogels Handbook", New York, Springer, (2011).
- [9] Martinez, S., Meseguer, M., Casas, L., Rodriguez, E., Molins, E., Moreno-Manas, M., Roig, A., Rosa MSebastián, R. M., Vallribera, A., "Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable Catalysts in Conjugate Additions and in the Biginelli Reaction", *Tetrahedron*, 59, pp. 1553-1556, (2003).
- [10] Zhao, Y., Yinghua, L., Qianyi, J., Bobo, Z., "Preparation of CuO-CoO-MnO/SiO₂ Nanocomposite Aerogels as Catalyst Carriers and Their Application in the Synthesis of Diphenyl Carbonate", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 26, pp. 595-599, (2011).
- [11] Maleki, H. Hüsing, N., "Current Status, Opportunities and Challenges in Catalytic and Photocatalytic Applications of Aerogels: Environmental Protection Aspects", *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, pp. 530-555, (2018).
- [12] "Sol-Gel Process", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis 1*, Ertl G., Knozinger H., Schuth, F., Weitkamp, J., Eds., 2 ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 119-160, (2008).
- [13] Heinrichs, B., Lambert, S., Job, N., Pirard, J. -P., "Sol-Gel Synthesis of Supported Metals", in *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, Regalbutto J., Ed., ed Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, pp. 163-208, (2007).
- [14] Shewale, P. M., Rao, A. V., Rao, A. P., "Effect of Different Trimethyl Silylating Agents on the Hydrophobic and Physical Properties of Silica Aerogels", *Applied Surface Science*, 254, pp. 6902-6907, (2008).
- [15] Abdoli, S. M., Bastani, D., Bargozin, H., "Adsorption of Phenol Compounds by Nanoporous Silica Aerogel", *Scientia Iranica*, 22, pp. 992-1000, (2015).
- [16] Roostaie, A., Bargozin, H., Mohammadiazar, S., Ehteshami, S., "Nanoporous Silica Aerogel Modified by Triethylchlorosilane as a New Sorbent for the Needle-Trap Extraction", *Separation Eparation Science Plus*, 1, pp. 76-82, (2018).
- [17] Aravind, P. R., Shajesh, P., Soraru, G. D., Warriar, K. G. K., "Ambient Pressure Drying: a Successful Approach for the Preparation of Silica and Silica Based Mixed Oxide Aerogels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54, pp. 105-117, (2010).
- [18] Bhagat, S. D., Oh, C. -S., Kim, Y. -H., Ahn, Y. -S., Yeo, J. -G., "Methyltrimethoxysilane Based Monolithic Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying", *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, pp. 350-355, (2007).

ضرورت تسهیل فرایندهای همنهشت کاتالیست‌های ابروزلی را نشان می‌دهد. از میان روش‌های گوناگون همنهشت که در مقاله توصیف شد، بیشتر بررسی‌ها از روش همزلی پیش‌ماده سیلیکا با پیش‌ماده سایر اجزای کاتالیستی استفاده کرده‌اند. این روش تعداد مراحل کمتر و امکان افزودن اجزای گوناگون طی یک مرحله را مهیا و فرایند همنهشت را ساده‌تر می‌کند و همچنین توزیع یکنواخت و بالاتر فاز فعال و اتصال قویتر فاز فعال به پایه را مهیا می‌کند و به دلیل سازگاری با روش عمومی همنهشت ابروزل‌ها یعنی روش سل-ژل روش جذاب در بیشتر مطالعه‌ها بوده‌است. در بسیاری از کارهای انجام شده، فعالیت تا چند برابر کاتالیست‌های ابروزلی نسبت به کاتالیست‌های مرسوم گزارش شده‌است که جذابیت بالایی برای این کاتالیست‌ها ایجاد می‌کند. به هر حال برای گسترش و تجاری‌سازی این کاتالیست‌ها، بهبود فرایند همنهشت و آسان‌سازی مرحله خشک‌کردن ابروزل‌ها مطلوب است.

مراجع

- [1] Casas, L., Roig, A., Rodriguez, E., Molins, E., Tejada, J., Sort, J., "Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Structural and Magnetic Properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, pp. 37-43, (2001).
- [2] Fabrizioli, P., Burgi, T., Baiker, A., "Environmental Catalysis on Iron Oxide-Silica Aerogels: Selective Oxidation of NH₃ and Reduction of NO by NH₃", *Journal of Catalysis*, 206, pp. 143-154, (2002).
- [3] Dunn, B. C., Cole, P., Covington, D., Webster, M. C., Pugmire, R. J., Ernst, R. D., Eyring, E. M., Shah, N., Huffman, G. P., "Silica Aerogel Supported Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 278, pp. 233-23, (2005).
- [4] Wang, C. -T., Ro, S. -H., "Nanocluster Iron Oxide-Silica Aerogel Catalysts for Methanol Partial Oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 285, pp. 196-204, (2005).
- [5] Dominguez, M., Taboada, E., Molins, E., Llorca, J., "Co-SiO₂ Aerogel-Coated Catalytic Walls for the Generation of Hydrogen", *Catalysis Today*, 138, pp. 193-197, (2008).
- [6] Gurav, J. L., Jung, I., -K., Park, H. -H., Kang, E. S., Nadargi, D. Y., "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, 2010, pp. 1-11, (2010).
- [7] Yousefi Amiri, T., Moghaddas, J. S., Rahmani Khajeh, S., "Silica Aerogel-Supported Copper

- [19] Wu, G., Yu, Y., Cheng, X., Zhang, Y., "Preparation and Surface Modification Mechanism of Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying", *Materials Chemistry and Physics*, 129, pp. 308-314, (2011).
- [20] Bargozin, H. Moghaddas, J. S., "Wettability Alteration with Silica Aerogel Nanodispersion", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34, pp. 1130-1138, (2013).
- [21] Bhagat, S. D., Kim, Y. -H., Ahn, Y. -S., Yeo, J. -G., "Textural Properties of Ambient Pressure Dried Water-Glass Based Silica Aerogel Beads: One Day Synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, pp. 237-244, (2006).
- [22] Popovici, M., Gich, M., Roig, A., Casas, L., Molins, E., Savii, C., Becherescu, D., Sort, J., Suriñach, S., Muñoz, J. S., Baró, M. D., Nogués, J., "Ultraporous Single Phase Iron Oxide-Silica Nanostructured Aerogels from Ferrous Precursors", *Langmuir*, 20, pp. 1425-1429, (2004).
- [23] Popovici, M., Gigh, M., Savii, C., "Ultra-Light Sol-Gel Derived Magnetic Nanostructured Materials", *Romanian Reports in Physics*, 58, pp. 369-378, (2006).
- [24] Masoudian, S., Monfared, H. H., Aghaei, A., "Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable Catalysts for the Oxidation of Alcohols with Hydrogen Peroxide", *Transition Metal Chemistry*, 36, pp. 521-530, (2011).
- [25] Fabrizioli, P., Burgi, T., Burgener, M., Doorslaerb, S. V., Baiker, A., "Synthesis, Structural and Chemical Properties of Iron Oxide-Silica Aerogels", *Journal of Materials Chemistry*, 12, pp. 619-630, (2002).
- [26] Yousefi Amiri, T., Moghaddas, J. S., "Cokeled Copper-Silica Aerogel as a Catalyst in Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, pp. 1472-1480, (2015).
- [27] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: WILEY-VCH, (2003).
- [28] Venkateswara Rao, A., Parvathy Rao, A., Kulkarni, M. M., "Influence of Gel Aging and $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Molar Ratio on Monolithicity and Physical Properties of Water-Glass-Based Aerogels Dried at Atmospheric Pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, pp. 224-229, (2004).
- [29] Shi, F., Wang, L., Liu, J., "Synthesis and Characterization of Silica Aerogels by a Novel Fast Ambient Pressure Drying Process", *Materials Letters*, 60, pp. 3718-3722, (2006).
- [30] Bargozin, H., Amirkhani, L., Moghaddas, J. S., Ahadian, M. M., "Synthesis and Application of Silica Aerogel-MWCNT Nanocomposites for Adsorption of Organic Pollutants", *Scientia Iranica*, 17, pp. 122-132, (2010).
- [31] Ma, Z., Dunn, B. C., Turpin, G. C., Eyring, E. M., Ernst, R. D., Pugmire, R. J., "Solid State NMR Investigation of Silica Aerogel Supported Fischer-Tropsch Catalysts", *Fuel Processing Technology*, 88, pp. 29-33, (2007).
- [32] Zhao, Y., Liang, Y., Zhao, X., Li, H., Liu, X., "CuO-CoO-MnO/SiO₂ Nanocomposite Aerogels as Catalysts Carrier and Effect of Process Factors on the Synthesis of Diphenyl Carbonate", *Procedia Engineering*, 27, pp. 1454-1461, (2012).
- [33] Zhao, Y. -Q., Liang, Y. -H., Zhao, X. -Z., Jia, Q. -Y., Li, H. -S., "Preparation and Microstructure of CuO-CoO-MnO/SiO₂ Nanocomposite Aerogels and Xerogels as Catalyst Carriers", *Progress in Natural Science: Materials International*, 21, pp. 330-335, (2011).
- [34] Zhao, Y. -Q., Zhao, H. -L., Liang, Y. -H., Jia, Q. -Y., Zhang, B. -B., "Preparation and Characterization of CuO-CoO-MnO/SiO₂ Nanocomposite Aerogels as Catalyst Carriers", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, pp. 1463-1469, (2010).
- [35] Orlovic, A., Janackovic, D., Skala, D., "Alumina/Silica Aerogel with Zinc Chloride Alkylation Catalyst: Influence of Supercritical Drying Conditions and Aerogel Structure on Alkylation Catalytic Activity", *Catalysis Communications*, 3, pp. 119-123, (2002).
- [36] Moussa, N., Fraile, J. M., Ghorbel, A., Mayoral, J. A., "Catalytic Oxidation of Thioanisole Ph-S-CH₃ Over VOx/SiO₂ and VO /Al O Catalysts Prepared by Sol-Gel Method", *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 255, pp. 62-68, (2006).
- [37] Moussa, N., Ghorbel, A., "UV-vis-DR Study of VOx/SiO₂ Catalysts Prepared by Sol-Gel Method", *Applied Surface Science*, 225, pp. 2270-2275, (2008).
- [38] Choi, J., Shin, C. B., Suh, D. J., "Co-Promoted Pt Catalysts Supported on Silica Aerogel for Preferential Oxidation of CO", *Catalysis Communications*, 9, pp. 880-885, (2008).
- [39] Somma, F., Puppinato, A., Strukul, G., "Niobia-Silica Aerogel Mixed Oxide Catalysts: Effects of the Niobium Content, the Calcination Temperature and the Surface Hydrophilicity on the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide", *Applied Catalysis A: General*, 309, pp. 115-121, (2006).
- [40] Somma, F., Canton, P., Strukul, G., "Effect of the Matrix in Niobium-Based Aerogel Catalysts for the Selective Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide", *Journal of Catalysis*, 229, pp. 490-498, (2005).
- [41] Somma, F., Strukul, G., "Niobium Containing Micro-, Meso- and Macroporous Silica Materials as Catalysts for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide", *Catalysis Letters*, 107, pp. 73-82, (2006).

- [42] Tai, Y., Murakami, J., Tajiri, K., Ohashi, F., Daté, M., Tsubota, S., "Oxidation of Carbon Monoxide on Au Nanoparticles in Titania and Titania-Coated Silica Aerogels", *Applied Catalysis A: General*, 268, pp. 183–187, (2004).
- [43] Tai, Y., Tajiri, K., "Preparation, Thermal Stability, and CO Oxidation Activity of Highly Loaded Au/Titania-Coated Silica Aerogel Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 342, pp. 113–118, (2008).
- [44] Tai, Y., Yamaguchi, W., Tajiri, K., Kageyama, H., "Structures and CO Oxidation Activities of Size-Selected Au Nanoparticles in Mesoporous Titania-Coated Silica Aerogels", *Applied Catalysis A: General*, 364, pp. 143-149, (2009).
- [45] Ling, L. S., Hamdan, H., "Sulfated Silica–Titania Aerogel as a Bifunctional Oxidative and Acidic Catalyst in the Synthesis of Diols", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, pp. 3939–3943, (2008).
- [46] Akkariv, R., Ghorbel, A., Essayem, N., Figueras, F., "Sulfated Zirconia Grafted on a Mesoporous Silica Aerogel: Influence of the Preparation Parameters on Textural, Structural and Catalytic Properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, pp. 62–71, (2008).
- [47] Wang, Y., Wu, R., Zhao, Y., "Effect of ZrO₂ Promoter on Structure and Catalytic Activity of the Ni/SiO₂ Catalyst for CO Methanation in Hydrogen-Rich Gases", *Catalysis Today*, 158, pp. 470–474, (2010).
- [48] Dutoit, D. C. M., Reiche, M. A., Baiker, A., "Vanadia-Silica Aerogels Structure and Catalytic Properties in Selective Reduction of NO by NH₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, 13, pp. 275-288, (1997).
- [49] Yingxin, L., Zuojun, W., Jixiang, C., Jiyan, Z., "Effects of Preparation Methods of Support on the Properties of Nickel Catalyst for Hydrogenation of m-Dinitrobenzene", *Front. Chem. Eng. China*, 1, pp. 287–291, (2007).
- [50] Cutrufello, M. G., Rombi, E., Ferino, I., Loche, D., Corrias, A., Casula, M. F., "Ni-Based Xero- and Aerogels as Catalysts for Nitrooxidation Processes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60, pp. 324–332, (2011).
- [51] Silva, J. B., Mohallem, N. D. S., "Nanocomposites Based on Nickel Ferrites Dispersed in sol–gel Silica Matrices", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55, pp. 159–169, (2011).
- [52] Lee, S. L., Nur, H., Hamdan, H., "Physical Properties and Bifunctional Catalytic Performance of Phosphate–Vanadium Impregnated Silica–Titania Aerogel", *Catalysis Letter*, 132, pp. 28–33, (2009).
- [53] Kim, W. -I., Suh, D. J., Park, T. -J., Hong, I. -K., "Photocatalytic Degradation of Methanol on Titania and Titania–Silica Aerogels Prepared by Non-alkoxide Sol–Gel Route", *Topics in Catalysis*, 44, pp. 499-506, (2007).
- [54] Ingale, S. V., Wagh, P. B., Tripathi, A. K., Dudwadkar, A. S., Gamre, S. S., Rao, P. T., Singh, I. K., Gupta, S. C., "Photo Catalytic Oxidation of TNT Using TiO₂-SiO₂ Nano-Composite Aerogel Catalyst Prepared Using Sol–Gel Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58, pp. 682–688, (2011).
- [55] Beck, C., Mallat, T., Baiker, A., "Oxidation–Isomerization of an Olefin to Allylic Alcohol Using Titania–Silica and a Base Co-catalyst", *Journal of Catalysis*, 195, pp. 79–87, (2000).
- [56] Miller, J. B., Rankin, S. E., Ko, E. I., "Strategies in Controlling the Homogeneity of Zirconia-Silica Aerogels: Effect of Preparation on Textural and Catalytic Properties", *Journal of Catalysis*, 148, pp. 673-682, (1994).
- [57] Zou, W., Gonzalez, R. D., "The Preparation of High-Surface-Area Pt/SiO₂ Catalysts with Well-Defined Pore Size Distributions", *Journal of Catalysis*, 152, pp. 291-305, (1995).
- [58] Heinrichs, B., Noville, F., Pirard, J. -P., "Pd/SiO₂-Cogelled Aerogel Catalysts and Impregnated Aerogel and Xerogel Catalysts: Synthesis and Characterization", *Journal of Catalysis*, 170, pp. 366–376, (1997).
- [59] Cauqui, M. A., Calvino, J. J., Cifredo, G., Esquivias, L., Rodriguez-Izquierdo, J. M., "Preparation of Rhodium Catalysts Dispersed on TiO₂-SiO₂ Aerogels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 148, pp. 758-763, (1992).
- [60] Klvana, D., Chaouki, J., Kusohorsky, D., Chavarie, C., "Catalytic Storage of Hydrogen: Hydrogenation of Toluene over a Nickel/Silica Aerogel Catalyst in Integral Flow Conditions", *Applied Catalysis*, 42, pp. 121-130, (1988).
- [61] Maurer, S. M., Ko, E. I., "Synthesis and Characterization of Niobia-Containing Aerogels", *Catalysis Letters*, 12, pp. 231-238, (1992).
- [62] Owens, L., Tillotson, T. M., Hair, L. M., "Characterization of Vanadium/Silica and Copper/Silica Aerogel Catalysts", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, pp. 177-183, (1995).
- [63] Hair, L. M., Owens, L., Tillotson, T., Froba, M., Wong, J., Thomas, G. J., Medlin, D. L., "Local, Nano- and Micro-Structures of Mixed Metal Oxide Aerogels for Catalyst Applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, pp. 168-176, (1995).
- [64] Hutter, R., Mallat, T., Baiker, A., "Titania-Silica Mixed Oxides: III. Epoxidation of α -Isophorone with Hydroperoxides", *Journal of Catalysis*, 157, pp. 665-675, (1995).
- [65] Dutoit, D. C. M., Schneider, M., Hutter, R., Baiker, A., "Titania–Silica Mixed Oxides: IV. Influence of Ti Content and Aging on Structural and Catalytic Properties of Aerogels", *Journal of Catalysis*, 161, pp. 651-658, (1996).

- [66] Müller, C. A., Schneider, M. S., Mallat, T., Baiker, A., "Epoxidation of α -Isophorone with Amine-Modified Titania-Silica Hybrid Aerogel: Evidence for Ti-amine Interaction", *Journal of Catalysis*, 192, pp. 448-451, (2000).
- [67] Hutter, R., Mallat, T., Peterhans, A., Baiker, A., "Epoxidation of β -Isophorone over a Titania-Silica Aerogel: Effect of Catalyst Pretreatments with Bases", *Journal of Catalysis*, 172, pp. 427-435, (1997).
- [68] Cao, S., Yeung, K. L., Yue, P. -L., "Preparation of Freestanding and Crack-Free Titania-Silica Aerogels and Their Performance for Gas Phase, Photocatalytic Oxidation of VOCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, pp. 99-108, (2006).
- [69] Cao, S., Yeung, K. L., Yue, P. -L., "An Investigation of Trichloroethylene Photocatalytic Oxidation on Mesoporous Titania-Silica Aerogel Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, pp. 64-72, (2007).
- [70] Yoon, J. S., Lee, Y., Ryu, J., Kim, Y. -A., Park, E. D., Choi, J.-W., Ha, J. -M., Suh, D. J., Lee, H., "Production of High Carbon Number Hydrocarbon Fuels from a Lignin-Derived α -O-4 Phenolic Dimer, Benzyl Phenyl Ether, via Isomerization of Ether to Alcohols on High-Surface-Area Silica-Alumina Aerogel Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, pp. 668-676, (2013).
- [71] Ryu, J., Kim, S. M., Choi, J. -W., Ha, J. -M., Ahn, D. J., Suh, D. J., Suh, Y. W., "Highly Durable Pt-Supported Niobia-Silica Aerogel Catalysts in the Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of 1-Propanol", *Catalysis Communications*, 29, pp. 40-47, (2012).
- [72] Wijaya, Y. P., Suh, D. J., Jae, J., "Production of Renewable p-Xylene from 2,5-Dimethylfuran via Diels-Alder Cycloaddition and Dehydrative Aromatization Reactions over Silica-Alumina Aerogel Catalysts", *Catalysis Communications*, 70, pp. 12-16, (2015).
- [73] Gisler, A., Bürgi, T., Baiker, A., "Epoxidation of Cyclic Allylic Alcohols on Titania-Silica Aerogels Studied by Attenuated Total Reflection Infrared and Modulation Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, 222, pp. 461-469, (2004).
- [74] Peiris Weerasinghe, M. N., Klabunde, K. J., "Chromium Oxide Loaded Silica Aerogels: Novel Visible Light Photocatalytic Materials for Environmental Remediation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 254, pp. 62-70, (2013).
- [75] Berczki, H. F., Daróczy, L., Fábíán, I., Lázár, I., "Sol-gel Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Silica Aerogels Functionalized with Copper(II) Complexes of Cyclen and Cyclam", *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, pp. 392-400, (2016).
- [76] Kantam, M. L., Rao, B. P. C., Reddy, R. S., Sekhar, N. S., Sreedhar, B., Choudary, B. M., "Aerobic Epoxidation of Olefins Catalyzed by Co-SiO₂ Nanocomposites", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272, pp. 1-5, (2007).
- [77] Hair, L. M., Coronado, P. R., Reynolds, J. G., "Mixed-metal Oxide Aerogels for Oxidation of Volatile Organic Compounds", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270, pp. 115-122, (2000).
- [78] Wang, C. -T., Willey, R. J., "Oxidation of Methanol over Iron Oxide Based Aerogels in Supercritical CO₂", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, pp. 173-177, (1998).
- [79] Gisler, A., Müller, C. A., Schneider, M., Mallat, T., Baiker, A., "Synthesis of Organically Modified Titania-Silica Aerogels: Application for Epoxidation of Cyclohexenol", in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 130, A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, and J. L. G. Fierro, Eds., ed: Elsevier, pp. 1637-1642, (2000).
- [80] Blanchard, F., Pommier, B., Reymond, J. P., Teichner, S. J., "New Fischer-Tropsch Catalysts Of The Aerogel Type", in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 16, G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs, Eds., ed: Elsevier, pp. 395-407, (1983).
- [81] Hutter, R., Mallat, T., Baiker, A., "Epoxidation of Cycloalkenones over Amorphous Titania-Silica Aerogels", in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 108, H. U. Blaser, A. Baiker, and R. Prins, Eds., ed: Elsevier, pp. 329-336, (1997).
- [82] Wildberger, M. D., Mallat, T., Göbel, U., Baiker, A., "Oxidation of Butane and Butadiene to Furan over Vanadia-Silica Mixed Oxides", *Applied Catalysis A: General*, 168, pp. 69-80, (1998).
- [83] Malinowska, B., Walendziewski, J., Robert, D., Weber, J. V., Stolarski, M., "The Study of Photocatalytic Activities of Titania and Titania-Silica Aerogels", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, pp. 441-451, (2003).
- [84] Reiche, M. A., Ortelli, E., Baiker, A., "Vanadia Grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂ and SiO₂ Aerogels: Structural Properties and Catalytic Behaviour in Selective Reduction of NO by NH₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, pp. 187-203, (1999).
- [85] Dusi, M., Mallat, T., Baiker, A., "Chemo- and Diastereoselective Epoxidation of Allylic Alcohols with a Titania-Silica Aerogel", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 138, pp. 15-23, (1999).
- [86] Yi, Z., Zhao, S., Zhang, J., She, M. F., Kong, L., Dumée, L. F., "Discrete Silver Nanoparticle Infusion Across Silica Aerogels Towards Versatile Catalytic Coatings for 4-Nitrophenol Reduction", *Materials Chemistry and Physics*, 223, pp. 404-40, (2019).

- [87] Lázár, I., Kalmár, J., Peter, A., Szilágyi, A., Gyóri, E., Ditrói, T., Fábrián, I., "Photocatalytic Performance of Highly Amorphous Titania-Silica Aerogels with Mesopores: The Adverse Effect of the in Situ Adsorption of Some Organic Substrates During Photodegradation", *Applied Surface Science*, 356, pp. 521-531, (2015).
- [88] Feng, X., Wang, L., Yao, X., Dong, H., Wang, X., Wang, Y., "Trace Water/Amino-Modified Silica Aerogel Catalytic System in the One-Pot Sequential Reaction of Benzaldehyde Dimethyl Acetal and Nitromethane", *Catalysis Communications*, 90, pp. 106-110, (2017).
- [89] Sanz-Moral, L. M., Romero, A., Holz, F., Rueda, M., Navarrete, A., Martín, A., "Tuned Pd/SiO₂ Aerogel Catalyst Prepared by Different Synthesis Techniques", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, pp. 515-521, (2016).
- [90] Long, T., Xu, Y., Lv, X., Ran, J., Yang, S., Xu, L., "Fabrication of the Annular Photocatalytic Reactor Using Large-Sized Freestanding Titania-Silica Monolithic Aerogel as the Catalyst for Degradation of Glyphosate", *Materials & Design*, 159, pp. 195-200, (2018).
- [91] Yousefi Amiri, T., Moghaddas, J. S., "Reaction Parameters Influence on the Catalytic Performance of Copper-Silica Aerogel in the Methanol Steam Reforming", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44, pp. 84-90, (2016).
- [92] Yousefi Amiri, T., Moghaddas, J. S., "Performance Evaluation of Cu-SiO₂ Aerogel Catalyst in Methanol Steam Reforming", *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 11, pp. 37-44, (2014).
- [93] Ferreira-Neto, E. P., Worsley, M. A., Rodrigues-Filho, U. P., "Towards thermally stable aerogel photocatalysts: TiCl₄-based sol-gel routes for the design of nanostructured silica-titania aerogel with high photocatalytic activity and outstanding thermal stability", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, p. 103425, (2019).
- [94] Parale, V. G., Kim, T., Lee, K. Y., Phadtare, V. D., Dhavale, R. P., Jung, H. N. R., Park, H. H., "Hydrophobic TiO₂-SiO₂ composite aerogels synthesized via in situ epoxy-ring opening polymerization and sol-gel process for enhanced degradation activity", *Ceramics International*, 46, pp. 4939-4946, (2020).
- [95] Posada, L. F., Carroll, M. K., Anderson, A. N., Bruno, B. A., "Inclusion of Ceria in Alumina- and Silica-Based Aerogels for Catalytic Applications", *Journal of Supercritical Fluids*, 152, p. 104536, (2019).