BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

NGUYỄN THỊ MƠ

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ OXIT MANGAN ĐỂ XỬ LÝ VOC Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Chuyên ngành: **Hóa lý thuyết và Hóa lý**

Mã số: **9.44.01.19**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Lê Minh Cầm

Hà Nội, 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan công trình nghiên cứu khoa học này là kết quả nghiên cứu của cá nhân tôi. Các số liệu và tài liệu được trích dẫn trong công trình này là trung thực. Kết quả nghiên cứu này không trùng với bất cứ công trình nào đã được công bố trước đó. Tôi chịu trách nhiệm với lời cam đoan của mình.

Tác giả

Nguyễn Thị Mơ

LỜI CẢM ƠN

Trước hết tôi xin được bày tỏ lòng kính trọng, sự biết ơn sâu sắc nhất tới Cô giáo hướng dẫn PGS.TS Lê Minh Cầm – người Cô giáo đã tận tình hướng dẫn, dạy dỗ và chỉ bảo cho tôi các kiến thức chuyên môn chuyên ngành đã lựa chọn. Bên cạnh đó, Cô còn luôn động viên, giúp đỡ cho tôi khi gặp những khó khăn trong cuộc sống, cũng như trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới các Thầy giáo, Cô giáo tại bộ môn Hóa lý và Hóa lý thuyết, cùng toàn thể các Thầy giáo Cô giáo trong Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã luôn tạo điều kiện tốt nhất về vật chất, tinh thần giúp đỡ tôi trong khoảng thời gian dài tôi nghiên cứu tại Bộ môn.

Cuối cùng, cũng xin được cảm ơn sự chia sẻ, ủng hộ, động viên của Anh Nguyễn Thành Nam cùng toàn thể gia đình, người thân và bạn bè trong quá trình nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2018

Tác giả

Nguyễn Thị Mơ

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN ii
LỜI CẢM ƠN ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT vi
DANH MỤC BẢNG vii
DANH MỤC HÌNH viii
MỞ ĐẦU 1
1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI 1
2. MỤC TIÊU CỦA LUẬN ÁN 2
3. NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN 2
NỘI DUNG NGHIÊN CỨU 3
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU 3
I.1. TỔNG QUAN VỀ VOC 3
I.1.1. Khái niệm về VOC 3
I.1.2. Nguồn gốc VOC 3
I.1.3. Tác hại của VOC 4
I.2. TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH OXI HÓA XÚC TÁC VOC 5
I.2.1. Xúc tác cho quá trình oxi hóa VOC 5
I.2.2. Cơ chế của phản ứng xúc tác 13
I.3. TỔNG QUAN VỀ OXIT MANGAN 14
I.3.1. Đặc điểm cấu trúc của oxit mangan 15
I.3.2. Tính chất và ứng dụng của oxit mangan 19
I.3.3. Các phương pháp tổng hợp oxit mangan 22
I.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC 28
I.4.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài 28
I.4.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước 31
CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM 33
II.1. HÓA CHẤT 33
II.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU 33
II.2.1. Tổng hợp MnOx bằng các phương pháp khác nhau 33
II.2.2. Tổng hợp MnO_2 bằng phương pháp oxi hóa khử thủy nhiệt với điều kiện tổng hợp khác nhau để nghiên cứu quá trình chuyển pha 35
II.2.3. Tổng hợp xúc tác MnO_2 pha tạp Cu 35
II.2.4. Tổng hợp xúc tác CuO-MnO_x trên bentonit 36

II.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU 36
II.3.1. Phương pháp phân tích nhiễu xạ Rơntgen (XRD) 36
II.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) 37
II.3.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (BET) 37
II.3.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) 38
II.3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) 39
II.3.6. Phương pháp khử hiđro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2) 39
II.3.7. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX/EDS) 39
II.3.8. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS) 40
II.3.9. Phân tích nhiệt vi sai (TGA) 41
II.4. NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU 41
II.4.1. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác 41
II.4.2. Oxi hóa *m*-xylen trên vật liệu MnO_2 trong dòng khí không chứa oxi 43
II.4.3. Nghiên cứu hoạt tính của xúc tác của vật liệu đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen trong các chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt 43
II.4.4. Nghiên cứu độ bền của xúc tác theo thời gian 43
II.4.5. Nghiên cứu độ lặp lại của xúc tác 44
II.4.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của hơi nước 44
II.4.7. Nghiên cứu khả năng hấp phụ *m*-xylen trên vật liệu MnO_2 44
CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 45
III.1. LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP OXIT MANGAN MnO_x 45
III.1.1. Cấu trúc của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau 45
III.1.2. Hình thái học của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau 48
III.1.3. Hoạt tính xúc tác của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen 49
III.1.4. Tiểu kết 1 50
III.2. QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA CỦA MnO_2 51
III.2.1. Nghiên cứu quá trình chuyển pha của MnO_2 51
III.2.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol giữa $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$ 51
III.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt 58
III.2.2. Ảnh hưởng của cấu trúc đến thành phần nguyên tố của MnO_2 63
III.2.3. Ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất oxi hóa khử của MnO_2 68
III.2.4. Ảnh hưởng của cấu trúc đến hoạt tính xúc tác của MnO_2 71
III.2.5. Tiểu kết 2 74
III.3. ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH OXI HÓA *m*-XYLEN TRÊN XÚC TÁC MnO_2 75
III.3.1. Kết quả quá trình hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 75

III.3.2. Sản phẩm của phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 76
III.3.3. Vai trò của oxi hoạt động bề mặt trong quá trình oxi hóa *m*-xylen trên MnO_2 78
III.3.4. Tiểu kết 3..... 84
III.4. XÚC TÁC MnO_2 PHA TẠP Cu 84
III.4.1. Kết quả XRD của Cu-MnO_2 84
III.4.2. Kết quả FTIR của Cu-MnO_2..... 86
III.4.3. Kết quả TEM và HRTEM của Cu-MnO_2 87
III.4.4. Kết quả BET của Cu-MnO_2..... 88
III.4.5. Kết quả EDX của Cu-MnO_2 89
III.4.6. Kết quả XPS của Cu-MnO_2 90
III.4.7. Kết quả TPR-H_2 của Cu-MnO_2..... 93
III.4.8. Chuyển hóa *m*-xylen trên vật liệu Cu-MnO_2..... 95
III.4.9. Tiểu kết 4..... 96
III.5. NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN CỦA XÚC TÁC Cu-MnO_2 ĐỐI VỚI PHẢN ỨNG OXI HÓA *m*-XYLEN..... 96
III.5.1. Độ bền nhiệt 96
III.5.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong hai chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt 97
III.5.3. Độ bền xúc tác theo thời gian..... 99
III.5.4. Độ lặp lại của xúc tác..... 100
III.5.5. Ảnh hưởng của hơi nước 102
III.5.6. Tiểu kết 5..... 102
III.6. XÚC TÁC HỖN HỢP Cu-MnO_2 TRÊN CHẤT MANG BENTONIT 103
III.6.1. Kết quả XRD của CuMn-Bent..... 103
III.6.2. Kết quả TEM của CuMn-Bent..... 104
III.6.3. Kết quả TPR-H_2 của CuMn-Bent 105
III.6.4. Kết quả xác định hoạt tính xúc tác của CuMn-Bent với phản ứng oxi hóa *m*-xylen 107
III.6.5. Tiểu kết 6..... 108
KẾT LUẬN..... 109
KIẾN NGHỊ VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO..... 111
A. Những đóng góp mới của đề tài luận án 111
B. Những kiến nghị về những nghiên cứu tiếp theo 111
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ..... 112
TÀI LIỆU THAM KHẢO..... 112

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

BET	: Brunauer – Emmett – Teller
BTX	: benzen, toluen, xylen
DRE	: destruction removal efficiency
EDS	: Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EDX	: Energy Dispersive X
FID	: Flame ionization detector
FWHM	: Full width at half maximum
HR-TEM	: High Resolution -Transmission Electron Microscopy
L-H	: Langmuir-Hinshelwood
MMT	: monmorillonit
MQTB	: mao quản trung bình
MVK	: Mars van Krevelen
OMS	: octahedral molecular sieves
PILC	: pillared interlayered clays
RFR	: Reverse Flow Reactor
TCD	: Thermal Conductivity Detector
TEM	: Transition Electron microscopy
TGA	: Themal Gravimetric Analysis
TPR-H_2	: Temperature programmed reduction of hydrogen
VOC	: Volatile organic compounds

DANH MỤC BẢNG

Bảng III.2.1. Tính chất xốp của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 6-1-MnO_2 57
Bảng III.2.2. Tính chất xốp của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2 62
Bảng III.2.3. Thành phần nguyên tố của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 64
Bảng III.2.4. Kết quả phân tích phổ XPS của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 66
Bảng III.2.5. Lượng hiđro tiêu thụ của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 69
Bảng III.3.1. Phần trăm nguyên tố của MnO_2 trước và sau phản ứng 81
Bảng III.3.2. Kết quả phân tích phổ XPS của MnO_2 trước và sau phản ứng 83
Bảng III.4.1. Tính chất xốp của bề mặt MnO_2 và 1Cu-MnO_2 88
Bảng III.4.2. Phần trăm các nguyên tố theo EDX của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 90
Bảng III.4.3. Kết quả phân tích phổ XPS của MnO_2 trước và sau phản ứng 92
Bảng III.4.4. Hiđro tiêu thụ của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 94
Bảng III.6.1. Lượng hiđro tiêu thụ của MnO_2, 1Cu-MnO_2, 10Mn-Bent, 1Cu10Mn-Bent 107

DANH MỤC HÌNH

Hình I.2.1. Cơ chế Langmuir-Hinshelwood, cơ chế Eley-Rideal, cơ chế Mars-van Krevelen 13
Hình I.3.1. Đơn vị cấu trúc của oxit mangan. 15
Hình I.3.2. Cấu trúc lớp của birnessite 16
Hình I.3.3.Tấm birnessite lục lăng với các lỗ trống 16
Hình I.3.4.Các cấu trúc ống của oxit mangan 17
Hình I.3.5. Quá trình hấp thu chì bằng oxit mangan 20
Hình I.3.6. Các cơ chế khả thi với phản ứng oxi hóa VOC trên oxit mangan 21
Hình II.4.1. Sơ đồ hệ phản ứng vi dòng 41
Hình III.1.1. Giản đồ XRD của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau 45
Hình III.1.2. Phổ FTIR của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau 46
Hình III.1.3. Ảnh TEM của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau 48
Hình III.1.4. Hoạt tính xúc tác của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau đối với phản ứng oxi hóa m-xylen. 49
Hình III.2.1. Giản đồ XRD của các mẫu 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2 51
Hình III.2.2. Phổ FTIR của 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2 52
Hình III.2.3. Ảnh TEM của 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2 54
Hình III.2.4. Ảnh HRTEM của 6-1-MnO_2 (a,b); 3-1-MnO_2 (c,d); 1-1-MnO_2 (e, f, g) 55
Hình III.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 6-1-MnO_2 56

Hình III.2.6. Đường phân bố độ rộng mao quản của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 6-1-MnO_2 56
Hình III.2.7. Giản đồ XRD của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2 58
Hình III.2.8. Phổ FTIR của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2 59
Hình III.2.9. Ảnh TEM của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2 60
Hình III.2.10. Ảnh HRTEM của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2 61
Hình III.2.11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2; 12h-MnO_2 62
Hình III.2.12. Đường phân bố độ rộng mao quản của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2 62
Hình III.2.13. Giản đồ EDX của δ-MnO_2 (a), $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (b) và α-MnO_2 (c) 63
Hình III.2.14. Phổ XPS Mn 2p của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 64
Hình III.2.15. Phổ XPS O 1s của của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 65
Hình III.2.16. Giản đồ TPR-H_2 của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 68
Hình III.2.17. Hoạt tính xúc tác của δ-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi: 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2 72
Hình III.2.18. Hoạt tính xúc tác của α-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi: 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2 72
Hình III.2.19. Hoạt tính xúc tác của δ-MnO_2; $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen 73
Hình III.3.1. Đường cong hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 ở 50^oC và 100^oC 75
Hình III.3.2. Kết quả FTIR của mẫu CO_2 chuẩn (a) và các mẫu khí trước và sau phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 ở 220^oC (b). 76

Hình III.3.3. Phổ FTIR của các mẫu khí *m*-xylen/N_2 sau khi đi qua xúc tác MnO_2 ở nhiệt độ 220^oC 79
Hình III.3.4. Phổ IR của các mẫu khí khi cho *m*-xylen/N_2 đi qua xúc tác MnO_2 ở nhiệt độ 220^oC lần thứ 2 (sau khi xúc tác đã được hoạt hóa lại) 80
Hình III.3.5. Chuyển hóa *m*-xylen ở 220^oC trên MnO_2 trong khí mang N_2 81
Hình III.3.6. Giản đồ EDX của MnO_2 trước (a) và sau (b) phản ứng 81
Hình III.3.7. Phổ XPS Mn 2p của MnO_2 trước và sau phản ứng 82
Hình III.3.8. Phổ XPS O 1s của MnO_2 trước và sau phản ứng 83
Hình III.4.1. Giản đồ XRD của MnO_2, 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, và 2Cu-MnO_2 85
Hình III.4.2. Giản đồ XRD của MnO_2, 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, và 2Cu-MnO_2 86
Hình III.4.3. Ảnh TEM của 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, 2Cu-MnO_2 87
Hình III.4.4. Ảnh HRTEM của 1Cu-MnO_2 87
Hình III.4.5. Giản đồ hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 88
Hình III.4.6. Đồ thị phân bố kích thước mao quản của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 88
Hình III.4.7. Giản đồ EDX của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 89
Hình III.4.8. Phổ XPS Cu 2p của 1Cu-MnO_2 91
Hình III.4.9. Phổ XPS Mn 2p của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 91
Hình III.4.10. Phổ XPS O 1s của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 92
Hình III.4.11. Giản đồ TPR-H_2 của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 93
Hình III.4.12. Hoạt tính xúc tác của các mẫu Cu-MnO_2 trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen 95
Hình III.5.1. Giản đồ TGA và DTA của 1Cu-MnO_2 trong không khí và Ar 96
Hình III.5.2. Hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 đối với quá trình oxi hóa *m*-xylen khi thực hiện phản ứng ở chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt 98
Hình III.5.3. Hoạt tính của xúc tác 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen theo thời gian 99
Hình III.5.4. Độ lặp của xúc tác 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen 100

Hình III.5.5. Giản đồ XRD của1Cu-MnO_2 sau 7 chu kỳ 101
Hình III.5.6. Ảnh TEM của 1Cu-MnO_2 trước khi thực hiện phản ứng và sau 7 chu kỳ 101
Hình III.5.7. Ảnh hưởng của hơi nước đối với quá trình oxi hóa *m*-xylen trên 1Cu-MnO_2 102
Hình III.6.1. Giản đồ XRD của các mẫu CuMn-Bent với hàm lượng Cu khác nhau .. 103
Hình III.6.2. Ảnh TEM của các mẫu CuMn-Bent 105
Hình III.6.3. Giản đồ TPR-H_2 của MnO_2, 1Cu-MnO_2, 10Mn-Bent, 1Cu10Mn-Bent . 106
Hình III.6.4. Hoạt tính xúc tác của CuMn –Bent với hàm lượng Cu khác nhau đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen. 108

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Oxit mangan đang ngày càng thu hút được sự quan tâm đặc biệt trong các ứng dụng xử lý chất thải ô nhiễm do tính thân thiện với môi trường, sự linh hoạt trong cấu trúc và nhiều tính chất đặc biệt như hấp phụ, xúc tác, khả năng trao đổi ion…[28, 32, 44, 97, 98, 107]. Mangan là kim loại đa hóa trị vì vậy sự biến đổi giữa $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ rất linh hoạt. Oxit mangan có thế oxi hóa cao, $E^0(Mn^{4+}/Mn^{2+})$ = 1,23V, nên có thể tham gia vào nhiều phản ứng oxi hóa khác nhau [30, 69, 70, 107, 133]. Hơn nữa, khả năng dễ điều khiển số chiều, kích thước, cấu trúc tinh thể có thể mang lại cho vật liệu những tính chất mới như sự thay đổi trong hoạt tính bề mặt. Chính vì vậy, việc phát triển phương pháp tổng hợp điều khiển cấu trúc và hình thái học của oxit mangan được đặc biệt quan tâm trong xu hướng nghiên cứu hiện nay. Trong những năm gần đây, MnO_2 được tổng hợp với nhiều dạng cấu trúc khác nhau như α-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2, δ-MnO_2 [45, 88, 147] và các nghiên cứu về oxit mangan đều chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ cũng như khả năng xúc tác của oxit mangan phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc và thành phần pha của vật liệu [147]. Các công bố cũng chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác của oxit mangan phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa, hình thái học, diện tích bề mặt, độ phân tán của pha hoạt động, độ tinh thể và thành phần oxi linh động của vật liệu [26, 132, 146, 148]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến cấu trúc, hình thái học và hoạt tính xúc tác của vật liệu vẫn chưa được thực sự chú ý. Hơn nữa, những biến đổi về tính chất, đặc biệt là khả năng oxi hóa khử và hoạt tính xúc tác của MnO_2 trong quá trình chuyển pha cho tới nay vẫn ít được đề cập đến. Ngoài ra, việc pha tạp các kim loại khác như Cu và Co vào MnO_2 thường được cho là có khả năng nâng cao hoạt tính xúc tác của vật liệu [22, 25, 47, 68, 70, 100, 113]. Mặc dù vậy, bản chất ảnh hưởng của việc pha tạp kim loại khác đến hoạt tính xúc tác của MnO_2 chưa được làm sáng tỏ. Chính vì vậy, với mục đích làm rõ ảnh

hưởng của phương pháp tổng hợp, quá trình chuyển pha của MnO_2 cũng như sự pha tạp kim loại chuyển tiếp khác (Cu) lên MnO_2 đến hoạt tính xúc tác của oxit mangan đối với phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) gây ô nhiễm môi trường, chúng tôi đã lựa chọn đề tài luận án: "***Nghiên cứu tổng hợp xúc tác trên cơ sở oxit mangan để xử lý VOC ở nhiệt độ thấp".***

2. MỤC TIÊU CỦA LUẬN ÁN

Mục tiêu của đề tài luận án là nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình chuyển pha và sự pha tạp kim loại chuyển tiếp Cu lên MnO_2 đến thành phần cấu trúc, tính chất cũng như hoạt tính xúc tác của vật liệu nhằm đưa ra những thông số để chế tạo hệ xúc tác trên cơ sở oxit mangan, cho phép xử lý hiệu quả các VOC ở nhiệt độ thấp.

3. NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

Để thực hiện được mục tiêu đã đặt ra, đề tài luận án tập trung thực hiện các nội dung chính sau:

- Nghiên cứu lựa chọn phương pháp tổng hợp oxit mangan MnO_x ứng dụng làm xúc tác oxi hóa các VOC.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2 đến hoạt tính xúc tác oxi hóa của MnO_2.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình pha tạp Cu lên MnO_2 đến tính chất và khả năng xúc tác của vật liệu.
- Nghiên cứu độ bền xúc tác của vật liệu MnO_2 pha tạp Cu và ảnh hưởng của hơi nước đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen.
- Khảo sát khả năng ứng dụng thực tiễn của oxit mangan thông qua hệ vật liệu xúc tác trên cơ sở oxit mangan mang trên khoáng sét bentonit.

NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

I.1. TỔNG QUAN VỀ VOC

I.1.1. Khái niệm về VOC

Có nhiều định nghĩa và danh pháp khác nhau về VOC. Liên minh châu Âu (European Union – EU) đã đưa ra một định nghĩa khá chặt chẽ về VOC dựa trên khả năng bay hơi và hoạt tính của chúng. Theo EU Directive 1999/13/EC, *"VOC là những hợp chất hữu cơ có áp suất hơi lớn hơn hoặc bằng 0,01kPa ở 293,15K"* [50].

Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (United States Environmental Protection Agency – US EPA) định nghĩa VOC dựa trên hoạt tính quang hóa của chúng khi ở trong khí quyển: *"VOC là những hợp chất của cacbon tham gia các phản ứng quang hóa trong khí quyển, ngoại trừ cacbon monoxit, cacbon dioxit, axit cacbonic, cacbua kim loại, cacbonat kim loại, ammoni cacbonat"*[131]. Định nghĩa này rộng hơn và bao hàm cả những hợp chất khí chứa cacbon cũng như những hợp chất tương tự bị hấp phụ trên bề mặt các chất lơ lửng trong khí quyển (semi-volatile organic compounds – semi-VOC).

I.1.2. Nguồn gốc VOC

Các nguồn phát thải các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có thể chia thành nguồn phát thải tự nhiên và nguồn phát thải không tự nhiên. VOC từ những nguồn phát thải tự nhiên thường rất khó kiểm soát. Đó là những VOC sinh ra từ cây cối, động vật hoang dã, các đám cháy rừng tự nhiên, và các quá trình yếm khí (núi lửa…). VOC có nguồn gốc không tự nhiên thường là sản phẩm của các hoạt động như giao thông, sử dụng dung môi hữu cơ, hay các quá trình công nghiệp như công nghiệp lọc dầu, công nghiệp sản xuất hóa chất, chế biến thực phẩm, dự trữ và phân phối xăng dầu… [131]. Ở Việt Nam, VOC được sinh ra từ các hoạt động của các nhà máy sử dụng dung môi như nhà máy sơn, các hoạt động sản xuất công nghiệp,… Ngoài ra rất nhiều các sản phẩm gia dụng cũng sinh ra các hợp chất hữu cơ dễ bay

hơi như: sơn, dung môi, các chất bảo quản, các chất tẩy rửa, máy làm mát, các chất diệt côn trùng, các dụng cụ văn phòng,… [74, 75, 95].

I.1.3. Tác hại của VOC

Việc phát thải các VOC vào khí quyển có ảnh hưởng lớn đến môi trường và có liên quan mật thiết đến nhiều vấn đề nghiêm trọng về môi trường như:

Suy giảm ozon tầng bình lưu

Nhiều hợp chất hữu cơ đủ bền và có thể tồn tại lâu dài trong khí quyển, không bị biến đổi trong các quá trình ở tầng đối lưu và chuyển lên tầng bình lưu. Nếu trong thành phần của chúng có chứa clo hoặc brom, sự quang phân và sự phân hủy gốc hiđroxyl •OH có thể sinh ra các chất hoạt động có khả năng phân hủy ozon, dẫn đến sự suy giảm lớp ozon ở tầng bình lưu thậm chí tạo ra lỗ hổng ozon.

Hình thành sương mù quang hóa

Chu trình của NO_x trong tầng đối lưu bắt đầu bởi sự phân hủy NO_2 thành NO và oxi nguyên tử. Oxi nguyên tử tiếp tục phản ứng với O_2 tạo thành O_3. Nếu trong khí quyển có các VOC, chúng sẽ oxi hóa NO thành NO_2, do đó lượng O_3 tiêu thụ trong phản ứng với NO giảm và O_3 sẽ được tích lũy trong khí quyển. Mặc dù không tham gia trực tiếp vào phản ứng tạo O_3 nhưng sự có mặt của các VOC trong khí quyển đã làm tăng lượng O_3 ở tầng đối lưu. Sự hình thành sương mù quang hóa có ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người, cây cối và sự cân bằng hệ sinh thái.

Thúc đẩy hiệu ứng nhà kính

Hầu hết các VOC phát thải ra môi trường ở tầng đối lưu thấp trong khí quyển. Nhiều VOC bị oxi hóa ngay ở lớp khí quyển này. Tuy nhiên một số chất không biến đổi và chuyển lên lớp cao hơn trong tầng đối lưu qua các hiện tượng khí tượng như đối lưu,... và sẽ tích lại ở tầng đối lưu. Chúng có thể hấp thụ bức xạ mặt trời hoặc bức xạ hồng ngoại từ mặt đất làm tăng hiệu ứng nhà kính.

Ảnh hưởng đến sức khỏe con người

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có thể gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người một cách trực tiếp hoặc gián tiếp. Một số chất hữu cơ tác động đến giác quan của con người thông qua mùi của chúng. Một số hợp chất có thể gây nghiện hay là các chất độc, gây ảnh hưởng đến gan, thận, não, hệ thần kinh, hệ kháng thể,... Nhiều VOC là chất gây biến đổi gen và gây ung thư, trong đó phổ biến như: benzen và buta-1,3-đien gây ung thư máu, fomanđehit gây ung thư mũi, các hợp chất thơm đa nhân gây ung thư phổi, và các chất gây ung thư khác như polyclorinat biphenyl (PCBs), policlorinat terphenyl (PCTs), đioxin, furan,...

Như vậy, VOC là nguyên nhân dẫn đến nhiều hiện tượng ô nhiễm môi trường nghiêm trọng cũng như ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người. Vì vậy, việc kiểm soát và xử lý các VOC luôn là nhiệm vụ ưu tiên hàng đầu trong các quá trình sản xuất và thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu [74].

I.2. TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH OXI HÓA XÚC TÁC VOC

Trong các phương pháp xử lý VOC, oxi hóa xúc tác đến nay vẫn được coi là phương pháp có nhiều triển vọng nhất do phương pháp này cho phép xử lý các VOC với hiệu suất cao, tiết kiệm nhiên liệu (vì thực hiện phản ứng ở nhiệt độ tương đối thấp) và có khả năng tái sử dụng cao [73].

Với phản ứng oxi hóa hoàn toàn các VOC trong không khí, CO_2 và H_2O là những sản phẩm cuối cùng. Như vậy, xúc tác thích hợp cho quá trình này cần có hoạt tính cao mà không cần độ chọn lọc cao (oxi hóa hoàn toàn).

I.2.1. Xúc tác cho quá trình oxi hóa VOC

I.2.1.1. Thành phần xúc tác

- *Tâm xúc tác*

Có hai loại tâm xúc tác thường được sử dụng cho phản ứng oxi hóa các VOC là xúc tác kim loại quý và xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp.

- *Pha hoạt động kim loại quý*

Hầu hết các công bố về xúc tác kim loại quý đều nghiên cứu với Pt và Pd. Các kết quả nghiên cứu cho thấy xúc tác kim loại quý trên chất mang thể hiện hoạt tính cao với phản ứng oxi hóa các VOC, có thể chuyển hóa hoàn toàn các VOC thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ thấp, dưới 200^oC [121, 144].

Trong thập niên vừa qua Au nano phân tán trên các oxit kim loại như Fe_2O_3, Co_3O_4, và Mn_2O_3 được nhận định là xúc tác có hoạt tính cao cho quá trình chuyển hóa các VOC [38, 73], và hoạt tính của chúng tăng đáng kể khi hình thành cấu trúc khuyết tật. Biểu hiện xúc tác của Au phụ thuộc vào nhiều yếu tố như chất mang, hàm lượng xúc tác, phương pháp tổng hợp, hình dạng và kích thước hạt [135]. Carabineiro và cộng sự [24] đã chỉ ra rằng kích thước tinh thể là yếu tố quyết định lên hoạt tính xúc tác của Au/La_2O_3 (MgO, NiO, Fe_2O_3) đối với phản ứng oxi hóa toluen, trong khi đó trạng thái oxi hóa của Au lại không ảnh hưởng đến hoạt tính của các hệ xúc tác này. Các xúc tác Au/CeO_2 và Au/MnO_x thể hiện hoạt tính tốt đối với phản ứng oxi hóa nhiều VOC như toluen, etyl axetat, cho phép chuyển hóa các hợp chất này thành CO_2 ở nhiệt độ $250^oC \div 300^oC$ [16,156]. Xúc tác Au/CeO_2 và Au/Co_3O_4 cũng thể hiện hoạt tính tốt đối với phản ứng oxi hóa benzen, toluen, propanol, propen, fomandehit… [101, 107, 140, 142].

- *Pha hoạt động oxit kim loại*

Các oxit kim loại thường được sử dụng làm chất xúc tác là oxit của các kim loại nhóm IIIB, IIB. Những oxit này có độ hoạt động electron cao và có các trạng thái oxi hóa dương. Xúc tác oxit kim loại thường kém hoạt động hơn oxit kim loại quý nhưng ít bị ngộ độc hơn và khả năng chống chịu với chất ngộ độc xúc tác tốt hơn. Những xúc tác oxit kim loại điển hình, được sử dụng thường xuyên là các oxit của V, Cr, Mn, Fe, Co [58, 63, 83, 116].

Xúc tác chứa oxit crom (12-25% lượng Cr_2O_3) được sử dụng rộng rãi và và hiệu quả với phản ứng phân hủy các dẫn xuất halogen và là xúc tác có hoạt tính

cao nhất đối với việc phân hủy nhóm hợp chất này. Một số hệ xúc tác trên cơ sở oxit crom còn cho hoạt tính cao hơn cả xúc tác kim loại quý. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, do sự hình thành hợp chất crom oxiclorua ($Cr_2O_2Cl_2$) dễ bay hơi và độc nên chỉ giới hạn năng ứng dụng của loại xúc tác này trong vùng nhiệt độ thấp [96, 131].

CuO là thành phần phổ biến trong các xúc tác oxi hóa có hoạt tính cao trong ứng dụng để xử lý VOC. CuO/TiO_2 có hoạt tính cao hơn các oxit của Fe, Co và Mn trong quá trình oxi hóa toluen. Do có hoạt tính cao lại bền với lưu huỳnh và chịu nhiệt tốt nên xúc tác trên cơ sở CuO được coi là xúc tác thay thế kim loại quý trong xử lý các VOC. Các nghiên cứu chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác của CuO đối với phản ứng oxi hóa các VOC phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp [76], trạng thái oxi hóa của Cu và oxi mạng lưới.

Oxit SnO_2 tinh khiết và biến tính đều thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxi hóa. Hỗn hợp oxit Sn-Cr có khả năng làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa CH_4, hiđrocacbon và phản ứng phân hủy CH_3Cl. Xúc tác này còn bền với SO_2 và hơi nước. Nhiều công trình đã chỉ ra rằng việc kết hợp các kim loại đất hiếm như La, Pr, Nd, Sm, Gd với SnO_2 làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác của SnO_2 cho phản ứng oxi hóa propan [131].

Oxit CoO_x là xúc tác hiệu quả cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn nhiều VOC do có oxi linh động trong cấu trúc. Ngoài ra, CoO_x có thể hấp thu lưu huỳnh và bền với SO_2. Tuy nhiên, hoạt tính của CoO_x phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp, trạng thái oxi hóa và diện tích bề mặt của vật liệu và chất mang [33, 34, 39, 63, 94].

Oxit ceri cũng được nghiên cứu với nhiều ứng dụng và vai trò khác nhau do trong cấu trúc có nhiều oxi trống, khả năng tương tác với các kim loại khác tốt, khả năng lưu trữ oxi lớn và dễ dàng chuyển đổi giữa Ce^{3+} và Ce^{4+}. Khả năng lưu trữ oxi tốt và cấu trúc chứa nhiều oxi trống cho phép xảy ra sự trao đổi oxi với môi trường có thể giải thích khả năng trợ xúc tác của ceri [67, 80].

Perovskit là hỗn hợp các oxit kim loại có công thức tổng quát là $ABO_{3\pm\delta}$, trong đó A thường là ion lanthanit hoặc ion kim loại kiềm thổ và B là ion các kim loại chuyển tiếp. Cho đến nay, perovskit được ứng dụng nhiều cho các phản ứng oxi hóa hiđrocacbon và các VOC khác. Hoạt tính xúc tác của perovskit có thể so sánh được với xúc tác Pt/Al_2O_3. Perovskit có thể oxi hóa hoàn toàn các dẫn xuất halogen, hơn thế nữa còn giảm đáng kể sự hình thành các sản phẩm phụ [10, 15, 79, 129].

Oxit mangan có hoạt tính xúc tác tốt đối với quá trình oxi hóa cả CO và hiđrocacbon và chúng còn là vật liệu thân thiện với môi trường. Các Mn oxit như β-MnO_2, γ-MnO_2, α-MnO_2, Mn_5O_8, α-Mn_2O_3, γ-Mn_2O_3 và α-Mn_3O_4 là những xúc tác oxi hóa khử bề mặt tối ưu nhất; còn vượt lên trên các xúc tác kim loại quý trong quá trình oxi hóa các VOC [26]. Việc thêm ion natri và cesi vào cấu trúc của Mn_2O_3 cũng làm tăng khả năng đốt cháy các hợp chất axeton và metyl etyl xeton; ngược lại, ion sunfat lại làm giảm hoạt tính của Mn_2O_3 và axit xitric thì không làm ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của Mn_2O_3 [60]. Một số tác giả cho rằng, để có hoạt tính xúc tác oxi hóa tốt thì xúc tác trên cơ sở Mn phải là hợp chất của Mn hóa trị IV [161]. Tuy nhiên hợp chất của Mn(IV) lại thường không bền ở nhiệt độ cao và bị phân hủy thành oxi và những hợp chất của Mn có số oxi hóa thấp hơn. Vì vậy nhiều nghiên cứu đã nỗ lực làm tăng độ bền của cation này và một số kết quả thu được như sau: Mn(IV) được làm bền trên oxit titan là xúc tác có hoạt tính không cao; Mn chứa perovskit stronti titanat-zirconat là xúc tác hiệu quả để oxi hóa CH_4. Oxit ziconi, được biết đến là một chất nền tốt cho các kim loại và các oxit kim loại, có khả năng làm bền cation Mn(IV). Một số hỗn hợp oxit Mn-Zr oxi hóa hoàn toàn phenanthren (thành phần chính của muội than – chất ô nhiễm chứa trong khí thải động cơ diesel) ở nhiệt độ khá thấp (250-400°C) [54]. Hỗn hợp oxit này rất hoạt động và chọn lọc theo hướng tạo CO_2 trong phản ứng oxi hóa isopropanol. Vật liệu này có hoạt tính xúc tác tương tự nhưng có độ bền nhiệt cao hơn oxit mangan nguyên chất và có hoạt tính tốt hơn xúc tác Mn-Ti. Oxit composit Mn-Fe có hoạt tính cao hơn các oxit khác trong phản ứng oxi hóa hợp chất

hữu cơ chứa oxi. Đồng manganat và hopcalit (hỗn hợp oxit Cu(II) và Mn(IV)) có những tính chất tuyệt vời cho việc sử dụng làm xúc tác cho quá trình sau xử lý các VOC trong không khí [31, 170]. Những kết quả trên cho thấy tiềm năng ứng dụng oxit mangan làm xúc tác trong quá trình oxi hóa các VOC.

❖ *Chất mang*

Vật liệu chất mang với diện tích bề mặt lớn có vai trò làm tăng số tâm hoạt động có thể tiếp xúc với chất tham gia phản ứng. Chất mang thường là vật liệu vi mao quản có khả năng chịu nhiệt tốt với diện tích bề mặt riêng lớn (150 đến 300m^2/g) [14], có khả năng kết dính pha hoạt động và hút các chất tham gia phản ứng thông qua quá trình hấp phụ [29,157].

Một số vật liệu thường được dùng làm chất mang cho xúc tác oxi hóa như:

γ-Al_2O_3 là một trong các chất mang được sử dụng phổ biến nhất cho các pha hoạt động của quá trình phân hủy các VOC. γ-A_2O_3 có diện tích bề mặt khoảng từ 100-200 m^2/g. Ở nhiệt độ cao, do hiện tượng nung kết, γ-Al_2O_3 có thể chuyển sang pha bền nhiệt động nhất là α-Al_2O_3 với diện tích bề mặt riêng khoảng 1-5m^2/g [55, 56, 96].

ZrO_2 tham gia các quá trình xúc tác dị thể với vai trò là tâm xúc tác đồng thời là chất mang/ chất trợ xúc tác do oxit này có độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao, có tính chất axit-bazơ và dung lượng lưu giữ oxi lớn. Việc đưa kim loại quý, oxit kim loại và perovskit lên ZrO_2 đã tạo ra các hệ xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa. ZrO_2 được đưa lên tinh thể CeO_2 làm tăng độ linh động của bề mặt và các phần tử oxi mạng lưới [131].

Zeolit. Do có cấu trúc tinh thể đều đặn và những tính chất có thể kiểm soát được, đặc biệt là có tính axit, nên zeolit là chất mang có nhiều ưu điểm hơn so với các chất mang khác. Chuyển hóa hoàn toàn các VOC khi sử dụng zeolit thường xảy ra ở khoảng nhiệt độ từ 140°C đến 360°C phụ thuộc bản chất của chất hữu cơ. Tuy nhiên, trong quá trình oxi hóa các VOC, sự tạo cốc trong các mao quản và trên bề mặt ngoài của zeolit dẫn đến hiện tượng mất hoạt tính xúc tác.

Than hoạt tính. Pt trên than hoạt tính có một số ưu điểm vượt trội so với xúc tác truyền thống Pt/γ-Al_2O_3 đối với phản ứng oxi hóa các VOC như nhiệt độ phản ứng thấp hơn, bề mặt ưa hữu cơ, khả năng chịu clo tốt hơn, tương tác kim loại-chất mang không đáng kể. Tuy nhiên nếu dùng than hoạt tính thì nhiệt độ thực hiện phản ứng không quá 250°C.

Bentonit là một loại khoáng sét tự nhiên, có thành phần chủ yếu là monmorillonit (MMT) với công thức hoá học tổng quát là: $Al_2O_3.4SiO_2.nH_2O$ với tỉ lệ Al_2O_3: SiO_2 = 1÷ 2 và nhận các giái trị từ 4 ÷ 8.

Tinh thể monmorillonit gồm hai mạng tứ diện SiO_4 hai chiều kẹp ở giữa là một mạng bát diện MeO_6 hai chiều tạo thành một lớp cấu trúc có bề dày khoảng 9,4Å. Giữa các lớp cấu trúc là các cation trao đổi và nước hấp phụ. Nếu kể cả lớp cation trao đổi và lớp nước hấp phụ thì bề dày của lớp là khoảng 15 ÷ 21Å. Khoảng cách giữa hai lớp có thể tăng lên đến 40Å khi các cation trao đổi được thay thế bởi các ion vô cơ phân cực, các phức cơ kim, các polime vô cơ, các phân tử hữu cơ,…

Do sự thay thế đồng hình giữa các ion Al^{3+} cho Si^{4+} trong mạng tứ diện, và Mg^{2+} cho Al^{3+} trong mạng bát diện mà mạng cấu trúc của MMT mang điện tích âm. Điện tích này được bù trừ bởi các cation như Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}… bị hiđrat hóa bởi H_2O nằm trong khoảng không gian giữa hai lớp cấu trúc.

Do có cấu trúc lớp nên MMT có khả năng hấp phụ nước và một số phân tử có cực (như rượu, xeton, amin,…) làm tăng khoảng cách giữa các lớp cấu trúc dẫn đến sự tăng mạnh về thể tích. Độ rộng giữa các lớp này có thể "co giãn" trong quá trình hấp phụ - khử hấp phụ nên MMT thể hiện tính chất trương nở.

Các cation bù trừ điện tích âm trong mạng tinh thể MMT dễ dàng trao đổi với các cation khác. Khả năng trao đổi này phụ thuộc vào hóa trị và bán kính của các cation trao đổi. Các cation có hóa trị nhỏ dễ bị trao đổi hơn các cation có hoá trị lớn. Đối với các cation có cùng hóa trị, bán kính cation càng nhỏ thì khả năng trao đổi càng lớn.

Một trong những tính chất nổi bật của bentonit là tính chất hấp phụ. Tính chất này được quyết định bởi bề mặt và cấu trúc xốp của bentonit. Quá trình hấp phụ xảy ra trên cả bề mặt ngoài và trong của bentonit. Do có khả năng hấp phụ nên bentonit thường được dùng làm chất mang cho các hệ xúc tác.

Sét chống. Một số nghiên cứu có sử dụng sét chống (pillared interlayered clays - PILC) cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn các VOC. Vật liệu này có diện tích bề mặt riêng lớn với kích thước cũng như tính axit có thể so sánh với zeolit. Đôi khi còn có sự hình thành mao quản trung bình trong PILC. Tính axit Bronsted và diện tích bề mặt riêng của PILC góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại như Al, Cr và các kim loại quý như Pt.

➢ *Chất nền*

Chất nền cơ học tạo cấu trúc vật lý và tính toàn vẹn về cơ học của vật liệu. Có một số dạng chất mang cơ học như monolith viên hoặc monolith tổ ong được làm từ kim loại (thép không rỉ) hoặc gốm sứ. Thông thường, gốm tổ ong được sử dụng với thiết kế sao cho có thể thu được hiệu suất phân hủy cao nhất. [36].

1.2.1.2. Tuổi thọ xúc tác

Về lý thuyết, xúc tác «không có tuổi» nhưng trên thực tế thì tuổi thọ của xúc tác sẽ giảm dần [36]. Ba nguyên nhân chính thường dẫn đến sự mất hoạt tính là: ngộ độc xúc tác, tắc nghẽn (nhiễm bẩn) và mất hoạt tính do nhiệt.

Chất ngộ độc xúc tác thường vô hiệu hóa các tâm hoạt động hoặc làm thay đổi hoạt tính của xúc tác [6, 96]. Xúc tác kim loại quý dễ bị ngộ độc bởi các hợp chất chứa lưu huỳnh và clo hơn xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp, và Pd nhạy cảm với hợp chất chứa lưu huỳnh và chì hơn Pt [115]. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác cũng bị ngộ độc bởi hơi nước do sự hấp phụ cạnh tranh giữa hơi nước và chất tham gia phản ứng trên chất mang [149].

Khi các tâm hoạt động hoặc các mao quản của chất xúc tác bị che lấp bởi những vật liệu đọng ở trong đó thì xảy ra sự tắc nghẽn của xúc tác. Các chất làm tắc

nghẽn (bẩn) phổ biến nhất là cốc. Cốc được hình thành bởi các phản ứng phụ không mong muốn của các hợp chất hữu cơ và bản chất hóa học của chúng rất đa dạng, từ cacbon graphit đến các polime ngưng tụ. Các sản phẩm trung gian của phản ứng cũng thường là nguyên nhân dẫn đến hiện tượng nhiễm bẩn xúc tác [11, 57, 150].

Tsou và cộng sự [154] đã chứng minh rằng, các VOC cũng như các sản phẩm chứa cacbon hấp phụ trên bề mặt xúc tác tạo thành "cốc hoạt động". Sự tích lũy và oxi hóa các "cốc hoạt động" trên bề mặt xúc tác dẫn đến hiện tượng dao động hoạt tính xúc tác. Santos và cộng sự [134], khi nghiên cứu độ bền xúc tác của MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa toluen đã chỉ ra sự mất hoạt tính của xúc tác theo thời gian. Tác giả cũng đã chứng minh có sự dao động về độ chuyển hóa CO_2 do sự tích lũy và oxi hóa cốc hoạt động với tần số dao động tăng dần và biên độ dao động giảm dần theo nhiệt độ. Khả năng tích lũy các cốc hoạt động này phụ thuộc vào khả năng hấp phụ các VOC của vật liệu ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thực hiện phản ứng. Santos và cộng sự [134] cũng chỉ ra rằng, do toluen hấp phụ tốt trên MnO_2 ở nhiệt độ cao nên quan sát được hiện tượng dao động đối với phản oxi hóa toluen trên MnO_2. Trong khi đó MnO_2 không có khả năng giữ etyl axetat ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phản ứng nên hiện tượng dao động không quan sát thấy đối với hệ phản ứng này.

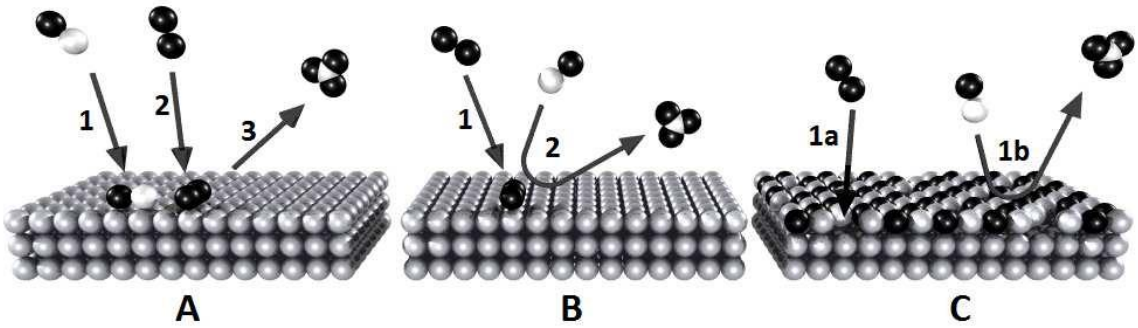
Các chất xúc tác có thể hoạt động ở nhiệt độ cao nhất định và thường bị mất hoạt tính bởi nhiệt theo thời gian. Quá trình này là bất thuận nghịch. Ở nhiệt độ cao, tinh thể sẽ phát triển hoặc của một số thành phần của xúc tác bị kết tinh lại, dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt của xúc tác. Ngoài ra, sự nung kết cũng kéo theo sự mất hoạt tính bởi nhiệt [117, 119].

Như vậy, bên cạnh hoạt tính cao, khả năng hoạt động ở nhiệt độ thấp, một hệ xúc tác tốt cần phải đảm bảo bền với sự biến đổi về điều kiện nhiệt độ, sự ngộ độc xúc tác và có giá thành thấp.

I.2.2. Cơ chế của phản ứng xúc tác

Không có lý thuyết chung cho cơ chế của phản ứng xúc tác dị thể các VOC ở nồng độ thấp. Cơ chế phản ứng phụ thuộc vào tính chất của xúc tác cũng như bản chất của các VOC.

Dựa trên những nghiên cứu về phản ứng oxi hóa dị thể, có thể đưa ra một số thuyết về cơ chế phản ứng này như:



Hình I.2.1. (A) Cơ chế Langmuir-Hinshelwood, (B) cơ chế Eley-Rideal, (C) cơ chế Mars-van Krevelen [144]

Cơ chế Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Langmuir-Hinshelwood là cơ chế được áp dụng nhiều nhất để giải thích các quá trình xúc tác dị thể (hình I.2.1A). Trong cơ chế này khả năng hấp phụ của các VOC và phân tử O_2 lên xúc tác là rất quan trọng [51]. Chúng có thể hấp phụ trên cùng một loại tâm (mô hình L-H đơn tâm) hoặc hai loại tâm khác nhau (mô hình L-H lưỡng tâm). Biểu thức tốc độ phản ứng theo mô hình L-H đơn tâm và theo mô hình L-H lưỡng tâm là: $r_{L-H} = k\frac{K_{VOC}\,p_{VOC}\,K_{O_2}\,p_{O_2}}{\left(1+K_{VOC}\,p_{VOC}+K_{O_2}\,p_{O_2}\right)^2}$ và $r_{L-H} = k\frac{K_{VOC}\,p_{VOC}\,K_{O_2}\,p_{O_2}}{\left(1+K_{VOC}\,p_{VOC}\right)\left(1+K_{O_2}\,p_{O_2}\right)}$; trong đó, K_{VOC} và K_{O2} là hằng số cân bằng của sự hấp phụ VOC và O_2 trên xúc tác [153].

Những phản ứng tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood có thể kể đến là oxi hóa toluen trên perovskit, oxi hóa tricloethen trên crom oxit [114], oxi hóa

axeton trên $Cu_{0,13}Ce_{0,87}O$ [77], oxi hóa toluen trên Pd/than hoạt tính ở khoảng 250-400^oC [27]. Phản ứng oxi hóa fomanđehit trên Cu-MnO_2 cũng tuân theo mô hình L-H ; đặc biệt ở nhiệt độ cao, xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh của hai chất tham gia phản ứng [127].

Cơ chế Eley-Rideal

Cơ chế phản ứng Eley-Rideal được biểu diễn ở hình I.2.1B. Theo cơ chế này, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là phản ứng giữa O_2 hấp phụ và phân tử trong pha khí [18].Tốc độ phản ứng được xác định bởi phương trình $r_{E-R} = k\theta_{O_2}p_{VOC}$. Áp dụng phương trình đẳng nhiệt Langmuir sẽ thu được: $r_{E-R} = k\dfrac{K_{O_2}p_{O_2}}{1+K_{O_2}p_{O_2}}p_{VOC}$ [66].

Cơ chế Mars-van Krevelen

Cơ chế Mars-Van Krevelen được mô tả ở hình I.2.1C. Theo cơ chế này, oxi mạng lưới với vai trò là chất hoạt động sẽ tham gia vào phản ứng. VOC hấp phụ lên bề mặt xúc tác và phản ứng với oxi mạng lưới, tạo liên kết hóa học với oxi mạng lưới, khử bề mặt xúc tác (thường là oxit kim loại) và tạo ra sản phẩm. Khi sản phẩm phản ứng giải hấp khỏi bề mặt xúc tác sẽ để lại một oxi trống. Oxi trống này tiếp tục được bù lại bởi oxi trong pha khí và bề mặt xúc tác được hoạt hóa lại [18, 61, 143].

Tốc độ phản ứng theo cơ chế này được biểu thị bằng phương trình [144]:

$$r_{MvK} = \frac{k_{O_2}k_{VOC}p_{VOC}p_{O_2}}{\gamma k_{VOC}p_{VOC} + k_{O_2}p_{O_2}}$$

Trong đó k_{VOC}: hằng số tốc độ của phản ứng oxi hóa VOC; k_{O2}: hằng số tốc độ của phản ứng oxi hóa lại xúc tác; γ: hệ số tỉ lượng của O_2 trong quá trình oxi hóa.

I.3. TỔNG QUAN VỀ OXIT MANGAN

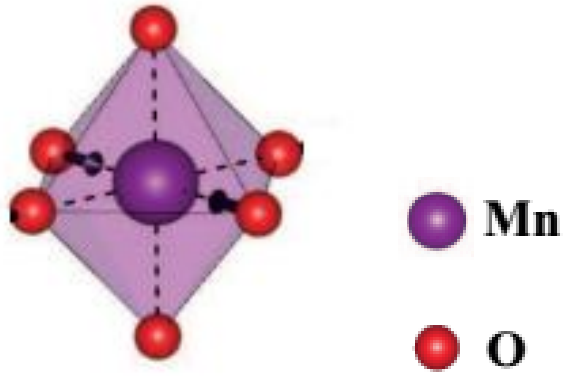
Mangan là một trong 10 nguyên tố phổ biến nhất trong vỏ trái đất và tồn tại trong tự nhiên chủ yếu dưới dạng các oxit của mangan, có thể dễ dàng tìm thấy trong trầm tích, đất đá và các loại quặng. Do mangan có nhiều hóa trị nên oxit mangan rất

đa dạng. Một số oxit mangan bền trong tự nhiên dưới dạng khoáng chất như: MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2. MnO được tìm thấy dưới dạng manganosite, hay còn gọi là đá muối. Manganosite có cấu trúc gồm hai mạng lập phương tâm mặt lồng vào nhau với Mn^{2+} và O^{2-} nằm ở các nút mạng. Mn_3O_4 tồn tại ở nhiệt độ thường dưới dạng hausmannite, có cấu trúc spinen với công thức là $Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4^{2-}$. Oxit này có hai dạng cấu trúc là α-Mn_3O_4 và β-Mn_3O_4. Mn_2O_3 cũng tồn tại ở hai dạng là α-kurnakite và β-kurnakite/bixbyite. Oxit mangan bền nhất trong tự nhiên là MnO_2, tồn tại ở dạng pyrolusite (β-MnO_2), có cấu trúc tứ diện của rutile (TiO_2).

Tuy nhiên oxit mangan trong tự nhiên thường có độ tinh thể không cao và thường là hỗn hợp của nhiều loại khác nhau. Chính vì vậy việc tổng hợp oxit mangan với cấu trúc tinh thể và hình thái học xác định để ứng dụng cho các mục đích cụ thể được quan tâm nghiên cứu nhiều trong những năm gần đây.

I.3.1. Đặc điểm cấu trúc của oxit mangan

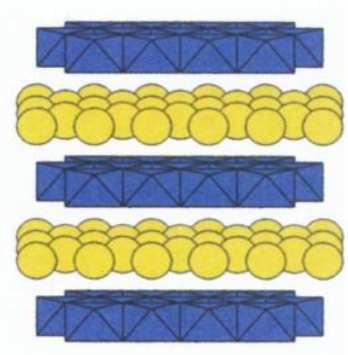
Oxit mangan có thể tìm thấy dưới dạng Mn^{2+}, Mn^{3+} hay Mn^{4+} trong môi trường tự nhiên với hơn 30 dạng cấu trúc tinh thể khác nhau. Đơn vị cấu trúc cơ sở của oxit mangan là bát diện MnO_6. Trong đơn vị cấu trúc này, nguyên tử Mn nằm ở tâm bát diện còn các nguyên tử oxi nằm ở 6 góc của bát diện. Các đơn vị cấu trúc MnO_6 liên kết với nhau bằng cách chung cạnh hoặc chung góc tạo nên các cấu trúc một chiều, hai chiều và cấu trúc không gian 3 chiều, chủ yếu tạo thành các ống và các lớp.



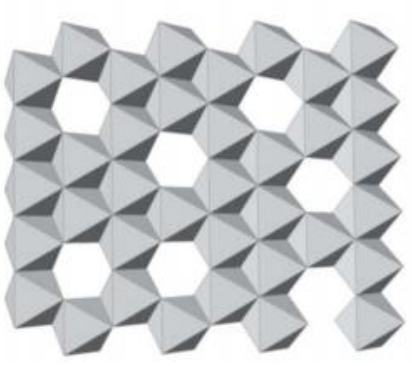
Hình I.3.1. Đơn vị cấu trúc của oxit mangan.

Cấu trúc lớp

Oxit mangan dạng lớp tạo bởi các tấm chồng lên nhau và các tấm tạo bởi các bát diện MnO_6 chung cạnh với nhau.



Hình I.3.2. Cấu trúc lớp của birnessite

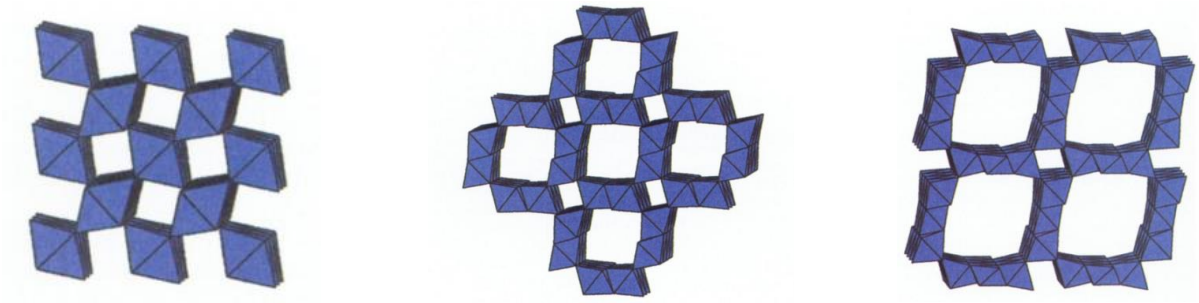


Hình I.3.3.Tấm birnessite lục lăng với các lỗ trống

Một trong các oxit mangan có cấu trúc hai chiều phổ biến là nhóm birnessite $[Na,Ca,Mn(II)]Mn_7O_{14}.2,8H_2O$ (δ-MnO_2). Các tấm birnessite tạo thành khi các đơn vị cấu trúc MnO_6 chung cạnh với nhau (hình I.3.2). Giữa các tấm là các cation trao đổi (thường là các cation kim loại kiềm và kiềm thổ) và các phân tử nước [130]. Mặc dù trong cấu trúc birnessite hoàn hảo không chứa Mn^{3+} ở các lớp MnO_2, nhưng thực tế birnessite chứa một lượng Mn^{3+} đáng kể trong các lớp bát diện. Khoảng cách giữa các lớp Na-birnessite là 7Å và tồn tại một số lỗ trống trong mạng Na-birnessite do sự thay thế của Mn^{4+} bởi Mn^{3+}. Các lỗ trống phân bố một cách trật tự với vùng giữa các lớp và các phân tử nước nằm ở trên hoặc dưới các lỗ trống đó. Mn^{3+} được coi là chất trung gian của quá trình khử Mn^{4+} hoặc quá trình oxi hóa Mn^{2+}. Vì vậy hàm lượng Mn^{3+} và lượng các lỗ trống trong các lớp oxit mangan có thể ảnh hưởng lớn tính chất hấp phụ, hoạt tính quang hóa, khả năng oxi hóa và cả khả năng chuyển hóa thành các cấu trúc khác của oxit mangan. Dạng ngậm nước của birnessite là buserite với khoảng cách giữa các lớp là 10Å. Cấu trúc buserite thường được làm bền bởi các cation như Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} và Co^{2+}.

Một số cấu trúc lớp khác như *lithiophorite* ($LiAl_2[Mn(IV)_2Mn(III)]O_6(OH)_6$) có các lớp bát diện MnO_6 xen kẽ với các lớp bát diện $Al(OH)_6$ trong đó 1/3 tâm bát diện là trống; *chalcophanite* ($ZnMn_3O_7.3H_2O$) có các lớp MnO_6 xen kẽ với các lớp cation Zn^{2+} và các phân tử nước trong đó một trong 7 tâm bát diện trên lớp Mn trống và các cation Zn^{2+} ở trên hoặc dưới các lỗ trống này; *vernadite* ($MnO_2.nH_2O$) có cấu trúc tương tự như δ-MnO_2 tổng hợp, chứa các cation K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, và Ba^{2+} và 15-25% khối lượng nước; *feitknechtite* (β-MnOOH) có cấu trúc tương tự birnessite nhưng thay thế toàn bộ các Mn^{3+} và một nửa số nguyên tử oxi bằng các anion hydroxyl OH^-…

Cấu trúc ống



(a) Pyrolusite *(b) Hollandite* *(c) Todorokite*

(d) Ramsdellite *(e) Romanechite*

Hình I.3.4. Các cấu trúc ống của oxit mangan

Oxit mangan tồn tại nhiều hóa trị với công thức tổng quát là A_xMnO_2 (trong đó A là kim loại kiềm hoặc kiềm thổ) thường kết tinh dưới dạng cấu trúc ống vi mao quản. Đơn vị cấu trúc bát diện MnO_6 chung góc hoặc chung cạnh tạo thành các dãy; các dãy tiếp tục đan xen với nhau tạo thành ống 1 chiều (1D). Các cation

nằm trong mao quản để giữ khung mạng và cân bằng điện tích. Oxit mangan ống phổ biến là pyrolusite (1x1), ramsdellite (2x1), và hollandite (2x2).

Pyrolusite (β-MnO_2) là dạng tồn tại bền nhất của MnO_2, gồm các dãy MnO_6 chung góc tạo thành ống tiết diện vuông, trong đó mỗi cạnh hình vuông là một bát diện MnO_6 (hình I.3.4a). Cấu trúc này tương tự cấu trúc rutile (TiO_2). Các ống pyrolusite (1x1) có kích thước rất nhỏ, khoảng 1,89Å, không cho phép các tiểu phân đi sâu vào ống. Do vậy, không tồn tại cation kim loại trong ống pyrolusite.

Ramsdellite (γ-MnO_2). Trong cấu trúc của ramsdellite, các bát diện MnO_6 liên kết theo dãy kép gồm hai dãy đơn chung cạnh. Các dãy kép lại tiếp tục chung góc tạo thành ống tiết diện hình chữ nhật có kích thước bằng (2x1) cạnh của bát diện (hình I.3.4d). Trong các ống tồn tại các phân tử nước và các cation Na^+, Ca^{2+}.

Họ hollandite (α-MnO_2) gồm cryptomelane, manjirorite… Họ hollandite có công thức là $R_x(Mn^{4+},Mn^{3+})_8O_{16}$ với R = Ba, Pb,K, Na và x = 0,8 ÷ 1,5, gồm các dãy kép MnO_6 liên kết với nhau tạo thành các ống tiết diện vuông có cạnh bằng 2 lần cạnh bát diện MnO_6. Các ống này có kích thước khoảng 4,6Å (hình I.3.4b). Trong các ống có chứa các cation hóa trị I hoặc II và các phân tử nước. Điện tích của các cation trong ống cân bằng với điện tích âm tạo ra do các cation Mn^{3+} thay thế Mn^{4+} trong mạng oxit mangan. Ngoài ra, các cation trong ống còn có vai trò làm bền cấu trúc ống (2x2). Các khoáng chất thuộc họ hollandite khác nhau phụ thuộc vào các cation R^{n+} chiếm ưu thế trong ống. Trong trường hợp R^{n+} là Ba^{2+} thì ta có hollandite, là K^+ thì có cryptomelane, là Pb^{2+} thì có coronadite, là Na^+ thì có manjirorite…

Romanechite ($Ba_{0,66}Mn^{4+}{}_{3,68}Mn^{3+}{}_{1,32}O_{10}.1,34H_2O$) gồm các dãy kép MnO_6 và dãy ba MnO_6 liên kết với nhau tạo thành các ống tiết diện hình chữ nhật có cạnh bằng 2 và 3 lần cạnh bát diện MnO_6 (hình I.3.4e). Trong ống chứa các ion Ba^{2+} và các phân tử nước với tỉ lệ 1:2. Điện tích cation trong ống cân bằng với điện tích âm tạo ra do Mn^{3+}thay thế Mn^{4+} trong mạng oxit mangan;trong đó, cation Mn^{3+} thường tập trung ở tâm bát diện ở cạnh của dãy ba.

Todorokite ($R_x[Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mg^{2+}]_6O_{12}.nH_2O$) (R= Ca, Na, K với x = 0,3÷0,5; n= 3÷4,5) gồm các dãy ba MnO_6 chung góc tạo thành các ống tiết diện vuông có kích thước lớn (khoảng 10Å) với chiều dài cạnh hình vuông bằng 3 lần chiều dài cạnh bát diện MnO_6 (hình I.3.4c). Các todorokite thường có dạng sợi. Do có cấu trúc ống giống zeolite, todorokite thường được sử dụng như hợp chất rây phân tử và làm chất xúc tác.

Ngoài ra còn có một số cấu trúc oxit mangan ống phổ biến khác như *nsutite* ($Mn(O,OH)_2$) là dạng trung gian giữa pyrolusite và ramsdellite, ví dụ ống (1x3); *manganite* (γ-MnOOH) tương tự pyrolusite nhưng toàn bộ Mn^{3+} và một nửa số nguyên tử oxi được thay thế bằng anion hydroxyl OH^-; *groutite* (α-MnOOH) có cấu trúc tương tự ramsdellite nhưng toàn bộ Mn^{3+} và một nửa số nguyên tử oxi cũng bị thay thế bởi anion hydroxyl OH^-; *hausmannite* ($[Mn^{2+}Mn^{3+}{}_2O_4]$) có cấu trúc spinen với các cation Mn^{2+} nằm ở tâm tứ diện và cation Mn^{3+} nằm ở tâm bát diện…

I.3.2. Tính chất và ứng dụng của oxit mangan

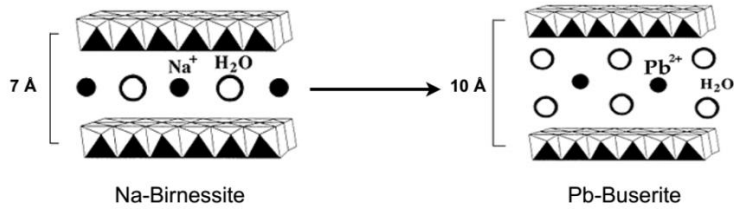
I.3.2.1. Tính chất trao đổi ion ứng dụng trong quá trình hấp thu

Đa số oxit mangan chứa mangan đa hóa trị, thường là Mn^{3+} và Mn^{4+}, nên toàn bộ khung mạng oxit mangan mang điện tích âm. Do đó các cation, thường là các cation kim loại kiềm và kiềm thổ, và phân tử nước sẽ thâm nhập vào trong ống hoặc giữa các lớp để trung hòa điện tích. Các cation này có thể tham gia trao đổi ion, thay thế cation giữa các lớp bằng proton hoặc các cation kim loại kiềm và kiềm thổ khác.

Điều đặc biệt trong tính chất trao đổi ion của oxit mangan là khả năng trao đổi ion chọn lọc đặc biệt, thường được gọi là khả năng "nhớ" kích thước cation. Ví dụ, cryptomelane, K^+-α-MnO_2 tổng hợp bằng phản ứng oxi hóa khử giữa $KMnO_4$ và $MnSO_4$ chứa cation trao đổi K^+. Sau khi trao đổi K^+ với H^+ của axit, cryptomelane có hiệu ứng "nhớ" kích thước cation; do đó thể hiện tính hấp phụ chọn lọc cao đối với K^+ và các cation có cùng kích thước với bán kính ion tinh thể khoảng 130÷150pm như NH_4^+, Rb^+ và Ba^{2+},… Do bán kính ion của NH_4^+ là 143pm, của Rb^+ là 152pm, gần giống với bán kính của ion Ra^{2+} (r= 148pm) nên

MnO_2 tổng hợp từ NH_4MnO_4 và $RbMnO_4$ có ái lực đặc biệt đối với cation Ra^{2+}. Tương tự, trong trường hợp MnO_2 tổng hợp từ Na^+ (r =102 pm) thì vật liệu hấp thu chọn lọc đối với Ca^{2+} (r=100pm) và Cd^{2+} (r = 96pm). Các công bố cũng chỉ ra rằng tính chất trao đổi ion của α-MnO_2 phụ thuộc vào nồng độ Mn^{3+} trong pha tinh thể.

Do có khả năng trao đổi ion tốt và có diện tích bề mặt riêng tương đối lớn, birnessite-Na được xem là vật liệu xử lý hiệu quả chất thải độc hại như kim loại nặng trong môi trường nước. Ví dụ, trong xử lý kim loại chì, Pb^{2+} trao đổi ion với Na^+ giữa các lớp của birnessite-Na và liên kết với khung mạng của lớp birnessite, tạo thành Pb-buserite. Nhờ vậy mà ion Pb^{2+} được xử lý một cách khá dễ dàng [112].



Hình I.3.5. Quá trình hấp thu chì bằng oxit mangan

Nhờ khả năng hấp thu chọn lọc nên oxit mangan cũng được sử dụng cho các quá trình hấp thu chọn lọc các cation ví dụ, hấp thu Li^+ trong nước biển, nơi Li^+ có nồng độ thấp hơn rất nhiều so với các cation kim loại kiềm khác như Na^+ và K^+,…[32, 106, 126].

I.3.2.2. Tính chất điện hóa ứng dụng trong pin sạc và siêu tụ điện

Do oxit mangan có cấu trúc lớp và ống tương đối mở và có điện tích bề mặt âm nên cho phép proton (H^+), cation kiềm, kiềm thổ và một số cation kim loại chuyển tiếp đi vào - đi ra giữa các lớp và ống. Quá trình cation đi vào và đi ra giữa các lớp và ống đặc trưng cho khả năng phóng nạp của oxit mangan. Ví dụ, Li^+ có thể xen vào ống α-MnO_2 với tỉ lệ Li/Mn lớn hơn 0,6 mà không làm thay đổi cấu trúc của α-MnO_2, Na^+ cũng có thể xen vào cấu trúc ống của $Na_{0,44}MnO_2$ với tỉ lệ Na/Mn là 0,5. Tuy nhiên, trong một số trường hợp sự chèn các cation vào oxit mangan làm thay đổi cấu

trúc của oxit. Lee và cộng sự [102] đã chỉ ra rằng, do tương tác tĩnh điện của Zn^{2+} với thành cấu trúc α-MnO_2 lớn hơn so với tương tác của cation kim loại kiềm và kiềm thổ với α-MnO_2 nên chèn Zn^{2+} vào cấu trúc α-MnO_2 có thể dẫn đến sự chuyển pha của α-MnO_2 và sự hòa tan của Mn^{4+} trong cấu trúc thành chất điện ly.

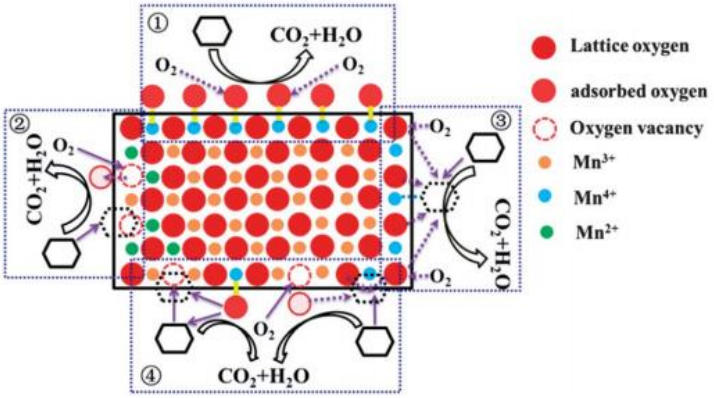
Do tính chất phóng nạp nhanh với mật độ năng lượng lớn, oxit mangan có tiềm năng ứng dụng trong pin sạc cũng như làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện.

I.3.2.3. Tính chất oxi hóa khử ứng dụng trong xúc tác dị thể

Oxit mangan là xúc tác nhiều triển vọng do có giá thành thấp hơn nhiều so với các xúc tác kim loại quý. Ngoài ra, oxit mangan thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với các phản ứng oxi hóa như oxi hóa CO, oxi hóa ancol và oxi hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ [120-125, 156]. Hầu hết các phản ứng này đều xảy ra theo cơ chế Mars-van Krevelen [125].

Khả năng khử oxit mangan phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa và hình thái học của vật liệu. Thông thường, oxit mangan chứa Mn ở trạng thái oxi hóa cao hơn thì có hoạt tính oxi hóa tốt hơn. Vì vậy, oxit mangan chứa nhiều Mn^{4+} thường có hoạt tính xúc tác cao. Ngoài ra độ xốp và cấu trúc của vật liệu cũng ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác. Vật liệu có diện tích bề mặt lớn và có cấu trúc mao quản mở sẽ cho phép các chất tham gia khuếch tán và hấp phụ tốt trên bề mặt vật liệu.

Cơ chế phản ứng oxi hóa VOC trên oxit mangan



Hình I.3.6. Các cơ chế khả thi với phản ứng oxi hóa VOC trên oxit mangan [148]

Tang và cộng sự [148] mô tả các cơ chế có thể xảy ra với phản ứng oxi hóa các hợp chất BTX (benzen, toluen, xylen) trên oxit mangan (hình I.3.6): Eley-Rideal (1), Langmuir-Hinshelwood (2), và Mar-van Krevelen (3). Trong hai cơ chế (1) và (2) có sự tham gia của oxi hấp phụ và oxi trống. Hai dạng oxi này linh động hơn oxi mạng lưới. Vì vậy cơ chế (1) và (2) thường xảy ra ở nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ cao, nồng độ BTX trên bề mặt lớn (lượng hydrocacbon hấp phụ trên bề mặt xúc tác tăng nhanh khi nhiệt độ tăng) và nhiều oxi mạng lưới tham gia quá trình oxi hóa nên phản ứng xảy ra theo cơ chế (3). Điều này giải thích sự tăng mạnh hoạt tính khi nhiệt độ tăng (khoảng 200°C) và cũng giải thích cho hoạt tính xúc tác tốt nhất khi mật độ oxi mạng lưới trên bề mặt xúc tác cao nhất. Xu và cộng sự [165] nghiên cứu phản ứng oxi hóa CO trên Mn_2O_3 cũng chỉ ra rằng phản ứng tuân theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood ở nhiệt độ thấp (<200°C) và theo cơ chế Mars-van Krevelen ở nhiệt độ cao (>350°C). Ở trường hợp (4) tất cả các cơ chế đều đồng thời xảy ra, do đó xúc tác thể hiện hoạt tính cao [148].

Hoạt tính xúc tác của oxit mangan phụ thuộc vào các yếu tố như thành phần oxi mạng lưới, oxi trống và oxi hấp phụ, diện tích bề mặt và trạng thái oxi hóa,… Các yếu tố này có quan hệ mật thiết với nhau. Mật độ oxi hấp phụ lớn khi hàm lượng mangan có số oxi hóa cao (Mn^{4+}) lớn; ngược lại, khi tăng lượng mangan có số oxi hóa thấp (Mn^{2+}), mật độ oxi trống tăng. Tang và cộng sự [148] đã chỉ ra rằng, sự phân bố trạng thái oxi hóa này ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác của oxit mangan; trong đó, tỉ lệ Mn^{2+}/Mn^{4+} có vai trò quyết định đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Tác giả đã chỉ ra, oxit mangan thể hiện hoạt tính tốt nhất khi tỉ lệ Mn^{2+}/Mn^{4+} gần bằng 1. Ở tỉ lệ này, quá trình oxi hóa khử có tính chất quyết định với phản ứng oxi hóa BTX trên oxit mangan $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$ diễn ra thuận lợi nhất.

I.3.3. Các phương pháp tổng hợp oxit mangan

Oxit mangan được biết đến là chất xúc tác oxi hóa hiệu quả và có nhiều triển vọng để thay thế xúc tác kim loại quý cho quá trình oxi hóa VOC. Tuy nhiên oxit mangan có thể tồn tại một cách rất đa dạng do oxit này bền ở nhiều trạng thái oxi hóa

khác nhau như MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2; có thể tổng hợp được với nhiều cấu trúc, α-MnO_x, β-MnO_x, γ-MnO_x, δ-MnO_x, ε-MnO_x; cũng như được đặc thù bởi sự phong phú về hình thái học. Ngoài ra, oxit mangan còn có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Chỉ một sự thay đổi nhỏ trong điều kiện tổng hợp có thể dẫn đến sự khác biệt về trạng thái oxi hóa, cấu trúc và hình thái học của vật liệu, kéo theo sự khác biệt về tính chất lý hóa cũng như khả năng xúc tác của vật liệu đối với quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ. Sự khác biệt này là do sự thay đổi trong kích thước hạt cũng như đặc điểm khuyết tật cấu trúc. Tính chất của vật liệu cũng bị ảnh hưởng bởi hình thái học, trạng thái oxi hóa và tính chất bề mặt của vật liệu. Vì vậy, việc lựa chọn phương pháp và điều kiện tổng hợp là một khâu quan trọng trong quá trình chế tạo xúc tác oxit mangan xử lý các VOC [30, 32, 45, 59, 164, 168, 169, 175].

I.3.3.1. Phương pháp kết tủa

Nguyên lý của phương pháp này là cho tác nhân kết tủa vào dung dịch muối Mn^{2+}. Tác nhân kết tủa thường là NaOH hoặc dung dịch chứa ion tạo muối không tan với Mn^{2+}. Nhiệt phân kết tủa sẽ tạo ra các oxit mangan khác nhau. Số oxi hóa trung bình, cấu trúc tinh thể, hình thái học và tính chất bề mặt của oxit mangan phụ thuộc vào tác nhân kết tủa và nhiệt độ phân hủy. Chen và cộng sự [30] đã tổng hợp Mn_2O_3 theo phương pháp này bằng tác nhân NaOH, NH_4HCO_3 và $(NH_4)_2C_2O_4$. Kết quả cho thấy nếu tác nhân là NaOH hoặc NH_4HCO_3 thì thu được MnO_2 (dạng lập phương khi tổng hợp bằng NaOH; dạng cầu khi tổng hợp bằng NH_4HCO_3).Oxit tổng hợp bằng oxalat là Mn_2O_3 nano ống có diện tích bề mặt riêng tương đối lớn, từ $88m^2/g$ đến $355m^2/g$, chuyển hóa toluen tốt ở nhiệt độ thấp <230^oC. Khi tăng nhiệt độ nung, số oxi hóa trung bình của oxit mangan tăng, tuy nhiên diện tích bề mặt giảm nên hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa toluen giảm. Torres và cộng sự [152] cũng tổng hợp bixbyite Mn_2O_3 mao quản trung bình bằng NaOH.

I.3.3.2. Phương pháp oxi hóa khử (oxi hóa kết tủa)

Phương pháp oxi hóa kết tủa dựa trên phản ứng oxi hóa Mn^{2+}, khử MnO_4^- hay phản ứng oxi hóa khử giữa MnO_4^- và Mn^{2+}. Tác nhân để oxi hóa Mn^{2+} thường là $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaClO_3$, NaOCl hoặc Rb_2CrO_4,… Tác nhân để khử MnO_4^- là các hợp chất hữu cơ như polyol. Oxit mangan tổng hợp theo phương pháp này là birnessite cấu trúc lớp và vật liệu pha ngưng tụ như hausmannite (Mn_3O_4). Chen và cộng sự [30] đã tổng hợp MnO_2 với các cấu trúc tinh thể và hình thái học khác nhau (α-, γ-) bằng phương pháp oxi hóa kết tủa Mn^{2+} và MnO_4^- trong nước isopropanol không sử dụng chất tạo cấu trúc hay chất hoạt động bề mặt. Zheng và cộng sự [176] tổng hợp β-MnO_2 nano ống bằng $MnSO_4$ sử dụng chất tạo cấu trúc PVP và tác nhân oxi hóa $NaClO_3$.

Oxi hóa Mn^{2+} thường được áp dụng để tổng hợp birnessite, với tác nhân oxi hóa phổ biến là oxi. Feng và cộng sự [53] đã tổng hợp Na- và Li-birnessite, sử dụng tác nhân hiđropeoxit để oxi hóa Mn^{2+} trong môi trường kiềm và thay đổi tỉ lệ $NaOH/Mn(NO_3)_2$. Với Na-birnessite, khi tăng tỉ lệ $NaOH/Mn(NO_3)_2$ oxit tạo thành có trạng thái oxi hóa của mangan cao hơn và tỉ lệ tối ưu là 4,0; đồng thời thu được vật liệu vô định hình. Việc giảm tỉ lệ $NaOH/Mn(NO_3)_2$ có xu hướng tạo sản phẩm feitknechtite có số oxi hóa trung bình thấp hơn. Với Li-birnessite, tỉ lệ OH^-/Mn^{2+} tối ưu là 3,5 ÷ 3,7. Cả Na- và Li-birnessite đều tham gia trao đổi ion với nhiều cation kiềm khác nhau (Li và K), nhưng Li-birnessite chỉ trao đổi khoảng 80% với Mg^{2+}.

I.3.3.3. Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel cho phép thiết kế vật liệu oxit mangan một cách linh hoạt và sản phẩm thu được thường có nhiều tính chất đặc biệt. Phương pháp sol-gel truyền thống thường được thực hiện qua phản ứng thủy phân và ngưng tụ các ancoxit (RO^-) hoặc các cation hydrat hóa của kim loại để tạo gel. Tuy nhiên cách này khó áp dụng để tổng hợp oxit mangan do Mn^{4+} không có tiền chất tương ứng. Vì vậy, phương pháp sol-gel *không truyền thống* được áp dụng qua phản ứng oxi

hóa khử giữa pemanganat và tác nhân khử hữu cơ. Sự tạo gel chỉ xảy ra khi có mật độ nhóm OH^- hợp lý trong phản ứng dẫn đến hình thành mạng lưới gel qua sự khâu mạch các tâm oxit mangan bằng các mạch hữu cơ đã bị oxi hóa một phần.

Ching và cộng sự [35] đã tổng hợp cryptomelane (2x2) và birnessite theo phương pháp sol-gel sử dụng tác nhân khử hữu cơ khác nhau như axit cacboxylic đa chức (axit fumaric và maleic) hay polyol. Tác giả đã chỉ ra ảnh hưởng của cation (Na^+, K^+), tỉ lệ mol giữa tác nhân khử/pemanganat, nhiệt độ nung và pH dung dịch đến tính chất trao đổi ion của vật liệu. Với nồng độ chất tham gia lớn ($KMnO_4$ 0,27M và tỉ lệ glucozơ/MnO_4^- là 1,5) gel tạo ra có dạng khối và thu được K-birnessite, trong khi đó ở nồng độ chất thấp hơn thì tạo ra gel keo tụ và thu được cryptomelane 2x2 hoặc bixbyite (Mn_2O_3). Tương tự, nếu tỉ lệ glucozơ/MnO_4^- giảm xuống 0,37 thì tạo ra gel keo tụ và sản phẩm là cryptomelane. Khi tiếp tục giảm tỉ lệ glucozơ/MnO_4^- xuống 0,2 thì tạo ra oxit mangan vô định hình. Sự thay đổi cấu trúc từ birnessite thành cryptomelane phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa trung bình của mangan trong sản phẩm (3,63 và 3,88). Giá trị này phản ánh tỉ lệ K:Mn trong hai vật liệu (0,28 và 0,125). Ở tỉ lệ glucozơ/MnO_4^- thấp vật liệu cryptomelane có trạng thái oxi hóa cao hơn. Tương tự, quá nhiều glucozơ sẽ tạo Mn_2O_3. Ngược lại với trường hợp của K, gel tạo ra với $NaMnO_4$ không bị tác động lớn bởi tỉ lệ glucozơ/MnO_4^- và không tạo ra cryptomelane (2x2). Nguyên nhân do K^+ có kích thước phù hợp với kích thước ống (2x2), trong khi đó kích thước của Na^+ là nhỏ để làm bền cấu trúc (2x2).

Tương tự, trong phản ứng của $KMnO_4$ với axit fumaric và maleic, với nồng độ chất phản ứng cao thì tạo ra K-birnessite và với nồng độ chất phản ứng rất thấp thì tạo ra Mn_2O_3. Trong số các muối pemanganat của Li^+, Na^+, Mg^{2+} và Ca^{2+} chỉ có Ca^{2+} cho kết quả là hollandite tinh khiết [106].

I.3.3.4. Phương pháp trộn hợp nóng chảy

Vật liệu vi mao quản thường được tạo ra dưới điều kiện mềm do chúng thường bền ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, các phương pháp này thường cho phép tạo ra vật liệu có kích thước hạt nhỏ. Tuy nhiên, phương pháp dựa trên việc nung nóng chảy các muối ở nhiệt độ cao cũng cho phép tạo pha có cấu trúc mao quản. Raveau và cộng sự [21] đã tổng hợp manganite $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ với cấu trúc ống gồm các đơn vị hollandite (2x2) liên kết với pyrolusite (1x1) với Ba^{2+} trong ống hollandite. Vật liệu cấu trúc ống bậc cao được tạo ra khi nghiền $BaCO_3$ với MnO_3 và Bi_2O_3 được thêm vào làm tác nhân nóng chảy. Do được tổng hợp ở nhiệt độ cao nên không có các phân tử nước trong vật liệu. Tuy nhiên phương pháp tổng hợp đòi hỏi điều kiện tối ưu do ngoài $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, nhiều pha khác của manganat như $BaMnO_3$ cũng được tạo thành.

Sui và cộng sự [145] tổng hợp α-MnO_2 nano sợi và β-MnO_2 nano que bằng phương pháp nóng chảy muối. Trong quy trình này, KNO_3, $NaNO_3$ và $LiNO_3$ được sử dụng làm môi trường phản ứng. Cation K^+ có vai trò chống đỡ khung mạng α-MnO_2, vì vậy KNO_3 được dùng ở dạng nóng chảy để tạo nano α-MnO_2. β-MnO_2 có cấu trúc ống (1x1) nên dùng hỗn hợp $NaNO_3$ và $LiNO_3$ vì chứa cation có kích thước nhỏ hơn. Fei và cộng sự [52] đã tổng hợp MnO_2 hình cầu rỗng và hình lập phương rỗng bằng cách trộn $KMnO_4$ và $MnCO_3$ tinh thể, chất định hình cấu trúc.

I.3.3.5. Phương pháp tạo khung nano

Tạo khung nano là phương pháp thường được sử dụng để chế tạo vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình trật tự với cấu trúc và độ xốp đã được dự đoán trước. Trong phương pháp này, vật liệu mao quản trung bình như Kit-6 hoặc SBA-15… thường được sử dụng làm khung. Muối Mn^{2+} được tẩm lên vật liệu mao quản trung bình sau đó lọc, rửa, sấy, nung chất rắn để tạo oxit mangan trên bề mặt vật liệu khung. Cuối cùng khung ban đầu bị loại bỏ khỏi cấu trúc bằng dung dịch HF hoặc NaOH đặc để lại oxit mangan có cấu trúc của vật liệu mao quản trung bình ban

đầu. Zhu và cộng sự [178] đã tổng hợp oxit mangan có cấu trúc khung mạng của SBA15, thu được vật liệu MnO_2 có diện tích bề mặt riêng lớn.

I.3.3.6. Phương pháp nghiền bi

Nghiền bi là phương pháp tạo oxit mangan khi cho các chất rắn tiếp xúc với nhau ở kích thước phân tử bằng việc sử dụng máy nghiền bi. Phản ứng tạo oxit mangan thường là oxi hóa khử giữa Mn^{2+} và MnO_4^-. Yang và cộng sự [166] đã tổng hợp MnO_x bằng phương pháp này theo hai cách: dùng MnO_2 thương mại và dùng hỗn hợp $KMnO_4$ và $MnC_4H_6O_4.4H_2O$ hoặc $MnSO_4.H_2O$.

I.3.3.7. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt thường được kết hợp với oxi hóa kết tủa do quá trình thủy nhiệt thường cho phép chuyển oxit mangan cấu trúc lớp thành oxit mangan cấu trúc ống. Xử lý thủy nhiệt các birnessite có thể tạo ra các cấu trúc ống khác nhau từ pyrolusite (1x1) đến cryptomelane (2x2) và todorokite (3x3). Các α- và β-MnO_2 đơn tinh thể được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt Mn^{2+} với tác nhân oxi hóa như $(NH_4)_2S_2O_8$ hoặc $KMnO_4$. Ma và cộng sự [110] cũng tổng hợp α-MnO_2 nano ống bằng phương pháp thủy nhiệt $KMnO_4$ trong dung dịch axit HCl.

Sự chuyển Na-birnessite thành cấu trúc ống cũng được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt. Sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào kích thước ion và tính bazơ của môi trường. Khi xử lý thủy nhiệt với Li-, Na- và K-birnessite trong muối clorua (pH trung tính) tạo ra birnessite với độ tinh thể thấp hơn so với vật liệu ban đầu. Với Mg-birnessite thì thu được todorokite (3x3). Như vậy, khi tăng pH môi trường, độ tinh thể của Na- và K-birnessite tăng còn Li-birnessite chuyển thành pha bền hơn. Trong môi trường axit, Na (HCl) và Mg (H_2SO_4) chuyển về pyrolusite (1x1); K (H_2SO_4) tạo ra hollandite (2x2) và Li (H_2SO_4) tạo ramsdellite (1x2). Như vậy, sự chuyển pha từ birnessite dễ dàng xảy ra ở môi trường trung tính và axit.

Luo và cộng sự [109] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số tổng hợp đến độ tinh thể và tính chất trao đổi ion của birnessite. Ví dụ, các thông số ảnh

hưởng đến quy trình tổng hợp todorokite là độ bazơ, nhiệt độ, anion của các muối ban đầu (axetat, clorua, nitrat, sunfat), tỉ lệ MnO_4^-/Mn^{2+} và ion Mg^{2+}. Các tác giả đã chỉ ra rằng, sự hình thành của birnessite với độ tinh thể cao và khả năng trao đổi ion tốt được thực hiện với nồng độ $OH^- > 2,6M$, tỉ lệ Mn^{7+}/Mn^{2+} khoảng 0,32 và gia nhiệt không quá 65^oC.

Dựa vào các mục đích khác nhau có thể tổng hợp oxit mangan với các cấu trúc mong muốn theo các phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, với mục đích tổng hợp oxit mangan làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa các VOC, vật liệu tổng hợp đòi hỏi phải có cấu trúc mao quản, độ bền nhiệt cao, cho phép điều khiển kích thước và khống chế trạng thái oxi hóa của Mn (tỉ lệ $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$),… Chính vì vậy oxi hóa khử kết hợp với xử lý thủy nhiệt tỏ ra là phương pháp thích hợp nhất để tạo ra xúc tác oxit mangan tốt cho phản ứng oxi hóa các VOC do phương pháp này cho phép tổng hợp oxit mangan có cấu trúc mao quản, dễ dàng điều chỉnh các dạng cấu trúc cũng như tỉ lệ $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$; đặc biệt sự điều chỉnh này là rất linh động do sự đa dạng trong việc thay đổi các thông số của quá trình tổng hợp. Sun và cộng sự [146] đã chứng minh MnO_2 (OMS-2: octahedral molecular sieves) tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt là xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa toluen trong đó oxi mạng lưới đóng vai trò đồng thời là tâm hấp phụ toluen và tâm xúc tác.

I.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

I.4.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài

Quá trình oxi hóa các VOC đã được nghiên cứu rộng rãi trên các xúc tác kim loại quý (Pt, Pd, Au, Ag, Rh,...) phân tán trên các chất mang khác nhau như than hoạt tính, monolit, Al_2O_3,... [9, 82, 93, 103, 159, 160]. Kết quả nghiên cứu cho thấy các xúc tác này có thể chuyển hóa hoàn toàn các VOC thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ thấp, dưới 200^oC. Tuy nhiên, do các kim loại quý khan hiếm và dễ bị ngộ độc xúc tác nên trong những năm gần đây, xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp đang dần dần thay thế xúc tác kim loại quý trong quá trình xử lý các VOC do chúng có

giá thành thấp, ít bị ngộ độc xúc tác và cho hoạt tính xúc tác tốt đối với loại phản ứng này. Nhiều nghiên cứu về quá trình oxi hóa các VOC trên các xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp như CuO (Kim và cộng sự [91]; Galvita và cộng sự [58]), CoO_x (Xia và cộng sự [163]; Garcia và cộng sự [63]), NiO_x (Jeong và cộng sự [84]) đã được thực hiện. Trong các kim loại chuyển tiếp, mangan nổi bật là kim loại đa hóa trị (phù hợp làm xúc tác cho quá trình oxi hóa), thân thiện với môi trường. Đặc biệt, có thể dễ dàng tổng hợp được oxit mangan với kích thước nano ở nhiều dạng cấu trúc khác nhau. Một số tác giả đã nghiên cứu khả năng xúc tác của oxit mangan cho phản ứng oxi hóa các VOC như oxi hóa benzen (Luo và cộng sự [109]), toluen (Aguero và cộng sự [8]) và xylen (Wu và cộng sự [161]). Các nghiên cứu đã chứng tỏ oxit mangan thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng này. Tang và cộng sự [148] đã cho thấy oxit mangan xúc tác cho quá trình oxi hóa hoàn toàn các VOC ở nhiệt độ dưới 250°C. Nghiên cứu của Castaño và cộng sự [25] cho thấy xúc tác oxit mangan chuyển hóa hoàn toàn toluen và etyl axetat ở nhiệt độ dưới 270°C. Wu và cộng sự [161] đã nghiên cứu phản ứng oxi hóa *o*-xylen trên xúc tác MnO_2. Kết quả cho thấy xúc tác này cho phép chuyển hóa hoàn toàn *o*-xylen ở nhiệt độ dưới 250°C. Santos và cộng sự [133] nghiên cứu quá trình oxi hóa đồng thời các hợp chất toluen, etyl axetat và etanol trên α-MnO_2. Kết quả cho thấy sự có mặt của toluen ảnh hưởng tương đối lớn đến khả năng oxi hóa etyl axetat và etanol (tăng nhiệt độ phản ứng lên khoảng 40°C) trong khi đó quá trình oxi hóa toluen không bị ảnh hưởng nhiều bởi sự tồn tại của etyl axetat và etanol trong dòng khí. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng α-MnO_2 là xúc tác hiệu quả cho quá trình oxi hóa các hợp chất này. Kim và cộng sự [92] khi nghiên cứu khả năng xúc tác của Mn_2O_3, Mn_3O_4 và MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa benzen và toluen cho thấy hoạt tính xúc tác của các oxit này tăng theo thứ tự $Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnO_2$. Tang và cộng sự [148] cũng tổng hợp Mn_2O_3, Mn_3O_4 và MnO_2 theo nhiều phương pháp và kết luận hoạt tính xúc tác của oxit mangan cho phản ứng oxi hóa benzen tăng theo

thứ tự Mn_3O_4 < MnO_2 < Mn_2O_3. Sun và cộng sự [147] đã tổng hợp oxit mangan với các cấu trúc α-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2 từ $MnSO_4$ và $KClO_3$ và chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác của các các cấu trúc này với phản ứng oxi hóa toluen tăng theo thứ tự β-MnO_2 < γ-MnO_2 < α-MnO_2. Sun và cộng sự [146] cũng nghiên cứu phản ứng oxi hóa etyl axetat và *n*-hexan và cho biết MnO_2 là xúc tác hiệu quả cho các quá trình này. Gandhe và cộng sự [59] đã chỉ ra rằng α-MnO_2 có hoạt tính tốt đối với phản ứng oxi hóa etyl axetat do tồn tại cặp oxi hóa khử Mn^{4+}/Mn^{3+} và chứa oxi mạng lưới khá linh động trong mạng tinh thể. Kim và Shim [92] cũng chứng minh rằng sự tồn tại các trạng thái oxi hóa khác nhau trong oxit mangan (Mn^{4+}/Mn^{3+}, Mn^{3+}/Mn^{2+}) là nguyên nhân dẫn đến hoạt tính xúc tác cao của oxit mangan. Ramesh và cộng sự [125] đã tổng hợp một dãy oxit mangan (Mn_3O_4, MnO và MnO_2) ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và chứng minh rằng hoạt tính xúc tác tăng theo thứ tự MnO <MnO_2< Mn_2O_3 theo chiều tăng tính linh động của oxi. Sự tồn tại của Mn ở trạng thái oxi hóa cao (Mn^{4+}) cũng làm tăng hoạt tính xúc tác oxi hóa của oxit mangan. Einaga và cộng sự [49] khi nghiên cứu phản ứng oxi hóa benzen trên oxit mangan phân tán trên silica đã chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác của oxit mangan phụ thuộc vào cấu trúc, phương pháp tổng hợp, diện tích bề mặt và trạng thái oxi hóa của chúng. Wang và cộng sự [155] đã chỉ ra rằng, δ-MnO_2 là sản phẩm trung gian được tạo thành trong quá trình hình thành các cấu trúc ống α-MnO_2 (2x2) và β-MnO_2 (1x1). Tuy nhiên chưa có công trình nào nghiên cứu sự biến đổi tính chất xúc tác của oxit mangan khi thành phần pha thay đổi. Việc đưa thêm các cation khác vào mạng lưới của MnO_2 được cho là có khả năng làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu. Liu và cộng sự [106] cũng đã chứng minh ảnh hưởng của các cation Li^+, Na^+, Rb^+ đối với hoạt tính xúc tác của MnO_2. Xu và cộng sự [165] cũng chứng minh việc pha tạp các kim loại khác như Ag và Au cũng làm tăng hoạt tính của xúc tác MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa CO. Genuino và cộng sự [64] cũng công bố rằng việc thêm các cation

kim loại như Ag, Nb đã làm tăng khả năng xúc tác oxi hóa của MnO_2 đối với phản ứng chuyển hóa CO.

Như vậy trong những năm gần đây, những nghiên cứu về quá trình oxi hóa các VOC trên xúc tác oxit mangan đã thu hút được sự quan tâm của nhiều tác giả trên thế giới. Các nghiên cứu đều chỉ ra rằng, oxit mangan thể hiện hoạt tính tốt cho quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ này. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu một cách hệ thống về quá trình oxi hóa các VOC trên MnO_2. Đặc biệt, ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp, ảnh hưởng của quá trình chuyển pha đến khả năng xúc tác của MnO_2 còn ít được đề cập đến. Bên cạnh đó, sự thay đổi cấu trúc của vật liệu khi pha tạp các kim loại khác lên MnO_2 và bản chất ảnh hưởng của sự pha tạp này đến hoạt tính xúc tác của vật liệu vẫn đang là một thách thức lớn trong những nghiên cứu về xúc tác oxi hóa trên cơ sở oxit mangan.

I.4.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước

Quá trình oxi hóa xúc tác các VOC cũng đã và đang được nghiên cứu tại Việt Nam. Tác giả Lưu Cẩm Lộc [1] nghiên cứu phản ứng oxi hóa *p*-xylen trên các hệ xúc tác kim loại quý-oxit kim loại chuyển tiếp. Tác giả đã chỉ ra ảnh hưởng của hơi nước đến độ bền xúc tác và chứng minh quá trình oxi hóa *p*-xylen trên hệ xúc tác Pt/CuO xảy ra hoàn toàn tạo thành CO_2 và H_2O. Tác giả Lê Minh Thắng [4] cũng đã tổng hợp xúc tác trên cơ sở MnO_2-Co_3O_4-CeO_2 và chỉ ra hỗn hợp oxit này có khả năng xử lý hiệu quả khí thải chứa CO và hydrocacbon. Tác giả Trần Thị Thu Huyền [5] đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp xúc tác perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ cho phản ứng oxi hóa *m*-xylen. Kết quả chỉ ra rằng ở nhiệt độ 200°C, xúc tác này cho phép chuyển hóa 35% *m*-xylen và ở 350°C thì 90% xylen đã bị oxi hóa. Tác giả Nguyễn Thị Vương Hoàn [3] cũng nghiên cứu phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác Fe-SBA-15 và Cu-SBA-15. Kết quả cũng cho thấy ở khoảng 250-300°C, các xúc tác đã cho phép chuyển hóa được 80-90% *m*-xylen. Nghiên cứu phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác Co/Than hoạt tính của tác giả Phùng Thị Lan và

Nguyễn Hoàng Hào [2] chỉ ra rằng xúc tác Co/Than hoạt tính và Cu/than hoạt tính cho phép chuyển hóa 60% *m*-xylen ở nhiệt độ 250°C. Một số nghiên cứu về tổng hợp oxit mangan cũng đã được thực hiện để ứng dụng trong tụ điện hóa. Tuy nhiên, cho tới nay ở Việt Nam chưa có công trình nào nghiên cứu về quá trình chuyển pha của MnO_2 cũng như ảnh hưởng của quá trình chuyển pha này đến tính chất và hoạt tính xúc tác của vật liệu. Những công trình nghiên cứu về ảnh hưởng của sự pha tạp các kim loại chuyển tiếp lên MnO_2 đối với hoạt tính xúc tác của vật liệu cho quá trình chuyển hóa các VOC cũng chưa được tìm thấy trong các công bố trong nước từ trước tới nay. Chính vì vậy, đề tài luận án hướng tới mục đích nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình chuyển pha của MnO_2 và sự pha tạp kim loại chuyển tiếp khác lên MnO_2 đến hoạt tính xúc tác của vật liệu nhằm đưa ra các thông số tổng hợp một hệ xúc tác tốt trên cơ sở oxit mangan, cho phép xử lý hiệu quả các VOC ở nhiệt độ thấp.

CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM

II.1. HÓA CHẤT

Những hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này đều đạt tiêu chuẩn phân tích. Các loại hóa chất và xuất xứ của chúng được liệt kê trong bảng sau:

Hóa chất	*Xuất xứ*
Kali pemanganat $KMnO_4$	Trung Quốc
Dung dịch manngan nitrat 50% $Mn(NO_3)_2$	Trung Quốc
Axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$	Trung Quốc
Natri hydroxit NaOH	Trung Quốc
Dung dịch ammoniac NH_3 28%	Trung Quốc
Mangan sunfat $MnSO_4.H_2O$	Trung Quốc
Ammoni pesunfat $(NH_4)_2S_2O_8$	Trung Quốc
Axit oleic	Trung Quốc
Đồng nitrat, $Cu(NO_3)_2.6H_2O$	Trung Quốc
Khí heli, He 99,9%	Việt Nam
Khí neon, Ne 99,9%	Việt Nam
Khí hiđro, H_2 99,9%	Việt Nam
Khí nitơ, N_2 99,9%	Việt Nam
Khí argon, Ar 99,9%	Việt Nam
Bentonit	Cổ Định – Thanh Hóa - Việt Nam

II.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU

II.2.1. Tổng hợp MnOx bằng các phương pháp khác nhau

Để khảo sát ảnh hưởng của các phương pháp tổng hợp đến tính chất xúc tác của oxit mangan, MnO_x được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau; cụ thể là phương pháp kết tủa với tác nhân kết tủa NaOH và oxalat; phương pháp oxi hóa

thủy nhiệt Mn^{2+} với tác nhân oxi hóa ammoni pesunfat và kali pemanganat; và phản ứng khử $KMnO_4$ bằng axit oleic.

II.2.1.1. Tổng hợp MnOx bằng phương pháp kết tủa

- *Với tác nhân kết tủa là oxalat*: Hòa tan hoàn toàn hỗn hợp gồm 1,51 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ và 1,45g NH_3 28% vào 50 ml nước. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch có chứa 3,58 gam $Mn(NO_3)_2$ 50% đã được pha loãng bằng 50 ml nước cất vào hỗn hợp trên, khuấy đều. Lọc rửa kết tủa sau đó nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được kí hiệu là MnO_x-*oxalat*.
- *Với tác nhân kết tủa là NaOH*: Hòa tan hoàn toàn 0,46 g NaOH vào 50 ml nước cất. Nhỏ từ từ 50ml dung dịch chứa 3,58 gam $Mn(NO_3)_2$ 50% vào dung dịch NaOH ở trên. Chất rắn sau phản ứng được đem lọc, rửa bằng nước cất và nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng được kí hiệu là MnO_x-*NaOH*.

II.2.1.2. Tổng hợp MnO_x bằng phương pháp oxi hóa Mn^{2+}

- *Với tác nhân oxi hóa là pesunfat*: Hòa tan hoàn toàn 1,35g $MnSO_4.H_2O$ vào 30 ml nước cất. Nhỏ từ từ 30ml dung dịch chứa 1,82g $(NH_4)_2S_2O_8$ vào dung dịch thu được ở trên, khuấy đều trong 4 giờ sau đó cho vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong 12 giờ. Lọc rửa chất rắn thu được và nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng được kí hiệu là MnO_x-*pesunfat*.
- *Với tác nhân oxi hóa là pemanganat*: Hòa tan hoàn toàn 0,95 g $KMnO_4$ vào 30 ml nước cất. Nhỏ từ từ 30ml dung dịch chứa 0,36 g $Mn(NO_3)_2$ vào dung dịch thu được ở trên, khuấy đều trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng và cho vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong 12 giờ. Chất rắn tạo thành được lọc, rửa và nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng được kí hiệu là MnO_x-*pemanganat*.

II.2.1.3. Tổng hợp MnO_x bằng phương pháp khử $KMnO_4$ với tác nhân axit oleic

- Hòa tan hoàn toàn 1 gam $KMnO_4$ bằng 500 ml nước cất. Sau đó nhỏ từ từ 10 ml axit oleic vào dung dịch $KMnO_4$, khuấy đều trong 4 giờ. Lọc rửa kết tủa bằng etanol và nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng được kí hiệu là MnO_x-*oleic*.

II.2.2. Tổng hợp MnO_2 bằng phương pháp oxi hóa khử thủy nhiệt với điều kiện tổng hợp khác nhau để nghiên cứu quá trình chuyển pha

II.2.2.1. Tổng hợp MnO_2 với tỉ lệ $KMnO_4/Mn(NO_3)_2$ khác nhau

- Hòa tan hoàn x mmol $KMnO_4$ vào 30 ml nước cất. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch chứa y mmol $Mn(NO_3)_2$ vào dung dịch thu được ở trên, khuấy đều trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng và cho vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong 2 giờ. Chất rắn thu được đem lọc, rửa và sấy ở 80°C trong 12 giờ.
- Thay đổi các giá trị x, y sao cho tổng x + y = 8 và tỉ lệ x : y lần lượt là 6:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 và 1:1,5. Các sản phẩm thu được lần lượt được kí hiệu là 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2.

II.2.2.2. Tổng hợp MnO_2 với thời gian thủy nhiệt khác nhau

- Hòa tan hoàn 6 mmol $KMnO_4$ vào 30 ml nước cất. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch chứa 2 mmol $Mn(NO_3)_2$ vào dung dịch thu được ở trên, khuấy đều trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng và cho vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong các khoảng thời gian 30 phút, 1 giờ, 2 giờ, 4 giờ, 8 giờ và 12 giờ. Chất rắn thu được đem lọc, rửa và sấy ở 80°C trong 12 giờ. Các mẫu với thời gian xử lý thủy nhiệt 30 phút, 1 giờ, 2 giờ, 4 giờ, 8 giờ và 12 giờ lần lượt được kí hiệu là 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2; 4h-MnO_2; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2.

II.2.3. Tổng hợp xúc tác MnO_2 pha tạp Cu

- MnO_2 pha tạp Cu được tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa khử thủy nhiệt. Hòa tan 6mmol $KMnO_4$ vào nước cất, khuấy đều trong 30 phút. Sau đó hòa

tan 2mmol $Mn(NO_3)_2$ 50% và lượng $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ vào nước cất sao cho hàm lượng Cu (so với sản phẩm dự kiến MnO_2) tương ứng là 0,5%, 1%, 2%, khuấy đều. Nhỏ từ từ dung dịch $KMnO_4$ vào hỗn hợp trên, tiếp tục khuấy trong 1h, sau đó cho vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong 2h. Lọc rửa kết tủa, sấy ở 80°C trong 12 giờ. Các mẫu thu được với hàm lượng Cu là 0,5%,1%, 2% lần lượt được kí hiệu là: 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, 2Cu-MnO_2.

II.2.4. Tổng hợp xúc tác CuO-MnO_x trên bentonit

- Hòa tan hoàn toàn 0,43 gam $KMnO_4$ vào 30 ml nước cất, sau đó cho 2 gam Bentonit vào, khuấy đều. Nhỏ từ từ dung dịch chứa đồng thời 0,33 gam $Mn(NO_3)_2$ 50% và 0,015 gam $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, khuấy liên tục trong 2 giờ. Đưa hỗn hợp thu được vào autoclave, gia nhiệt ở 160°C trong 2h. Lọc, rửa chất rắn nhiều lần sau đó sấy ở 80°C trong 12 giờ và nung ở 400°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng với hàm lượng Mn dự kiến là 10% và hàm lượng Cu dự kiến là 0,2% và được kí hiệu là 0,2Cu10Mn-Bent.
- Thực hiện tổng hợp tương tự các mẫu với hàm lượng Mn dự kiến là 10% và hàm lượng Cu dự kiến là 0%, 0,5%; 1% và kí hiệu lần lượt là 10Mn-Bent; 0,5Cu10Mn-Bent và 1Cu10Mn-Bent.

II.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU

II.3.1. Phương pháp phân tích nhiễu xạ Rơntgen (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) là phương pháp hữu hiệu để xác định cấu trúc của vật liệu như thành phần pha, kích thước tinh thể, định hướng ưu tiên, khuyết tật,… Phương pháp này dựa trên hiện tượng nhiễu xạ chùm tia X gây ra bởi các nguyên tử trong mạng tinh thể của vật liệu. Khi đi qua vật liệu, bức xạ tia X bị nhiễu xạ bởi các mặt phẳng nguyên tử, tương ứng với khoảng cách d giữa các mặt của vật liệu. Nếu góc giữa tia tới và tia nhiễu xạ là 2θ, theo định luật Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$, trong đó d là kích thước tinh thể, λ là bước sóng, θ là góc nhiễu xạ, n là các số tự nhiên đặc trưng cho bậc phản xạ. Bằng việc thay đổi góc

tới có thể thu được giản đồ nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu. Vị trí, cường độ và độ rộng của pic sẽ cung cấp những thông tin về cấu trúc của vật liệu. Khi đó kích thước tinh thể xác định theo công thức Scherrer: $d = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta}$, với β là độ rộng pic ở nửa chiều cao pic đặc trưng.

Trong luận án, cấu trúc tinh thể của các mẫu MnO_x được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy phân tích nhiễu xạ Rơntgen D8 Advance – Brucke (Cộng hoà liên bang Đức) sử dụng ống anot bằng Cu có bước sóng Kα =1,5406Ắ, với bước ghi: 0,03 độ/góc và góc quét 2θ thay đổi từ 10 – 80°. Phép đo thực hiện tại khoa Hoá trường ĐH KHTN – ĐHQG Hà Nội.

II.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR)

Phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại là phương pháp đặc trưng được sử dụng một cách phổ biến, hoạt động dựa trên sự bức xạ hồng ngoại của vật liệu cần phân tích, cho phép ghi nhận các dao động đặc trưng của liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Phương pháp này có thể phân tích cấu trúc, định tính và cả định lượng với độ nhạy rất cao ngay cả khi mẫu chỉ có bề dày cỡ 50 nm.

Trong luận án, phổ dao động FTIR của các vật liệu tổng hợp được đặc trưng trong khoảng số sóng 400÷800cm^{-1} trên máy Shimadzu Prestige 21 sử dụng kĩ thuật ép viên KBr tại khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

II.3.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (BET)

Hấp phụ - khử hấp phụ N_2 là phương pháp được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng S_{BET} và sự phân bố kích thước mao quản của các vật liệu rắn như các chất hấp phụ, chất xúc tác, gốm, vật liệu xây dựng,... Thuyết BET được Brunauer, Emmett và Teller đưa ra năm 1938, và từ đó đến nay được áp dụng rộng rãi để tính diện tích bề mặt của vật liệu rắn. Theo nguyên lý, một lượng khí được hấp phụ có thể được xác định theo thể tích hoặc theo khối lượng. Tuy nhiên, đường đẳng nhiệt hấp phụ của nitơ tại nhiệt độ hóa hơi ở áp suất khí quyển thường được

xác định theo thể tích. Trước khi thực hiện thí nghiệm hấp phụ, các phần tử hấp phụ vật lý trên bề mặt như dầu, nước sẽ bị loại ra khỏi bề mặt bởi quá trình degas. Sau đó diện tích bề mặt riêng S_{BET} sẽ được xác định qua đơn lớp N_2 hấp phụ trên toàn bộ bề mặt vật liệu theo công thức:

$$S_{BET,tổng} = \frac{V_m.N.s}{V}$$

Trong đó V_m là thể tích N_2 hấp phụ, N là số Avogadro, s là diện tích tiết diện ngang của phân tử N_2, V là thể tích mol của N_2 hấp phụ. Nếu lượng chất bị hấp phụ là m thì diện tích bề mặt riêng S_{BET} được xác định theo công thức:

$$S_{BET} = \frac{S_{BET,tổng}}{m}$$

Sau khi đạt hấp phụ bão hòa, quá trình hấp phụ đa lớp N_2 xảy ra và kích thước mao quản có thể xác định được từ áp suất khí cân bằng theo phương pháp Barrett, Joyner và Halenda (B.J.H) hoặc chính xác hơn theo phương pháp phiếm hàm mật độ DFT.

Trong luận án, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 được thực hiện ở nhiệt độ 77K, trên máy Tri Start-3000 Micromeritics. Phép đo được thực hiện ở khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

II.3.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là kỹ thuật hiển vi quang học truyền qua sử dụng một chùm electron có năng lượng cao truyền qua một mẫu vật siêu mỏng, tương tác với mẫu vật. Từ tương tác của các electron truyền qua mẫu vật, hình ảnh được tạo ra. Hình ảnh được truyền qua bộ phận khuếch đại và hội tụ vào một thiết bị ghi hình như màn hình huỳnh quang, lớp ảnh phim, hay một cảm biến, từ đó thu được các thông tin về cấu trúc, hình dạng, kích thước hạt, thành phần của vật liệu...

Trong luận án, ảnh TEM của vật liệu được chụp trên máy JEM1010-JEOL với độ phóng đại từ 10000 lần đến 100000 lần tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương.

II.3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM)

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (high resolution transmission electron microscopy - HRTEM) là phương pháp cơ bản để nghiên cứu cấu trúc bề mặt của vật liệu, cho biết đồng thời hình ảnh bề mặt vật liệu và thông tin nhiễu xạ của vật liệu. Trong kĩ thuật này, chùm electron được tập trung lên lớp vật liệu mỏng (< 200nm). Chùm electron tới khi qua mẫu một phần được truyền qua và một phần bị nhiễu xạ. Sau khi được phóng đại với hệ số từ 50 đến 106 lần, tín hiệu thu được tiếp tục được ghi bởi đầu ghi với màn hình huỳnh quang hoặc bản mỏng hay camera.

Trong luận án, ảnh HRTEM được ghi lại trên máy HRTEM Jem 2100, Jeol tại Viện vật liệu – Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

II.3.6. Phương pháp khử hiđro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2)

Khử theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2) là kĩ thuật thường được sử dụng để đặc trưng xúc tác. Bằng việc áp dụng phương pháp TPR có thể có được các thông tin về khả năng bị khử của bề mặt vật liệu khi gia nhiệt với một tốc độ gia nhiệt không đổi trong môi trường chất khử, thường là H_2 trong môi trường Ar. Đầu ghi TCD được sử dụng để ghi lại sự thay đổi độ dẫn nhiệt của dòng khí, cho phép xây dựng đường cong nồng độ TCD, từ đó xác định được lượng H_2 tiêu thụ trong suốt quá trình khử dựa vào diện tích của đường cong TPR.

Trong luận án, tính chất oxi hóa khử của vật liệu được xác định bằng kỹ thuật TPR-H_2 trên máy Autochem II 2920, Automated Catalyst Characterisation System (Micromeritics) tại – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

II.3.7. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX/EDS)

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS, EDX hoặc EDXRF) là một kỹ thuật để phân tích thành phần các nguyên tố hay đặc trưng hóa học của một mẫu. Theo nguyên lý, phương pháp này dựa trên sự tương tác giữa bức xạ điện từ và vật chất,

khi mẫu vật bị bắn phá bởi một chùm electron hoặc chùm tia X và phát ra tia X. Về cơ bản, mỗi nguyên tố có một cấu trúc nguyên tử duy nhất do đó các tia X phát ra cũng sẽ là đặc trưng riêng biệt cho nguyên tố đó. Để thực hiện phép phân tích, một chùm electron năng lượng cao hoặc chùm tia X được hội tụ vào mẫu vật. Chùm tia tới này có thể kích thích electron ở lớp trong của nguyên tử, đẩy electron ra và để lại một lỗ trống. Khi đó, electron ở lớp ngoài sẽ vào vị trí trống đó và giải phóng ra năng lượng dưới dạng tia X. Tia X phát ra là đặc trưng cho sự chênh lệch năng lượng giữa 2 lớp vỏ electron; do đó số lượng và năng lượng của tia X phát ra phụ thuộc vào cấu trúc nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu vật, cho phép xác định thành phần các nguyên tố đó.

Trong luận án, thành phần của các nguyên tố hóa học của vật liệu được xác định bằng phương pháp EDX trên thiết bị JEOL SEM-6510LV sử dụng đầu dò X-Act của Oxford instrument tại Phòng thiết bị ITT, Viện Hóa học – Vật liệu.

II.3.8. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)

Quang phổ tia X (XPS) dựa trên hiệu ứng quang điện. Trong đó, mỗi nguyên tử có electron lõi có năng lượng liên kết đặc trưng bằng năng lượng ion hóa của electron đó. Khi một chùm tia X chiếu vào bề mặt của mẫu, năng lượng của tia X được hấp thụ hoàn toàn bởi electron lõi của nguyên tử. Nếu năng lượng photon hν đủ lớn, electron lõi sẽ thoát khỏi nguyên tử và phát ra từ bề mặt. Electron phát ra với động năng E_k là quang electron. Khi đó năng lượng liên kết của electron lõi được xác định bởi công thức của Einstein: $h\nu = BE + E_k + \varphi$. Trong đó hν là năng lượng tia X (đối với Al Kα, hν = 1486,6 eV, đối với Mg Kα, hν = 1253,6 eV); E_k là động năng của quang electron, có thể xác định được bằng máy phân tích năng lượng; và φ là hàm công của máy phân tích, khoảng 4 ~ 5 eV. Vì hàm công, φ, có thể được triệt tiêu, nên: $BE = h\nu - E_k$.

Bởi vì mỗi nguyên tố có một tổ hợp năng lượng liên kết duy nhất nên phương pháp XPS cho phép xác định thành phần các nguyên tố trên bề mặt.

Trong luận án, phổ XPS được ghi trên máy KRATOS AXIS-ULTRA XPS spectroscopy tại phòng thí nghiệm Vật lý và công nghệ nano, Đại học Murdoch Australia), trong điều kiện chân không 10^{-10} mbar với nguồn bức xạ Al Kα, hν = 1486,6 eV. Năng lượng liên kết được chuẩn hóa theo pic C_{1s} có giá trị 274,6 eV.

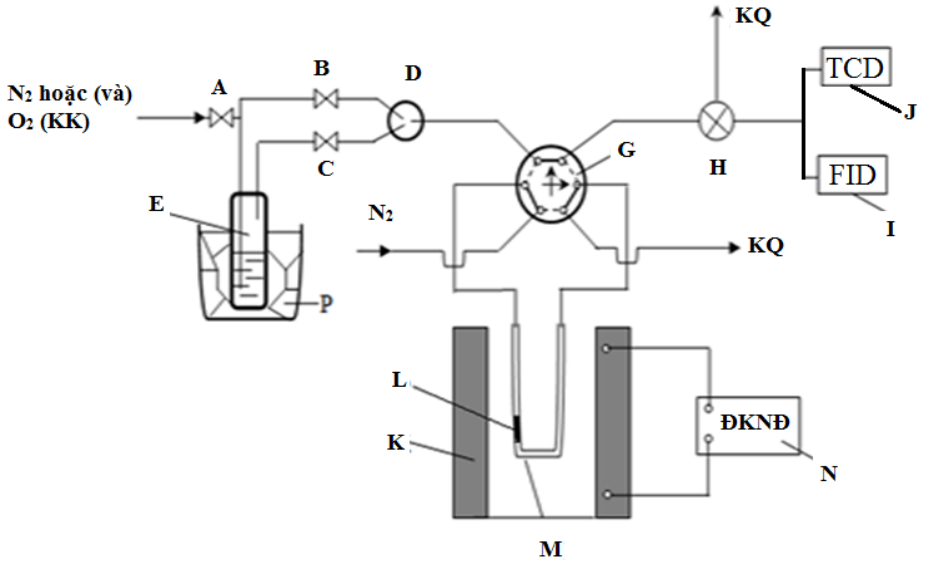
II.3.9. Phân tích nhiệt vi sai (TGA)

Phân tích nhiệt vi sai (TGA) là phương pháp để xác định thành phần cũng như độ bền nhiệt của vật liệu. Về nguyên lý, vật liệu được nung theo chương trình nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt xác định, khi đó sự thay đổi khối lượng và năng lượng theo nhiệt độ hoặc thời gian được ghi lại. Sự mất hay tăng khối lượng do các quá trình phân hủy chất, oxi hóa, hay tách nước… có thể cho phép đặc trưng vật liệu.

Trong luận án, phân tích TGA được thực hiện trên máy DTG-60H, Shimadzu tại Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội ở nhiệt độ từ 25°C đến 800°C trong dòng không khí và dòng Argon với tốc độ nâng nhiệt 3 độ/ phút.

II.4. NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU

II.4.1. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác



Hình II.4.1. Sơ đồ hệ phản ứng vi dòng

Chú thích:

A, B, C: van chỉnh dòng
D: bình trộn khí
E: bình sục chứa *m*-xylen
M: bình phản ứng
L: lớp chất xúc tác
P: bình điều nhiệt
K: lò phản ứng nối với bộ điều khiển nhiệt độ N
G: van 6 ngả để đưa khí phản ứng trực tiếp đến sắc ký hoặc đi qua ống phản ứng
H: van 2 ngả
I: sắc ký detector FID để xác định các chất hữu cơ
J: sắc ký detector TCD để xác định các khí CO, CO_2

Hoạt tính của xúc tác được xác định nhờ hệ vi dòng với sắc kí online có sơ đồ như được chỉ ra trên hình II.4.1. Ống phản ứng chứa 0,3g xúc tác được đặt trong lò nung nối trực tiếp với bộ điều khiển nhiệt độ. Trước khi thực hiện phản ứng, bề mặt chất xúc tác được làm sạch bằng dòng không khí ở 400°C trong 3 giờ sau đó làm nguội đến nhiệt độ thực hiện phản ứng. Phản ứng được thực hiện bằng cách dẫn dòng không khí qua bình sục chứa *m*-xylen giữ ở 0°C sao cho tỉ lệ *m*-xylen/O_2/N_2 bằng 1/100/400 với tốc độ dòng 2L/giờ sau đó hỗn hợp khí được đưa vào ống phản ứng, đi qua xúc tác ở các nhiệt độ từ150^{o}C đến 350°C. Sắc kí khí Shimadu (GC-14A) nối trực tiếp với detetor FID để kiểm tra nồng độ của *m*-xylen trước và sau phản ứng.

Xác định thành phần khí bằng phương pháp FTIR

Để xác định thành phần các chất hữu cơ và vô cơ trong hỗn hợp khí trước và sau phản ứng bằng phương pháp FTIR, hỗn hợp khí được thu vào ống cuvet hình trụ có thể tích 3mL với hai đáy KBr bằng cách nối ống cuvet trực tiếp với dòng khí phản ứng. Sau khi khí đã được thu vào đầy cuvet, hai đầu khí vào và ra của cuvet được khóa lại để cô lập với môi trường khí bên ngoài. Thành phần khí trong cuvet được phân tích trên máy Shimadzu Prestige 21 trong khoảng số sóng từ 400cm^{-1} đến 4000 cm^{-1}.

Độ chuyển hóa

Gọi S_0 và S_i là diện tích pic trên sắc kí đồ tương ứng với *m*-xylen trước phản ứng (khi dòng khí không qua chất xúc tác) và sau khi đã phản ứng (khi dòng khí đã đi qua chất xúc tác). Khi đó độ chuyển hóa α (%) được tính theo công thức:

$$\alpha(\%) = \frac{S_0 - S_i}{S_0} \times 100$$

Với quy trình trên, luận án tiếp tục nghiên cứu các quá trình sau:

II.4.2. Oxi hóa m-xylen trên vật liệu MnO_2 trong dòng khí không chứa oxi

Quá trình oxi hóa *m*-xylen trên MnO_2 được thực hiện trong dòng nitơ với tỉ lệ *m*-xylen/N_2 bằng 1/500 và tốc độ dòng 2L/giờ ở nhiệt độ 220°C trong 100 phút.

Sau khi thực hiện phản ứng xúc tác được hoạt hóa lại trong dòng không khí ở 400°C trong 2 giờ, và dòng nitơ tiếp tục được thổi qua xúc tác ở 400°C trong 1 giờ. Sau đó quá trình oxi hóa *m*-xylen trong dòng khí không chứa oxi được thực hiện nhiều lần để nghiên cứu khả năng lặp lại của quá trình.

II.4.3. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng oxi hóa m-xylen trong các chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt

Phản ứng được thực hiện ở các nhiệt độ 120°C, 150°C, 175°C, 180°C, 200°C, 215°C, 225°C, và 235°C trong hai chế độ: nâng nhiệt và hạ nhiệt. Ở chế độ nâng nhiệt, hoạt tính xúc tác được xác định ở nhiệt độ thấp trước, sau đó ở nhiệt độ cao hơn. Ngược lại, ở chế độ hạ nhiệt, hoạt tính xúc tác được xác định ở nhiệt độ cao trước sau đó ở nhiệt độ thấp.

II.4.4. Nghiên cứu độ bền của xúc tác theo thời gian

Để nghiên cứu độ bền xúc tác, phản ứng được thực hiện ở các nhiệt độ 185°C và 200°C và nhiệt độ phản ứng được giữ cố định trong khoảng thời gian 200 giờ. Kết quả hoạt tính xúc tác của vật liệu được ghi lại sau mỗi 30 phút.

II.4.5. Nghiên cứu độ lặp lại của xúc tác

Để nghiên cứu độ lặp lại của xúc tác, phản ứng được thực hiện ở các nhiệt độ 120°C, 150°C, 175°C, 200°C, 215°C, 225°C, và 235°C. Sau khi thực hiện phản ứng lần thứ nhất, xúc tác được hoạt hóa lại ở 400°C trong 4 giờ. Sau đó phản ứng được thực hiện lần thứ hai. Tiếp tục hoạt hóa và thực hiện phản ứng các lần thứ ba, thứ tư, thứ năm, thứ sáu và thứ bảy.

II.4.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của hơi nước

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hơi nước, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ. Sau đó đưa hơi nước vào dòng khí phản ứng bằng cách dẫn dòng không khí qua bình sục nước ở nhiệt độ phòng trước khi cho qua bình sục chứa *m*-xylen. Phản ứng được thực hiện trong điều kiện có hơi nước trong 3 giờ, sau đó ngừng đưa hơi nước vào dòng khí phản ứng, tiếp tục thực hiện phản ứng trong 2 giờ.

II.4.7. Nghiên cứu khả năng hấp phụ m-xylen trên vật liệu MnO_2

Quá trình hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 được xác định trên hệ vi dòng với 0,3g xúc tác. Mẫu được hoạt hóa ở 400°C trong 2 giờ, sau đó thổi dòng N_2 ở cùng nhiệt độ hoạt hóa và làm nguội đến nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ, 50°C và 100°C. Quá trình hấp phụ được thực hiện trong dòng khí mang nitơ với tỉ lệ *m*-xylen/N_2 là 1/500 và tốc độ dòng 2L/giờ.

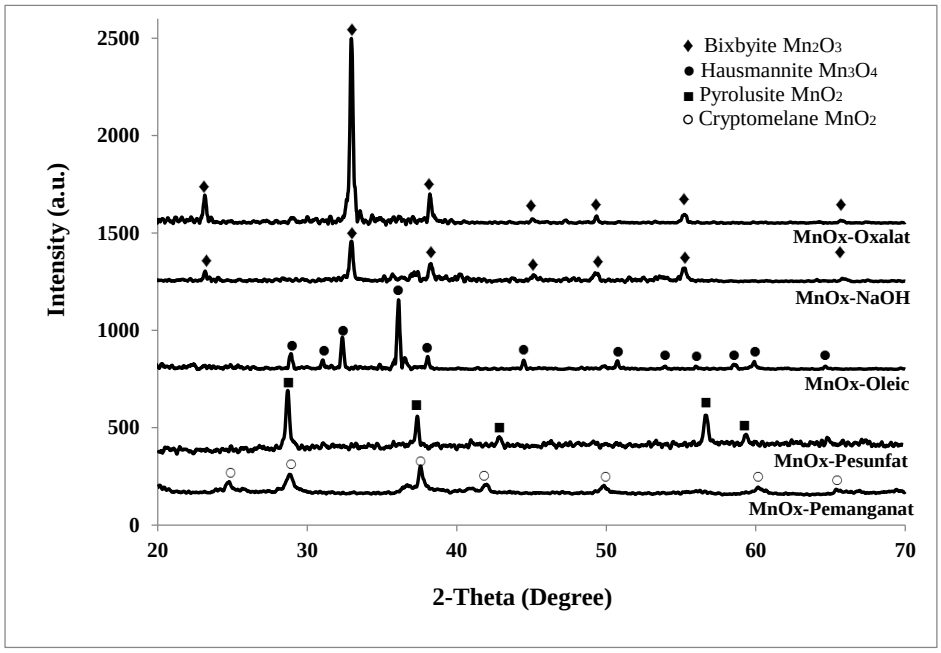
CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP OXIT MANGAN MnO_x

Với mục đích lựa chọn phương pháp tối ưu để tổng hợp oxit mangan cho quá trình oxi hóa VOC, trong nội dung đầu tiên của luận án, MnO_x được tổng bằng các phương pháp khác nhau và khảo sát hoạt tính xúc tác với phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

III.1.1. Cấu trúc của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau

Kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp XRD của các mẫu MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau được chỉ ra trên hình III.1.1.

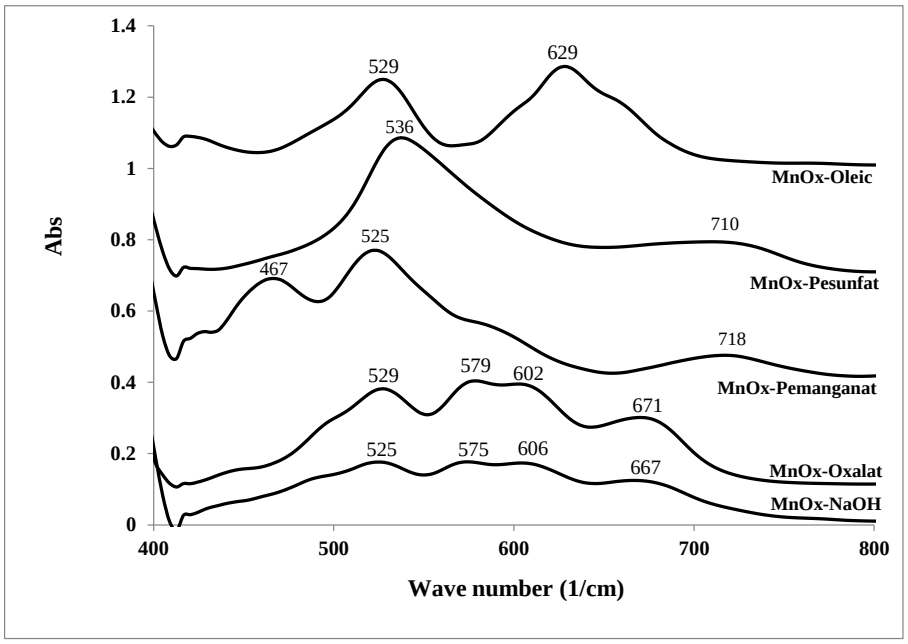


Hình III.1.1. Giản đồ XRD của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau

Dễ dàng quan sát thấy, trên giản đồ XRD của các mẫu MnO_x-*NaOH* và MnO_x-*oxalat* đều xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương của bixbyite Mn_2O_3 ở các giá trị 2θ: 23,1° (211); 32,9° (222); 38,2° (400); 45,0° (332); 49,2° (134); 55,2 (440); và 65,8 (622) (JCPDS 41-1442, nhóm không gian: Ia-3). Ngoài ra, các pic nhiễu xạ đặc trưng của mẫu MnO_x-*oxalat* có cường độ lớn hơn các pic nhiễu xạ tương ứng của MnO_x-*NaOH*, chứng tỏ Mn_2O_3 tổng hợp bằng tác nhân oxalat có độ tinh thể cao hơn.

Trên giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu MnO_x-*oleic*, có thể quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ phương của hausmannite Mn_3O_4 ở các giá trị 2θ: 28,9^o (112); 32,3^o (103); 36,1^o (211); 38,0^o (004); 44,4^o (220); 50,7^o (105); 58,5^o (321); và 59,8^o (224); (JCPDS 24-0734, nhóm không gian: I41/amd).

Sản phẩm thu được khi oxi hóa Mn^{2+} bằng các tác nhân oxi hóa $KMnO_4$ và $(NH_4)_2S_2O_8$ đều là MnO_2 [155]. Tuy nhiên cấu trúc của MnO_x-*pesunfat* và MnO_x-*pemanganat* lại hoàn toàn khác biệt. Trên giản đồ XRD của MnO_x-*pesunfat* xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ phương của pyrolusite (β-MnO_2) ở các giá trị 2θ: 28,9^o (110); 38,0^o (101); 44,4^o (111); 58,5^o (211); và 59,8^o (220); (JCPDS 24-0735, nhóm không gian: P42/mnm); trong khi đó trên giản đồ XRD của MnO_x-*pemanganat* lại xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ phương của cryptomelane (α-MnO_2) ở các giá trị 2θ: 26,5^o (220); 28,8^o (310); 37,7^o (211); 42,1^o (301); 50,0^o (411); 60,4^o (521) và 65,4^o (002); (JCPDS 44-0141, nhóm không gian: I4/m).



Hình III.1.2. Phổ FTIR của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau

Để xác định rõ hơn ảnh hưởng của các phương pháp tổng hợp đến sự hình thành sản phẩm MnO_x, các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp FTIR. Kết quả được trình bày trên hình III.1.2.

Các kết quả đặc trưng bằng phương pháp FTIR của MnO_x cho thấy, dải hấp thụ tương ứng với các dao động Mn–O trong mạng lưới MnO_x nằm ở vùng số sóng 400÷800cm^{-1} [86]. Trên phổ FTIR của MnO_x-*oleic* đã quan sát được hai dải hấp thụ dao động vùng 529 cm^{-1} và 629 cm^{-1} ứng với các dao động biến dạng và dao động hóa trị của Mn–O trong bát diện MnO_6 của Mn_3O_4. Kết quả này phù hợp với những công bố của Dhaouadi H. [44], Sherin J.S. [141], Tian Z-Y. [151], Zhang S. [171], Zhao J. [174]. Trên phổ FTIR của mẫu MnO_x-*NaOH* và MnO_x-*oxalat* đều xuất hiện các dải hấp thụ dao động vùng 525 cm^{-1}, 575 cm^{-1}, 606 cm^{-1} và 667 cm^{-1} tương ứng với các dao động biến dạng và hóa trị Mn–O trong mạng lưới cấu trúc của Mn_2O_3 [23,87,124,138,139]. Ba dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của Mn–O trong cấu trúc của α-MnO_2 ở các vùng 467 cm^{-1}, 525 cm^{-1} và 718 cm^{-1} được quan sát thấy trên phổ dao động của mẫu MnO_x-*pemanganat* [72,78,86,112]. Kết quả FTIR của mẫu MnO_x-*pesunfat* với hai dải hấp thụ vùng 536 cm^{-1} và 710 cm^{-1} phù hợp với các kết quả xác định phổ dao động của β-MnO_2 [97, 98, 111]. Các kết quả thu được từ phương pháp xác định phổ FTIR của các mẫu MnO_x tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau đều phù hợp với kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD. Có thể đề xuất MnO_x được tổng hợp theo các phương trình hóa học sau:

- Với tác nhân kết tủa là NaOH:

$$Mn(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NaNO_3$$

$$4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + 4H_2O$$

- Với tác nhân kết tủa kết tủa là oxalat:

$$Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow MnC_2O_4 + 2NH_4NO_3$$

$$4MnC_2O_4 + 3O_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + 8CO_2$$

- Phản ứng oxi hóa axit oleic bằng $KMnO_4$:

$$18KMnO_4 + 13C_{17}H_{33}COOH + 22H_2O \rightarrow 13C_{15}H_{33}(COOH)_3 + 6Mn_3O_4 + 18KOH$$

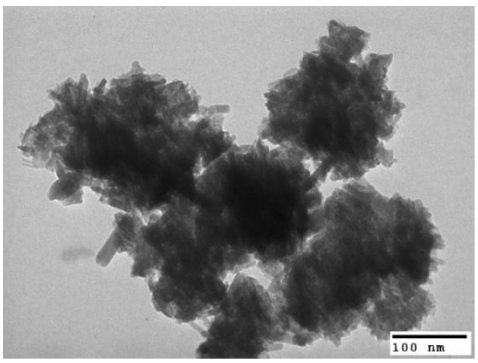
- Phản ứng oxi hóa $Mn(NO_3)_2$ bằng $KMnO_4$:

$$2KMnO_4 + 3Mn(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 2KNO_3 + 4HNO_3$$

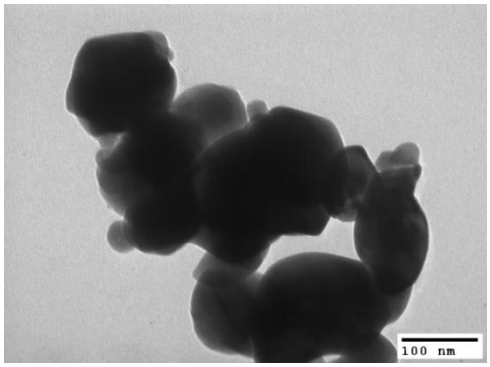
- Phản ứng oxi hóa $MnSO_4$ bằng $(NH_4)_2S_2O_8$:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + MnSO_4 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

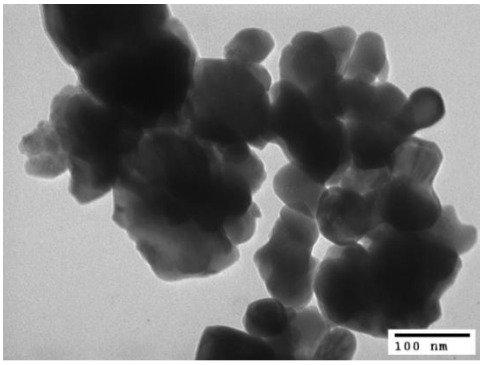
III.1.2. Hình thái học của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau



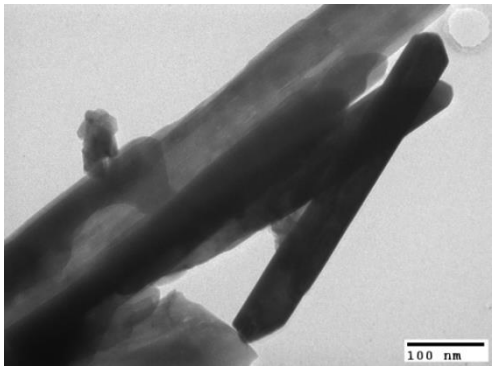
MnO_x-*oleic* (Mn_3O_4)



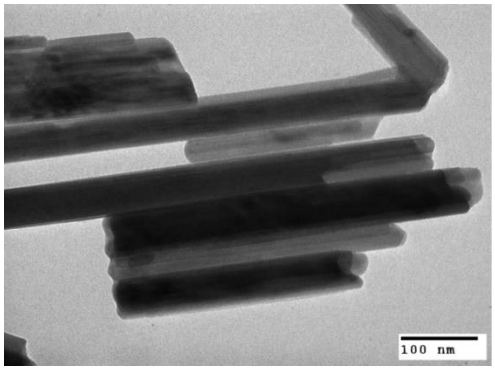
MnO_x-*oxalat* (Mn_2O_3)



MnO_x-*NaOH* (Mn_2O_3)



MnO_x-*pesunfat* (β-MnO_2)



MnO_x-*pemanganat* (α-MnO_2)

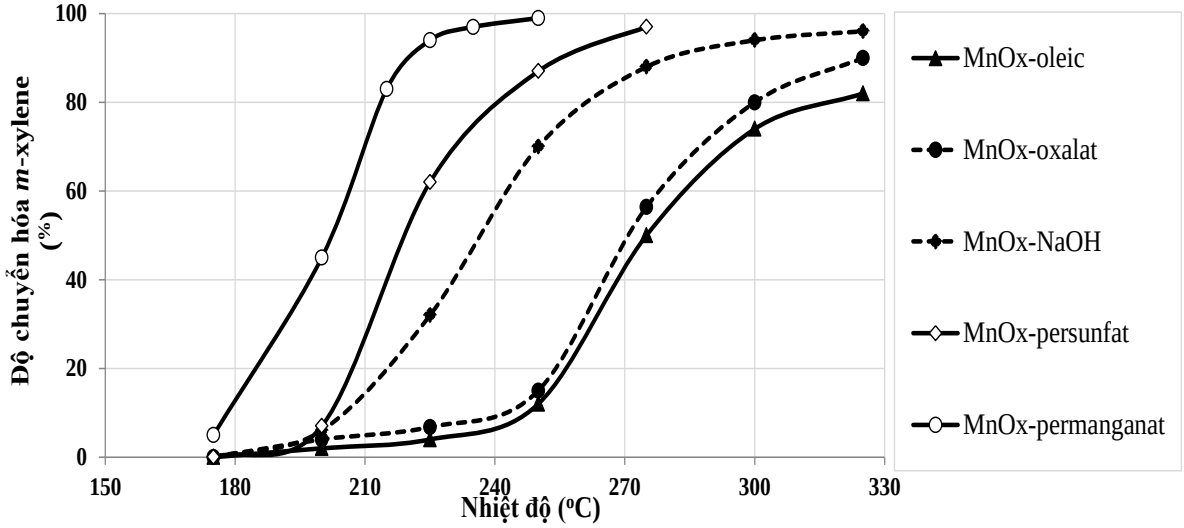
Hình III.1.3. Ảnh TEM của MnO_x tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau

Để xác định hình thái học của MnO_x, các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp TEM. Kết quả xác định TEM được biểu diễn trên hình III.1.3. Có thể quan sát thấy, mẫu MnO_x-*oleic* (Mn_3O_4) được tạo bởi các vụn

hình que nhỏ có đường kính khoảng 10nm. Các vụn hình que này lại tiếp tục kết khối với nhau tạo thành các hạt lớn có kích thước khá đồng đều, khoảng 120 ÷ 150nm. Các mẫu MnO_x-*NaOH* và MnO_x-*oxalat* (Mn_2O_3) đều có dạng hình cầu biến dạng với kích thước hạt tương đối đồng đều. Kích thước hạt của MnO_x-*NaOH* (khoảng 50nm) nhỏ hơn so với kích thước hạt của MnO_x-*oxalat* (khoảng 100nm). Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích XRD của hai mẫu MnO_x-*NaOH* và MnO_x-*oxalat*. β-MnO_2 (MnO_x-*pesunfat*) và α-MnO_2 (MnO_x-*pemanganat*) đều có dạng que với đường kính tương ứng lần lượt khoảng 50nm và 40nm.

III.1.3. Hoạt tính xúc tác của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen

Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của MnO_x trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen được chỉ ra trên hình III.1.4.



Hình III.1.4. Hoạt tính xúc tác của MnO_x tổng hợp theo các phương pháp khác nhau đối với phản ứng oxi hóa m-xylen.

Quan sát kết quả trên hình III.1.4 dễ thấy hoạt tính xúc tác của MnO_x trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen thay đổi khi được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau, hoạt tính tăng dần theo thứ tự: MnO_x-*oleic* (Mn_3O_4) < MnO_x-*oxalat* (Mn_2O_3) <

MnO_x-*NaOH* (Mn_2O_3) < MnO_x-*pesunfat* (MnO_2) < MnO_x-*pemanganat* (MnO_2). Thật vậy, trong khi MnO_x-*oleic* và MnO_x-*oxalat* bắt đầu thể hiện hoạt tính ở nhiệt độ tương đối cao 225°C thì chỉ ở 200°C các xúc tác MnO_x-*NaOH* và MnO_x-*pesunfat* đã thể hiện hoạt tính, và đặc biệt trên xúc tác MnO_x-*pemanganat*, *m*-xylen đã chuyển hóa ở ngay 175°C và đạt tới trên 90% ở nhiệt độ dưới 240°C. Các giá trị T_{50} (nhiệt độ mà tại đó 50% *m*-xylen bị chuyển hóa) của các mẫu xúc tác cũng giảm dần theo thứ tự MnO_x-*oleic* (275°C), MnO_x-*oxalat* (270°C), MnO_x-*NaOH* (235°C), MnO_x-*pesunfat* (220°C) và cuối cùng là MnO_x-*pemanganat* (205°C). Các phân tích ở trên cho thấy, hoạt tính xúc tác của MnO_x phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa của mangan: Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnO_2. Ngoài ra cũng có thể nhận thấy kích thước hạt cũng ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Khi so sánh các mẫu cùng loại oxit như MnO_x-*oxalat* và MnO_x-*NaOH* (Mn_2O_3); MnO_x-*pesunfat* và MnO_x-*pemanganat* (MnO_2), mẫu xúc tác với kích thước hạt nhỏ hơn sẽ thể hiện hoạt tính tốt hơn.

III.1.4. Tiểu kết 1

Như vậy, bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau đã tạo ra các MnO_x có cấu trúc và trạng thái oxi hóa khác nhau: Mn_3O_4 có cấu trúc hausmanite và có dạng các khối que vụn nhỏ là sản phẩm tạo thành khi khử $KMnO_4$ bằng axit oleic. Mn_2O_3 có cấu trúc bixbyite dạng cầu được tạo thành khi tổng hợp bằng phương pháp kết tủa với tác nhân kết tủa NaOH và ammoni oxalat. Quá trình oxi hóa Mn^{2+} bằng các tác nhân oxi hóa khác nhau tạo ra MnO_2 nano que với các cấu trúc khác nhau: sản phẩm là β-MnO_2 khi sử dụng tác nhân oxi hóa ammoni pesunfat và là α-MnO_2 khi sử dụng tác nhân oxi hóa kali pemanganat.

Hoạt tính xúc tác của MnO_x trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen tăng theo chiều tăng số oxi hóa của mangan: Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnO_2. Trong đó, α-MnO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất, có khả năng chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ dưới 240°C. Chính vì vậy, oxi hóa $Mn(NO_3)_2$ bằng $KMnO_4$ là phương pháp được lựa chọn để tổng hợp MnO_2 trong các nghiên cứu tiếp theo.

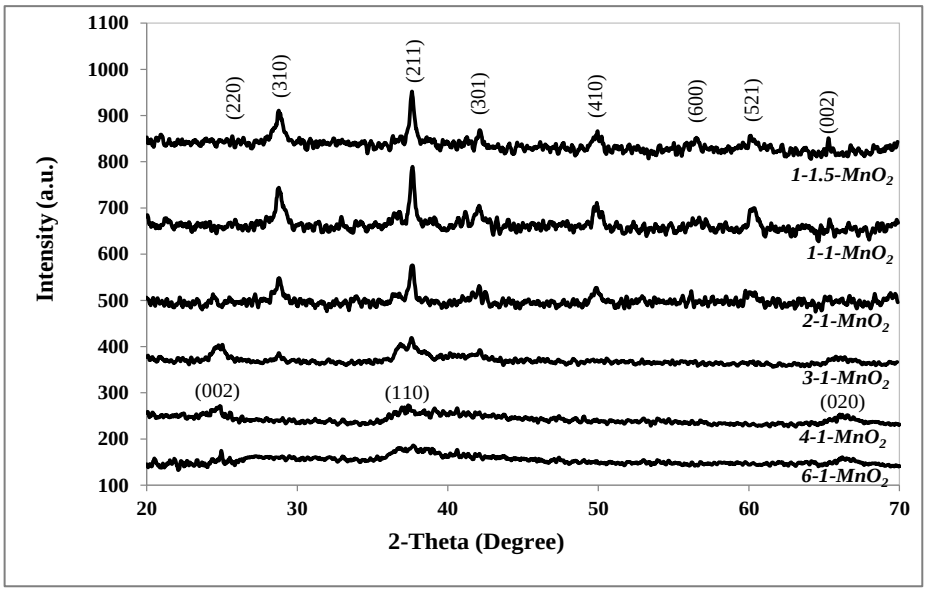
III.2. QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA CỦA MnO_2

Trong nội dung tiếp theo của luận án, MnO_2 được tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa khử giữa $Mn(NO_3)_2$ và $KMnO_4$ kết hợp với quá trình thủy nhiệt và tỉ lệ $KMnO_4/Mn(NO_3)_2$ cũng như thời gian thủy nhiệt được thay đổi với mục đích nghiên cứu sự thay đổi thành phần pha trong quá trình hình thành MnO_2 và ảnh hưởng của sự thay đổi đó tới hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

III.2.1. Nghiên cứu quá trình chuyển pha của MnO_2

III.2.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol giữa $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$

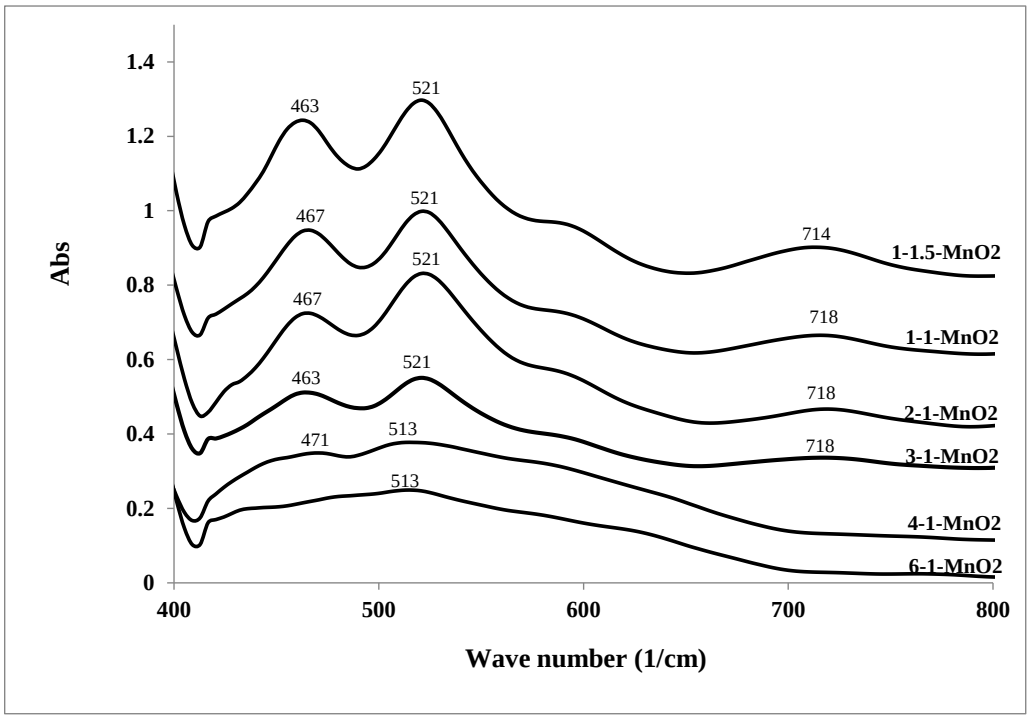
MnO_2 được tổng hợp với 6 tỉ lệ mol giữa $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$ từ 6:1 đến 1:1,5 trong điều kiện nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt lần lượt là 160°C và 2 giờ. Khi đó, sự chuyển pha từ cấu trúc δ-MnO_2 sang cấu trúc của α-MnO_2 có thể được quan sát thông qua các đặc trưng hóa lý của vật liệu.



Hình III.2.1. Giản đồ XRD của các mẫu 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2

Thực vậy, trên giản đồ XRD của các mẫu với tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 6:1 và 4:1 (hình III.2.1) đều xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của δ-MnO_2 ở $2\theta = 25^o$, 37° và 67° tương ứng với các mặt phẳng (002), (110) và

(020) (JCPDS 42-1317) với độ tinh thể không cao. Khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 3:1 bắt đầu quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ phương của α-MnO_2 ở 2θ bằng 26,5^o; 28,8^o; 32,9^o; 37,7^o; 41,1^o; 42,1^o; 50,0^o; 57,1^o; 60,4^o và 65,4^o. Khi tiếp tục giảm tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ từ 3:1 đến 2:1 các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của α-MnO_2 rõ nét hơn với cường độ tăng dần, chứng tỏ độ tinh thể của α-MnO_2 tăng dần. Khi tiếp tục thay đổi tỉ lệ số mol của $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ từ 2:1 đến 1:1,5 thì cấu trúc của α-MnO_2 tương đối ổn định, hầu như không thay đổi. Như vậy, α-MnO_2 được hình thành khá bền ở khoảng tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ từ 2:1 đến 1:1,5. Giá trị kích thước tinh thể trung bình tính theo phương trình Scherrer cho các mẫu 2-1-MnO_2, 1-1-MnO_2 và 1-1.5-MnO_2 lần lượt được xác định là 24nm, 25nm và 26nm.

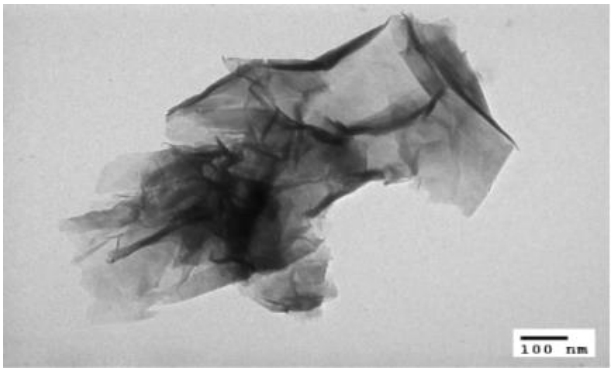


Hình III.2.2. Phổ FTIR của 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2

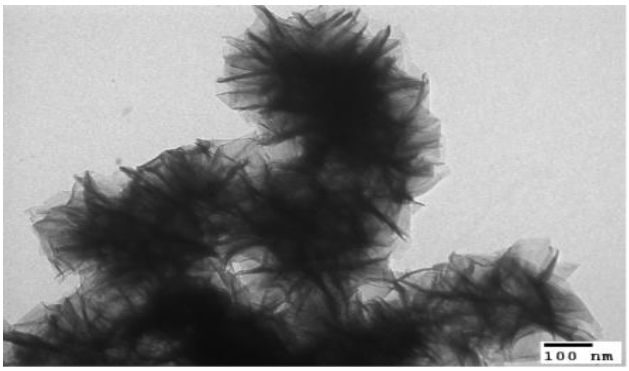
Quan sát kết quả FTIR của các mẫu MnO_2 tổng hợp với tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi từ 6:1 đến 1:1,5 trên hình III.2.2 có thể nhận thấy, trong khoảng tỉ

lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ từ 6:1 đến 4:1, trên phổ FTIR xuất hiện hai dải hấp thụ vùng 471cm^{-1} và 513cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của δ-MnO_2 [7, 86] và khi tỉ lệ này ở khoảng 3:1 đến 1:1,5 quan sát được các dải hấp thụ vùng 467cm^{-1}, 521cm^{-1}, 718cm^{-1} đặc trưng cho các dao động biến dạng và dao động hóa trị Mn–O của α-MnO_2 [86]. Cũng dễ dàng nhận thấy, các dải hấp thụ trên α-MnO_2 xuất hiện rõ nét hơn. Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu về phổ FTIR của δ-MnO_2 và α-MnO_2 của Kang và cộng sự [86], đồng thời cũng phù hợp với kết quả XRD ở trên về sự hình thành δ-MnO_2 ở tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ cao, từ 6:1 đến 4:1 và sự hình thành α-MnO_2 ở tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thấp, từ 3:1 đến 1:1,5.

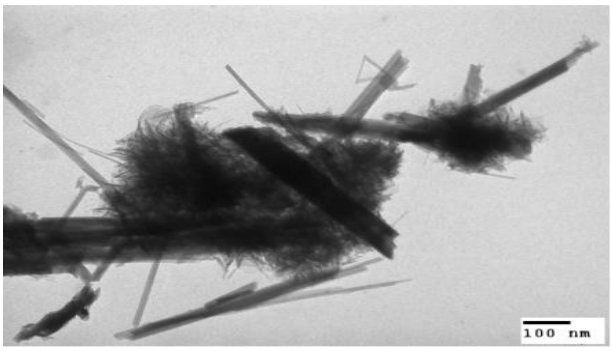
Ảnh TEM trên hình III.2.3 cho thấy sự thay đổi một cách rõ ràng về hình thái học của MnO_2 khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi từ 6:1 đến 1:1,5. Các mẫu 6-1-MnO_2 và 4-1-MnO_2 với cấu trúc của birnessite (δ-MnO_2) có dạng lá hai chiều với đường kính khoảng 400-800nm. Các mẫu 2-1-MnO_2, 1-1-MnO_2 và 1-1,5-MnO_2 với cấu trúc cryptomelane (α-MnO_2) có dạng nano que với đường kính que nằm trong khoảng từ 25÷40 nm (phù hợp với kết quả xác định kích thước tinh thể theo kết quả XRD) và chiều dài que đạt khoảng từ 1 đến vài micromet. Riêng mẫu 3-1-MnO_2 có hình thái học không đồng nhất, chứa đồng thời dạng lá 2 chiều và dạng que 1 chiều. Xiao và cộng sự [164] cho rằng các lớp δ-MnO_2 cần nhiều cation K^+ hơn ống α-MnO_2 để ổn định cấu trúc. Điều này có thể giải thích cho xu hướng hình thành δ-MnO_2 dạng lá với tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ cao (dư nhiều K^+) và hình thành các nano ống α-MnO_2 dạng que khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thấp. Wang và cộng sự [155] cho rằng khi các cation làm bền K^+ tồn tại trong dung dịch với nồng độ cao, quá trình cuốn các lớp δ-MnO_2 (pha trung gian) tạo thành các ống α-MnO_2 xảy ra với tốc độ chậm hơn, cho phép giữ được cấu trúc δ-MnO_2 dạng lá. Điều này cũng giải thích cho việc hình thành cấu trúc hỗn hợp trong mẫu 3-1-MnO_2 khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ ở giá trị trung bình 3:1.



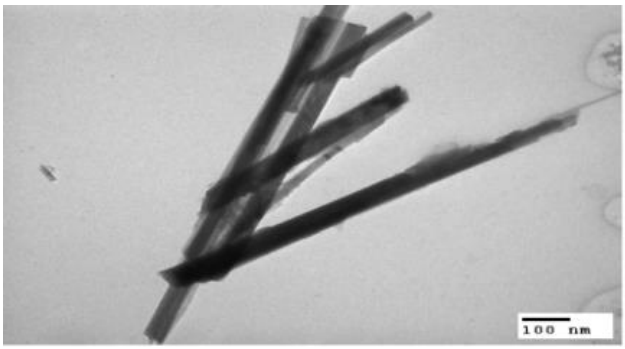
6-1-MnO_2



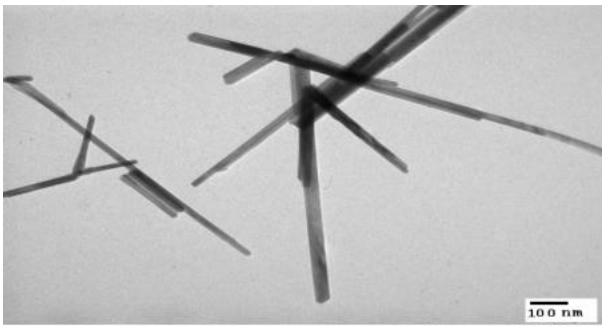
4-1-MnO_2



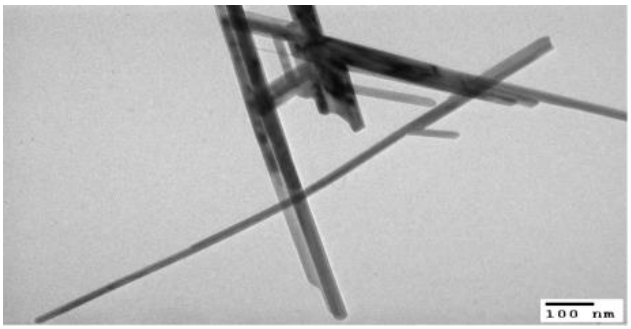
3-1-MnO_2



2-1-MnO_2



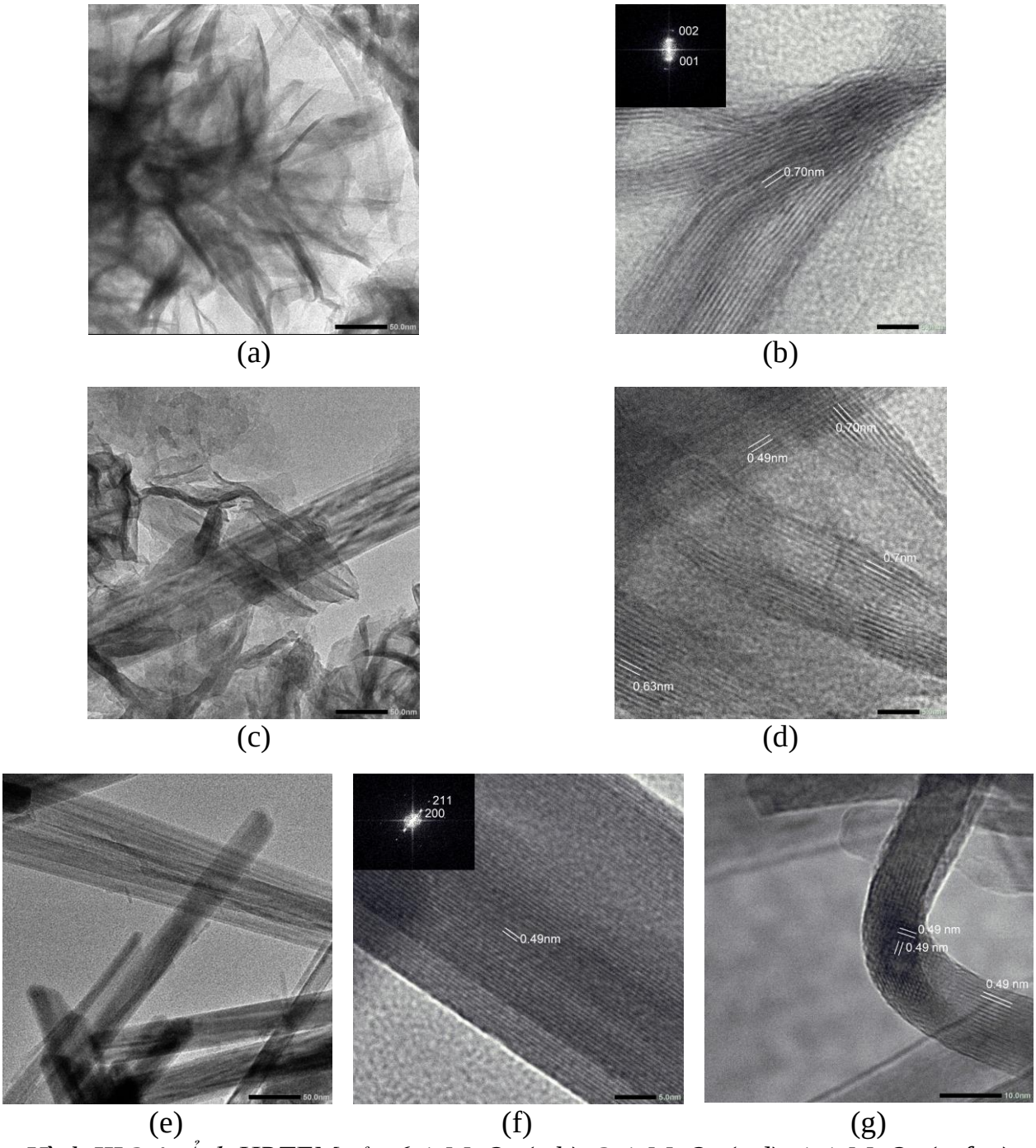
1-1-MnO_2



1-1,5-MnO_2

Hình III.2.3. Ảnh TEM của 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2

Ảnh HRTEM của các mẫu 6-1-MnO_2, 3-1-MnO_2 và 1-1-MnO_2 được trình bày ở trên hình III.2.4.

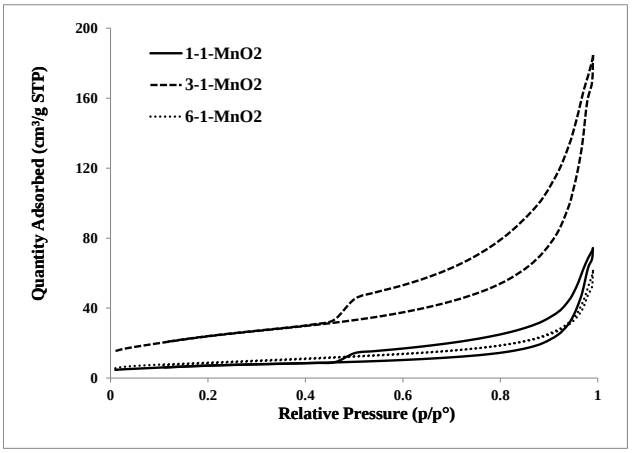


(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

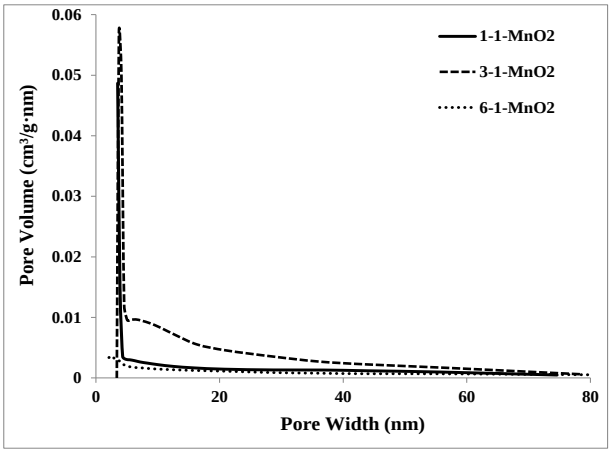
Hình III.2.4. Ảnh HRTEM của 6-1-MnO_2 (a,b); 3-1-MnO_2 (c,d); 1-1-MnO_2 (e, f, g)

Trên ảnh HRTEM của 6-1-MnO_2 chỉ quan sát thấy một loại vân hình lượn sóng với khoảng cách giữa các vân là 0,7 nm, tương ứng với khoảng cách giữa các mặt (001) của tinh thể δ-MnO_2. Sự sắp xếp một cách không trật tự của các giải vân của 6-1-MnO_2 cho thấy δ-MnO_2 được hình thành có độ tinh thể không cao. Trên

ảnh HRTEM của 1-1-MnO_2 cũng chỉ quan sát được một loại vân là những đường thẳng đều chạy dọc theo que MnO_2 với khoảng cách vân là 0,49 nm, là khoảng cách giữa các mặt (200) của tinh thể α-MnO_2. Hình ảnh vân xuất hiện rõ nét cũng như sự phân bố đều đặn của các điểm trên giản đồ SAED (selected area electron diffraction) chèn trong hình III.2.4f chứng tỏ các que MnO_2 tạo thành là các đơn tinh thể với độ tinh thể cao. Trên hình III.2.4g, có thể quan sát thấy 1-1-MnO_2 có cấu trúc bao gồm các ống chạy dọc theo thân que MnO_2 với tiết diện ống vuông có kích thước 0,49 nm. Kết quả này một lần nữa chứng tỏ 1-1-MnO_2 có cấu trúc ống điển hình (2x2) của α-MnO_2. Đối với mẫu 3-1-MnO_2 chứa hỗn hợp α-MnO_2 và δ-MnO_2 trên hình III.2.4d có thể quan sát được các vân tương ứng của đồng thời α-MnO_2 (với khoảng cách 0,49 nm) và δ-MnO_2 (với khoảng cách 0,7 nm). Tuy nhiên ngoài hai loại vân này, trên ảnh HRTEM của 3-1-MnO_2 còn có thể quan sát được loại vân khác, tương đối thẳng với khoảng cách vân là 0,63 nm (hình III.2.4d). Có thể nhận thấy, các vân với khoảng cách 0,63 nm này không phù hợp với khoảng cách của các mặt tồn tại trong cấu trúc của cả δ-MnO_2 và α-MnO_2. Đây có thể là sản phẩm trung gian của quá trình chuyển pha từ δ-MnO_2 thành α-MnO_2.



Hình III.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 6-1-MnO_2



Hình III.2.6. Đường phân bố độ rộng mao quản của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2 ; 6-1-MnO_2

Bảng III.2.1. Tính chất xốp của 1-1-MnO_2; 3-1-MnO_2; 6-1-MnO_2

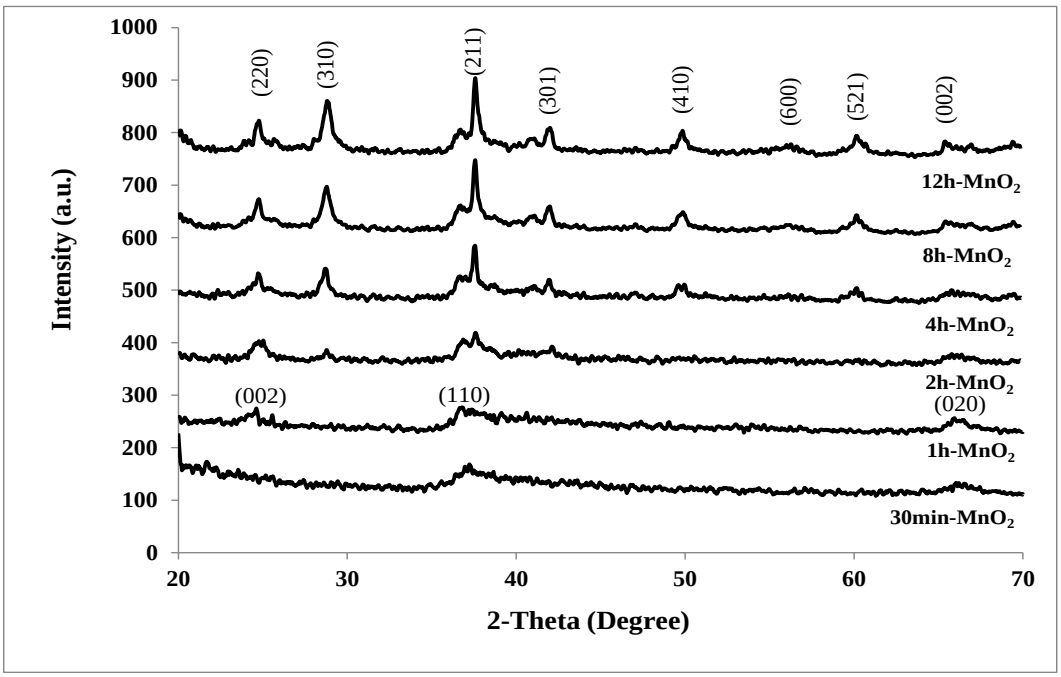
Tên mẫu	*Diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g)*	*Độ rộng mao quản (nm)*
6-1-MnO_2	31	14,1
3-1-MnO_2	86	10,1
1-1-MnO_2	26	11,4

Kết quả nghiên cứu tính chất xốp của các mẫu 1-1-MnO_2, 3-1-MnO_2, 6-1-MnO_2 trên hình III.2.5 cho thấy đường hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của δ-MnO_2 (6-1-MnO_2) thuộc loại II theo phân loại của IUPAC với sự lấp đầy vi mao quản ở vùng P/P_0 thấp, sự ngưng tụ mao quản ở P/P_0 lớn và đường trễ loại H3 theo phân loại của IUPAC. Kết quả này chứng tỏ có sự tồn tại đồng thời của các vi mao quản, mao quản trung bình dạng khe hẹp và cả mao quản rộng giữa các hạt δ-MnO_2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của α-MnO_2 (1-1-MnO_2) và của mẫu hỗn hợp chuyển pha $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (3-1-MnO_2) thuộc loại IV với đường trễ thuộc loại H2, chứng tỏ có sự tồn tại mao quản trung bình hình trụ dạng cổ chai trong vật liệu. Kết quả cũng chỉ ra rằng, α-MnO_2 có diện tích bề mặt riêng S_{BET} = 26 m^2/g, nhỏ hơn diện tích bề mặt của δ-MnO_2, S_{BET} = 31 m^2/g. Tuy nhiên diện tích bề mặt riêng của mẫu hỗn hợp trung gian $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ lại lớn hơn một cách đáng kể S_{BET} = 86 m^2/g. Điều này có thể giải thích do mẫu hỗn hợp trung gian $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ chứa đồng thời các lá và que có cấu trúc và hình thái học khác nhau. Sự không tương đồng về cấu trúc và hình thái học không cho phép các hạt vật liệu có thể "xếp gọn gàng" lên nhau, do đó tạo ra nhiều lỗ hổng giữa các lá và que MnO_2. Vì vậy, vật liệu hỗn hợp trở nên xốp hơn và có diện tích bề mặt riêng lớn hơn rất nhiều so với vật liệu chỉ chứa một loại pha. Trên đường biểu diễn sự phân bố kích thước mao quản của hai mẫu α-MnO_2 (1-1-MnO_2) và $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (3-1-MnO_2) đều xuất hiện một pic nhọn ở vùng d = 3,7nm với độ rộng mao quản trung bình tương ứng là

11,4 nm và 10,1nm; trong khi đó trên đường phân bố kích thước mao quản của δ-MnO_2 (6-1-MnO_2) chỉ xuất hiện một pic rất thấp và tù ở vùng d = 3,6 nm với độ rộng mao quản trung bình 14,1nm.

III.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

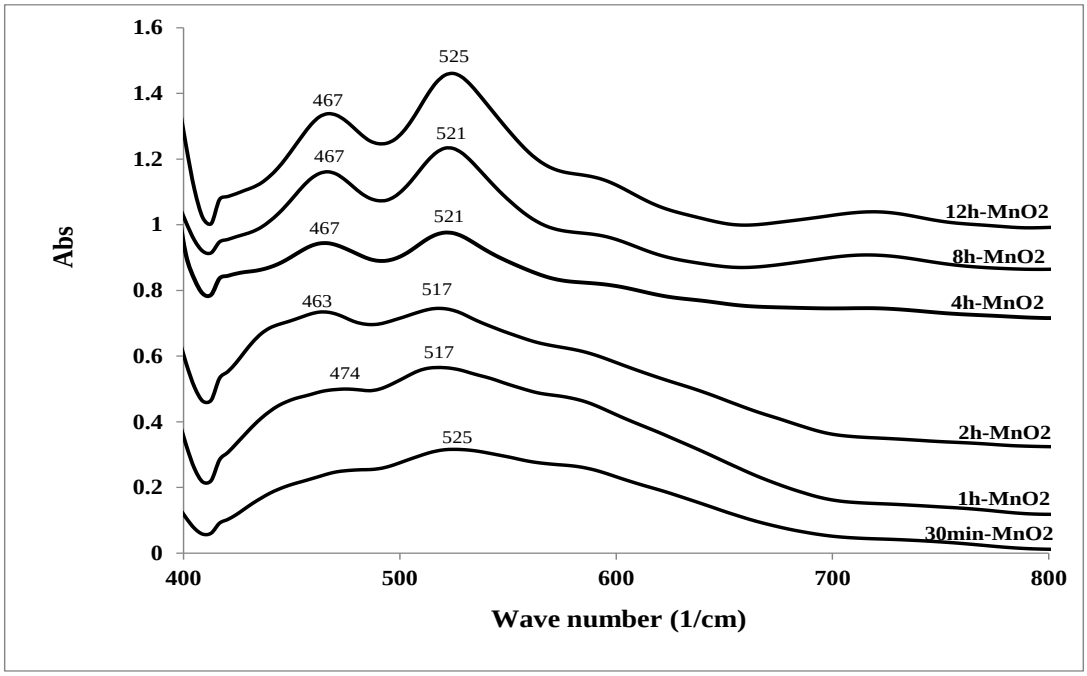
Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới sự chuyển pha từ cấu trúc lớp δ-MnO_2 sang cấu trúc ống α-MnO_2, các mẫu MnO_2 được tổng hợp theo tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ bằng 3:1 và thời gian thủy nhiệt thay đổi từ 30 phút đến 12 giờ.



Hình III.2.7. Giản đồ XRD của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2

Kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD của các mẫu MnO_2 được chỉ ra trên hình III.2.7. Có thể nhận thấy, trong giai đoạn đầu của quá trình hình thành cấu trúc của MnO_2, khi thời gian thủy nhiệt là 30 phút hoặc 1 giờ, sản phẩm tạo thành là pha birnessite δ-MnO_2. Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 2 giờ, có thể quan sát thấy sự chuyển pha từ birnessite δ-MnO_2 sang cryptomelane α-MnO_2. Các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ phương của α-MnO_2 với a = b = 9,81Å và c =

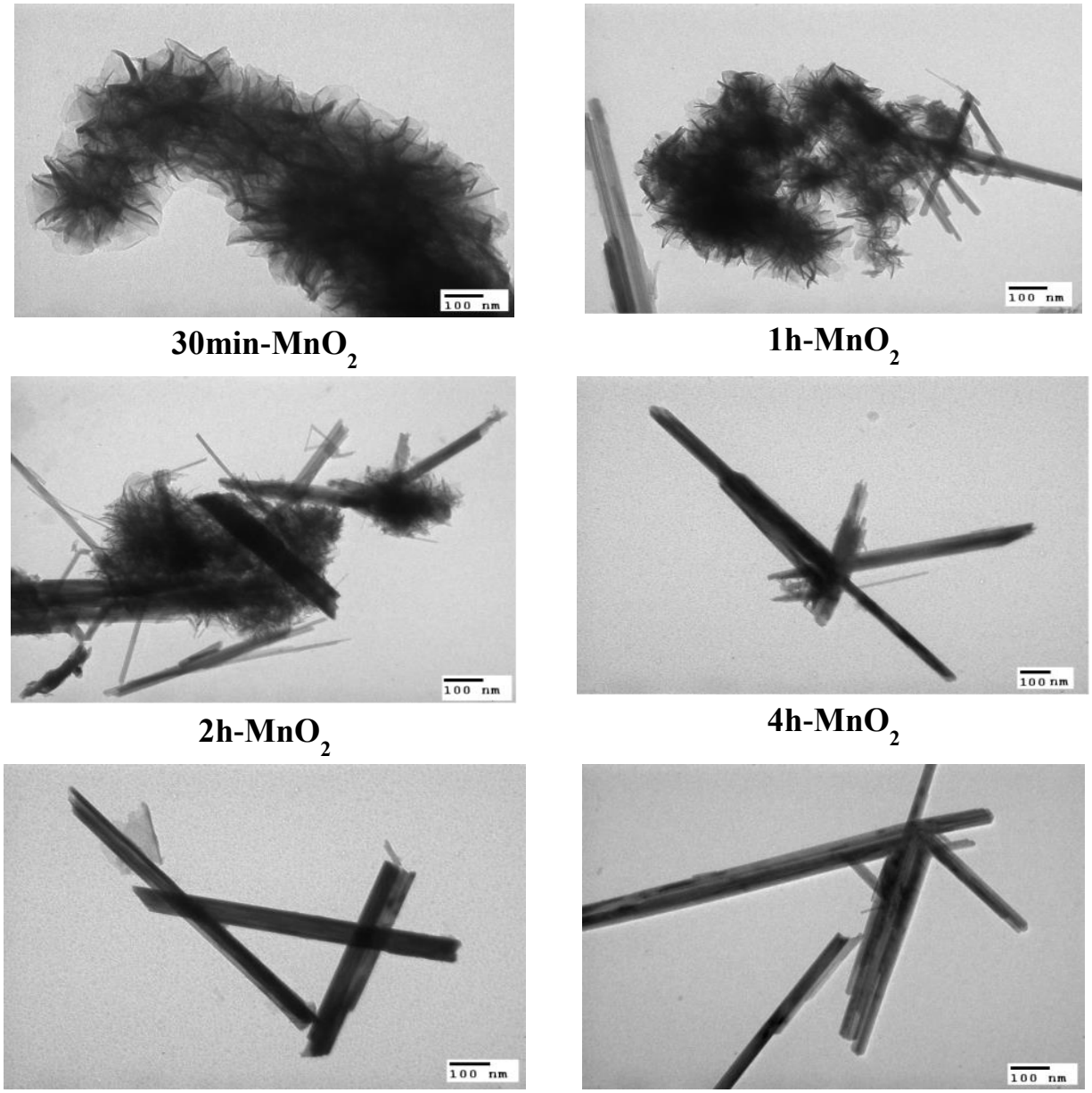
2,85Å đã xuất hiện trên giản đồ XRD của 2h-MnO_2. Khi tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt đến 8 giờ hoặc 12 giờ, các pic đặc trưng cho cấu trúc của α-MnO_2 trở nên sắc nét hơn với cường độ lớn hơn, đồng thời kích thước tinh thể cũng tăng nhẹ từ 22nm (4 giờ) đến 24nm (8 giờ) và 25nm (12 giờ). Như vậy, độ tinh thể của α-MnO_2 tăng dần khi tăng thời gian thủy nhiệt. Tuy nhiên, hình dạng và cường độ của các pic nhiễu xạ thay đổi không đáng kể khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 8 giờ lên 12 giờ. Kết quả XRD cho thấy, δ-MnO_2 là pha trung gian tạo thành trong quá trình hình thành cấu trúc α-MnO_2.



Hình III.2.8. Phổ FTIR của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2

Kết quả FTIR của các mẫu MnO_2 tổng hợp với thời gian thủy nhiệt khác nhau được chỉ ra trên hình III.2.8. Khi thời gian thủy nhiệt là 30 phút hoặc 1 giờ trên phổ FTIR quan sát được các dải hấp thụ tương ứng của δ-MnO_2. Khi tăng thời gian thủy nhiệt đến 2 giờ, quan sát được sự tách pic của hai dải hấp thụ vùng 467cm^{-1} và 517cm^{-1}. Khi thời gian thủy nhiệt lớn hơn 4 giờ, sự tách pic này trở nên

rõ ràng hơn và xuất hiện thêm dải hấp thụ ở vùng 718cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc của α-MnO_2. Như vậy, khi tăng thời gian thủy nhiệt trong quá trình tổng hợp MnO_2, có thể quan sát được sự chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2.



30min-MnO_2 **1h-MnO_2**

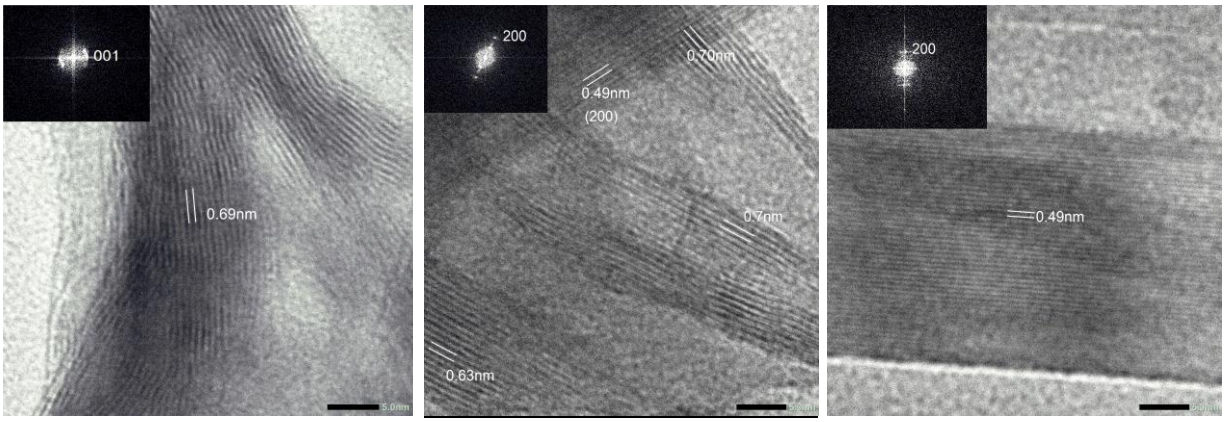
2h-MnO_2 **4h-MnO_2**

8h-MnO_2 **12h-MnO_2**

Hình III.2.9. Ảnh TEM của 30min-MnO_2; 1h-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 4h-MnO_2 ; 8h-MnO_2; 12h-MnO_2

Kết quả ảnh TEM trên hình III.2.9 cũng cho thấy sự chuyển hình thái học từ dạng lá sang dạng que. Với thời gian thủy nhiệt là 30 phút, MnO_2 tổng hợp có cấu

trúc dạng lá hai chiều (2D) với đường kính lá khoảng 200nm. Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 2 giờ, hình thái học của vật liệu tổng hợp chuyển dần từ dạng lá hai chiều sang dạng que một chiều (1D). Trên ảnh TEM của mẫu được xử lý thủy nhiệt với thời gian lớn hơn 4 giờ, chỉ quan sát thấy dạng que 1D sắc và nét. Các que tạo thành có đường kính khoảng 20 ÷ 50nm và chiều dài khoảng 1÷1,5μm.



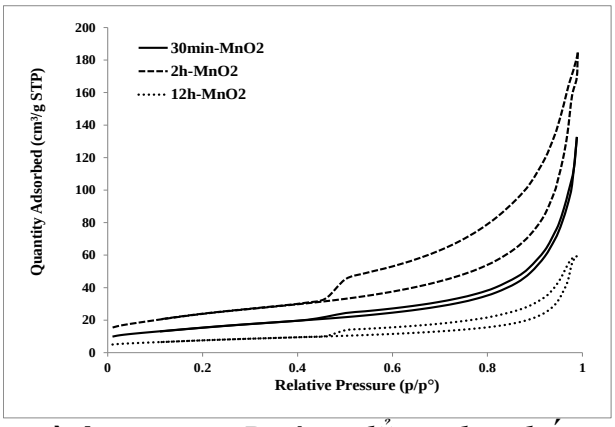
(a) (b) (c)

Hình III.2.10. Ảnh HRTEM của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2

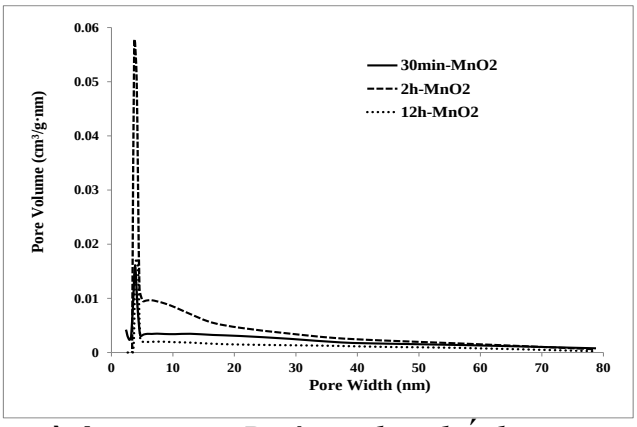
Ảnh HRTEM của các mẫu 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 và 12h-MnO_2 được chỉ ra trên hình III.2.10. Tương tự như khi thay đổi tỉ lệ $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$, các mẫu đơn pha chỉ chứa một loại vân phổ biến tương ứng với mặt mạng chủ đạo của tinh thể; 30min-MnO_2 có các vân lượn sóng với khoảng cách vân là 0,69 nm tương ứng với mặt (001) của δ-MnO_2; 12h-MnO_2 có các vân song song đều đặn với khoảng cách 0,49 nm, tương ứng với mặt (200) của α-MnO_2. Trong khi đó, mẫu trung gian chứa hỗn hợp hai pha δ-MnO_2 và α-MnO_2, 2h-MnO_2 không chỉ có đồng thời hai loại vân chủ đạo của δ-MnO_2 và α-MnO_2, mà còn có cả loại vân trung gian với khoảng cách vân 0,63nm.

Khi so sánh tính chất xốp của các mẫu 30min-MnO_2, 2h-MnO_2 và 12h-MnO_2 như trình bày trên hình III.2.11, III.2.12 và bảng III.2.2, có thể quan sát thấy, đường hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của 30min-MnO_2 (δ-MnO_2) cũng thuộc loại II và đường trễ thuộc loại H3 theo phân loại của IUPAC đặc trưng cho mao quản

dạng khe hẹp với diện tích bề mặt riêng là S_{BET} = 65m^2/g. Các mẫu 2h-MnO_2 ($\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$) và 12h-$MnO_2$ (α-MnO_2) cũng có đường hấp phụ-khử hấp phụ N_2 thuộc loại IV với đường trễ thuộc loại H2 theo phân loại của IUPAC của vật liệu mao quản trung bình hình trụ dạng cổ chai. Khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 30 phút đến 2 giờ, vật liệu chuyển dần từ cấu trúc δ-MnO_2 sang α-MnO_2. Sự thay đổi này kéo theo sự tăng diện tích bề mặt của vật liệu và diện tích bề mặt riêng của vật liệu đạt giá trị cực đại S_{BET} = 86 m^2/g khi vật liệu chứa đồng thời hỗn hợp δ-MnO_2, α-MnO_2 và pha trung gian (2h-MnO_2). Khi tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt từ 2 giờ đến 12 giờ thì diện tích bề mặt riêng của vật liệu lại giảm còn 27m^2/g. Kết quả cho thấy, xu hướng biến đổi diện tích bề mặt riêng của MnO_2 khi thay đổi thời gian thủy nhiệt cũng tương tự như khi thay đổi tỉ lệ $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$.



Hình III.2.11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2; 12h-MnO_2



Hình III.2.12. Đường phân bố độ rộng mao quản của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2

Bảng III.2.2. Tính chất xốp của 30min-MnO_2; 2h-MnO_2 ; 12h-MnO_2

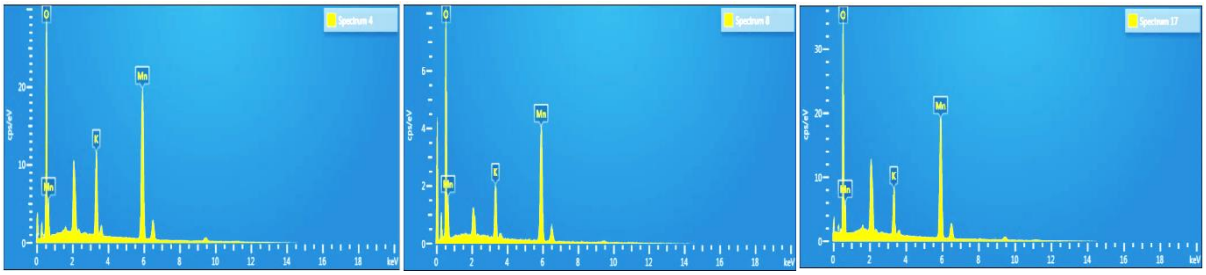
Tên mẫu	*Diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g)*	*Độ rộng mao quản (nm)*
30min-MnO_2	56	14,2
2h-MnO_2	86	10,1
12h-MnO_2	27	12,2

Như vậy, các kết quả XRD, FTIR và HRTEM được trình bày ở trên đều chỉ ra rằng, khi tổng hợp MnO_2 từ phản ứng oxi hóa – khử giữa kali pemanganat và mangan nitrat kết hợp với quá trình xử lý thủy nhiệt, trong giai đoạn đầu khi thời gian thủy nhiệt < 1 giờ, sản phẩm tạo thành là pha birnessite δ-MnO_2 có cấu trúc lớp với dạng lá. Sau đó, có sự chuyển pha dần dần từ cấu trúc lớp δ-MnO_2 sang cấu trúc ống cryptomelane α-MnO_2 (2x2) dạng que. Khi thời gian thủy nhiệt khoảng 2 giờ, vật liệu thu được chứa đồng thời hai pha δ-MnO_2 và α-MnO_2 và với thời gian thủy nhiệt lớn hơn 4 giờ, sản phẩm tạo thành chỉ chứa đơn pha α-MnO_2.

III.2.2. Ảnh hưởng của cấu trúc đến thành phần nguyên tố của MnO_2

III.2.2.1. Kết quả EDX

Kết quả xác định thành phần các nguyên tố của các mẫu δ-MnO_2 (6-1-MnO_2), α-MnO_2 (1-1-MnO_2) và $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (3-1-MnO_2) theo phương pháp EDX được chỉ ra trên hình III.2.13 và bảng III.2.3.



(a) (b) (c)

Hình III.2.13. Giản đồ EDX của δ-MnO_2 (a), $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (b) và α-MnO_2 (c)

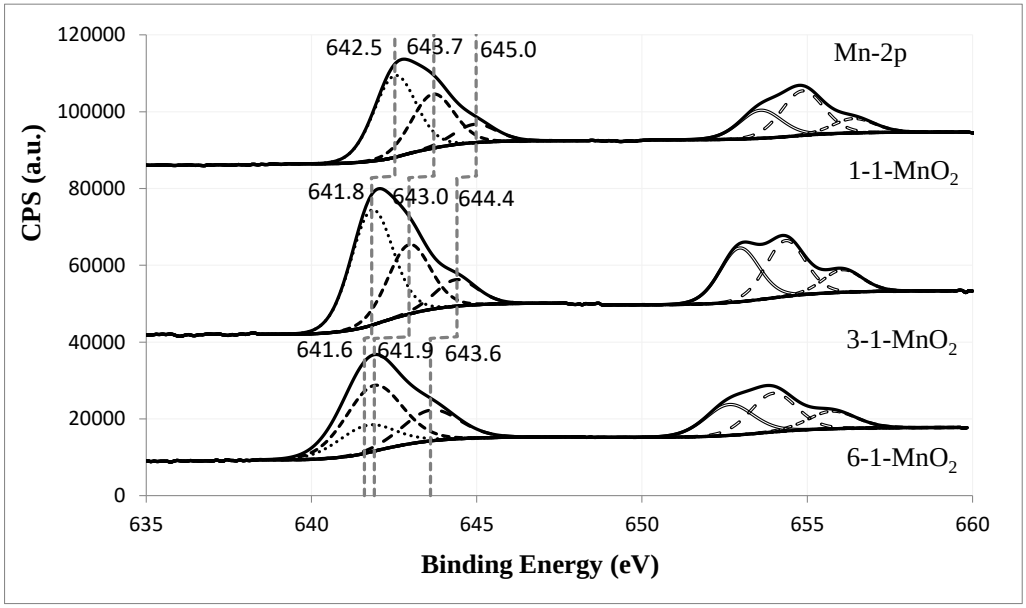
Trước hết, có thể nhận thấy, khi chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2, tỉ lệ O : Mn tăng từ 2,3 lên 2,7. Như vậy, có thể trạng thái oxi hóa trung bình của mangan tăng khi chuyển từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2. Bên cạnh đó, tỉ lệ K:Mn nằm trong khoảng 0,16 ÷ 0,23, phù hợp với công thức thực nghiệm của MnO_2 là $K_{2-x}Mn_8O_{16}$ [63]. K^+ là cation trao đổi tồn tại giữa các lớp bát diện MnO_6 của δ-MnO_2 và giữa các ống trong cấu trúc α-MnO_2 để bù lại điện tích âm tạo thành khi các cation Mn^{2+} và Mn^{3+} thay thế Mn^{4+} trong cấu trúc MnO_2. Vì vậy, hàm lượng K^+ thường

phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa trung bình của mangan trong MnO_2. Khi chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2 số oxi hóa trung bình của mangan tăng, như vậy hàm lượng K^+ trong cấu trúc MnO_2 sẽ giảm. Wang và cộng sự [155] chứng minh rằng K^+ là cation làm bền cho cấu trúc δ-MnO_2. Điều này cũng phù hợp với kết quả mà luận án thu được: hàm lượng K^+ trong δ-MnO_2 lớn hơn hàm lượng K^+ trong α-MnO_2.

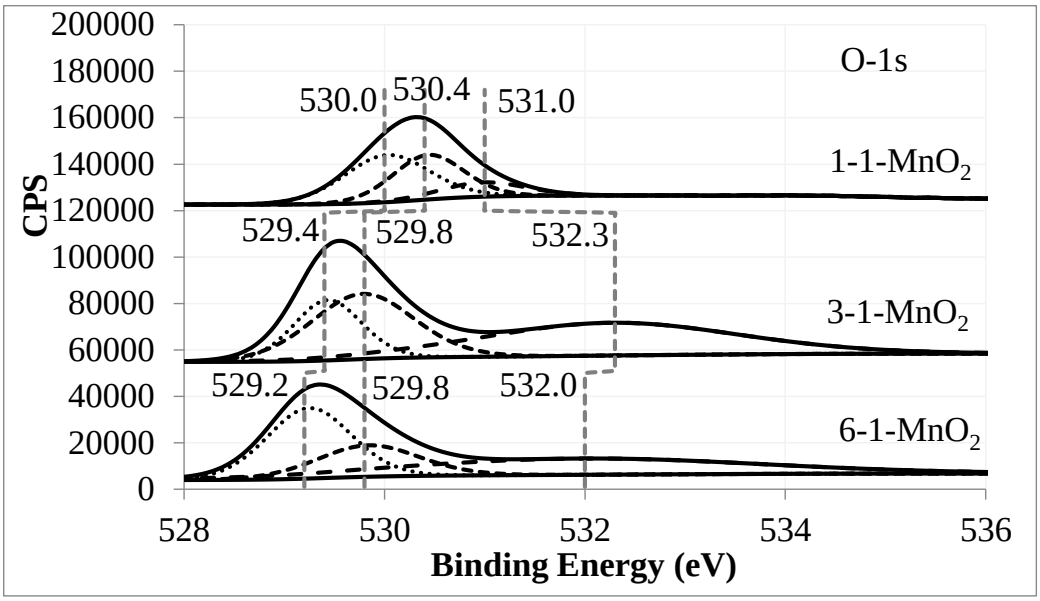
Bảng III.2.3. Thành phần nguyên tố của δ-MnO_2, $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 và α-MnO_2

Nguyên tố	*Hàm lượng nguyên tố (% số mol)*		
	δ-MnO_2	*$\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2*	*α-MnO_2*
O	65,2	67,8	69,7
K	6,5	5,3	4,2
Mn	28,3	27,0	26,1
K:Mn	**0,23**	**0,20**	**0,16**
O:Mn	**2,3**	**2,5**	**2,7**

III.2.2.2. Kết quả XPS



Hình III.2.14. Phổ XPS Mn 2p của δ-MnO_2, $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 và α-MnO_2



Hình III.2.15. Phổ XPS O 1s của của δ-MnO_2, δ→α-MnO_2 và α-MnO_2

Thành phần các nguyên tố trên bề mặt cũng như trạng thái oxi hóa của mangan và các phần tử oxi trên bề mặt được xác định bằng phương pháp XPS. Phổ XPS Mn 2p và O 1s của các mẫu *δ*-MnO_2, *δ→α*-MnO_2 *và α*-MnO_2 được chỉ ra trên hình III.2.14 và III.2.15.

Như quan sát trên hình III.2.14, phổ Mn 2p của tất cả các mẫu được tách ra làm hai vùng Mn $2p_{3/2}$ và Mn $2p_{1/2}$ với khoảng cách hai vùng khoảng 2,0 ÷ 2,2 eV. Tín hiệu trên vùng Mn $2p_{3/2}$ được tách thành 3 pic thành phần ở các năng lượng liên kết ở khoảng 642 eV, 643 eV, và 644 eV tương ứng với các phần tử Mn^{2+}, Mn^{3+} và Mn^{4+} trên bề mặt MnO_2. Có thể dễ dàng quan sát thấy, khi chuyển từ *δ*-MnO_2 sang *δ→α*-MnO_2 *và α*-MnO_2, có sự dịch chuyển các pic đặc trưng cho Mn^{2+}, Mn^{3+} và Mn^{4+} về phía có năng lượng liên kết cao hơn: pic ứng với Mn^{2+} chuyển từ 641,6eV lên 641,8eV và 642,5eV; pic ứng với Mn^{3+} chuyển từ 641,9eV lên 643,0eV và 643,7eV; pic ứng với Mn^{4+} chuyển từ 643,6eV lên 644,4eV và 645,0eV. Phần trăm của các phần tử Mn^{n+} trên bề mặt vật liệu được xác định dựa vào diện tích của các pic và được chỉ ra trong bảng III.2.4. Tỉ lệ các thành phần Mn^{2+}, Mn^{3+} và Mn^{4+} được cho rằng có ảnh hưởng rất lớn đến các sự tồn tại của các phần tử oxi trên bề mặt.

Mangan ở trạng thái oxi hóa cao Mn^{4+} sẽ tạo ra nhiều phần tử oxi hấp phụ bề mặt như O_2^- và O^-. Mangan ở trạng thái oxi hóa thấp Mn^{2+} sẽ tạo ra nhiều phần tử oxi trống V_O [148]. Hai loại oxi hấp phụ bề mặt và oxi trống đều là những phần tử linh động. Vì vậy, vật liệu có hàm lượng Mn^{4+} và Mn^{2+} cao hơn sẽ chứa nhiều thành phần oxi hoạt động hơn, dễ dàng tham gia vào quá trình chuyển hóa VOC hơn.

Bảng III.2.4. Kết quả phân tích phổ XPS của δ-MnO_2, δ→α-MnO_2 và α-MnO_2

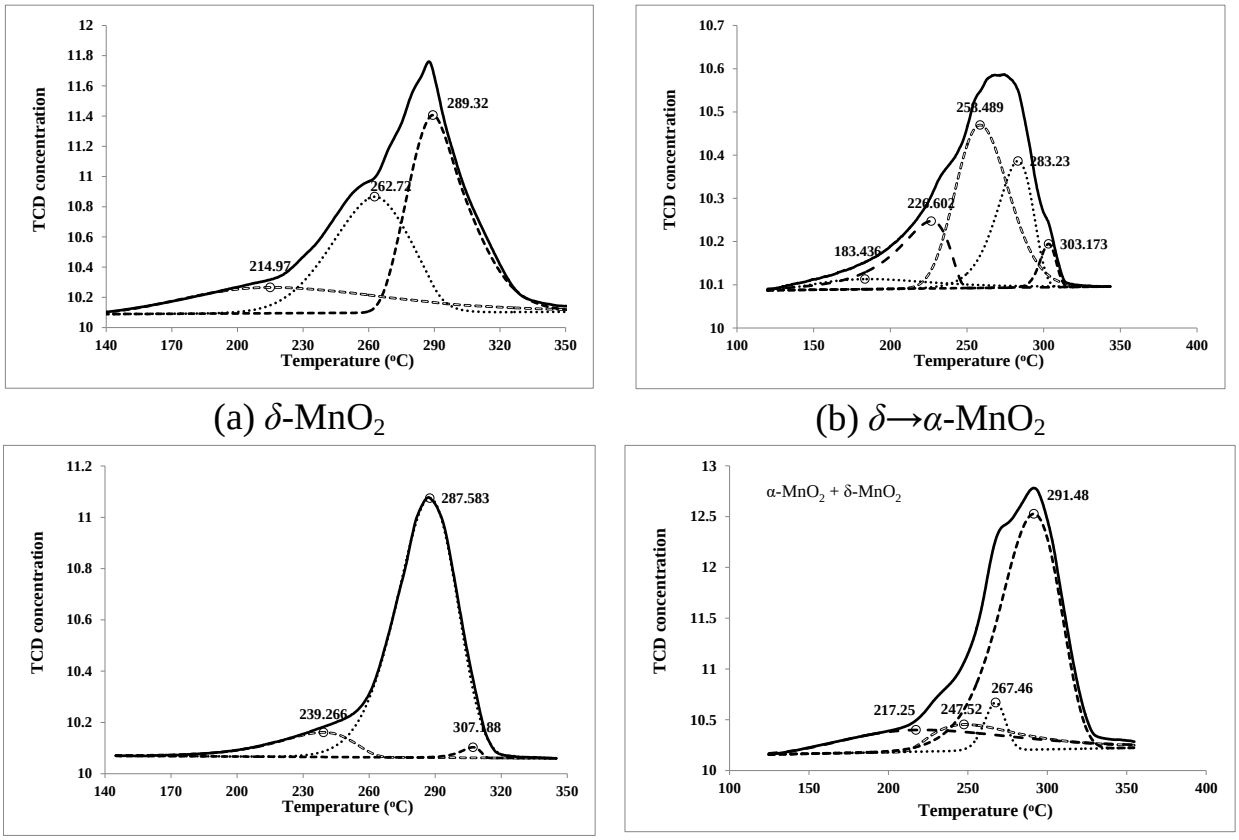
Mẫu	Phổ	Trạng thái liên kết	Năng lượng liên kết (eV)	FWHM (eV)	Phần trăm (%)
δ -MnO_2	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	641,6	2,0	22,2
		Mn^{3+}	641,9	2,0	53,0
		Mn^{4+}	643,6	2,0	24,8
	O1s	O^{2-}	529,2	1,1	39,7
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	529,8	1,2	21,5
		OH^- và H_2O_{hp}	532,0	1,2	38,8
δ→α-MnO_2	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	641,8	1,5	54,6
		Mn^{3+}	643,0	1,5	32,9
		Mn^{4+}	644,4	1,5	12,5
	O1s	O^{2-}	529,4	0,8	20,7
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	529,8	1,2	33,6
		OH^- và H_2O_{hp}	532,3	3,0	45,7
α-MnO_2	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	642,5	1,3	53,0
		Mn^{3+}	643,7	1,5	35,1
		Mn^{4+}	645,0	2,0	11,9
	O1s	O^{2-}	530,0	1,0	47,9
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	530,4	0,8	37,6
		OH^- và H_2O_{hp}	531,0	1,0	14,5

Dựa vào kết quả về thành phần mangan bề mặt trong bảng III.2.4 có thể thấy rằng, khi chuyển từ δ-MnO_2 sang $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$, hàm lượng Mn^{2+} bề mặt tăng mạnh từ 22,2% lên 54,6%; trong khi hàm lượng Mn^{4+} bề mặt giảm từ 24,8% xuống 12,5%. Khi chuyển từ $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ sang α-MnO_2 hàm lượng Mn^{2+} bề mặt lại giảm nhẹ còn 53,0% và hàm lượng Mn^{4+} bề mặt còn 11,9%. Như vậy, hàm lượng Mn^{2+} và Mn^{4+} bề mặt ở $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ là cao nhất, có thể do vậy mà hàm lượng oxi bề mặt linh động nhiều hơn so với các mẫu chứa đơn pha δ-MnO_2 và α-MnO_2. Điều này cũng được thể hiện thông qua tín hiệu XPS của O 1s. Như được chỉ ra trên hình III.2.15, tín hiệu O 1s được tách ra làm ba thành phần: pic ở vùng năng lượng liên kết thấp khoảng 529,5 eV đặc trưng cho oxi mạng lưới O^{2-}; pic ở vùng năng lượng liên kết trung bình khoảng 530 eV đặc trưng cho oxi hoạt động bề mặt O_2^{2-}, O^-, O_2^- và oxi trống V_O; pic ở vùng năng lượng liên kết cao nhất 532 ÷ 533 eV đặc trưng cho oxi của các nhóm OH và phân tử nước trên bề mặt vật liệu [40, 70, 132, 148]. Trong ba loại phần tử oxi này, các phần tử oxi hoạt động bề mặt O_2^{2-}, O^-, O_2^- và V_O có độ linh động cao và là yếu tố quyết định đến khả năng xúc tác của vật liệu. Vì vậy, vật liệu có tỉ lệ $O_{hđ}/O^{2-}$ (tỉ lệ hàm lượng oxi hoạt động $O_{hđ}$, bao gồm các O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O và OH trên bề mặt so với oxi mạng lưới O^{2-}) cao sẽ có xu hướng thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn. Tỉ lệ $O_{hđ}/O^{2-}$ của mẫu δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 lần lượt là 1,52; 3,83 và 1,09. Rõ ràng, mẫu $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ chứa hàm lượng các phần tử oxi linh động cao nhất. Hơn nữa, cường độ của các pic trên phổ XPS được cho là tỉ lệ với số nguyên tử khuếch tán trên bề mặt. Trong khi đó số nguyên tử khuếch tán trên bề mặt tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt của vật liệu. Chính vì vậy, cường độ pic trên phổ XPS của MnO_2 thay đổi cùng với xu hướng thay đổi diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Cũng có thể dễ dàng quan sát thấy trên hình III.2.14 và III.2.15, cường độ của các pic trên phổ XPS Mn-2p và O-1s đều tăng khi chuyển từ δ-MnO_2 sang $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ sau đó lại giảm khi chuyển sang α-MnO_2. Xu hướng này phù hợp với xu hướng thay đổi diện tích bề

mặt riêng của vật liệu theo kết quả BET đã chỉ ra ở phần trước. Bên cạnh đó, Tang và cộng sự [148] cũng cho rằng, oxit mangan với độ tinh thể cao hơn sẽ chứa nhiều thành phần oxi mạng lưới O^{2-} hơn. Thực vậy, mẫu α-MnO_2 có độ tinh thể cao hơn (theo kết quả XRD) và chứa hàm lượng O^{2-} vượt trội (47,9%) so với hai mẫu còn lại. Ngoài ra, có thể quan sát được sự dịch chuyển các pic trên phổ XPS Mn-2p của các mẫu theo chiều tăng dần năng lượng liên kết khi chuyển từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2. Điều này chứng tỏ có sự tăng dần về số oxi hóa trung bình khi chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2 [104]. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả EDX.

Kết quả XPS chỉ ra dạng tồn tại $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ có khả năng hoạt động hóa học mạnh hơn các dạng đơn pha δ-MnO_2 hoặc α-MnO_2.

III.2.3. Ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất oxi hóa khử của MnO_2



(a) δ-MnO_2 (b) $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$

(c) α-MnO_2 (d) Hỗn hợp δ-MnO_2 và α-MnO_2

Hình III.2.16. Giản đồ TPR-H_2 của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2

Bảng III.2.5. Lượng hiđro tiêu thụ của δ-MnO_2, δ→α-MnO_2 và α-MnO_2

(δ-MnO_2		*δ→α-MnO_2*		*α-MnO_2*		*Hỗn hợp δ-MnO_2, và α-MnO_2*	
Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g
215,0	1,38	183,4	0,54	239,3	1,15	217,3	1,40
		226,6	1,71			247,5	0,94
262,7	2,37	258,5	3,79	-	-	267,5	0,38
289,3	3,19	283,2	2,06	287,6	9,15	291,5	5,39
		303,2	0,30	307,2	0,13		
Tổng H_2 tiêu thụ	**6,94**		**8,40**		**10,43**		**8,11**

Một trong các tính chất đặc biệt quan trọng của vật liệu xúc tác oxi hóa là tính chất oxi hóa khử của chúng. Tính chất oxi hóa khử của δ-MnO_2 (6-1-MnO_2), α-MnO_2 (1-1-MnO_2) và δ→α-MnO_2 (3-1-MnO_2) được nghiên cứu dựa vào phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ TPR-H_2. Kết quả được trình bày ở hình III.2.16 và bảng III.2.5.

Trên giản đồ TPR-H_2 của δ-MnO_2 và α-MnO_2 quan sát thấy 3 vùng khử tương ứng với các T_{max} ở 215°C, 263°C, và 289°C với δ-MnO_2 và T_{max} ở 239°C, 288°C và 307°C với α-MnO_2. Trong các giai đoạn khử của MnO_2: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ [104, 132], giai đoạn khử MnO_2 thành Mn_2O_3 xảy ra ở nhiệt độ thấp < 250°C; giai đoạn khử Mn_2O_3 thành Mn_3O_4 xảy ra ở khoảng nhiệt độ 250°C ÷ 270°C và giai đoạn khử Mn_3O_4 thành MnO xảy ra ở nhiệt độ 280°C ÷ 300°C [104, 148]. Vì thế khử của MnO quá âm nên quá trình khử MnO

thành Mn xảy ra ở nhiệt độ trên 750°C, do đó MnO là sản phẩm cuối cùng trong phép phân tích TPR-H_2 [167]. Như vậy, có thể nhận thấy, quá trình khử δ-MnO_2 diễn ra lần lượt theo cả 3 giai đoạn trên, trong khi đó α-MnO_2 bị khử theo 2 giai đoạn: từ MnO_2 thành Mn_2O_3 sau đó Mn_2O_3 bị khử trực tiếp thành MnO. Đáng chú ý, ở vùng nhiệt độ < 250°C, nhiệt độ các pic khử của δ-MnO_2 thấp hơn nhiệt độ các pic khử tương ứng của α-MnO_2. Ngoài ra, nhiệt độ khử của δ-MnO_2 bắt đầu khoảng 150°C và kết thúc khoảng 330°C, trong khi nhiệt độ khử của α-MnO_2 bắt đầu khoảng 200°C và kết thúc khoảng 320°C. Như vậy, δ-MnO_2 dễ bị khử hơn α-MnO_2, đặc biệt là ở vùng nhiệt độ thấp < 250°C. Điều này có thể giải thích dựa trên kết quả XPS như sau: δ-MnO_2 dễ bị khử hơn α-MnO_2 do δ-MnO_2 có hàm lượng oxi linh động cao hơn. Bên cạnh đó, δ-MnO_2 hoạt động hơn so với α-MnO_2 cũng có thể được giải thích bởi cấu trúc kém bền hơn của δ-MnO_2 (theo kết quả XRD).

Đặc biệt, trên giản đồ TPR-H_2 của mẫu $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 quan sát thấy 5 vùng khử với các T_{max} ở 183°C, 227°C, 259°C, 283°C và 303°C. Kết quả này chứng tỏ mẫu hỗn hợp trung gian $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 chứa nhiều loại tâm hoạt động hơn các các mẫu đơn pha, δ-MnO_2 và α-MnO_2. Sự đa dạng về loại tâm hoạt động của $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 có thể được giải thích bởi sự đa dạng trong cấu trúc pha của mẫu $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 như đã phân tích trong kết quả HRTEM. Mẫu $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 không những chứa tất cả các pha tồn tại trong các mẫu đơn pha δ -MnO_2 và α-MnO_2 mà còn chứa pha trung gian trong quá trình chuyển pha từ δ-MnO_2 thành α-MnO_2. Pha trung gian này thường kém bền hơn, nên hoạt động hơn và dễ dàng tham gia vào quá trình oxi hóa khử. Chính vì vậy, mẫu $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 chứa hàm lượng oxi hoạt động lớn nhất (theo kết quả XPS). Điều này giải thích tại sao trên giản đồ TPR-H_2 của mẫu $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 lại xuất hiện nhiều vùng khử hơn trong đó một vùng khử ứng với T_{max} ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể (183°C) so với các mẫu δ-MnO_2 và α-MnO_2. Kết quả là quá trình khử $\delta\rightarrow\alpha$-MnO_2 được bắt đầu

từ nhiệt độ rất thấp (< 150°C) và kết thúc ở nhiệt độ dưới 320°C. Như vậy, mẫu trung gian $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ dễ bị khử hơn cả hai dạng δ-MnO_2 và α-MnO_2.

Để làm sáng tỏ hơn điều này, hai mẫu δ-MnO_2 và α-MnO_2 được trộn một cách cơ học và sau đó đem đặc trưng bằng phương pháp TPR-H_2. Trên giản đồ TPR-H_2 của mẫu hỗn hợp (hình III.2.16d) có thể quan sát được các pic khử đặc trưng cho cả hai mẫu δ-MnO_2 và α-MnO_2 với nhiệt độ khử tương ứng thay đổi không đáng kể, thường cao hơn nhiệt độ các pic thành phần khoảng 2÷5°C. Tuy nhiên, trên giản đồ TPR-H_2 của hỗn hợp hai mẫu không xuất hiện pic khử mới ở vùng nhiệt độ thấp, dưới 200°C. Kết quả này cho thấy, sự xuất hiện pic khử vùng nhiệt độ 183°C cũng như khả năng dễ bị khử hơn của $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ có thể là kết quả của sự tồn tại pha trung gian hoạt động trong $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$.

Dựa vào nhiệt độ của các pic khử đầu tiên của vật liệu có thể dự đoán, hoạt tính xúc tác của vật liệu sẽ tăng theo thứ tự: α-MnO_2 (239,3^{o}C) < δ-MnO_2 (215,3^{o}C) < $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (183,4^{o}C), đặc biệt là ở vùng nhiệt độ thấp.

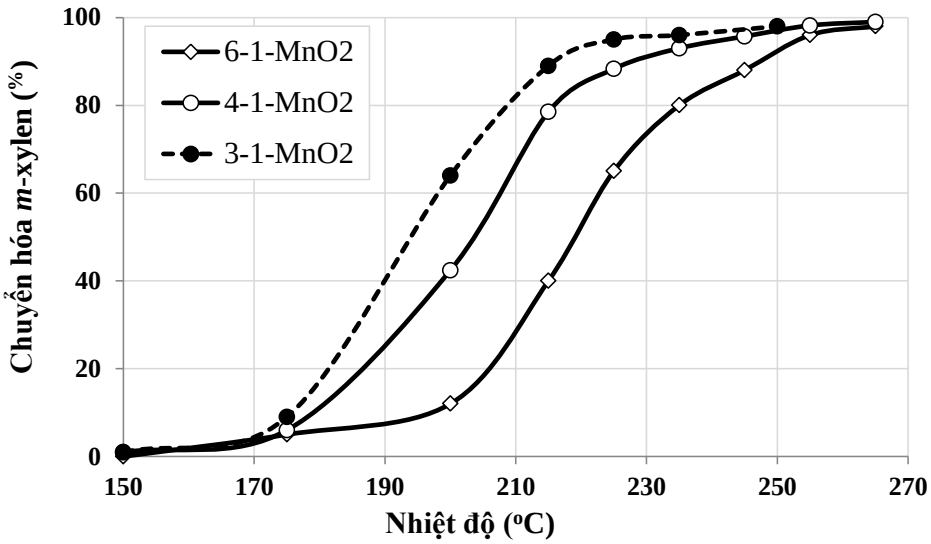
Quá trình khử MnO_x được mô tả khái quát bằng phương trình:

$$MnO_x + (x\text{-}1)H_2 \rightarrow MnO + (x\text{-}1)H_2O$$

Lượng hiđro tiêu thụ ở các mẫu MnO_2 tăng dần từ δ-MnO_2 (6,94 mmol/g), đến $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ (8,40 mmol/g) và α-MnO_2 (10,43 mmol/g). Như vậy, việc chuyển pha từ δ-MnO_2 sang α-MnO_2 sẽ làm tăng số oxi hóa trung bình của mangan trong vật liệu. Công thức của δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$, và α-MnO_2 có thể xác định gần đúng lần lượt là $MnO_{1,55}$; $MnO_{1,69}$ và $MnO_{1,89}$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những phân tích EDX và XPS đã phân tích ở trên.

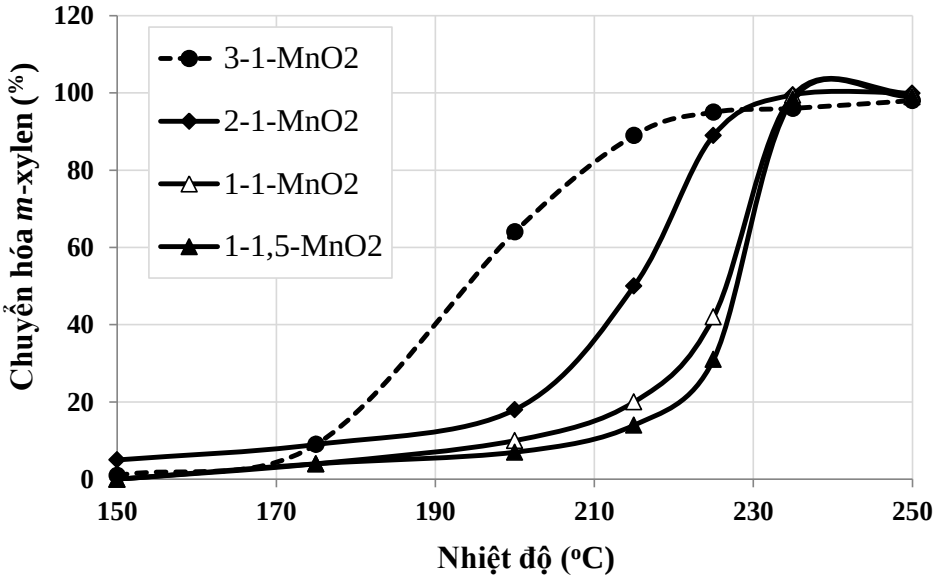
III.2.4. Ảnh hưởng của cấu trúc đến hoạt tính xúc tác của MnO_2

Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các mẫu δ-MnO_2, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$, và α-MnO_2 được trình bày trên hình III.2.17, hình III.2.18, và hình III.2.19.



Hình III.2.17. Hoạt tính xúc tác của δ-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa m-xylen khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi: 6-1-MnO_2; 4-1-MnO_2

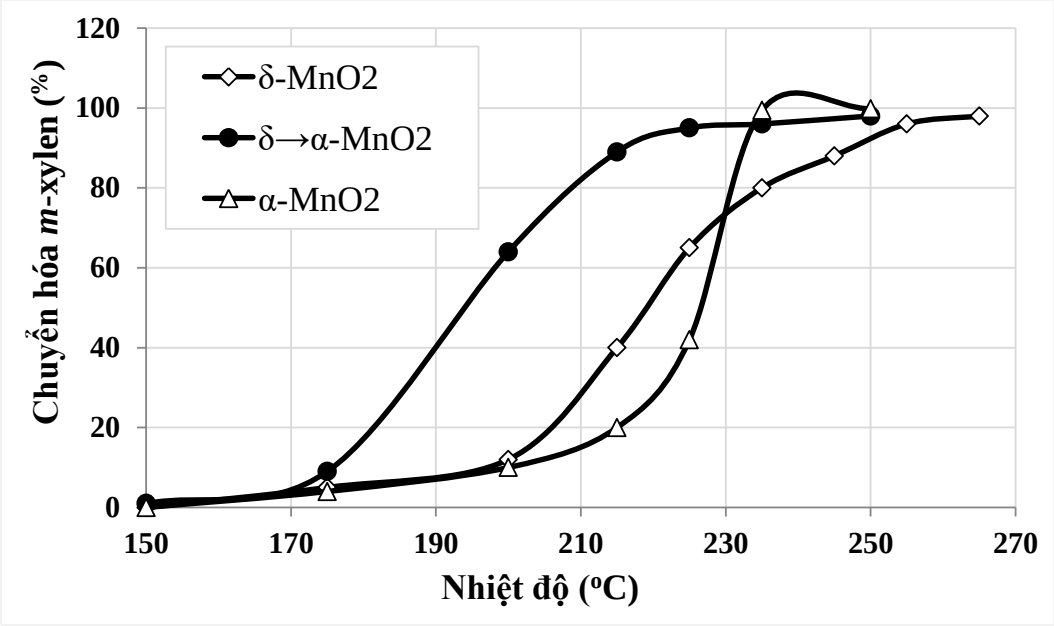
Đối với các mẫu *δ*-MnO_2, có thể quan sát thấy, hoạt tính xúc tác tăng khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ giảm từ 6:1 xuống 4:1. Cụ thể, ở 200°C, trong khi chỉ 10% *m*-xylen chuyển hóa trên 6-1-MnO_2 thì có tới 42% *m*-xylen bị oxi hóa trên 4-1-MnO_2.



Hình III.2.18. Hoạt tính xúc tác của α-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa m-xylen khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ thay đổi: 2-1-MnO_2; 1-1-MnO_2; 1-1,5-MnO_2

Đối với các mẫu α-MnO_2, hoạt tính xúc tác giảm nhanh khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ giảm từ 2:1 xuống 1:1 sau đó hoạt tính xúc tác của α-MnO_2 tiếp tục giảm nhẹ khi tỉ lệ này giảm xuống 1:1,5. Thật vậy, ở 215°C, trong khi 50% *m*-xylen chuyển hóa trên 2-1-MnO_2 thì chỉ 20% *m*-xylen chuyển hóa trên 1-1-MnO_2 và 14% *m*-xylen chuyển hóa trên 1-1,5-MnO_2.

Hoạt tính xúc tác của các dạng cấu trúc khác nhau của MnO_2 được trình bày trên hình III.2.19. Có thể quan sát được, ở vùng nhiệt độ thấp, δ-MnO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn so với α-MnO_2. Ví dụ, ở 225°C, chỉ 20% *m*-xylen chuyển hóa trên xúc tác α-MnO_2, trong khi đó 65% *m*-xylen đã bị oxi hóa trên xúc tác δ-MnO_2. Tuy nhiên ở vùng nhiệt độ cao hơn 230°C, các tâm khử của α-MnO_2 hoạt động mạnh nên chuyển hóa *m*-xylen tốt hơn. Cụ thể, ở 235°C, chỉ 80% *m*-xylen bị chuyển hóa trên xúc tác δ-MnO_2 nhưng cũng tại nhiệt độ này 99,5% *m*-xylen đã bị chuyển hóa trên α-MnO_2. Xu hướng biến đổi hoạt tính xúc tác của MnO_2 này cũng cho thấy sự phù hợp với các kết quả XPS và TPR-H_2 về thành phần oxi hoạt động cũng như khả năng bị khử ở các nhiệt độ khác nhau của vật liệu.



Hình III.2.19. Hoạt tính xúc tác của δ-MnO_2; $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và α-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa m-xylen

Hệ xúc tác $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội so với δ-MnO_2 và α-MnO_2 cả ở vùng nhiệt độ thấp và vùng nhiệt độ cao. Ở 200°C trong khi hoạt tính xúc tác của cả δ-MnO_2và α-MnO_2 còn rất thấp (chuyển hóa của *m*-xylen dưới 20%) thì đã có tới 64% *m*-xylen chuyển hóa trên xúc tác $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ và gần như 100% *m*-xylen được chuyển hóa ở nhiệt độ 225°C. Để đạt tới độ chuyển hóa tương đương thì α-MnO_2 cần nhiệt độ 235 ^{o}C và δ-MnO_2 cần nâng nhiệt tới 265 ^{o}C. Kết quả này có thể được giải thích bởi các kết quả đặc trưng vật liệu như BET, XPS và TPR-H_2: do hàm lượng oxi hoạt động (O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O, và OH^-) của $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ vượt trội hơn so với các mẫu δ-MnO_2 và α-MnO_2, vì thế, mẫu $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ bắt đầu bị khử ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với hai mẫu đơn pha, tại khoảng 183°C đã xuất hiện pic khử đầu tiên. Bên cạnh đó, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ có diện tích bề mặt riêng lớn nhất, dẫn đến số nguyên tử oxi hoạt động khuếch tán trên bề mặt vật liệu nhiều hơn đáng kể, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu ở cả vùng nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao.

Ngoài ra, có thể thấy rằng, các mẫu MnO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen. Tất cả các mẫu MnO_2 đều bắt đầu thể hiện hoạt tính ở nhiệt độ dưới 200°C và cho phép chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ thấp hơn 250°C.

III.2.5. Tiểu kết 2

Như vậy, birnessite δ-MnO_2 cấu trúc lớp dạng lá là sản phẩm trung gian tạo thành trong quá trình hình thành pha cryptomelane α-MnO_2 cấu trúc ống dạng que. Với tỉ lệ chất tham gia $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 3:1 và thời gian thủy nhiệt là 2 giờ, sản phẩm $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ tạo thành chứa đồng thời hai pha δ-MnO_2 và α-MnO_2 và pha trung gian giữa hai pha này. Sản phẩm trung gian có diện tích bề mặt riêng lớn nhất S_{BET} = 86m^2/g và bị khử dễ nhất do chứa nhiều oxi linh động nhất bởi thế thể hiện hoạt tính vượt trội hơn so với các xúc tác chỉ chứa đơn pha MnO_2, cho

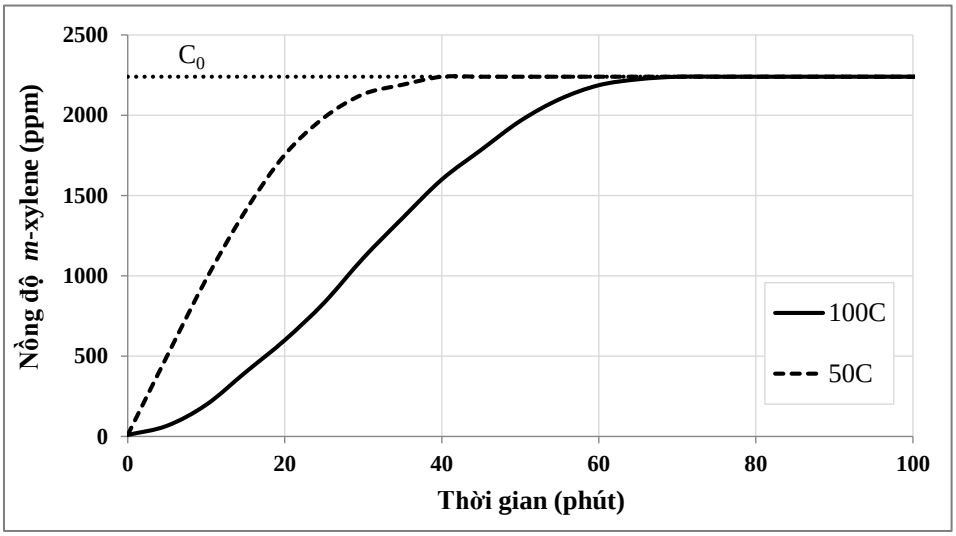
phép chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ 220°C. Bắt đầu từ đây, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ được dùng cho những nghiên cứu tiếp theo. Để đơn giản, thì hệ vật liệu này chỉ ký hiệu là MnO_2

III.3. ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH OXI HÓA *m*-XYLEN TRÊN XÚC TÁC MnO_2

Nội dung tiếp theo của luận án tìm hiểu bản chất của quá trình oxi hóa *m*-xylen trên MnO_2.

III.3.1. Kết quả quá trình hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2

Khả năng hấp phụ *m*-xylen của vật liệu MnO_2 được khảo sát trên hệ vi dòng tại hai nhiệt độ 50°C và 100°C. Kết quả được chỉ ra trên hình III.3.1.



Hình III.3.1. Đường cong hấp phụ m-xylen trên MnO_2 ở 50°C và 100°C

Quá trình hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 xảy ra tương đối nhanh: ở 50°C, chỉ sau khoảng 40 phút đã đạt tới cân bằng và ở 100°C thì thời gian này là 60 phút.

Dung lượng hấp phụ *m*-xylen trên vật liệu được xác định thông qua diện tích hình giới hạn bởi đường cong hấp phụ, đường C_0 (nồng độ đầu của *m*-xylen) và trục tung theo công thức:

$$q = \frac{W.S}{60.22,4.m.1000} \text{ (mmol/g)}$$

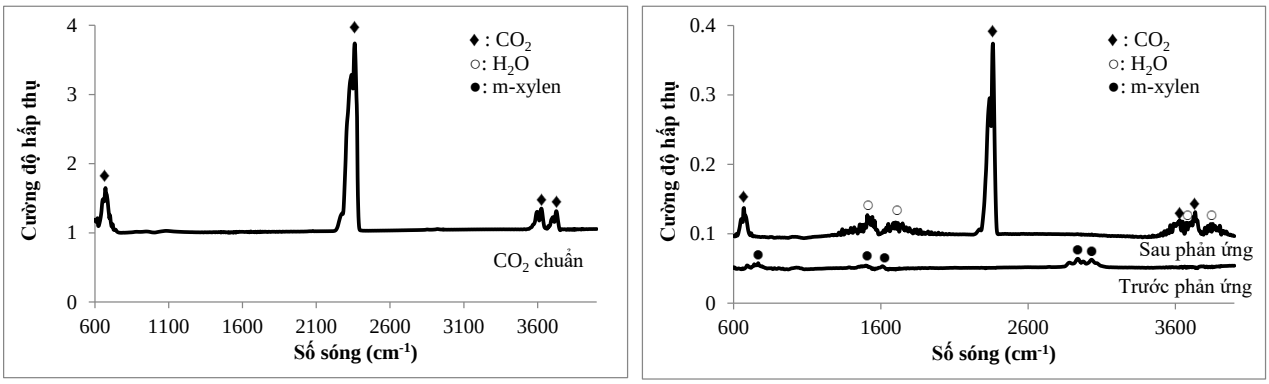
Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mmol/g); W là lưu lượng thể tích dòng khí (L/h); S là diện tích hình giới hạn bởi đường cong hấp phụ, đường C_0 và trục tung (ppm.phút); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (gam).

Từ đó, dung lượng hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 ở 50^oC và 100^oC được xác định lần lượt là 0,13 mmol/g và 0,33 mmol/g. Như vậy, dung lượng hấp phụ *m*-xylen trên MnO_2 tăng đáng kể khi tăng nhiệt độ hấp phụ từ 50^oC lên 100^oC.

III.3.2. Sản phẩm của phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2

Để xác định sản phẩm của quá trình oxi hóa *m*-xylen trên các xúc tác MnO_2, hỗn hợp khí trước và sau phản ứng được phân tích bằng các phương pháp sắc kí khí và FTIR.

Kết quả xác định thành phần hữu cơ bằng sắc kí khí với đầu ghi FID cho thấy, hỗn hợp khí trước và sau phản ứng chỉ chứa *m*-xylen. Kết quả phân tích thành phần vô cơ qua tín hiệu TCD cho thấy, sản phẩm khí so với hỗn hợp ban đầu chỉ chứa thêm CO_2, không quan sát thấy sự xuất hiện của các pic lạ khác. Như vậy, sản phẩm của quá trình oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 là CO_2 và H_2O.



(a) (b)

Hình III.3.2. Kết quả FTIR của mẫu CO_2 chuẩn (a) và các mẫu khí trước và sau phản ứng oxi hóa m-xylen trên xúc tác MnO_2 ở 220^oC (b).

Để làm rõ hơn điều này, hỗn hợp khí trước và sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp phổ FTIR. Kết quả so sánh thành phần hỗn hợp khí trước và sau khi thực hiện phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 ở 220°C được chỉ ra trên hình III.3.2.

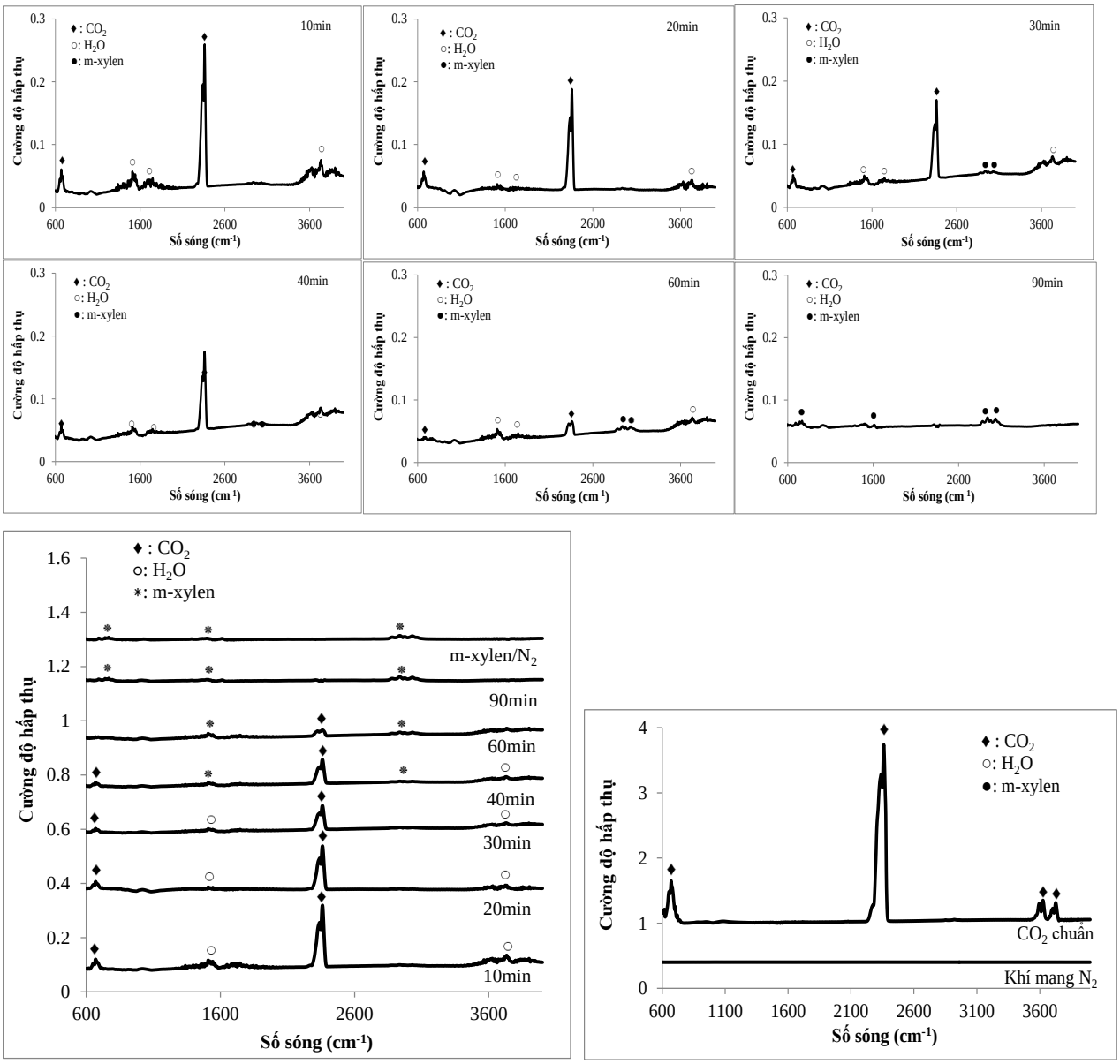
Trên phổ FTIR của hỗn hợp khí trước phản ứng, có thể quan sát thấy các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các loại dao động trong cấu trúc của *m*-xylen (hình III.3.2b): dải hấp thụ vùng 2900 ÷ 3000cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H vòng benzen, dải hấp thụ vùng 1600cm^{-1} và 1500cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–C vòng benzen, và dải hấp thụ vùng 735 – 770 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C–H. Tuy nhiên, các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các loại dao động của *m*-xylen không còn quan sát thấy trên phổ FTIR của hỗn hợp khí sau phản ứng mà chỉ quan sát thấy các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho H_2O và CO_2. Tương tự như trên phổ FTIR của mẫu CO_2 chuẩn (100% CO_2) trên hình III.3.2a, trên phổ FTIR của mẫu khí sau phản ứng cũng quan sát được ba dải hấp thụ đặc trưng cho CO_2: dải hấp thụ vùng 2340 cm^{-1} và 680 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị bất đối xứng và dao động biến dạng của CO_2; dải hấp thụ vùng 3700cm^{-1} đặc trưng cho tổ hợp kép của hai dạng dao động hóa trị của CO_2: đối xứng (có tần số khoảng 1360 cm^{-1}) và bất đối xứng (với tần số khoảng 2340 cm^{-1}). Các dải hấp thụ vùng 3650cm^{-1}; 3750 cm^{-1} và 1680cm^{-1} đặc trưng cho hai dao động hóa trị và dao động biến dạng của phân tử H_2O cũng quan sát được trên phổ FTIR của mẫu khí sau phản ứng. Kết quả này cho thấy, ngay tại nhiệt độ 220°C *m*-xylen đã được loại bỏ hoàn toàn khỏi dòng khí và xúc tác MnO_2 có khả năng oxi hóa sâu *m*-xylen tạo sản phẩm CO_2 và H_2O theo phương trình:

$$C_8H_{10} + {}^{21}/_{2}\,O_2 \xrightarrow{MnO_2} 8CO_2 + 5H_2O$$

III.3.3. Vai trò của oxi hoạt động bề mặt trong quá trình oxi hóa *m*-xylen trên MnO_2

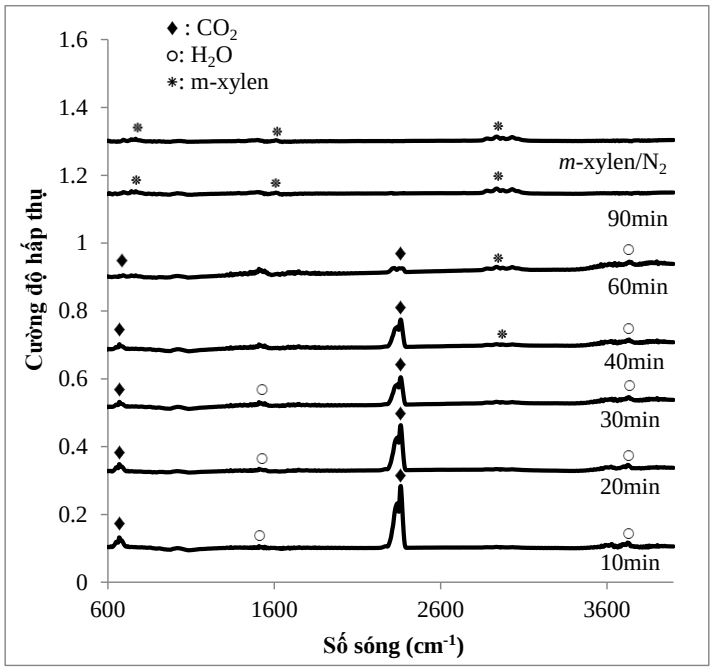
Để đánh giá vai trò của oxi trong cấu trúc MnO_2 đối với quá trình oxi hóa *m*-xylen, phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 được thực hiện trong điều kiện không có mặt oxi trong dòng khí. Trước khi thực hiện phản ứng, quá trình chuyển hóa của *m*-xylen được thử nghiệm với ống phản ứng trắng. Kết quả cho thấy, *m*-xylen không chuyển hóa khi qua ống phản ứng không xúc tác. Kết quả phân tích sản phẩm khí khi *m*-xylen trong dòng N_2 đi qua xúc tác ở 220°C bằng phương pháp FTIR được chỉ ra trên hình III.3.3.

Có thể quan sát thấy, trên phổ FTIR của mẫu khí mang N_2 không quan sát được các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của các phân tử khí. Tuy nhiên, trên phổ FTIR của mẫu khí *m*-xylen/N_2 sau khi đi qua xúc tác trong khoảng 10 phút xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng của CO_2 rất rõ nét với cường độ các pic tương đối lớn mặc dù cường độ các pic này thấp hơn đáng kể so với cường độ các pic tương ứng trên mẫu chuẩn chứa 100% CO_2. Bên cạnh đó, các dải hấp thụ đặc trưng cho các dao động của hơi nước cũng quan sát được khá rõ. Tuy nhiên, trên phổ FTIR của mẫu khí này không quan sát được các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng của *m*-xylen. Như vậy, ở 220°C, *m*-xylen đã chuyển hóa thành CO_2 và H_2O với sự tham gia của oxi trên bề mặt MnO_2 đóng vai trò là tác nhân oxi hóa. Các kết quả phân tích thành phần sản phẩm khí theo thời gian cho thấy cường độ của các dải hấp thụ đặc trưng cho các loại dao động của CO_2 giảm dần và các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng của *m*-xylen lại xuất hiện với cường độ lớn dần. Sau 90 phút, trong sản phẩm khí chỉ còn quan sát được sự có mặt của *m*-xylen mà không còn quan sát thấy sản phẩm CO_2 và H_2O.



Hình III.3.3. Phổ FTIR của các mẫu khí m-xylen/N_2 sau khi đi qua xúc tác MnO_2 ở nhiệt độ 220^oC

Để khảo sát khả năng tái sinh của oxi bề mặt cũng như khả năng tái sử dụng MnO_2, xúc tác được hoạt hóa lại bằng oxi không khí trong khoảng thời gian 2 giờ, và được làm sạch bề mặt bởi dòng N_2 trong 1 giờ. Tiếp theo đó quá trình chuyển hóa *m*-xylen trên MnO_2 được lặp lại. Kết quả phân tích sản phẩm khí bằng phương pháp FTIR được chỉ ra trên hình III.3.4.



Hình III.3.4. Phổ IR của các mẫu khí khi cho m-xylen/N_2 đi qua xúc tác MnO_2 ở nhiệt độ 220°C lần thứ 2 (sau khi xúc tác đã được hoạt hóa lại)

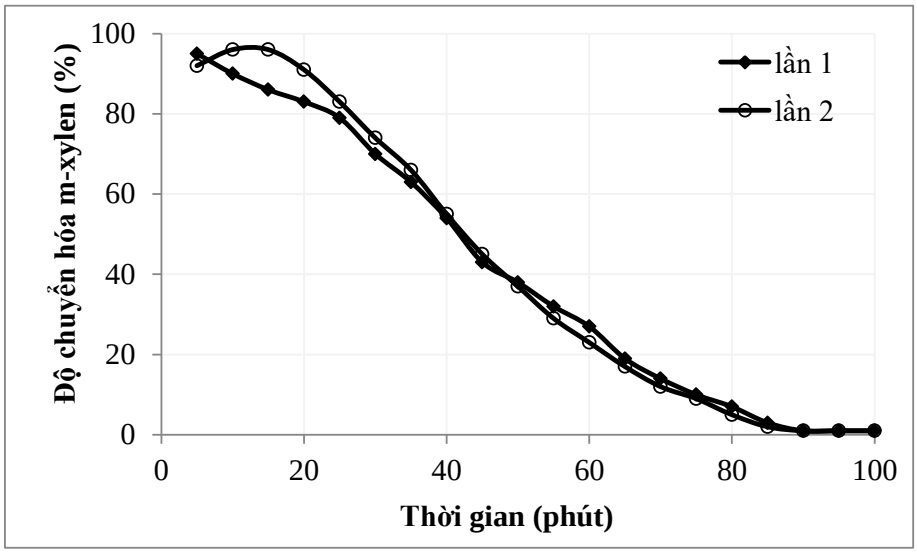
Có thể dễ dàng quan sát thấy, sau khi được hoạt hóa lại, hoạt tính xúc tác của MnO_2 được lặp lại như lần thứ nhất. Điều này cho thấy, oxi hoạt động bề mặt của MnO_2 đã được bù lại nhờ quá trình hoạt hóa bằng oxi không khí. Kết quả này cũng cho thấy khả năng tái sử dụng khá tốt của vật liệu.

Kết quả phân tích sản phẩm của quá trình xử lý *m*-xylen trong dòng N_2 ở 220°C bằng phương pháp sắc kí khí được chỉ ra trên hình III.3.5.

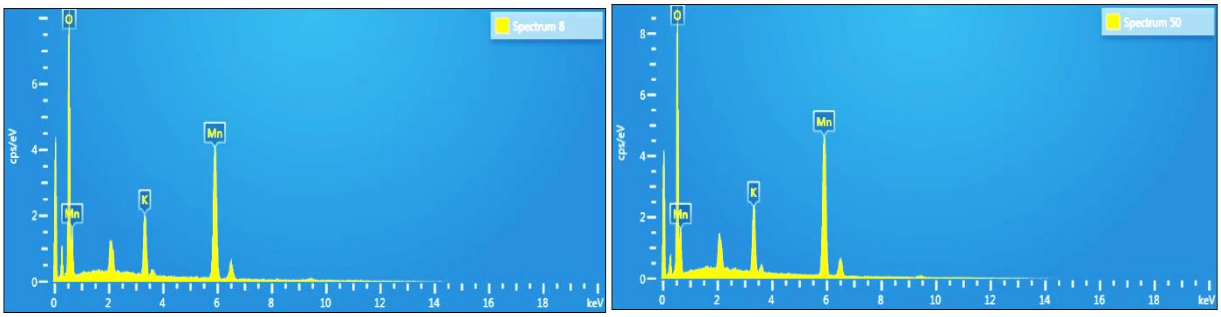
Trong những phút đầu tiên, *m*-xylen trong dòng khí đã bị mất đi gần như 100% và lượng *m*-xylen được xử lý giảm dần theo thời gian. Sau 90 phút *m*-xylen gần như không bị loại bỏ khi đi qua xúc tác MnO_2. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả về lượng CO_2 giảm dần và lượng *m*-xylen tăng dần theo thời gian khi phân tích sản phẩm bằng phương pháp FTIR.

Để làm rõ hơn vai trò của oxi bề mặt trong quá trình thực hiện phản ứng oxi hóa xúc tác *m*-xylen trên vật liệu MnO_2, thành phần các nguyên tố của vật liệu

MnO_2 trước và sau phản ứng được xác định bằng phương pháp EDX. Kết quả được chỉ ra trên hình III.3.6 và bảng III.3.1.



Hình III.3.5. Chuyển hóa m-xylen ở 220°C trên MnO_2 trong khí mang N_2



(a) (b)

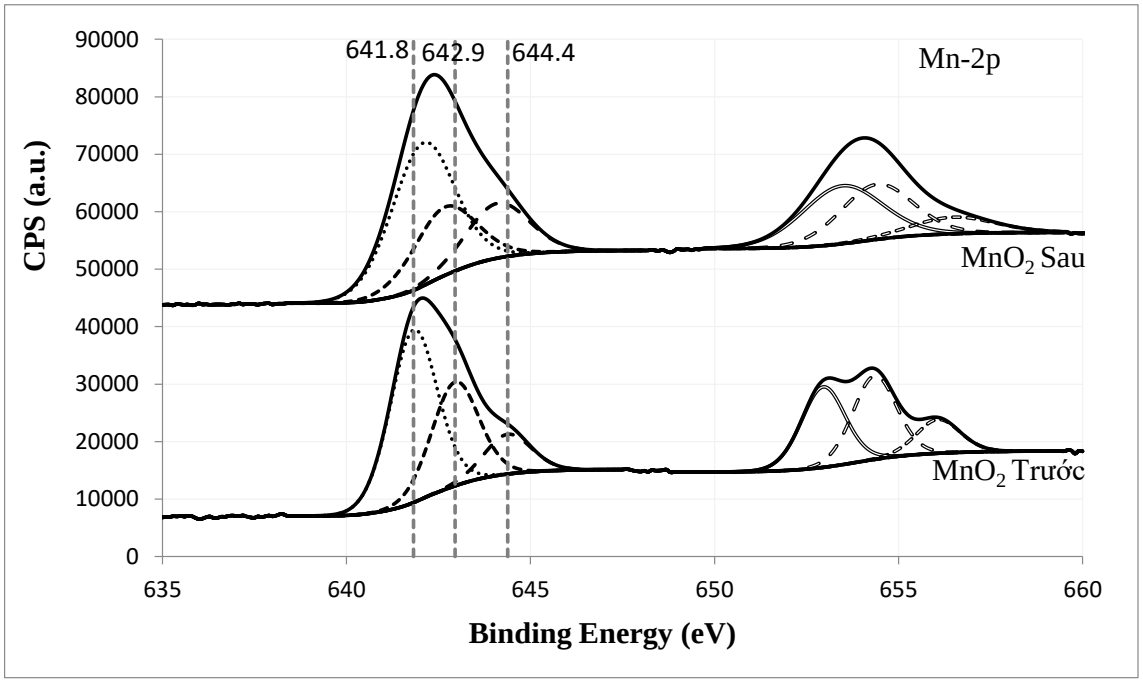
Hình III.3.6. Giản đồ EDX của MnO_2 trước (a) và sau (b) phản ứng

Bảng III.3.1. Phần trăm nguyên tố của MnO_2 trước và sau phản ứng

Nguyên tố	*Hàm lượng nguyên tố (% số mol)*	
	MnO_2 trước	*MnO_2 sau*
O	67,8	66,1
K	5,3	5,6
Mn	27,0	28,3
K:Mn	**0,20**	**0,20**
O:Mn	**2,5**	**2,3**

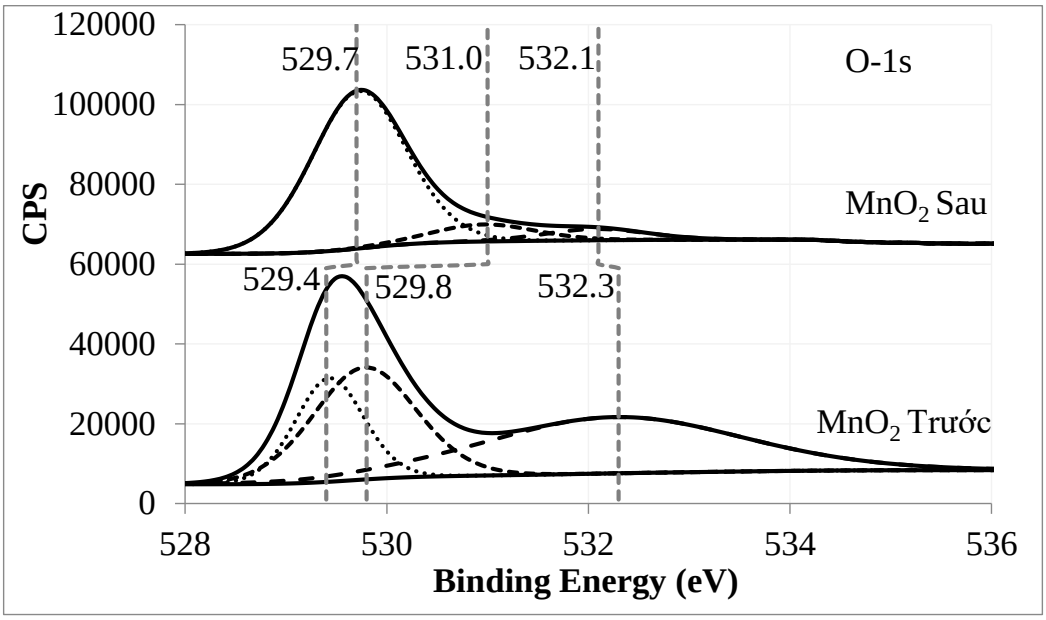
Có thể quan sát thấy, sau khi thực hiện phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2, tỉ lệ K: Mn hầu như không thay đổi, trong khi đó tỉ lệ O : Mn lại giảm từ 2,5 xuống 2,3. Sự giảm hàm lượng oxi có thể là do oxi hoạt động trên bề mặt MnO_2 đã tham gia vào phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

Vai trò của oxi bề mặt trong quá trình phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 cũng được thể hiện qua kết quả phổ XPS Mn 2p và O 1s của MnO_2 trước và sau phản ứng như được chỉ ra trên hình III.3.7, hình III.3.8 và bảng III.3.2.



Hình III.3.7. Phổ XPS Mn 2p của MnO_2 trước và sau phản ứng

Sự thay đổi hàm lượng các thành phần oxi trên bề mặt vật liệu cho thấy, sau khi thực hiện phản ứng, thành phần O^{2-} tăng mạnh từ 20,7% thành 83,7% trong khi đó các thành phần oxi linh động lại giảm đáng kể từ 33,6% còn 9,8% và 45,7 còn 9,5%. Kết quả này cho thấy, các thành phần oxi hoạt động trên bề mặt đã tham gia vào phản ứng và bị mất đi sau phản ứng. Cũng có thể quan sát thấy cường độ các pic của các thành phần oxi, đặc biệt là các thành phần oxi hoạt động trên bề mặt MnO_2 giảm đáng kể sau khi thực hiện phản ứng oxi hóa *m*-xylen trong dòng khí thiếu oxi.



Hình III.3.8. Phổ XPS O 1s của MnO_2 trước và sau phản ứng

Bảng III.3.2. Kết quả phân tích phổ XPS của MnO_2 trước và sau phản ứng

Mẫu	Phổ	Trạng thái liên kết	Năng lượng liên kết (eV)	FWHM (eV)	Phần trăm (%)
MnO_2 trước	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	641,8	1,5	54,6
		Mn^{3+}	643,0	1,5	32,9
		Mn^{4+}	644,4	1,5	12,5
	O1s	O^{2-}	529,4	0,8	20,7
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	529,8	1,2	33,6
		OH^- và H_2O_{hp}	532,3	3,0	45,7
MnO_2 sau	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	642,0	2,0	53,8
		Mn^{3+}	642,7	2,0	25,6
		Mn^{4+}	644,1	2,0	20,6
	O1s	O^{2-}	529,7	1,1	83,7
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	531,0	1,2	9,8
		OH^- và H_2O_{hp}	532,1	1,2	6,5

Những kết quả phân tích ở trên dẫn đến nhận xét, oxi hoạt động trên bề mặt MnO_2 tham gia phản ứng với *m*-xylen hấp phụ tạo sản phẩm CO_2 và H_2O, để lại oxi trống trên bề mặt MnO_2. Các oxi trống này sẽ được bù lại bởi oxi trong pha khí và sẽ tiếp tục tham gia phản ứng với *m*-xylen hấp phụ. Tang và cộng sự [148] đã chỉ ra rằng, ở trên 200°C, phản ứng oxi hóa benzen trên MnO_2 xảy ra chủ yếu theo cơ chế Mars van Krevelen. Với những kết quả đã phân tích ở trên, phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 cũng cho thấy sự phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu về cơ chế phản ứng oxi hóa toluen trên MnO_x của Santos và cộng sự [133].

III.3.4. Tiểu kết 3

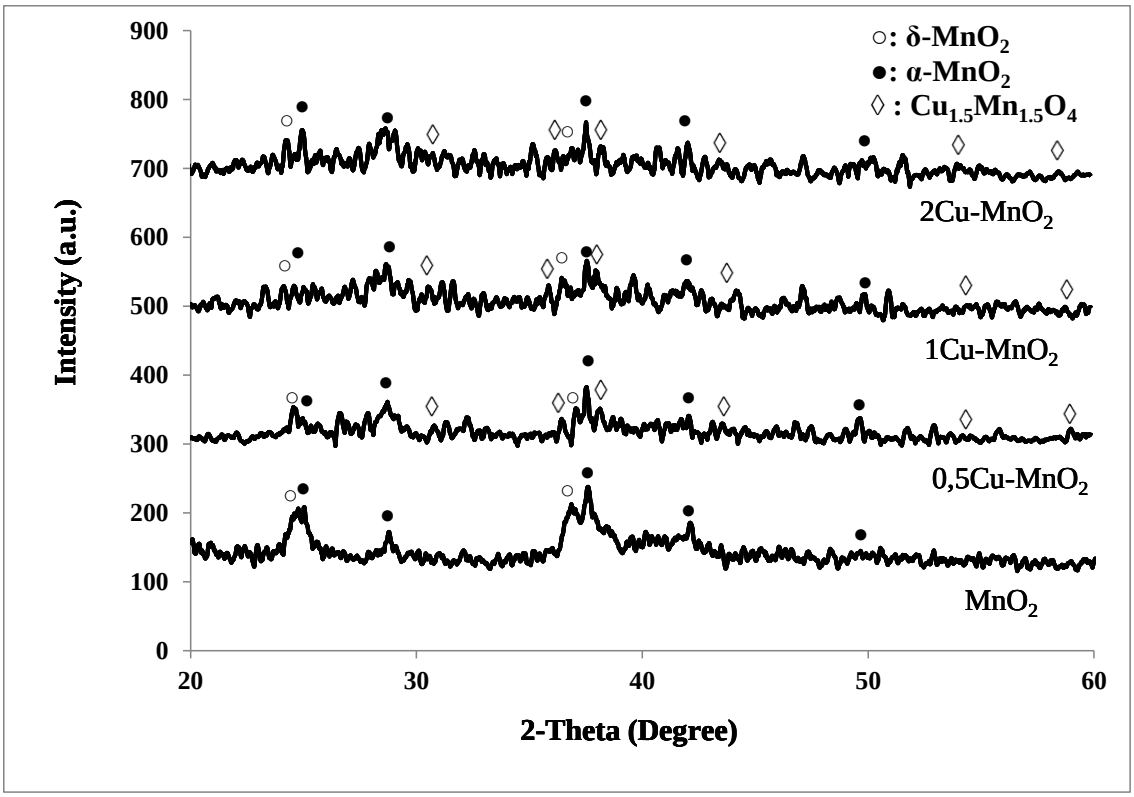
Phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 xảy ra giữa *m*-xylen bị hấp phụ và oxi hoạt động bề mặt, phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen. Sản phẩm của phản ứng oxi hóa *m*-xylen là CO_2 và H_2O.

III.4. XÚC TÁC MnO_2 PHA TẠP Cu

Với mục đích nâng cao khả năng xúc tác của vật liệu MnO_2 cho quá trình oxi hóa VOC, trong phần tiếp theo của luận án, Cu^{2+} được pha tạp lên MnO_2 và nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp này đến hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

III.4.1. Kết quả XRD của Cu-MnO_2

Để nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha tạp Cu^{2+} đến cấu trúc của vật liệu, các mẫu 3-1-MnO_2 (từ đây kí hiệu tắt là MnO_2) và Cu-MnO_2 được xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD. Kết quả được chỉ ra trên hình III.4.1.



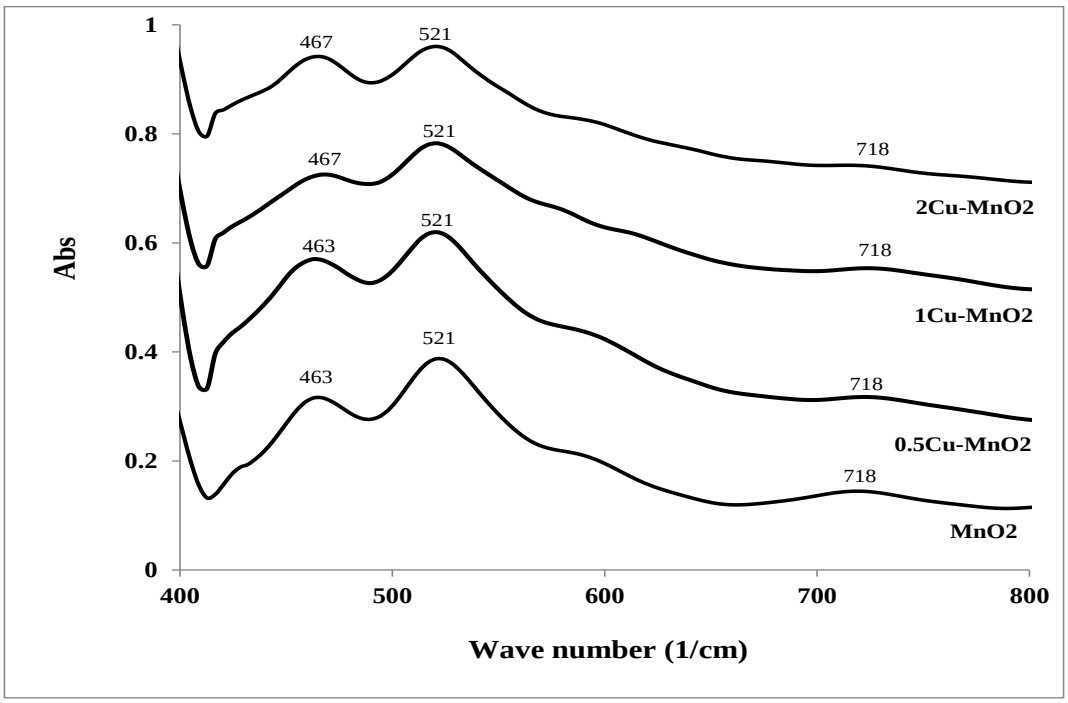
Hình III.4.1. Giản đồ XRD của MnO_2, 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, và 2Cu-MnO_2

Trên giản đồ XRD của các mẫu 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2 và 2Cu-MnO_2, có thể quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho α-MnO_2 và δ-MnO_2 tương tự như trên giản đồ XRD của MnO_2. Như vậy quá trình pha tạp Cu lên MnO_2 đã không làm mất đi cấu trúc tinh thể thành phần của MnO_2. Tuy nhiên, các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc α-MnO_2 và δ-MnO_2 trên giản đồ XRD của các mẫu Cu-MnO_2 có cường độ giảm và xuất hiện không rõ nét khi tăng hàm lượng Cu pha tạp. Genuino và cộng sự [64] cũng chỉ ra rằng, khi đưa kim loại khác vào cấu trúc của MnO_2 các cation kim loại sẽ thay thế Mn^{4+} trong cấu trúc MnO_2 và khi hàm lượng cation kim loại thay thế lớn (>15%) cấu trúc của MnO_2 sẽ bị phá vỡ. Ngoài ra, trên giản đồ XRD của các mẫu Cu-MnO_2 quan sát được các pic nhiễu xạ ở các khoảng 2θ = 30,8^o; 36,6^o; 38,2^o; 43,5^o; 54,2^o và 58,1^o tương ứng với các phản xạ Bragg từ các mặt

phẳng (220); (311); (222); (400); (422) và (511), đặc trưng cho cấu trúc spinen của hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ [19, 22, 42, 68, 71, 90, 173].

III.4.2. Kết quả FTIR của Cu-MnO_2

Kết quả phân tích bằng phổ FTIR của các mẫu MnO_2 pha tạp Cu được chỉ ra trên hình III.4.2.

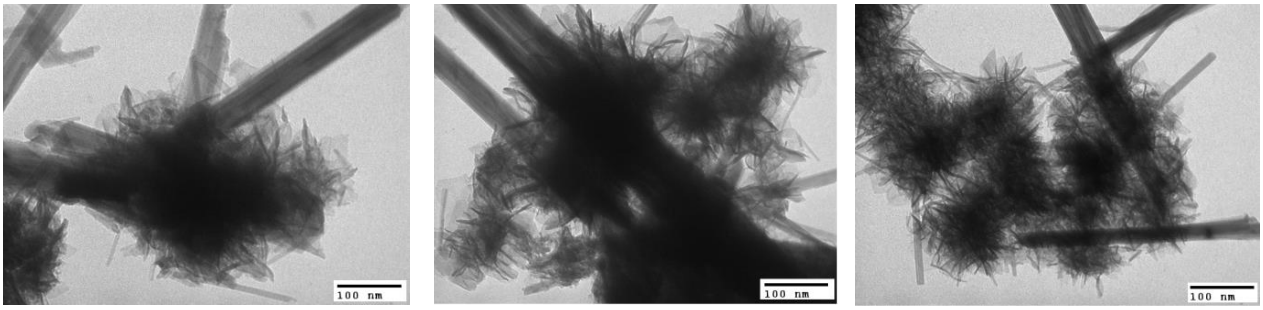


Hình III.4.2. Giản đồ XRD của MnO_2, 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, và 2Cu-MnO_2

Có thể quan sát thấy, trên phổ FTIR của các mẫu Cu-MnO_2 với hàm lượng Cu thay đổi từ 0,5% đến 2% đều xuất hiện ba dải hấp thụ vùng 467cm^{-1}, 521cm^{-1} và 718cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của MnO_2 mặc dù cường độ của các dải hấp thụ này có giảm nhẹ khi hàm lượng Cu tăng. Ngoài ra, hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ có dải hấp thụ đặc trưng cho dao động biến dạng của Cu–O ở khoảng 523 ÷ 532cm^{-1} [43], rất gần với dải hấp thụ đặc trưng của Mn–O. Chính vì vậy, dải hấp thụ dao động này không được thể hiện rõ nét trên phổ FTIR của các mẫu Cu-MnO_2.

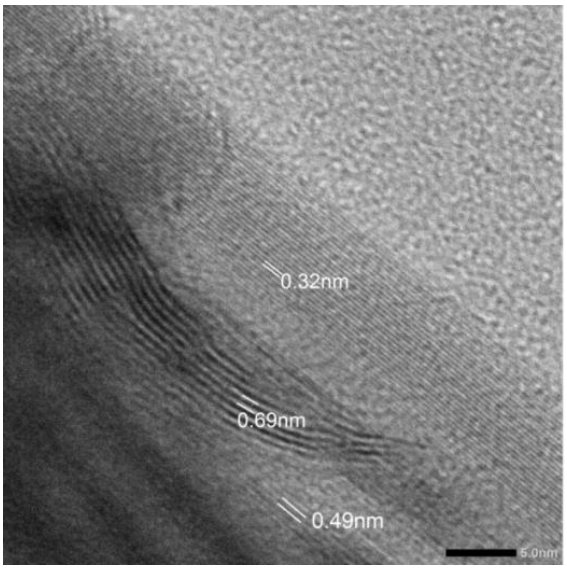
III.4.3. Kết quả TEM và HRTEM của Cu-MnO_2

Hình III.4.3 biểu diễn ảnh TEM của các mẫu Cu-MnO_2 với hàm lượng Cu thay đổi từ 0,5% đến 2%.



0,5Cu-MnO_2 *1Cu-MnO_2* *2Cu-MnO_2*

Hình III.4.3. Ảnh TEM của 0,5Cu-MnO_2, 1Cu-MnO_2, 2Cu-MnO_2

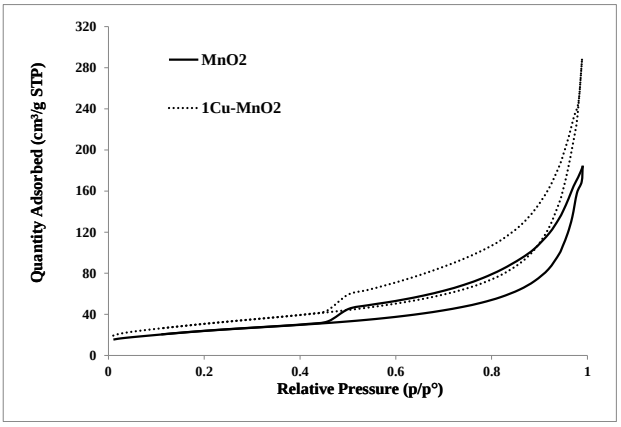


Hình III.4.4. Ảnh HRTEM của 1Cu-MnO_2

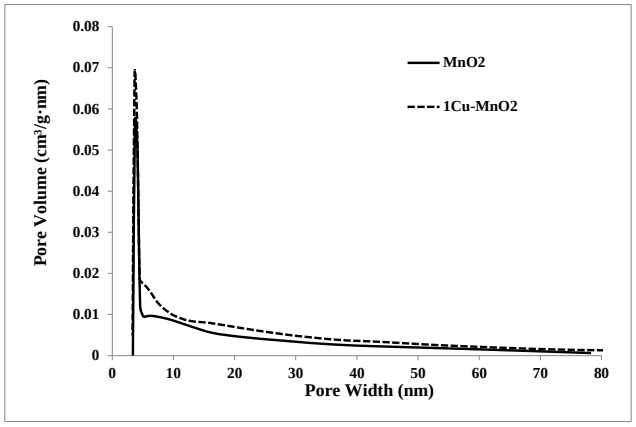
Dễ dàng quan sát thấy các mẫu Cu-MnO_2 tổng hợp đều chứa hỗn hợp của dạng nano que có đường kính khoảng 30 ÷ 50 nm và dạng lá có kích thước khoảng 100 ÷ 200nm. Ngoài ra, không quan sát thấy sự biến đổi mạnh về kích thước và hình thái học của vật liệu. Tương tự như MnO_2, các mẫu Cu-MnO_2 cũng chứa đồng

thời hai pha α-MnO_2 có cấu trúc ống 1D, dạng que và δ-MnO_2 có cấu trúc lớp 2D, dạng lá. Như vậy, việc pha tạp Cu vào MnO_2 đã không phá hủy cấu trúc hay thay đổi hình thái học của vật liệu. Tuy nhiên, khi quan sát ảnh HRTEM của mẫu 1Cu-MnO_2 trên hình III.4.4, ngoài các vân có khoảng cách 0,7 nm và 0,49 nm như trên ảnh HRTEM của mẫu MnO_2, còn xuất hiện các vân mới với khoảng cách 0,32 nm. Loại vân mới này có thể là kết quả của sự hình thành pha hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ trong vật liệu Cu-MnO_2 như đã trình bày khi phân tích kết quả XRD.

III.4.4. Kết quả BET của Cu-MnO_2



Hình III.4.5. Giản đồ hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của MnO_2 và 1Cu-MnO_2



Hình III.4.6. Đồ thị phân bố kích thước mao quản của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

Bảng III.4.1. Tính chất xốp của bề mặt MnO_2 và 1Cu-MnO_2

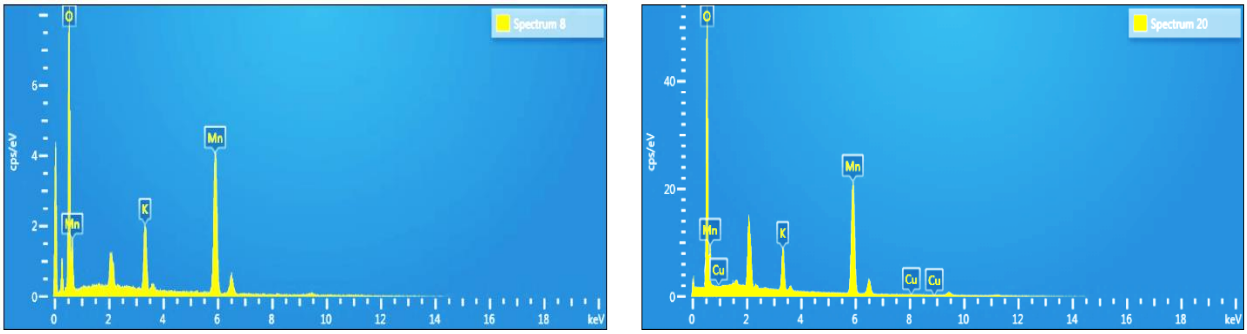
Xúc tác	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Độ rộng mao quản trung bình (nm)
MnO_2	86	10,1
1Cu-MnO_2	111	12

Hình III.4.5, hình III.4.6 và bảng III.4.1 mô tả tính chất xốp bề mặt của các xúc tác MnO_2 và 1Cu-MnO_2.

Dễ dàng nhận thấy rằng đường hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 đều thuộc loại IV với đường trễ thuộc loại H2 đặc trưng cho mao quản kích thước trung bình hình trụ dạng cổ chai. Dáng điệu cũng như vị trí điểm uốn trên đường hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 giống nhau chứng tỏ cấu trúc bề mặt của MnO_2 và 1Cu-MnO_2 khá tương đồng. Điều này cũng được thể hiện trên đường phân bố kích thước mao quản của hai mẫu MnO_2và 1Cu-MnO_2 với một pic nhọn ở vùng d = 3,7nm và độ rộng mao quản trung bình lần lượt khoảng 10 nm và 12 nm. Huang và cộng sự [32] đã chỉ ra rằng khi đưa kim loại khác lên MnO_2 bằng phương pháp tẩm, oxit của kim loại này sẽ che lấp các mao quản cũng như các hốc tạo thành trên vật liệu MnO_2, do vậy sẽ làm giảm đáng kể diện tích bề mặt của MnO_2. Tuy nhiên khi các kim loại được pha tạp vào MnO_2 bằng phương pháp tổng hợp insitu, hiện tượng che lấp này có thể không xảy ra. Thực vậy, kết quả xác định diện tích bề mặt riêng cho thấy diện tích bề mặt riêng của 1Cu-MnO_2, S_{BET} = 111 m^2/g, lớn hơn so với diện tích bề mặt riêng của MnO_2, S_{BET} = 86 m^2/g. Như vậy phương pháp pha tạp Cu lên MnO_2 trong luận án làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu so với MnO_2 không pha tạp Cu.

III.4.5. Kết quả EDX của Cu-MnO_2

Giản đồ EDX và kết quả xác định phần trăm các nguyên tố của các mẫu MnO_2 và 1Cu-MnO_2 được chỉ ra trên hình III.4.7 và bảng III.4.2.



MnO_2 **1Cu-MnO_2**

Hình III.4.7. Giản đồ EDX của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

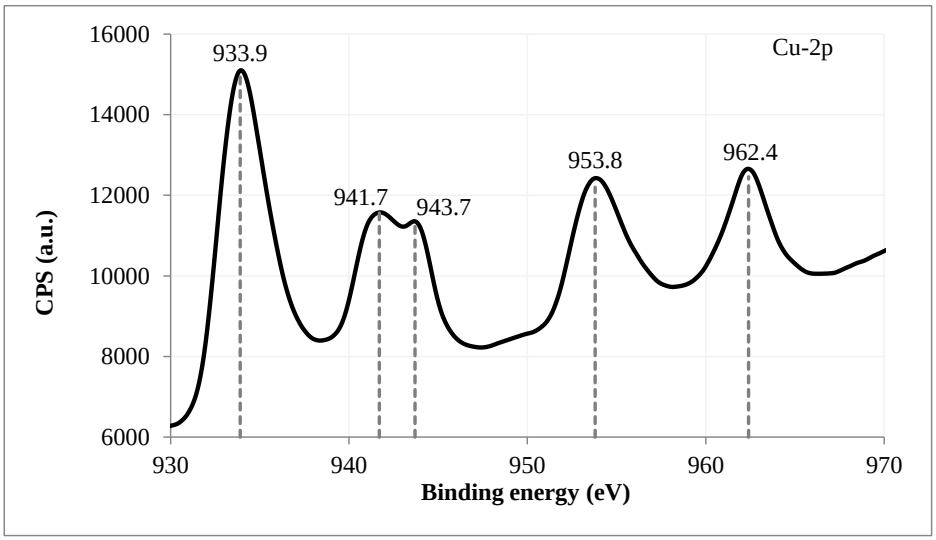
Bảng III.4.2. Phần trăm các nguyên tố theo EDX của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

Nguyên tố	*MnO_2*		*1Cu-MnO_2*	
	% khối lượng	*% nguyên tử*	*% khối lượng*	*% nguyên tử*
O	39,1	67,8	39,2	68,0
K	7,4	5,3	6,9	4,9
Mn	53,5	27,0	53,0	26,7
Cu	0,00	0,00	0,9	0,4
O:Mn	0,73	2,5	0,74	2,55
K:Mn	13,8	0,2	13,0	0,18

Kết quả xác định thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX cho thấy hàm lượng các nguyên tố thay đổi không nhiều khi pha tạp Cu vào MnO_2. Mặc dù vậy, sự có mặt của Cu trong vật liệu cũng khiến cho phần trăm Mn và K giảm nhẹ. Tỉ lệ K : Mn được xác định có giá trị khoảng 0,18 thấp hơn so với tỉ lệ này ở MnO_2 (~0,2), trong khi đó tỉ lệ O : Mn lại tăng từ 2,5 lên 2,55. Khi pha tạp MnO_2 bằng Cu với hàm lượng Cu dự kiến là 1% theo khối lượng, kết quả phân tích chỉ ra rằng hàm lượng Cu thực tế trong mẫu 1Cu-MnO_2 là 0,9%. Như vậy, Cu đã được pha tạp lên MnO_2 với hiệu suất cao.

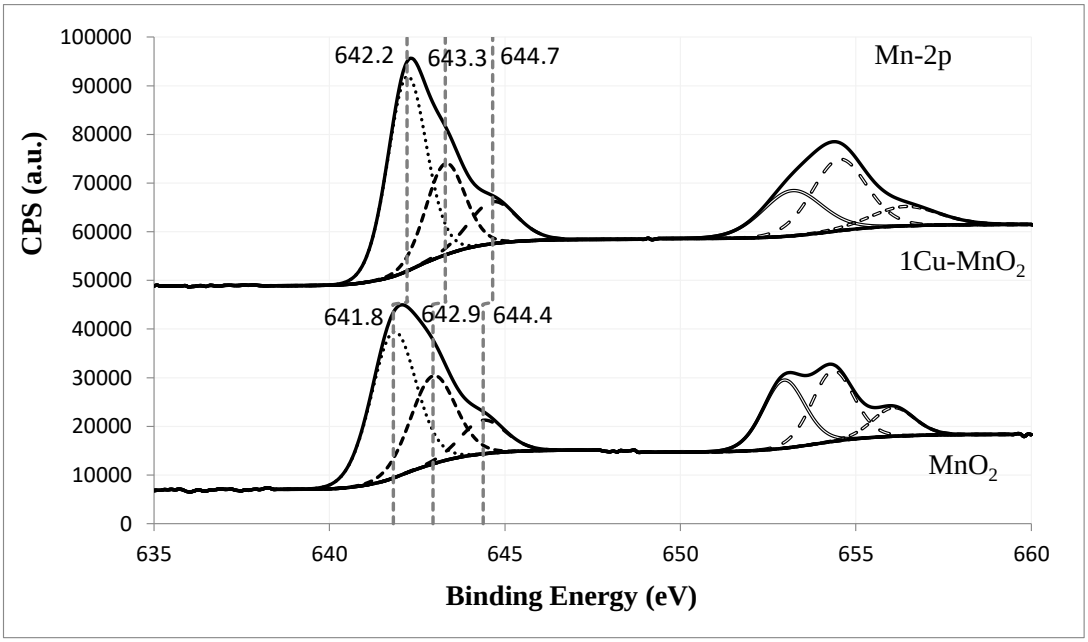
III.4.6. Kết quả XPS của Cu-MnO_2

Kết quả nghiên cứu thành phần các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được xác định theo phương pháp phổ XPS và kết quả được chỉ ra trên hình III.4.8, hình III.4.9, hình III.4.10 và bảng III.4.3.

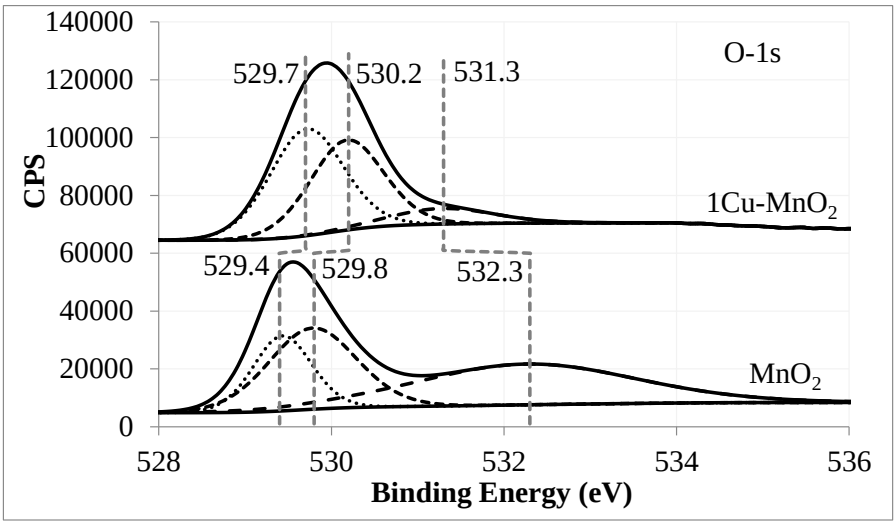


Hình III.4.8. Phổ XPS Cu 2p của 1Cu-MnO_2

Trên phổ XPS Cu-2p của 1Cu-MnO_2 (hình III.4.8) quan sát thấy 2 pic chính Cu 2p3/2 và Cu 2p1/2 với các giá trị năng lượng liên kết tương ứng là 933,9 eV và 953,8eV, chỉ ra sự tồn tại của Cu^{2+} trong cấu trúc; đồng thời cũng quan sát được 2 pic phụ ở các giá trị năng lượng liên kết 941,7 eV và 962,4 eV. Sự xuất hiện các pic phụ này chỉ xảy ra với các nguyên tố chuyển tiếp có electron không ghép cặp, đặc trưng cho trạng thái của Cu^{2+} (với cấu hình electron $3d^9$) trong vật liệu [31, 48, 118].



Hình III.4.9. Phổ XPS Mn 2p của MnO_2 và 1Cu-MnO_2



Hình III.4.10. Phổ XPS O 1s của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

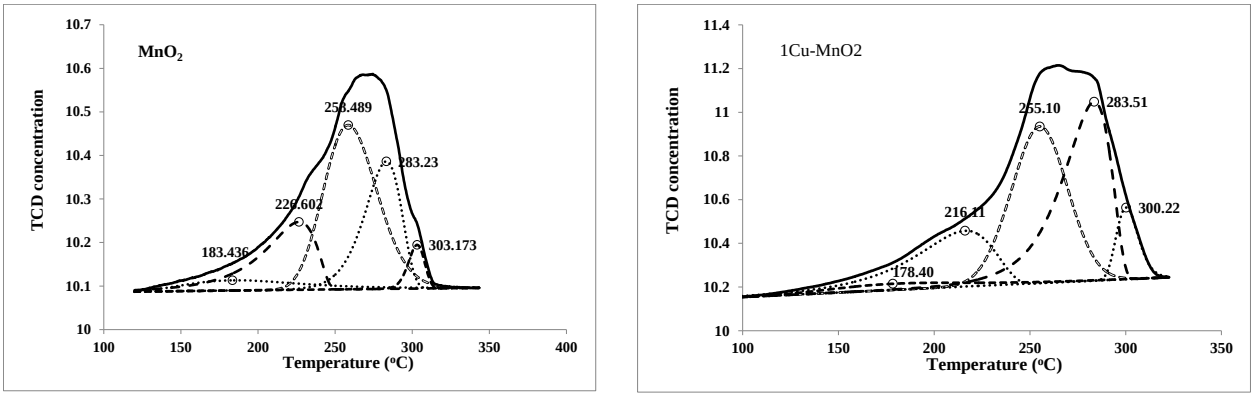
Bảng III.4.3. Kết quả phân tích phổ XPS của MnO_2 trước và sau phản ứng

Mẫu	Phổ	Trạng thái liên kết	Năng lượng liên kết (eV)	FWHM (eV)	Phần trăm (%)
MnO_2 (3-1-MnO_2)	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	641,8	1,5	54,6
		Mn^{3+}	643,0	1,5	32,9
		Mn^{4+}	644,4	1,5	12,5
	O1s	O^{2-}	529,4	0,8	20,7
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	529,8	1,2	33,6
		OH^- và H_2O_{hp}	532,3	3,0	45,7
1Cu-MnO_2	Mn2$p_{3/2}$	Mn^{2+}	642,2	1,3	59,9
		Mn^{3+}	643,3	1,3	25,6
		Mn^{4+}	644,7	1,6	14,5
	O1s	O^{2-}	529,7	1,0	48,8
		O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O	530,2	1,0	41,2
		OH^- và H_2O_{hp}	531,3	1,4	10,0
	Cu 2p3/2	Cu^{2+}	933,9	0,4	100

Có thể dễ dàng quan sát thấy, khi pha tạp Cu lên MnO_2, có sự dịch chuyển các pic đặc trưng cho Mn^{2+}, Mn^{3+} và Mn^{4+} về phía có năng lượng liên kết cao hơn: pic ứng với Mn^{2+} chuyển từ 641,8eV lên 642,2eV; pic ứng với Mn^{3+} chuyển từ 643,0eV lên 643,3eV; pic ứng với Mn^{4+} chuyển từ 644,4eV lên 644,7eV. Sự dịch chuyển làm cho các thành phần Mn^{2+}, Mn^{3+} và Mn^{4+} trong mẫu pha tạp hoạt động hơn các thành phần tương ứng trong mẫu MnO_2 ban đầu. Đặc biệt, khi pha tạp Cu vào MnO_2 quan sát thấy sự tăng hàm lượng Mn^{4+}, đồng nghĩa với sự tăng nhiều phần tử oxi linh động bề mặt như O_2^- và O^-, và tăng hàm lượng Mn^{2+}, tạo ra nhiều phần tử oxi trống V_O. Các thành phần oxi hoạt động này có vai trò quyết định đối với hoạt tính xúc tác của vật liệu. Thực vậy, kết quả phân tích tín hiệu XPS O 1s cho thấy, khi pha tạp Cu vào MnO_2, các thành phần oxi hoạt động này tăng lên đáng kể, từ 33,6% đến 41,2%. Ngoài ra, cũng có thể nhận thấy, khi pha tạp Cu vào MnO_2, có sự chuyển dịch các pic thành phần của O 1s về vùng có năng lượng liên kết cao hơn tức là hoạt động hơn. Hơn nữa, cường độ của tín hiệu XPS của 1Cu-MnO_2 lớn hơn cường độ tín hiệu XPS của MnO_2, chứng tỏ số nguyên tử khuếch tán trên bề mặt 1Cu-MnO_2 lớn hơn số nguyên tử khuếch tán trên bề mặt MnO_2. Kết quả này phù hợp với kết quả BET đã phân tích ở trên.

III.4.7. Kết quả TPR-H_2 của Cu-MnO_2

Kết quả nghiên cứu tính chất oxi hóa-khử của vật liệu Cu-MnO_2 bằng phương pháp TPR-H_2 được chỉ ra trên hình III.4.11 và bảng III.4.4.



Hình III.4.11. Giản đồ TPR-H_2 của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

Bảng III.4.4. Hiđro tiêu thụ của MnO_2 và 1Cu-MnO_2

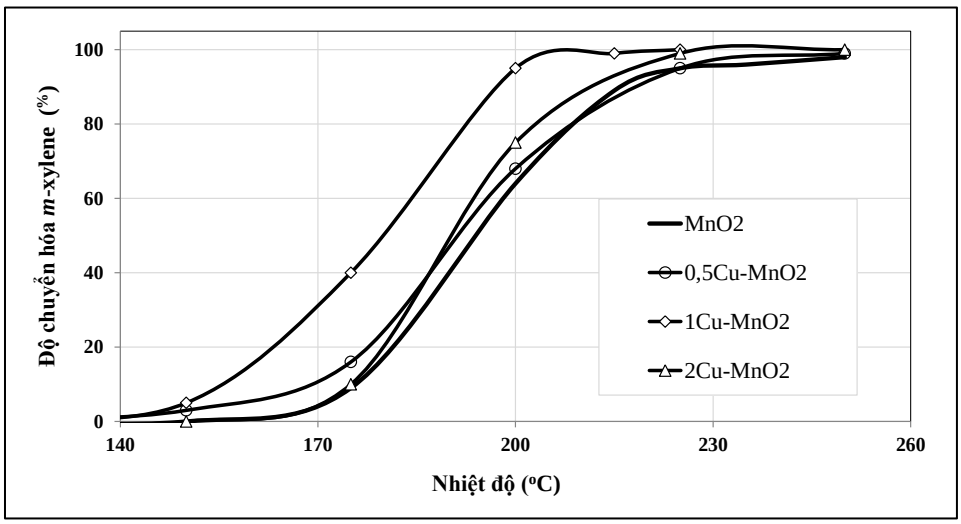
2h-MnO_2		**1Cu-MnO_2**	
Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ (mmol/g)	Nhiệt độ pic khử (^oC)	Lượng H_2 tiêu thụ (mmol/g)
183,4	0,54	178,4	0,32
226,6	1,71	216,1	1,78
258,5	3,79	255,1	3,23
283,2	2,06	283,5	3,32
303,2	0,30	300,7	0,55
Tổng	**8,40**	**Tổng**	**9,20**

So sánh với mẫu MnO_2 không pha tạp có thể nhận thấy rằng, giản đồ TPR-H_2 của hai mẫu MnO_2 và 1Cu-MnO_2 có dáng điệu và thành phần các pic khử tương tự như nhau. Tuy nhiên, các pic khử trên mẫu 1Cu-MnO_2 có xu hướng dịch chuyển về phía vùng nhiệt độ thấp hơn và có lượng hiđro tiêu thụ lớn hơn. Trên giản đồ TPR-H_2 của 1Cu-MnO_2 quan sát thấy 5 pic khử ở 178,4^{o}C, 216,1^{o}C; 255,1^{o}C; 283,5^{o}C và 300,7^{o}C với nhiệt độ khử bắt đầu ở khoảng 120°C và kết thúc ở 320°C, trong đó H_2 được tiêu thụ chủ yếu ở ba quá trình khử oxit mangan: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ ở khoảng 220°C, $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ ở khoảng 255°C và $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ ở khoảng 283°C. Quá trình khử $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ thường xảy ra ở khoảng nhiệt độ 180°C÷300°C, trong đó Cu^{2+} phân tán bị khử ứng cực đại ở khoảng 220°C và Cu^{2+} khối bị khử ứng với cực đại > 250°C [22]. Các pic khử này bị xen phủ với các pic khử của MnO_2 làm tăng lượng hiđro tiêu thụ từ 8,83mmol/g lên 9,22 mmol/g. Hơn nữa, khi pha tạp Cu, vật liệu trở nên dễ bị khử hơn thể hiện ở nhiệt độ các pic khử giảm từ 183,4^{o}C xuống 178,4^{o}C; từ 226,6^{o}C xuống 216,1^{o}C; và từ 258,5^{o}C xuống 255,1^{o}C. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi pha tạp các cation kim loại hóa trị thấp (M) như Ag^+ và Cu^{2+} vào cấu

trúc MnO_2 sẽ tạo ra các liên kết cầu đặc biệt M–O–Mn có sự phối trí thích hợp với sự chuyển điện tích trong cấu trúc MnO_2 do đó MnO_2 pha tạp bằng Ag^+ và Cu^{2+} thường hoạt động hơn MnO_2 [20, 37]. Trong vật liệu 1Cu-MnO_2 có sự hình thành pha hopcalit mới, $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$, chứa các cầu liên kết Cu–O–Mn hoạt động. Sự chuyển dịch nhiệt độ các pic khử về vùng nhiệt độ thấp hơn có thể là do sự hình thành các cầu liên kết Cu–O–Mn trong pha mới này, dẫn đến làm tăng độ linh động của các phần tử oxi trong 1Cu-MnO_2 như đã chỉ ra ở kết quả XPS.

III.4.8. Chuyển hóa *m*-xylen trên vật liệu Cu-MnO_2

Hình III.4.12 biểu diễn kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các mẫu Cu-MnO_2 tổng hợp trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen. Dễ dàng nhận thấy, các xúc tác Cu-MnO_2 đều thể hiện hoạt tính tốt và tốt hơn MnO_2 . Trên xúc tác 1Cu-MnO_2, ở 175°C đã có 40% *m*-xylen bị oxi hóa và 95% *m*-xylen chuyển hóa ở 200°C. Ở đây, sự tăng hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 so với MnO_2 có thể một phần là do sự tạo thành pha mới hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ chứa các cầu liên kết Cu–O–Mn hoạt động hơn, cho phép tạo ra nhiều thành phần oxi hoạt động O_2^{2-}, O^-, O_2^-, V_O như đã thảo luận về các kết quả đặc trưng vật liệu ở phần trên.



Hình III.4.12. Hoạt tính xúc tác của các mẫu Cu-MnO_2 trong phản ứng oxi hóa m-xylen

Khi tăng hàm lượng Cu từ 0% đến 1% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu tăng, tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm lượng Cu từ 1% lên 2% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm. Như vậy, hàm lượng Cu pha tạp thích hợp nhất là 1%.

Sản phẩm của quá trình oxi hóa *m*-xylen trên các xúc tác Cu-MnO_2 được xác định theo phương pháp sắc kí khí và FTIR là CO_2 và H_2O.

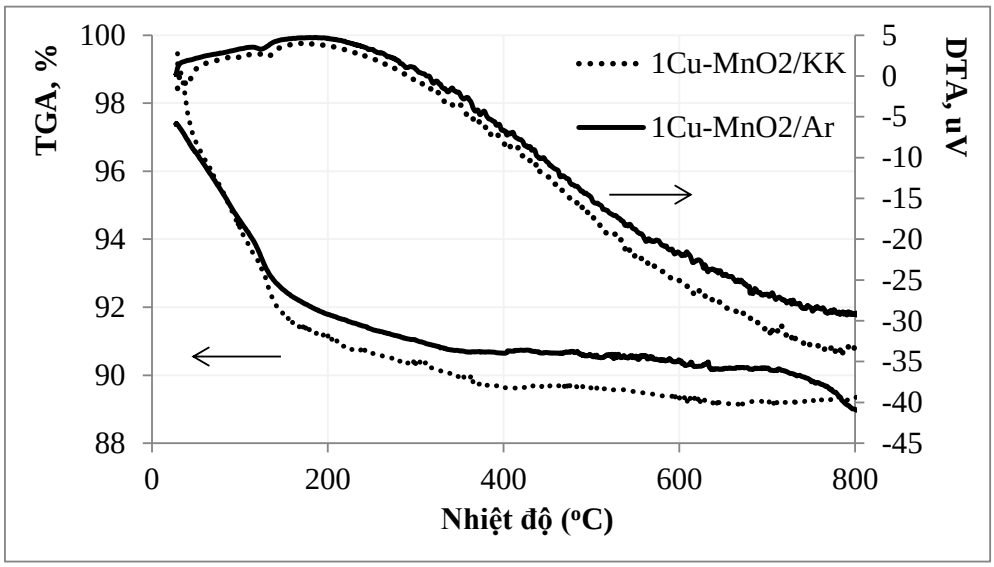
III.4.9. Tiểu kết 4

Việc pha tạp Cu (0,5% ÷ 2%) vào MnO_2 không phá hủy cấu trúc, hình thái học của vật liệu, và tạo ra pha mới hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ hoạt động hơn, làm tăng độ linh động của các phần tử oxi trong cấu trúc, do đó tăng khả năng oxi hóa, dẫn đến sự tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu: cho phép chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ 200°C. Hàm lượng Cu pha tạp tối ưu được xác định là 1%.

III.5. NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN CỦA XÚC TÁC Cu-MnO_2 ĐỐI VỚI PHẢN ỨNG OXI HÓA *m*-XYLEN

III.5.1. Độ bền nhiệt

Độ bền nhiệt của 1Cu-MnO_2 được nghiên cứu bằng phương pháp TGA trong không khí và trong khí quyển N_2.



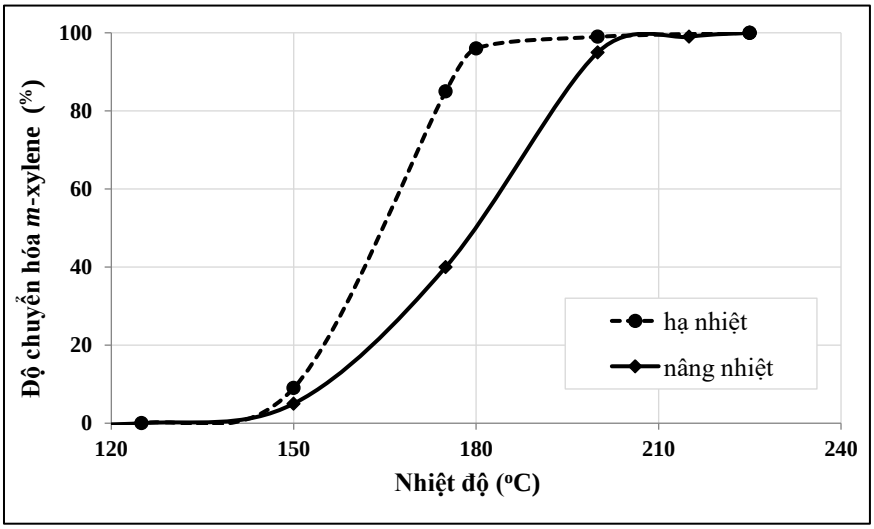
Hình III.5.1. Giản đồ TGA và DTA của 1Cu-MnO_2 trong không khí và Ar

Quá trình phân hủy nhiệt của 1Cu-MnO_2 xảy ra theo ba giai đoạn [22, 30, 134]. Giai đoạn thứ nhất là giai đoạn thoát nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, xảy ra ở khoảng nhiệt độ dưới 200°C với sự mất khối lượng khoảng 8% trong môi trường Ar và khoảng 9% trong môi trường không khí. Giai đoạn thứ hai là giai đoạn xảy ra sự thoát của các phân tử nước và phần tử oxi hấp phụ hóa học trên bề mặt vật liệu, xảy ra ở khoảng nhiệt độ 200 ÷ 600°C với sự mất khối lượng khoảng 1-2% trong cả môi trường Ar và môi trường không khí. Giai đoạn thứ ba là giai đoạn giải phóng các phần tử oxi trong cấu trúc, xảy ra ở nhiệt độ khoảng 600÷800°C kéo theo sự mất khối lượng khoảng 1,5% trong môi trường Ar, trong khi đó khối lượng của vật liệu gần như không đổi trong môi trường oxi. Như vậy, có thể thấy rằng, cấu trúc 1Cu-MnO_2 khá bền nhiệt: ở nhiệt độ cao > 600°C, trong môi trường không khí, không xảy ra quá trình phân hủy 1Cu-MnO_2; chỉ trong môi trường khí trơ, một phần oxi trong cấu trúc được giải phóng. Sự giải phóng oxi khỏi cấu trúc MnO_2 có thể dẫn đến việc hình thành các sản phẩm thiếu oxi như Mn_2O_3 (khoảng 600°C), và Mn_3O_4 (khoảng 750 ÷ 800°C), ở nhiệt độ cao hơn sẽ xảy ra sự phá vỡ cấu trúc của MnO_2 [134]. CuO thường tồn tại bền ở nhiệt độ dưới 750°C, và ở khoảng 750°C ÷ 800°C CuO mất oxi tạo Cu_2O [22]. Sự mất oxi của $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ ở nhiệt độ 750°C ÷ 800°C có thể tạo ra $CuMnO_2$ [17]. Ngoài ra, trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, không quan sát thấy các quá trình chuyển pha trong 1Cu-MnO_2. Như vậy, kết quả phân tích nhiệt ở trên đã chứng tỏ tính bền nhiệt khá cao của 1Cu-MnO_2 tổng hợp.

III.5.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong hai chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt

Phản ứng oxi hóa *m*-xylen là phản ứng tỏa nhiệt với nhiệt cháy tương đối lớn (ΔH^o_{298K} = - 4545 kJ/mol). Chính vì vậy, nhiệt độ thực trong cột xúc tác khi nâng dần nhiệt độ có thể thấp hơn so với khi hạ dần nhiệt độ. Điều này dẫn đến hiện tượng "trễ" trên đường phản ứng của quá trình oxi hóa xúc tác *m*-xylen khi phản ứng

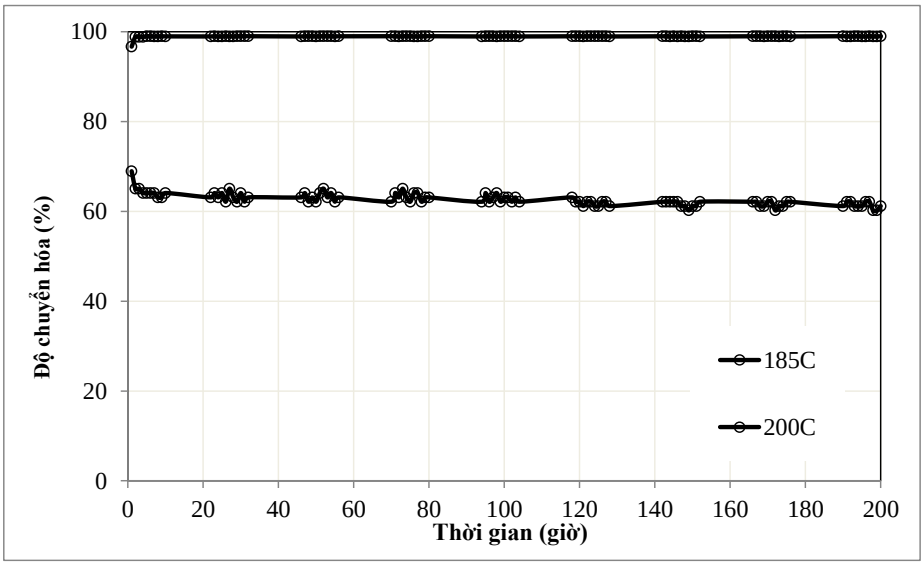
được thực hiện bằng cách nâng nhiệt so với cách hạ nhiệt. Một nguyên nhân khác cũng dẫn đến sự xuất hiện hiện tượng "trễ" là sự "tồn đọng" của chất tham gia và sản phẩm phản ứng trên bề mặt xúc tác. Với quá trình dị thể, tốc độ của phản ứng bề mặt và tốc độ giải hấp tăng theo nhiệt độ. Vì vậy ở cùng một nhiệt độ phản ứng, với cách thực hiện theo chế độ hạ nhiệt bề mặt chất xúc tác sẽ ít bị chiếm giữ bởi chất phản ứng và sản phẩm hơn so với chế độ nâng nhiệt. Vì vậy, lượng *m*-xylen chuyển hóa theo chế độ hạ nhiệt sẽ lớn so với chế độ nâng nhiệt. [134].



Hình III.5.2. Hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 đối với quá trình oxi hóa m-xylen khi thực hiện phản ứng ở chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt

Đường phản ứng của quá trình oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác 1Cu-MnO_2 trong chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt được chỉ ra trên hình III.5.2. Với chế độ nâng nhiệt quá trình chuyển hóa *m*-xylen được bắt đầu ở khoảng nhiệt độ 150°C, đạt khoảng 40% ở 175°C và khi nhiệt độ đạt tới 200°C gần như 100% *m*-xylen được chuyển hóa. Với chế độ hạ nhiệt, có thể thấy khi nhiệt độ hạ tới 180°C *m*-xylen vẫn chuyển hóa gần như 100%. Khi tiếp tục hạ nhiệt độ xuống 175°C thì độ chuyển hóa *m*-xylen giảm xuống còn khoảng 85% sau đó hoạt tính của xúc tác giảm nhanh và mất hoàn toàn ở nhiệt độ 145°C.

III.5.3. Độ bền xúc tác theo thời gian

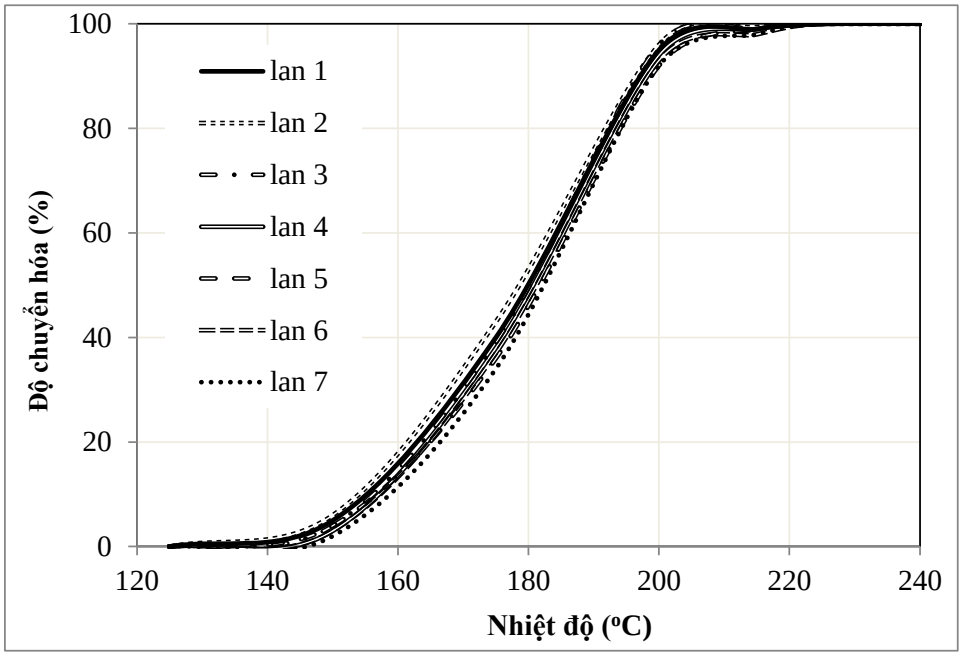


Hình III.5.3. Hoạt tính của xúc tác 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa m-xylen theo thời gian

Kết quả nghiên cứu độ bền của xúc tác 1Cu-MnO_2 theo thời gian khi thực hiện phản ứng oxi hóa *m*-xylen ở 185°C (nhiệt độ trong khoảng $T_{50} – T_{90}$) và 200°C (nhiệt độ khi hoạt tính xúc tác đạt 100%) được chỉ ra trên hình III.5.3. Có thể quan sát thấy, ở 200°C, theo thời gian, hoạt tính của xúc tác hầu như không thay đổi trong suốt khoảng thời gian 200 giờ thực hiện phản ứng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 185°C, hoạt tính của xúc tác có xu hướng giảm nhẹ theo thời gian. Sự giảm hoạt tính của xúc tác theo thời gian tại nhiệt độ mà độ chuyển hóa < 90% được cho là do sự hấp phụ của chất tham gia phản ứng và các sản phẩm cao phân tử chứa cacbon tạo cốc trên bề mặt xúc tác [134]. Ngoài ra có thể quan sát thấy, đường chuyển hóa *m*-xylen theo thời gian ở nhiệt độ 200°C trơn và thẳng. Trong khi đó đường chuyển hóa *m*-xylen theo thời gian ở nhiệt độ 185°C khá "gồ ghề". Bề mặt sạch hơn dẫn đến hoạt tính của xúc tác khá ổn định, hầu như không thay đổi trong khoảng thời gian thực hiện phản ứng. Có thể do sự tích lũy và oxi hóa các "cốc

hoạt động" trên bề mặt xúc tác, dẫn tới hiện tượng dao động hoạt tính, khiến cho đường chuyển hóa ở 185°C không trơn thẳng. Khi nhiệt độ tăng, tần số dao động tăng và biên độ dao động giảm; do vậy ở nhiệt độ 200°C đường chuyển hóa trơn và thẳng hơn. Kết quả này cũng phù hợp với những kết quả nghiên cứu về hiện tượng dao động hoạt tính xúc tác của Santos và Tsou [134, 154].

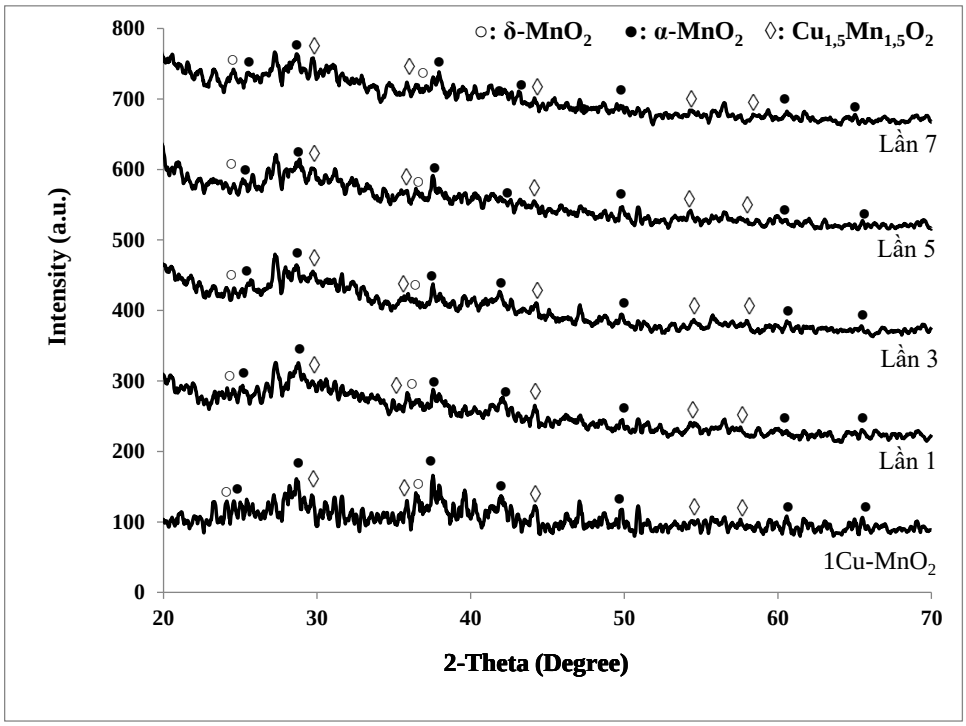
III.5.4. Độ lặp lại của xúc tác



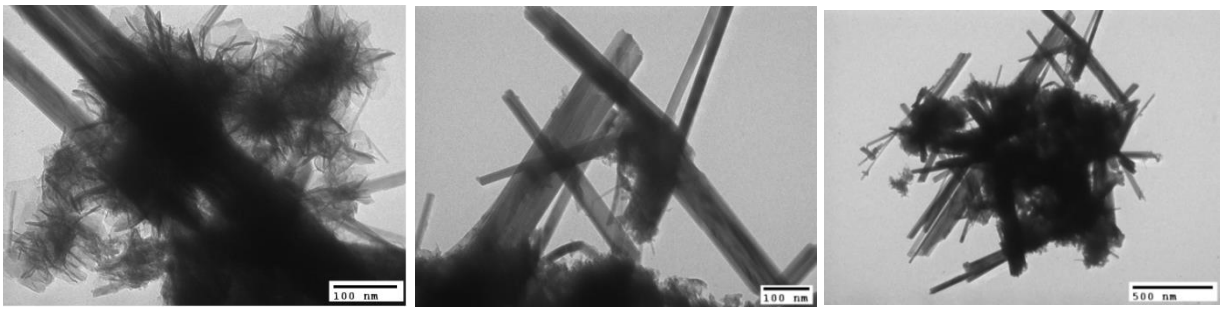
Hình III.5.4. Độ lặp của xúc tác 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa m-xylen

Kết quả nghiên cứu độ lặp lại của xúc tác được chỉ ra trên hình III.5.4. Dễ dàng thấy được, hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen sau 7 lần thực hiện thay đổi hầu như không đáng kể. Kết quả này cho thấy, xúc tác 1Cu-MnO_2 cho quá trình chuyển hóa *m*-xylen có độ lặp lại cao. Trên giản đồ XRD của MnO_2 sau 7 chu kỳ (hình III.5.5), vẫn quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho các cấu trúc α-MnO_2 và δ-MnO_2 và hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ mặc dù cường độ các pic có giảm so với trong vật liệu ban đầu. Ảnh TEM của vật liệu cũng cho thấy, sau 7 chu kỳ, cấu trúc tế vi của 1Cu-MnO_2 vẫn tồn tại đồng thời hai dạng hình thái học là dạng lá và dạng que mặc dù cũng có thể quan sát thấy có sự

co cụm của các lá tạo thành các mảng dày hơn. Những thay đổi này có thể là nguyên nhân dẫn đến sự giảm nhẹ hoạt tính của vật liệu so với lần thực hiện phản ứng ban đầu.



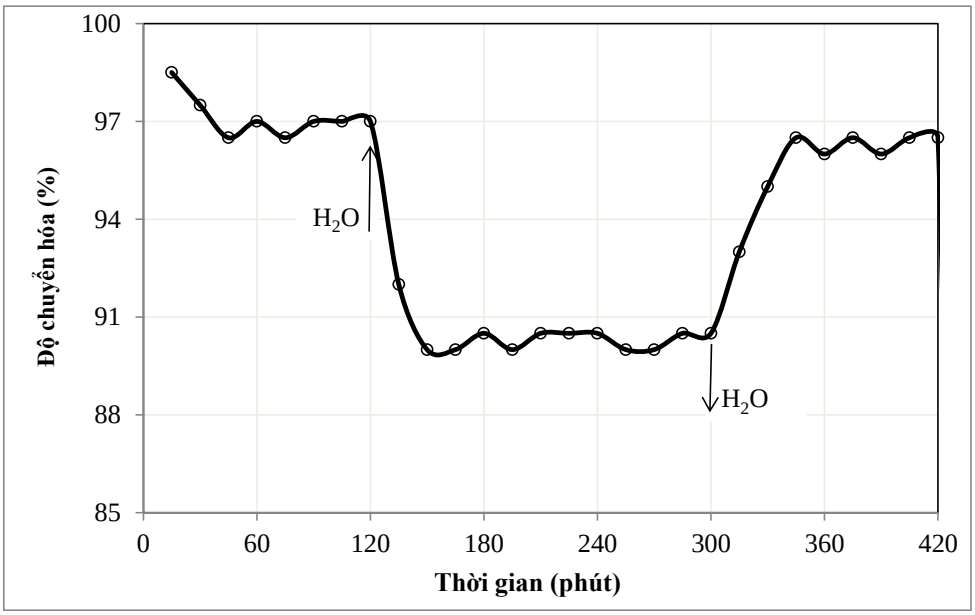
Hình III.5.5. Giản đồ XRD của1Cu-MnO_2 sau 7 chu kỳ



(a) (b) (c)

Hình III.5.6. Ảnh TEM của 1Cu-MnO_2 trước khi thực hiện phản ứng (a) và sau 7 chu kỳ (b,c)

III.5.5. Ảnh hưởng của hơi nước



Hình III.5.7. Ảnh hưởng của hơi nước đối với quá trình oxi hóa m-xylen trên 1Cu-MnO_2

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hơi nước đến hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen ở 200°C được chỉ ra trên hình III.5.7. Có thể quan sát thấy, khi cho dòng khí phản ứng đi qua bình sục hơi nước, độ chuyển hóa *m*-xylen đã giảm từ 97% xuống 90%. Tuy nhiên khi ngừng cho hơi nước qua dòng khí phản ứng, hoạt tính của xúc tác với quá trình oxi hóa *m*-xylen lại được phục hồi. Sự giảm hoạt tính xúc tác một cách thuận nghịch của 1Cu-MnO_2 khi có mặt hơi nước trong dòng khí phản ứng có thể là do sự hấp phụ cạnh tranh giữa *m*-xylen và nước trên bề mặt 1Cu-MnO_2.

III.5.6. Tiểu kết 5

1Cu-MnO_2 là vật liệu có độ bền nhiệt và độ lặp hoạt tính cao cũng như có khả năng duy trì hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa *m*-xylen trong khoảng 200 giờ. Sự hấp phụ cạnh tranh của *m*-xylen và hơi nước có thể là nguyên nhân dẫn đến

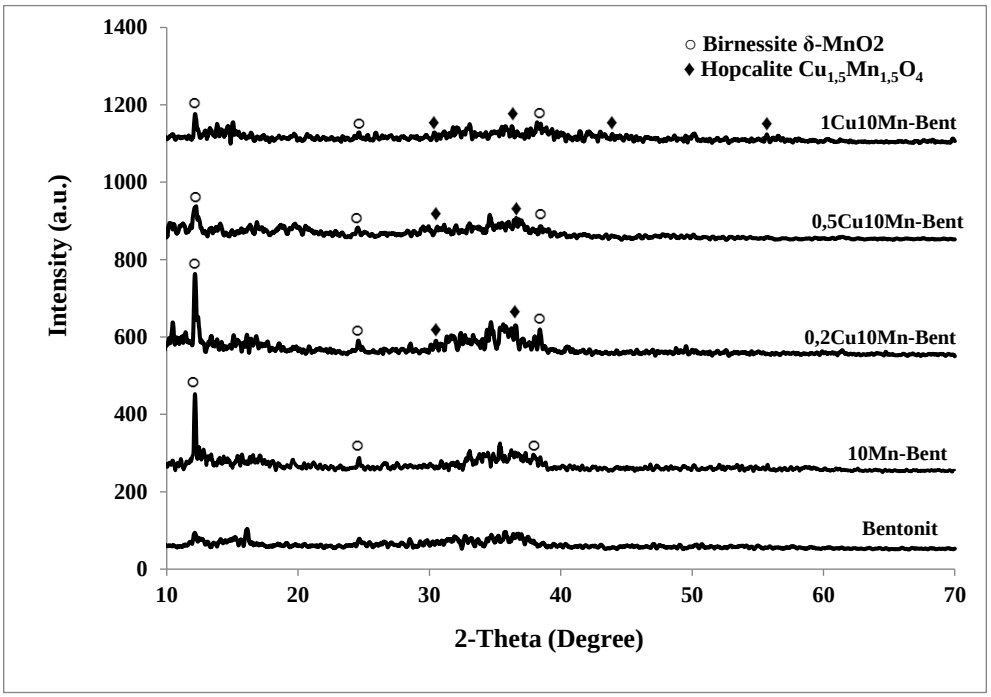
sự giảm thuận nghịch hoạt tính xúc tác của 1Cu-MnO_2 khi có mặt hơi nước trong dòng khí phản ứng.

III.6. XÚC TÁC HỖN HỢP Cu-MnO_2 TRÊN CHẤT MANG BENTONIT

Việc phân tán pha hoạt tính lên một chất mang dạng hạt hoặc có khả năng tạo hạt một cách dễ dàng là một nhu cầu đặt ra trong chế tạo xúc tác xử lý VOC trong công nghiệp. Với mục đích nâng cao khả năng ứng dụng của vật liệu trong thực tế, nghiên cứu này đã hướng tới quá trình phân tán Cu-MnO_2 lên chất mang bentonit. Các mẫu CuMn-Bent với hàm lượng Mn là 10% và hàm lượng Cu thay đổi: 0%, 0,2%, 0,5% và 1% được tổng hợp và được nghiên cứu cho phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

III.6.1. Kết quả XRD của CuMn-Bent

Kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD được chỉ ra trên hình III.6.1.

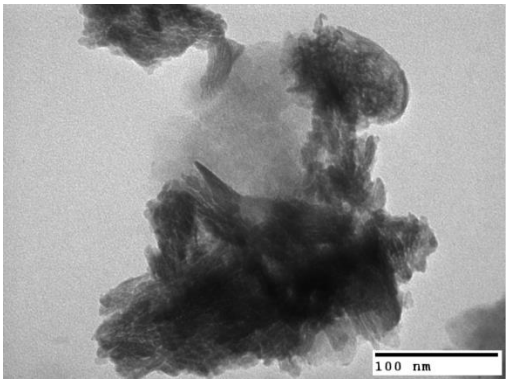


Hình III.6.1. Giản đồ XRD của các mẫu CuMn-Bent với hàm lượng Cu khác nhau

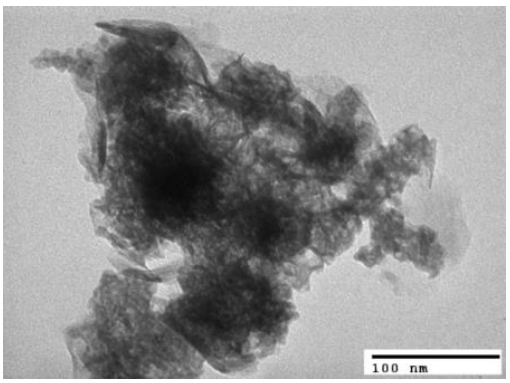
Có thể quan sát được trên giản đồ XRD của bentonit, các pic nhiễu xạ đặc trưng cho quartz xuất hiện với cường độ rất thấp và thành phần chủ yếu là montmorillonit. Trên giản đồ XRD của mẫu 10Mn-Bent quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của birnessite δ-MnO_2 ở các giá trị 2θ: 12,2^o; 25,0^o; 37,5^o và không thấy xuất hiện pic đặc trưng cho cấu trúc của α-MnO_2. Điều này có thể là do sự hình thành MnO_2 được thực hiện trên bề mặt của bentonit nên đã cản trở quá trình chuyển pha từ δ-MnO_2 cấu trúc lớp thành α-MnO_2 cấu trúc ống. Các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc δ-MnO_2 cũng xuất hiện trên giản đồ XRD của các mẫu CuMn-Bent; tuy nhiên khi tăng hàm lượng Cu pha tạp, cường độ của chúng giảm dần. Điều này có thể là do sự có mặt của Cu đã làm ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc của δ-MnO_2. Ngoài ra, khi hàm lượng Cu pha tạp tăng, có thể quan sát thấy thành phần pha của vật liệu trở nên phức tạp hơn, trên giản đồ XRD có xuất hiện một số pic nhiễu xạ mới. Ở giản đồ XRD của mẫu 1Cu10Mn-MnO_2 có thể quan sát được các pic nhiễu xạ ở các vị trí 2θ = 30,8^o; 36,6^o; 43,5^o và 54,2^o tương ứng với các mặt (220); (311); (400) và (422) trong cấu trúc của hopcalit, $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$.

III.6.2. Kết quả TEM của CuMn-Bent

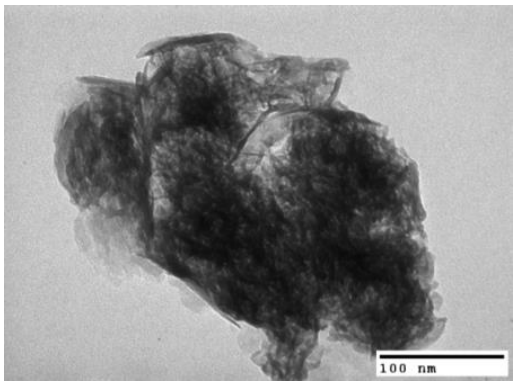
Kết quả xác định hình thái học của các mẫu CuMn-Bent được trình bày trên hình III.6.2. Từ ảnh TEM trên hình III.6.2 cho thấy, MnO_2 được hình thành trên bề mặt bentonit chủ yếu dưới dạng các bản lá mỏng (tương tự dạng lá của δ-MnO_2). Khi pha tạp thêm Cu vào hệ xúc tác trên bentonit thì MnO_2 vẫn tạo thành các mảng dạng lá mỏng phủ đều lên bề mặt bentonit. Sự có mặt của Cu không quan sát được trên ảnh TEM của các mẫu CuMn-Bent. Ngoài ra, khi pha tạp Cu vào hệ xúc tác MnO_2/bentonit có thể quan sát thấy MnO_2 phân tán tốt hơn.



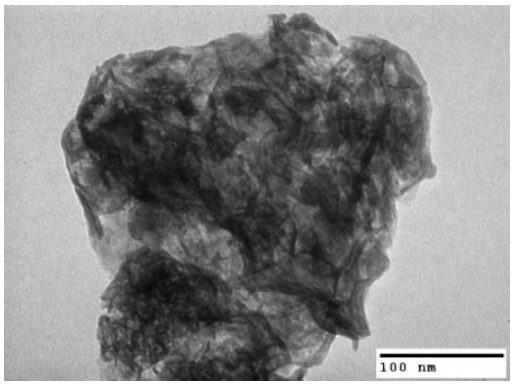
10Mn-Bent



0,2Cu10Mn-Bent



0,5Cu10Mn-Bent



1Cu10Mn-Bent

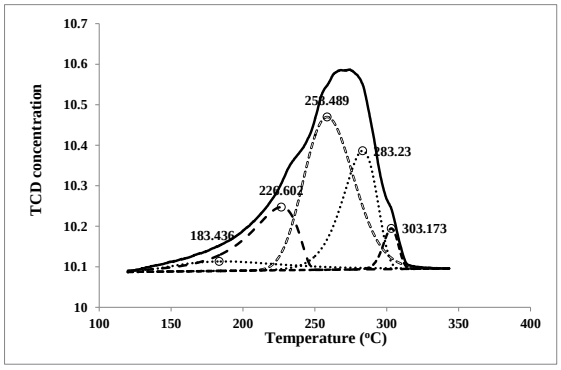
Hình III.6.2. Ảnh TEM của các mẫu CuMn-Bent

III.6.3. Kết quả TPR-H_2 của CuMn-Bent

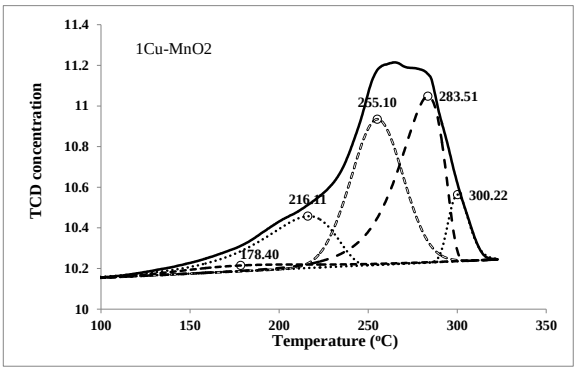
Giản đồ TPR-H_2 và lượng hiđro tiêu thụ của MnO_2, 10Mn-MnO_2 và 1Cu10Mn-Bent được trình bày trên hình III.6.3. và bảng III.6.1.

Trên giản đồ TPR-H_2 của 10Mn-Bent quan sát thấy 5 pic khử tại các nhiệt độ 257,5^{o}C; 282,4^{o}C; 332,0^{o}C; 453,1^{o}C và 625,6^{o}C. Hai pic khử ở nhiệt độ thấp hơn 300°C: 257,5^{o}C; 282,4^{o}C trùng với các pic khử của MnO_2 được gán cho quá trình khử của MnO_x phân tán tốt trên bề mặt bentonit. Ở đây có thể quan sát thấy nhiệt độ khử của hai pic khử này có xu hướng dịch chuyển về phía vùng nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ khử của các pic khử tương ứng trên MnO_2. Điều này có thể là do có sự tương tác của MnO_2 với bentonit dẫn đến sự tăng độ linh động của các phần tử oxi tham gia vào quá trình khử này. Các pic khử tại nhiệt độ 332,0^{o}C;

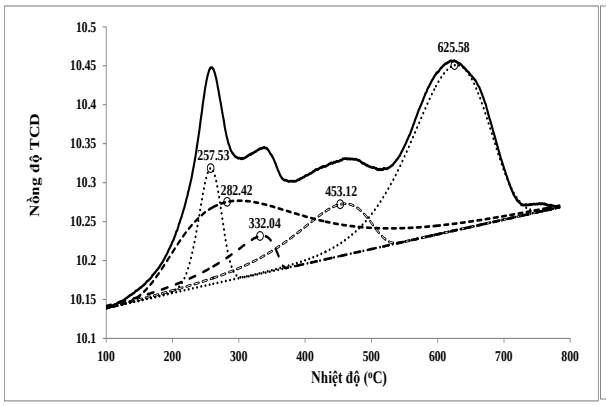
453,1^{o}C và 625,6^{o}C được cho là tương ứng với quá trình khử MnO_2 hoặc Mn_2O_3 thành Mn_3O_4; Mn_3O_4 thành MnO và Mn_2O_3 thành MnO của các MnO_x liên kết với bề mặt của chất mang [32].



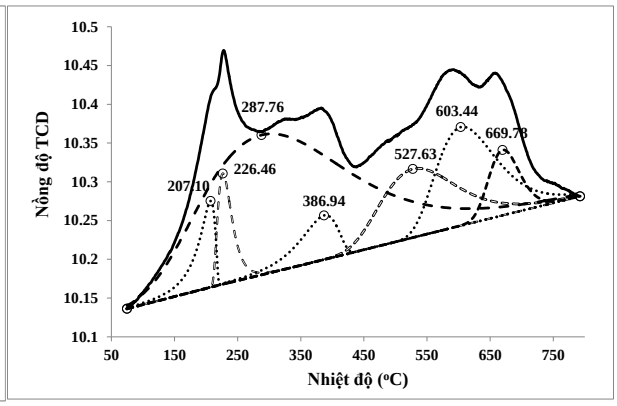
MnO_2



1Cu-MnO_2



10Mn-Bent



1Cu10Mn-Bent

Hình III.6.3. Giản đồ TPR-H_2 của MnO_2, 1Cu-MnO_2, 10Mn-Bent, 1Cu10Mn-Bent

Trên giản đồ TPR-H_2 của 1Cu10Mn-Bent vẫn quan sát thấy các pic đặc trưng cho quá trình khử của MnO_2 phân tán trên bentonit. Ngoài ra còn quan sát được hai pic khử ở vùng nhiệt độ thấp 207,1^{o}C và 226,5^{o}C, có thể là do quá trình khử Cu^{2+} và Mn^{n+} trong pha hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ hoạt động, chứa nhiều phần tử oxi linh động hơn và dễ dàng tham gia vào quá trình khử hơn. Việc đưa thêm Cu vào vật liệu cũng có thể khiến cho MnO_2 phân tán tốt hơn trên bề mặt bentonit làm tăng thành phần pha hoạt động phân tán, dẫn đến sự tăng đáng kể lượng hiđro tiêu thụ: từ 3,22 mmol lên 4,31 mmol. Tuy nhiên, lượng hiđro tiêu thụ này vẫn ít hơn

nhiều so với lượng hiđro cần dùng cho quá trình khử MnO_2 (8,83mmol) và 1Cu-MnO_2 (9,20 mmol). Điều này được giải thích do hàm lượng thấp hơn của pha hoạt động MnO_2 và $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ trong mẫu 10Mn-Bent và 1Cu10Mn-Bent.

Bảng III.6.1. Lượng hiđro tiêu thụ của MnO_2, 1Cu-MnO_2, 10Mn-Bent, 1Cu10Mn-Bent

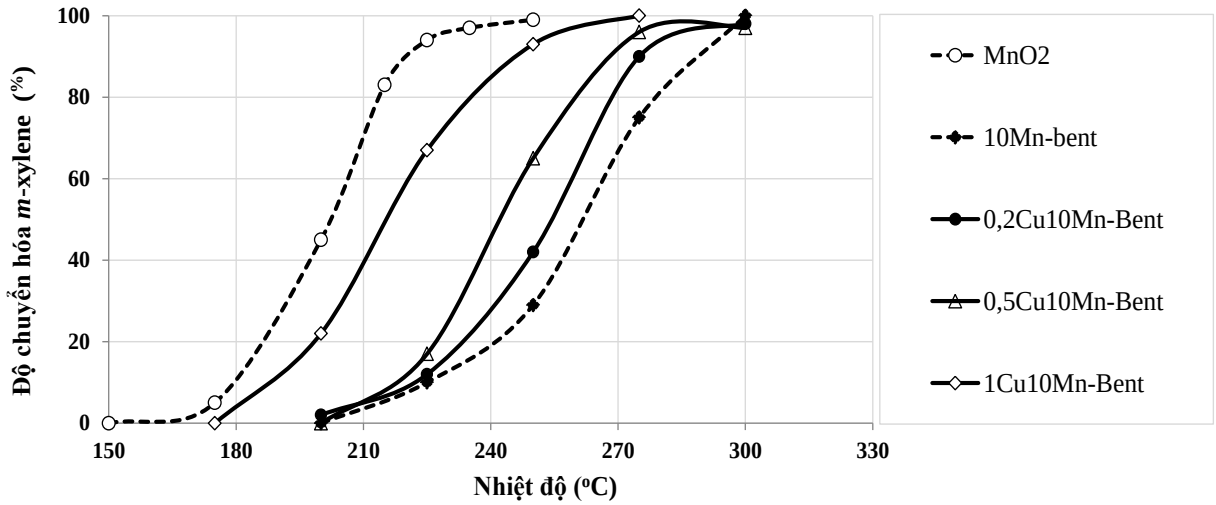
MnO_2		**1Cu-MnO_2**		**10Mn-Bent**		**1Cu10Mn-Bent**	
Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g	Nhiệt độ pic khử (^oC)	H_2 tiêu thụ - mmol/g
183,4	0,54	178,4	0,32	-	-	207,1	0,18
226,6	1,71	216,1	1,78	257,5	0,26	226,5	0,18
258,5	3,79	255,1	3,23				
283,2	2,06	283,5	3,32	282,4	1,05	287,8	2,29
303,2	0,30	300,7	0,55	332,0	0,21	386,9	0,19
-	-	-	-	453,1	0,41	527,6	0,59
-	-	-	-	625,6	1,29	603,4	0,66
						669,8	0,22
Tổng	**8,40**	**Tổng**	**9,20**	**Tổng**	**3,22**	**Tổng**	**4,31**

III.6.4. Kết quả xác định hoạt tính xúc tác của CuMn-Bent với phản ứng oxi hóa *m*-xylen

Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các CuMn-Bent với hàm lượng Cu khác nhau đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen được chỉ ra trên hình III.6.4.

Kết quả hoạt tính xúc tác của các mẫu CuMn-Bent với hàm lượng Cu thay đổi từ 0% đến 1% trên hình III.6.4 cho thấy, khi tăng hàm lượng Cu từ 0% đến 1% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu tăng lên một cách đáng kể. Cụ thể, các giá trị T_{50} của các mẫu giảm dần theo thứ tự 10Mn-Bent; 0,2Cu10Mn-Bent; 0,5Cu10Mn-

Bent và 1Cu10Mn-Bent và lần lượt là: 260°C, 255°C, 242°C, 210°C. Quy luật thay đổi hoạt tính xúc tác của các mẫu MnO_2 và CuMn-Bent hoàn toàn phù hợp với kết quả TPR-H_2 đã phân tích ở trên. Như vậy, việc đưa thêm Cu vào MnO_2-Bent đã tạo ra pha hopcalit hoạt động, làm tăng độ linh động của oxi, và tăng khả năng oxi hóa của vật liệu, do đó tăng hoạt tính xúc tác đối với quá trình chuyển hóa VOC. Đặc biệt trên mẫu 1Cu10Mn-Bent, ở 180°C *m*-xylen đã bắt đầu chuyển hóa và gần như 100% *m*-xylen đã bị oxi hóa hoàn toàn ở nhiệt độ 250°C. Độ chuyển hóa *m*-xylen trên xúc tác 1Cu10Mn-Bent đã gần như có thể so sánh với xúc tác MnO_2 trong khi thành phần xúc tác trong 1Cu10Mn-Bent chỉ chiếm khoảng 10% so với MnO_2.



Hình III.6.4. Hoạt tính xúc tác của CuMn –Bent với hàm lượng Cu khác nhau đối với phản ứng oxi hóa m-xylen.

III.6.5. Tiểu kết 6

Việc phân tán Cu-MnO_2 lên bentonit đã hình thành δ-MnO_2 và pha hopcalit hoạt động trên bề mặt bentonit, tạo ra xúc tác hỗn hợp CuMn-Bent thể hiện hoạt tính xúc tác oxi hóa cao, có thể chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở khoảng 250°C với hàm lượng đưa vào chỉ là 1% Cu và 10% Mn. Kết quả này cho thấy CuMn-Bent là xúc tác tốt, cho phép xử lý hiệu quả *m*-xylen ở nhiệt độ tương đối thấp; do vậy, có tiềm năng ứng dụng trong xử lý khí ô nhiễm VOC.

KẾT LUẬN

Từ những nghiên cứu đã được thực hiện trong phạm vi của luận án những kết luận có thể được rút ra là:

1. Đã tổng hợp oxit mangan MnO_x bằng các phương pháp khác nhau: kết tủa, oxi hóa, khử với các tác nhân khác nhau, thu được sản phẩm có cấu trúc và hình thái học khác nhau. Đã chỉ ra hoạt tính xúc tác của MnO_x tăng theo chiều tăng số oxi hóa trung bình của Mn, theo thứ tự Mn_3O_4< Mn_2O_3<MnO_2. Đã chứng minh phương pháp oxi hóa $Mn(NO_3)_2$ bằng $KMnO_4$ kết hợp với quá trình thủy nhiệt tạo ra sản phẩm MnO_2 có hoạt tính xúc tác tốt nhất đối với quá trình chuyển hóa *m*-xylen.
2. Bằng các phương pháp đặc trưng thích hợp như XRD, BET, TEM, HRTEM, XPS, FTIR, TPR-H_2, EDX… đã chứng minh, cấu trúc lớp δ-MnO_2 dạng lá là sản phẩm trung gian trong quá trình hình thành cấu trúc ống α-MnO_2 dạng que. Đã tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp mẫu MnO_2 có hoạt tính xúc tác tốt nhất cho quá trình chuyển hóa *m*-xylen: khi tỉ lệ $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 3:1 và thời gian thủy nhiệt là 2 giờ; sản phẩm chứa đồng thời δ-MnO_2, α-MnO_2 và pha trung gian giữa hai pha này, có diện tích bề mặt lớn, chứa nhiều thành phần oxi linh động và chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ 220°C. Đã chỉ ra rằng, quá trình oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen và đã sử dụng phương pháp FTIR chứng minh sản phẩm của phản ứng là CO_2 và H_2O.
3. Đã chứng minh sự hình thành thêm pha mới hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$, chứa các phần tử oxi linh động hơn khi pha tạp Cu lên MnO_2. Đây chính là nguyên nhân làm tăng hoạt tính xúc tác oxi hóa của MnO_2. Xúc tác MnO_2 pha tạp 1% Cu đã oxi hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ thấp, 200°C. Xúc tác có độ bền và độ lặp cao. Sự hấp phụ cạnh tranh của H_2O và *m*-xylen là nguyên

nhân dẫn đến sự giảm thuận nghịch hoạt tính xúc tác của vật liệu khi có mặt hơi nước.

4. Đã chỉ ra rằng, MnO_2 pha tạp Cu phân tán trên bề mặt bentonit dưới dạng *δ*-MnO_2 và pha hopcalit hoạt động, có thể oxi hóa *m*-xylen ở nhiệt độ tương đối thấp, khoảng 250°C. Hàm lượng xúc tác phù hợp nhất được xác định là chứa 1% Cu và 10% Mn.

Các kết quả nghiên cứu thu được trong phạm vi của luận án đã chỉ ra rằng, hệ xúc tác trên cơ sở MnO_2 là ứng cử viên có nhiều triển vọng trong quá trình xử lý các VOC ở nhiệt độ thấp.

KIẾN NGHỊ VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

A. Những đóng góp mới của đề tài luận án

- Luận án đã chỉ ra phương pháp oxi hóa khử kết hợp với xử lý thủy nhiệt là phương pháp phù hợp nhất để tổng hợp oxit mangan có khả năng xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa *m*-xylen.
- Đã chỉ ra xúc tác chứa đồng thời các pha δ-MnO_2, α-MnO_2 và pha trung gian giữa chúng thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen; đồng thời cũng xây dựng được quy trình tổng hợp xúc tác hỗn hợp pha này.
- Đã xác định được vai trò của oxi bề mặt đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên MnO_2 và chỉ ra phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác MnO_2 phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen.
- Luận án cũng đã sử dụng phương pháp FTIR để phân tích thành phần cả chất hữu cơ và vô cơ trong hỗn hợp sản phẩm khí của phản ứng.

B. Những kiến nghị về những nghiên cứu tiếp theo

- Thay đổi các điều kiện thực nghiệm để làm sáng tỏ cơ chế của phản ứng, xác định các tham số động học của phản ứng; làm rõ tương tác giữa pha hoạt động Cu-MnO_2 với chất mang bentonit cũng như làm rõ vai trò của bentonit trong quá trình oxi hóa *m*-xylen.
- Nghiên cứu độ bền của xúc tác Cu-MnO_2 trên chất mang bentonit và các yếu tố ảnh hưởng; thiết kế, xây dựng quy trình xử lý các VOC bằng hệ xúc tác trên cơ sở MnO_2 mang trên bentonit, hướng tới ứng dụng trong quy mô công nghiệp.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Nguyen Thi Mo, Phung Thi Lan, Le Minh Cam (2015), *Hydrothermal synthesis of α-MnO_2 nanorods for the catalytic oxidation of m-xylene*. The journal of catalysis and adsorption, 4 (N^o4), 167-173.
2. Nguyễn Anh Ngọc, Nguyễn Thị Mơ, Lê Minh Cầm (2016), *Hoạt tính xúc tác của cryptomelane và birnessite tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đối với phản ứng oxi hóa m-xylen*, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, 5 (3), 45-51.
3. Nguyen Thi Mo, Le Minh Cam (2017), *Study on the effect of nano MnO_2 structure on their catalytic performance in the oxidation of m-xylene*, Седьмая Международная научная конференция “химическая термодинамика и кинетика”, 210-211.
4. Nguyễn Thị Mơ, Hoàng Văn Hùng, Lê Minh Cầm (2017), *Tổng hợp điều khiển pha MnO_2 ứng dụng làm xúc tác cho quá trình oxi hóa m-xylen*, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, 6 (2), 155-160.
5. Nguyen Thi Mo, Le Minh Cam (2017), *Study on the synthesis of MnO_x used as catalysts for the oxidation of m-xylene*, ASAM-6, 180-185.
6. Lê Minh Cầm, Nguyễn Thị Mơ (2017), *Xúc tác mangan oxit để xử lý VOC ở nhiệt độ thấp và quy trình chế tạo xúc tác này* – Bằng sáng chế (đã chấp nhận đơn).
7. Nguyễn Thị Mơ, Lê Minh Cầm (2018), *Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của MnO_2 pha tạp Cu phân tán trên chất mang bentonit đối với phản ứng oxi hóa m-xylen*, Tạp chí Hóa học, 56 (6E2) (đã nhận đăng).
8. Nguyen Thi Mo, Le Minh Cam, *Study the stability of Cu-doped manganese oxide catalyst in the oxidation of m-xylene*, Russian Journal of Physical Chemistry A (submitted).
9. Nguyen Thi Mo, Le Minh Cam, Nguyen Hoang Hao, Hoang Van Hung, *Synthesis of $CuMnO_x$-Bentonite as oxidative catalysts for m-xylene treatment*, Atmospheric Environment (submitted).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

[1]. Lưu Cẩm Lộc, Lý Thị Hồng Giang, Hồ Sỹ Thoảng (2014), "Ảnh hưởng của chất mang đến tính chất và độ bền hệ xúc tác Pt+CuO trong phản ứng oxi hóa sâu *p*-xylen có hơi nước", *Tạp chí xúc tác và hấp phụ*, 3(3), 166-172.

[2]. Nguyễn Hữu Phú, Lê Minh Cầm, Phùng Thị Lan, Nguyễn Hoàng Hào (2015), "Hấp phụ và phản ứng oxi hóa xúc tác các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong lớp hấp phụ bề mặt chất xúc tác", *Tạp chí xúc tác và hấp phụ*, 4 (1), 141-148.

[3]. Nguyễn Thị Vương Hoàn, Nguyễn Hữu Phú (2009), "Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu mao quản trung bình SBA-15 chứa kim loại (Cu, Fe) trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen ở pha hơi", *Tạp chí Hóa học*, T.47, 6A.

[4]. Phạm Mạnh Thắng, Nguyễn Thế Tiến, Phạm Thị Mai Phương, Isabel Van Driessche, Lê Minh Thắng (2013), Nghiên cứu hoạt tính của hệ xúc tác MnO_2-Co_3O_4-CeO_2 mang trên chất nền kim loại FeCrAl và gốm cordierite cho quá trình xử lý CO và hydrocacbon trong khí thải xe máy, *Tạp chí Hóa học*, 51(6ABC), 372-375.

[5]. Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Hữu Phú (2009), "Nghiên cứu động học của phản ứng oxi hóa m-xylen trên các xúc tác peroskite $LaMnO_3$ và $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ (A=Sr, Ca, Mg)", *Tạp chí hóa học*, T.47, 6A.

Tiếng Anh

[6]. Abbas N., Hussain M., Russo N., Saracco G. (2011), "Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO_2 nanoparticles for the abatement of VOCs", *Chem. Eng. J.*, 175, 330-340.

[7]. Abulizi A., Yang G.H., Okitsu K., Zhu J-J. (2014), "Synthesis of MnO_2 nanoparticles from sonochemical reduction of MnO_4^- in water under different pH conditions", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1629-1634.

[8]. Aguero F.N., Scian A., Barbero B.P., Cadús L.E. (2009), "Influence of the support treatment on the behavior of MnO_x/Al_2O_3 catalysts used in VOC combustion", *Catal. Lett.*, 128, 268-280.

[9]. Agustín F.P.C., Freek, K., Jacob A.M., Francisco, J.M.H., Francisco C.M., Carlos M.C. (2006), "Pd and Pt catalysts supported on carbon-coated monoliths for low-temperature combustion of xylenes", *Carbon*, 44, 2463-2468.

[10]. Alifanti M., Florea M., Pârvulescu V.I. (2007), "Ceria-based oxides as supports for $LaCoO_3$ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC", *Appl. Catal. B: Environ.*, 70, 400-405.

[11]. Aranzabal A., Pereda-Ayo B., González-Marcos M.P., González-Marcos J.A., López F.R., González-Velasco J.R. (2014), "State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds", *Chemical Papers*, 68, 1169-1186.

[12]. Aranzabal A., Romero-Sáez M., Elizundia U., González V.J.R., González M.J.A. (2012), "Deactivation of H-zeolites during catalytic oxidation of trichloroethylene", *J. Catal.*, 296, 165-174.

[13]. Argyle M.D., Bartholomew C.H. (2015), "Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A Review", *Catalysts*, 5, 145-269.

[14]. Augustin M., Fenske1 D., Bardenhagen I., Westphal A., Knipper M., Plaggenborg T., Kolny-Olesiak J., Parisi J. (2015), "Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence", *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6, 47-59.

[15]. Barbero B.P., Gamboa J.A., Cadús L.E. (2006), "Synthesis and characterisation of $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds", *Appl. Catal. B: Environ.*, 65, 21-30.

[16]. Bastos S., Carabineiro S., Órfão J., Pereira M., Delgado J., Figueiredo J. (2012), "Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold", *Catal. today*, 180, 148-154.

[17]. Benreguia N., Barnabe A., Trari M. (2016), Preparation and characterization of the semiconductor $CuMnO_2$ by sol-gel route, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 56, 14-19.

[18]. Behar S., Gómez M.N.A., Świerczyński D., Quignard F., Tanchoux N. (2015), "Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route", *Appl. Catal. Gen. A*, 504, 203-210.

[19]. Biemelt T., Wegner K., Teichert J., Lohe M.R., Martin J., Grothe J., Kaskel S. (2016), "Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide", *Appl. Catal. B: Environ.*, DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2015.11.008.

[20]. Biswas S., Poyraz A.S., Meng Y., Kuo C-H., Guild C., Tripp H., Suib S.L. (2015), "Ion induced promotion of activity enhancement of mesoporous manganese oxides for aerobic oxidation reactions", *Appl. Catal. B: Environ.*, 165, 731-741.

[21]. Boullay P., Hervieu M., Raveau B. (1997), "A new manganite with an original composite tunnel structure: $Ba_6Mn_{24}O_{48}$", *J. Solid State Chem.*, 132, 239- 248.

[22]. Cai L.N. , Guo Y., Lu A.H., Branton P., Li W.C. (2012), "The choice of precipitant and precursor in the co-precipitation synthesis of copper manganese oxide for maximizing carbon monoxide oxidation", *J.Mol. Catal.A: Chem.*, 360, 35-41.

[23]. Cao H., Wu X., Wang G., Yin J., Yin G., Zhang F., Liu J. (2012), "Biomineralization strategy to α-Mn_2O_3 hierarchical nanostructures", *J. Phys. Chem. C*, 116, 21109-21115.

[24]. Carabineiro S., Chen X., Avalos B.M., Pestryakov A., Tavares P., Órfão J., Pereira M., Figueiredo J. (2015), "Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation", *Catal. today*, 244, 103-114.

[25]. Castaño M.H., Molina R., Moreno S. (2015), "Cooperative effect of the Co–Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method", *Appl. Catal. Gen. A*, 492, 48-59.

[26]. Cellier C., Ruaux V., Lahousse C., Grange P., Gaigneaux E.M. (2006), "Extent of the participation of lattice oxygen from γ-MnO_2 in VOCs total oxidation: Influence of theVOCs nature", *Catal. Today*, 117, 350-355.

[27]. Centi G. (2001), "Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emission", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 173, 287-312.

[28]. Chen H.J., Tian W., Ding W. (2018), "Effect of preparation methods on morphology of active manganese dioxide and 2,4-dinitrophenol adsorption performance", *Adsorption Science & Technology*, 36(3–4), 1100–1111.

[29]. Chen B., Li F., Huang Z., Yuan G. (2017), "Carbon-coated Cu–Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2,5-dimethylfuran", *Appl. Catal. B: Environ.*, 200, 192-199.

[30]. Chen H., He J., Zhang C., He H. (2007), "Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde", *J. Phys. Chem. C*, 111, 18033-18038.

[31]. Chen H., Zhang H., Yan Y. (2011), "Fabrication of porous copper/ manganese binary oxides modified ZSM-5 membrane catalyst and potential application in the removal of VOCs", *Chem. Eng. J.*, 254, 133-142.

[32]. Chen H., Chu PK., He J., Hu T., Yang M. (2011), "Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their application in water treatment", *J. Colloid. Interface. Sci.*, 359, 68-74.

[33]. Chen X., Carabineiro S., Bastos S., Tavares P., Órfão J., Pereira M., Figueiredo J. (2013), "Exotemplated copper, cobalt, iron, lanthanum and nickel oxides for catalytic oxidation of ethyl acetate", *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 795-804.

[34]. Chen, X., Carabineiro, S., Bastos, S., Tavares, P., Órfão, J., Pereira, M., Figueiredo, J. (2014), "Catalytic oxidation of ethyl acetate on cerium-containing mixed oxides", *Appl. Catal. Gen. A*, 472, 101-112.

[35]. Ching S., Roark J.L., Duan N., Suib S.L. (1997), "Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane", *Chemistry of Materials*, 9 (3), 750–754.

[36]. Cooley R. (2002), "Burning questions: Catalytic oxidation Q and A", *Environmental Protection*, 13, 2, 12-17.

[37]. Dai Q., Wang W., Wang X., Lu G. (2017), "Sandwich-structured CeO_2@ZSM-5 hybrid composites for catalytic oxidation of 1, 2-dichloroethane: An integrated solution to coking and chlorine poisoning deactivation", *Appl. Catal. B: Environ.*, 203, 31-42.

[38]. de Almeida M.P., Martins L., Rominger F., Hashmi A., Pombeiro A., Figueiredo J. (2013), "Homogeneous and heterogenised new gold scorpionate complexes as catalysts for cyclohexane oxidation", *Catal. Sci. Tech.*, 3, 3056-3069.

[39]. de Rivas B., López-Fonseca R., Jiménez-González C., Gutiérrez-Ortiz J.I. (2012), "Highly active behaviour of nanocrystalline Co_3O_4 from oxalate nanorods in the oxidation of chlorinated short chain alkanes", *Chem. Eng. J.*, 184, 184-192.

[40]. Deng Y., Tang W., Li W., Chen Y. (2017), "MnO_2-nanowire@NiO-nanosheet core-shell hybrid nanostructure derived interfacial effect for promoting catalytic oxidation activity", *Catal. Today*, http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.007.

[41]. Deng Q.F., Ren T.Z., Yuan Z.Y. (2013), "Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene", *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 108, 507-518.

[42]. Deraz N.M., Abd-Elkader O. H. (2014), "Effects of precursor on preparation and properties of nano-crystalline hopcalite particles", *Asian Journal of Chemistry*, 26 (7), 2133-2137

[43]. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. (2017), "Study of hopcalite ($CuMnO_x$) catalysts prepared through a novel route for the oxidation of carbon monoxide at low temperature", *Bull. Chem. Reaction Eng. Catal.*, 12 (3), 393-407.

[44]. Dhaouadi H., Ghodbane O., Hosni F., Touati F. (2012), "Mn_3O_4 Nanoparticles: Synthesis, characterization, and dielectric properties",

International Scholarly Research Network, doi:10.5402/2012/706398.

[45]. Dong Y., Li K., Jiang P., Wang G., Miao H., Zhang J., Zhang C., (2014) "Simple hydrothermal preparation of *α-, β-,* and *γ*-MnO_2 and phase sensitivity in catalytic ozonation", *RSC Adv.*, 4, 39167-39173.

[46]. Du Y., Wang L., Wang J., Zheng G., Wu J., Dai H. (2015), "Flower-, wire-, and sheet-like MnO_2-deposited diatomites: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI)", *Journal of Invironmental sciences*, 29, 71-81.

[47]. Du J., Qu Z., Dong C., Song L., Qin Y., Huang N. (2018), "Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach", *Applied Surface Science*, 433, 1025-1035.

[48]. Einaga H., Kiya A., Yoshioka S., Teraoka Y. (2014), "Catalytic properties of copper–manganese mixed oxides prepared by coprecipitation using tetramethylammonium hydroxide", *Catal. Sci. Technol.*, 4, 3713-3722.

[49]. Einaga H., Yamamoto S., Maeda N., Teraoka Y. (2015), "Structural analysis of manganese oxides supported on SiO_2 for benzene oxidation with ozone", *Catal. Today*, 242, 287-293.

[50]. EU Council Directive 2001/81/EC of 23 October 2001.

[51]. Everaert K., Baeyens J. (2004), "Catalytic combustion of volatile organic compounds", *J. Hazard. Mater.*, 109, 113-139.

[52]. Fei J., Cui Y., Yan X. (2008), "Controlled preparation of MnO_2 hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment", *Adv.Mater.*, 20 (3), 452-456.

[53]. Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N. (1997), "Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide", *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (2), 110-112.

[54]. Fernández L.E., Sánchez S.V., Resini C., Gallardo-Amores J.S., Busca G. (2001), "A study of coprecipitated Mn–Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 251-261.

[55]. Ferrandon M., Bjornbom E. (2001), "Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal", *J. Catal.*, 200 (1), 148-159.

[56]. Ferrandon M., Ferrand B., Björnbom E., Klingstedt F., Kalantar N.A., Karhu H., Väyrynen I.J. (2001), "Copper oxideplatinum/alumina catalysts for volatile organic compounds and carbon monoxide oxidation: synergetic effect of cerium and lanthanum", *J. Catal.*, 202, 354-366.

[57]. Gallastegi-Villa M., Aranzabal A., Romero-Sáez M., González M. J., González Velasco J. (2014), "Catalytic activity of regenerated catalyst after the oxidation of 1,2-dichloroethane and trichloroethylene", *Chem. Eng. J.*, 241, 200-206.

[58]. Galvita V.V., Filez M., Poelman H., Bliznuk V., Marin G.B. (2014), "The role of different types of CuO in CuO–CeO_2/Al_2O_3 for total oxidation", *Catal. Lett.*, 144, 32-43.

[59]. Gandhe A.R., Rebello J.S., Figueiredo J., Fernandes J. (2007), "Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate", *Appl. Catal. B: Environ.*, 72, 129-135.

[60]. Gandia L.M., Gil A., Korili S.A. (2001), "Effects of various alkali–acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones", *Appl. Cata. B: Environ.*, 33, 1-8.

[61]. Gangwal S., Mullins M., Spivey J., Caffrey P., Tichenor B. (1988), "Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene", *Appl. Catal.*, 36, 231-247.

[62]. Gao Q., Ranjan C., Pavlovic Z., Blume R., Schlo R. (2015), "Enhancement of stability and activity of MnO_x/Au electrocatalysts for oxygen evolution through adequate electrolyte composition", *ACS Catal.*, 5, 7265-7275.

[63]. Garcia T., Agouram S., Sánchez-Royo J.F., Murillo R., Mastral A.M., Aranda A., Vázquez I., Dejoz A., Solsona B. (2010), "Deep oxidation of

volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route", *Appl. Catal. Gen. A*, 386, 16-27.

[64]. Genuino H.C., Seraji M.S., Valencia D., Suib S., (2015), "Combined experimental and computational study of CO oxidation promoted by Nb in manganese oxide octahedral molecular sieves", *Appl. Catal. B: Environ.*, 163, 361-369.

[65]. Giroir-Fendler A., Richard M., Wang C., Díaz J.A., Gil S., Zhang C., Can F., Bion N., Guo Y. (2016), "Synthesis of oxide supported $LaMnO_3$ perovskites to enhance yields in toluene combustion", *Appl. Catal. B: Environ.*, 180, 29-37.

[66]. Golodets G. I. (1983), *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier: New York.

[67]. Gorte R.J. (2010), "Ceria in catalysis: from automotive applications to the water–gas shift reaction", *AlChE J.*, 56, 1126-1135.

[68]. Guo H., Lü J., Wu H., Xiao S., Han J. (2013), "Comparation of Cu-Co-Mn mixed oxides and hopcalite as support in synthesis of diphenyl carbonate by oxidative carbonylation of phenol", *Adv. Mater. Res.*, 750-752, 1287-1291.

[69]. Guo L.H., Zhao D.Y., Gao Z.N., Tian Y., Ding T., Zhang J., Zheng L.R., Li X.G. (2017), "Oxidizing, trapping and releasing NO_x over model manganese oxides in alternative lean-burn/fuel-rich atmospheres at low temperatures", *Catal. Today*, 297, 27-35.

[70]. Guo Y., Zhao C., Lin J., Li C., Lu S. (2017), "Facile synthesis of supported copper manganese oxides catalysts for low temperature CO oxidation in confined spaces", *Catal. Comm.*, 99, 1–5.

[71]. Guo Y., Li C., Lu S., Zhao C. (2016), "Low temperature CO catalytic oxidation and kinetic performances of KOH–Hopcalite in the presence of CO_2", *RSC Adv.*, 6, 7181-7188.

[72]. Hashem A.M., Abdel-Ghany A.E., Bhaskar A., Hunzinger B., Ehrenberg H., Mauger A., Julien C.M. (2016), "Urchin-like α-MnO_2 formed by nanoneedles for high-performance lithium batteries", *Ionics*, DOI: 10.1007/s11581-016-1771-5.

[73]. Hashmi A.S.K., Lothschütz C., Ackermann M., Anantharaman S., Marchetti B., Bertagnolli H., Rominger F. (2010), "Gold catalysis: in situ EXAFS study of homogeneous oxidative esterification", *Chem.-A Euro. J.*, 16, 8012-8019.

[74]. Heinsohn R.J., Kabel R.L. (1999), *Sources and control of air pollution*, in: Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

[75]. Hester R.E., Harrison R.M. *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Royal Soc. Chem., 1995.

[76]. Heynderickx P.M., Thybaut J.W., Poelman H., Poelman D., Marin G.B., "The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides", *J. Catal.*, 272 (2010), 109-120.

[77]. Hu C. (2011), "Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ catalyst", *Chem. Eng. J.*, 168, 1185-1192.

[78]. Huang Y.J., Lin Y.L., Li W.S., (2012), "Manganese dioxide with high specific surface area for alkaline battery", *Chem. Res. Chinese Universities*, 28(5), 874-877.

[79]. Huang H., Liu Y., Tang W., Chen Y. (2008), "Catalytic activity of nanometer $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ perovskites towards VOCs combustion", *Catal. Commun.*, 9, 55-59

[80]. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. (2015), "Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review", *Catal. Sci. Technol.*, 5, 2649-2669.

[81]. Huang R., Liu Y., Chen Z., Pan D., Li Z., Wu M., Shek C.H., Wu C.M., Lai J.K. (2015), "Fe species loaded mesoporous MnO_2 superstructural requirements for enhanced catalysis", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (7), 3949-3959.

[82]. Huang S., Zhang C., He H. (2008), "Complete oxidation of *o*-xylene over Pd/Al_2O_3 catalyst at low temperature", *Catal. Today*, 139, 15-23.

[83]. Huang Y.C., Luo C.H., Yang S., Lin Y.C., Chuang C.Y. (2010), "Improved removal of indoor volatile organic compounds by activated carbon fiber filters calcined with copper oxide catalyst", *Clean-Soil Air Water*, 38, 993-997.

[84]. Jeong M-G., Park E.J., Jeong B., Kim D.H., Kim Y.D. (2014), "Toluene

combustion over NiO nanoparticles on mesoporous SiO_2 prepared by atomic layer deposition", *Chem. Eng. J.*, 237, 62-69.

[85]. Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. (2016), "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review", *Atm. Environ.*, 140, 117-134.

[86]. Kang L., Zhang M., Liu Z-H., Ooi K. (2007), "IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures", *Spectrochimia Acta A*, 67, 864-869.

[87]. Kar P., Sardar S., Ghosh S., Parida M., Liu B., Mohammed O. F., Lemmens P., Pal S. K. (2015), "Nano surface engineering of Mn_2O_3 for potential light-harvesting application", *J. Mater. Chem. C*, DOI: 10.1039/C5TC01475A.

[88]. Khan A., Wang H., Liu Y., Jawad A., Ifthikar J., Liao Z., Wang T., Chen Z. (2018), "Highly efficient α-Mn_2O_3@α-MnO2-500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: comprehensive investigation of manganese oxides", *J. Mater. Chem. A*, 6, 1590-1600.

[89]. Khan F.I, Ghoshal A.K. (2000), "Removal of volatile organic compounds from polluted air", *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13, 527-545.

[90]. Kim H. J., Choi S.W., Lee C.S., Wielage B., Bae S., Obare S. O., Inyang H. I. (2011), "Oxidation of toluene on γ-Al_2O_3 supported copper–manganese catalysts", *Environmental engineering science*, 28 (12), 827-833.

[91]. Kim S.C., Park Y-K., Nah J.W. (2014), "Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese oxide for the complete oxidation of toluene", *Powder tech.*, 266, 292-298.

[92]. Kim S.C., Shim W.G. (2010), "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, 98, 180-185.

[93]. Kim S.C., Shim W.G. (2009), "Properties and performance of Pd based catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds", *Appl. Catal. B: Environ.*, 92, 429-436.

[94]. Kołodziej A., Łojewska J., Tyczkowski J., Jodłowski P., Redzynia W., Iwaniszyn M., Zapotoczny S., Kuśtrowski P. (2012), "Coupled engineering and chemical approach to the design of a catalytic structured reactor for combustion of VOCs: Cobalt oxide catalyst on knitted wire gauzes", *Chem. Eng. J.*, 200, 329-337.

[95]. Koppmann K. (2007), *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd.

[96]. Kulażyński M., Van Ommen J.G., Trwezynski J., Walendziewski J. (2002), "Catalytic combustion of trichloroethylene over TiO_2-SiO_2 supported catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, 239-247.

[97]. Kumar B.M.P., Sriram K., Harikrishna R., Udayasankara T.H., Shivaprasad K.H., Nagabhushana B.M. (2014), "Synthesis characterization of nano MnO_2 and its adsorption characteristics over an Azo dye", *Res Rev J Mater Sci.*, 2(1), 27-31.

[98]. Kumari V., Tripathi B., Dixit A. (2015), "*β*-phase manganese dioxide nanorods: Synthesis and characterization for supercapacitor applications", *Journal of Nano Energy and Power Research*, DOI: http://arxiv.org/abs/1510.00802.

[99]. Kuo C.H., Altug S., Sourav B., Song W., Luo Z., Chen S.Y., James F. (2015), "Robust mesoporous manganese oxide catalysts for water oxidation", *ACS Catal.*, 5, 1693-1699.

[100]. Kuwahara Y., Fujibayashi A., Uehara H., Mori K., Yamashita H. (2018), "Catalytic combustion of diesel soot over Fe and Ag-doped manganese oxides: role of heteroatoms in the catalytic performances", *Catal. Sci. Technol.*, 8, 1905-1914.

[101]. Lakshmanan P., Delannoy L., Richard V., Méthivier C., Potvin C., Louis C. (2010), "Total oxidation of propene over Au/xCeO_2-Al_2O_3 catalysts: Influence of the CeO_2 loading and the activation treatment", *Appl. Catal. B: Environ.*, 96, 117-125.

[102]. Lee J.W., Hall A.S., Kim J-D., Mallouk T.E. (2012), "A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 nanorods on graphene sheets for super-capacitor electrodes with long cycle stability", *Chem. Mater.*, 24, 1158-1164.

[103]. Lee S.B., Kang S.L., Lee J.D., Hong I.K. (1999), "Catalytic oxidation kinetics of vapor phase BTX over Pt/γ-Al_2O_3", *J. Ind. Eng. Chem.*, 5, 170-176.

[104]. Li J., Li L., Wu F., Zhang L., Liu X. (2013), "Dispersion–precipitation synthesis of nanorod Mn_3O_4 with high reducibility and the catalytic complete oxidation of air pollutants", *Catal. Comm.*, 31, 52-56

[105]. Liang S., Teng F., Zong R., Zhu Y. (2008), "Effect of phase structure of MnO_2 nanorod catalyst on the activity for CO oxidation", *J. Phys. Chem. C*, 112, 5307-5315.

[106]. Liu J., Makwana V., Cai J., Suib S.L., Aindow M. (2003), "Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2)", *J. Phys. Chem. B*, 107, 9185-9194.

[107]. Liu Y., Dai H., Deng J., Xie S., Yang H., Tan W., Jiang Y., Guo G. (2014), "Mesoporous Co_3O_4-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and *o*-xylene", *J. Catal.*, 309, 408-418.

[108]. Luo J., Zhang Q., Huang A. (1999), "Double-aging method for preparation of stabilized Na-buserite and transformations to todorokites incorporated with various metals", *Inorganic Chemistry*, 38, 6106-6113.

[109]. Luo J., Zhang Q., Huang A., Suib S.L. (2000), "Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves", *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36, 209-217.

[110]. Ma J., Wang C., He H. (2017), "Transition metal doped cryptomelane type manganese oxide catalysts for ozone decomposition", *Appl. Catal. B: Environ.*, 201, 503-510.

[111]. Mahmoudian M.R., Alias Y., Basirun W.J., Woi P.M., Sookhakian M. (2014), "Facile preparation of MnO_2 nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of hydrogen peroxide", *Sensor and actuators B*, 201, 525-534.

[112]. Mallakpour S., Motirasoul F. (2017), "Preparation of PVA/α-MnO_2-KH550 nanocomposite films and study of their morphology, thermal, mechanical and Pb(II) adsorption properties", *Progress in Organic Coatings*, 103, 135-142.

[113]. McKendry I.G., Shumlas S.L, Peng H., Aulin V., Chinnam P.R., Borguet E., Zdilla M.J. (2018), "Systematic doping of cobalt into layered manganese oxide sheets substantially enhances water oxidation catalysis", *Inorg Chem.*, 57(2), 557-564.

[114]. Miranda B., Díaz E., Ordóñez S., Vega A., Díez F.V. (2007), "Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties", *Chemosphere*, 66, 1706-1715.

[115]. Monai M., Montini T., Melchionna M., Duchoň T., Kúš P., Chen C., Tsud N., Nasi L., Prince K.C., Veltruská K., Matolín V., Khader M.M., Gorte R.J., Fornasiero P. (2017), "The effect of sulfur dioxide on the activity of hierarchical Pd-based catalysts in methane combustion", *Appl. Catal. B: Environ.*, 202,72-83.

[116]. Morales M.R., Agüero F.N., Cadus L.E., "Catalytic combustion of *n*-hexane over alumina supported Mn–Cu–Ce catalysts", *Catal. Lett.*, 143 (2013), 1003-1011.

[117]. Neyestanaki A.K., Klingstedt F., Salmi T., Murzin D.Y. (2004), "Deactivation of post-combustion catalysts, a review", *Fuel*, 83, 395-408.

[118]. Njagi E.C., Chen C.H., Genuino H., Galindo H., Huang H., Suib S.L. (2010), "Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method", *Appl. Catal. B: Environ.*, 99 (1–2), 103-110.

[119]. Oliveira L., Lago R.M., Fabris J., Sapag K. (2008), "Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: byproduct formation and deactivation studies", *Appl. Clay Sci.*, 39, 218-222.

[120]. Opembe N.N., Guild C., King'ondu C., Nelson N.C., Slowing I.I., Suib S.L. (2014), "Vapor-phase oxidation of benzyl alcohol using manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 19044-1905.

[121]. Ordóňez S., Bello L., Sastre H., Rosal R., Diez V.F. (2002), "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on gamma-alumina catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.*, 38, 139-149.

[122]. Ozacar M., Poyraz A.S., Genuino H. C., Kuo C.H., Meng Y., Suib S.L.,

(2013), “Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-Hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation”, *Appl. Catal. A: Gen.*, 462-463, 64-74.

[123]. Piumetti M., Fino D., Russo N. (2015), “Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 163, 277-287.

[124]. Rahaman H., Laha R.M., Maiti D. K., Ghosh S. K. (2015), “Fabrication of Mn_2O_3 nanorods: An efficient catalyst for selective transformation of alcohols to aldehydes”, *RSC Adv.*, 5, 33923-33929.

[125]. Ramesh K., Chen L., Chen F., Liu Y., Wang Z., Han Y-F. (2008), “Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported, Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts”, *Catal. Today*, 131, 477-482.

[126]. Ramprasath R., Kalpana G., Pandiselvi T. (2016), “Synthesis and adsorption study of manganese dioxide nanoparticles”, *Imp. J. Interdiscip. Res.*, 2(6), 1409-1413.

[127]. Redsza P.J., Han, X., Lu Y. (2015), “Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst”, *Building Environ.*, 84, 134-141.

[128]. Remucal C.K., Ginder V.M. (2014), “A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants”, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 1247-1266.

[129]. Rezlescu N., Rezlescu E., Popa P.D., Doroftei C., Ignat M. (2015), “Some nanograined ferrites and perovskites for catalytic combustion of acetone at low temperature”, *Ceramics International*, 41, 4430-4437.

[130]. Rong S., Li K., Zhang P., Liu F., Zhang J. (2018), “Potassium associated manganese vacancy in birnessite-type manganese dioxide for airborne formaldehyde oxidation”, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 1799-1812.

[131]. Rusu, Dumitriu (2003), "Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation", *Environ. Eng. Manage. J.*, 2, 4, 273-302.

[132]. Santos V.P., Pereira M.F.R., Orfao J.J.M., Figueiredo J.I. (2010), "The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds". *Appl. Catal.B: Environ.*, 99, 353-363.

[133]. Santos V., Pereira M., Órfão J., Figueiredo J. (2011), "Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst", *J. hazard. Mater.*, 185, 1236-1240.

[134]. Santos V.P., Bastos S.T., Órfão J.M., Figueiredo J.L. (2010), "Stability of a cryptomelane catalyst in the oxidation of toluene", *Catal. Today*, 154(3-4): 308-311.

[135]. Scirè S., Liotta L.F. (2012), "Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds", *Appl. Catal. B: Environ.*, 125, 222-246.

[136]. Scirè S., Minicò S., Crisafulli C., Galvagno S. (2001), "Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe_2O_3", *Catal. Comm.*, 2, 229-232.

[137]. Selishchev D.S., Kolobov N.S., Pershin A.A., Kozlov D.V. (2017), "TiO_2 mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product", *Appl. Catal. B: Environ.*, 200, 503-513.

[138]. Sharma S., Chauhan P., Husain S. (2016), "Structural and optical properties of Mn_2O_3 nanoparticles & its gas sensing applications", *Adv. Mater. Proceedings*, 1(2), 220-225.

[139]. Sharrouf M., Awad R., Roumié M., Marhaba S. (2015), "Structural, optical and room temperature magnetic study of Mn_2O_3 nanoparticles", *Mater. Sci. Appl.*, 6, 850-859.

[140]. Shen Y., Yang X., Wang Y., Zhang Y., Zhu H., Gao L., Jia M. (2008), "The states of gold species in CeO_2 supported gold catalyst for formaldehyde oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.*, 79, 142-148.

[141]. Sherin J.S., Thomas J.K., Suthagar J. (2014), "Combustion synthesis and

magnetic studies of hausmannite, Mn_3O_4, nanoparticles", *Int. J. Eng. Res. Develop.*, 10 (7), 34-41.

[142]. Solsona B., Garcia T., Vázquez I., Agouram S., Davies T.E., Taylor S.H. (2011), "Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion", *Chem. Eng. J.*, 175, 271- 278.

[143]. Song K.S., Klvana D., Kirchnerova J. (2001), "Kinetics of propane combustion over $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ perovskite", *Appl. Catal. Gen. A*, 213, 113-121.

[144]. Spivey J.J. (1987), "Complete catalytic oxidation of volatile organic", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180.

[145]. Sui N., Duan Y., Jiao X., Chen D. (2009), "Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β-MnO_2 nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (20), 8560–8565.

[146]. Sun H., Liu Z., Chen S., Quan X. (2015), "The role of lattice oxygen on the activity and selectivity of the OMS-2 catalyst for the total oxidation of toluene", *Chem. Eng. J.*, 270, 58-65.

[147]. Sun M., Lan B., Lin T., Cheng G., Ye F., Yu L., Cheng X., Zheng X. (2013), "Controlled synthesis of nanostructured manganese oxide: crystalline evolution and catalytic activities", *CrystEngComm*, 15, 7010-7018.

[148]. Tang W., Wu X., Li D., Liu G., Liu H., Chen Y. (2014), "Oxalate route for promoting activity of manganese oxide catalysts in total VOCs' oxidation: effect of calcination temperature and preparation method", *J. Mater. Chem. A*, 2, 2544-2554.

[149]. Teh L., Triwahyono S., Jalil A., Mukti R., Aziz M., Shishido T. (2015), "Mesoporous ZSM-5 having both intrinsic acidic and basic sites for cracking and methanation", *Chem. Eng. J.*, 270, 196-204.

[150]. Thevenet F., Guillard C., Rousseau A. (2014), "Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation", *Chem. Eng. J.*, 244, 50-58.

[151]. Tian Z.-Y., Kouotou P. M., Bahlawane N., Ngamou P. H. T. (2013), "Synthesis of the catalytically active Mn_3O_4 spinel and its thermal properties", *J. Phys. Chem. C*, 117, 6218−6224.

[152]. Torres J. Q., Giraudon J. M., Lamonier J. F. (2011), "Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnO_x catalysts", *Catalysis Today*, 176 (1), 277-280.

[153]. Tseng T.K., Chu H., "The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe_2O_3 catalyst", *Sci. Total Environ.*, 275 (2001) (1-3), 83-93.

[154]. Tsou J., Magnoux P., Guisnet M., MÓrfão J.J., Figueiredo J.L. (2004), "Oscillations in the catalytic oxidation of volatile organic compounds", *Journal of Catalysis*, 225 (1), 147-154.

[155]. Wang X., Li Y. (2003), "Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods", *Chem. Eur. J.*, 9(1), 300-306.

[156]. Wang L-C., Liu Y-M., Chen M., Cao Y., He H-Y., Fan K-N. (2008), "MnO_2 nanorod supported gold nanoparticles with enhanced activity for solvent-free aerobic alcohol oxidation", *J. Phys. Chem. C*, 112, 6981-6987.

[157]. Wang Y., Zhang C., Liu F., He H. (2013), "Well-dispersed palladium supported on ordered mesoporous Co_3O_4 for catalytic oxidation of *o*-xylene", *Appl. Catal. B: Environ.*, 142, 72-79.

[158]. Wasalathanthri N.D., Santa Maria T.M., Kriz S.D.A., Dissanayake L., Kuo C-H., Biswas S., Suib S.L. (2017), "Mesoporous manganese oxides for NO_2 assisted catalytic soot oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.*, 201, 543-551.

[159]. Wu J.C-S., Chang T-Y. (1998), "VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports", *Catal. Today*, 44, 111-118.

[160]. Wu J.C.S., Lin Z.A., Tsai F.M., Pan J.W. (2000), "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts", *Catal. Today*, 63, 419-426.

[161]. Wu Y., Lu Y., Song C., Ma Z., Xing S., Gao Y. (2013), "A novel redox-precipitation method for the preparation of α-MnO_2 with a high surface Mn^{4+} concentration and its activity toward complete catalytic oxidation of *o*-xylene", *Catal. Today*, 201, 32-39.

[162]. Wu Y., Zhang Y., Liu M., Ma Z. (2010), "Complete catalytic oxidation of *o*-xylene over Mn-Ce oxides prepared using a redox-precipitation method", *Catal.Today*, 153, 170-175.

[163]. Xia Y., Dai H., Jiang H., Zhang L. (2010), "Three-dimensional ordered mesoporous cobalt oxides: Highly active catalysts for the oxidation of toluene and methanol", *Catal. Commun.*, 11, 1171-1175.

[164]. Xiao W., Wang D., Lou X. W. (2010), "Shape-controlled synthesis of MnO_2 nanostructures with enhanced electrocatalyticactivity for oxygen reduction", *J. Phys. Chem. C*, 114, 1694-1700.

[165]. Xu Z., Zhang H., Yan C., Zhou C., Ma W., Ma L., Yang Y. (2015), "Preparation of Au/MnO_x catalyst and its catalytic performance for CO oxidation", *Adv. Mater. Res.*, 1092-1093, 984-987.

[166]. Yang Y., Zhang S., Huang J., Deng S., Wang B., Wang Y., Yu G. (2015), "Ball milling synthesized MnO_x as highly active catalyst for gaseous pops removal: significance of mechanochemically induced oxygen vacancies", *Environ.Sci. Technol.*, 49 (7), 4473-4480.

[167]. Ye Q., Zhao J., Huo F., Wang J., Cheng S., Kang T., Dai H. (2011), "Nanosized Ag/α-MnO_2 catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene", *Catal.Today*, 175 (1), 603-609.

[168]. Yin B., Zhang S., Jiang H., Qu F., Wu X. (2015), "Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO_2 structures for electrochemical energy storage", *J. Mater. Chem. A*, 3, 5722-5729.

[169]. Yu X.Q, He Y., Sun J.P., Tang K., Li H., Chen L.Q., Huang X.Q. (2009), "Nanocrystalline MnO thin film anode for lithium ion batteries with low overpotential", *Electrochem. Comm.*, 11, 791-794.

[170]. Zeng M., Li Y., Liu F., Yang Y., Mao M., Zhao X. (2017), "Cu doped OL-1 nanoflower: A UV-vis-infrared light-driven catalyst for gas-phase environmental purification with very high efficiency", *Appl. Catal. B: Environ.*, 200, 521-529.

[171]. Zhang S., Liu W., Ma J., Zhao Y. (2010), "A facile low-temperature route for preparing monodisperse Mn_3O_4 nanopolyhedrons from amorphous MnO_2 nanoparticles", *NSTI-Nanotech*, 1, 555-558.

[172]. Zhang C., Wang C., Gil S., Boreave A., Retailleau L., Guo Y. (2017), Valverde J.L., Giroir F. A., "Catalytic oxidation of 1,2-dichloropropane over supported $LaMnO_x$ oxides catalysts"**,** *Appl. Catal. B: Environ.*, 201, 552-560.

[173]. Zhao G., Pang H., Ma Y., Li G., Ai Y., Chen J., Zhang J. (2013), "Synthesis of hopcalite nanomaterials and study of their properties", *Int. J. Nanomanufacturing*, 9 (3/4), 270-278.

[174]. Zhao J., Xu L., Xie T., Xie C. (2015), "Preparation of high-purity γ-Mn_3O_4 by decomposing $MnCO_3$ from low-grade rhodochrosite ore", *Miner.l Proc. Extract. Metall.*, 124(3), 132-136.

[175]. Zhao H., Liang X., Yin H., Liu F., Tan W., Qiu G., Feng X. (2015), "Formation of todorokite from "c-disordered" H^+-birnessites: the roles of average manganese oxidation state and interlayer cations", DOI 10.1186/s12932-015-0023-3.

[176]. Zheng D., Sun S., Fan W., Cao G., Yin Z., Song X. (2005), "One-step preparation of single-crystalline beta-MnO_2 nanotubes", *J. Phys Chem B.*, 34,16439-43.

[177]. Zhu S., Wang X., Huang W., Yan D., Wang H., Zhang D. (2006), "Growth of width-controlled nanowires MnO_2 from mesoporous carbon and investigation of their properties", *J. Mater. Res.*, 21(11), 2847-2854.

[178]. Zhu S., Zhou Z., Zhang D., Wang H. (2006), "Synthesis of mesoporous amorphous MnO_2 from SBA-15 via surface modification and ultrasonic waves", *Microporous and Mesoporous Materials*, 95 (1–3), 257-264.