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**

## TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

**Hà Nội - 2018**

**Công trình được hoàn thành tại**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

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

**Phản biện 1: GS.TS. Đinh Thị Ngọ**

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

**Phản biện 2: PGS.TS. Trần Thị Như Mai**

Trường Đại học KHTN – Đại học Quốc gia Hà Nội

**Phản biện 3: PGS.TS. Vũ Anh Tuấn**

Viện Hóa học- Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

**Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Trường họp tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội**

*Vào hồi .....giờ ... ngày ... tháng... năm...*

**Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện**

- **Thư viện Quốc Gia Việt Nam**
- **Thư viện Trường Đại học Sư phạm Hà Nội**

# MỞ ĐẦU

Mangan oxit 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… Mangan là kim loại đa hóa trị vì vậy sự biến đổi giữa $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ rất linh hoạt. Mangan oxit có thế oxi hóa khử cao, $E^0(Mn^{4+}/Mn^{2+}) = 1,23V$, nên có thể tham gia vào nhiều phản ứng oxi hóa khác nhau. 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 mangan oxit được đặc biệt quan tâm trong xu hướng nghiên cứu hiện nay. Trong những năm gần đây, $MnO_2$ được tổng hợp dưới nhiều dạng cấu trúc khác nhau như $\alpha$-$MnO_2$, $\beta$-$MnO_2$, $\gamma$-$MnO_2$, $\delta$-$MnO_2$ và các nghiên cứu về mangan oxit đều chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ cũng như khả năng xúc tác của mangan oxit phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc và thành phần pha của vật liệu. Các công bố cũng chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác của mangan oxit 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. Tuy nhiên, ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến cấu trúc, hình thái họcvà 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. 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 mangan oxit 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".***

## NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

**CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU**

**I.1. TỔNG QUAN VỀ VOC**

***I.1.1. Khái niệm về VOC***

***I.1.2. Nguồn gốc VOC***

***I.1.3. Tác hại của VOCs***

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

***I.2.1. Xúc tác cho quá trình oxi hóa VOCs***

***I.2.1.1. Thành phần xúc tác***

***1.2.1.2. Tuổi thọ xúc tác***

***I.2.2. Cơ chế của phản ứng xúc tác***

**I.3. TỔNG QUAN VỀ MANGAN OXIT**

***I.3.1. Đặc điểm cấu trúc của mangan oxit***

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

***I.3.3. Các phương pháp tổng hợp mangan oxit***

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

***I.4.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài***

***I.4.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước***

# CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM

## II.1. HÓA CHẤT

## II.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU

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

- *Bằng phương pháp kết tủa:* $MnO_x$-*oxalat* được tổng hợp từ 1,51g $H_2C_2O_4.2H_2O$ và 3,58g $Mn(NO_3)_2$ 50%; $MnO_x$-*NaOH* được tổng hợp từ 0,46 g NaOH và 3,58 gam $Mn(NO_3)_2$ 50%.
- *Bằng phương pháp oxi hóa $Mn^{2+}$:* $MnO_x$-*pesunfat* được tổng hợp từ 1,35g $MnSO_4.H_2O$ và 1,82g $(NH_4)_2S_2O_8$; $MnO_x$-*pemanganat* được tổng hợp từ 0,95g $KMnO_4$ và 0,36g $Mn(NO_3)_2$.
- *Bằng phương pháp khử:* $MnO_x$-*oleic* được tổng hợp từ 1 gam $KMnO_4$ và 10 ml axit oleic.

### *II.2.2. Tổng hợp chuyển pha $MnO_2$ bằng phương pháp oxi hóa khử thủy nhiệt với các điều kiện tổng hợp khác nhau*

- *Với tỉ lệ $KMnO_4/Mn(NO_3)_2$ khác nhau:* $MnO_2$ được tổng hợp từ $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$ với tỉ lệ số mol là 6:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 và 1:1,5; nhiệt độ thủy nhiệt là 160$^o$C và thời gian thủy nhiệt 2 giờ.
- *Với thời gian thủy nhiệt khác nhau:* $MnO_2$ được tổng hợp từ $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$ với tỉ lệ số mol 3:1; nhiệt độ thủy nhiệt 160$^o$C và thời gian thủy nhiệt 30 phút, 1 giờ, 2 giờ, 4 giờ, 8 giờ và 12 giờ.

### *II.2.3. Tổng hợp xúc tác $MnO_2$ pha tạp Cu*

- Cu-$MnO_2$ được tổng hợp từ $KMnO_4$, $Mn(NO_3)_2$ và $Cu(NO_3)_2$ với tỉ lệ số mol $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 3:1, nhiệt độ thủy nhiệt 160$^o$C và thời gian thủy nhiệt 2 giờ và hàm lượng Cu là 0,5%,1%, 2%.

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

- CuMn-Bent được tổng hợp từ các dung dịch $KMnO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ và bentonit tồn tại trong hỗn hợp phản ứng với tỉ lệ số mol $KMnO_4$: $Mn(NO_3)_2$ là 3:1, nhiệt độ thủy nhiệt 160$^o$C và thời gian thủy nhiệt 2 giờ, hàm lượng Mn là 10% và hàm lượng Cu là 0,2%, 0,5%,1%.

## II.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU

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

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

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

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

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

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

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

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

### *II.3.9. Phân tích nhiệt vi sai (TGA)*

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

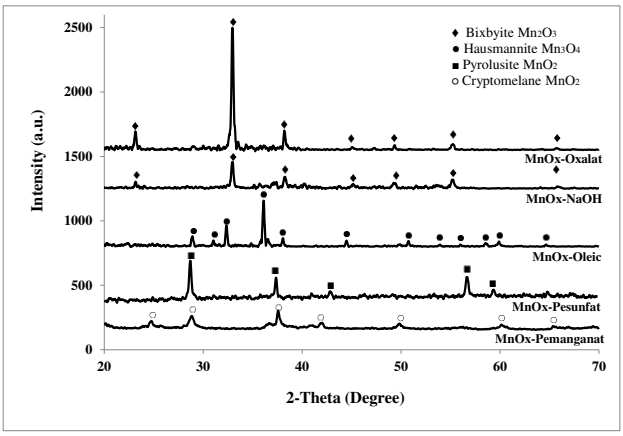
Hoạt tính xúc tác của vật liệu được thực hiện trên hệ vi dòng với 0,3g xúc tác, tốc độ dòng 2L/giờ.

# CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

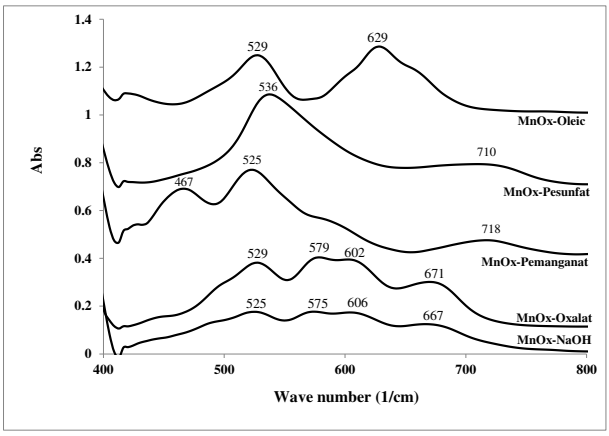
## III.1. LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP MANGAN OXIT $MnO_x$ XỬ LÝ HIỆU QUẢ CÁC HỢP CHẤT VOC

### III.1.1. Cấu trúc của $MnO_x$ tổng hợp theo các phương pháp khác nhau – Kết quả XRD

Kết quả XRD và FTIR của $MnO_x$ trên hình III.1.1 và III.1.2 cho thấy, $MnO_x$-*NaOH* và $MnO_x$-*oxalat* đều có cấu trúc lập phương của bixbyite $Mn_2O_3$; $MnO_x$-*oleic* có cấu trúc tứ phương của hausmannite $Mn_3O_4$. 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* là pyrolusite ($\beta$-$MnO_2$) và của $MnO_x$-*pemanganat* là cryptomelane ($\alpha$-$MnO_2$).



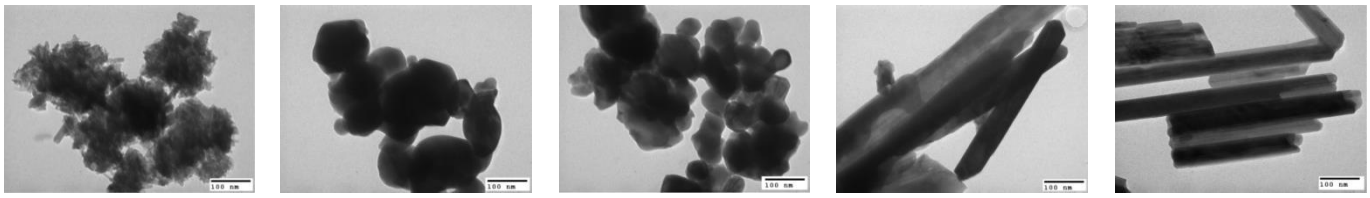

*Hình III.1.1. Giản đồ XRD của $MnO_x$ tổng hợp bằng các tác nhân khác nhau*




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

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

Kết quả TEM trên hình III.1.3 cho thấy, mẫu $MnO_x$-*oleic* ($Mn_3O_4$) được tạo bởi các vụn hình que có đường kính 10nm kết khối với nhau tạo thành các hạt lớn có kíc h thước 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 của $MnO_x$-*NaOH* khoảng 50nm nhỏ và kích thước hạt của $MnO_x$-*oxalat* khoảng 100nm.

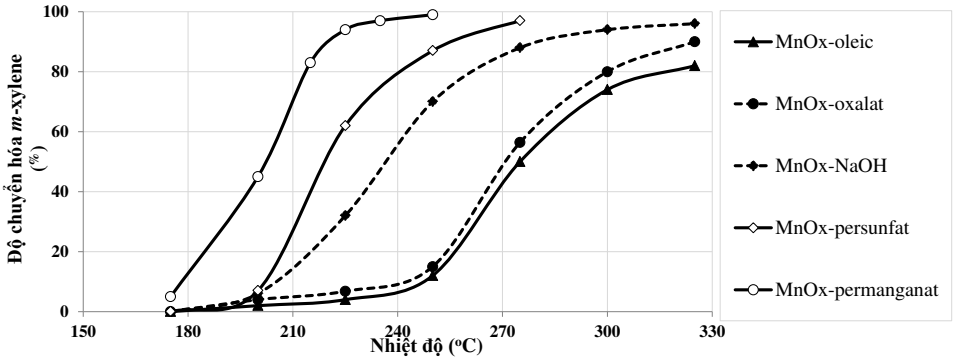


*$MnO_x$*-oleic *$MnO_x$*-oxalat *$MnO_x$*-NaOH $MnO_x$-*pesunfat* $MnO_x$-*pemanganat*

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

### 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

Quan sát kết quả trên hình III.1.4 có thể thấy hoạt tính xúc tác của $MnO_x$ đối với 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* ($MnO_2$). Sự thay đổi 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 mẫu xúc tác với kích thước hạt nhỏ hơn sẽ thể hiện hoạt tính tốt hơn.




*Hình III.1.4. Hoạt tính xúc tác của $MnO_x$ đối với phản ứng oxi hóa m-xylen.*

### III.1.4. Tiểu kết 1

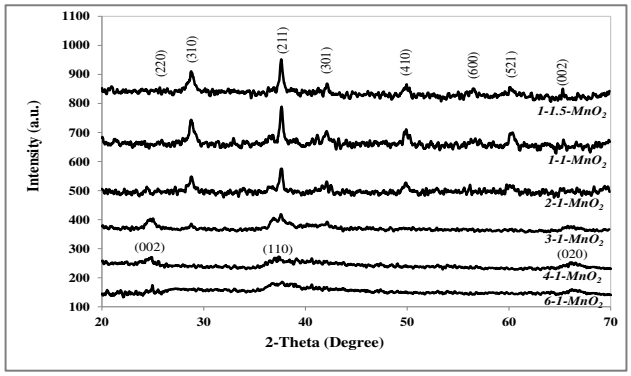
Như vậy, bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau đã tạo ra các $MnO_x$ có cấu trúc và trạng thái oxi hóa khác nhau. Hoạt tính xúc tác của $MnO_x$ trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen tăng theo chiều tăng số oxi hóa của mangan: $Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnO_2$. Trong đó, $\alpha$-$MnO_2$ thể hiện hoạt tính xúc 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 $MnO_2$

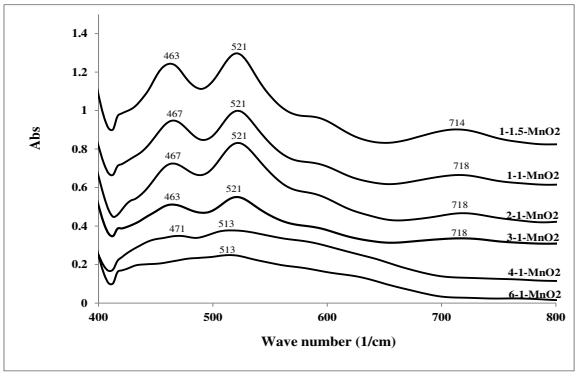
### III.2.1. Nghiên cứu quá trình chuyển pha của $MnO_2$

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

Khi thay đổi tỉ lệ số mol giữa $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$ từ 6:1 sang 1:1,5 quan sát thấy sự chuyển pha từ cấu trúc $\delta$-$MnO_2$ sang cấu trúc của $\alpha$-$MnO_2$.

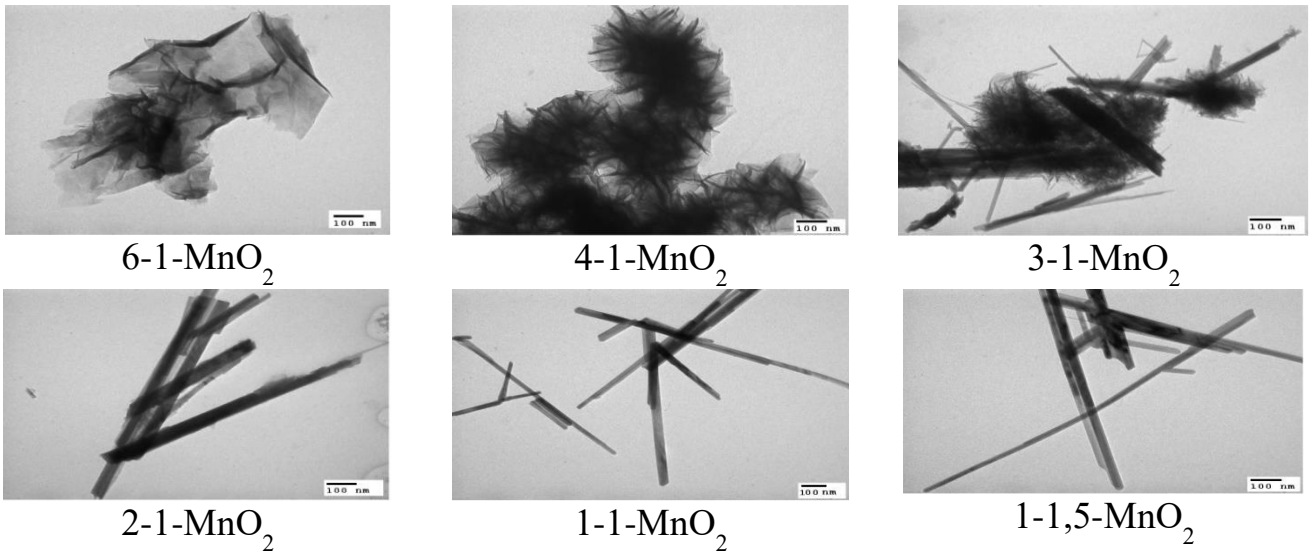



*Hình III.2.1. Giản đồ XRD của các mẫu 6-1-$MnO_2$; 4-1-$MnO_2$; 3-1-$MnO_2$; 2-1-$MnO_2$; 1-1-$MnO_2$; 1-1,5-$MnO_2$*




*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-$MnO_2$*

Các mẫu với tỉ lệ $KMnO_4$ : $Mn(NO_3)_2$ là 6:1 và 4:1 có cấu trúc của $\delta$-$MnO_2$ với độ tinh thể không cao. Khi tỉ lệ $KMnO_4$ : $Mn(NO_3)_2$ là 3:1 bắt đầu tồn tại cấu trúc tứ phương của $\alpha$-$MnO_2$. Khi tiếp tục giảm tỉ lệ $KMnO_4$ : $Mn(NO_3)_2$ từ 3:1 đến 2:1 có thể quan sát thấy cấu trúc của $\alpha$-$MnO_2$ của vật liệu rõ nét hơn với độ tinh thể 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 $\alpha$-$MnO_2$ tương đối ổn định. 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.

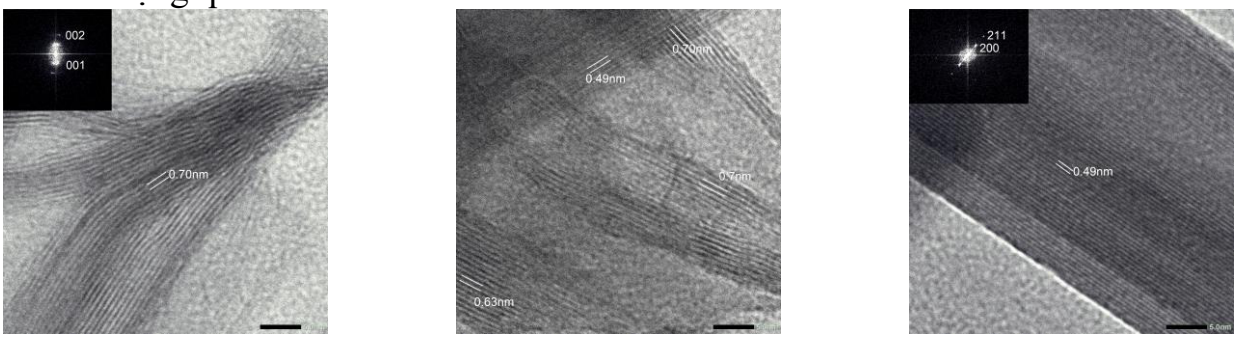



6-1-$MnO_2$ 4-1-$MnO_2$ 3-1-$MnO_2$

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 TEM trên hình III.2.3 cho thấy sự thay đổi 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.




(b) (d) (f)

*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)*

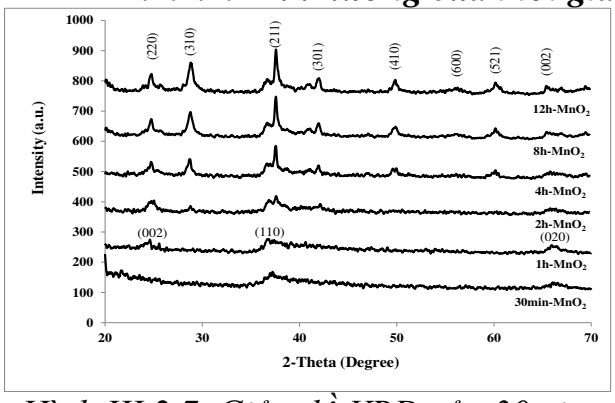
Trên ảnh HRTEM của 6-1-$MnO_2$ chỉ quan sát thấy một loại vân hình lượn sóng với khoảng cách giữa các vân là 0,7 nm, là khoảng cách giữa các mặt (001) của tinh thể $\delta$-$MnO_2$. Trên ảnh HRTEM của 1-1-$MnO_2$ cũng chỉ quan sát được một loại vân là những đường thẳng đều chạy dọc theo que $MnO_2$ với khoảng cách vân là 0,49 nm, là khoảng cách giữa các mặt (200) của tinh thể $\alpha$-$MnO_2$. Hình ảnh vân xuất hiện rõ nét cũng như sự phân bố đều đặn của các điểm trên giản đồ SAED chèn trong hình II.3.2.4f chứng tỏ các que $MnO_2$ tạo thành là các đơn tinh thể với độ tinh thể cao. Đối với mẫu 3-1-$MnO_2$, các vân tương ứng của đồng thời $\alpha$-$MnO_2$ (với khoảng cách 0,49 nm) và $\delta$-$MnO_2$ (với khoảng cách 0,7 nm). Ngoài ra, còn có thể quan sát được vân khác tương đối thẳng với khoảng cách 0,63 nm, không phù hợp với khoảng cách của các mặt tồn tại trong cấu trúc của cả $\delta$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$. Đây có thể là sản phẩm trung gian của quá trình chuyển pha từ $\delta$-$MnO_2$ thành $\alpha$-$MnO_2$.

Trên bảng III.2.1 cho thấy, $\alpha$-$MnO_2$ có diện tích bề mặt $S_{BET}$ = 26 $m^2/g$, nhỏ hơn diện tích bề mặt của $\delta$-$MnO_2$, $S_{BET}$ = 31 $m^2/g$. Tuy nhiên diện tích bề mặt của mẫu hỗn hợp trung gian $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ lại lớn hơn một cách đáng kể $S_{BET}$ = 86 $m^2/g$. 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, không cho phép các hạt vật liệu "xếp gọn gàng" lên nhau, tạo ra nhiều lỗ hổng.

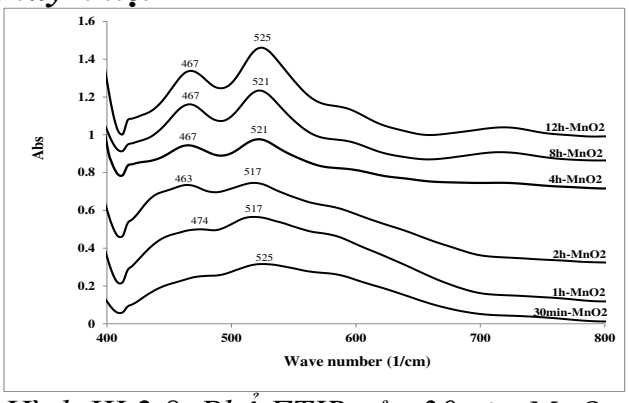
*Bảng III.2.1. Tính chất xốp của 1-1-$MnO_2$; 3-1-$MnO_2$; 6-1-$MnO_2$*

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

### *III.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt*

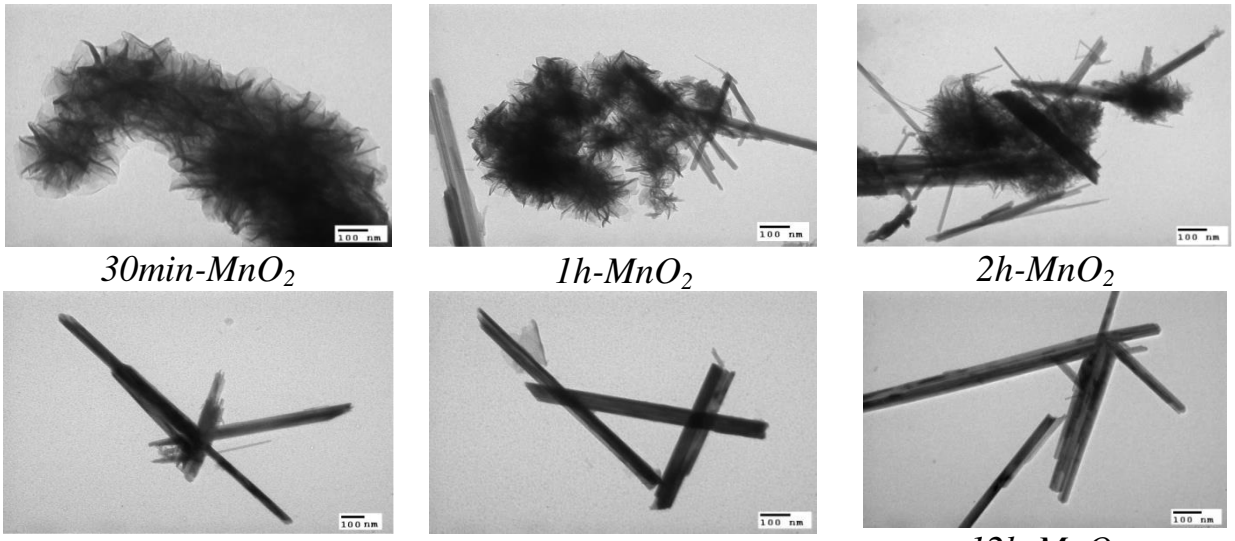



*Hình III.2.7. Giản đồ XRD của 30min-$MnO_2$; 1h-$MnO_2$; 2h-$MnO_2$ ; 4h-$MnO_2$ ; 8h-$MnO_2$; 12h-$MnO_2$*




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

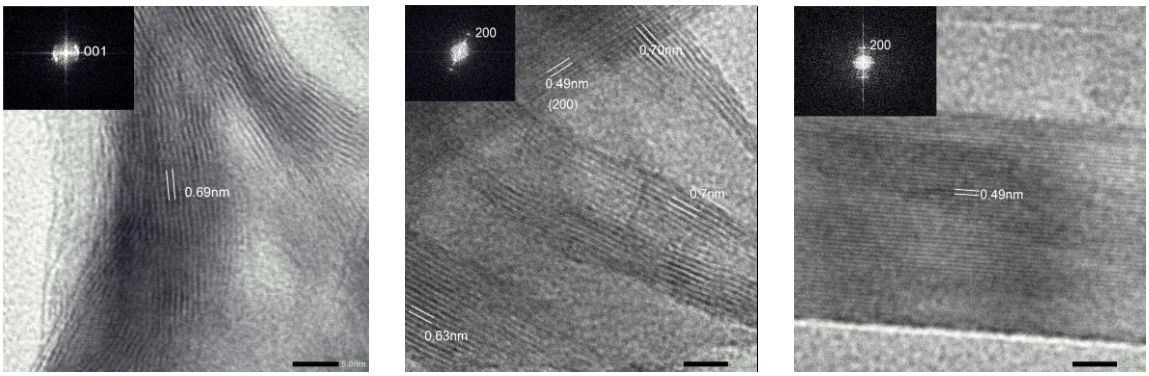
Kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD và FTIR của các mẫu $MnO_2$ trên hình III.2.7 và III.2.8 cho thấy, trong giai đoạn đầu, khi thời gian thủy nhiệt là 30 phút hoặc 1 giờ, sản phẩm tạo thành là birnessite $\delta$-$MnO_2$. Khi thời gian thủy nhiệt là 2 giờ, có sự chuyển từ birnessite $\delta$-$MnO_2$ sang cryptomelane $\alpha$-$MnO_2$. Khi tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt đến 8 giờ hoặc 12 giờ, độ tinh thể của $\alpha$-$MnO_2$ tăng dần khi tăng thời gian thủy nhiệt. Như vậy, $\delta$-$MnO_2$ là pha trung gian trong quá trình hình thành cấu trúc $\alpha$-$MnO_2$.




*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-$MnO_2$*




(a) (b) (c)

*Hình III.2.10. Ảnh HRTEM của 30min-$MnO_2$ (a); 2h-$MnO_2$ (b) ; 12h-$MnO_2$(c)*

Khi tăng thời gian thủy nhiệt, cho sự chuyển từ dạng lá sang dạng que (hình III.2.9). Với thời gian thủy nhiệt là 30 phút, $MnO_2$ có dạng lá với đường kính lá khoảng 200nm. Khi thời gian thủy nhiệt là 2 giờ, vật liệu chuyển dần từ dạng lá hai chiều (2D) sang dạng que một chiều (1D). Với thời gian lớn hơn 4 giờ, chỉ quan sát được các que có đường kính khoảng 20 ÷ 50nm và chiều dài khoảng 1÷1,5μm. Ảnh HRTEM (hình III.2.10) cho thấy, 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 0,69 nm tương ứng với mặt (001) của $\delta$-$MnO_2$; 12h-$MnO_2$ có các vân song song đều đặn với khoảng cách 0,49 nm, tương ứng với mặt (200) của $\alpha$-$MnO_2$. Trong khi đó, mẫu trung gian 2h-$MnO_2$ không chỉ có đồng thời hai loại vân chủ đạo của $\delta$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$, mà còn có cả loại vân trung gian với khoảng cách vân 0,63nm.

Khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 30 phút đến 2 giờ, diện tích bề mặt riêng $S_{BET}$ của vật liệu tăng từ 56 $m^2/g$ lên 86 $m^2/g$ (bảng III.2.2). Khi tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt từ 2 giờ đến 12 giờ thì diện tích bề mặt riêng của vật liệu giảm còn 27$m^2/g$. Kết quả tương tự như khi thay đổi tỉ lệ $KMnO_4$ và $Mn(NO_3)_2$.

*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 lỗ xốp (nm)* |
|---|---|---|
| 30min-$MnO_2$ | 56 | 14,2 |
| 2h-$MnO_2$ | 86 | 10,1 |
| 12h-$MnO_2$ | 27 | 12,2 |

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

#### *III.2.2.1. Kết quả EDX*

*Bảng III.2.3. Thành phần nguyên tố của δ-$MnO_2$, δ→α-$MnO_2$ và α-$MnO_2$*

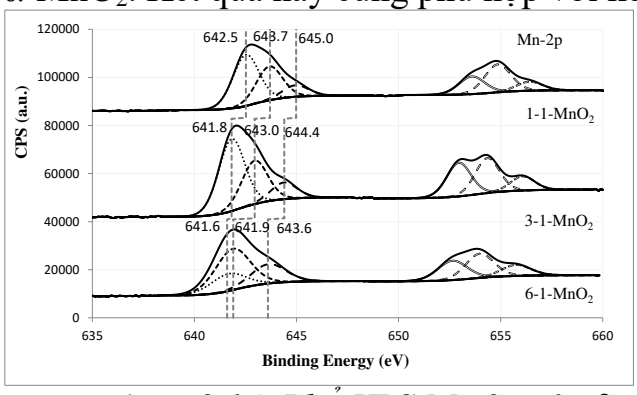
| *Nguyên tố* | *Hàm lượng nguyên tố (% số mol)* | | |
|---|---|---|---|
| | *δ-$MnO_2$* | *δ→α-$MnO_2$* | *α-$MnO_2$* |
| O | 65,2 | 67,8 | 69,7 |
| K | 6,5 | 5,3 | 4,2 |
| Mn | 28,3 | 27,0 | 26,1 |
| K:Mn | **0,23** | **0,20** | **0,16** |
| O:Mn | **2,3** | **2,5** | **2,7** |

Kết quả EDX trên bảng III.2.3 cho thấy, khi chuyển từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$, tỉ lệ O : Mn tăng từ 2,3 lên 2,7, có thể do trạng thái oxi hóa trung bình của Mn tăng khi chuyển từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$. Bên cạnh đó, tỉ lệ K:Mn khoảng 0,16 ÷ 0,23, phù hợp với công

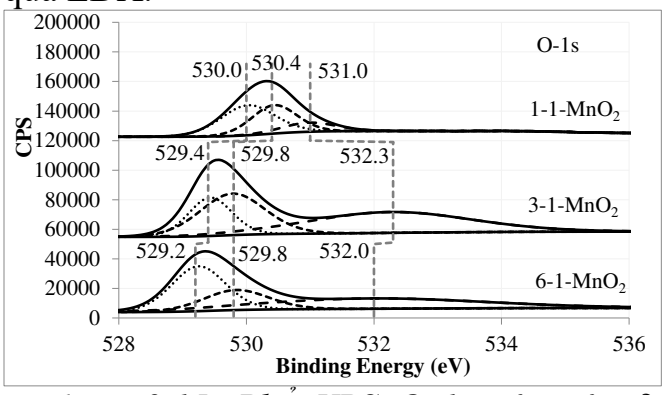
thức thực nghiệm của $MnO_2$ $K_{2-x}Mn_8O_{16}$. Khi chuyển từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$, hàm lượng $K^+$ giảm do $K^+$ là cation làm bền cấu trúc $\delta$-$MnO_2$.

***III.2.2.2. Kết quả XPS***

Tín hiệu Mn $2p_{3/2}$ được tách thành 3 pic với năng lượng liên kết là 642 eV, 643 eV, và 644 eV tương ứng với các phần tử $Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$ và $Mn^{4+}$ trên bề mặt $MnO_2$ (hình III.2.14). Khi chuyển từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$, có sự dịch chuyển các pic đặc trưng cho $Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$ và $Mn^{4+}$ về phía năng lượng liên kết cao hơn. Do $Mn^{4+}$ sẽ tạo ra nhiều $O_2^-$ và $O^-$; $Mn^{2+}$ sẽ tạo ra nhiều phần tử oxi trống $V_O$, là những phần tử linh động. Vì vậy, $\delta\rightarrow\alpha$-$MnO_2$ có hàm lượng $Mn^{4+}$ và $Mn^{2+}$ cao hơn $\delta$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$ sẽ chứa nhiều thành phần oxi hoạt động hơn như kết quả XPS của O 1s trên hình III.2.15 và bảng III.2.4. Tỉ lệ $O_{hđ}$ ($O_2^{2-}$, $O^-$, $O_2^-$ và $V_O$)/$O^{2-}$ của mẫu $\delta$-$MnO_2$, $\delta\rightarrow\alpha$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$ 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 pic trên phổ XPS của $MnO_2$ thay đổi cùng với xu hướng thay đổi diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Ngoài ra, có thể quan sát được sự dịch chuyển các pic trên phổ XPS Mn-2p theo chiều tăng dần năng lượng liên kết khi chuyển từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$, chứng tỏ có sự tăng dần về số oxi hóa trung bình khi chuyển pha từ $\delta$-$MnO_2$ sang $\alpha$-$MnO_2$. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả EDX.




*Hình III.2.14. Phổ XPS Mn 2p của δ-MnO₂, δ→α-MnO₂ và α-MnO₂*

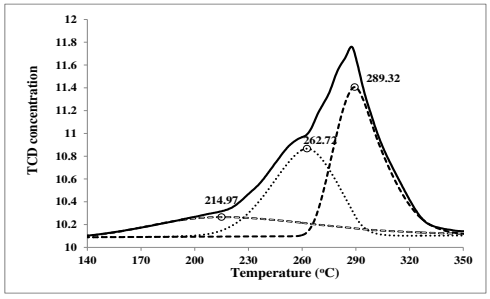



*Hình III.2.15. Phổ XPS O 1s của của δ-MnO₂, δ→α-MnO₂ và α-MnO₂*

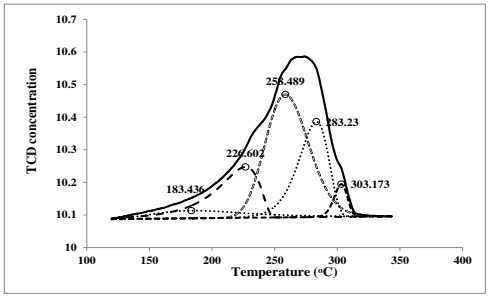
**III.2.3. Ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất oxi hóa khử của $MnO_2$**

Trên giản đồ TPR-$H_2$ của δ-$MnO_2$ quan sát thấy 3 vùng khử tương ứng với $T_{max}$ ở 215°C, 263°C, và 289°C ứng với các giai đoạn khử $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ và của α-$MnO_2$ với $T_{max}$ ở 239°C, 288°C và 307°C ứng với các giai đoạn $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO$. Đáng chú ý, 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, 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-$MnO_2$. Điều này có thể do δ-$MnO_2$ có hàm lượng oxi linh động cao hơn theo kết quả XPS. Trên giản đồ TPR-$H_2$ của δ→α-$MnO_2$ quan sát thấy 5 vùng khử với $T_{max}$ ở 183°C, 227°C, 259°C, 283°C và 303°C, chứng tỏ δ→α-$MnO_2$ chứa nhiều loại tâm hoạt động hơn δ-$MnO_2$ và α-$MnO_2$; có thể do δ→α-$MnO_2$ chứa nhiều loại pha hơn, trong đó có pha trung gian kém bền, hoạt động hơn và dễ dàng tham gia vào quá trình oxi hóa khử. Chính vì vậy, δ→α-$MnO_2$ chứa hàm lượng oxi hoạt động lớn nhất (theo kết quả XPS) và δ→α-$MnO_2$ có nhiều vùng khử hơn trong đó một vùng khử ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể với $T_{max}$ =183°C. Kết quả là quá trình khử δ→α-$MnO_2$ bắt đầu từ nhiệt độ rất thấp (< 150°C) và kết thúc ở nhiệt độ dưới 320°C. Như vậy, mẫu trung gian δ→α-$MnO_2$ dễ bị khử hơn cả hai dạng δ-$MnO_2$ và α-$MnO_2$. Trong khi đó, nếu trộn một cách cơ học hai mẫu δ-

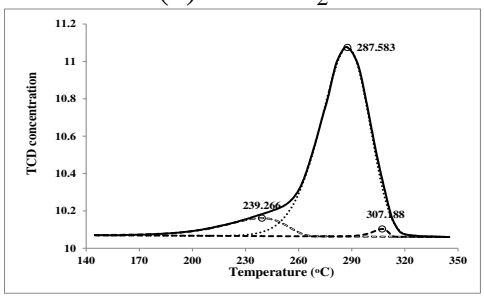
$MnO_2$ và α-$MnO_2$ thì các pic khử đặc trưng cho mẫu hỗn hợp này không thay đổi không đáng kể so với δ-$MnO_2$ và α-$MnO_2$ ban đầu.



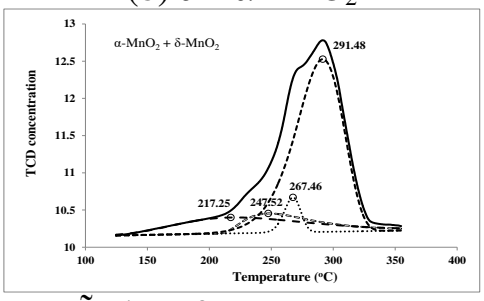

(a) *δ*-$MnO_2$




(b) *δ→α*-$MnO_2$




(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-$MnO_2$, δ→α-$MnO_2$ và α-$MnO_2$*

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

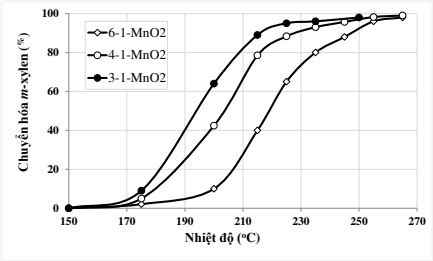
| *(δ-$MnO_2$* | | *δ→α-$MnO_2$* | | *Hỗn hợp δ-$MnO_2$, và α-$MnO_2$* | | *α-$MnO_2$* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ (mmol/g) | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ (mmol/g) | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ (mmol/g) | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ (mmol/g) |
| 215,0 | 1,38 | 183,4 | 0,54 | 217,3 | 1,40 | 239,3 | 1,15 |
| | | 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 | 291,5 | 5,39 | 287,6 | 9,15 |
| | | 303,2 | 0,30 | | | 307,2 | 0,13 |
| **Tổng** | **6,94** | **Tổng** | **8,40** | **Tổng** | **8,11** | **Tổng** | **10,43** |

Lượng hiđro tiêu thụ ở các mẫu $MnO_2$ tăng dần từ *δ*-$MnO_2$ (6,94 mmol/g), đến *δ→α*-$MnO_2$ (8,40 mmol/g) và *α*-$MnO_2$ (10,43 mmol/g). Như vậy, việc chuyển từ *δ*-$MnO_2$ sang *α*-$MnO_2$ làm tăng số oxi hóa trung bình của mangan. Công thức của *δ*-$MnO_2$, *δ→α*-$MnO_2$, 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.

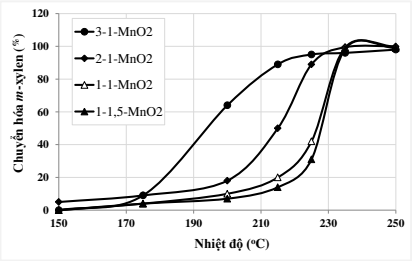
### III.2.4. Ảnh hưởng của cấu trúc đến hoạt tính xúc tác của $MnO_2$

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 3:1. Đối với các mẫu *α*-$MnO_2$, hoạt tính xúc tác giảm nhanh khi tỉ lệ $KMnO_4$ : $Mn(NO_3)_2$ giảm từ 3:1 xuống 2:1 sau đó hoạt tính xúc tác của *α*-$MnO_2$ tiếp tục giảm nhẹ khi tỉ lệ này giảm xuống 1:1,5. Ở vùng nhiệt độ thấp, *δ*-$MnO_2$ thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn so với *α*-$MnO_2$ (hình III.2.19). Tuy nhiên ở vùng nhiệt độ cao hơn 230°C, các tâm khử của *α*-$MnO_2$ hoạt động, cho phép chuyển hóa *m*-xylen tốt hơn. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả XPS và TPR-$H_2$ về thành phần

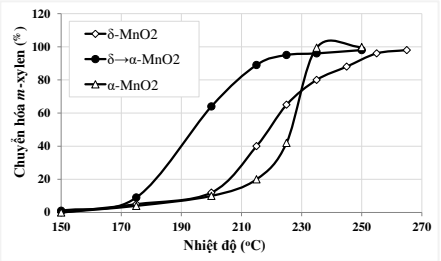
oxi hoạt động và khả năng bị khử của vật liệu. Đáng chú ý, xúc tác $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội so với $\delta$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$ cả ở vùng nhiệt độ thấp và vùng nhiệt độ cao. Điều này có thể được giải thích bởi các kết quả BET, XPS và TPR-$H_2$: do hàm lượng oxi hoạt động ($O_2^{2-}$, $O^-$, $O_2^-$, $V_O$, và $OH^-$) vượt trội, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ bắt đầu bị khử ở nhiệt độ rất thấp, bên cạnh đó, $\delta \rightarrow \alpha$-$MnO_2$ có diện tích bề mặt riêng lớn nhất, làm tăng số nguyên tử oxi hoạt động khuếch tán trên bề mặt vật liệu, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu ở cả vùng nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao.




*Hình III.2.17. Hoạt tính xúc tác của 6-1-$MnO_2$; 4-1-$MnO_2$; 3-1-$MnO_2$; đối với phản ứng oxi hóa m-xylen*




*Hình III.2.18. Hoạt tính xúc tác của 3-1-$MnO_2$; 2-1-$MnO_2$; 1-1-$MnO_2$; 1-1,5-$MnO_2$ đối với phản ứng oxi hóa m-xylen*

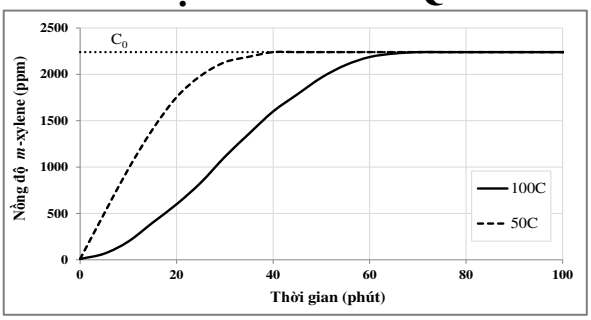



*Hình III.2.19. Hoạt tính xúc tác của δ-$MnO_2$; δ→α-$MnO_2$ và α-$MnO_2$ đối với phản ứng oxi hóa m-xylen*

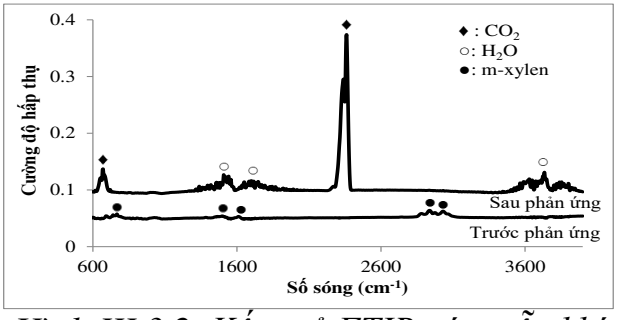
### III.2.5. Tiểu kết 2

Như vậy, birnessite $\delta$-$MnO_2$ cấu trúc lớp dạng lá là sản phẩm trung gian tạo thành trong quá trình hình thành pha cryptomelane $\alpha$-$MnO_2$ 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 tạo thành chứa đồng thời hai pha $\delta$-$MnO_2$ và $\alpha$-$MnO_2$ và pha trung gian giữa hai pha này. Sản phẩm trung gian có diện tích bề mặt riêng lớn nhất $S_{BET}$ = 86$m^2$/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$^o$C.

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




*Hình III.3.1. Đường cong hấp phụ m-xylen trên $MnO_2$ ở 50$^o$C và 100$^o$C*




*Hình III.3.2. Kết quả FTIR các mẫu khí trước và sau phản ứng oxi hóa m-xylen trên xúc tác $MnO_2$ ở 220$^o$C.*

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

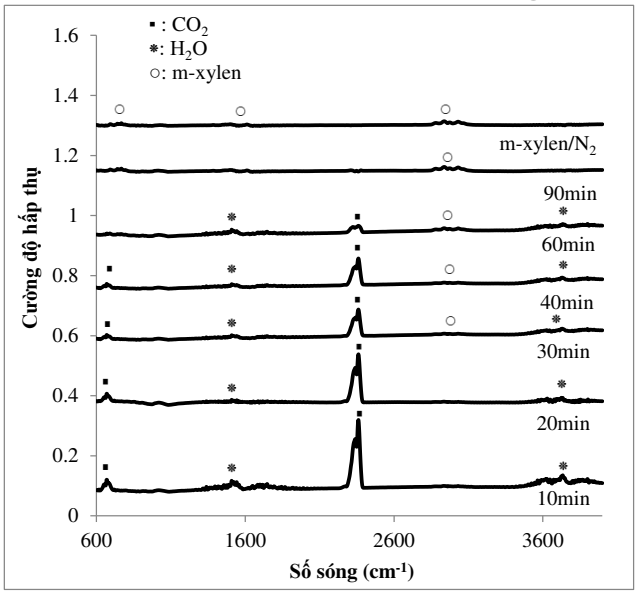
Quá trình hấp phụ *m*-xylen trên $MnO_2$ xảy ra tương đối nhanh: ở 50$^o$C, chỉ sau khoảng 40 phút, quá trình hấp phụ m-xylen trên $MnO_2$ đã đạt tới cân bằng và ở 100$^o$C thì thời gian này là 60 phút (hình III.3.1). Dung lượng hấp phụ *m*-xylen trên $MnO_2$ ở 50$^o$C và 100$^o$C được xác định lần lượt 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$^o$C lên 100$^o$C. Điều này chứng tỏ giai đoạn đầu tiên trong quá trình oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$ là giai đoạn xảy ra quá trình hấp phụ *m*-xylen trên vật liệu.

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

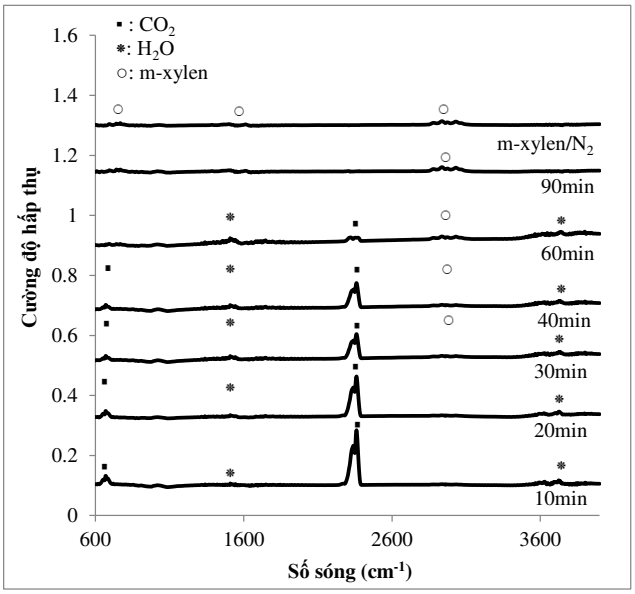
Kết quả xác định thành phần hữu cơ bằng sắc kí khí với đầu ghi FID cho thấy, hỗn hợp khí trước và sau phản ứng chỉ chứa *m*-xylen. Kết quả phân tích thành phần vô cơ qua tín hiệu TCD cho thấy, sản phẩm khí so với hỗn hợp ban đầu chỉ chứa thêm $CO_2$, không quan sát thấy sự xuất hiện của các pic lạ khác.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

Trên phổ FTIR của hỗn hợp khí trước phản ứng, quan sát được các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các loại dao động trong cấu trúc của *m*-xylen: 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 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 (hình III.3.2). Tuy nhiên, các dải hấp thụ này không còn quan sát thấy trên phổ FTIR của hỗn hợp khí sau phản ứng ở 220$^o$C trên xúc tác $MnO_2$, chứng tỏ *m*-xylen đã bị chuyển hóa hoàn toàn. Khi đó, quan sát thấy các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho $H_2O$ và $CO_2$: hai dải hấp thụ vùng 2340 cm$^{-1}$ và 680cm$^{-1}$ đặc trưng cho các dao động hóa trị và dao động biến dạng của $CO_2$; các dải hấp thụ vùng 3400cm$^{-1}$ và 1680cm$^{-1}$ đặc trưng cho các dao động hóa trị của $H_2O$. Như vậy, chuyển hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$ ở 220$^o$C là quá trình oxi hóa sâu thành $CO_2$ và $H_2O$.

### III.3.3. Vai trò của oxi mạng lưới trong quá trình oxi hóa *m*-xylen trên $MnO_2$




*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$^o$C*

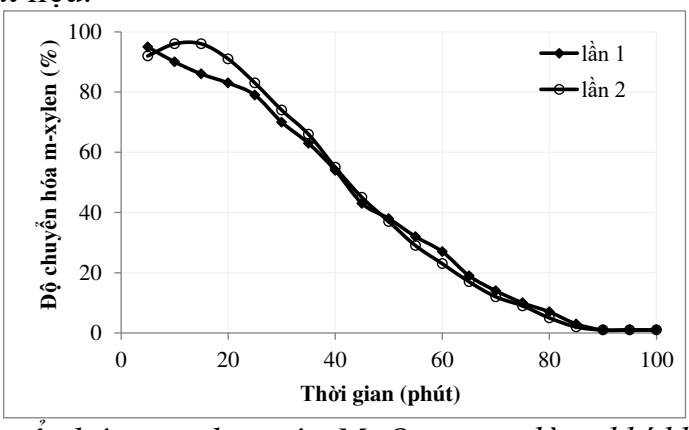



*Hình III.3.4. Phổ IR của các mẫu khí khi cho m-xylen/$N_2$ đi qua xúc tác $MnO_2$ ở nhiệt độ 220$^o$C lần thứ 2 (sau khi xúc tác đã được hoạt hóa lại)*

Trên phổ FTIR của mẫu khí sau khi đi qua xúc tác trong khoảng 10 phút không quan sát được các dải hấp thụ hồng ngoại đặc trưng của *m*-xylen nhưng xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng của $CO_2$ rất rõ nét với cường độ rất lớn. Như vậy, ở 220$^o$C, *m*-xylen đã bị oxi hóa hoàn toàn thành $CO_2$ và $H_2O$ với oxi trên bề mặt $MnO_2$ đóng vai trò là tác nhân

oxi hóa. Theo thời gian, cường độ 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 *m*-xylen mà không còn quan sát thấy sản phẩm $CO_2$ và $H_2O$.

Để khảo sát khả năng tái sinh của oxi bề mặt cũng như khả năng tái sử dụng $MnO_2$, oxi được dẫn qua xúc tác trong khoảng thời gian 2 giờ, sau đó tiếp tục dẫn dòng $N_2$ qua xúc tác $MnO_2$ trong 1 giờ. Tiếp theo đó quá trình oxi hóa *m*-xylen trên $MnO_2$ được thực hiện lại. Kết quả trên hình II.3.2.23 cho thấy, kết quả phản ứng lần thứ 2 tương tự như phản ứng ở lần thứ nhất. Điều này cho thấy, oxi mạng lưới của $MnO_2$ đã được bù lại sau khi dẫn dòng không khí qua xúc tác. Hơn thế nữa, khả năng xúc tác của vật liệu gần như không thay đổi sau khi oxi mạng lưới được bù lại. Kết quả này cũng chứng minh khả năng sử dụng quay vòng của vật liệu.




*Hình III.3.5. Chuyển hóa m-xylen trên $MnO_2$ trong dòng khí không chứa oxi*

Nghiên cứu chuyển hóa *m*- trên hình III.3.5 cũng cho kết quả tương tự. Trong những phút đầu tiên, *m*-xylen đã bị chuyển hóa gần như 100% và độ chuyển hóa *m*-xylen giảm dần theo thời gian và sau 90 phút hàm lượng *m*-xylen gần như không đổi khi đi qua xúc tác $MnO_2$.

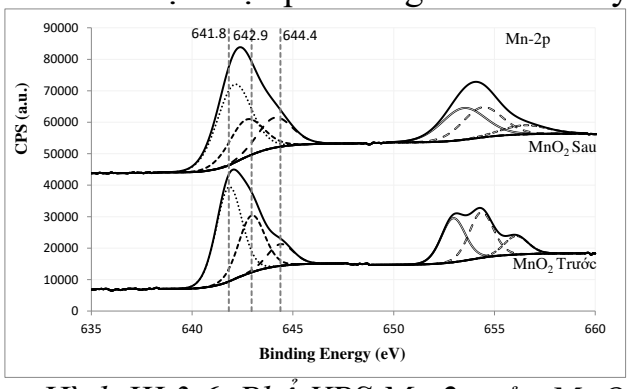
Sau khi thực hiện phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$, tỉ lệ K: Mn hầu như không thay đổi, trong khi đó tỉ lệ O : Mn lại giảm từ 2,5 xuống 2,3 (bảng III.3.1). Kết quả này cho thấy, oxi trong cấu trúc $MnO_2$ đã tham gia vào vào phản ứng oxi hóa *m*-xylen.

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

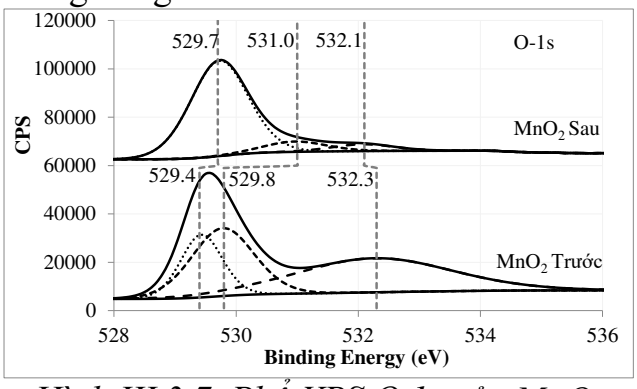
| *Nguyên tố* | *Hàm lượng nguyên tố (% số mol)* | |
|---|---|---|
| | *$MnO_2$ trước* | *$MnO_2$ sau* |
| O | 67,8 | 66,1 |
| K | 5,3 | 5,6 |
| Mn | 27,0 | 28,3 |
| K:Mn | **0,20** | **0,20** |
| O:Mn | **2,5** | **2,3** |

Kết quả phổ XPS Mn 2p và O 1s của $MnO_2$ trước và sau phản ứng cho thấy sau khi thực hiện phản ứng, các pic thành phần tương ứng của $Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$ và $Mn^{4+}$ có xu hướng tăng nhẹ về phía có năng lượng liên kết cao hơn. Như vậy, sau khi thực hiện phản ứng, các phần tử $Mn^{n+}$ trên bề mặt trở nên hoạt động hơn. Đặc biệt, 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%. Như vậy, 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.3.6. Phổ XPS Mn 2p của $MnO_2$ trước và sau phản ứng*



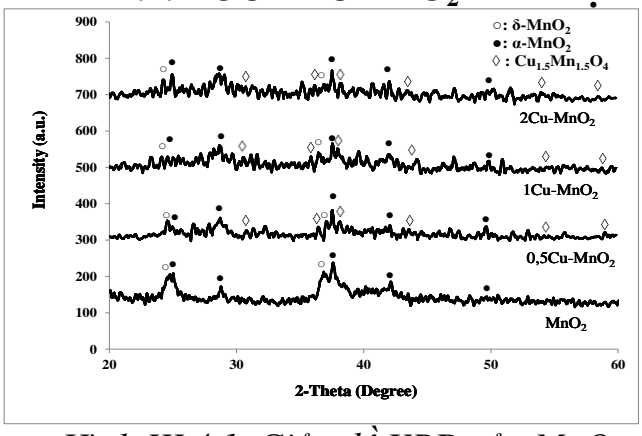

*Hình III.3.7. Phổ XPS O 1s của $MnO_2$ trước và sau phản ứng*

Với những kết quả phân tích ở trên, có thể suy luận rằng, trong quá trình oxi hóa *m*-xylen trên $MnO_2$, sau khi *m*-xylen hấp phụ trên bề mặt $MnO_2$, *m*-xylen đã phản ứng với oxi mạng lưới trên bề mặt $MnO_2$, tạo ra sản phẩm là $CO_2$ và $H_2O$, để lại oxi trống trên bề mặt. Các oxi trống này sẽ được bù lại bởi oxi pha khí. Những phần tử oxi sau khi được bù lại sẽ tiếp tục tham gia phản ứng với *m*-xylen hấp phụ. Như vậy, các kết quả phân tích cho thấy phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$ diễn ra khá phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen.

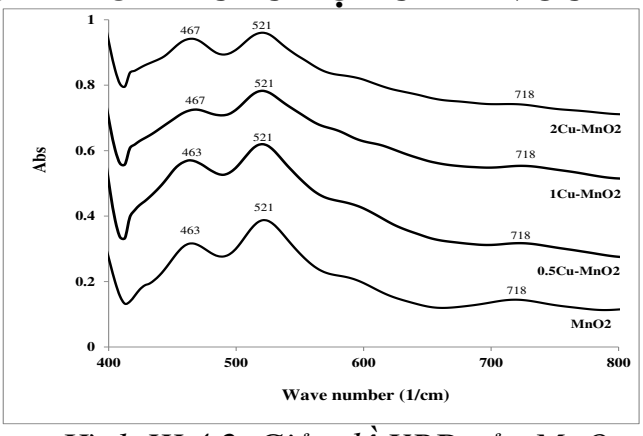
### III.3.4. Tiểu kết 3

Phản ứng oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$ xảy ra giữa *m*-xylen bị hấp phụ và oxi mạng lưới, 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 ĐỂ XỬ LÝ CÁC HỢP CHẤT VOC




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




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

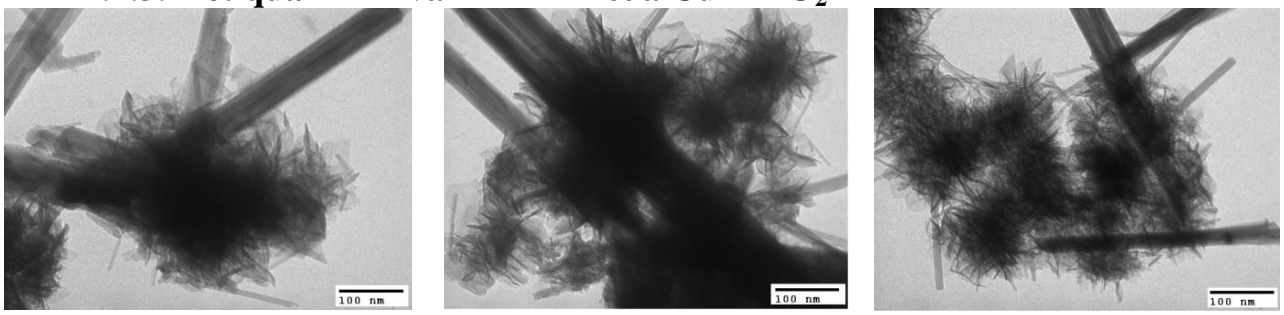
### III.4.1. Kết quả XRD của Cu-$MnO_2$

Trên giản đồ XRD của các mẫu 0,5Cu-$MnO_2$, 1Cu-$MnO_2$ và 2Cu-$MnO_2$ ở hình III.4.1, có thể quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho $\alpha$-$MnO_2$ và $\delta$-$MnO_2$. Tuy nhiên, chúng xuất hiện với cường độ giảm và xuất hiện không rõ nét. Ngoài ra, trên giản đồ XRD của các mẫu Cu-$MnO_2$ quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc spinen của hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$.

### III.4.2. Kết quả FTIR của Cu-$MnO_2$

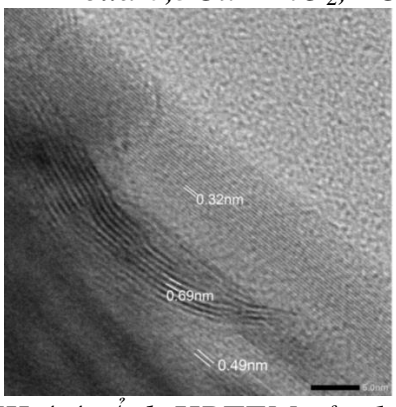
Có thể quan sát thấy rằng, trên phổ FTIR của các mẫu Cu-$MnO_2$ đều xuất hiện ba dải hấp thụ vùng 467cm$^{-1}$, 521cm$^{-1}$ và 718cm$^{-1}$ đặc trưng cho các dao động của $MnO_2$ mặc dù cường độ của các dải hấp thụ này có giảm nhẹ. Như vậy, việc pha tạp Cu vào $MnO_2$ đã không phá vỡ cấu trúc của $MnO_2$ mặc dù mức độ ảnh hưởng đến cấu trúc lớn dần khi hàm lượng Cu pha tạp 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 ÷ 532 cm$^{-1}$, 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-$MnO_2$




*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 $\alpha$-$MnO_2$ có cấu trúc ống 1D, dạng que và $\delta$-$MnO_2$ có cấu trúc lớp 2D, dạng lá. 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 có thể thấy các vân với khoảng cách 0,32 nm. Có thể sự xuất hiện loại vân mới là kết quả của sự hình thành các pha mới trong vật liệu Cu-$MnO_2$ như đã trình bày khi phân tích kết quả XRD.

### III.4.4. Kết quả BET của Cu-$MnO_2$

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 việc pha tạp Cu lên $MnO_2$ không những không làm giảm diện tích bề mặt của $MnO_2$ mà ngược lại, diện tích bề mặt của vật liệu pha tạp 1Cu-$MnO_2$ còn tăng lên so với diện tích bề mặt của vật liệu $MnO_2$ không pha tạp Cu.

*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 lỗ xốp trung bình (nm) |
|---|---|---|
| $MnO_2$ | 86 | 10,1 |
| 1Cu-$MnO_2$ | 111 | 12 |

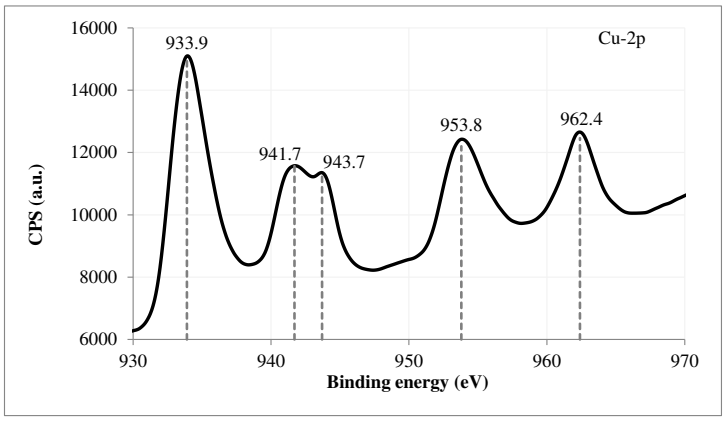
### III.4.5. Kết quả EDX của Cu-$MnO_2$

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.

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

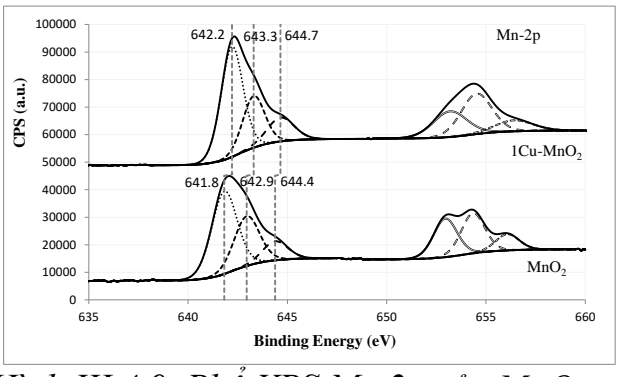
| *Nguyên tố* | *$MnO_2$* | | *1Cu-$MnO_2$* | |
|---|---|---|---|---|
| | *% khối lượng* | *% nguyên tử* | *% khối lượng* | *% nguyên tử* |
| O | 39,1 | 67,8 | 39,2 | 68,0 |
| K | 7,4 | 5,3 | 6,9 | 4,9 |
| Mn | 53,5 | 27,0 | 53,0 | 26,7 |
| Cu | 0,00 | 0,00 | 0,9 | 0,4 |
| O:Mn | 0,73 | 2,5 | 0,74 |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

### III.4.6. Kết quả XPS của Cu-$MnO_2$

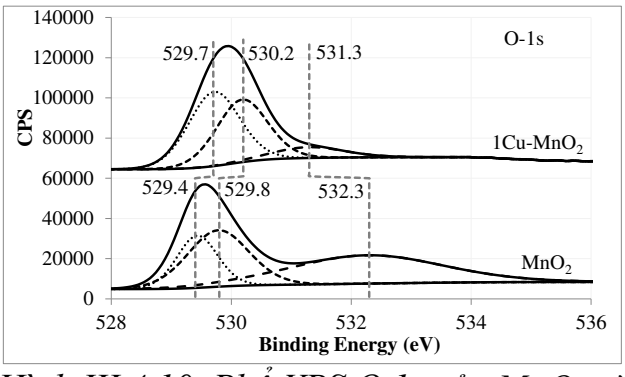



*Hình III.4.8. Phổ XPS Cu 2p của 1Cu-$MnO_2$*

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, chứng tỏ 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.




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

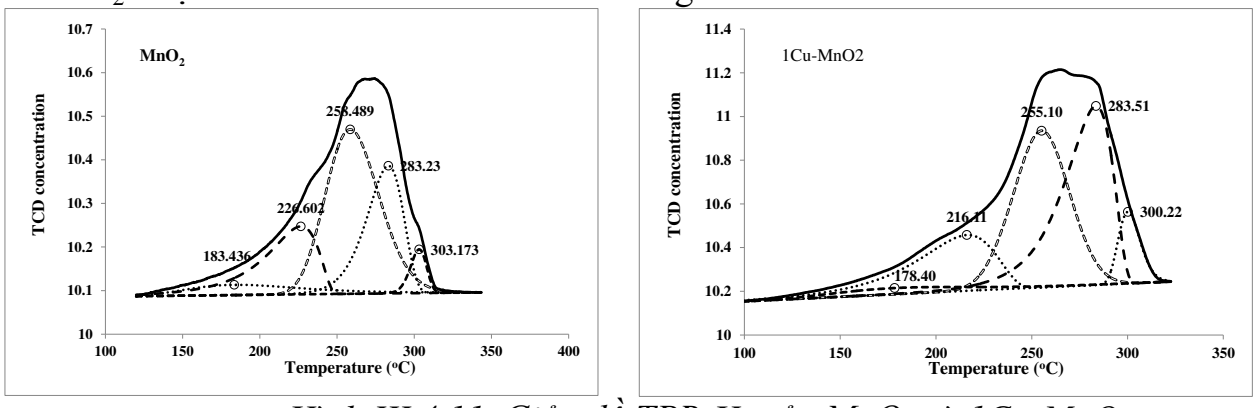



*Hình III.4.10. Phổ XPS O 1s của $MnO_2$ và 1Cu-$MnO_2$*

Việc pha tạp Cu vào $MnO_2$ cho phép tạo ra vật liệu có hàm lượng $Mn^{4+}$ và $Mn^{2+}$ cao hơn, vì vậy có xu hướng tạo ra nhiều các thành phần oxi hoạt động. Thực vậy, các thành phần oxi hoạt động (theo tín hiệu XPS O 1s) tăng lên đáng kể, từ 33,6% đến 41,2%. Ngoài ra, khi pha tạp Cu vào $MnO_2$, có sự chuyển dịch các pic đặc trưng cho $Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$ và $Mn^{4}$ và các pic thành phần của O 1s về vùng có năng lượng liên kết cao hơn. Điều này cho thấy, $Mn^{n+}$ và các thành phần oxi trong mẫu 1Cu-$MnO_2$ hoạt động hơn các thành phần tương ứng trong $MnO_2$. 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.

### 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.

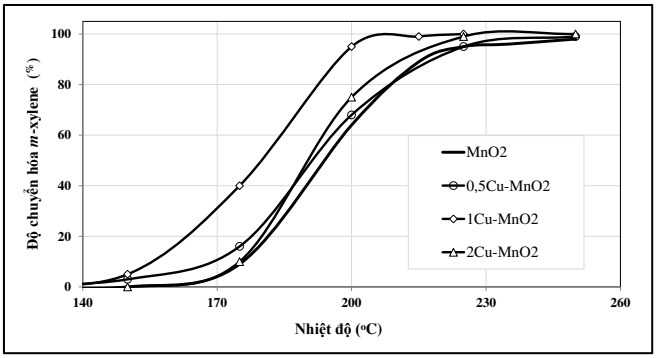



*Hình III.4.11. Giản đồ TPR-$H_2$ của $MnO_2$ và 1Cu-$MnO_2$*

Trên giản đồ TPR-$H_2$ của 1Cu-$MnO_2$ quan sát thấy 5 pic khử ở 178,4°C, 216,1°C; 255,1°C; 283,5°C và 300,7°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 giai đoạn khử mangan oxit: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ 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. So sánh với mẫu $MnO_2$, 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. Ngoài ra, lượng hiđro tiêu thụ trong toàn bộ khoảng nhiệt độ của 1Cu-$MnO_2$ 9,22 mmol/g, lớn hơn của $MnO_2$ (8,83mmol/g). Như vậy, việc pha tạp Cu vào $MnO_2$ đã khiến cho vật liệu dễ bị khử hơn và khử tốt hơn so với vật liệu không pha tạp. 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 hopcalit mới, $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$, 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-$MnO_2$

Các xúc tác Cu-$MnO_2$ đều thể hiện hoạt tính tốt đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen ở vùng nhiệt độ tương đối thấp. 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 $H_2O$. Hơn thế nữa, hoạt tính xúc tác của các mẫu Cu-$MnO_2$ tổng hợp đều vượt trội so với $MnO_2$, các xúc tác đều cho phép chuyển hóa hầu như hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ < 225$^o$C. Sự tăng hoạt tính xúc tác của 1Cu-$MnO_2$ so với $MnO_2$ có thể 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 $O_2^{2-}$, $O^-$, $O_2^-$, $V_O$, do vậy vật liệu 1Cu-$MnO_2$ dễ bị khử hơn và dẫn đến hoạt tính xúc tác vượt trội hơn $MnO_2$.




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

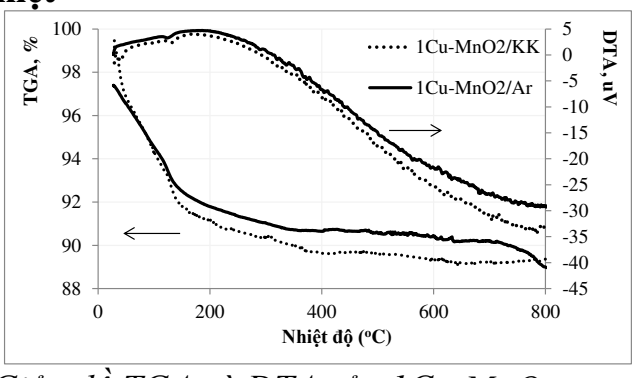
Trong nghiên cứu này, khi tăng hàm lượng Cu từ 0% đến 1% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu tăng, tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm lượng Cu từ 1% lên 2% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm. Như vậy, trong nghiên cứu này hàm lượng Cu thích hợp nhất đưa vào $MnO_2$ được xác định là 1%.

### 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$^o$C thành $CO_2$ và $H_2O$. 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

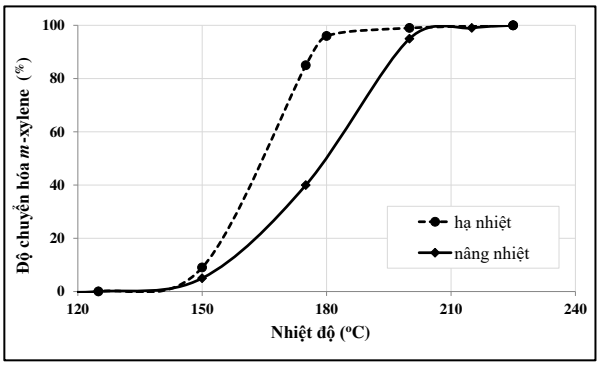



*Hình III.5.1. Giản đồ TGA và DTA của 1Cu-$MnO_2$ trong không khí và Ar*

Quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu mangan oxit xảy ra theo ba giai đoạn: thoát nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, ở khoảng nhiệt độ dưới 200$^o$C với sự mất khối khoảng 8% trong môi trường Ar và khoảng 9% trong môi trường không khí; sự thoát của

các phân tử nước và phần tử oxi hấp phụ hóa học trên bề mặt vật liệu, ở khoảng nhiệt độ 200 ÷ 600°C với sự mất khối lượng khoảng 1-2%; giải phóng các phần tử oxi trong cấu trúc, xảy ra ở nhiệt độ khoảng 500÷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, kết quả phân tích nhiệt ở trên đã chứng tỏ tính bền nhiệt khá cao của vật liệu Cu-$MnO_2$ tổng hợp.

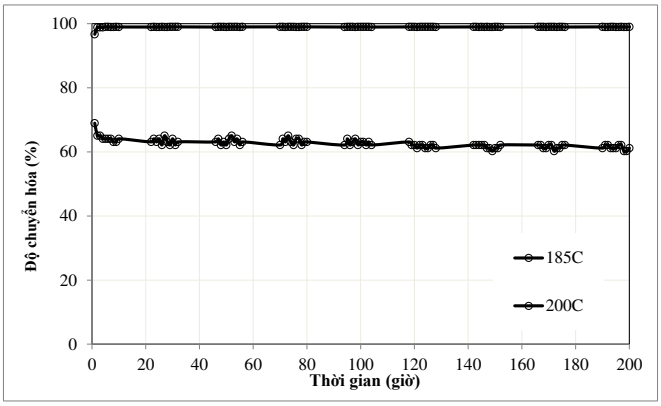
### III.5.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong hai chế độ nâng nhiệt và hạ nhiệt




*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*

Có thể dễ dàng quan sát thấy đường trễ khá rộng xuất hiện trong quá trình chuyển hóa *m*-xylen trên xúc tác 1Cu-$MnO_2$ khi nâng nhiệt và hạ nhiệt. Sự xuất hiện đường trễ này có thể là do *m*-xylen cũng như sản phẩm của phản ứng bị giữ lại trên bề mặt 1Cu-$MnO_2$ làm giảm hoạt tính của xúc tác.

### III.5.3. Độ bền xúc tác theo thời gian

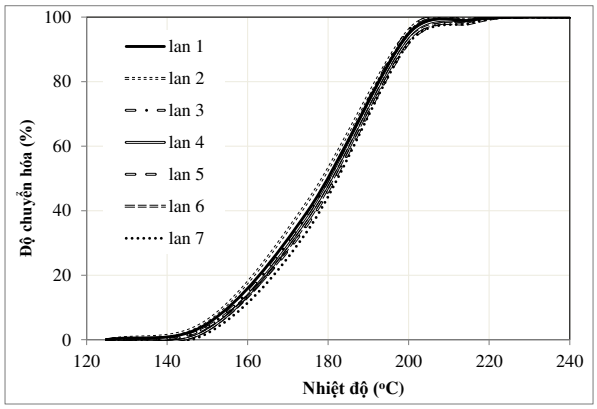



*Hình III.5.3. Hoạt tính của xúc tác 1Cu-$MnO_2$ đối với phản ứng oxi hóa m-xylen theo thời gian*

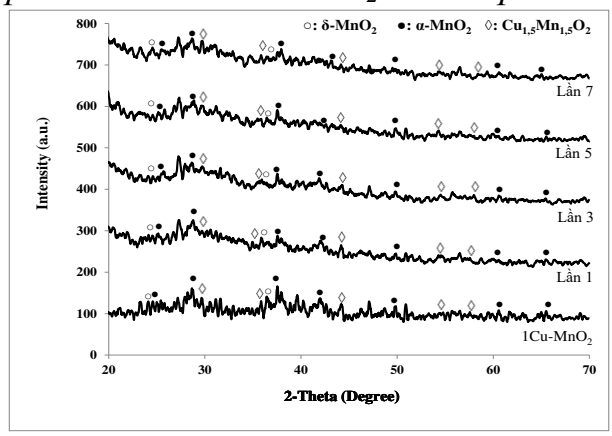
Có thể quan sát thấy, ở 200°C (nhiệt độ mà tại đó 100% *m*-xylen đã chuyển hóa), theo thời gian, hoạt tính của xúc tác hầu như không thay đổi trong suốt khoảng thời gian 200 giờ thực hiện phản ứng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 185°C, có thể quan sát thấy hoạt tính của xúc tác có xu hướng giảm nhẹ theo thời 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. Ngoài ra có thể quan sát thấy, đường chuyển hóa *m*-xylen theo thời gian ở 200°C trơn và thẳng, trong khi đó, ở 185°C khá "gồ ghề" do trên bề mặt xúc tác có thể có sự tồn tại của"cốc hoạt động", dẫn tới hiện tượng dao động hoạt tính.

### III.5.4. Độ lặp lại của xúc tác

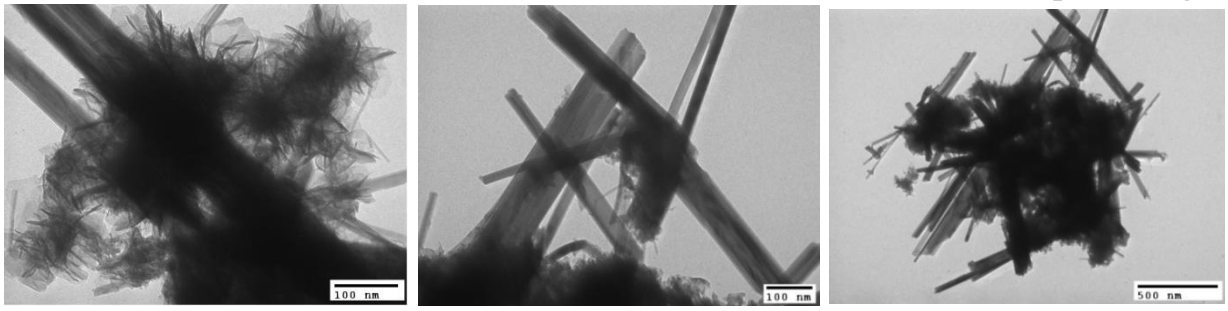
Hoạt tính xúc tác của 1Cu-$MnO_2$ đối với phản ứng oxi hóa *m*-xylen sau 7 lần thực hiện phản ứng thay đổi hầu như không đáng kể, nhiệt độ phản ứng tăng khoảng 3-5$^oC$ so với nhiệt độ phản ứng khi thực hiện phản ứng lần đầu tiên. Kết quả này cho thấy, xúc tác 1Cu-$MnO_2$ cho quá trình chuyển hóa *m*-xylen có độ lặp lại cao. Trên giản đồ XRD của $MnO_2$ sau 7 lần thực hiện phản ứng (hình III.5.5), vẫn quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho các cấu trúc $\alpha$-$MnO_2$ và $\delta$-$MnO_2$ và hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$, mặc dù cường độ các pic có giảm, chứng tỏ cấu trúc của 1Cu-$MnO_2$ không bị thay đổi nhiều. Ảnh TEM của vật liệu cũng cho thấy, sau 7 lần thực hiện phản ứng, 1Cu-$MnO_2$ vẫn giữ đồng thời của hai dạng hình thái học là dạng lá và dạng que, tuy nhiên, cũng có thể quan sát thấy có sự co cụm của các lá tạo thành các mảng dày hơn.




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




*Hình III.5.5. Giản đồ XRD của1Cu-$MnO_2$ sau 7 lần thực hiện phản ứng*

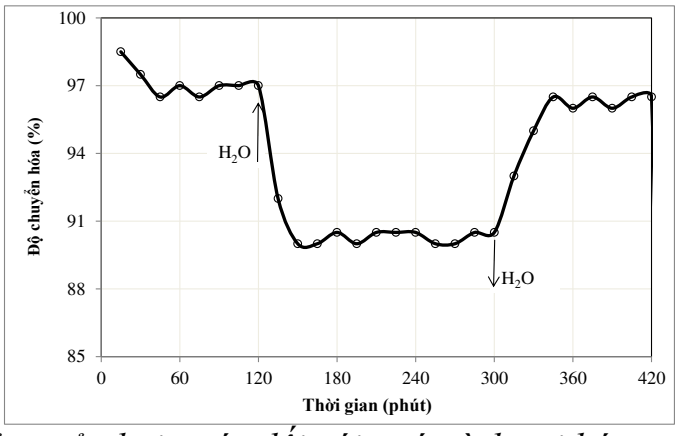



(a) (b) (c)

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

### III.5.5. Ảnh hưởng của hơi nước

Khi trong dòng khí phản ứng có 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-$MnO_2$. Khi ngừng cho hơi nước qua dòng khí phản ứng, hơi nước trên bề mặt xúc tác đã bị giải hấp để giải phóng các tâm xúc tác.



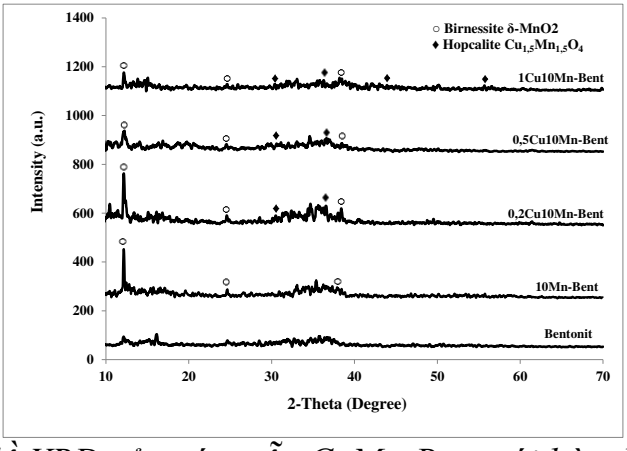

*Hình III.5.7. Ảnh hưởng của hơi nước đối với quá trình oxi hóa m-xylen trên 1Cu-$MnO_2$*

### 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 của *m*-xylen cũng như sự tích lũy sản phẩm phản ứng trên bề mặt vật liệu là nguyên nhân dẫn đến sự giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, 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 BENTONIT ĐỂ XỬ LÝ CÁC HỢP CHẤT VOC

### III.6.1. Kết quả XRD của CuMn-Bent



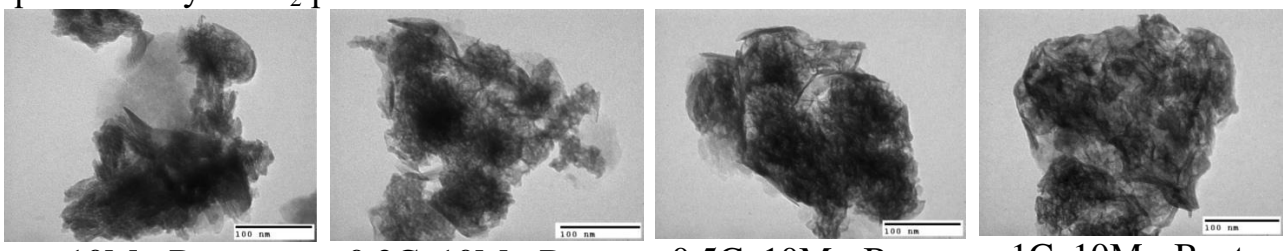

*Hình III.6.1. Giản đồ XRD của các mẫu CuMn-Bent với hàm lượng Cu khác nhau*

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 10Mn-Bent quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của birnessite $\delta$-$MnO_2$. 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 $\delta$-$MnO_2$ thành $\alpha$-$MnO_2$. Sự có mặt của Cu có thể ảnh hưởng đến sự hình

thành cấu trúc của $\delta$-$MnO_2$ nên các pic nhiễu xạ của $\delta$-$MnO_2$ xuất hiện với cường độ của chúng giảm dần. Ở giản đồ XRD của mẫu 1Cu10Mn-$MnO_2$ có thể quan sát được các pic nhiễu xạ của hopcalit, $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$.

### III.6.2. Kết quả TEM của CuMn-Bent

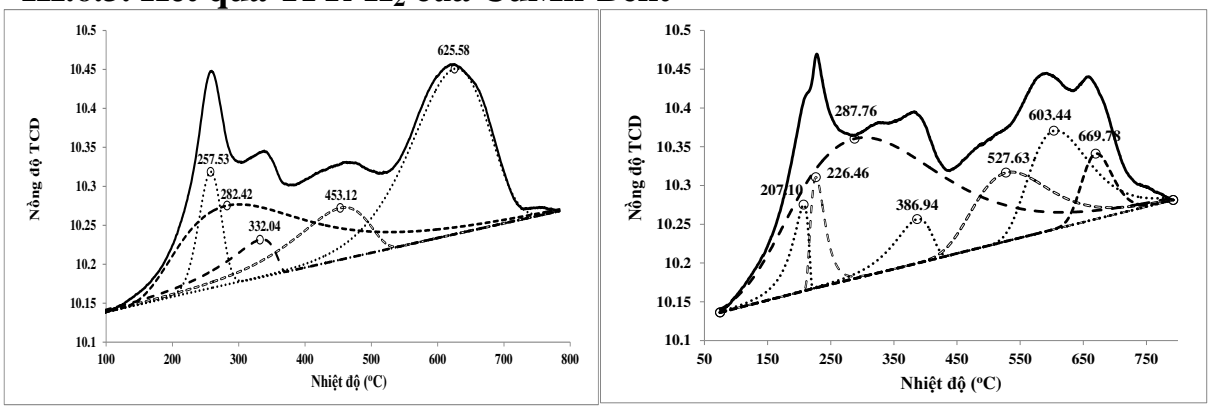
$MnO_2$ được hình thành trên bề mặt bentonit dưới dạng các bản lá mỏng. Khi pha tạp thêm Cu vào hệ xúc tác trên bentonit thì $MnO_2$ vẫn tạo thành các mảng dạng lá mỏng phủ đều lên bề mặt bentonit. Ngoài ra, khi pha tạp Cu vào hệ xúc tác $MnO_2$/bentonit có thể quan sát thấy $MnO_2$ phân tán tốt hơn.



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




10Mn-Bent 1Cu10Mn-Bent

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

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

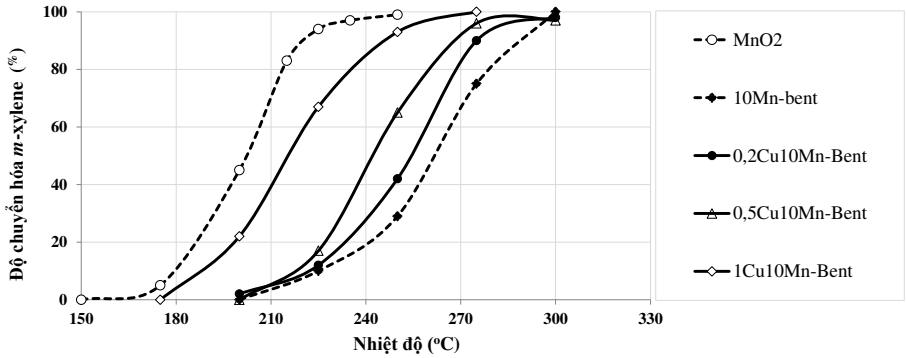
| **$MnO_2$** | | **1Cu-$MnO_2$** | | **10Mn-Bent** | | **1Cu10Mn-Bent** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ - mmol/g | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ - mmol/g | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ - mmol/g | Nhiệt độ pic khử (°C) | $H_2$ tiêu thụ - 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** |

Trên giản đồ TPR-$H_2$ của 10Mn-Bent quan sát thấy 5 pic khử tại các nhiệt độ 257,5°C; 282,4°C; 332,0°C; 453,1°C và 625,6°C. Hai pic khử ở nhiệt độ thấp hơn 300°C: 257,5°C; 282,4°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, có xu hướng dịch chuyển về phía vùng nhiệt độ thấp hơn so với trên $MnO_2$. Có thể 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°C; 453,1°C và 625,6°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.

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°C và 226,5°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 hơn 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.

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




*Hình III.6.4. Hoạt tính xúc tác của CuMn-Bent đối với phản ứng oxi hóa m-xylen.*

Khi tăng hàm lượng Cu từ 0% đến 1% thì hoạt tính xúc tác của vật liệu đã tăng lên một cách đáng kể. 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 $MnO_2$.

### III.6.5. Tiểu kết 6

Việc phân tán Cu-$MnO_2$ lên bentonit đã hình thành $\delta$-$MnO_2$ 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, cho phép 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 cao trong xử lý các hợp chất VOC trong dòng khí thải ô nhiễm.

# KẾT LUẬN

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

1. Đã nghiên cứu tổng hợp mangan oxit $MnO_x$ bằng các phương pháp kết tủa, oxi hóa, khử với các tác nhân khác nhau, thu được sản phẩm có cấu trúc và hình thái học khác nhau. Hoạt tính xúc tác của $MnO_x$ tăng theo chiều tăng số oxi hóa trung bình của Mn, theo thứ tự $Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnO_2$. 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 $\delta$-$MnO_2$ dạng lá là sản phẩm trung gian trong quá trình hình thành cấu trúc ống $\alpha$-$MnO_2$ dạng que. Quá trình chuyển pha kéo theo sự thay đổi thành phần oxi trong $MnO_2$, là yếu tố quyết định đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Đặc biệt, khi tỉ lệ $KMnO_4$ : $Mn(NO_3)_2$ là 3:1 và thời gian thủy nhiệt là 2 giờ, sản phẩm thu được chứa đồng thời $\delta$-$MnO_2$, $\alpha$-$MnO_2$ và pha trung gian giữa hai pha này, có diện tích bề mặt lớn, chứa nhiều thành phần oxi linh động và thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất, chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ 220$^o$C. Luận án đã chỉ ra rằng, quá trình oxi hóa *m*-xylen trên xúc tác $MnO_2$ phù hợp với cơ chế Mars van Krevelen tạo ra sản phẩm là $CO_2$ và $H_2O$.
3. Luận án đã chứng minh sự pha tạp Cu lên $MnO_2$ hình thành thêm pha mới hopcalit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$, chứa các phần tử oxi linh động hơn. 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$^o$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. Luận án cũng chỉ ra rằng, $MnO_2$ pha tạp Cu khi phân tán trên bề mặt bentonit dưới dạng $\delta$-$MnO_2$, đồng thời tạo ra pha hopcalit hoạt động, có thể oxi hóa *m*-xylen ở nhiệt độ tương đối thấp, khoảng 250$^o$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 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 mangan oxit có khả năng xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa các hợp chất VOC.
- Đã chỉ ra xúc tác chứa đồng thời các pha $\delta$-$MnO_2$, $\alpha$-$MnO_2$ 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 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 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^o$4), 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).