

NÂNG CAO HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PEROVSKIT $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_3$ ĐỐI VỚI PHẢN ỨNG DeNO_x BẰNG CÁCH PHA TẠP ION BẠC

Đến Tòa soạn 10-10-2008

TRẦN THỊ MINH NGUYỄN¹, NGUYỄN QUANG HUẤN¹, HÀ PHƯƠNG THU¹,
NGUYỄN DOÃN THAI¹, NGUYỄN QUỐC TRUNG¹, TRẦN QUẾ CHI¹, ĐỖ THẾ CHÂN¹ VÀ
NGUYỄN VĂN QUÍ²

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

Mixed oxides of La, Sr, Co and Ag were prepared by sol-gel method using acid citrat as solvent. Two kinds of obtained mixed oxides $A = \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{SrCoO}_x$ and $B = A + \text{Ag}$ were characterized by X-Ray Diffraction analysis (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Their catalytic activity was studied by Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR). The results shown that the mixed oxide A exhibits a weak DeNO_x activity, but in the addition of a little of metal silver (Ag), the NO_x conversion increases remarkably from 29.4% (in absence Ag) to 82.4% at 220°C.

I - MỞ ĐẦU

Trong những công trình trước [1, 2] chúng tôi đã trình bày những nghiên cứu về hệ xúc tác $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Kết quả cho thấy, hệ perovskit đơn pha chỉ thể hiện hoạt tính tốt cho phản ứng oxi hoá [1], trong khi đó hệ hỗn hợp perovskite với các oxit Co_3O_4 , La_2O_3 , SrO có khả năng xúc tác cho phản ứng DeNO_x (chuyển hóa NO và NO_2) [2]. Một số tài liệu đã công bố gần đây [3 - 5] cho rằng khi pha tạp thêm một lượng nhỏ ion bạc Ag vào thành phần perovskit sẽ cải thiện được hoạt tính xúc tác của vật liệu không những đối với phản ứng oxi hóa mà còn tốt hơn cho phản ứng DeNO_x . Hơn nữa, giống như các nano vàng thì các nano bạc trên chất mang cũng có hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng khử chọn lọc NO_x trong môi trường có hơi nước [3].

Bài báo này sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của ion bạc tới hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp

perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ và SrCoO_x , Co_3O_4 , La_2O_3 , SrO.

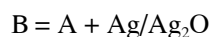
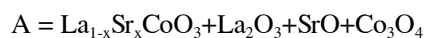
II - THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất

Các hoá chất dùng trong thí nghiệm là La_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , axit xitric, NH_4OH , CH_3COOH đều có độ sạch phân tích.

2. Công nghệ chế tạo vật liệu

Hai hệ xúc tác A và B được chế tạo bằng phương pháp Sol-Gel xitrat. Trong đó:



Quy trình được thực hiện như sau: các ion kim loại được đưa về dạng dung dịch bằng cách hoà tan các chất ban đầu trong một lượng tối thiểu axit HNO_3 . Trước hết, các hợp phần được

đưa vào thể tích phản ứng theo đúng tỷ lệ mol trong công thức $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3$, một lượng xác định axit citric được thêm vào dung dịch theo tỷ lệ mol [Citric] : $\Sigma[M^{2+}] = 1,5 - 2$, dùng dung dịch NH_4OH và CH_3COOH để điều chỉnh pH khi cần thiết sao cho luôn giữ được pH trong khoảng 5,5 - 6,5, khuấy đều bằng máy khuấy từ và ổn định nhiệt độ trong khoảng 60 - 80°C. Sau 4 - 5 giờ thể tích Sol chuyển thành gel màu tím sẫm. Gel được sấy khô trong không khí ở nhiệt độ 100°C/24h, sau đó nung 800°C/4h rồi để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sản phẩm A thu được có màu đen và độ mịn cao dùng để nghiên cứu.

Sản phẩm B được chế tạo tương tự theo qui trình chế tạo A, chỉ khác là trong dung dịch phản ứng được thêm 2% $AgNO_3$ so với khi chế tạo A.

3. Phương pháp nghiên cứu và thiết bị

- Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên phổ kế nhiễu xạ tia X Siemen D-5000 của Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam.

- Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) nhận được bằng thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), độ phóng đại 800.000 lần, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phân tích thành phần điểm trong mẫu xúc tác bằng phổ EDS.

- Hoạt tính xúc tác được đo bằng hệ chuyên dụng SIEMEN tại Thành phố Hồ Chí Minh theo chương trình nhiệt độ TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm A (a) và B (b). Ta thấy rằng, khi mẫu nung ở nhiệt độ chưa đủ cao khoảng 800°C thì mẫu chưa ở dạng đơn pha perovskit; cho thấy, ngoài thành phần chủ yếu là $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ thì mẫu còn chứa oxit trung gian $SrCoO_x$, oxit SrO. Bên cạnh đó còn tồn tại một số vạch phổ khá nhỏ tương ứng với hàm lượng rất nhỏ Co_3O_4 và

La_2O_3 (có thể quan sát dễ dàng hơn hai oxit này khi nghiên cứu phổ EDS ở phần sau).

Đối với mẫu B, trên phổ XRD xuất hiện các pic tương ứng với các oxit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $SrCoO_x$, SrO, Ag và một số pic nhỏ tương ứng với Co_3O_4 và La_2O_3 . Cũng cần nhận định rằng trong mẫu B, sự có mặt của các oxit hợp phần là khá rõ ràng và ion bạc thể hiện như một hợp phần được pha trộn vào thể tích hỗn hợp bột các oxit. Chúng ta cũng sẽ được kiểm chứng bằng phổ EDS ở phần nghiên cứu tiếp theo.

2. Nghiên cứu tính chất hạt của vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ điện tử (EDS)

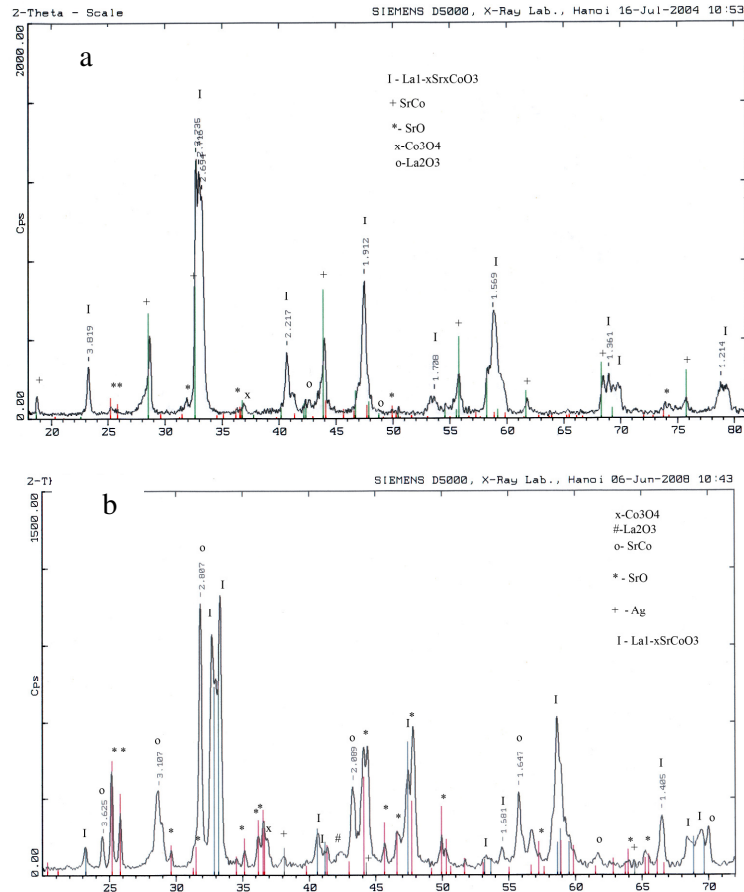
Kích thước hạt và đánh giá sơ bộ thành phần xúc tác được thực hiện bằng thiết bị hiển vi điện tử quét SEM và phổ nhiễu xạ điện tử EDS. Ảnh SEM cho thấy, kích thước hạt nhận được nằm trong khoảng 40 - 80 nm đối với cả mẫu A (hình 2a) và B (hình 2b).

Khi nghiên cứu phổ EDS, chúng ta thấy rằng, trong mẫu A tồn tại không những pha oxit phức hợp $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ mà còn có hỗn hợp các oxit $SrCoO_x$, SrO, La_2O_3 , Co_3O_4 (hình 3a, b, c và d). Như vậy bằng kỹ thuật hiển vi điện tử phân giải cao chúng ta có thể xác định được thành phần của mẫu ở mức tinh tế hơn so với kết quả của phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD).

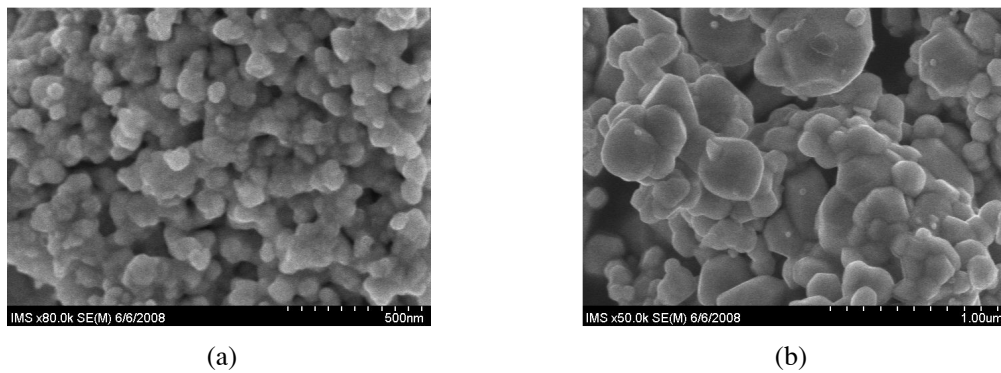
Trong mẫu B, ion bạc phân tán trong hỗn hợp xúc tác không đồng đều trên các oxit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $SrCoO_x$, SrO, La_2O_3 , Co_3O_4 : có điểm tập trung cỡ 2,82% Ag, điểm khác chỉ chứa 0,84% Ag (bảng 1: các số liệu của xúc tác A và B tương ứng với phổ EDS trên hình 4a và 4b). Kết quả EDS nhận được trùng hợp với kết quả XRD (hình 1b) rằng ion bạc đưa vào xúc tác, khi nung lên 800°C đã chuyển về dạng kim loại Ag. Điều này cũng phù hợp với kết quả của một số tác giả [4] là khi nung mẫu ở nhiệt độ trên 700°C thì oxit bạc Ag_2O bị phân huỷ thành Ag kim loại.

Như vậy, với độ phân giải của hệ FESEM là 2 nm ở chế độ thế 1 KV, phổ EDS cho thấy bạc tồn tại trong mẫu ở dạng kim loại Ag và hoà trộn với hỗn hợp oxit trên qui mô phân tử. Sự có mặt của đa thành phần trong cấu trúc

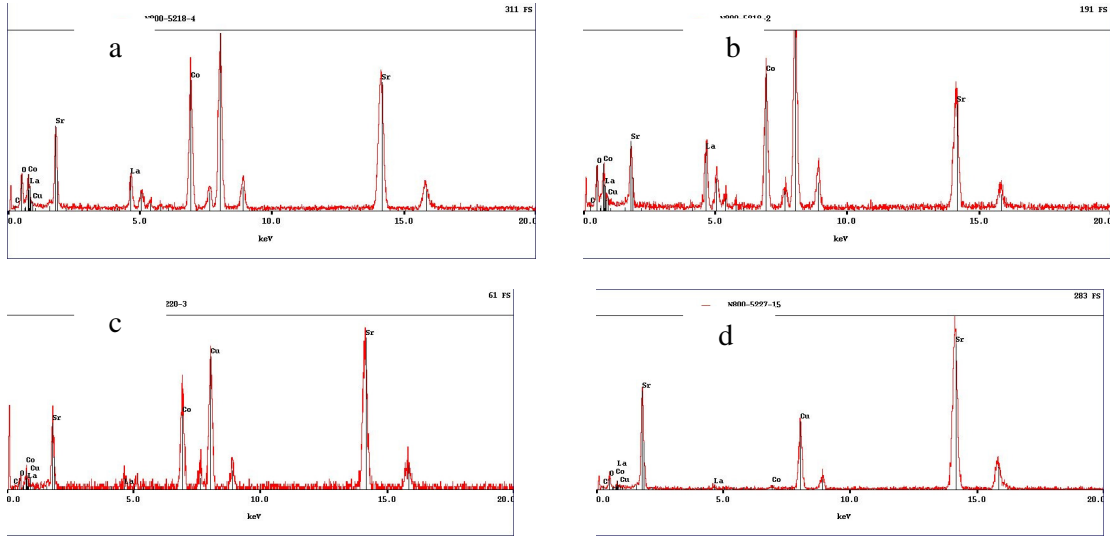
vi tinh thể của xúc tác nano cho phép nhận được tính chất xúc tác đặc biệt (được nghiên cứu ở phần sau).



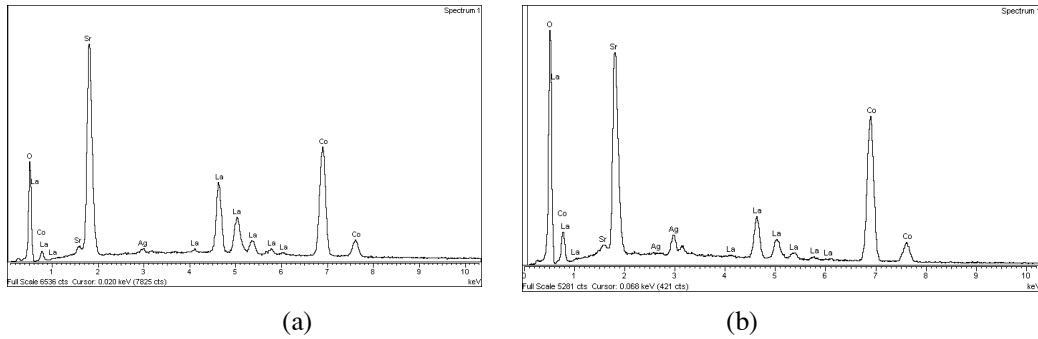
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X mẫu xúc tác A (a) và B (b)



Hình 2: Ảnh SEM mẫu xúc tác A (a) và B (b)



Hình 3: Phổ EDS mẫu A (a-La_{1-x}Sr_xCoO₃, b-LaSrO_x+CoO_x+SrO, c- SrCoO_x, d-SrO)



Hình 4: Phổ EDS tại những điểm khác nhau của mẫu B

Bảng 1: Số liệu phân tích điểm trên mẫu B bằng EDS

Nguyên tố	Xúc tác A		Xúc tác B	
	Hàm lượng, %	Hàm lượng nguyên tử, %	Hàm lượng, %	Hàm lượng nguyên tử, %
O _K	38,42	75,09	22,70	60,59
Co _K	25,54	13,55	23,94	17,35
Sr _L	23,32	8,32	31,03	15,12
Ag _L	2,82	0,82	0,84	0,33
La _L	9,91	2,22	21,49	6,61
Tổng	100,00	100,00	100,00	100,00

(Các chỉ dẫn K, L tương ứng với các vạch phổ EDS của mỗi nguyên tố).

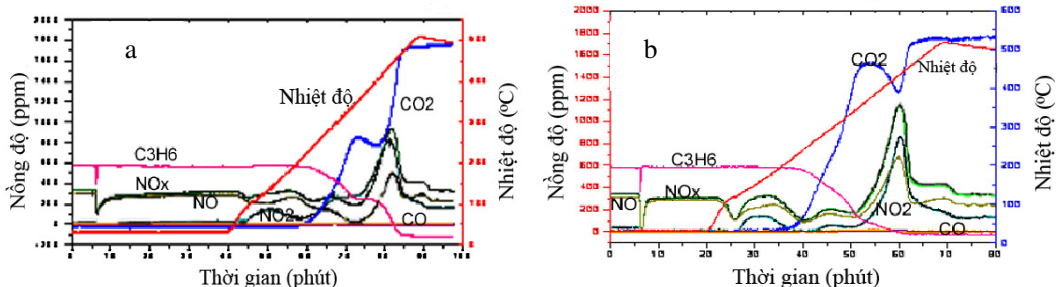
3. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của hệ

A = (LaSrCoO₃+SrCoOx + Co₃O₄+La₂O₃+SrO) và hệ B = A + Ag

Hình 5 là giản đồ chương trình nhiệt độ phản ứng xúc tác bề mặt (TPSR) của hai loại xúc tác A (hình 5a) và B (hình 5b). Ta thấy rằng quá trình phản ứng xúc tác oxi hoá C₃H₆ và chuyển hóa NOx trên hai loại xúc tác A và B là thực sự khác nhau. Chúng ta có thể dẫn giải sự khác nhau đó bằng cách trích dẫn số liệu từ hình 5 vào bảng 2 và 3. Thông qua đó sẽ thấy được rõ hơn sự cải thiện hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác

khi cho thêm một lượng nhỏ kim loại bạc vào mẫu.

Trên xúc tác A, propylen bắt đầu bị oxi hoá ở 200°C và oxi hoá hoàn toàn ở 500°C, trong khi đó, trên xúc tác B, quá trình tương tự xảy ra trong khoảng 200 - 400°C. Chính vì vậy mà thời điểm bắt đầu và kết thúc quá trình oxi hoá C₃H₆ trên xúc tác B đều sớm hơn trên A (bảng 2). Như vậy sự có mặt của Ag trong xúc tác không làm thay đổi nhiệt độ bắt đầu phản ứng nhưng đã hạ nhiệt độ oxy hóa hoàn toàn C₃H₆ xuống cỡ 100 độ và thời gian xảy ra phản ứng sớm hơn, phản ứng oxi hóa hoàn toàn diễn ra nhanh hơn.



Hình 5: Giản đồ TPSR trên xúc tác A (a) và trên xúc tác B (b)

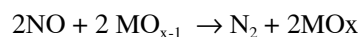
Bảng 2: Nhiệt độ và thời điểm oxy hóa C₃H₆ trên xúc tác A và B

Loại xúc tác	Nhiệt độ oxy hóa hoàn toàn C ₃ H ₆ , °C	Thời điểm bắt đầu oxy hóa C ₃ H ₆ , phút	Thời điểm oxy hóa hoàn toàn C ₃ H ₆ , phút
Xúc tác A	200 - 500	57	84
Xúc tác B	200 - 400	40	62

Tiếp theo, chúng ta xét đến phản ứng chuyển hóa NOx. Rõ ràng là, trên xúc tác B, ngay ở giai đoạn hấp phụ (xem hình 5b), các chất khí cũng được hấp phụ mạnh vào chất xúc tác khiến những đỉnh hấp phụ NOx (và cả C₃H₆) rộng và sâu hơn đối với xúc tác A. Trong quá trình tăng nhiệt độ lên tới 600°C, có 3 giai đoạn xảy ra phản ứng phân huỷ NOx (số liệu trích dẫn ở bảng 3): tại nhiệt độ 120°C, 220°C và 350°C (đối với A) hoặc 330°C (đối với B). Các giai đoạn này xảy ra ở thời điểm tương ứng khác nhau và đều sớm hơn đối với xúc tác B so với xúc tác A. Thành tựu đáng quan tâm đó là hệ số chuyển hóa NOx trên xúc tác B ở các giai đoạn này đều cao hơn so với xúc tác A. Đặc biệt, ở

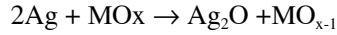
hai nhiệt độ khá thấp 120°C và 220°C độ chuyển hóa NOx lần lượt tăng từ 23,5% và 29,4% lên tới 76,5% và 82,4%.

Dựa vào giản đồ TPSR ta thấy rằng tại 120°C sự tiêu thụ NO không kèm theo sự sinh ra NO₂ và không tiêu tốn C₃H₆. Ở giai đoạn này có thể xảy ra quá trình phân huỷ trực tiếp NO trên tâm xúc tác La₂O₃ và Sr/La₂O₃ theo phản ứng sau [4, 7]:

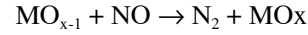


Khi có thêm bạc trong xúc tác, những hạt bạc nhỏ được phân tán lên các oxit kim loại nền

đã đóng vai trò hỗ trợ trong xúc tác. Và có thể đó là yếu tố làm tăng quá trình hoạt tính xúc tác cho phản ứng chuyển hóa NOx nhờ có thêm phản ứng sau [5]:

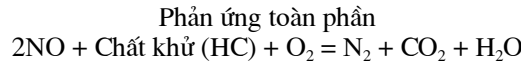
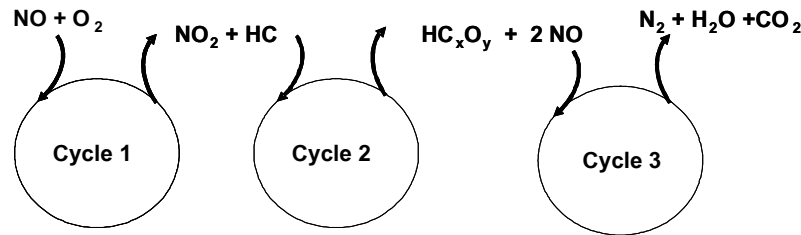


Và như vậy, trên bề mặt xúc tác luôn tái tạo MO_{x-1} (đóng vai trò chất khử) để tiếp tục phản ứng:



Bảng 3: Các thông số về phản ứng chuyển hóa NOx trên xúc tác A và B

Loại xúc tác	Xúc tác A			Xúc tác B		
Thời điểm xảy ra phản ứng xúc tác (phút)	45	63	74	25	40	52
Nhiệt độ xảy ra phản ứng xúc tác (°C)	120	220	350	120	220	330
Độ chuyển hóa NOx (%)	23,5	29,4	41	76,5	82,4	50



Hai giai đoạn tiếp theo là ở 220°C và 350°C/330°C, quá trình giảm nồng độ NO cũng không kèm theo sự hình thành NO₂ nhưng có sự tiêu tốn C₃H₆ với sự giải phóng ra CO₂ theo tỷ lệ cỡ $1C_3H_6 \rightarrow 3CO_2$. Như thế có nghĩa là phản ứng DeNOx đã xảy ra ở những nhiệt độ này nhưng với cơ chế khác so với giai đoạn 1. Cơ chế phản ứng DeNOx của giai đoạn 2 và 3 có thể phù hợp với sơ đồ cơ chế mà giáo sư Djega Mariadassou đã đề nghị [6].

Khi có thêm bạc trong xúc tác thì phản ứng DeNOx ở những giai đoạn này cũng tăng rõ rệt. Điều này cũng phù hợp với [3], tác giả khẳng định rằng xúc tác bạc trên chất mang alumina có khả năng chuyển hóa cao NOx trong môi trường có các hợp chất hữu cơ chứa oxy như etanol, axeton đóng vai trò của chất khử (reductant). Đối với hệ đang nghiên cứu, theo sơ đồ trên thì giai đoạn 2 tạo ra HCxOy là sản phẩm trung gian như một chất khử. Vì vậy, phản ứng chuyển hóa NO được thúc đẩy tạo ra sản phẩm là nitơ N₂.

Về vai trò xúc tác đa chức năng của hỗn hợp perovskite La_{1-x}Sr_xCoO₃ và (SrCoOx

+Co₃O₄+La₂O₃+SrO) đã được trình bày trong [1, 2, 8]. Trong công trình này chủ yếu xem xét đến vai trò của Ag trong hỗn hợp xúc tác trên như một tác nhân kích hoạt cho tính chất oxy hoá và DeNOx.

Như vậy, khi thêm một lượng nhỏ ion bạc vào hỗn hợp xúc tác đã làm tăng một cách đáng kể hoạt tính xúc tác của hệ, đặc biệt là đối với phản ứng DeNOx. Với lượng Ag thêm vào mẫu cỡ 1,5 - 2,0% cũng nằm trong khoảng hàm lượng Ag mà tác giả [4, 5] thêm vào xúc tác và nhận được sự gia tăng hoạt tính xúc tác lớn nhất. Tuy nhiên, kết quả của chúng tôi mới nhận được thực sự mới mẻ và đáng được quan tâm đó là đã chế tạo được vật liệu có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng DeNOx ở nhiệt độ khá thấp (220°C) với độ chuyển hóa khá cao (82,4%).

IV - KẾT LUẬN

Đã chế tạo được hỗn hợp xúc tác A = La_{1-x}Sr_xCoO₃ + SrCoOx + Co₃O₄ + La₂O₃ + SrO và B = A + Ag bằng phương pháp Sol-Gel xitrat.

Đã khảo sát hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp khi không thêm Ag và khi có Ag. Kết quả cho thấy, khi thêm một lượng rất nhỏ Ag (cỡ 2%) vào hỗn hợp xúc tác, hoạt tính của hệ được cải thiện một cách đáng kể, đặc biệt là phản ứng chuyển hoá NOx (độ chuyển hóa NOx đạt 82,4% ở nhiệt độ 220°C so với 29,4% khi chưa có Ag).

Hỗn hợp xúc tác không quá đắt tiền mà có hoạt tính cao ở nhiệt độ khá thấp và bền trong môi trường có hơi nước nên hứa hẹn khả năng ứng dụng tốt cho công nghệ xử lý khí thải.

Công trình được hỗ trợ kinh phí từ chương trình nghiên cứu cơ bản và đề tài độc lập cấp nhà nước, lĩnh vực nghiên cứu cơ bản - định hướng ứng dụng, 2009 - 2011.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Công Tráng, Nguyễn Quang Huấn, Nguyễn Văn Quý, Trần Quế Chi, Nguyễn Doãn Thai, Đỗ Thế Chân, Nguyễn Quốc Trung, Lê Hải Đăng. Tạp chí Hóa học, T. 45(5) 553 - 558 (2007).
2. T. T. M. Nguyệt, N. Q. Huấn, L. V. Tiệp, N. V. Quý, N. C. Tráng, T. Q. Chi, N. D. Thai, Đ. T. Chân, N. Q. Trung, Mariadassou G. D. Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ Toàn quốc lần thứ IV, 1-3/8/2007, Tp. Hồ Chí Minh.
3. Tatsuo Miyadera. Appl. Cat. B Env., 2, 199 - 205 (1993).
4. Rui Lin, Wei-Ping Liu, Yi-Yun Zhong, Meng-Fei Luo. Appl. Cat. A general, 220, 165 - 171 (2001).
5. Meng-Fei Luo, Xian-xin Yuan, Xiao-ming Zheng. Appl. Cat. A general, 175, 121 - 129 (1998).
6. Gerald Djéga Mariadassou and Michel Boudart. J. Catal., 216, 89 - 97 (2003).
7. M. Albert Vannice, Arden B. Walters, and X. Zhang. J. Cat., 159, 119 - 126 (1996).
8. Tran Thi Minh Nguyet, Le Van Tiep, P. Beaunier, G. Djéga-Mariadassou, Nguyen Van Quy, Nguyen Xuan Phuc, Nguyen Quang Huan. Proc. APCTP-ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN2008) — Nha trang, Vietnam-September 15 - 21, 982 - 987 (2008).