



Hoạt tính xúc tác oxi hóa hoàn toàn isopropanol của α -MnO₂ và δ -MnO₂ tổng hợp từ KMnO₄ và ethanol

The catalytic performances of α -MnO₂ and δ -MnO₂ catalysts synthesized from KMnO₄ and ethanol for total oxidation of isopropanol

Nguyễn Đình Minh Tuấn^{*a}, Phan Thị Hằng Nga^b

^aĐại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng

^bKhoa Y Dược, Đại học Đà Nẵng, 41 Lê Duẩn, Thành phố Đà Nẵng

Email: ndmtuan@dut.udn.vn

ARTICLE INFO

Received: 02/2/2020

Accepted: 10/3/2020

Keywords:

Xúc tác, oxit mangan, α -MnO₂, cryptomelane, VOCs, isopropanol

ABSTRACT

In this study, the catalytic activities of total oxidation of isopropanol (IPA) over MnO₂-based catalysts (α -MnO₂ and δ -MnO₂) were studied and compared. These catalysts were synthesized by an oxidation/reduction route between ethanol and KMnO₄ by using dropwise method. Their morphological, structural properties, specific surface area, pore distribution and reducibility were characterized by SEM, XRD, FTIR, N₂ isothermal adsorption-desorption, and hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR). As a result, IPA was significantly oxidized to acetone at low temperature (<130 °C) and subsequently to CO₂ at higher temperature. α -MnO₂ was demonstrated as a better catalyst for total oxidation of IPA compared with δ -MnO₂. Over 205 °C, IPA was completely oxidized to CO₂. Additionally, the high reducibility of δ -MnO₂ was found to be correlated with higher activity of IPA toward acetone at low temperature.

Giới thiệu chung

Trong thập kỷ qua, việc phát thải các hợp chất hữu cơ bay hơi VOCs - (Volatile Organic Compounds) như trichloroethylene, dichloroethylene, chloroform, toluene, benzene, formaldehyde, các loại rượu, ketone trong công nghiệp cũng như trong dân dụng nhận được sự quan tâm lớn từ các chính phủ cũng như các nhà khoa học vì mối nguy hại của nó cho sức khỏe con người và môi trường [1,2]. Các VOCs phát thải từ công nghiệp kết hợp với NO_x, CO_x tạo ra ozone trong tầng đối lưu gây nguy hại trực tiếp đến con người. Đặc biệt, các VOCs dân dụng phát thải từ sơn, vecni, giấy dán

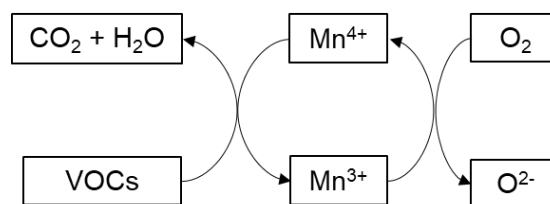
tường, các lớp phủ gây độc hại khi con người tiếp xúc lâu dài với chúng trong môi trường làm việc ở các tòa nhà cao tầng [3,4,5]. Vì thế, việc phát triển các phương pháp xử lý để loại bỏ các hợp chất này là rất cần thiết và nhận được sự quan tâm ngày càng lớn của giới khoa học.

Khi nồng độ các VOCs tương đối thấp khoảng vài chục đến vài trăm ppm (trong trường hợp phát thải dân dụng), phương pháp xử lý bằng cách oxi hóa hoàn toàn các hợp chất VOCs trên xúc tác dị thể được cho là có hiệu quả cao so với các phương pháp khác như hấp thụ, hấp phụ, hay oxi hóa truyền thống chỉ sử dụng nhiệt [6,7]. Khi không có xúc tác, việc loại bỏ

hoàn toàn hợp chất VOCs cần thực hiện ở nhiệt độ rất cao (lên đến 1000 °C). Ở nhiệt độ này, NO_x có thể sinh ra và được xem như là sản phẩm phụ không mong muốn [7].

Dioxit mangan loại alpha (α-MnO₂) và delta (δ-MnO₂) được nghiên cứu nhiều làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn VOCs trong pha khí vì mangan là nguyên tố phổ biến và có giá thành rẻ [8, 9, 10]. So với các xúc tác kim loại quý thường sử dụng trong công nghiệp như Pt/Al₂O₃, hoạt tính của α-MnO₂ và δ-MnO₂ đối với toluene là gần tương đương [11, 12]. Hiện nay, hiệu quả xúc tác của α-MnO₂ hay δ-MnO₂ đối với một loại VOCs cụ thể vẫn còn gây tranh cãi. Theo F. Shi và cộng sự, α-MnO₂ có hoạt tính tốt hơn các dạng thù hình khác như β, δ, ε-MnO₂ [13], nhưng theo nhóm của Y. Peng [14] thì δ-MnO₂ có hoạt tính tốt hơn. Tuy nhiên, các nhóm này chỉ nghiên cứu trên hợp chất mô hình là toluene. Đối với các hợp chất hữu cơ bay hơi khác như isopropanol, việc so sánh này gần như chưa được thực hiện.

α-MnO₂ còn gọi là cryptomelane và δ-MnO₂ gọi là birnessite. Chúng đều có công thức hóa học là K_xMnO₂. Trong đó, x có thể thay đổi từ 0 đến khoảng 0.5-0.75 tùy thuộc vào nguồn gốc hay phương pháp chế tạo ra loại vật liệu này [15,16]. Cấu trúc của α-MnO₂ có ô mạng cơ sở là các khối cặp bát diện MnO₆ nối với nhau qua cạnh. Các cặp MnO₆ nối với nhau qua góc tạo thành cấu trúc hầm 2x2. Nguyên tố kali (K) nằm ở vị trí tâm của hầm 2x2 và đóng vai trò làm ổn định cấu trúc của cryptomelane [17,18]. Trong khi đó, cấu trúc δ-MnO₂ cũng được cấu thành từ đơn vị cơ sở MnO₆ nối với nhau qua góc và cạnh [19, 9] và tạo thành các lớp bát diện MnO₆. Nguyên tố K lại nằm giữa các lớp. Khi lượng của K thay đổi sẽ dẫn đến cryptomelane và birnessite có các tính chất lý hóa cũng như hoạt tính khác nhau [9,20,21], đặc biệt là tính chất oxi hóa khử của xúc tác hay cặp oxi hóa khử Mn³⁺/Mn⁴⁺. Đây chính là tính ưu việt của α và δ-MnO₂. Thực vậy, theo cơ chế Mars-Van Krevelen, một xúc tác oxi hóa hiệu quả khi có cặp Mn³⁺/Mn⁴⁺ và lượng oxi thích hợp [8, 11]. Khi đó, VOCs sẽ bị oxi hóa bởi các nguyên tử oxi trên bề mặt của xúc tác để tạo ra CO₂ và nước. Phản ứng này làm cho Mn⁴⁺ bị khử về Mn³⁺ đồng thời để lại lỗ trống oxi trên bề mặt. Điều này gây ra sự khuếch tán của các nguyên tử oxi trong cấu trúc đến bề mặt để điền vào các chỗ trống nói trên. Các nguyên tử oxi trong không khí cũng điền vào các chỗ trống tạo ra trên bề mặt hoặc trong cấu trúc để thực hiện oxi hóa Mn³⁺ thành Mn⁴⁺. Việc oxi hóa khử này tạo ra một chu trình như hình 1.



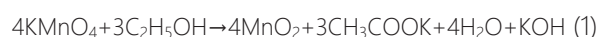
Hình 1: Cơ chế Mars Van Krevelen của phản ứng oxi hóa hoàn toàn VOCs thành CO₂ và H₂O

Chính vì các yếu tố như trên, trong nghiên cứu này chúng tôi so sánh hoạt tính của 2 loại xúc tác α-MnO₂ và δ-MnO₂ cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn isopropanol (IPA). IPA là một hợp chất mô hình của VOCs chứa oxi và là một chất độc, gây nguy hiểm cho con người [22].

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp

Oxit mangan (δ-MnO₂) được tổng hợp bằng phương pháp nhỏ giọt sử dụng phản ứng oxi hoá khử giữa ethanol (EtOH) và KMnO₄ (Merck) như phương trình (1). 230 mL dung dịch KMnO₄ 0.05M được nhỏ giọt từ từ vào cốc chứa 25 mL ethanol. Kết tủa thu được đem đi lọc chân không, rồi rửa bằng 1 lít nước cất. Các mẫu xúc tác thu được sau khi đã được sấy khô ở 110 °C trong 24 giờ để thu được δ-MnO₂. Một nửa lượng này được nung trong không khí ở 400 °C trong vòng 4 giờ để tạo ra α-MnO₂.



Các phương pháp phân tích đặc trưng hoá lý

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của mẫu trước (δ-MnO₂) và sau nung (α-MnO₂) được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị SmartLab X-ray Diffractometer (Rigaku - Nhật Bản) với bức xạ CuKα tại 40kV và 30 mA, góc quét 2θ = 5° ÷ 60° và bước quét 0.2°/phút. Phổ hồng ngoại FTIR được xác định trên máy Nicolet IS10 (Thermo) với độ phân giải 4 cm⁻¹. Hình thái của hai mẫu này được đo bằng kính hiển vi điện tử quét SEM JSM-6010 Plus/LV (Jeol – Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) và sự phân bố lỗ xốp Barrett-Joyner-Halenda (BJH) của các mẫu được đo trên thiết bị ASAP 2020 (Micromeritics – Mỹ) theo phương pháp hấp thụ đẳng nhiệt N₂ ở 77K. Trước khi tiến hành phép đo, các mẫu được đuổi khí trong chân không ở 110 °C trong 2h. Tính khử của xúc tác được đánh giá thông qua phương pháp khử bằng hydro theo chương trình nhiệt

độ. 50 mg xúc tác α và δ - MnO_2 được xử lý ở 150 °C trong không khí trong 1 giờ rồi làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó, một dòng khí 10 % H_2/Ar với lưu lượng 30 mL/h được cho qua xúc tác được gia nhiệt từ 30°C đến 800°C. Lượng hydro tiêu thụ được xác định thông qua đầu dò dẫn nhiệt TCD và đường chuẩn sử dụng các mẫu chuẩn CuO. Thành phần của kali và mangan trong mẫu được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X trên hệ thống Lab Center XRF-1800.

Đánh giá hoạt tính xúc tác

Phản ứng oxi hóa isopropanol (IPA) bằng hai xúc tác α - MnO_2 và δ - MnO_2 được thực hiện ở nhiệt độ từ 30 °C đến 300 °C trên thiết bị phản ứng liên tục (BTRS-jr Parker, Mỹ) dạng ống (đường kính trong 8mm) với tầng xúc tác cố định. 100 miligam chất xúc tác được nạp vào thiết bị phản ứng và được cố định bằng lớp bông thủy tinh đặt dưới lớp xúc tác. Dòng nguyên liệu đi vào hệ thống xúc tác có lưu lượng 100 mL/phút (gồm có Heli 6.4 mL/phút, Oxi 26.4 mL/phút, Nito 45.7mL/phút và 1000 ppm IPA) được thiết lập bằng hệ thiết bị điều khiển lưu lượng. Vận tốc không gian của quá trình là 20000 h⁻¹. Sản phẩm đi ra từ thiết bị phản ứng được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí Agilent 7890 B có trang bị đầu dò TCD và FID.

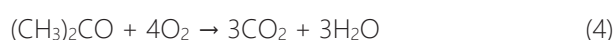
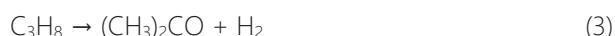
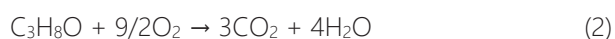
Độ chuyển hóa isopropanol được tính theo công thức (CT1) và hiệu suất thu sản phẩm của CO_2 (Y_{CO_2}) và acetone (Y_{acetone}) được tính theo công thức (CT2) và (CT3):

$$= \frac{[\text{IPA}]_{\text{in}} - [\text{IPA}]_{\text{out}}}{[\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{CT1})$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{3 \times [\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{CT2})$$

$$Y_{\text{Acetone}} = \frac{[\text{Acetone}]}{[\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{CT3})$$

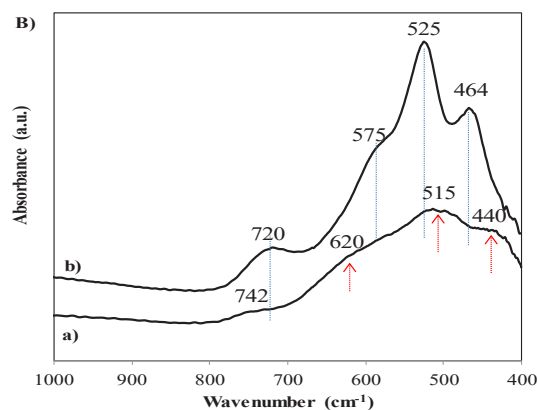
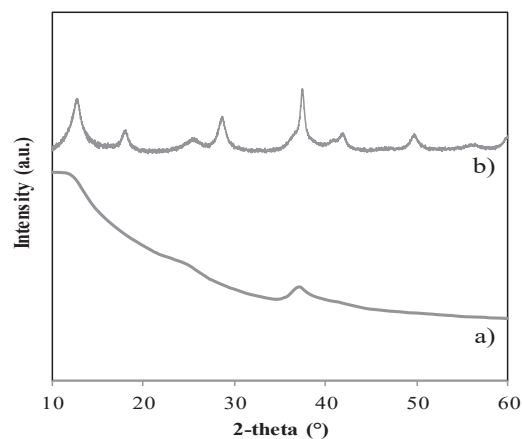
Trong đó, (%) là độ chuyển hóa IPA; $[\text{IPA}]_{\text{in}}$, $[\text{IPA}]_{\text{out}}$ là nồng độ isopropanol đầu vào và đầu ra; Y_{CO_2} (%) và Y_{Acetone} (%) là hiệu suất thu CO_2 và acetone; $[\text{CO}_2]$ và $[\text{Acetone}]$ là nồng độ khí CO_2 và acetone tạo thành tại nhiệt độ khảo sát. Các phản ứng có thể xảy ra như sau:



Kết quả và thảo luận

Thành phần pha và cấu trúc

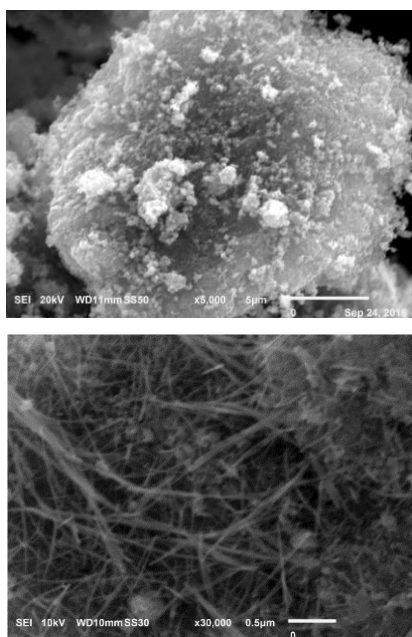
Thành phần pha và cấu trúc của hai loại xúc tác sau khi tổng hợp được xác định theo phương pháp XRD và FTIR như hình 2A. Trong đó, đường a và b lần lượt là kết quả của mẫu trước và sau khi nung. Từ giản đồ XRD, chúng ta xác định được thành phần pha của mẫu dựa vào cơ sở dữ liệu PDF-2-ICDD2015. Pha trước khi nung là birnessite (δ - MnO_2) với công thức hóa học là K_xMnO_2 và cấu trúc có dạng lớp chứa các bát diện MnO_6 nối nhau qua cạnh với các nguyên tố K và các phân tử nước nằm giữa các lớp. Khoảng cách giữa các lớp khoảng 6.9 Å. Sau khi nung, các lớp δ - MnO_2 mất nước và cuộn lại thành dạng hầm với kích thước ~ 4.7 Å $\times 4.7$ Å của pha α - MnO_2 (jcpds: 44-0141) hay còn gọi là cryptomelane với cấu trúc tinh thể đơn nghiêng. Mỗi cạnh của hầm gồm các cặp bát diện MnO_6 nối với nhau qua cạnh, và các cặp này nối với các cặp khác qua góc. Các ion kali nằm ở vị trí giữa hầm [23,24,25]. Tỷ lệ mol K/Mn trong mẫu α - MnO_2 được xác định bằng XRF là 0.25. Như vậy, việc nguyên tố K có mặt trong mẫu là kết quả của sự kéo theo các ion K^+ trong quá trình keo tụ các mầm kết tủa MnO_2 hình thành theo phản ứng (1). Trong điều kiện pH của phản ứng tổng hợp, bề mặt của oxit mangan tích điện âm do điểm đẳng điện của vật liệu này khoảng 1-2 [26].



Hình 2: A) Phổ nhiễu xạ tia X, B) Phổ hồng ngoại của các mẫu (a) trước nung và (b) sau nung

Hình 2B biểu diễn phổ hồng ngoại FT-IR của 2 mẫu trước và sau nung trong khoảng từ 400-1000 cm^{-1} . Đây là vùng vân tay cho phép định tính các liên kết hóa học và đặc trưng cho các dao động của các liên kết Mn-O trong mạng lưới cấu trúc của MnO_2 . Đối với mẫu $\delta\text{-MnO}_2$ trước nung, các pic xuất hiện tại 440, 515, 620 và 742 cm^{-1} , nhưng với mẫu sau nung các pic này dịch chuyển về tại 464, 525, 575 và 720 cm^{-1} . Tất cả các pic trên đều đặc trưng cho các dao động của Mn-O trong các bát diện MnO_6 của $\delta\text{-MnO}_2$ và $\alpha\text{-MnO}_2$ [27]. Cả hai đều cấu tạo từ các bát diện cơ sở MnO_6 nối với nhau qua các cạnh hoặc góc tùy vào từng cấu trúc. Khi đó, lực liên kết Mn-O cũng sẽ khác nhau. Đối với cryptomelane, khoảng cách giữa các bát diện trong hầm nằm gần nhau hơn (~ 4.7 Å) so với trong cấu trúc của birnessite (~ 7.0 Å), dẫn đến tương tác giữa các bát diện MnO_6 là lớn hơn. Hơn nữa, các ion kali nằm giữa các hầm cũng gây tương tác đáng kể đến cường độ của các dao động. Kết quả là khi birnessite dạng lớp bị chuyển về cryptomelane dạng hầm, các liên kết Mn-O hướng vào trong hầm sẽ mạnh hơn dẫn đến các pic bị dịch chuyển về phía số sóng cao (hình 2B). Trong khi đó, các pic tại 720-742 cm^{-1} , và 575-620 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết Mn-O hướng ra bên ngoài hầm sẽ dịch chuyển theo hướng ngược lại [28].

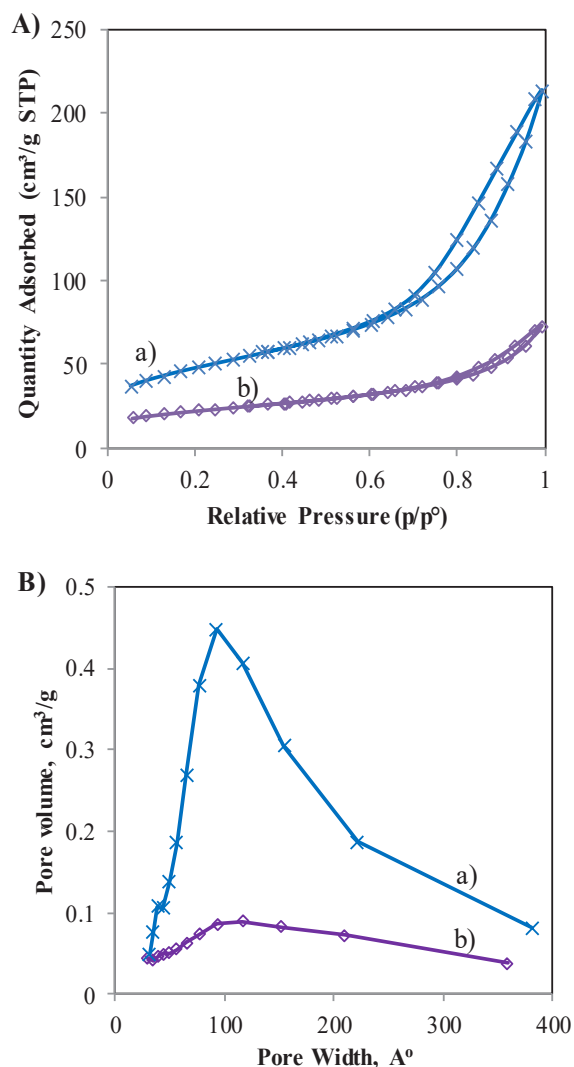
Hình thái bề mặt, diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp của xúc tác



Hình 3: Ảnh SEM các mẫu trước (trên) và sau nung (dưới)

Hình thái đặc trưng của mẫu cũng được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM như hình 3. Ảnh với độ phóng đại 5000 lần cho thấy rằng các mẫu $\delta\text{-MnO}_2$ có dạng hạt và kết khối lại với nhau. Chúng chuyển thành hình thái đặc trưng của cryptomelane có dạng sợi sau khi nung ở 400 $^{\circ}\text{C}$ [20, 28].

Hình 4A biểu diễn đường hấp phụ-giải hấp của các mẫu trước và sau nung. Vòng trễ xuất hiện trong khoảng P/P_0 từ 0.6-1.0 chứng tỏ đây là vật liệu mao quản trung bình [29]. Đường kính mao quản phân bố từ 3 đến 360 Å (hình 4B). Lượng hấp phụ cực đại trên mẫu $\delta\text{-MnO}_2$ gấp 3 lần so với $\alpha\text{-MnO}_2$. Thể tích xốp cũng gấp 3 lần (0.3 cm^3/g so với 0.1 cm^3/g) và bề mặt riêng mẫu $\delta\text{-MnO}_2$ (170 m^2/g) cũng lớn hơn nhiều so với mẫu $\alpha\text{-MnO}_2$ (75 m^2/g). Như vậy, bề mặt riêng và thể tích xốp đều giảm sau khi nung mẫu ở 400 $^{\circ}\text{C}$.



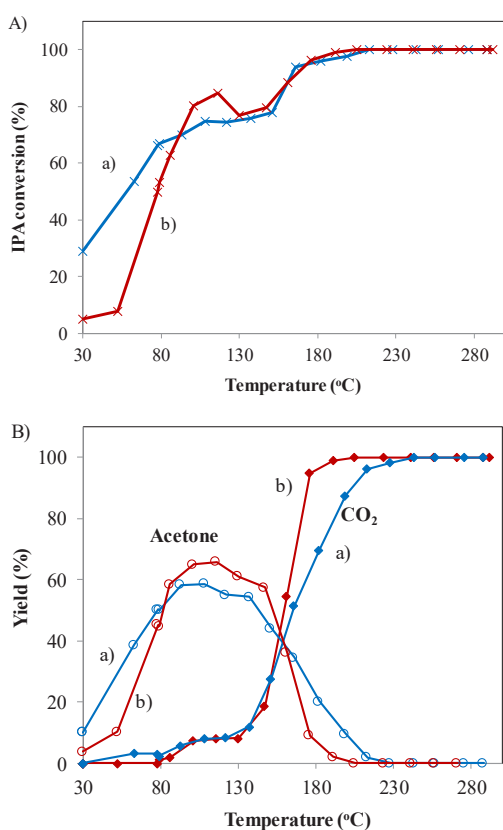
Hình 4: A) Đường hấp phụ-giải hấp, B) Phân bố mao quản của các mẫu (a) trước nung $\delta\text{-MnO}_2$ và (b) sau nung $\alpha\text{-MnO}_2$

Bảng 1: Tính chất lý hóa của hai mẫu trước và sau khi nung

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Lượng H_2 tiêu thụ (mmol/g)			
			P_1+P_2	P_3	P_4	Tổng
Trước nung (δ - MnO_2)	170	0.3	1.2	1.3	2.6	5.1
Sau nung (α - MnO_2)	75	0.1	0.5	0.9	3.2	4.6

S_{BET} : bề mặt riêng BET, V_p : thể tích xốp, P_1, P_2, P_3, P_4 : Lượng H_2 tiêu thụ tương ứng với các pic khử lần lượt tại 158-166°C, 184-191°C, 221-225°C và 242-250°C

Hoạt tính xúc tác



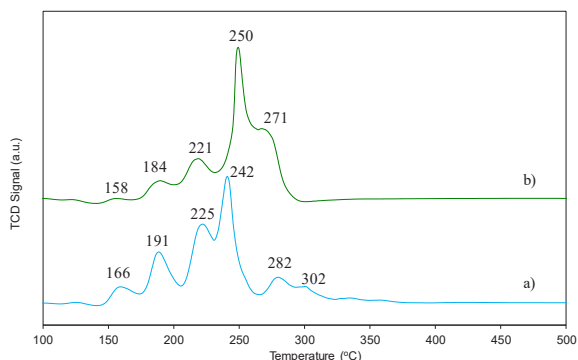
Hình 5: A) Độ chuyển hóa IPA, B) sản lượng acetone và CO_2 sinh ra trên các xúc tác a) trước nung δ - MnO_2 và b) sau nung α - MnO_2

Hoạt tính oxi hóa isopropanol trên các xúc tác δ - MnO_2 và α - MnO_2 được đánh giá thông qua độ chuyển hóa IPA theo nhiệt độ (Hình 5A). Sản lượng acetone và CO_2 sinh ra theo nhiệt độ như biểu diễn trên hình 5B. Nhìn chung, độ chuyển hóa IPA tăng theo nhiệt độ và có thể chia thành 2 giai đoạn. IPA chuyển hóa thành acetone ở nhiệt độ thấp và thành CO_2 ở nhiệt độ cao hơn. Từ nhiệt độ 30 đến 80 °C, IPA chủ yếu chuyển hóa thành acetone. Lượng acetone đạt cực đại ở khoảng 100-110 °C sau đó giảm dần do acetone bị tiếp

tục oxi hóa bởi xúc tác thành CO_2 . Đối với xúc tác α - MnO_2 , độ chuyển hóa tăng lên đến khoảng 84% ở 116 °C sau đó giảm xuống khoảng 77% ở 130 °C. Điều này có thể do hiện tượng giải hấp phụ khi nhiệt độ tăng trong khoảng này làm tăng nồng độ IPA ở đầu ra của thiết bị phản ứng. Ở nhiệt độ thấp hơn 100 °C, xúc tác δ - MnO_2 có hoạt tính mạnh hơn α - MnO_2 trong phản ứng chuyển IPA thành acetone theo phương trình phản ứng (3). Tuy nhiên, đây là sản phẩm phụ không mong muốn. Mặt khác, ở nhiệt độ cao ($T > 160$ °C), xúc tác α - MnO_2 hiệu quả hơn trong việc xử lý IPA thành CO_2 . Tại 205 °C đối với α - MnO_2 và 240 °C đối với δ - MnO_2 , toàn bộ IPA và acetone sinh ra đã bị oxi hóa hoàn toàn thành CO_2 .

Như vậy, với sự có mặt của xúc tác MnO_2 ở 2 dạng alpha và delta, IPA đã phản ứng với các nguyên tử oxi trên bề mặt của các xúc tác và chuyển hóa thành acetone ở nhiệt độ thấp và thành CO_2 ở nhiệt độ cao. Để giải thích cho hoạt tính cao hơn của δ - MnO_2 ở nhiệt độ thấp khi chuyển hóa IPA thành acetone, cả hai xúc tác được khử theo chương trình nhiệt độ từ 100-900 °C trong dòng khí 10% H_2 trong Argon. Phương pháp này có thể đánh giá sơ bộ tính khử của xúc tác ở nhiệt độ thấp. Giảm độ khử của hai mẫu được trình bày trong hình 6. Khi tăng nhiệt độ, MnO_2 sẽ lần lượt bị khử bởi hydro qua các giai đoạn MnO_2 thành Mn_2O_3 từ khoảng 145-210°C, Mn_2O_3 thành Mn_3O_4 khi nhiệt độ lên đến khoảng 260°C và Mn_3O_4 thành MnO ở nhiệt độ cao hơn. Đối với 2 xúc tác trên, nhiệt độ khử khác nhau và các giai đoạn khử xảy ra tương đối phức tạp. Ba pic khử đầu tiên xảy ra ở nhiệt độ gần như nhau lần lượt tại 158-166 °C, 184-191 °C và 221-225 °C. Pic thứ 4 xảy ra trên δ - MnO_2 ở 242 °C, sớm hơn so với 250 °C đối với α - MnO_2 nhưng giai đoạn khử cuối cùng trên δ - MnO_2 lại xảy ra ở nhiệt độ cao hơn. Bên cạnh đó, lượng hydro khử ứng với tổng 3 pic đầu tiên trên δ - MnO_2 là 2.5 mmol H_2 /gram, cao hơn so với trên α - MnO_2 là 1.4 mmol H_2 /gram. Điều này chứng tỏ rằng số các phần tử Mn bị khử ở nhiệt độ thấp trên δ - MnO_2 nhiều hơn so với trên α - MnO_2 . Kết quả này tương hợp với độ chuyển hóa cao hơn của δ - MnO_2 ở nhiệt độ thấp. Thực vậy, theo cơ chế Mars-van Krevelen như đã đề cập trong phần trước (Hình 1), nhiều phân tử Mn^{4+} bị khử thành Mn^{3+} trên δ - MnO_2 có nghĩa là số tâm oxi sẽ lớn hơn. Điều này cho phép nhiều phân tử IPA phản ứng để tạo thành acetone. Ở nhiệt độ cao, tỉ lệ giữa Mn^{3+}/Mn^{4+} và số tâm khuyết oxi được chứng minh có mối liên quan đến hiệu quả trong việc oxi hóa hợp chất VOCs thành CO_2 [30]. Trong các nghiên cứu tiếp theo của nhóm, phổ huỳnh quang tia X (XPS) sẽ được áp dụng để xác định tỉ lệ Mn^{3+}/Mn^{4+} và số tâm khuyết

oxi nhằm tìm ra mối liên hệ giữa chúng và hoạt tính oxi hóa hoàn toàn IPA thành CO₂ ở nhiệt độ cao.



Hình 6: Giảm đồ khử 2 xúc tác a) δ -MnO₂ và b) α -MnO₂ bằng hydro theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR)

Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác dioxit mangan với cấu trúc cryptomelane (α -MnO₂) và birnessite (δ -MnO₂) bằng phương pháp oxi hóa khử và đã so sánh được hoạt tính của hai loại xúc tác này đối với phản ứng oxi hóa hoàn toàn isopropanol (IPA). Cấu trúc của α -MnO₂ và δ -MnO₂ đã được xác định bằng phương pháp XRD và IR. Bề mặt riêng, phân bố lỗ xốp và tính chất khử của xúc tác cũng đã được xác định. Ở nhiệt độ thấp, xúc tác δ -MnO₂ thu được cho hoạt tính cao hơn α -MnO₂ nhưng cho sản phẩm không mong muốn là acetone. Ở nhiệt độ từ 205 °C, xúc tác α -MnO₂ có hiệu quả hơn và toàn bộ IPA đã chuyển hóa hoàn toàn thành CO₂. Đây là nhiệt độ thấp hơn nhiều so với phương pháp oxi hóa truyền thống. Như vậy, xúc tác α -MnO₂ có khả năng áp dụng vào thực tế để loại bỏ phát thải VOCs trong dân dụng.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài Nafosted với MS 104.05-2016.34 (28/2017/104/HĐTN) để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- Cetin, E., Odabasi, M., & Seyfioglu, R. (2003). Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Science of the Total Environment*, 312(1), 103-112.
- Tzortzatou, K., & Grigoropoulou, E. (2010). Catalytic oxidation of industrial organic solvent vapors. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(5), 534-541.
- <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>
- Spengler, J. D., Samet, J. M., & McCarthy, J. F. (2001). *Indoor air quality handbook* (pp. 9-1). New York: McGraw-Hill.
- Wallace, L. A. (2001). Assessing human exposure to volatile organic compounds. *Indoor Air Quality Handbook*. McGraw-Hill.
- He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S., & Hao, Z. (2019). Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. *Chemical reviews*, 119(7), 4471-4568.
- Krishnamurthy, A., Adebayo, B., Gelles, T., Rownaghi, A., & Rezaei, F. (2019). Abatement of gaseous volatile organic compounds: A process perspective. *Catalysis Today*.
- Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2010). The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 353-363.
- Wang, J., Li, J., Zhang, P., & Zhang, G. (2018). Understanding the "seesaw effect" of interlayered K⁺ with different structure in manganese oxides for the enhanced formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 863-870.
- Chen, X., Shen, Y. F., Suib, S. L., & O'Young, C. L. (2001). Catalytic decomposition of 2-propanol over different metal-cation-doped OMS-2 materials. *Journal of Catalysis*, 197(2), 292-302.
- Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., & Leung, D. Y. (2015). Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 2649-2669.
- He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S., & Hao, Z. (2019). Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical reviews*, 119(7), 4471-4568.
- Shi, F., Wang, F., Dai, H., Dai, J., Deng, J., Liu, Y., ... & Au, C. T. (2012). Rod-, flower-, and dumbbell-like

- MnO₂: Highly active catalysts for the combustion of toluene. *Applied Catalysis A: General*, 433, 206-213.
14. Yang, W., Su, Z. A., Xu, Z., Yang, W., Peng, Y., & Li, J. (2020). Comparative study of α -, β -, γ - and δ -MnO₂ on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260, 118150.
 15. Kitchaev, D. A., Dacek, S. T., Sun, W., & Ceder, G. (2017). Thermodynamics of phase selection in MnO₂ framework structures through alkali intercalation and hydration. *Journal of the American Chemical Society*, 139(7), 2672-2681.
 16. Chen, B. R., Sun, W., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Thampy, V., Garten, L. M., Ginley D. S, Gorman, B. P, Stone, K.H, Ceder, G & Toney, M. F. (2018). Understanding crystallization pathways leading to manganese oxide polymorph formation. *Nature communications*, 9 (1), 1-9.
 17. Luo, J., Zhang, Q., Garcia-Martinez, J., & Suib, S. L. (2008). Adsorptive and acidic properties, reversible lattice oxygen evolution, and catalytic mechanism of cryptomelane-type manganese oxides as oxidation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 3198-3207.
 18. Suib, S. L. (2008). Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials. *Accounts of Chemical Research*, 41(4), 479-487.
 19. Li, Y. F., Zhu, S. C., & Liu, Z. P. (2016). Reaction network of layer-to-tunnel transition of MnO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 138(16), 5371-5379.
 20. M. T. Nguyen Dinh, Giraudon, J. M., Vandembroucke, A. M., Morent, R., De Geyter, N., & Lamonier, J. F. (2016). Manganese oxide octahedral molecular sieve K-OMS-2 as catalyst in post plasma-catalysis for trichloroethylene degradation in humid air. *Journal of hazardous materials*, 314, 88-94.
 21. Fang, R., Feng, Q., Huang, H., Ji, J., He, M., Zhan, Y., ... & Leung, D. Y. (2019). Effect of K⁺ ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 327, 154-160.
 22. Mellouki, A., Wallington, T. J., & Chen, J. (2015). Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate. *Chemical reviews*, 115(10), 3984-4014.
 23. Post, J. E., Von Dreele, R. B., & Buseck, P. R. (1982). Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(4), 1056-1065.
 24. Luo, J., Zhang, Q., Garcia-Martinez, J., & Suib, S. L. (2008). Adsorptive and acidic properties, reversible lattice oxygen evolution, and catalytic mechanism of cryptomelane-type manganese oxides as oxidation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 3198-3207.
 25. Suib, S. L. (2008). Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials. *Accounts of Chemical Research*, 41(4), 479-487.
 26. Portehault, D., Caignon, S., Baudrin, E., & Jolivet, J. P. (2007). Morphology control of cryptomelane type MnO₂ nanowires by soft chemistry. Growth mechanisms in aqueous medium. *Chemistry of Materials*, 19(22), 5410-5417.
 27. Ghaly, M., El-Dars, F. M., Hegazy, M. M., & Rahman, R. A. (2016). Evaluation of synthetic Birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1373-1385.
 28. Hou, J., Liu, L., Li, Y., Mao, M., Lv, H., & Zhao, X. (2013). Tuning the K⁺ concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation. *Environmental science & technology*, 47(23), 13730-13736.
 29. Sihaib, Z., Puleo, F., Garcia-Vargas, J. M., Retailleau, L., Descorme, C., Liotta, L. F., J.L. Valverde & Giroir-Fendler, A. (2017). Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 689-700.
 30. Rong, S., Li, K., Zhang, P., Liu, F., & Zhang, J. (2018). Potassium associated manganese vacancy in birnessite-type manganese dioxide for airborne formaldehyde oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 8(7), 1799-1812.