Tổng hợp hệ xúc tác kết hợp CeO₂-Ag để xử lý bồ hóng trong khí thải động cơ ô tô

Bồ hóng (sinh ra từ phản ứng đốt cháy nhiên liệu không hoàn toàn trong động cơ) đang dần trở thành một trong những nguồn ô nhiễm lớn ở đô thị khi mật độ ô tô ngày càng gia tăng. Nhiều công trình đã được triển khai nhằm oxy hóa hoàn toàn bồ hóng, trong đó có các nghiên cứu thực hiện trên xúc tác CeO_2 . Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của vật liệu này vẫn còn nhiều hạn chế, đặc biệt là nhiệt độ oxy hóa bồ hóng vẫn còn cao, chưa thể ứng dụng vào thực tế. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Kwan-Young Lee (Khoa Công nghệ Hóa học và Sinh học, Đại học Hàn Quốc) đã đề nghị tổng hợp hệ xúc tác kết hợp CeO_2 -Ag với lỗ xốp macro nhằm ứng dụng vào phản ứng oxy hóa bồ hóng ở nhiệt độ đốt cháy bồ hóng mà còn tìm ra hàm lượng Ag tối ưu cho việc nâng cao hoạt tính xúc tác CeO₂.

Ô nhiễm bồ hóng và tác hại

Trong suốt một thời gian dài, các quy đinh về khí thải ô tô trên thế giới liên tục được điều chỉnh theo hướng trở nên nghiêm ngặt hơn nhằm giảm thiểu các tác hại xấu đến môi trường. Theo các nhà khoa hoc, những loại phương tiện giao thông chạy bằng đông cơ diesel luôn cần được kiểm soát chặt chẽ để có thể khống chế các chất ô nhiễm như NO,, CO và muội than trong khí thải [1, 2]. Trong số các chất thải này, bồ hóng (các hạt cacbon với kích thước nhỏ), từ lâu đã được các nhà khoa học nhân đinh là nguồn ô nhiễm độc hại khó xử lý (hình 1). Loại vật chất này chủ yếu được tao ra bởi quá trình đốt cháy nhiên liệu không hoàn toàn và cùng với các loại sản phẩm khí đốt khác được thổi đến bô loc hat đông cơ diesel (DPF) trong hệ thống thanh lọc. Vì bồ hóng có thể bị xếp chồng lên nhau trong DPF, nó có khả năng gây tắc bộ lọc, từ đó ngăn cản quá trình xử lý các khí độc khác trong hệ thống thanh lọc của động cơ [3].

Bên cạnh đó, khi thoát ra môi trường ngoài, bồ hóng có thể xâm nhập vào cơ thể con người qua đường hô hấp, đường uống hoặc qua



Hình 1. Bồ hóng, sản phẩm từ quá trình đốt cháy nhiên liệu không hoàn toàn.

da và mắt. Những hạt độc hại này có thể gây ra các vấn đề về hô hấp, bao gồm hen suyễn, viêm phế quản, bệnh tim mạch và thậm chí là ung thư. Trẻ sơ sinh, người già và những người có vấn đề về hô hấp là những đối tượng bị ảnh hưởng nhiều nhất. Thống kê cho thấy, hàng năm tại Hoa Kỳ có khoảng 20.000 ca tử vong do các bệnh hô hấp mà bồ hóng là thủ phạm của rất nhiều bệnh trong số đó. Hơn nữa, việc tiếp xúc với bồ hóng còn gây ra 300.000 cơn hen suyễn và hai triệu ngày công bị mất hàng năm do các vấn đề về hô hấp.

Xử lý bồ hóng bằng xúc tác CeO,

Để xử lý, bồ hóng cần được oxy hóa liên tục trong DPF nhằm đảm bảo quá trình xử lý khí thải trong động cơ trở nên an toàn và hiệu quả hơn. Một

phương pháp đơn giản để giải quyết vấn đề này là nâng nhiệt đô trong bô lọc DPF lên đến hơn 600°C, cho phép đốt cháy hoàn toàn bồ hóng. Tuy nhiên, giải pháp này dễ dẫn đến guá trình cháy không kiểm soát của bồ hóng, có thể gây thiệt hại cho lõi lọc DPF. Nhiều nghiên cứu đã được triển khai nhằm tìm ra các loại xúc tác có thể phủ lên bề mặt lõi lọc, giúp thúc đẩy quá trình oxy hóa ở nhiệt đô thấp hơn. Theo đó, các loại xúc tác dựa trên CeO₂ (hình 2) được nhận thấy có triển vọng lớn nhờ vào khả năng lưu trữ oxy cao thông qua quá trình chuyển đổi linh hoạt giữa các trạng thái Ce3+ và Ce4+ [4]. Cụ thể, trong quá trình oxy hóa bồ hóng với chất xúc tác CeO₂, nhờ sự tồn tại của các lỗ khuyết oxy trên bề mặt xúc tác, phân tử O₂ trong môi trường oxy hóa có thể đi vào trong cấu trúc CeO2, được hoạt hóa thành các tiểu phân oxy hóa hoạt tính cao như ion peroxide O- hoặc superoxide O₂⁻. Những tiểu phân này sẽ thoát ra khỏi CeO, để tương tác trực tiếp với bồ hóng, cho phép oxy hóa bồ hóng ở nhiệt độ thấp, đồng thời, để lại các lỗ khuyết oxy trên bề mặt xúc tác, vốn sẽ tiếp tục được lấp đầy bởi oxy từ khí quyến oxy hóa thông qua quá trình hấp phụ [5].



Hình 2. Bột xúc tác CeO₂.

Thông thường, để có thể nâng cao hoạt tính của một xúc tác dị thể, diện tích tiếp xúc giữa hạt CeO, và bồ hóng là một trong những yếu tố được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, theo một số nghiên cứu trước đây, khi CeO, được tổng hợp ở kích thước nano, dù đat diên tích bề măt riêng lớn, hoạt tính xúc tác của các mẫu này vẫn không được cải thiện. Điều này có thể được giải thích thông qua đường kính hạt bồ hóng, thường lớn hơn 10 nm, vốn không phù hợp với kích thước lỗ xốp micro trên bề mặt CeO₂ [6]. Chính vì vậy, thay vì tập trung tăng cường diện tích bề mặt xúc tác, các nghiên cứu cải thiên hoạt tính của CeO, gần đây hướng đến việc nâng cao khả năng chuyến đối O, hấp phụ thành O, hoặc O-. Với nhận định Ag có khả năng kích hoạt quá trình phân ly O2 ở thể khí và tăng cường sự tiếp nhận oxy vào trong khối xúc tác CeO₂, nhóm nghiên cứu của GS Kwan-Young Lee (Khoa Công nghệ Hóa học và Sinh học, Đại học Hàn Quốc) đã đề nghị tổng hợp hệ xúc tác kết hợp CeO₂-Ag với lỗ xốp macro nhằm ứng dụng vào phản ứng oxy hóa bồ hóng [7].

Tổng hợp xúc tác kết hợp CeO,-Ag

Quá trình tống hợp xúc tác CeO₂-Ag được Giáo sư Lee và cộng sự tiến hành thông qua phương pháp sol-gel đơn giản. Đầu tiên, 15 ml ethylene glycol và 10 ml methanol được trộn với 21,7 g tiền chất Ce(NO₃)₃.6H₂O rồi được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Tiếp theo, một lượng AgNO, được bố sung vào hỗn hợp với khối lương tính toán trước để có thể cố định 0, 2, 5, 10 và 20% khối lượng Ag lên trên CeO2. Sau đó, polymethyl methacrylate (PMMA) được rót vào dung dịch và được khuấy đều trong 4 giờ để thu được môt lớp gel nhầy. Cuối cùng, lớp gel này được sấy khô rồi nung ở 550°C trong không khí suốt 5 giờ để loại bỏ chất nền PMMA và thu được bột xúc tác kết hợp CeO₂-Ag với cấu trúc lỗ xốp macro. Các mẫu xúc tác này lần lươt được ký hiệu M-CeO_o, Ag(X) M-CeO₂, trong đó M đại diễn cho đặc tính lỗ xốp macro và X được dùng để chỉ hàm lương Ag được nạp vào xúc tác.

Đặc tính và hoạt tính xúc tác của CeO₂-Ag trong phản ứng oxy hóa bồ hóng

Hình 3 trình bày ảnh kính hiển vi điện tử của các mẫu xúc tác M-CeO₂ và Ag(5)_M-CeO₂. Có thể nhận thấy



Hình 3. (A) Ảnh kính hiển vi điện tử của mẫu M-CeO₂; **(B)** mẫu Ag(5)_M-CeO₂; **(C)** Ảnh tán sắc năng lượng tia X của mẫu Ag(5)_M-CeO₂.

mẫu M-CeO, sở hữu nhiều lỗ xốp với kích thước dao động trong khoảng 250-300 nm (hình 3A), phù hợp với đường kính của các hạt polymer PMMA (350-370 nm) khi bị co rút nhẹ. Những lỗ xốp này được cho là có kích thước macro, thích hợp để các hat bồ hóng có thể đi vào và nhờ vây, tương tác dễ dàng hơn với CeO₂. Khi được nạp Ag vào, hình thái và kích thước lỗ xốp đều không cho thấy có sự thay đổi (hình 3B). Sư hiên diên của Aq được chứng minh thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (hình 3C), thể hiện Ag được phân bố đều trên khắp bề mặt của CeO₂.

Hình 4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác. Đối với mẫu M-CeO₃, tất cả các mũi tín hiệu nhiễu xạ đều tương ứng với pha tinh thế fluorite, đặc trưng cho cấu trúc của CeO_a. Khi hàm lượng Ag nạp vào đủ lớn (từ 5% trở lên), bên cạnh tín hiệu của pha CeO₂, nhóm nghiên cứu còn quan sát thấy mũi nhiễu xạ đặc trưng của kim loại Ag, chứng tỏ các mẫu xúc tác kết hợp đều chứa đồng thời hai pha tinh thế, CeO, và kim loại Ag. Hơn nữa, cường độ của mũi tín hiệu này tăng rõ ràng khi đi từ mẫu Ag(5)_M-CeO, đến mẫu Ag(20)_M-CeO₃, cho thấy hàm lượng pha tinh thế của kim loại Ag tăng đồng biến với lượng Ag nạp vào mẫu xúc tác.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác M-CeO, và Ag(X)_M-CeO,.

Ở giai đoạn nghiên cứu tiếp theo, nhóm nghiên cứu của GS Lee thực hiên thí nghiêm đánh giá hoat tính xúc tác của các mẫu M-CeO, và Ag(X)_M-CeO, thông qua phản ứng oxy hóa bồ hóng trong thiết bị oxy hóa có kiểm soát nhiệt độ. Quá trình oxy hóa được thực hiện lần lượt trong 3 dòng khí quyến He với hàm lượng thể tích O₂ khác nhau (20%, 10% và 5%). Dòng khí này được truyền dẫn với tốc đô 100 ml/phút vào hê phản ứng chứa hỗn hợp 2 mg bồ hóng trộn với 20 mg bột xúc tác. Nhiệt độ phản ứng, được kiếm soát thông qua cặp dò nhiệt đặt gần hỗn hợp bồ hóng và xúc tác, được nâng dần từ nhiệt đô phòng đến 800°C với tốc đô nâng nhiệt 5°C/phút. Hàm lượng CO₂ sinh ra trong quá trình phản ứng được đo băng phô kê hông ngoại Nicolet is50. Kết quả ở hình 5 cho thấy, khi sử dụng xúc tác M-CeO₂, để có thể đốt cháy hoàn toàn lượng bồ hóng, nhiệt độ lò phải đạt từ 568°C đến 605°C. Nhiệt độ này có khuynh hướng tăng khi lượng O₂ trong khí quyến giảm từ 20-5% thể tích. Ngược lại, tất cả các mẫu xúc tác Ag(X) M-CeO, đều cho thấy khả năng xử lý hoàn toẫn bồ hóng ở nhiệt độ nung thấp hơn đáng kế. Trong đó mẫu Ag(5)_M-CeO, thế hiên hoat tính cao nhất khi chỉ cần nhiệt đô khoảng 483-490°C đế có thế oxy hóa hoàn toàn bồ hóng trong cả 3 dòng khí quyến O₂-He.

Rõ ràng, sự hiện diện của Ag đã làm tăng hoạt tính xúc tác của CeO₃. Tuy nhiên, lương Ag càng nhiều không đồng nghĩa với hoạt tính xúc tác càng cao. Để tìm hiểu vấn đề này, GS Lee và các cộng sự đã tiến hành phân tích bề mặt của xúc tác thông qua phổ Raman (hình 6). Mẫu M-CeO₂ thế hiện nhiều vùng hấp thu, trong đó những vùng định vị ở 1500 cm-1 và 1135-1126 cm-1 được cho là thuộc về dao động của tiểu phân O,-, còn vùng hấp thu ở 964 cm⁻¹ và 883-825 cm⁻¹ thuộc về tiểu phân O⁻. Khi Ag hiên diên trong xúc tác, cường độ các vùng hấp thu này đều có sự tăng cường rõ rệt, chứng tỏ Ag trên bề mặt xúc tác đã thúc đẩy quá trình chuyển hóa O₂ hấp phụ thành các tiếu phân oxy hoạt hóa. Đặc biệt, mẫu Ag(5)_M-CeO, cho thấy những vùng hấp thu tương ứng với tiểu phân O, có cường độ lớn nhất trong khi đối với mẫu Ag(20)_M-CeO₂, những vùng hấp thu với cường độ lớn nhất thuộc về tiểu phân O⁻. Theo một số nghiên cứu trước đây, O₂- được báo cáo có khả năng oxy hóa bồ hóng tốt hơn O⁻ [8]. Điều này cho phép giải thích vì sao mẫu Ag(5)_M-CeO, cho hoat tính xúc tác cao nhất, đồng thời cho thấy hàm lượng Ag trong xúc tác có ảnh hưởng hai chiều đến hoat tính. Lượng Ag quá thấp hoặc quá cao đều không có lợi trong việc tăng cường khả năng oxy hóa bồ hóng của xúc tác CeO₂.



Hình 5. Nhiệt độ nung để oxy hóa hoàn toàn bồ hóng (T_m) trên các mẫu xúc tác khác nhau.



Hình 6. Phổ Raman của các mẫu xúc tác M-CeO, và Ag(X)_M-CeO,.

Như vậy, những kết quả nghiên cứu của GS Lee và cộng sự không chỉ ý nghĩa trong việc tìm ra giải pháp giúp oxy hóa bồ hóng hiệu quả ở nhiệt độ thấp mà còn góp phần làm sáng tỏ ảnh hưởng của hàm lượng Ag đến hoạt tính của xúc tác CeO,

Lê Tiến Khoa (tống hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Y.-K. Hong, D.-W. Lee, Y.-C. Ko, L. Yinghua, H.-S. Han, K.-Y. Lee (2010), "Passive NOx reduction with CO using Pd/TiO₂/Al₂O₃ + WGSR catalysts under simulated post-Euro IV diesel exhaust conditions", *Catal. Lett.*, **136**, pp.106-115.

[2] J.-H. Park, H. Noh, T.-S. Chang, C.-H. Shin (2018), "Low-temperature CO oxidation of $Pt/Al_{0.1}Ce_{0.9}O_x$ catalysts: effects of supports prepared with different precipitants", *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, pp. 645653.

[3] B.M.V. Twigg, P.R. Phillips (2009), "Cleaning the air we breathe - controlling diesel particulate emissions from passenger cars", *Platinum Metals Rev.*, **53**, pp.27-34.

[4] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue (2008), "On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation", *Chem. Mater.*, **20**, pp.4489-4494.

[5] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn (2005), "Active oxygen from CeO₂ and its role in catalyzed soot oxidation", *Catal. Lett.*, **99**, pp.203-205.

[6] S. Liu, X. Wu, D. Weng, M. Li, R. Ran (2015), "Roles of acid sites on Pt/H-ZSM5 catalyst in catalytic oxidation of diesel soot", *ACS Catal.*, **5**, pp.909-919.

[7] J.H. Lee, S.H. Lee, J.W. Choung, C.H. Kim, K.-Y. Lee (2019), "Ag-incorporated macroporous CeO_2 catalysts for soot oxidation: Effects of Ag amount on the generation of active oxygen species", *Appl. Catal. B.*, **246**, pp.356-366.

[8] H. Wang, S. Liu, Z. Zhao, X. Zou, M. Liu, W. Liu, X. Wu, D. Weng (2017), "Activation and deactivation of Ag/CeO₂ during soot oxidation: inflences of interfacial ceria reduction", *Catal. Sci. Technol.*, **7**, pp.2129-2139.