BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

LÊ HẢI ĐĂNG

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KIỂU PEROVSKIT KÍCH THƯỚC NANOMET VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC OXI HÓA CỦA CHÚNG

Chuyên ngành: Hóa học vô cơ
Mã số: 62. 44. 25. 01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1. GS. TS. Vũ Đăng Độ
2.TS. Trần Thị Minh Nguyệt

HÀ NỘI - 2011

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận án

LÊ HẢI ĐĂNG

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Vũ Đăng Độ và TS. Trần Thị Minh Nguyệt - những người thầy đã luôn tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Viện Khoa học Vật liệu và Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi nhất để tôi có thể hoàn thành luận án.

Nhân dịp này tôi xin được bày tỏ tình cảm của mình với tấm lòng biết ơn tới các Thầy Cô, các đồng nghiệp trong khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã động viên, giúp đỡ và tạo điều kiện cho tôi trong những năm qua.

Tôi cũng xin được cảm ơn các Thầy Cô giáo, các bạn đồng nghiệp trong bộ môn Hóa học Vô cơ đã giúp đỡ tôi trong quá trình hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin dành sự biết ơn của mình tới những người thân trong gia đình đã động viên, giúp đỡ tôi trong nhiều năm qua. Lời động viên, nỗi vất vả của người vợ và các con tôi là nguồn động viên vô giá đã, đang và sẽ luôn cùng tôi vượt qua những thử thách của cuộc sống.

Hà Nội, tháng 10 năm 2011

Tác giả

Lê Hải Đăng

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Tình trạng ô nhiễm môi trường ở cả ba dạng rắn, lỏng, khí ngày một gia tăng trên phạm vi toàn cầu. Ô nhiễm không khí chủ yếu do các hoạt động công nghiệp và giao thông vận tải.

Ở Việt Nam, một quốc gia đang phát triển, sự tiêu thụ nhiên liệu tăng cao dẫn đến nguồn khí thải gây ô nhiễm càng lớn, do đó vấn đề ô nhiễm không khí càng trở nên trầm trọng [5].

Để giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường khí, trên thế giới và ở Việt Nam, đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lí theo các phương pháp khác nhau. Một trong số những phương pháp đó là thực hiện phản ứng chuyển hóa các chất độc hại thành các chất không độc hại hoặc ít độc hại hơn. Nhằm tăng hiệu quả của các quá trình chuyển hóa, những chất xúc tác phù hợp đã được nghiên cứu và sử dụng.

Chất xúc tác thường được dùng trong những năm trước đây là các kim loại quí và hợp chất của chúng[61, 69]. Sử dụng loại xúc tác này rất có hiệu quả trong quá trình xử lí, tuy nhiên giá thành cao, không lợi về mặt kinh tế.

Công nghệ nano ra đời đã tạo nên một cuộc cách mạng mới trong khoa học cả về lí thuyết và ứng dụng. Nhiều vật liệu nano đã được nghiên cứu và thay thế dần cho các chất xúc tác truyền thống.

Về hoạt tính xúc tác, vật liệu perovskit ABO_3 đã và đang là tâm điểm của sự chú ý đối với nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới.

Trong thành phần perovskit ABO_3 (với A là các lantanit, B là kim loại chuyển tiếp), khi thay các nguyên tố A, B có bản chất khác nhau sẽ cho những vật liệu có tính chất xúc tác khác nhau. Người ta đã thay thế một phần các kim loại khác vào vị trí A, B tạo nên các họ perovskit dạng $A_{1-x}M_xB_{1-y}B^*_yO_3$ (M là các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, B* là kim loại chuyển tiếp). Những hệ được pha tạp này thể hiện nhiều tính chất xúc tác đặc thù.

Họ perovskit loại cobanit $LaCoO_3$ và manganit $LaMnO_3$ đã và đang được đặc biệt quan tâm vì chúng có hoạt tính xúc tác cao. Các hệ như $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$, $LaNi_{1-x}M_xO_{2,5+\delta}$ (M=Fe, Mn, Co), $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M=Fe, Co), $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$, … đã được các tác giả trong và ngoài nước tổng hợp, nghiên cứu khả năng xúc tác trong phản ứng xử lí khí thải CO, C_xH_y, VOC, …[1, 2, 9, 10, 11, 16, 34, 35, 108, 115,…].

Trong số các nguyên tố gần gũi với lantan thì xeri (Ce) có hàm lượng khá lớn trong quặng đất hiếm ở Việt Nam. Mặt khác, xeri là nguyên tố đất hiếm có tính chất khá đặc biệt, nó có thể tồn tại ở hai trạng thái số oxi hóa +3 và +4, chúng có thể chuyển hóa cho nhau một cách tương đối dễ dàng. Sự chuyển hóa này ảnh hưởng đến nồng độ của oxi trong vật liệu nên sẽ làm thay đổi hoạt tính xúc tác, đặc biệt là trong các phản ứng oxi hóa. Chẳng hạn khi nguyên tố xeri (Ce) được thay thế một phần vào vị trí của lantan trong hệ cobanit sẽ thu được $La_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3\pm\delta}$ có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa khí metan [70]. Dựa vào những phân tích trên đây, chúng tôi định hướng cho những nghiên cứu đầu tiên trong luận án là thiết lập qui trình chế tạo một số perovskit kích thước nanomet họ Cobanit và Manganit được biến tính bởi Ce, Fe, Sr, đồng thời nghiên cứu các đặc trưng hoá lý của chúng.

Việc chế tạo xúc tác cho phản ứng xử lí các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi VOCs (Volatile Organic Compounds) cũng là phần nghiên cứu quan trọng của ngành xúc tác. Những dung môi hữu cơ thải ra từ công nghiệp hóa chất như benzen, toluen, m-xylen, … đang ảnh hưởng không ít đến môi trường làm việc của con người. Vì vậy hướng thứ 2 của luận văn là nghiên cứu phản ứng xúc tác oxi hóa m-xylen như là đại diện cho chất hữu cơ VOC và phản ứng oxi hóa CO trên một số xúc tác chế tạo được.

Tóm lại, với mong muốn tìm vật liệu perovskit có hoạt tính xúc tác cao trong các phản ứng nhằm mục đích xử lí ô nhiễm môi trường khí, chúng tôi chọn đề tài nghiên cứu của luận án là:

“**Tổng hợp một số vật liệu kiểu perovskit kích thước nanomet và nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxi hóa của chúng”**.

2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Trên cơ sở khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp theo phương pháp sol-gel xitrat của vật liệu kiểu perovskit đơn pha thuộc các hệ $La_{1-x}Ce_xMnO_3$, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, $LaFe_{1-x}Mn_xO_3$, $LaFe_{1-x}Co_xO_3$, $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Mn_xO_3$ và $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Co_xO_3$. Từ đó tìm điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu mong muốn.

Xác định một số đặc trưng cấu trúc của vật liệu tổng hợp.

Chọn một số vật liệu tiêu biểu để nghiên cứu khả năng xúc tác trong phản ứng oxi hóa m-xylen hoặc khí CO.

3. Phương pháp nghiên cứu

Phần tổng hợp vật liệu được thực hiện theo phương pháp sol-gel xitrat. Để xác định đặc trưng cấu trúc của vật liệu sẽ sử dụng các phương pháp hóa lí và vật lí như: TG/DTA, XRD, EDX, SEM, TEM và BET. Phần nghiên cứu khả năng xúc tác được tiến hành trên hệ vi dòng kết nối với hệ sắc kí khí. Xác định hỗn hợp khí thoát ra sau phản ứng bằng hệ EFI ADS500 của hãng ARAB – Úc hoặc bằng máy Lancomd.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu

Đề tài nghiên cứu có ý nghĩa là xây dựng được qui trình tổng hợp một số hệ perovskit có hoạt tính xúc tác cao trong vấn đề xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường. Đồng thời đề tài cũng cho thấy phần nào mối quan hệ giữa cấu trúc của vật liệu perovskit và hoạt tính xúc tác của chúng trong phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ dễ bay hơi.

5. Bố cục của luận án

Gồm các phần: mở đầu, tổng quan, thực nghiệm, kết quả và thảo luận, kết luận và kiến nghị, tài liệu tham khảo.

Một số kết quả nghiên cứu của luận án đã được công bố trong 5 bài báo trên các tạp chí chuyên ngành và 2 đề tài cấp trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Chương 1. TỔNG QUAN

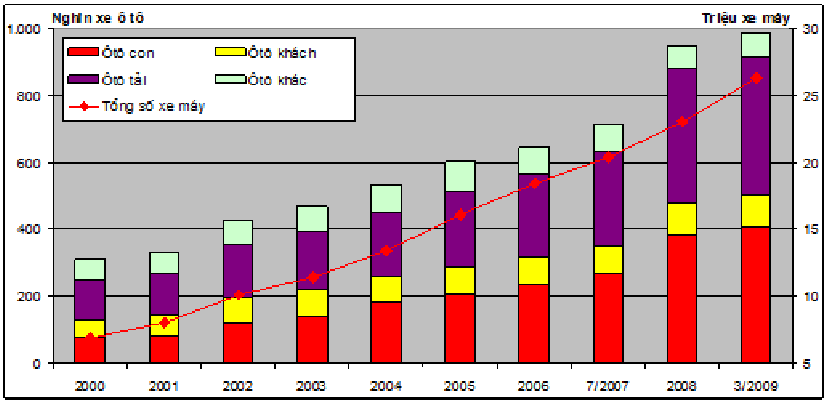
1.1. Tầm quan trọng của việc xử lí khí thải:

1.1.1. Sự phát sinh các khí thải độc hại:

Ô nhiễm môi trường, đặc biệt đối với môi trường khí, đang là vấn đề nổi cộm của nhiều quốc gia trên thế giới. Sự ô nhiễm môi trường khí ngày một gia tăng là do nhiều nguyên nhân khác nhau.

Có nhiều nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường khí, ởcác khu đô thị Việt Nam trong những năm gần đây thì nguyên nhân ô nhiễm chính là do các hoạt động giao thông vận tải. Sự tăng mạnh các phương tiện giao thông cơ giới, đặc biệt là lượng xe máy và xe ô tô, đã góp phần tăng đáng kể về nhu cầu tiêu thụ xăng dầu và vì vậy làm tình trạng ô nhiễm môi trường khí càng trở nên trầm trọng.

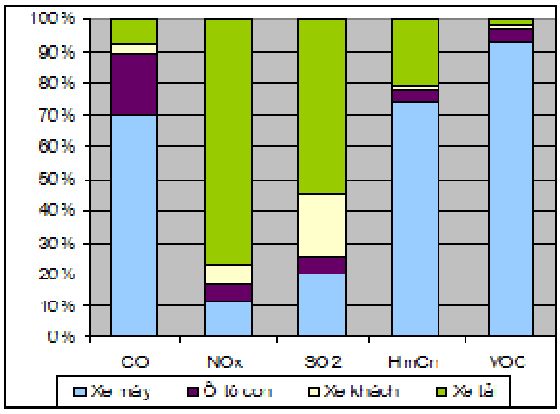
Theo thống kê năm 2009 của Cục Đăng kiểm Việt Nam và Vụ KHCN&MT, Bộ GTVT, số lượng phương tiện giao thông hàng năm tăng đáng kể(hình 1.1) [5].



Hình 1.1. Số lượng ô tô và xe máy hoạt động hàng năm của Việt Nam

Các phương tiện giao thông sử dụng động cơ đốt trong là một trong những nguồn phát thải các chất độc hại như CO, hơi xăng dầu (H_mC_n, VOC), SO_2, chì, BTX(benzen, toluen, xylen) ra môi trường.Hình 1.2 cho thấy tỷ lệ phát thải các khí ô nhiễm của các loại phương tiện khác nhau. Xe máy là nguồn đóng góp chính các khí như CO, H_mC_n và VOCs, trong khi đóxe tải lại thải ra nhiều SO_2 và NO_x.

Thực tế cuộc sống, nếu hàm lượng các chất độc hại từ khí thải của động cơ đốt trong bé, người sử dụng ít quan tâm tới sự nguy hiểm trước mắt do nó gây ra. Tuy nhiên sự phân tích các dữ liệu về sự thay đổi thành phần không khí trong năm gần đây đã cho thấy sự gia tăng rất đáng ngại của các chất ô nhiễm.



Hình 1.2. Tỷ lệ phát thải chất gây ô nhiễm do các phương tiện giao thông cơ giới đường bộ của Việt Nam

(Nguồn: Hội thảo Nhiên liệu và xe cơ giới sạch ở Việt Nam, Bộ GTVT và Chương trình môi trường Mỹ Á, 2004)

Xét các nguồn thải gây ra ô nhiễm không khí trên phạm vi toàn quốc (bao gồm cả khu vực đô thị và khu vực khác), ước tính cho thấy, hoạt động giao thông đóng góp tới gần 85% lượng khí CO, 95% lượng VOCs.

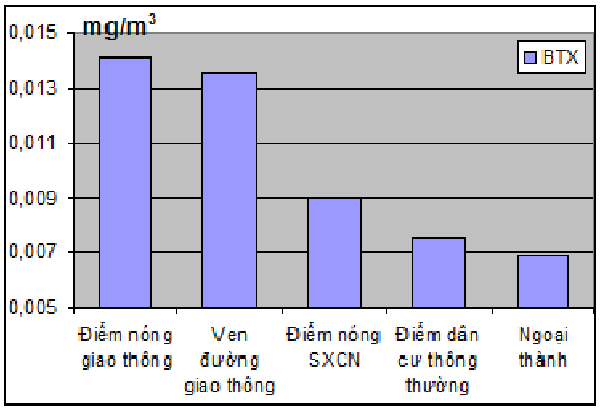
Các hoạt động công nghiệp là nguồn đóng góp khoảng 70% khí SO_2.Đối với NO_2, hoạt động giao thông vận tải đóng góp hơn 30% (Bảng 1.1).

Bảng 1.1. Ước tính lượng các chất gây ô nhiễm từ các nguồn thải chính của Việt Nam năm 2005 (Đơn vị: tấn/năm)

TT	Ngành sản xuất	CO	NO_2	SO_2	VOCs
1	Nhiệt điện	4.562	57.263	123.665	1.389
2	Sản xuất công nghiệp, dịch vụ, sinh hoạt	54,004	151,031	272,497	854
3	Giao thông vận tải	301.779	92.728	18.928	47.462
	Cộng	**360.345**	**301.022**	**415.090**	**49.705**

Nguồn: Cục BVMT, 2006

Benzen, toluen và xylen(BTX) có xu hướng tăng cao ở ven các trục giao thông đường phố.Tại Hà Nội, một số nghiên cứu cho thấy nồng độ BTX cao nhất ở dọc hai bên các tuyến đường giao thông và có giảm đi ở các khu dân cư nằm xa các trục đường lớn (hình 1.3).



Hình 1.3. Nồng độ BTX trung bình 1 giờ của các khu vực thuộc thành phố Hà Nội (quan trắc trong thời gian 12/1/2007-5/2/2007). Nguồn: Chương trình Không khí sạch Việt Nam - Thuỵ Sỹ, 2007

Ghi chú:

- Điểm nóng giao thông: trung bình của 6 điểm quan trắc

- Ven đường giao thông: trung bình của 36 điểm quan trắc

- Điểm nóng SXCN: trung bình của 6 điểm quan trắc

- Điểm dân cư thông thường: trung bình của 81 điểm quan trắc

- Ngoại thành: trung bình của 5 điểm quan trắc

Điều này chứng tỏ nguồn gốc của những khí này chủ yếu từ các phương tiện giao thông.

Mặt khác, chất ô nhiễm xylen còn có thể bị phát thải từ các nhà máy do nó được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất và pha chế sơn, tổng hợp nhựa PET (polyetylen terephtalat), sản xuất axit isophtalic, sản xuất mực in, keo dán, ...

Nếu không có những biện pháp hạn chế sự gia tăng này một cách kịp thời, những thế hệ tương lai sẽ phải đương đầu với một môi trường sống rất khắc nghiệt.

Bảo vệ môi trường không phải chỉ là yêu cầu của từng nước, từng khu vực mà nó có ý nghĩa trên phạm vi toàn cầu. Tùy theo điều kiện của mỗi quốc gia, luật lệ cũng như tiêu chuẩn về ô nhiễm môi trường được áp dụng ở những thời điểm và với mức độ khắt khe khác nhau.

Ô nhiễm môi trường do động cơ phát ra được các nhà khoa học quan tâm từ đầu thế kỉ 20 và nó bắt đầu thành luật ở một số nước vào những năm 50. Ở nước ta, luật bảo vệ môi trường có hiệu lực từ ngày 10-1-1994 và Chính phủ đã ban hành Nghị định số 175/CP ngày 18-10-1994 để hướng dẫn việc thi hành Luật bảo vệ môi trường.

1.1.2. Tác hại của các khí thải đối với sức khỏe con người:

- CO: Khi hít phải khí CO, khí CO sẽ lan tỏa nhanh chóng qua phế nang, mao mạch và nhau thai, 90% lượng CO hấp thụ sẽ kết hợp với hemoglobin tạo thành cacboxy-hemoglobin,làm ngăn cản khả năng hấp thụ oxi của hồng cầu trong máu và dẫn đến kết quả là các bộ phận của cơ thể bị thiếu oxi. Nạn nhân bị tử vong khi 70% số hồng cầu bị khống chế (khi nồng độ CO trong không khí lớn hơn 1000ppm). Ở nồng độ thấp hơn, CO cũng có thể gây nguy hiểm lâu dài đối với con người: khi 20% hồng cầu bị khống chế, nạn nhân bị nhức đầu, chóng mặt, buồn nôn và khi tỉ số này lên đến 50%, não bộ con người bắt đầu bị ảnh hưởng mạnh.

- NO_2: chất khí có mùi, khứu giác có thể phát hiện khi nồng độ của nó trong không khí đạt khoảng 0,12ppm. NO_2 là chất có thể theo đường hô hấp đi sâu vào phổi gây viêm và làm hủy hoại các tế bào của cơ quan hô hấp.

- SO_2: nó dễ bị hòa tan vào nước mũi, có thể bị oxi hóa thành H_2SO_4và theo đường hô hấp đi sâu vào trong phổi. SO_2 làm giảm khả năng đề kháng của cơ thể, làm rối loạn chuyển hóa protein và đường, ức chế enzym oxidaza, … và làm tăng cường tác hại của các chất ô nhiễm khác đối với con người.

- VOCs: Bao gồm các chất dễ bay hơi, lượng chủ yếu thải ra môi trường từ động cơ đốt trong của các phương tiện giao thông là BTX(benzen, toluen, xylen).Các chất này đều gây độc hại đối với cơ thể con người. Từ lâu người ta đã xác định được tác hại của benzen trong căn bệnh ung thư máu khi nồng độ của nó lớn hơn 40ppm hoặc gây rối loạn hệ thần kinh khi nồng độ lớn hơn 1g/m3, đôi khi nó là nguyên nhân gây ra các bệnh về gan.