

# TẠO HÌNH XÚC TÁC OXIT MANGAN CHO PHẦN ỨNG OXI HOÁ HOÀN TOÀN FORMALDEHYDE

## SHAPING OF MANGANESE OXIDE CATALYSTS FOR TOTAL CATALYTIC OXIDATION OF FORMALDEHYDE

Nguyễn Đình Minh Tuấn, Hà Phước Tín, Đặng Kim Hoàng\*

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng<sup>1</sup>

\*Tác giả liên hệ: dkhoang@dut.udn.vn

(Nhận bài: 03/5/2022; Chấp nhận đăng: 04/6/2022)

**Tóm tắt** - Oxit mangan loại delta ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) có bề mặt riêng lớn (250 m<sup>2</sup>/g) được tổng hợp bằng phương pháp oxy hóa khử ở nhiệt độ thường sử dụng tiền chất KMnO<sub>4</sub> và C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Sau đó, bentonite được sử dụng làm chất kết dính để tạo hình thành dạng viên hình trụ nhằm ứng dụng để xử lý không khí nhiễm formaldehyde (HCHO) bằng phản ứng oxy hóa hoàn toàn thành CO<sub>2</sub> và nước. Tỷ lệ khối lượng pha trộn  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/bentonite được thay đổi từ 80/20, 70/30, 60/40 và 50/50. Xúc tác  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> trước và sau khi tạo hình được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, SEM, hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N<sub>2</sub> và được đánh giá hoạt tính oxy hóa hoàn toàn formaldehyde trên thiết bị phản ứng liên tục trong pha khí. Xúc tác khi tạo hình ở dạng viên có khả năng tăng cường hoạt tính so với khi chỉ sử dụng bột MnO<sub>2</sub>. Tỷ lệ oxit mangan/bentonite càng cao thì hoạt tính oxy hóa hoàn toàn càng tốt nhưng độ bền cơ thấp.

**Từ khóa** - Xúc tác; bentonite; oxit mangan; Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs); formaldehyde

### 1. Đặt vấn đề

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) có nhiệt độ điểm sôi thấp, dễ dàng chuyển thành dạng hơi và phát tán vào không khí. Chúng thường phát thải từ các hoạt động trong công nghiệp như dầu khí, hoá chất, sơn, vận tải cũng như từ sinh hoạt hàng ngày của con người. Chúng gây ra nhiều vấn đề về môi trường như tạo ozone ở tầng đối lưu, sương mù quang hóa và đặc biệt gây hại đến sức khoẻ khi tiếp xúc trong thời gian dài. Trong các công trình kín các hợp chất VOCs điển hình như toluene, formaldehyde thường bị phát thải ra môi trường không khí từ các vật liệu xây dựng, đồ dùng nội thất như ván ép, giấy dán tường... [1]. Việc tiếp xúc lâu dài với những hợp chất này gây ra các bệnh về đường hô hấp như hen, viêm phế quản, viêm phổi. Chính vì vậy, việc nghiên cứu các phương pháp hiệu quả để xử lý triệt để formaldehyde là điều cần thiết [2, 3].

Nhiều phương pháp đã được sử dụng để loại bỏ VOCs như sự hấp thụ, hấp phụ, đốt bằng nhiệt, sinh học, oxy hóa bằng xúc tác [4]. Ở nồng độ VOCs thấp (< 2000 ppm) phương pháp oxy hóa hoàn toàn bằng xúc tác là một trong những phương pháp thay thế hiệu quả để xử lý VOCs ở nhiệt độ thấp mà hầu như không sinh ra các sản phẩm phụ độc hại. Oxy hoá hoàn toàn bằng xúc tác được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều (<450 °C) để chuyển hóa toàn bộ VOCs thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O và không có hình thành NO<sub>x</sub> so với phương pháp đốt bằng nhiệt (> 750°C) [5, 6].

Trong số các chất xúc tác cho quá trình oxy hoá hoàn

**Abstract** - High surface area of delta-type manganese dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) catalysts were prepared by redox method at room temperature using KMnO<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH as precursors. The  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> catalysts are shaped into cylindrical pellets by using bentonite as binder. The shaped MnO<sub>2</sub>-bentonite catalysts are used as catalysts for treatment of formaldehyde polluted in air by the total catalytic oxidation of formaldehyde towards CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/bentonite mass ratio was varied 80/20, 70/30, 60/40 and 50/50. The catalysts before and after shaping were characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> isothermal adsorption-desorption techniques and evaluated for the catalytic oxidation of gaseous formaldehyde. The shaped catalysts can enhance the catalytic activity compared to  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> powder. The higher manganese dioxide/bentonite ratio led to enhance total oxidation activity but diminish mechanical strength of the catalysts.

**Key words** - Catalyst; bentonite; manganese oxide; Volatile organic compounds (VOCs); formaldehyde

toàn VOCs, mangan dioxit (MnO<sub>2</sub>) thu hút được nhiều sự chú ý nhờ có hoạt tính tương đối cao so với các xúc tác truyền thống (kim loại quý trên nền chất mang có bề mặt riêng cao) và là vật liệu thân thiện với môi trường [7]. Đặc biệt, dioxit mangan loại delta ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) có hoạt tính cao đối với formaldehyde (HCHO) [8]. MnO<sub>2</sub> có thể được tạo ra từ nhiều cách khác nhau như thủy nhiệt, điện hóa, oxy hoá khử [8, 9]. Trong đó, tổng hợp MnO<sub>2</sub> bằng phản ứng oxy hóa khử giữa KMnO<sub>4</sub> và một hợp chất hữu cơ là phương pháp đơn giản có thể thực hiện được ở nhiệt độ thường, hiệu suất cao, dễ áp dụng ở quy mô lớn [10]. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu hiện nay, đa phần các xúc tác đều ở dạng bột. Trong công nghiệp, để có thể sử dụng được trong các thiết bị phản ứng tầng cố định, xúc tác thường được tạo hình thành các viên lớn có hình dạng khác nhau (hình cầu, hình vòng, hình trụ...). Việc khống chế hình dạng và kích thước giúp tăng cường việc truyền khối của VOCs qua lớp chất xúc tác, giảm tổn thất áp suất trong thiết bị, và nâng cao độ bền cơ học và hóa học [11].

Trong nghiên cứu này,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp oxy hóa khử giữa KMnO<sub>4</sub> và ethanol. Sau đó, nhóm tác giả sử dụng bentonite làm chất kết dính để tạo hình xúc tác  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Đồng thời nhóm nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ giữa  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và bentonite đến các tính chất đặc trưng của vật liệu và hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn HCHO ở nhiệt độ thấp. Trong nghiên cứu này, HCHO được chọn là hợp chất mô hình cho phần

<sup>1</sup> The University of Danang - University of Science and Technology (Nguyen Dinh Minh Tuan, Ha Phuoc Tin, Dang Kim Hoang)

ứng oxy hóa hoàn toàn bằng xúc tác trong dòng khí chứa 2000 ppm HCHO.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp oxit mangan

Mangan đioxit dạng delta ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) được tổng hợp từ tiền chất C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và KMnO<sub>4</sub> trên cơ sở phản ứng oxy hoá khử. Cụ thể, 200 mL dung dịch KMnO<sub>4</sub> có nồng độ 0,058 M chứa trong buret được nhỏ vào cốc chứa 25 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Sau khi phản ứng kết thúc, kết tủa có màu nâu hình thành được đem đi lọc hút chân không, rồi rửa bằng 2 lít nước cất, sau đó sấy ở 110°C trong 16 giờ.

### 2.2. Tạo hình xúc tác oxit mangan

Trộn 2 gram hỗn hợp bentonite và  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> với các tỉ lệ khối lượng MnO<sub>2</sub>/bentonite lần lượt là 80/20, 70/30, 60/40, 50/50. Sử dụng cối mã nã để nghiền mịn và trộn đều hỗn hợp. Sau đó, khoảng 1,0-1,2 mL nước cất được thêm vào và trộn đều cho đến khi hỗn hợp bột thành dạng bột nhão có thể nặn được với độ ướt nhất định. Sử dụng syringe để tạo hình thành các dạng hình trụ tròn đường kính 2 mm, chiều cao khoảng 3-4 mm. Xúc tác sau đó sẽ được đem đi sấy ở nhiệt độ 110 °C trong vòng 12 giờ và sau đó tiến hành thu sản phẩm. Mẫu được ký hiệu xBen-MnO<sub>2</sub>, trong đó x phân trăm khối lượng của bentonite.

### 2.3. Kỹ thuật phân tích đặc trưng hoá lý

Thành phần pha của mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị SmartLab (Rigaku) với bức xạ Cu K $\alpha$  tại 40 kV và 30 mA, góc quét 2 $\theta$  = 5° - 70° và bước quét 0,1°/phút. Hình thái của mẫu được đo bằng kính hiển vi điện tử quét SEM JSM-6010 Plus/LV (Jeol). Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (SBET), và thể tích mao quản của các mẫu được đo trên thiết bị ASAP 2020 (Micromeritics – Mỹ) bằng phương pháp hấp thụ - giải hấp đẳng nhiệt N<sub>2</sub> ở 77 K. Trước khi tiến hành phép đo, các mẫu được đuổi khí trong chân không ở 110 °C trong 2 giờ.

### 2.4. Hoạt hoá và thử nghiệm hoạt tính xúc tác

Phản ứng oxy hoá hoàn toàn HCHO được thực hiện ở nhiệt độ từ 30-290°C trên thiết bị phản ứng liên tục dạng ống với tầng xúc tác cố định (BTRS-jr Parker). 500 mg chất xúc tác được nạp vào lò phản ứng với bông thủy tinh đặt dưới lớp xúc tác để cố định tầng xúc tác. Nhiệt độ của xúc tác được đo bằng đầu dò nhiệt đặt ngay trên sát bề mặt trên của tầng xúc tác. Hơi HCHO được tạo ra bằng cách sục 1 dòng nitơ vào bình chứa formaline (cố định ở 20°C). Dòng hơi đi ra mang theo formaldehyde có hàm lượng nhất định được pha loãng bằng dòng không khí. Lưu lượng tổng của dòng khí đi vào thiết bị phản ứng là 100 mL/phút gồm không khí 80 mL/phút, N<sub>2</sub> 20 mL/phút và 2000 ppm HCHO. Vận tốc không gian (GHSV) của phản ứng là từ 28.700 h<sup>-1</sup> - 10.000 h<sup>-1</sup>. Sản phẩm đi ra từ thiết bị phản ứng được phân tích bằng đầu dò TCD và FID trên thiết bị sắc ký khí Agilent 7890B. Độ chuyển hóa HCHO (*formaldehyde conversion*) ký hiệu là  $\eta$  được tính theo công thức:

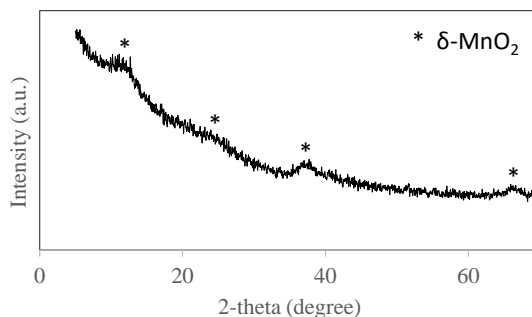
$$\eta = \frac{[\text{HCHO}]_o - [\text{HCHO}]_i}{[\text{HCHO}]_o}$$

Trong đó, [HCHO]<sub>o</sub>, [HCHO]<sub>i</sub> là nồng độ HCHO trước và sau thiết bị phản ứng.

## 3. Kết quả và thảo luận

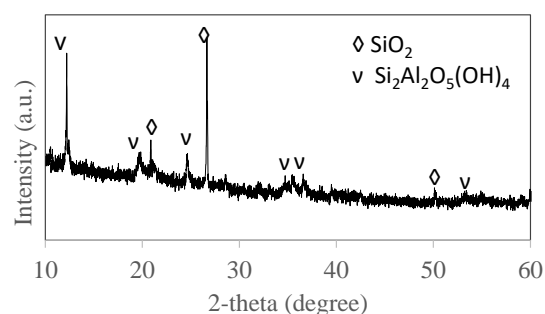
### 3.1. Tính chất đặc trưng của xúc tác

#### 3.1.1. Thành phần pha



Hình 1. XRD của mẫu bột MnO<sub>2</sub>

Hình 1 biểu diễn giản đồ XRD của mẫu  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> sau quá trình tổng hợp. Từ các pic xuất hiện tại các vị trí 2 $\theta$  12,0°; 37,4°; và 66,7° ta có thể xác định được thành phần pha của xúc tác là  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, còn gọi là birnessite theo dữ liệu ICDD (JCPDS n° 078-7887). Ngoài ra, không có pic nào khác xuất hiện trên giản đồ XRD chứng tỏ việc tổng hợp  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> đã thành công bằng phương pháp oxi hóa khử.



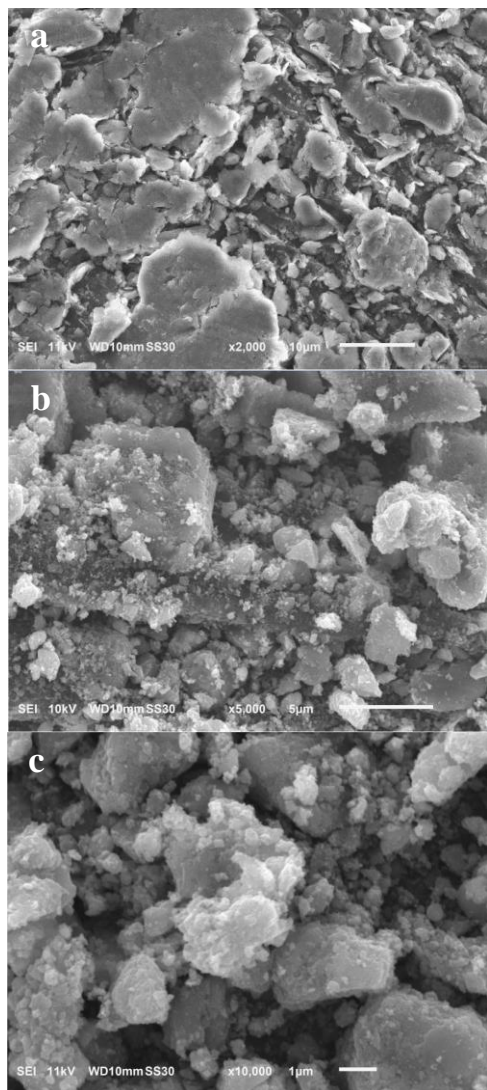
Hình 2. XRD của mẫu bentonite

(◇: Quartz low, SiO<sub>2</sub> 089-1961, ▽: Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> 081-9524)

Thành phần chính của bentonite gồm pha *quartz low* (SiO<sub>2</sub>) và halloysite Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. SiO<sub>2</sub> được xác định lần lượt thông qua các pic trên Hình 2 tại các vị trí 2 $\theta$  20,9°, 26,7° và 50,1° (jcpds 01-089-1961). Và Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> được xác định qua các pic tại 2 $\theta$  12,2°; 19,6°; 24,6° và các pic từ 35° đến 40° và 53,4° (jcpds 01-081-952).

#### 3.1.2. Hình thái – SEM

Hình thái của bentonite và  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> khác nhau và được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> gồm những hạt nhỏ kích cỡ vài chục nanomet. Trong đó, nhiều hạt nhỏ tập hợp lại thành các khối lớn có kích thước lên đến 4-6  $\mu$ m và có các góc cạnh khá rõ ràng. Trong khi đó, bentonite gồm các hạt nhỏ và kết thành mảng lớn có viên xung quanh không rõ nét với kích thước đến 20  $\mu$ m (Hình 3). Khi trộn  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và bentonite với tỉ lệ khối lượng 60:40, hình SEM thể hiện rõ 2 loại vật liệu bentonite và MnO<sub>2</sub> trộn với nhau ở kích thước micro. Một số hạt là kết quả của sự kết dính giữa bentonite và  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (Hình 4). Như vậy, composite MnO<sub>2</sub>-bentonite được trộn khá đồng đều bằng cối mã nã từ 2 loại vật liệu  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và bentonite.

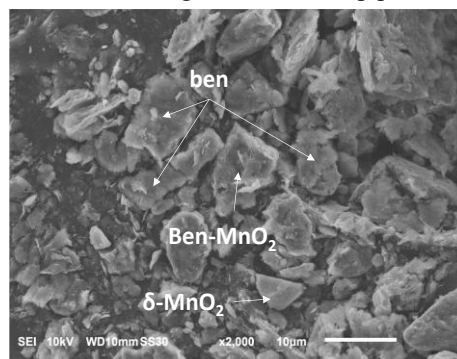


**Hình 3.** Ảnh SEM của mẫu a) bentonite và b, c)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

### 3.1.3. Bề mặt riêng và thể tích xốp

Sau khi tổng hợp,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> có bề mặt riêng là 250 m<sup>2</sup>/g và thể tích xốp là 0,35 cm<sup>3</sup>/g. Giá trị này rất cao so với MnO<sub>2</sub> thu được bằng các phương pháp khác như hồi lưu, thủy nhiệt [12]. Bentonite có bề mặt riêng 65 m<sup>2</sup>/g và thể tích xốp 0,08 cm<sup>3</sup>/g. Bảng 1 thể hiện diện tích bề mặt riêng BET ( $S_{BET}$ ) và thể tích xốp thu được từ phương pháp hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt nitơ của tất cả các mẫu. Giá trị lý thuyết được tính từ phần khối lượng nhân với bề mặt riêng (hoặc thể tích xốp) của bentonite và  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Sau khi tạo hình, bề mặt riêng ( $S_{BET}$ ) thu được của các mẫu rất khác nhau, dao động từ 151÷193 m<sup>2</sup>/g và thể tích xốp từ 0,24 – 0,32 cm<sup>3</sup>/g. Các giá trị  $S_{BET}$  thực tế của các mẫu Ben-MnO<sub>2</sub> thấp hơn một ít so với các giá trị lý thuyết (tính từ phần trăm khối lượng thực tế của các mẫu). Khi hàm lượng  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> càng lớn, chênh lệch này càng cao. Khi hàm lượng  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> là 80% wt, chênh lệch đến 20 m<sup>2</sup>/g so với giá trị  $S_{BET}$  lý thuyết. Tuy nhiên, thể tích xốp thực tế của xúc tác bentonite-MnO<sub>2</sub> lại cao hơn (0,02-0,03 cm<sup>3</sup>/g) so với các giá trị lý thuyết tương ứng. Điều này có thể là do các hạt bentonite trương nở khi gặp nước và kết dính với MnO<sub>2</sub> khi trộn hai vật liệu này với nhau làm giảm bề mặt riêng và tăng thể tích xốp. Nhìn chung, bề mặt riêng của các mẫu

ben-MnO<sub>2</sub> vẫn khá cao (>150 m<sup>2</sup>/g). Vì vậy, vật liệu này hoàn toàn có thể sử dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác.



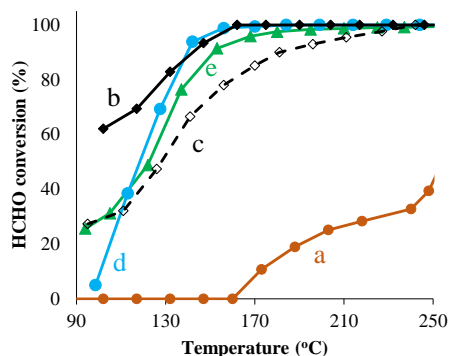
**Hình 4.** Ảnh chụp SEM của mẫu 40Ben-MnO<sub>2</sub>

**Bảng 1.** Phân bố bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của các mẫu khi tạo hình

	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)		Thể tích mao quản (cm <sup>3</sup> /g)	
	Thực tế	Lý thuyết	Thực tế	Lý thuyết
Bentonite	65	-	0,08	-
50Ben-MnO <sub>2</sub>	151	158	0,24	0,22
40Ben-MnO <sub>2</sub>	171	176	0,27	0,24
30Ben-MnO <sub>2</sub>	185	195	0,30	0,27
20Ben-MnO <sub>2</sub>	193	213	0,32	0,30
MnO <sub>2</sub>	250	-	0,35	-

### 3.2. Hoạt tính xúc tác

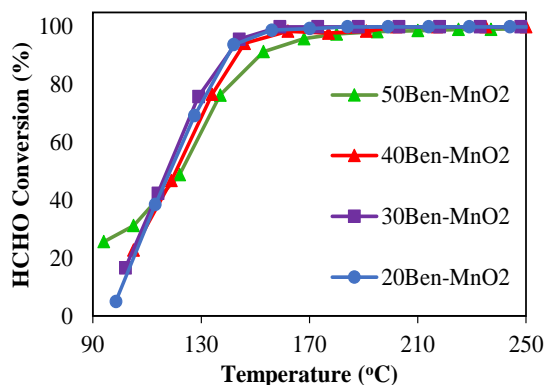
Hình 5a, b và c biểu diễn độ chuyển hóa HCHO tăng theo nhiệt độ trên bentonite, và các xúc tác  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> dạng bột. Độ chuyển hoá formaldehyde đạt 100% trên 0,4 g  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (ứng với GHSV 17.900 h<sup>-1</sup>) là 162°C còn trên 0,25 g  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (GHSV = 28.700 h<sup>-1</sup>) lên đến 246°C. Lượng xúc tác nhiều hơn làm tăng thời gian lưu của formaldehyde và làm cho hoạt tính của xúc tác tăng đáng kể. Bên cạnh đó, không có pic sản phẩm phụ nào xuất hiện trên đường tín hiệu đầu dò FID. Độ chuyển hóa formaldehyde thành CO<sub>2</sub> là 100%. Như vậy, toàn bộ formaldehyde đã chuyển hóa hoàn toàn thành CO<sub>2</sub> và nước. So với  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, bentonite có hiệu quả chuyển hoá thấp hơn nhiều, chỉ khoảng 40% ở nhiệt độ 250°C.



**Hình 5.** Độ chuyển hóa HCHO trên a) bentonite và trên xúc tác b, c) MnO<sub>2</sub> ở b) GHSV 17900 h<sup>-1</sup> (0,4 g) và c) GHSV = 28700 h<sup>-1</sup> (0,25 g); d) 0,5 g 50Ben-MnO<sub>2</sub> và e) 0,5 g 20Ben-MnO<sub>2</sub> (GHSV=10000 h<sup>-1</sup>)

Khi tạo hình với 20% bentonite, hiệu quả của xúc tác giảm rõ rệt khi ở nhiệt độ thấp (<130 °C) nhưng gần như không đổi khi ở nhiệt độ cao hơn so với mẫu bột chưa tạo hình (đường d, Hình 5). Khi hàm lượng bentonite đến 50%

(GHSV=10000 h<sup>-1</sup>), hiệu quả xúc tác tăng rõ rệt trong khoảng nhiệt độ từ 110-230 °C so với mẫu bột chưa tạo hình có cùng khối lượng (GHSV=28.700 h<sup>-1</sup>) (đường e, Hình 5). Như vậy, khi trộn bentonite vào δ-MnO<sub>2</sub> làm cho phân bố của δ-MnO<sub>2</sub> đồng đều và làm tăng thể tích xốp và làm cho tăng thời gian lưu của formaldehyde bên trong khối xúc tác và làm tăng hiệu quả chuyển hóa HCHO.

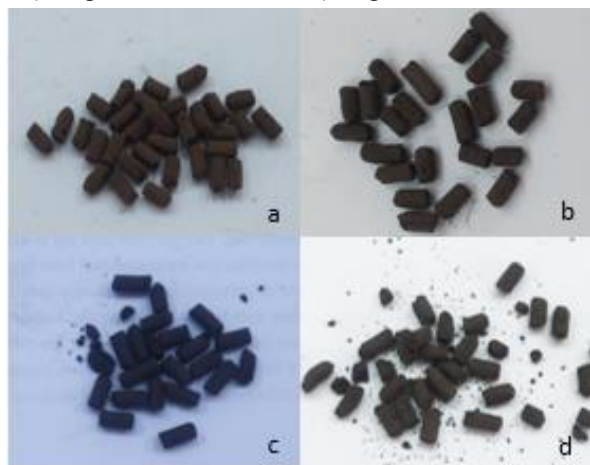


Hình 6. Hoạt tính của các xúc tác Ben-MnO<sub>2</sub> sau khi tạo hình

Bảng 2. Nhiệt độ tại độ chuyển hóa 90% của các xúc tác đã định hình

	T <sub>90</sub> (°C)
50Ben-MnO <sub>2</sub>	152
40Ben-MnO <sub>2</sub>	143
30Ben-MnO <sub>2</sub>	140
20Ben-MnO <sub>2</sub>	140

Khi hàm lượng bentonite là 30% và 40%, hiệu quả xúc tác nằm ở trung gian, tức là nhỏ hơn mẫu 20Ben-MnO<sub>2</sub> và lớn hơn mẫu 50Ben-MnO<sub>2</sub>. Nhìn chung, càng tăng lượng bentonite trong viên xúc tác bentonite-MnO<sub>2</sub> càng làm giảm khả năng oxi hoá hoàn toàn của xúc tác. Cụ thể, giá trị T<sub>90</sub> (nhiệt độ tại đó độ chuyển hóa formaldehyde đạt 90%) tăng từ 141°C lên 152°C (Bảng 2).



Hình 7. Xúc tác sau khi kiểm tra hoạt tính

a) 50Ben-MnO<sub>2</sub> b) 40Ben-MnO<sub>2</sub>  
c) 30Ben-MnO<sub>2</sub> d) 20Ben-MnO<sub>2</sub>

Xúc tác sau khi thực hiện quá trình oxi hoá hoàn toàn formaldehyde có hiện tượng xuất hiện vụn vỡ (Hình 7) ở

các mẫu 30Ben-MnO<sub>2</sub> và 20Ben-MnO<sub>2</sub>. Điều này cho thấy, độ bền của 2 mẫu này thấp hơn so với 50Ben-MnO<sub>2</sub> và 40Ben-MnO<sub>2</sub>.

#### 4. Kết luận

Xúc tác δ-MnO<sub>2</sub> có bề mặt riêng lớn (~250 m<sup>2</sup>/g) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp oxi hoá khử với nguyên liệu KMnO<sub>4</sub> và C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Đồng thời, δ-MnO<sub>2</sub> cũng đã được tạo hình thành dạng viên hình trụ có đường kính 2 mm và chiều dài 3-4 mm bằng cách sử dụng bentonite làm chất kết dính. Bề mặt riêng của các mẫu bentonite-MnO<sub>2</sub> dao động trong khoảng 151÷193 m<sup>2</sup>/g và thể tích xốp từ 0,24 – 0,32 cm<sup>3</sup>/g. Khi tăng lượng bentonite từ 20% lên 50%, hiệu quả xử lý formaldehyde bị giảm nhưng lại làm tăng độ bền của xúc tác cũng như làm phân bố đều δ-MnO<sub>2</sub> và làm tăng thời gian lưu của formaldehyde bên trong khối xúc tác. Điều này góp phần làm tăng hiệu quả của xúc tác δ-MnO<sub>2</sub> so với khi chỉ sử dụng cùng khối lượng δ-MnO<sub>2</sub> ở dạng bột.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo với đề tài cấp Bộ có mã số: B2022-DNA-07.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, and Z. Hao, "Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources," *Chemical Reviews*, 119 (7), 2019, 4471–4568.
- [2] Mellouki A, Wallington TJ, Chen J. "Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate", *Chemical Reviews*, 115(10), 2015, 3984–4014.
- [3] Tzortzatou, K., & Grigoropoulou, E., "Catalytic oxidation of industrial organic solvent vapors", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(5), 2010, 534-541.
- [4] Hunter, P., & Oyama, S. T., *Control of volatile organic compound emissions*, John Wiley, 2000.
- [5] Zhang, Z., Jiang, Z., & Shangguan, W., "Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review", *Catalysis Today*, 264, 2016, 270-278.
- [6] Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review", *Atmospheric Environment*, 140, 2016, 117-134.
- [7] Wu, Y., Lu, Y., Song, C., Ma, Z., Xing, S., & Gao, Y., "A novel redox-precipitation method for the preparation of α-MnO<sub>2</sub> with a high surface Mn<sup>4+</sup> concentration and its activity toward complete catalytic oxidation of o-xylene", *Catalysis Today*, 201, 2013, 32-39.
- [8] Kim, S. C., & Shim, W. G., "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3), 2010, 180-185.
- [9] Y. Lyu, C. Li, X. Du, Y. Zhu, Y. Zhang, and S. Li, "Catalytic removal of toluene over manganese oxide-based catalysts: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (3), 2020, 2482–2501.
- [10] Phan Mạnh Duy, Nguyễn Đình Minh Tuấn, "Tổng hợp oxit mangan có bề mặt riêng lớn cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn isopropanol ở nhiệt độ thấp", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 1(122), 2018, 11-15.
- [11] Jens Hagen, "Industrial Catalysis: A Practical Approach", Wiley, 2015.
- [12] Brock SL, Duan N, Tian ZR, Giraldo O, Zhou H, Suib SL. A Review of Porous Manganese Oxide Materials. *Chemistry of Materials*, 10, 1998, 2619–28.