

Ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất xúc tác của hệ vật liệu perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene

Influence of Structure on Catalytic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) Perovskite Catalysts in Total Oxidation Reaction of M-Xylene

Trần Thị Thu Huyền*, Trần Thị Luyến, Nguyễn Thị Tuyết Mai,
Đặng Thị Minh Huệ, Nguyễn Thị Lan

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tthuyendhbk@yahoo.com

Tóm tắt

Bài báo nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất xúc tác của hệ vật liệu perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene. Hệ vật liệu perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel citrat. Để phân tích cấu trúc của vật liệu, sử dụng các phương pháp: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) kết hợp với phương pháp phân tích Rietveld sử dụng chương trình Fullprof với phương pháp bình phương tối thiểu, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR), phương pháp đo hấp phụ - khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPDO) và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET). Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene. Kết quả cho thấy, giữa cấu trúc và tính chất xúc tác của vật liệu có mối liên hệ chặt chẽ: xúc tác có sự méo cấu trúc xảy ra càng mạnh, có bề mặt riêng càng lớn, có lượng oxy hấp phụ hóa học trên xúc tác càng cao và có liên kết B-O trong xúc tác càng kém bền thì xúc tác cho hoạt tính càng cao trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene. Xúc tác $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ có các đặc trưng cấu trúc tốt nhất vì vậy thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene.

Từ khóa: xúc tác, perovskit, oxy hóa, m-xylene

Abstract

In this study, the influence of structure on catalytic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) perovskite catalysts in total oxidation reaction of m-xylene was studied. Perovskite oxides of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) were prepared by sol-gel citrate method. Structural properties of these materials were determined by various physico-chemical methods such as X-ray diffraction method (XRD) with Rietveld analytical method using Fullprof program, infra - red spectroscopy method (IR), temperature - programmed desorption of oxygen (TPDO) method and nitrogen adsorption and desorption isotherms method (BET). Obtained results show that there is a close relationship between the structural properties and catalytic activity of these materials: the catalyst that has the more of structural distortion, the larger of specific surface area, the greater of the amount of chemically adsorbed oxygen on the catalyst and the less durable of B-O link that has the higher of catalytic activity in total oxidation reaction of m-xylene. Perovskite of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ has structural features the best, so it has the highest of catalytic activity in total oxidation reaction of m-xylene.

Keywords: catalyst, perovskite, oxidation, m-xylene

1. Mở đầu

Vật liệu perovskit ABO_3 (trong đó, A là các nguyên tố đất hiếm như La, Nd, Sm,...; B là các kim loại chuyển tiếp như Mn, Co, ...) có nhiều tính chất đặc biệt: tính chất từ, điện, quang và tính chất xúc tác. Khi thay thế một phần kim loại A và B bằng các kim loại khác tạo ra các perovskit nhiều thành phần, đa dạng về tính chất và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác. Vì vậy, loại vật liệu này luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học ở Việt Nam cũng như trên Thế giới với mục đích là nghiên cứu phát triển về phương pháp tổng hợp, tổng hợp các perovskit nhiều thành phần và khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực xúc

tác. Các công bố cho thấy, các vật liệu perovskit có khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau như: phản ứng oxy hóa hydrocarbon và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi [1,2], oxy hóa CO [3, 4], khử NO_x [5], xúc tác quang hóa [6], xúc tác điện hóa [7,8]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu có tính qui luật từ phân tích cấu trúc cho đến tính chất xúc tác của hệ vật liệu perovskit biến tính nhiều thành phần $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene thì đến nay chưa thấy có công trình nào công bố. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất xúc tác của hệ vật liệu perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene dựa vào phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể Rietveld, phương pháp IR, phương pháp TPDO và

phương pháp BET kết hợp với các kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu này trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [9,10].

2. Thực nghiệm:

Hệ vật liệu xúc tác $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni) đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp sol-gel citrat theo công trình đã được công bố trước đây của chúng tôi [9].

Phổ XRD của các mẫu xúc tác được ghi trên máy Philips X-ray Diffractometer, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng là $1,5406\text{\AA}$, góc quét 2θ , tốc độ quét $0,025^\circ/\text{s}$. Từ giản đồ XRD của các mẫu, xác định các thông số đặc trưng cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp phân tích Rietveld dùng chương trình Fullprof với phương pháp bình phương tối thiểu.

Phổ IR của các mẫu xúc tác được ghi theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1 mg mẫu/100 mg KBr) trên máy Biorad FTS - 60 ở nhiệt độ phòng, trong vùng $400 - 2000\text{ cm}^{-1}$.

Quá trình đo TPDO của các mẫu xúc tác được thực hiện với hệ thống dòng trên thiết bị đa chức năng RMX-100 kết nối với máy khối phổ từ cực UTI 100. Trước tiên mẫu thí nghiệm (50-100 mg) được xử lý trong dòng không khí (20 ml/min) trong 2 giờ ở nhiệt độ 500°C rồi được làm nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó thay thế dòng không khí bằng dòng He (10 ml/min) và nâng dần nhiệt độ từ 100°C đến 900°C với tốc độ gia nhiệt cần thiết ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Lượng oxy

($m/z = 32$) khử hấp phụ trong quá trình thí nghiệm được ghi lại liên tục.

Phương pháp BET được thực hiện ở 77 K sử dụng thiết bị ASAP Micromeritics. Mẫu được xử lý chân không ở 200°C trong 6 giờ trước khi đo. Bề mặt riêng được xác định trong vùng tuyến tính của đường cong BET ($P/P_0 = 0,006 - 0,15$).

Các kết quả nghiên cứu khảo sát tính chất xúc tác của vật liệu (độ chuyển hóa m-xylene, năng lượng hoạt hóa của phản ứng) cũng đã được chúng tôi công bố trong các công trình nghiên cứu [9,10].

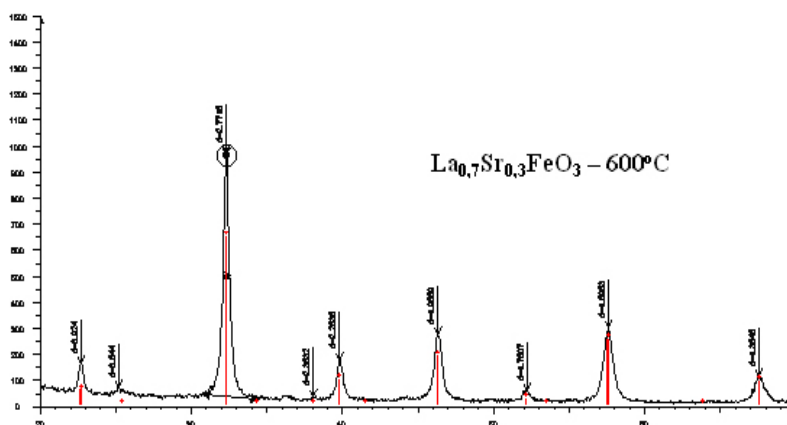
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích phương pháp Rietveld

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác được trình bày ở [9]. Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của một mẫu xúc tác đặc trưng là $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ [9]. Dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X, các thông số cấu trúc của các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phân tích sàng lọc Rietveld dùng chương trình Fullprof với phương pháp bình phương tối thiểu cho kết quả trong Bảng 1. Từ Bảng 1 cho thấy, tất cả các mẫu đều có cấu trúc tetragonal, có độ tinh thể cao và có thành phần hóa học gần như tương ứng với thành phần ban đầu đưa vào mẫu. Độ tinh thể của các mẫu tăng dần từ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ (93,62%) - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ (95,61%) - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (100%). Các thông số mạng a , b , c và thể tích ô của các perovskit giảm dần theo thứ tự $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ - $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Bảng 1. Đặc điểm cấu trúc và các thông số mạng tinh thể được tính từ phương pháp Rietveld của các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni)

Mẫu	Pha thực tế	Cấu trúc	Hàm lượng (%)	Thông số mạng						Giá trị t	
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α (°)	β (°)		γ (°)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,32}\text{MnO}_3$	Tetragonal	100	5,548	5,556	7,856	244,12	90	90	90	0,85
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,24}\text{FeO}_3$	Tetragonal	93,84	5,585	5,592	7,895	249,13	90	90	90	0,91
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_3$	Tetragonal	96,22	5,576	5,588	7,883	247,24	90	90	90	0,88



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ [9]

Cấu trúc perovskit được đặc trưng bằng thừa số dung sai t được tính bằng công thức (1) [7,11]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (1)$$

Giá trị của t nằm trong khoảng $0,75 < t < 1$ [7]. Cấu trúc perovskit trở thành lập phương lý tưởng khi t xấp xỉ bằng 1, khi t khác 1 thì cấu trúc perovskit bị méo, t càng nhỏ thì cấu trúc perovskit càng bị méo nhiều và ngược lại [11]. Theo biểu thức (1), khi r_B tăng thì t giảm. Khi vị trí B là Mn^{3+} trong perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ được thay thế bằng Fe^{3+} và Ni^{3+} với bán kính của chúng có sự thay đổi như sau: $r_{Fe^{3+}} = 0,53\text{Å} < r_{Ni^{3+}} = 0,60\text{Å} < r_{Mn^{3+}} = 0,65\text{Å}$, tức là ion Fe^{3+} có bán kính nhỏ nhất nên cho giá trị t lớn nhất (Bảng 1) và cấu trúc perovskit của $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ bị méo ít nhất nên cho các thông số mạng a , b và c cũng như thể tích ô mạng lớn nhất; ion Mn^{3+} có bán kính lớn nhất ứng với giá trị t nhỏ nhất nên cấu trúc perovskit của xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ bị méo nhiều nhất và cho các thông số mạng a , b và c cũng như thể tích ô mạng nhỏ nhất.

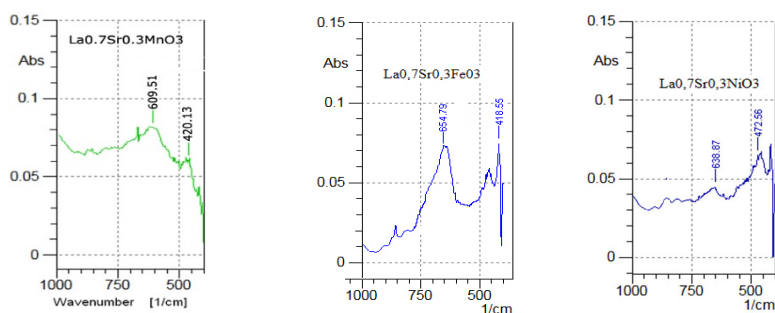
3.2. Kết quả đo IR

Phổ IR của các mẫu được trình bày trên Hình 2 cho thấy, tất cả các mẫu đều xuất hiện hai đỉnh liên kế ở vùng khoảng 600 cm^{-1} và 400 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho các dao động hoá trị của liên kết B-O và dao động biến dạng của liên kết B-O-B trong mạng tinh thể của perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ [12, 13]. Phổ IR của mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ có số sóng đặc trưng cho dao động hoá

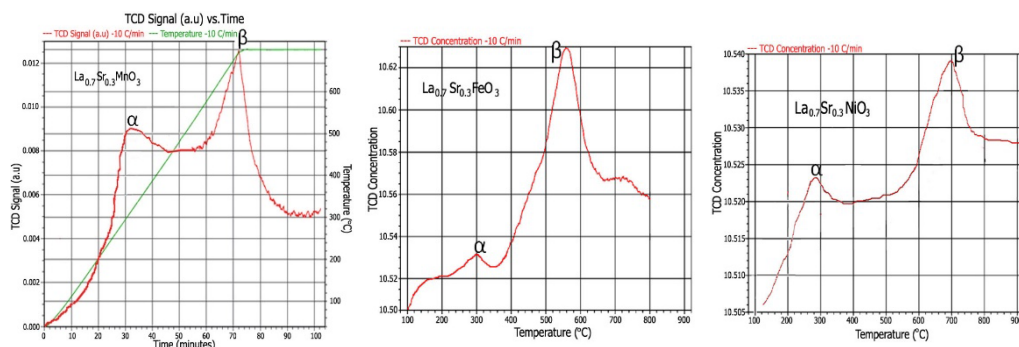
trị của liên kết Mn-O ngắn nhất ($609,51\text{ cm}^{-1}$); mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ có số sóng đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Fe-O dài nhất ($654,79\text{ cm}^{-1}$), điều đó chứng tỏ liên kết Mn-O trong xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ dài nhất (liên kết bị giãn ra nhiều nhất) và kém bền nhất; liên kết Fe-O trong xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ ngắn nhất và bền nhất so với các mẫu khác [12, 13].

3.3. Kết quả đo TPDO

Hình 3 là các đường TPDO của các perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ (B = Mn, Fe, Ni). Trên các đường TPDO của cả ba mẫu đều thấy xuất hiện hai đỉnh: đỉnh α xảy ra ở vùng nhiệt độ thấp, khoảng $250 - 300\text{ °C}$ đặc trưng cho các phân tử oxi hấp phụ (α -oxi) thông qua các liên kết yếu với bề mặt của perovskit (hấp phụ hóa học); đỉnh β xuất hiện ở vùng nhiệt độ cao hơn, khoảng $650 - 700\text{ °C}$ đặc trưng cho sự phân cắt các oxi mạng lưới (β -oxi) của perovskit [11]. Cường độ đỉnh α của các mẫu đều lớn chứng tỏ các mẫu đều có khả năng hấp phụ oxi tốt trên bề mặt xúc tác tạo các tâm hoạt động. Cường độ đỉnh β của các mẫu cũng rất lớn chứng tỏ cấu trúc oxi mạng lưới của các perovskit cũng rất phát triển, oxi liên kết với mạng lưới rất linh động. Từ số liệu đo được trên đường TPDO, tính lượng α -oxi của các mẫu, cho kết quả trong Bảng 2. Theo kết quả tính toán, khi thay thế B bằng Mn, Fe và Ni vào trong xúc tác perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ thì lượng oxi hấp phụ hóa học α -oxi có giá trị lớn nhất trên mẫu xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($12,7524 \cdot 10^{-5}\text{ mmol/g}$) và có giá trị nhỏ nhất trên mẫu xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ ($5,5068 \cdot 10^{-5}\text{ mmol/g}$).



Hình 2. Phổ IR của các mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ (B = Mn, Fe, Ni)



Hình 3. Đường TPDO của các perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$ (B = Mn, Fe, Ni)

3.4. Kết quả đo BET

Từ đường hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của các mẫu (Hình 4) cho thấy, các mẫu đều ở dạng mao quản của vật liệu mao quản trung bình và cho kết quả về giá trị bề mặt riêng được đưa ra trong Bảng 2. Mẫu La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ có giá trị bề mặt riêng lớn nhất (36,13 m²/g) và mẫu La_{0,7}Sr_{0,3}FeO₃ có giá trị nhỏ nhất (24,21 m²/g). Theo công bố của các tác giả [14,15] tổng hợp các perovskit La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0-0,5) cũng bằng phương pháp sol- gel citrat cho giá trị bề mặt riêng từ 6,27-12,70 m²/g. Như vậy, giá trị bề mặt riêng của các perovskit tổng hợp được trong nghiên cứu này lớn hơn khá nhiều. Do trong quá trình tổng hợp xúc tác, chúng tôi đã nung mẫu ở chế độ nung đặc biệt.

Kết hợp các kết quả nghiên cứu trên với các kết quả thu được về tính chất xúc tác của hệ vật liệu La_{0,7}Sr_{0,3}BO₃ (B=Mn, Fe, Ni) đã được khảo sát trước đây: Độ chuyển hóa của m-xylene [9] và giá trị năng lượng hoạt hoá của phản ứng oxi hóa hoàn toàn m-xylene trên các xúc tác này [10] (Bảng 3), nhận thấy, giữa cấu trúc và tính chất xúc tác của vật liệu có mối liên hệ chặt chẽ: xúc tác La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ có cấu trúc bị méo nhiều nhất, có bề mặt riêng lớn nhất, có lượng α -oxi hấp phụ hóa học trên bề mặt xúc tác lớn nhất và

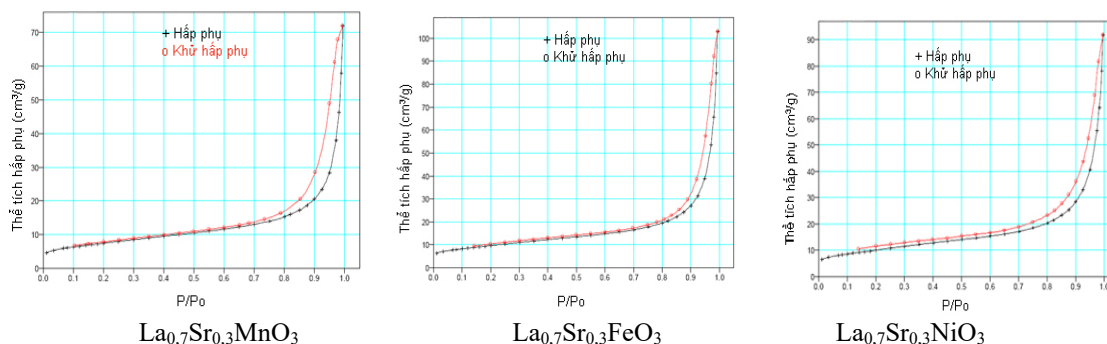
có liên kết B-O kém bền nhất cho hoạt tính xúc tác cao nhất trong phản ứng oxi hoá hoàn toàn m-xylene (cho độ chuyển hóa m-xylene cao nhất và có năng lượng hoạt hoá nhỏ nhất); các kết quả ngược lại đối với xúc tác La_{0,7}Sr_{0,3}FeO₃. Điều này có thể được giải thích như sau: Sự thay đổi cấu trúc của vật liệu là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của chúng, sự méo (biến dạng) cấu trúc của vật liệu có thể tạo điều kiện cho các tâm xúc tác hoạt động phát triển do đó làm tăng hoạt tính xúc tác [11,14]. Khi sự méo cấu trúc perovskit xảy ra càng mạnh thì làm tăng lượng oxi khuyết trong cấu trúc dẫn đến xuất hiện các lỗ trống tại các vị trí của anion oxi. Các lỗ trống này đóng vai trò như các tâm hấp phụ oxi bên ngoài lên bề mặt xúc tác và vì thế lượng α -oxi hấp phụ hoá học trên xúc tăng lên [11]. Mặt khác, khi bề mặt riêng của xúc tác càng lớn thì xúc tác có khả năng hấp phụ oxi trên bề mặt cũng tốt hơn, vì vậy lượng α -oxi hấp phụ hóa học tăng theo sự tăng của bề mặt riêng của các xúc tác [16]. Khi lượng α -oxi hấp phụ hoá học trên bề mặt xúc tác càng tăng, xúc tác được hoạt hoá tốt hơn và càng tạo ra nhiều các tâm hoạt động, do đó hoạt tính xúc tác càng tăng và vì thế cần năng lượng hoạt hoá nhỏ để thực hiện phản ứng.

Bảng 2. Kết quả tính lượng α -oxi và giá trị bề mặt riêng của các xúc tác La_{0,7}Sr_{0,3}BO₃ (B = Mn, Fe, Ni)

Xúc tác	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	La _{0,7} Sr _{0,3} FeO ₃	La _{0,7} Sr _{0,3} NiO ₃
Lượng oxi khử hấp phụ α (mmol/g)	12,7524. 10 ⁻⁵	5,5068. 10 ⁻⁵	8,1280. 10 ⁻⁵
Giá trị bề mặt riêng (m ² /g)	36,13	24,21	29,18

Bảng 3. Độ chuyển hóa m-xylene ở 200°C [9] và giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên các xúc tác La_{0,7}Sr_{0,3}BO₃ (B = Mn, Fe, Ni) [10]

Xúc tác	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	La _{0,7} Sr _{0,3} FeO ₃	La _{0,7} Sr _{0,3} NiO ₃
Độ chuyển hóa m-xylene(%)	35,22	19,42	31,11
E _a (kcal/mol)	11,478	13,398	12,142



Hình 4. Đường hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của các xúc tác La_{0,7}Sr_{0,3}BO₃ (B = Mn, Fe, Ni)

Các kết quả này cũng phù hợp với kết quả phân tích IR, xúc tác $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ có liên kết Mn-O dài nhất và kém bền nhất, vì thế dễ tham gia phản ứng nhất nên có hoạt tính xúc tác cao nhất và cần năng lượng hoạt hoá nhỏ nhất để thực hiện phản ứng; xúc tác $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ có liên kết Fe-O ngắn nhất và bền nhất so với các xúc tác khác nên khả năng tham gia phản ứng khó nhất cho hoạt tính thấp nhất và cần năng lượng hoạt hoá lớn nhất để thực hiện phản ứng. Kết quả này có thể cũng là do sự biến đổi cấu trúc gây ra. Sự biến đổi cấu trúc đã làm thay đổi độ dài và vì vậy làm thay đổi độ bền của các liên kết. Trong hệ xúc tác perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe Ni), khi sự méo cấu trúc xảy ra càng mạnh làm liên kết B-O bị giãn ra càng nhiều, tức là liên kết B-O càng dài và càng kém bền do đó dễ tham gia phản ứng hơn và xúc tác thể hiện hoạt tính cao hơn và ngược lại.

Các kết quả thu được của bài báo là những kết quả nghiên cứu mới. Vì cho đến nay chưa thấy có công bố nào nghiên cứu và đưa ra qui luật ảnh hưởng của sự biến đổi cấu trúc (dựa vào sự méo cấu trúc và các kết quả đo IR và TPDO) đến tính chất xúc tác của hệ vật liệu perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe Ni) trong phản ứng oxi hóa hoàn toàn m-xylene. Kết quả này cũng là cơ sở cho việc khảo sát khả năng ứng dụng của hệ vật liệu này để xử lý hoàn toàn m-xylene và các VOC trong môi trường khí trong thực tiễn.

4. Kết luận

Khi thay thế Fe, Ni và Mn vào vị trí B của hệ perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ thì có sự biến đổi cấu trúc (sự méo cấu trúc) làm ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của chúng: sự méo cấu trúc trong xúc tác perovskit xảy ra càng mạnh thì xúc tác có hoạt tính càng cao và ngược lại. Các kết quả khảo sát cho thấy, sự sai lệch ô mạng (sự méo cấu trúc) với lượng oxi hấp phụ hoá học trên bề mặt các tâm của xúc tác, độ chuyển hóa m-xylene và năng lượng hoạt hóa của phản ứng có quan hệ chặt chẽ. Theo tính toán, sự méo cấu trúc ô mạng của các hệ vật liệu perovskit tăng dần theo dãy $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3 < \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ cùng xu hướng với hoạt tính xúc tác, với với độ chuyển hóa m-xylene lần lượt là 19,42% ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$) < 31,11% ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$) < 35,22% ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$). Nguyên nhân có thể là do sự méo cấu trúc trong perovskit xảy ra càng mạnh càng làm tăng lượng α -oxi hấp phụ hoá học trên bề mặt các tâm xúc tác và mối liên kết B-O trong xúc tác càng kém bền do đó, xúc tác có hoạt tính càng cao và cần năng lượng hoạt hoá của phản ứng càng nhỏ để thực hiện phản ứng.

Tài liệu tham khảo

[1] Wenjun Zhu, Xiao Chen, Zhongmin Liu, Changhai Liang, Insight into the effect of cobalt substitution on the catalytic performance of LaMnO_3 perovskites for total oxidation of propane, *The Journal of Physical Chemistry*, 124 (27), (2020) 14646-14657, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03084>

[2] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Thế Hữu, Oxi hóa chọn lọc toluen trong pha lỏng trên xúc tác $\text{LaFe}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$, *Tạp chí Hóa Học*, T.47 (2A), (2009) 25-28,

[3] Ji Yang, Siyu Hu, Yarong Fang, Son Hoang, Li Li, Weiwei Yang, Zhenfeng Liang, Jian Wu, Jimpeng Hu, Wen Xiao, Chuanqi Pan, Zhu Luo, Jun Ding, Lizhi Zhang, Yanbing Guo, Oxygen vacancy promoted O_2 activation over perovskite oxide for low-temperature CO oxidation, *ACS Catalysis*, 9 (11), (2019) 9751-9763, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02408>

[4] Xiyang Wang, Keke Huang, Long Yuan Yuan, Shibo Xi, Wensheng Yan, Zhibin Geng, Yingge Cong, Yu Sun, Hao Tan, Xiaofeng Wu, Liping Li, and Shouhua Feng, Activation of surface oxygen sites in a cobalt-based perovskite model catalyst for CO oxidation, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9 (15), (2018) 4146-4154, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01623>

[5] Jianping Yang, Mingguang Zhang, Hailong Li, Wenqi Qu, Yongchun Zhao, and Junying Zhang, Simultaneous NO reduction and Hg0 oxidation over $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ perovskite catalysts at low temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (29), (2018) 9374-9385, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01431>

[6] Lê.T.H.T, Nghiên cứu chế tạo và tính chất quang xúc tác của một số vật liệu perovskit $\text{Bi}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{TiO}_3$ nhằm ứng dụng xử lý môi trường, Luận án Tiến sĩ, ĐHQG Hà Nội (2020),

[7] Jonathan Hwang, Reshma R. Rao, Livia Giordano, Yu Katayama, Yang Yu, Yang Shao - Horn, Perovskite in catalysis and electrocatalysis, *Science* 10, Vol.358, (2017) 751-756, <https://doi.org/10.1126/science.aam7092>

[8] Mi Young Oh, Jung Hyun Kim, Young Wook Lee, Kyeong Joon Kim, Hong Rim Shin, Hyeokjun Park, Kang Taek Lee, Kisuka Kang, and Tae Ho Shin, Enhancing bifunctional catalytic activity via a nanostructured $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ matrix as an efficient electrocatalyst for Li-O_2 batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (12), (2019) 8633-8640, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01540>

[9] Trần Thị Thu Huyền, Trần Thị Luyến, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú, Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của các perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni), *Tạp chí Hóa Học*, T.47 (2A), (2009) 14-18,

[10] Trần Thị Thu Huyền, Trần Thị Luyến, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxi hóa hoàn toàn m-xylene trên các xúc tác perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Ni), *Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, T.33 (4), (2017) 79-84,

[11] Penã M.A. and Fierro J.L.G., Chemical structures and performance of perovskite oxide, *Chem. Rev.*, 101, (2001) 1981-2018, <https://doi.org/10.1021/cr980129f>

[12] Chen Weifan, Li Fengsheng, Liu Leili, Liu Yang, One-Step synthesis of nanocrystalline perovskite LaMnO_3

- powders via microwave-Induced solution Combustion Route, *Rare Earths*, 24, (2006) 782-787.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60029-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60029-5)
- [13] Manjunath B. Bellakki, V. Manivannan, Jaydip Das, Synthesis, Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) orthoferrites, *Mater. Res. Bull.*, 44, (2009) 1522 – 1527.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.010>
- [14] Wang Hong, Zhao Zhen, XU Chunming, Liu Jian, LU Zhixiao, The $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb}, x = 0, 0.10, 0.25$) Perovskite-type oxides whose sizes are nanoparticle have been prepared by the citric acid-ligated method, *Chinese Sci.*, 50, (2005) 1440-1444,
- [15] Tran Thi Minh Nguyet, Nguyen Quang Huan, Nguyen Quoc Trung, Le Van Tiep, Study on the preparation of by sol-gel method and its catalytic activity, The second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology, (2004) 313-316,
- [16] Royer S., et al, Methane Oxidation over Nanocrystalline $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$: Resistance to SO_2 poisoning, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004) 5670-5680,
<https://doi.org/10.1021/ie030775r>