

MẠ NIKEN NANO COMPOZIT CeO₂ CHO HỘP XÚC TÁC XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ

Nguyễn Đức Hùng⁽¹⁾, Đào Khánh Dur⁽²⁾, Phạm Xuân Điệp⁽³⁾

(1) Viện Hóa học-Vật liệu, Hà Nội

(2) Trường Cao đẳng kỹ thuật Cao Thắng, Tp. HCM

(3) Công ty Điện tử-Hóa chất, Hà Nội

(Bài nhận ngày 18 tháng 02 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 22 tháng 09 năm 2011)

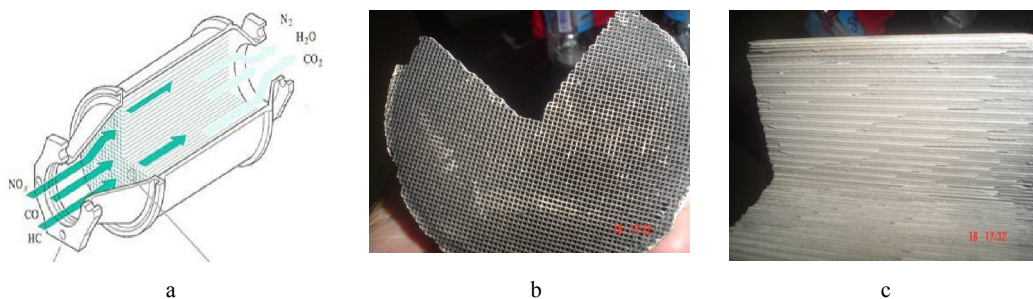
TÓM TẮT: Để xử lý khí thải động cơ nhiều nước đang sử dụng hộp xúc tác được chế tạo bằng gốm mang CeO₂ đặt trong ống xả. Việc nghiên cứu mạ niken composit với các hạt nano-micro CeO₂ để chế tạo hộp xúc tác sẽ đơn giản hơn trong công nghệ chế tạo cũng như khả năng mở rộng ứng dụng. Cesi điôxit được nghiền trong cối và bi sứ sau 48 h đạt đến kích thước nano-micro đã được xác định bằng ảnh TEM và phân tích phân bố cỡ hạt. Bổ sung CeO₂ với hàm lượng 4 ÷ 8 g/l vào dung mạ niken Watt với mật độ dòng catốt 1 ÷ 2 A/dm² và tại vùng nhiệt độ 40 ÷ 50 °C sẽ thu được lớp mạ composit niken - CeO₂. Hàm lượng CeO₂ trong lớp mạ qua phân tích EDX có thể đạt được đến 6% tương đương với mẫu trên gốm của ngoại.

Từ khóa: mạ niken, mạ nano composit, hộp xúc tác CeO₂, xử lý khí thải động cơ.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường không khí do khí thải của các loại động cơ lưu thông đã trở thành vấn đề rất được quan tâm nghiên cứu tìm các biện pháp xử lý tại nhiều quốc gia trên thế giới, nhất là các nước công nghiệp phát triển. Nước ta đang phát triển trở thành nước công nghiệp với phương tiện giao thông tăng mạnh nên tốc độ

gây ô nhiễm môi trường khí do lưu lượng ô tô, xe máy gia tăng rất nhanh đòi hỏi cần phải nghiên cứu và sử dụng các biện pháp giảm thiểu khí thải [1-2]. Trong các phương pháp giảm thiểu ô nhiễm môi trường do khí thải động cơ gây ra hộp xúc tác phủ CeO₂ trên gốm gắn trên ống xả (hình 1) đang được ứng dụng khá rộng rãi và có hiệu quả tại nhiều nước Âu, Mỹ [3-4].



Hình 1. Nguyên lý hoạt động và cấu tạo gồm tổ ong của hộp xúc tác xử lý khí thải động cơ.

Kỹ thuật và công nghệ tạo bề mặt gốm mang xúc tác CeO₂ rất phức tạp và giá thành cao nên có thể sử dụng bề mặt kim loại [5-7] bằng kỹ thuật mạ tổ hợp với các hạt CeO₂ có kích thước micro-nano để tăng hiệu quả xúc tác

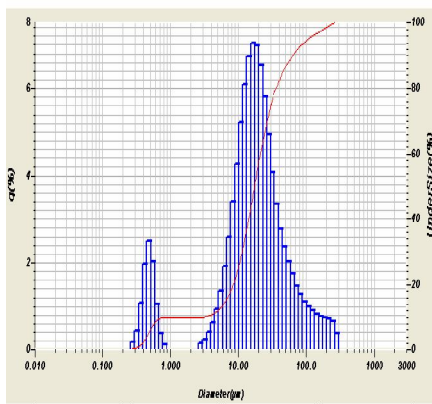
2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

CeO₂ được nghiền [8,9] trong cối sứ, bi sứ với thời gian dài nhất đến hơn 60h. Kích thước hạt CeO₂ được xác định bằng phương pháp phân bố cỡ hạt trên thiết bị Partica LA - 950 Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer của hãng HORIBA tại Viện Hóa học-Vật liệu. Hình ảnh và kích thước hạt được chụp bằng ảnh TEM trên máy JEOLJEM-1010 tại Phòng Hiển vi điện tử, Viện Vệ Sinh dịch tễ Paster. Hạt CeO₂ sau nghiền có kích thước chủ yếu cỡ nanô được pha với nồng độ 4 đến 8g/l vào bể mạ niken Watt có thành phần: NiSO₄ 250 g/l, NiCl₂ 60 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, laurinsunphát 0,03 g/l [10]. Mật độ dòng catốt được chọn từ 1 ÷ 2 A/dm². Dung

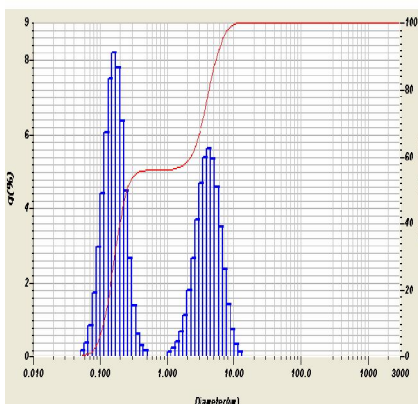
dịch được khuấy liên tục với tốc độ 40 vòng/phút, đun nóng đến khoảng nhiệt độ 40 ÷ 50°C và sử dụng anốt niken kim loại để cung cấp lượng niken tổn hao trong quá trình mạ. Thành phần hóa học của CeO₂ của mẫu gồm nhập ngoại và trên sản phẩm mạ được xác định bằng phổ EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) trên thiết bị JEON JSM 6490, JET 2300 của Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu COMPA tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH-CN VN.

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

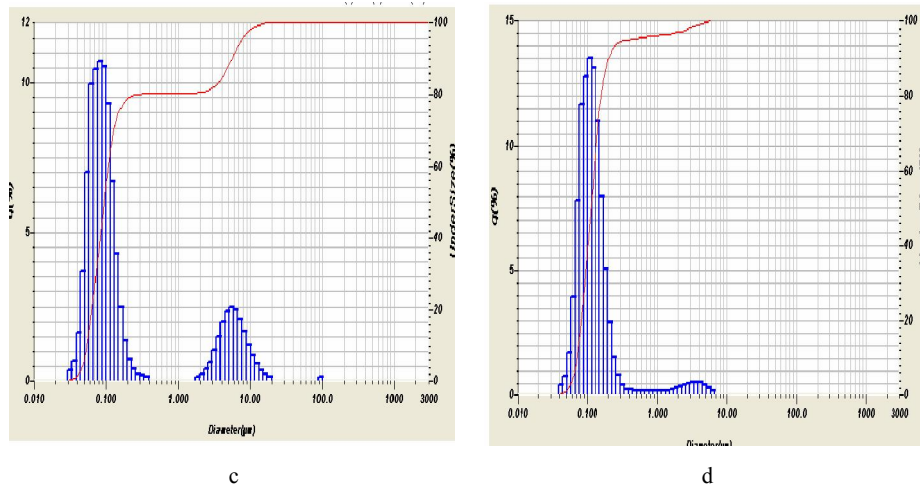
Kết quả phân tích phân bố cỡ hạt CeO₂ qua các thời gian nghiền khác nhau tại hình 2 cho thấy kích thước hạt chủ yếu từ cỡ hạt lớn 17.377 nm khi chưa nghiền (hình 2a) đã xuống chủ yếu 510 nm sau 2 h nghiền (hình 2b) và đạt kích thước đa số 115nm sau 48 h (hình 2d). Sau thời gian 48 giờ nghiền kích thước hạt CeO₂ dưới 115 nm chiếm gần 60 % và kích thước hạt đến 339 nm chiếm đến 95 %.



a



b

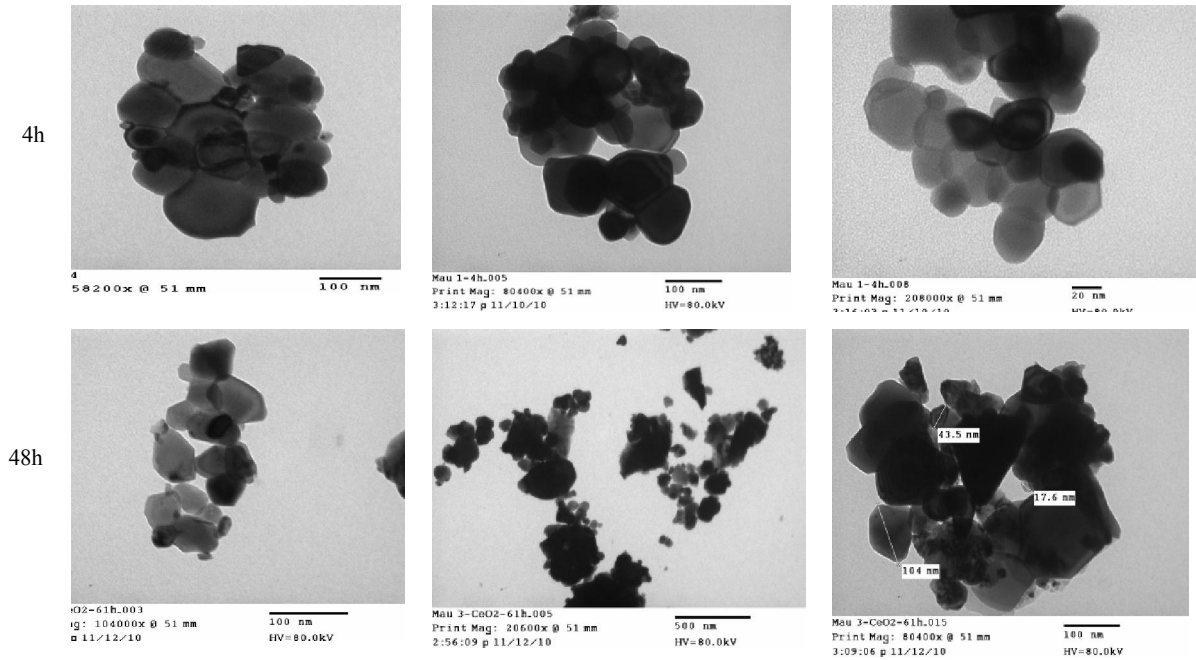


Hình 2. Phân bố cỡ hạt CeO_2 : a) chưa nghiền, b) sau 2h, c) sau 4h và d) sau 48h

Kết quả từ hình 2 cũng cho thấy rõ sự thay đổi đường phân bố cỡ hạt qua nghiền từ 2 vùng kích thước cỡ micro được tập trung chủ yếu vào vùng nano. Như vậy kỹ thuật nghiền cũng có thể đạt được kích thước cỡ 100 nm.

Ảnh TEM chụp CeO_2 qua các thời gian nghiền khác nhau đều cho thấy hình dáng chủ yếu của các hạt CeO_2 là hình đa diện cầu. Kích

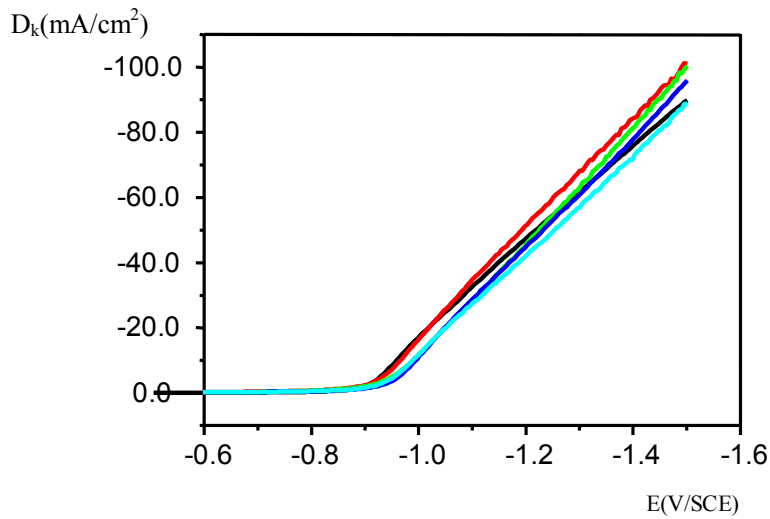
thước chủ yếu cũng trong vùng nano. Tuy nhiên do kết dính giữa các hạt kích thước đo được có thể là tổng của nhiều hạt nhỏ. Điều đó có ý nghĩa quan trọng để thực hiện các kỹ thuật phân tán hợp lý trong dụng dịch mạ composit.



Hình 3. Ảnh TEM và cỡ hạt CeO₂ với các độ phóng đại khác nhau: sau 4h và sau 48h nghiền

Đường cong phân cực của dung dịch mạ niken với các nồng độ CeO₂ khác nhau được trình bày trên hình 4 cho thấy không có ảnh

hưởng đáng kể đến quá trình phân cực catốt chứng tỏ CeO₂ là hợp chất trơ điện hóa.



Hình 4. Đường cong phân cực của quá trình mạ ni ken với các hàm lượng CeO₂ khác nhau: 1) 0 g/l; 2) 2 g/l; 3) 4 g/l; 4) 6 g/l và 5) 8 g/l.

Quá trình mạ tổ hợp với các hợp chất tro điện hóa như CeO_2 được thực hiện chủ yếu nhờ hiện tượng kết dính các hạt tro trên catốt đồng thời với phản ứng phóng điện của ion kim loại. Để các hạt tro CeO_2 khuếch tán đến gần bề mặt điện cực và vào lớp kép, dung dịch mạ niken cần phải khuấy liên tục trong quá trình mạ với kỹ thuật khuấy thích hợp.

Kết quả phân tích EDX lớp mạ niken composit với các hạt nano-micro CeO_2 được

trình bày tại bảng 1 cho thấy thành phần lớp mạ composit phản ảnh bản chất hóa học của quá trình mạ niken trên nền sắt với hàm lượng niken chủ yếu trên bề mặt đến hơn 70 % và sắt đến 2,66 %. Lượng oxy phát hiện được đến hơn 21 % phản ảnh sự có mặt các ôxít của các kim loại niken, sắt và chủ yếu là cesi. Lượng CeO_2 tương ứng phát hiện được trên bề mặt lớp mạ tính được từ kết quả xác định các nguyên tố kim loại và oxy có giá trị trong vùng 3,39 đến 6,74 %.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDX về thành phần % của mẫu mạ niken composit với các hạt CeO_2

Chất Mẫu	O, %	Fe, %	Ni, %	Ce, %	FeO, %	NiO, %	CeO_2 , %
M7-1	21,28	1,78	72,49	4,45	2,29	92,24	5,47
M7-2	21,32	2,10	73,05	3,54	2,70	92,96	4,34
M7-3	21,29	2,08	72,47	4,15	2,68	92,22	5,10
M7-4	21,26	1,68	72,04	5,02	2,16	91,67	6,17
M7-5	21,35	2,66	73,24	2,76	3,42	93,19	3,39
M7-6	21,26	1,05	72,92	4,77	1,35	92,79	5,86
M7-7	21,23	0,94	72,34	5,49	1,21	92,05	6,74
M7-8	21,30	2,01	72,73	3,96	2,58	92,55	4,87
M7-9	21,26	1,54	72,17	5,03	1,98	91,84	6,18

Thành phần CeO_2 trên bề mặt lớp mạ niken composit có thể so sánh được với mẫu gồm nhập ngoại (bảng 2) với thành phần CeO_2 từ 4,28 % đến 7,43 %. Kết quả bảng 2 cũng cho thấy các thành phần chủ yếu của chất mang là vật liệu gốm như các ôxít nhôm, canxi, manhê. Điều đặc biệt của xúc tác gốm là ngoài CeO_2 còn có lượng nhỏ paladi ôxít - một kim loại rất quý và đắt. Vì vậy khi mang được CeO_2 lên bề mặt kim loại mạ sẽ giảm được không những giá

thành về công nghệ chế tạo mà còn giảm được giá vật liệu nên nhờ đó tính khả thi trong ứng dụng rộng cũng sẽ cao hơn. Kết quả bảng 2 cũng cho thấy do mẫu nhập ngoại cùng với ô tô và hộp xúc tác trong ống xả đã qua hoạt động nên lượng cacbon được lắng đọng trên bề mặt gốm xốp cũng được phát hiện với hàm lượng khá cao từ 12,41% đến gần 24,49 %. Nếu lượng bụi cacbon không được xúc tác cháy hết mà tích tụ trên bề mặt gốm sẽ làm giảm hoạt

tính xúc tác. Do bề mặt gồm có cấu trúc xốp khăn hơn trên bề mặt kim loại mạ.
nên việc xử lý rửa sạch bụi cacbon cũng sẽ khó

Bảng 2. Kết quả phân tích EDX về thành phần % của mẫu gốm xúc tác nhập ngoại

Mẫu	1	1-1	2	2-2	3	3-3	4	4-4
Ce, %	2,47	3,48	2,54	3,49	4,89	6,05	4,55	5,66
Pd, %	0,19	0,27			0,12	0,16		
CeO ₂ , %		4,28		4,29		7,43		6,96
PdO, %		0,31				0,18		
Al ₂ O ₃ , %		30,46		32,17		24,91		29,09
P ₂ O ₅ , %		28,56		30,21		34,47		31,14
CaO, %		8,47		9,20		10,78		11,09
MgO, %		3,43		3,43		2,00		1,78
C, %	14,33	24,49	12,41	20,63	13,37	18,85	13,34	18,98

Kết quả phân tích EDX mẫu sắt tráng kẽm mạ niken composit với nano CeO₂ làm hộp xúc tác (hình 5) đã qua thử nghiệm xử lý khí thải được trình bày tại bảng 3.



Hình 5. Mẫu các lá thép mạ niken composit nano CeO₂ cho hộp xử lý khí thải

Mẫu xác định EDX được lấy ngẫu nhiên từ CeO₂ đủ để xúc tác. Kết quả thu được cũng cho lá phẳng và lá lượn sóng đều cho thấy lượng thấy chưa có thành phần của bụi cacbon đọng kim loại Ce cơ bản vẫn trong vùng tạo được lại như trên mẫu gốm nhập ngoại (xem bảng 2).

Bảng 3. Kết quả phân tích EDX của các mẫu tạo hộp xúc tác đã thử nghiệm

Chất Mẫu	O, %	Cl, %	Fe, %	Ni, %	Zn, %	Ce, %	Pb, %
	Mẫu phẳng	6.20	0.25	0.42	75.01	14.70	2.41
	8.34	0.29	14.56	73.53	2.20	1.08	
	4.48	0.44	0.63	77.51	14.03	1.70	1.21

Mẫu lượng sóng	7.01	0.46	2.88	74.33	12.66	1.45	1.21
	5.14	0.20	2.03	77.26	13.52	0.98	0.87
	5.59	0.32	1.65	72.16	13.52	6.31	0.45

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CeO₂ được sử dụng trong các hộp xúc tác để xử lý khí thải được nhập ngoại có thể chế tạo được đến kích thước micro-nano bằng kỹ thuật nghiền trong cối và bi sứ với thời gian hơn 48 giờ. Kích thước hạt xác định bằng phân tích phân bố cỡ hạt và TEM đều cho kích thước chủ yếu cỡ 100 nm.

Hàm lượng 4 ÷ 8 g/l CeO₂ cỡ micro-nano thêm vào dung dịch mạ niken Watt không tham gia phóng điện trên quá trình catốt, song sẽ được kết lắng cùng với quá trình mạ điện của niken vào lớp mạ nhờ quá trình khuếch tán đến điện cực khi khuấy thích hợp. Hàm lượng CeO₂ có trong lớp mạ niken nanocomposit đạt đến 3,39 ÷ 6,74 % tương đương với mẫu gồm xúc tác nhập ngoại.

NIKEN-NANO CeO₂ COMPOSITE PLATING FOR CATALYTIC BOX USED TO TREAT ENGINE EXHAUST GAS

Nguyen Duc Hung⁽¹⁾, Dao Khanh Du⁽²⁾, Pham Xuan Diep⁽³⁾

(1) Hanoi Chemical Institute

(2) Cao Thang Technical college of HCM City

(3) Hanoi Electric-Chemical Company

ABSTRACT: Engine exhaust gases can be treated by the catalyst box made of CeO₂ coated ceramic. In this study, Ni-CeO₂ particles composite were coated on the working surface of the catalyst box by electroplating. Cesi dioxide was crushed in the mortar and ceramic ball for 48 h. The nano-micro size of the particles was confirmed by TEM and particle size distribution analysis. Ni-CeO₂ composite coating was obtained by electroplating of Watt nickel solution with the addition of 4-8 g/l CeO₂ at cathode current density of 1-2 A/dm² and temperature of 40-50 °C. EDX analysis show that the CeO₂ content in the coating is about 6%, which is equivalent to the content of CeO₂ in the conventinal products.

Keywords: nickel-coating, nickel-nanocomposit coating, CeO₂ catalytic box, gas engine exhaust treatment.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Ngọc Châu: Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải, Tập 1,2,3, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, (2001)
- [2]. Hoàng Dương Tùng: Hiện trạng ô nhiễm môi trường không khí tại Việt Nam, Cục Bảo vệ Môi trường, Hà Nội, (2004)
- [3]. John J. Mooney: The 3-Way Catalytic Converter, California Air Resources Board, (2007)
- [4]. Charalampos Arapatsakos: The three way catalyst efficiency increase, International Journal of energy and environment, Issue 2, Vol. 3, 69-76, (2009)
- [5]. R.P. Verma: Applications of Nanotechnology in Petroleum/Energy Sector, Indian Oil Corporation Ltd., (2006)
- [6]. T. O'Keefe, P. Yu, S. Hayes, A. WWilliams, M. O'Keefe: Fundamental Evaluation of the Deposition of Cerium Oxide for Conversion Coating Applications, J. Electrochem. Soc., 149(12), C623-C630, (2002)
- [7]. Trương Thị Hòa: Vật liệu xúc tác nano CuO/CeO₂, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam, (2007)
- [8]. Vũ Đình Cự, Nguyễn Xuân Chánh: Công nghệ nano điều khiển đến từng phân tử, nguyên tử, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, (2004)
- [9]. Võ Quang Mai, Trần Thị Cúc Phương: Tổng hợp cesi đioxit siêu mịn bằng phương pháp sol - gel từ cesi (IV) nitrat và axit tartric, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, số 48, tr. 119-224., (2008)
- [10]. Nguyễn Đức Hùng: Sổ tay kỹ thuật mạ, NXB KH&KT, Hà Nội, (2000)