

# NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ HỆ XÚC TÁC Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ĐỂ XỬ LÝ NO<sub>x</sub> BẰNG CO

Lê Phúc Nguyên<sup>(1)</sup>, Đỗ Quang Thắng<sup>(2)</sup>

(1) Viện Dầu khí Việt Nam, (2) Trường Đại học Thủ Dầu Một

## TÓM TẮT

Đề tài tiến hành nghiên cứu khả năng sử dụng các hệ xúc tác trên cơ sở Ni, Ce mang trên hệ chất mang BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để xử lý NO<sub>x</sub> bằng CO. Các xúc tác được tổng hợp theo phương pháp kết tủa lắng đọng Ni, Ce và Ba từ các muối nitrat tương ứng. Các mẫu xúc tác được phân tích đặc trưng tính chất hóa lý bằng các phương pháp XRD, hấp phụ N<sub>2</sub> và SEM-EDX. Mẫu xúc tác cho độ chuyển hóa NO<sub>x</sub> cao nhất tương ứng với hàm lượng Ce là 10%. Hàm lượng Ce cao hơn hay thấp hơn đều làm giảm độ chuyển hóa NO<sub>x</sub>. Kết quả thu được cho thấy đã điều chế được vật liệu xúc tác trên cơ sở Ni, Ce và Ba phân tán tốt trên nền  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và mẫu có hoạt tính tốt nhất đạt độ chuyển hóa NO<sub>x</sub> 87,4% ở nhiệt độ phản ứng là 350°C.

**Từ khoá:** Ni-Ce, CeO<sub>2</sub>, Ba, xúc tác phân hủy trực tiếp NO<sub>x</sub>

## 1. GIỚI THIỆU

Hiện nay ở nước ta, vấn đề quan trắc chất lượng không khí và đánh giá tải lượng khí thải hầu như chưa được chú trọng đúng mức. Dù thông số đo đạc chưa được đầy đủ nhưng nhiều chuyên gia đã đánh giá Việt Nam là một trong những nước bị ô nhiễm môi trường không khí nghiêm trọng do lưu lượng ô tô, xe máy, số lượng phương tiện giao thông vận tải và nhà máy gia tăng khá nhanh. Trong đó hoạt động giao thông vận tải là nguồn chính gây ô nhiễm không khí ở đô thị (chiếm tỷ lệ khoảng 70%) [2,5,8].

Biến đổi khí hậu cũng đặt ra các thách thức mới cho việc kiểm soát ô nhiễm không khí, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và giảm thiểu thiệt hại kinh tế ở đất nước ta trong tương lai [5,8].

Có một số phương pháp xử lý NO<sub>x</sub> với sự tác động của xúc tác như sử dụng hệ xúc tác NO<sub>x</sub>-trap [4,6,9], hệ xúc tác khử chọn lọc NO<sub>x</sub> SCR-NO<sub>x</sub> [1,12] hay thông qua con đường phân hủy nhiệt trực tiếp NO<sub>x</sub> [3,7,10,11]. Trong các phương pháp giảm

thiểu ô nhiễm môi trường do khí thải động cơ gây ra thì phương pháp xử lý NO<sub>x</sub> thông qua con đường phân hủy nhiệt trực tiếp vẫn luôn thu hút nhiều sự quan tâm vì không cần dùng thêm một chất khử và kim loại quý nào cả. Các chuyên gia hy vọng rằng phương pháp xử lý NO<sub>x</sub> mới được phát triển sẽ sản xuất nhiều sản phẩm xử lý khí thải rẻ tiền, góp phần hữu ích trong việc bảo vệ môi trường ở Việt Nam trong tương lai gần [7,11]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu việc dùng phương pháp kết tủa kết hợp với hiệu ứng phân hủy nhiệt để nâng cao hiệu suất chuyển hóa NO<sub>x</sub> của hệ xúc tác trên cơ sở của Ce, Ni và Ba mang trên  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Phương pháp tổng hợp xúc tác

Các hệ xúc tác đều điều chế bằng việc đưa các pha hoạt tính lên chất mang  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150 m<sup>2</sup>/g) theo phương pháp thấm ướt và kết tủa như đã được tiến hành từ những nghiên cứu của chúng tôi [5-6].

Trước tiên, chúng tôi tiến hành khuấy một khối lượng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  với một ít nước ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$ , điều chỉnh dung dịch đạt  $\text{pH} = 10$ , giữ mẫu ổn định trong 15 phút. Sau đó, các muối  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  được hòa tan với lượng nước vừa đủ. Khối lượng các muối được tính toán sao cho %BaO trong mẫu xúc tác là 10%, %Ni là 15% và lượng Ce tỷ lệ phần trăm với khối lượng xúc tác là 5%, 10%, 15%.

Cho đồng thời dung dịch của các muối  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  vào becher chứa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dùng  $\text{NH}_3$  để điều chỉnh dung dịch đạt  $\text{pH} = 10$  và giữ ổn định trong 30 phút ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$ . Sau đó nâng nhiệt độ để cô cạn. Chất rắn sau khi cô cạn được cho vào tủ sấy khoảng 12 giờ, trước khi đem khử với  $\text{H}_2$  ở  $550^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.

Các mẫu xúc tác chứa Ni,  $\text{CeO}_2$  và BaO mang trên  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  được kí hiệu là  $15\text{Ni}_x\text{CeBa/Al}$  (với x là phần trăm khối lượng Ce so với khối lượng xúc tác).

## 2.2 Phương pháp khảo sát cấu trúc, hình thái, thành phần pha của xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định cấu trúc, thành phần pha trong mẫu xúc tác. Các mẫu được đo trên thiết bị Bruker D8, dùng điện cực Cu(40kV, 40mA), góc quét từ  $3^\circ$  đến  $80^\circ$ , bước quét là  $0,02^\circ$  với thời gian ở mỗi bước là 3 giây. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt B.E.T của các mẫu cũng được đo thông qua sự hấp phụ  $\text{N}_2$  ở  $-196^\circ\text{C}$  với máy Micromeritics. Trước khi đo, các mẫu được xử lý ở  $25^\circ\text{C}$ , trong chân không trong 8 giờ để loại bỏ hết các thành phần hấp phụ trên bề mặt mẫu. Hình thái của xúc tác được xác định bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi FE-SEM S4800. Ngoài ra, việc phân tích phân bố nguyên tố bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) cũng được tiến hành trên thiết bị này.

## 2.3 Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát nhờ một hệ thống xúc tác có chứa ống thủy tinh hình chữ U (fixed bed reactor) thiết lập tại phòng thí nghiệm. Reactor được đặt vào lò nung ống có thể điều chỉnh nhiệt độ phản ứng ( $250^\circ\text{C}$ – $400^\circ\text{C}$ ). Hỗn hợp khí gồm 500ppm  $\text{NO}_x$  và 10000ppm CO được đưa qua reactor với lưu lượng dòng khí tổng cố định là 40ml/phút. Thời gian phản ứng cố định là 60 phút cho mỗi thí nghiệm. Kết quả định lượng  $\text{NO}_x$  khi đi qua ống phản ứng chứa cát (mẫu so sánh) và mẫu xúc tác xác định được hiệu suất chuyển hóa  $\text{NO}_x$ , từ đó đánh giá hoạt tính xúc tác của các mẫu.

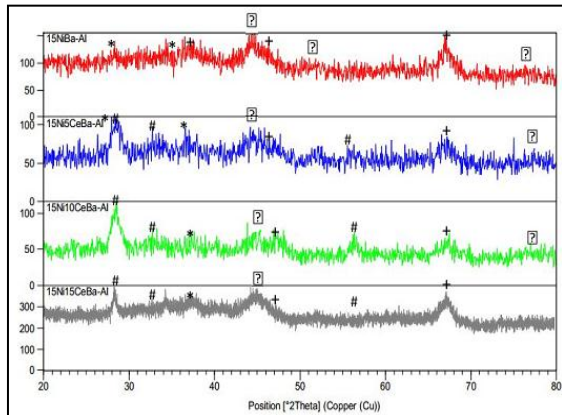
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng cấu trúc xúc tác bằng XRD

Kết quả khảo sát cấu trúc bằng phương pháp XRD (Hình 1) cho thấy các pha chính của các mẫu xúc tác  $15\text{Ni}_5\text{CeBa/Al}$ ,  $15\text{Ni}_{10}\text{CeBa/Al}$  và  $15\text{Ni}_{15}\text{CeBa/Al}$  là Ni,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  và  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Trên mẫu  $15\text{NiBa/Al}$  có pic nhiễu xạ đặc trưng của các pha là Ni,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ .

### 3.2 Khảo sát hình thái xúc tác

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (bảng 1) cho thấy quá trình đưa Ce lên hệ  $15\text{NiBa/Al}$  đã làm giảm diện tích bề mặt không nhiều, khoảng 8,1% với mẫu  $15\text{Ni}_{10}\text{CeBa/Al}$ . Ngoài ra, chúng tôi nhận thấy khi tăng hàm lượng của Ce thì sẽ làm diện tích bề mặt riêng của mẫu: từ  $105,3\text{m}^2/\text{g}$  tương ứng với mẫu  $15\text{NiBa/Al}$  giảm xuống 96,8; 95,1 và  $89,2\text{m}^2/\text{g}$  lần lượt tương ứng với các mẫu  $15\text{Ni}_5\text{CeBa/Al}$ ,  $15\text{Ni}_{10}\text{CeBa/Al}$  và  $15\text{Ni}_{15}\text{CeBa/Al}$ . Việc thay thế một phần chất mang alumina bằng các oxit cerium đã làm giảm dần diện tích bề mặt riêng của mẫu.

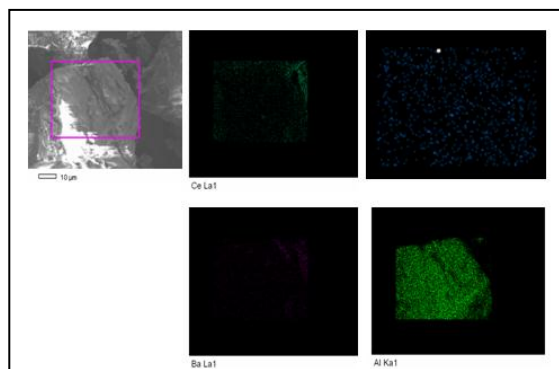


**Hình 1.** Giản đồ XRD của các mẫu xúc tác: ([?])Ni, (+)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (#) CeO<sub>2</sub>, (\*) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Bảng 1.** Diện tích bề mặt BET của các mẫu

Mẫu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
15NiBa/Al	105,3
15Ni5CeBa/Al	96,8
15Ni10CeBa/Al	95,1
15Ni15CeBa/Al	89,2

Để làm rõ hơn khả năng phân bố gần giữa các pha hoạt tính, nhóm tác giả tiếp tục đặc trưng hình thái các mẫu xúc tác 15Ni5CeBa/Al, 15Ni10CeBa/Al và 15Ni15-CeBa/Al bằng phương pháp SEM-EDX (hình 2, 3). Từ kết quả phân tích SEM-EDX cho thấy sự phân bố của nguyên tố Ce, Ni và Ba tương đối đều nhưng nguyên tố Al lại không đều. Ngoài ra kết quả phân tích SEM-EDX của các mẫu xúc tác đều cho thấy trên nền Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có các hạt pha hoạt tính phân bố đều trên bề mặt lẫn bên trong lỗ xốp.



15Ni5CeBa/Al

Ở mẫu xúc tác 15Ni10CeBa/Al thì các thành phần CeO<sub>2</sub>, Ni và BaO được phân bố đều nhất trên bề mặt chất mang. Như vậy, phương pháp sử dụng để tổng hợp xúc tác cho thấy ưu điểm trong việc kết tủa định hướng các pha hoạt tính trên chất mang.

### 3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác

#### 3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Ce

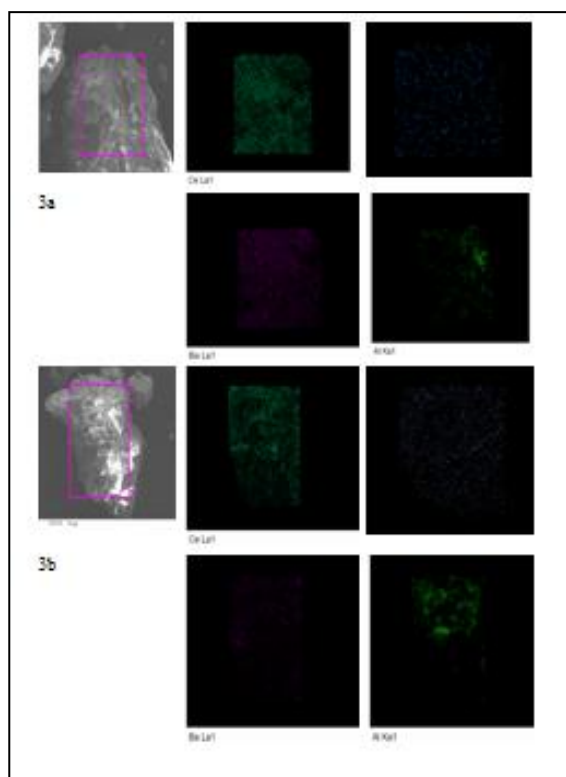
Kết quả nghiên cứu ở Bảng 2 cho thấy mẫu Ba/Al không tham gia vào phản ứng chuyển hóa NO<sub>x</sub> thành N<sub>2</sub>. Để làm rõ vai trò của Ce trong hệ xúc tác đến quá trình chuyển hóa NO<sub>x</sub>, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng deNO<sub>x</sub> trên các hệ xúc tác Ba/Al và 15NiBa/Al trước khi khảo sát các hệ xúc tác phối hợp trên cơ sở Ni, Ce mang trên hệ chất mang BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả khảo sát mẫu xúc tác 15NiBa/Al không chứa Ce đạt hiệu suất chuyển hóa là 62,1 cho thấy Ni có hoạt tính xúc tác cho việc phân hủy trực tiếp NO<sub>2</sub> thành N<sub>2</sub> trong điều kiện có oxy ở nhiệt độ 350°C.

Tiếp theo, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng biến tính hệ xúc tác 15NiBa/Al bằng việc đưa vào hệ xúc tác này một thành phần được báo cáo là có hoạt tính chuyển hóa NO<sub>x</sub> rất tốt là cerium oxit (CeO<sub>2</sub>). Các kết quả về phần trăm chuyển hóa NO<sub>x</sub> của các hệ xúc tác khi thay đổi lượng Ce từ 5% đến 15% được trình bày trong Bảng 2.

Kết quả cho thấy, khi hàm lượng Ce tăng, hiệu suất chuyển hóa tăng dần và đạt cực đại ở mẫu với hàm lượng 10% (87,4%), sau đó giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng Ce, đến 15% thì hiệu suất chuyển hóa còn 80,1%. Điều này cho thấy Ni và CeO<sub>2</sub> thật sự đóng vai trò xúc tác cho quá trình phân hủy nhiệt trực tiếp NO<sub>x</sub> thành

N<sub>2</sub>. Mặt khác, với sự có mặt của Ni và CeO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> hấp phụ (hay bị bẫy) có khả năng bị chuyển hóa để giải phóng các tâm hấp phụ cho quá trình chuyển hóa tiếp theo.

Để giải thích các kết quả này, chúng tôi đã tiến hành những khảo sát sâu hơn về hình thái, độ phân bố của các pha của các vật liệu xúc tác. Trước tiên, chúng tôi nhận thấy khi tăng hàm lượng của Ce thì sẽ làm diện tích bề mặt riêng của mẫu: từ 96,8 m<sup>2</sup>/g tương ứng với mẫu 15Ni5CeBa/Al giảm xuống 95,1 và 89,2 m<sup>2</sup>/g lần lượt tương ứng với các mẫu 15Ni10CeBa/Al và 15Ni15CeBa/Al. Việc thay thế một phần chất mang  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng các oxit cerium làm giảm diện tích bề mặt riêng của mẫu. Đây có thể là một nguyên nhân làm giảm hoạt tính xúc tác do độ phân bố của các pha oxit cerium, niken và barium bị giảm mạnh ở mẫu 15Ni15CeBa/Al.



**Hình 3.** Kết quả phân tích SEM-EDX của mẫu (a) 15Ni10CeBa/Al; (b) 15Ni15CeBa/Al

Khi hàm lượng pha hoạt tính Ce thêm vào còn ít, số tâm hoạt tính ít, hiệu suất chuyển hóa thấp. Khi hàm lượng pha hoạt tính Ce tăng dần thì số tâm hoạt tính tăng, hiệu suất chuyển hóa tăng. Nếu cho quá nhiều pha Ce vào (mẫu 15Ni15CeBa/Al), hoạt tính vẫn bị giảm thấp do các tâm Ni và BaO bị che lấp bởi Ce cũng như có xuất hiện quá trình kết khối các hạt chứa pha Ni, Ce như trong hình 3, làm giảm hiệu quả xúc tác.

Tiếp theo, tiến hành khảo sát hoạt tính của mẫu 15Ni10CeBa/Al theo thời gian sử dụng xúc tác. Đây là mẫu xúc tác chính mà chúng tôi quan tâm và cũng là mẫu có hoạt tính chuyển hóa NO<sub>x</sub> tốt nhất qua quá trình khảo sát trong phòng thí nghiệm.

**Bảng 2.** Độ chuyển hóa NO<sub>x</sub> của các mẫu xúc tác Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính với Ni, Ce tại nhiệt độ 350°C trong hỗn hợp khí 500ppm NO<sub>x</sub>, 10000ppm CO

Mẫu	Độ chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%)
Ba/Al	1,6
15NiBa/Al	62,1
15Ni5CeBa/Al	76,2
15Ni10CeBa/Al	87,4
15Ni15CeBa/Al	80,1

### 3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian sử dụng xúc tác

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của mẫu 15Ni10CeBa/Al trong phản ứng phân hủy nhiệt NO<sub>x</sub> theo thời gian sử dụng được trình bày trong Bảng 3. Khi kéo dài thời gian làm việc của mẫu xúc tác, chúng tôi quan sát thấy có sự giảm hoạt tính khoảng 6,5% sau 5 giờ. Tuy nhiên từ giờ thứ 5, hiệu suất chuyển hóa thay đổi rất ít cho đến giờ thứ 10 trong điều kiện phản ứng. Điều này chứng tỏ thời gian làm việc có ảnh hưởng lên số lượng các tâm xúc tác được giải phóng. Thời gian sử dụng càng lâu thì số tâm xúc tác bị che lấp

càng nhiều. Và đến một thời điểm nào đó, khi tất cả các tâm xúc tác đều che lấp tối đa, thì kích thước hạt của các pha hoạt tính đã đạt trạng thái ổn định. Lúc này, thời gian khử dù có tăng lên thì hiệu suất chuyển hóa của xúc tác cũng không thay đổi đáng kể. Như vậy, khi kéo dài thời gian làm việc của mẫu 15Ni10CeBa/Al ngoài giả thuyết về sự che lấp các tâm hoạt tính thì giả thuyết về kích thước hạt của các pha hoạt tính đã đạt trạng thái ổn định trong quá trình phản ứng đều ảnh hưởng đến độ chuyển hóa NO<sub>x</sub> của vật liệu xúc tác.

**Bảng 3.** Độ chuyển hóa NO<sub>x</sub> của mẫu 15Ni10-CeBa/Al theo thời gian sử dụng xúc tác (giờ)

Thời gian sử dụng (giờ)	Độ chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%)
1	87,4
2	86,7

3	85,9
4	83,6
5	81,7
7	80,5
9	79,4
10	78,9

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác 15Ni10CeBa/Al với sự phân bố của nguyên tố Ce, Ni và Ba khá đều đặn trên bề mặt  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả thu được cho thấy việc thêm Ce đã làm tăng độ chuyển hóa NO<sub>x</sub>. Như vậy, định hướng ban đầu của nhóm nghiên cứu trong việc sử dụng Ce làm thành phần biến tính nhằm làm tăng hiệu suất chuyển hóa NO<sub>x</sub> là hoàn toàn hợp lý. Vật liệu xúc tác tốt nhất tìm được là 15Ni10CeBa/Al có thể đạt 87,4% chuyển hóa NO<sub>x</sub> ở nhiệt độ phản ứng là 350<sup>o</sup>C.

### STUDY ON SYNTHESIS OF ALUMINA CATALYSTS SUPPORTED Ni-Ce BASED MIXED OXIDES TO DIRECT DECOMPOSITION NO<sub>x</sub> IN THE PRESENCE OF CO

Le Phuc Nguyen<sup>(1)</sup>, Do Quang Thang<sup>(2)</sup>

(1) Vietnam Petroleum Institute, (2) University of Thu Dau Mot

#### ABSTRACT

NO<sub>x</sub> removal was studied using Ni, Ce supported on BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to eliminate NO<sub>x</sub> in the presence of CO. The catalysts were prepared by deposition of Ni, Ce, Ba over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition, the catalysts were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption and SEM-EDX. The catalyst with highest NO<sub>x</sub> conversion is 10% Ce. The higher or lower Ce loading both decrease NO<sub>x</sub> conversion. The results indicated that Ni, Ce and Ba was highly dispersed on the surface of the support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the best catalyst was the sample prepared with the best NO<sub>x</sub> conversion of 87,4% at 350<sup>o</sup>C.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Corbos, E.C., et al., *Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental (2008), 80(1–2), p. 62-71.
- [2] Kinga Skalska, *Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review*, Science of the Total Environment (2010), 408 3976–3989.
- [3] Junjiang Zhu, Dehai Xiao, Jing Li, Xiangguang Yang, YueWua *Effect of Ce on NO direct decomposition in the absence/presence of O<sub>2</sub> over La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>SrNiO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3)*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 234 (2005), 99–105.
- [4] Lietti, L., I. Nova, and P. Forzatti, *Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt–Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts*. Journal of Catalysis, 2008. 257(2): p. 270-282.

- [5] Le Phuc Nguyen, Do Quang Thang, *Emission Control for Diesel and Lean Gasoline Engines: The Role of Catalysts and Fuel Quality*, 2<sup>nd</sup> International Conference on Automotive Technology, Engine and Alternative Fuels (ICAEF2012), HCMC University of Technology (2012), 28-32.
- [6] Le Phuc, N., et al., *A study of the ammonia selectivity on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst during the NO<sub>x</sub> storage and reduction process*. Catalysis Today (2011), 176(1), p. 424-428.
- [7] Nobuhito Imanaka, Toshiyuki Masui, *Review Advances in direct NO<sub>x</sub> decomposition catalysts*. Appl. Catal. A 431 (2012), 1–8.
- [8] Nguyen Thi Kim Oanh, *Integrated Air Quality Management: Asian Case Studies*, CRC Press Singapore, 2013.
- [9] Sakamoto Y, Motohiro T, Matsunaga S, Okumura K, Kayama T, Yamazaki K et al, *Transient analysis of the release and reduction of NO<sub>x</sub> using a Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Catal Today, 121 (2007), 217-25.
- [10] Shinji Iwamoto, Ryosuke Takahashi, Masashi Inoue, *Direct decomposition of nitric oxide over Ba catalysts supported on CeO<sub>2</sub>-based mixed oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 70 (2007), 146-150.
- [11] Tatsumi Ishihara, Kazuya Goto, *Direct decomposition of NO over BaO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Catalysis Communications, 164 (2011), 484–488.
- [12] Yuhai Hu, Keith Griffiths, Peter R. Norton, “*Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years*”, Surface Science, 603 (2009), 1740-1750.