

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ĐẾN HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA OXIT HỖN HỢP CuO-CeO₂ CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA CO

Hoàng Thị Hương Huế^{1*}, Đào Ngọc Nhiệm²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 8-7-2013

Abstract

Influence of preparation methods (combustion and impregnation) on the oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalysts has been investigated. Both samples are characterized by means of H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and Raman spectroscopy. CuO-CeO₂ prepared by combustion shows that there are three CuO species in the mixed oxide: the Cu²⁺ is mostly exist in the Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} solid solution and the left in the bulk CuO and finely dispersed CuO species on the surface of CeO₂. CuO-CeO₂ prepared by impregnation shows that there are two CuO species in the mixed oxide: the Cu²⁺ is mostly exist in the finely dispersed CuO species on the surface of CeO₂ and the left in the Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} solid solution. The calculating results of the oxygen vacancy concentration in CuO-CeO₂ mixed oxide from Gaussian deconvolution of Raman spectra showed that, oxygen vacancy concentration in CuO-CeO₂-combustion and CuO-CeO₂-impregnation are 12.7 % and 29.7 %, respectively. The catalyst prepared by impregnation is more active for the oxidation of CO, which caused significant differences in the redox properties and the dispersion of copper species. The discrepancies in the dispersion of copper species and the degree of interaction between copper species and ceria determined the reversible redox properties, and consequently the catalytic performance.

Keywords: CuO-CeO₂, CO oxidation, combustion, impregnation.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường là vấn đề thời sự của toàn xã hội, trong đó ô nhiễm không khí tỏ ra khó kiểm soát nhất. Thành phần chính của khí ô nhiễm là CO, NO_x và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Để giảm thiểu sự phát thải của các chất này ra môi trường, có nhiều biện pháp công nghệ được áp dụng như: hấp phụ, hấp thụ, đốt cháy, oxi hóa.... Trong đó, oxi hóa hoàn toàn là con đường đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong thời gian gần đây. Các nghiên cứu trong lĩnh vực này được tập trung trên hai loại xúc tác chính là: xúc tác kim loại quý và xúc tác oxit. Các xúc tác kim loại quý tỏ ra có hoạt tính tốt nhất và có hiệu quả cho phản ứng oxi hóa CO [1]. Tuy nhiên, chúng có hạn chế là dễ bị thiêu kết và đặc biệt giá thành cao. Vì vậy, việc tìm ra các hệ xúc tác trên cơ sở các oxit kim loại có giá thành thấp và có hoạt tính xúc tác cao đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học [2].

Oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được coi là chất xúc tác rất hiệu quả cho các phản ứng oxi hóa khác nhau: oxi hóa hoàn toàn và chọn lọc CO trong dòng khí giàu H₂, oxi hóa hydrocarbon, oxi hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi [3, 4]...

Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy, thành phần, hình thái và cấu trúc của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác của nó. Các yếu tố này phụ thuộc rất nhiều vào các điều kiện và các phương pháp tổng hợp.

Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ bằng phương pháp đốt cháy và phương pháp tẩm và so sánh các đặc trưng chính của nó có liên quan đến hoạt tính xúc tác cho quá trình oxi hóa CO.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO₂

2.1.1. Tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ bằng phương pháp đốt cháy

Oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy (kí hiệu CuO-CeO₂-cháy) được tổng hợp theo tài liệu [5] từ polyvinylancol (PVA), dung dịch Cu(NO₃)₂ 1 M, Ce(NO₃)₃ 1 M và axit xitric 2 M có tỷ lệ mol của Cu/(Cu+Ce) = 0,1; xitric/(Cu+Ce) = 1 và phần trăm về khối lượng của PVA/ [Cu(NO₃)₂ + Ce(NO₃)₃] = 20 %. Dung dịch hỗn hợp được làm

bay hơi nước ở nhiệt độ 80-90 °C để thu được gel màu xanh lá cây đậm. Gel được làm khô ở 150 °C qua đêm, gel khô sẽ cháy khi được gia nhiệt ở 300 °C, sản phẩm được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút.

2.1.2. Tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ bằng phương pháp tẩm

Chất mang CeO₂ và oxit hỗn hợp CuO/CeO₂ tổng hợp bằng phương pháp tẩm được tổng hợp theo tài liệu [6].

Trước tiên, chất mang CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy từ PVA, dung dịch Ce(NO₃)₃ 1 M và axit xitric 2 M, sao cho phần trăm khối lượng của PVA/Ce(NO₃)₃ = 30 % và tỉ lệ mol xitric/Ce³⁺ = 3/1. Dung dịch hỗn hợp được làm bay hơi nước trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 80-90 °C. Khi khoảng 2/3 lượng nước bay hơi thu được gel trông giống như mật ong có màu vàng nâu và nhớt. Nâng nhiệt độ lên khoảng 150 °C để làm khô gel. Sau khoảng 5-10 phút, gel trở nên khô và tạo thành khối xốp có màu vàng nhạt, dần dần chuyển sang màu nâu và sẽ tự cháy. Sau quá trình cháy sẽ thu được sản phẩm là CeO₂ ở dạng bột mịn, màu vàng nhạt.

Oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm được tiến hành như sau: ngâm CeO₂ trong dung dịch Cu(NO₃)₂ 1 M theo tỉ lệ mol Cu/(Cu+Ce) = 0,1. Hỗn hợp sau khi tẩm được làm khô trong tủ sấy ở 80 °C trong thời gian là 20 giờ. Sau đó, được nung ở 500 °C trong 3 giờ, thu được sản phẩm là oxit hỗn hợp CuO-CeO₂—tẩm ở dạng bột có màu xám.

2.2. Khảo sát khả năng oxi hóa CO của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂

Hoạt tính xúc tác của sản phẩm cho quá trình oxi hóa CO được tiến hành trên hệ vi dòng với tốc độ dòng khí tổng 1000 ml/phút, khí mang 10% O₂ + 9% N₂ (theo thể tích), nồng độ CO trong dòng khí vào: 500ppm, khối lượng xúc tác: 200 mg, nồng độ CO trước và sau khi đi qua xúc tác được đo trên máy Lancom II (Anh). Ống phản ứng được đặt trong lò gia nhiệt có gắn cặp nhiệt điện được điều chỉnh bởi chương trình nhiệt độ với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút từ 30°C đến 327 °C. Độ chuyển hoá CO được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa CO(\%)} = (C_{\text{trước}} - C_{\text{sau}}) \cdot 100\% / C_{\text{trước}}$$

Trong đó, C_{trước} và C_{sau} tương ứng là nồng độ CO (ppm) ban đầu và sau khi đi qua xúc tác.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

- Các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp được xác định bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H₂ (H₂-TPR) trên máy AutoChem II 2920 V3.03. Đầu tiên, mẫu được loại bỏ nước và các khí hấp thụ trong không khí bằng cách nâng nhiệt của mẫu lên 300 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút trong dòng khí He, giữ ở nhiệt độ này 30 phút, rồi đưa về nhiệt độ phòng. Để thực hiện chương trình khử nhiệt độ, mẫu được nâng từ 20 °C đến 700 °C với tốc độ nâng nhiệt 10°/phút trong dòng khí chứa 10 % H₂/Ar.

- Phổ Raman của các hợp chất được đo ở nhiệt độ phòng trên máy Renishawi in Via Raman Microscope trong vùng 300÷800 cm⁻¹, sử dụng đèn laser Argon 534 nm tại trường Đại học Quốc gia Singapo (NUS).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng của vật liệu

Các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp được xác định bằng giản đồ H₂-TPR. Theo kết quả của nhiều công trình nghiên cứu cho thấy, dạng CuO nào có hoạt tính càng cao thì càng dễ phản ứng với H₂, do đó trên giản đồ khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H₂ sẽ xuất hiện pic khử ở nhiệt độ càng thấp. Các pic khử ở nhiệt độ dưới 310 °C được gán cho sự khử CuO. Nên trong khoảng nhiệt độ này, có bao nhiêu pic khử sẽ có bấy nhiêu dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ và diện tích của các pic này sẽ cho biết hàm lượng của các dạng CuO tương ứng [7].

Trên giản đồ khử của các oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và phương pháp tẩm đều xuất hiện nhiều pic khử của CuO. Chứng tỏ có nhiều dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂. Các pic khử ở nhiệt độ thấp (khoảng dưới 210 °C) được gán cho sự khử các dạng CuO có tương tác mạnh với chất mang, bao gồm:

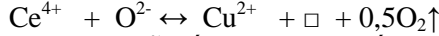
- CuO vô định hình: dạng này phân tán đều trên chất mang và tương tác với chất mang theo quá trình oxi hóa thuận nghịch trên bề mặt phân cách hai pha :

$$\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} - \square - \text{Cu}^{1+} + 0,5\text{O}_2\uparrow$$
trong đó □ là vị trí lỗ trống oxi sinh ra do việc loại bỏ O²⁻ khỏi mạng lưới tinh thể.

Cân bằng này làm tăng đáng kể lượng lỗ trống oxi trên bề mặt. Đây là dạng lỗ trống có độ linh động cao nhất của oxi trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂. Chính vì vậy, dạng CuO vô định hình phân tán đều trên chất mang có khả năng phản ứng cao nhất. Nên pic khử ở nhiệt độ thấp nhất (khoảng 140 °C đến 160

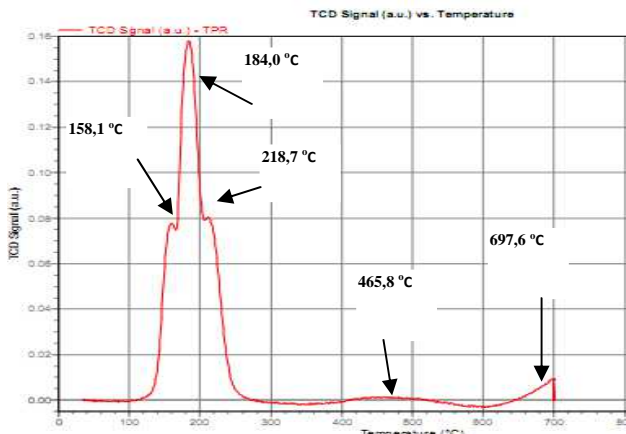
°C gọi là pic 1) được gán cho dạng CuO vô định hình [10].

- Dạng Cu²⁺ thay thế Ce⁴⁺ trong mạng lưới lập phương của CeO₂, tức là tạo thành dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ}, đồng thời tạo thành các lỗ trống oxi trong cấu trúc của CeO₂ [9]:

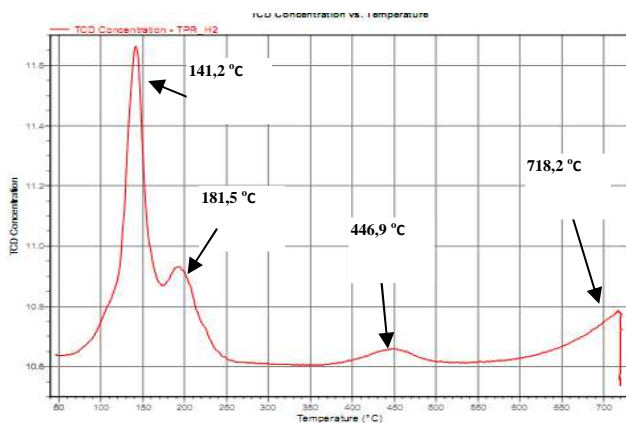


Do tạo thành các lỗ trống oxi trong cấu trúc của CeO₂, nên CuO trong dung dịch rắn cũng có khả năng phản ứng cao. Tuy nhiên, khả năng phản ứng của nó không bằng dạng CuO vô định hình. Vì vậy, pic khử ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 170 °C đến 210°C gọi là Pic 2) được gán cho các ion Cu²⁺ đi vào trong cấu trúc của CeO₂ tạo thành dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ}.

Pic khử ở trên 210 °C (gọi là Pic 3) được gán cho CuO ở trạng thái tập hợp lớn và ít tương tác với chất mang, đó chính là các tinh thể CuO [9, 10].



Hình 1: Giản đồ H₂-TPR của CuO-CeO₂-cháy



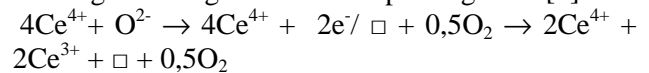
Hình 2: Giản đồ H₂-TPR của CuO-CeO₂-tâm

Từ hình 1 cho thấy, oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy có ba pic khử của CuO. Chứng tỏ oxit hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp này có cả ba dạng tồn tại của CuO là vô định hình, dung dịch rắn và tinh thể. Đồng thời từ hình 1 cũng cho thấy: pic chính trên

các giản đồ này là pic 2 (ở 184,0 °C), nên dạng CuO tồn tại chủ yếu trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy là dạng dung dịch rắn. Trong khi đó, oxit hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tâm chỉ có hai pic khử ở nhiệt độ thấp (141,2 °C và 181,5 °C) (hình 2). Chứng tỏ trong oxit hỗn hợp này chỉ có hai dạng tồn tại của CuO là vô định hình và dung dịch rắn. Pic chính trên giản đồ khử của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ này là pic 1 (ở 141,2 °C), nên dạng tồn tại chính của CuO trong oxit hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tâm là dạng vô định hình.

Theo tài liệu [11], CuO nguyên chất chỉ có một pic khử duy nhất ở 310,8 °C. Như vậy, tất cả các dạng của CuO trong oxit hỗn hợp tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và phương pháp tâm đều có nhiệt độ khử thấp hơn của CuO nguyên chất, chứng tỏ sự tương tác giữa CuO với chất mang CeO₂ đã làm tăng khả năng phản ứng của CuO, điều này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu [7, 8, 11].

Trong môi trường khử, (đặc biệt là ở nhiệt độ cao) CeO₂ tạo thành cấu trúc khuyết tật thiếu oxi dạng CeO_{2-x} (với 0 < x < 0,5), đồng thời sinh ra các lỗ trống oxi trong cấu trúc theo phương trình [8]:

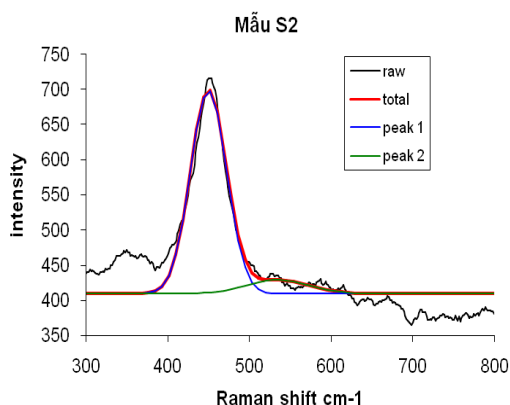


Do tạo thành oxi nên trên giản đồ khử H₂-TPR còn xuất hiện các pic khử oxi của CeO₂. Pic khử ở khoảng 400 °C được gán cho sự khử oxi trên bề mặt của CeO₂ và pic khử ở khoảng 700 °C được gán cho sự khử oxi trong cấu trúc của CeO₂ [7].

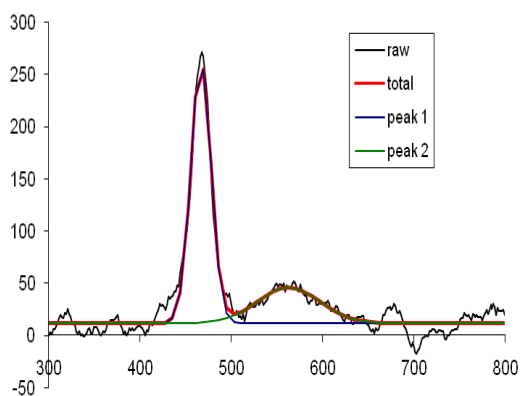
Như đã biết, trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂, CuO có thể tồn tại ở ba dạng: CuO vô định hình, Cu²⁺ thay thế Ce⁴⁺ trong mạng lưới lập phương của CeO₂ tức là tạo thành dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} và CuO tinh thể. Trong đó CuO tồn tại ở hai dạng đầu tương tác mạnh với chất mang CeO₂ tạo thành các lỗ trống oxi trên bề mặt và trong cấu trúc của CeO₂ (tức là dạng CeO₂ khuyết tật) [3, 4, 12]. Để xác định lỗ trống oxi trong cấu trúc tinh thể CeO₂, chúng tôi đã chụp phổ Raman của các oxit hỗn hợp CuO-CeO₂. Kết quả được chỉ ra trên các hình 3 và 4.

Trên phổ Raman của các oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng hai phương pháp trên đều xuất hiện hai dải hấp thụ. Dải thứ nhất có cường độ mạnh ở khoảng 450-460 cm⁻¹, dải hấp thụ này tương ứng với sự phối trí của các nguyên tử oxi quanh các nguyên tử xeri. Đây là pic của dạng lập phương tâm mặt của CeO₂. Dải hấp thụ thứ hai rộng nhưng có cường độ yếu ở khoảng 500-650 cm⁻¹. Dải này được qui gán cho sự khuyết tật của mạng lưới CeO₂ [3, 4, 12]. Sự tồn tại của dải thứ hai này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa CuO với chất mang CeO₂ dẫn đến việc hình thành khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới

của CeO_2 .



Hình 3: Phổ Raman của CuO-CeO_2 -cháy



Hình 4: Phổ Raman của CuO-CeO_2 -tâm

Theo quan điểm về xúc tác, diện tích của dải hấp thụ thứ hai đặc trưng cho mức độ khuyết tật mạng lưới tinh thể của CeO_2 (tức là nồng độ lỗ trống oxy trong cấu trúc tinh thể CeO_2). Do đó, diện tích của dải hấp thụ này là phép đo gián tiếp nồng độ lỗ trống oxy [4, 12]. Sử dụng phương pháp giải chập phổ Raman dựa trên hàm phân bố Gauss để tính diện tích của các dải hấp thụ đã xác định được nồng độ lỗ trống oxy trong oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 – cháy bằng 10,4 % và CuO-CeO_2 -tâm bằng 29,7 %. Như đã biết, nồng độ lỗ trống oxy trong oxit hỗn hợp càng cao khi hàm lượng của dạng CuO vô định hình và dạng dung dịch rắn càng cao. Việc tạo thành các tập hợp CuO tinh thể trên CeO_2 sẽ làm giảm khả năng phân tán của CuO trên bề mặt chất mang CeO_2 và dẫn đến làm giảm mật độ lỗ trống oxy trong sản phẩm [12]. Kết quả tính mật độ lỗ trống oxy theo phổ Raman phù hợp với kết quả của phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ: CuO-CeO_2 được tổng hợp bằng phương pháp tâm không có dạng CuO tinh

thể mà chỉ có hai dạng CuO tương tác tốt với chất mang nên có mật độ lỗ trống oxy cao hơn CuO-CeO_2 được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy.

Các kết quả của phương pháp phổ Raman và khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H_2 đã khẳng định có sự tương tác của các dạng CuO với chất mang CeO_2 . Chính sự tương tác này đã làm sai lệch cấu trúc tinh thể của CeO_2 và làm thay đổi các đặc trưng cũng như hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 so với các oxit đơn lẻ CuO và CeO_2 .

3.2. Khả năng xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 cho quá trình oxy hóa CO

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 cho quá trình chuyển hóa CO được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu suất xử lý CO của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2

Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất, %	
	CuO-CeO_2 -cháy	CuO-CeO_2 -tâm
30	51,6	60,6
47	53,2	68,2
67	63,6	71,6
87	68,4	75,4
107	72,8	76,8
127	83,4	84,8
147	91,2	97,6
167	97,2	98,2
187	98,2	98,6
207	98,6	98,6
227	98,6	98,8
247	98,6	99,2
267	98,8	99,4
287	99,2	99,4
307	99,2	99,4
327	99,2	99,4

Kết quả bảng 1 cho thấy, oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 được tổng hợp bằng hai phương pháp đều có khả năng xử lý CO cao. Tuy nhiên, oxit hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tâm cao hơn của oxit hỗn hợp tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy. Ngay ở 30 °C, hiệu suất xử lý CO của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 tổng hợp bằng hai phương pháp đều đạt trên 50 % (51,6 % với CuO-CeO_2 -đốt cháy và 60,6 % với CuO-CeO_2 -tâm). Khi nhiệt độ tăng đến 147 °C, hiệu suất xử lý CO đã đạt trên 90 % đối với phương pháp đốt cháy và xử lý gần như hoàn toàn CO đối với phương pháp tâm (97,6 %). Trong khi các vật liệu xúc tác khác phải trên 150 °C mới đạt được sự chuyển hóa 50 % và gần 400 °C mới xử lý gần như hoàn toàn CO [58]. Như vậy, oxit hỗn hợp

CuO-CeO₂ có hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO cao hơn hẳn các vật liệu xúc tác khác.

Khi pha tạp CeO₂ bằng CuO đã sinh ra các lỗ trống oxi, đây là nơi cung cấp các vị trí oxi hoạt động để hình thành dạng supeoxit (O₂⁻, được tạo thành bởi phản ứng của oxi ở pha khí với các lỗ trống oxi hay oxi trong mạng lưới). Đây chính là chất oxi hóa trung gian cho các phản ứng oxi hóa (O₂ ↔ O₂⁻ ↔ O₂²⁻ ↔ 2O⁻ ↔ 2O²⁻). Sự chuyển dời electron giữa lỗ trống oxi với các chất phản ứng dễ dàng hơn so với từ chất khử đến chất oxi. Chính vì vậy, việc tăng một lượng nhỏ lỗ trống oxi trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ đã làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác của nó [13].

Trong hệ xúc tác CuO-CeO₂, các tâm hoạt động cho các phản ứng oxi hóa chính là các lỗ trống oxi. Khi mật độ lỗ trống oxi càng lớn thì oxit hỗn hợp này có hoạt tính xúc tác càng cao. Nhiều công trình nghiên cứu đã khẳng định rằng, lỗ trống oxi được coi là yếu tố quan trọng nhất quyết định hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp này. Mật độ lỗ trống oxi lại phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng của dạng CuO vô định hình và dạng dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} trong oxit hỗn hợp. Khi hàm lượng của hai dạng này càng lớn thì lỗ trống oxi được tạo ra càng tạo ra nhiều, làm cho hoạt tính của xúc tác càng cao. Oxit hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tẩm chỉ có hai dạng tồn tại của CuO là vô định hình và dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ}. Trong đó, dạng tồn tại chính là CuO vô định hình - dạng có khả năng phản ứng cao nhất. Vì vậy, oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm có hiệu suất xử lý CO cao hơn oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu một số đặc trưng chính có liên quan đến hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và phương pháp tẩm. Oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy có ba dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp. Trong đó, dạng tồn tại chính là dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} và một phần dưới dạng CuO vô định hình và CuO tinh thể. Còn CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm chỉ có hai dạng tồn tại của CuO (vô định hình và dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ}). Đã chứng minh được sự có mặt lỗ trống oxi trong các oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ và đã xác định được mật độ lỗ trống oxi trong CuO-CeO₂-cháy là 10,4 % và CuO-CeO₂-tẩm là 29,7 %.

Đã thăm dò khả năng xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ cho quá trình chuyển hóa CO. Kết quả

cho thấy, oxit hỗn hợp CuO-CeO₂-tẩm có hoạt tính xúc tác cao hơn của CuO-CeO₂-đốt cháy. Ngay ở 30 °C, hiệu suất xử lý CO của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ tổng hợp bằng hai phương pháp đều đạt trên 50 % (51,6 % với CuO-CeO₂-đốt cháy và 60,6 % với CuO-CeO₂-tẩm). Khi nhiệt độ tăng đến 147 °C, hiệu suất xử lý CO đã đạt trên 90 % đối với phương pháp đốt cháy và xử lý gần như hoàn toàn CO đối với phương pháp tẩm (97,6 %).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Ruihong, S. Xiaowen, J. Lingyun, L. Jiqing, L. Mengfei. *Preparation and characterizations of Ce-Cu-O monolithic catalysts for ethyl acetate catalytic combustion*, Journal of Rare Earths, **28**(3), 383-386 (2010).
2. D. Delimaris, T. Ioannides, *VOC oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method*, Applied Catalysis B: Environmental, **89**, 295-302 (2009).
3. A. Gurbani, J. L. Ayastuy, M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz. *CuO-CeO₂ catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties*, International Journal of Hydrogen Energy, **35**, 11582-11590 (2010).
4. G. Marbán, A. B. Fuertes. *Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide*, Applied Catalysis B: Environmental, **57**, 43-53 (2005).
5. Nguyễn Đình Bằng, Hoàng Thị Hương Huế, Phạm Việt Hùng. *Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp xúc tác CuO - CeO₂ bằng phương pháp đốt cháy đến khả năng xử lý phenol của chúng*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lí, Sinh học, **16**(1), 72-77 (2011).
6. Hoàng Thị Hương Huế, Nguyễn Đình Bằng, Nguyễn Thị Thắm. *Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ bằng phương pháp tẩm và khả năng xúc tác của chúng cho phản ứng oxi hoá phenol*. Tạp chí Phân tích Hoá, Lí, Sinh học, **17**(2), 66-70 (2012).
7. P. Zimmer, A. Tschope, and R. Birringer. *Temperature - Programmed Reaction Spectroscopy of Ceria and Cu/Ceria-Supported Oxide Catalyst*, Journal of Catalysis, **205**, 339-345 (2002).
8. A. Trovarelli. *Catalytic properties of ceria and CeO₂ containing materials*, Catalysis Review- Science and Engineering, **38**(4), 440-441 (1996).
9. X. Zheng, S. Wang, S. Z. Hang, W. Huang, S. Wu. *Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation*, Catalysis Communications, **5**, 729-732 (2004).
10. B. F. Derekaya, C. Kutar, C. I. Guldur. *Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts*, Materials Chemistry and Physics, **115**, 496-501 (2009).
11. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis. *Influence of the preparation on the performance of*

- CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO*, Applied Catalysis B: Environmental, **56**, 87-93 (2005).
12. C. Hu. *Enhanced catalytic activity and stability of Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst for acetone combustion: Effect of calcination temperature*, Chemical Engineering Journal, **159**, 129-137 (2010).
13. M. Fu, X. Yue, D. Ye, J. Ouyang, B. Huang, J. Wu, H. Liang. *Soot oxidation via CuO doped CeO₂ catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis*, Catalysis Today, **153**, 125-132 (2010).

Liên hệ: Hoàng Thị Hương Huế

Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Quận Hoàn Kiếm, Hà Nội.

Email: huevoco@gmail.com

Điện thoại: 0986.236.174.