

## ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA CO CỦA CÁC OXIT CuO, CeO<sub>2</sub> VÀ OXIT HỖN HỢP CuO-CeO<sub>2</sub>

Hoàng Thị Hương Huế<sup>1\*</sup>, Đào Ngọc Nhiệm<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 8-7-2013

### Abstract

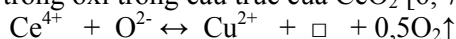
CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide with 7.5 % CuO content prepared by co-precipitation method, has been tested for the oxidation of CO conditions at 30-327 °C. Catalysts have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), H<sub>2</sub>-temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and Raman spectroscopy. H<sub>2</sub>-TPR results indicated that there are three CuO species in the mixed oxide: the Cu<sup>2+</sup> mostly exists in the bulk CuO and the left in Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solution and finely dispersed CuO species on the surface of CeO<sub>2</sub>. The calculating results of the oxygen vacancy concentration in CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide from Gaussian deconvolution of Raman spectra showed that, oxygen vacancy concentration in CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide was 4.5 %. Investigated catalytic possibility of CuO, CeO<sub>2</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide in transformation of CO. The results showed that, CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide has higher catalytic activity compared CuO and CeO<sub>2</sub> oxides. The synergistic interaction between CuO and CeO<sub>2</sub> is the main factor responsible for high catalytic activity of CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide. At ambient temperature (30 °C), yield of CO treatment of CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide was relatively high (53.2 %) and the transformation of CO almost finished at the temperature 207 °C (98.4 %).

**Keywords:** CuO-CeO<sub>2</sub>, CO oxidation, co-precipitation, catalyst.

### 1. MỞ ĐẦU

Trong môi trường khử (đặc biệt là ở nhiệt độ cao), CeO<sub>2</sub> có cấu trúc khuyết tật thiếu oxy dạng CeO<sub>2-x</sub> (với 0 ≤ x ≤ 0,5) với các lỗ trống oxy. Sau khi tạo thành một lượng lớn lỗ trống tại những vị trí ion oxy đã mất, CeO<sub>2-x</sub> vẫn có cấu trúc của canxi florua và dễ dàng bị oxy hóa thành CeO<sub>2</sub> trong môi trường oxy hóa [1]. Các ion O<sup>2-</sup> bị loại khỏi mạng lưới tinh thể CeO<sub>2</sub> sinh ra các lỗ trống theo phương trình sau:  $4\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{Ce}^{4+} + 2e/\square + 0,5\text{O}_2\uparrow \rightarrow 2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Ce}^{3+} + \square + 0,5\text{O}_2\uparrow$  trong đó  $\square$  là vị trí lỗ trống anion sinh ra do việc loại bỏ O<sup>2-</sup> khỏi mạng lưới tinh thể.

Các lỗ trống oxy trong cấu trúc canxi florua của CeO<sub>2</sub> cũng được sinh ra khi CeO<sub>2</sub> hòa tan oxit của các kim loại có số oxy hóa nhỏ hơn +4 [2, 3]. Khi có một lượng nhỏ ion Cu<sup>2+</sup> phân tán trên CeO<sub>2</sub> sẽ tạo thành các lỗ trống oxy trên bề mặt phân cách hai pha CuO và CeO<sub>2</sub> theo cân bằng [4, 5]  $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} - \square - \text{Cu}^{1+} + 0,5\text{O}_2\uparrow$  hoặc Cu<sup>2+</sup> có thể xâm nhập vào cấu trúc lập phương của CeO<sub>2</sub> bằng cách thay thế Ce<sup>4+</sup> và tạo thành các lỗ trống oxy trong cấu trúc của CeO<sub>2</sub> [6, 7]:



Lỗ trống oxy là nơi cung cấp các vị trí oxy hoạt động để hình thành dạng supeoxit (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, được tạo thành bởi phản ứng của oxy ở pha khí với các lỗ trống oxy hay oxy trong mạng lưới). Đây chính là chất oxy hóa trung gian cho các phản ứng oxy hóa (O<sub>2</sub> ↔ O<sub>2</sub><sup>-</sup> ↔ O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ↔ 2O<sup>-</sup> ↔ 2O<sup>2-</sup>). Sự chuyển dời electron giữa lỗ trống oxy với các chất phản ứng dễ dàng hơn so với từ chất khử đến chất oxy hóa. Chính vì vậy, việc tăng một lượng nhỏ lỗ trống oxy trong oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> sẽ làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác của nó [4, 8].

Carbon monoxit (CO) cùng với hydrocarbon và NO<sub>x</sub> thường được sinh ra từ nhiều quá trình công nghiệp, giao thông vận tải và sinh hoạt của con người, là những chất chính gây ô nhiễm không khí. Xúc tác ba hướng được coi là rất hiệu quả cho việc giảm thiểu sự ô nhiễm của các chất thải từ ô tô, xe máy. Tuy nhiên, hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý có giá thành cao, kém bền khi có mặt của các hợp chất chứa clo. Vì vậy, việc tìm ra các chất xúc tác trên cơ sở các kim loại chuyển tiếp có giá thành thấp nhưng có hoạt tính xúc tác cao đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học [9, 10].

Đồng kết tủa là một trong các phương pháp hóa học ướn quan trọng để tổng hợp vật liệu. Các tác

nhân kết tủa có thể là dung dịch muối vô cơ hoặc hidroxit của kim loại kiềm.

Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> bằng phương pháp đồng kết tủa với tác nhân kết tủa là Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> và nghiên cứu 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 CuO, CeO<sub>2</sub> và oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub>

Oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa theo tài liệu [11] từ dung dịch Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 M, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M (với tỉ lệ mol Cu/(Cu+Ce) = 0,15 và dùng dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 M điều chỉnh pH của dung dịch đến 9-10. Muối cacbonat bazơ của đồng và xeri tạo thành được để già hoá 30 phút, rồi tiến hành lọc, rửa. Kết tủa được rửa cho đến môi trường trung tính và sấy ở 110 °C qua đêm, sau đó nung ở 600 °C trong 3 giờ với tốc độ nâng nhiệt 10°/phút.

Các oxit đơn lẻ CuO và CeO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 M và Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M với qui trình tổng hợp giống như tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub>.

### 2.2. Khảo sát khả năng oxi hóa CO của các oxit CuO, CeO<sub>2</sub> và oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub>

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% O<sub>2</sub> + 9% N<sub>2</sub> (theo thể tích), nồng độ CO trong dòng khí vào: 500 ppm, 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:

Độ chuyển hoá CO(%) =  $(C_{\text{trước}} - C_{\text{sau}}) \times 100\% / C_{\text{trước}}$   
 Trong đó, C<sub>trước</sub> và C<sub>sau</sub> tương ứng là nồng độ CO (ppm) ban đầu và sau khi đi qua xúc tác.

### 2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE (Bruker, Đức) với bức xạ CuK<sub>α</sub> (bước sóng 0,15406 nm), điện thế 40 kV, 40 mA, góc đo 25÷80° bước quét 0,03°/0,2 giây, tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

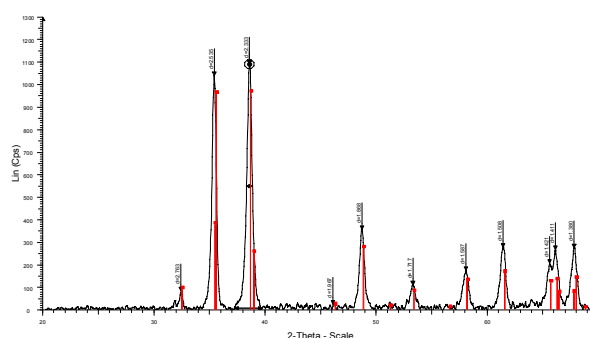
Khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí (H<sub>2</sub>-TPR): Các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp được xác định bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ trên máy Autochem II 2920 V3.03 tại Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Đầu tiên, mẫu được loại bỏ nước, cacbonat, và các khí hấp phụ trong không khí bằng cách nâng nhiệt của mẫu lên 300 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút trong dòng khí heli, giữ ở nhiệt độ đó 15 phút, làm lạnh đến nhiệt độ 40 °C trong dòng khí heli. Để thực hiện chương trình khử nhiệt độ, mẫu được nâng từ 40 °C đến 700 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút trong dòng khí chứa 10 % H<sub>2</sub>/Ar, giữ ở nhiệt độ 700 °C trong 20 phút.

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

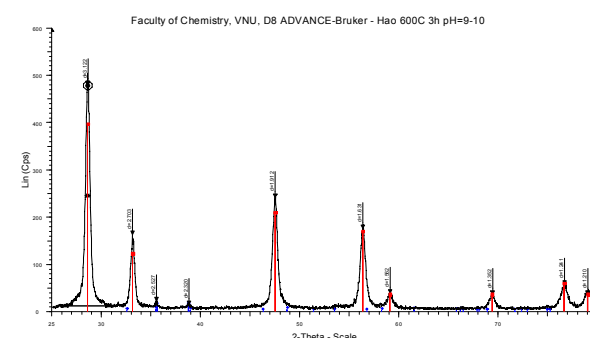
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Các đặc trưng của vật liệu

Thành phần pha của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> được chỉ ra trên hình 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của oxit CuO

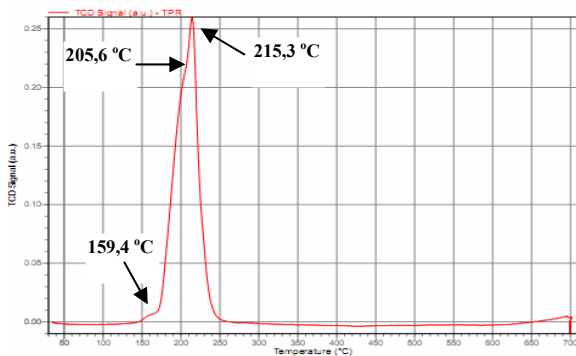


Hình 2: Giản đồ XRD của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub>

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của CuO (hình 1) cho thấy, xuất hiện các pic đặc trưng của CuO với cấu trúc đơn tà ở góc 2θ = 35,7°; 38,8° và 48,9° có cường độ tương đối mạnh, chứng tỏ mức độ tạo thành tinh

thể của CuO là khá tốt. Nhưng trên giản đồ nhiễu xạ tia X của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> (hình 2) chỉ xuất hiện các pic đặc trưng ở góc  $2\theta = 28,5^\circ; 33,0^\circ$  và  $47,5^\circ$  của CeO<sub>2</sub> với cấu trúc lập phương và các pic đặc trưng của CuO không xuất hiện trên giản đồ này. Nếu toàn bộ lượng CuO trong oxit hỗn hợp tồn tại dưới dạng tinh thể thì trên giản đồ nhiễu xạ ta sẽ quan sát thấy các pic đặc trưng của CuO vì hàm lượng của CuO đủ lớn (chiếm khoảng 7,5 % so với chất mang CeO<sub>2</sub>) để xuất hiện pic nhiễu xạ. Trên thực tế, không có pic nhiễu xạ của CuO, nên trong oxit hỗn hợp CuO có thể tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau như: CuO vô định hình, Cu-O-Ce tạo thành dung dịch rắn và CuO tinh thể.

Các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp được chỉ ra trên giản đồ khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H<sub>2</sub> (hình 3). Từ giản đồ khử theo chương trình nhiệt độ cho thấy, có 3 pic khử của CuO ở các nhiệt độ 159,4 °C; 205,6 °C và 215,3 °C. Chứng tỏ có ba dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp.



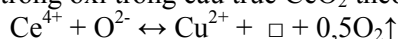
Hình 3: Giản đồ H<sub>2</sub>-TPR của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub>

Pic khử ở nhiệt độ thấp nhất (159,4 °C) được gán cho dạng khử của CuO ở trạng thái 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:

$$\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \square + \text{Cu}^+ + 0,5\text{O}_2\uparrow$$

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-CeO<sub>2</sub>. Chính vì vậy, dạng CuO vô định hình phân tán đều trên chất mang có khả năng phản ứng cao nhất. Do đó pic khử của dạng này xuất hiện ở nhiệt độ thấp nhất.

Vai pic ở nhiệt độ 205,6 °C được gán cho sự khử CuO trong dung dịch rắn Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Sự tạo thành dung dịch rắn là do Cu<sup>2+</sup> đã thay thế Ce<sup>4+</sup> trong mạng lưới lập phương của CeO<sub>2</sub>, đồng thời sinh ra các lỗ trống oxi trong cấu trúc CeO<sub>2</sub> theo cân bằng:



Lỗ trống oxi trong cấu trúc của CeO<sub>2</sub> có khả năng phản ứng không cao bằng lỗ trống oxi trên bề mặt, nên dạng này của CuO trong oxit hỗn hợp có khả năng phản ứng không cao bằng dạng CuO vô định hình.

Pic khử thứ ba ở 215,3 °C là pic khử chính, được gán cho sự khử CuO ở trạng thái tinh thể. Ở dạng này, CuO ở trạng thái tập hợp lớn và ít tương tác với chất mang, nên có khả năng phản ứng kém nhất [4, 7-10].

Từ giản đồ H<sub>2</sub>-TPR cũng cho thấy, diện tích pic khử của dạng CuO tinh thể lớn nhất và của dạng CuO vô định hình là nhỏ nhất. Do đó, trong oxit hỗn hợp, CuO tồn tại chủ yếu ở dạng tinh thể và dạng vô định hình có hàm lượng nhỏ nhất.

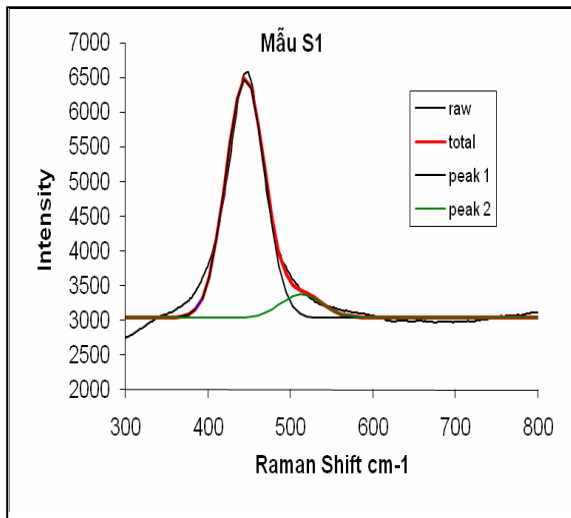
Để khẳng định thêm sự thay thế một số ion Ce<sup>4+</sup> bằng ion Cu<sup>2+</sup> trong cấu trúc tinh thể của CeO<sub>2</sub>, chúng tôi đã tính thông số mạng lưới của tinh thể CeO<sub>2</sub> nguyên chất và CeO<sub>2</sub> trong oxit hỗn hợp. Vì bán kính ion của Cu<sup>2+</sup> (0,072 nm) nhỏ hơn bán kính ion của Ce<sup>4+</sup> (0,097 nm), nên Cu<sup>2+</sup> thay thế Ce<sup>4+</sup> trong cấu trúc lập phương tâm mặt của CeO<sub>2</sub> sẽ làm giảm thông số mạng lưới của CeO<sub>2</sub>. Sử dụng phần mềm POWER CELL 2.4 và các kết quả của phương pháp nhiễu xạ tia X, chúng tôi đã tính được thông số mạng lưới tinh thể CeO<sub>2</sub> nguyên chất là  $a = b = c = 5,411$  (Å) còn của CeO<sub>2</sub> trong oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> là  $a = b = c = 5,409$  (Å). Từ việc tính toán này cho thấy, thông số mạng lưới của CeO<sub>2</sub> trong oxit hỗn hợp nhỏ hơn CeO<sub>2</sub> nguyên chất và một lần nữa khẳng định Cu<sup>2+</sup> đã thay thế Ce<sup>4+</sup> trong cấu trúc lập phương của CeO<sub>2</sub> để tạo thành dung dịch rắn Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Tuy nhiên, sự giảm thông số mạng lưới của CeO<sub>2</sub> không đáng kể (0,002 Å), nên hàm lượng Cu<sup>2+</sup> trong dung dịch rắn tương đối nhỏ. Kết quả này cũng phù hợp với giản đồ H<sub>2</sub>-TPR của oxit hỗn hợp (hình 3): pic khử gán cho sự khử CuO trong dung dịch rắn Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> là vai pic ở 205,6 °C có diện tích nhỏ.

Như vậy, từ tất cả các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi thấy rằng CuO trong oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> tồn tại chủ yếu dưới dạng tinh thể, một phần dưới dạng dung dịch rắn Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> và một phần rất nhỏ dưới dạng vô định hình phân tán trên bề mặt của chất mang CeO<sub>2</sub>.

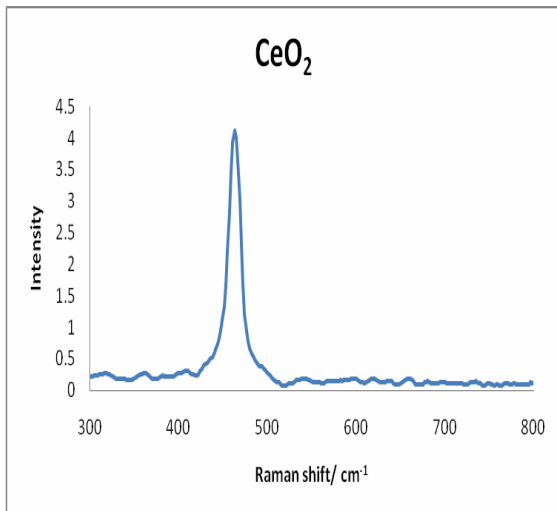
Để xác định sự có mặt của lỗ trống oxi trong cấu trúc tinh thể CeO<sub>2</sub>, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phổ Raman. Phổ Raman của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> và của CeO<sub>2</sub> nguyên chất được chỉ ra trên các hình 4 và 5.

Trên phổ Raman của CeO<sub>2</sub> nguyên chất và oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> đều xuất hiện dải hấp thụ có cường độ mạnh ở khoảng 450-460 cm<sup>-1</sup>. Dải hấp thụ này được gán cho sự phối trí của các nguyên tử oxi quanh các nguyên tử xeri, tức là dải hấp thụ đặc

trung cho dạng lập phương tâm mặt của  $\text{CeO}_2$ . Ngoài ra, trên phổ Raman của oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$  còn xuất hiện thêm dải hấp thụ rộng nhưng có cường độ yếu ở khoảng  $500-650 \text{ cm}^{-1}$ . Dải này được qui gán cho sự có mặt của lỗ trống oxi của mạng lưới  $\text{CeO}_2$ . Sự tồn tại của dải hấp thụ này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa  $\text{CuO}$  với chất mang  $\text{CeO}_2$  dẫn đến việc hình thành lỗ trống oxi trong cấu trúc mạng lưới của  $\text{CeO}_2$ . Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu khác [2, 5, 10].



Hình 4: Phổ Raman của  $\text{CuO-CeO}_2$



Hình 5: Phổ Raman của oxit  $\text{CeO}_2$

Theo quan điểm về xúc tác, diện tích của dải hấp thụ trong khoảng  $500-650 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho mức độ khuyết tật mạng lưới tinh thể của  $\text{CeO}_2$  (tức là nồng độ lỗ trống oxi trong cấu trúc tinh thể  $\text{CeO}_2$ ). Do đó, diện tích của dải hấp thụ này là phép đo gián tiếp nồng độ lỗ trống oxi [10, 11]. Sử dụng phương

pháp giải chấp 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 oxi trong oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$  bằng 4,5 % ( $\text{CeO}_2$  nguyên chất không có dải hấp thụ này).

Các kết quả của phương pháp phổ Raman, khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí  $\text{H}_2$  và việc tính thông số mạng lưới của  $\text{CeO}_2$  đã khẳng định có sự tương tác của các dạng  $\text{CuO}$  với chất mang  $\text{CeO}_2$ . Chính sự tương tác này đã làm sai lệch cấu trúc tinh thể của  $\text{CeO}_2$  và làm thay đổi các đặc trưng cũng như hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$  so với các oxit đơn lẻ  $\text{CuO}$  và  $\text{CeO}_2$ .

### 3.2 Khả năng xúc tác của oxit hỗn hợp $\text{CuO-CeO}_2$ cho quá trình oxi hóa CO

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của oxit đơn lẻ  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$  và oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$  cho quá trình chuyển hóa CO được chỉ ra ở bảng 1.

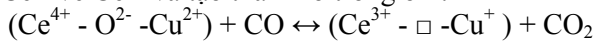
Bảng 1: Hiệu suất xử lý CO của oxit  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$  và oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$

Nhiệt độ, °C	Hiệu suất, %		
	$\text{CuO}$	$\text{CeO}_2$	$\text{CuO-CeO}_2$
30	24,0	29,6	30,6
47	24,8	34,6	39,4
67	25,4	40,2	42,2
87	26,2	46,4	47,4
107	27,6	51,2	54,0
127	29,2	57,6	80,8
147	30,6	62,6	90,6
167	33,6	64,2	94,0
187	38,8	67,2	97,2
207	50,8	70,4	98,4
227	65,0	72,8	98,6
247	79,8	75,0	98,7
267	82,4	80,4	98,8
287	86,0	84,8	98,8
307	89,2	87,0	98,8
327	92,2	88,6	99,0

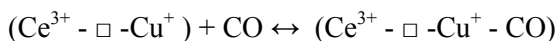
Kết quả bảng 1 cho thấy, trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, hiệu suất xử lý CO của oxit hỗn hợp  $\text{CuO-CeO}_2$  luôn cao hơn của các oxit đơn lẻ  $\text{CuO}$  và  $\text{CeO}_2$ . Đặc biệt ở 147 °C, oxit hỗn hợp đã có khả năng xử lý trên 90 % CO. Trong khi đó ở 327 °C oxit  $\text{CeO}_2$  mới xử lý được 88,6 % CO và oxit  $\text{CuO}$  xử lý

được trên 90 % CO. Khi so sánh với các vật liệu khác phải trên 150 °C mới đạt được sự chuyển hóa 50 % CO.

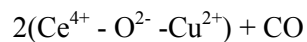
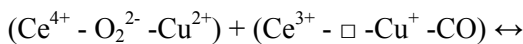
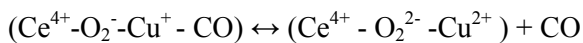
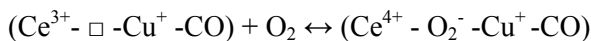
Hoạt tính xúc tác cao của oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> cho quá trình oxi hóa CO được giải thích theo cơ chế của Mars-van-Krevelen [4, 5, 7]. Đầu tiên các phân tử CO được hấp phụ trên bề mặt phân cách của CuO và CeO<sub>2</sub>, sau đó xảy ra phản ứng của xúc tác với CO để tạo thành CO<sub>2</sub> và Cu<sup>2+</sup> bị khử về Cu<sup>1+</sup>, Ce<sup>4+</sup> về Ce<sup>3+</sup> và tạo thành lỗ trống oxi:



CO tiếp tục bị hấp phụ lên xúc tác tại các vị trí Cu<sup>+</sup> (tạo phức cacbonyl với Cu<sup>+</sup>):



Sau đó, các lỗ trống oxi trong mạng lưới được nạp lại bằng oxi trong dòng khí phản ứng.



Chính sự tạo thành các lỗ trống oxi và phức cacbonyl Cu<sup>+</sup>-CO làm cho oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> có hoạt tính cao cho quá trình chuyển hóa CO.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu một số đặc trưng của các oxit CuO, CeO<sub>2</sub> và oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả cho thấy có ba dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp. Trong đó, dạng tồn tại chính là CuO tinh thể, một phần dưới dạng dung dịch rắn Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> và CuO vô định hình.

Đã nghiên cứu các đặc trưng về khuyết tật tinh thể của CeO<sub>2</sub> (lỗ trống oxi) khi CeO<sub>2</sub> được pha tạp bằng CuO và đã xác định được nồng độ lỗ trống oxi là 4,5 %.

Đã thăm dò khả năng xúc tác của các oxit CuO, CeO<sub>2</sub> và oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> cho quá trình chuyển hóa CO. Kết quả cho thấy, oxit hỗn hợp có hoạt tính xúc tác cao hơn của các oxit đơn lẻ. Ngay ở nhiệt độ phòng (30 °C), hiệu suất xử lý CO của oxit hỗn hợp đã tương đối cao đạt 53,2 % và sự chuyển hóa CO gần như hoàn toàn ở nhiệt độ 207 °C (~ 98,4 %).

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.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Trovarelli. *Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub> containing materials*, Catalysis Review - Science and Engineering, **38(4)**, 440-441 (1996).
2. S. Hocevar, U. O. Krasovec, B. Orel, A. S. Arico, H. Kim. *CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, **28**, 113-125 (2000).
3. C. Hu. *Enhanced catalytic activity and stability of Cu<sub>0.13</sub>Ce<sub>0.87</sub>O<sub>y</sub> catalyst for acetone combustion: Effect of calcination temperature*, Chemical Engineering Journal, **159**, 129-137 (2010).
4. A. N. Ilichev, A. A. Firsova, and V. N. Korchak. *Mechanism of CO Oxidation in Excess H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub> Catalysts: ESR and TPD Studies*, Kinetics and Catalysis, **47(4)**, 585-592 (2006).
5. G. Marban, A. B. Fuertes. *Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide*, Applied Catalysis B: Environmental, **57**, 43-53 (2005).
6. Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu. *Selective oxidation of soot over Cu doped ceria/ceria-zirconia catalysts*, Catalysis Communications, **9**, 202-206 (2008).
7. X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, and M. Fernández-García. *Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Oxides*, J. Phys. Chem. B, **109(42)**, 19595-19603 (2005).
8. M. Fu, X. Yue, D. Ye, J. Ouyang, B. Huang, J. Wu, H. Liang. *Soot oxidation via CuO doped CeO<sub>2</sub> catalysts prepared using coprecipitation and citrate acid complex-combustion synthesis*, Catalysis Today, **153**, 125-132 (2010).
9. D. Delimaris, T. Ioannides. *VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method*, Applied Catalysis B: Environmental, **89**, 295-302 (2009).
10. C. Hu, Q. Zhu, L. Chen, R. Wu. *CuO-CeO<sub>2</sub> binary oxide nanoplates: Synthesis, characterization, and catalytic performance for benzene oxidation*, Materials Research Bulletin, **44**, 2174-2180 (2009).
11. Nguyễn Đình Bảng, Hoàng Thị Hương Huế. *Tổng hợp oxit hỗn hợp CuO-CeO<sub>2</sub> có kích thước nano bằng phương pháp đồng kết tủa*, Tạp chí Hoá học, **47(2A)**, 404-407 (2009).

