TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP CaO-CuO-CeO₂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TẨM VÀ XÁC ĐỊNH CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA NÓ

Đến tòa soạn 30 - 12 - 2015

Hoàng Thị Hương Huế

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

SUMMARY

PREPARATION CaO-CuO-CeO₂ MIXED OXIDE BY THE IMPREGNATION AND CHARACTERIZATION OF ITS

CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide was prepared by impregnation method. The characteristics of CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide were examined by means of X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), H₂- temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and Raman spectroscopy. The results indicated that there are three CuO species in the mixed oxide: the Cu²⁺ is mostly exist in the Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-δ} solid solution and the left in the bulk CuO and finely dispersed CuO species on the surface of CeO₂. The CaO and CuO doping promoted the formation of oxygen vacancies of the CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide.

1. MỞ ĐẦU

Khi bị khử ở nhiệt độ cao, CeO₂ tạo thành các oxit thiếu oxi dạng CeO_{2-x} (với $0 \le x \le 0,5$), đặc biệt sau khi thiếu một lượng lớn lỗ trống tại những vị trí nguyên tử oxi đã mất, CeO₂ vẫn có cấu trúc lập phương tâm mặt và những oxit ceri thiếu oxi này dễ dàng bị oxi hóa thành CeO₂ nhờ môi trường oxi hóa. Mạng lưới tinh thể CeO₂ sinh ra các lỗ trống theo phương trình: $4Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow 4Ce^{4+} + 2e/\Box + 0,5$ $O_{2}\uparrow \rightarrow 2Ce^{4+} + 2Ce^{3+} + \Box + 0,5O_{2}\uparrow$

Trong đó, là vị trí lỗ trống anion sinh ra do việc loại bỏ O^{2-} khỏi mạng lưới tinh thể. Sự cân bằng điện tích vẫn được duy trì trong quá trình này do sự khử của hai cation Ce⁴⁺ về Ce³⁺ và sự không hợp thức của CeO_{2-x} được coi là dung dịch rắn của CeO₂ trong CeO₂. Đặc tính này của CeO₂ là do khả năng thay đổi số oxi hóa dễ dàng giữa Ce⁴⁺ và Ce³⁺ làm cho CeO_2 có khả năng lưu giữ (hoặc giải phóng) oxi cao. Vì vậy, trong các hệ xúc tác trên cơ sở CeO_2 , ngoài việc đóng vai trò như chất mang làm tăng khả năng phân tán của các chất, CeO_2 còn có khả năng thúc đẩy các phản ứng oxi hóa [1, 2].

Nhiều công trình nghiên cứu về CeO₂ đã chỉ ra rằng, hoat tính xúc tác của các chất trên cơ sở CeO2 cho các phản ứng oxi hóa được cải thiện đáng kể bằng cách pha tap các kim loai quí hay các kim loại chuyển tiếp thông thường. Việc đưa thêm các cation kim loại có số oxi hóa nhỏ hơn +4 vào CeO₂ làm tăng số lượng lỗ trống oxi của CeO₂. Lỗ trống oxi là nơi cung cấp các vị trí oxi hoạt động để hình thành dạng supeoxit $(O_2, dược tạo thành bởi phản ứng của$ 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 $(O_2 \leftrightarrow O_2^- \leftrightarrow O_2^- \leftrightarrow 2O^- \leftrightarrow 2O^-)$. Sự chuyển dời electron giữa lỗ trống oxi với các chất phản ứng dễ dàng hơn so với từ chất khử đến chất oxi hóa. Chính vì vậy, việc tăng một lượng nhỏ lỗ trỗng oxi trong oxit hỗn hợp sẽ làm tăng đáng kể hoat tính xúc tác của nó [1-4].

Trong các chất xúc tác trên cơ sở CeO₂, oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ là những chất xúc tác đầy hứa hẹn, chúng được nghiên cứu trong nhiều phản ứng khác nhau: oxi hóa CO và CH₄, khử NO, oxi hóa phenol theo phương pháp ướt...Các tiểu phân CuO phân tán đều trên bề mặt CeO₂ hoặc tạo thành dung dịch rắn Ce₁. _xCu_xO_{2- θ} đóng vai trò xúc tác chính. Hơn nữa, hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp này được cải thiện đáng kể khi được pha tạp bằng các ion kim loại khác như Mn, Ca, K, Zr....[4, 5]. Do đó, trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ bằng phương pháp tẩm, xác định các đặc trưng của nó bằng các phương pháp hiện đại như: nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nguyên tố (EDX), khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí hidro (H₂-TPR), phổ tán xạ Raman.

2.THỰC NGHIỆM

2.1.Dụng cụ và hóa chất

- $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Merck), $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (Merck), $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (Merck), axit xitric $H_8C_6O_7$ (Merck), Polyvinyl ancol (PA -Aldrich, M = 98000, độ thủy phân 99%)...

 Máy khuấy từ gia nhiệt, tủ sấy, lò nung và một số dụng cụ thủy tinh

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), ghi trên máy D8 Advance, Buker (German) sử dụng tia CuK α , bước sóng λ =0,15406nm, 40kV, 40mA, góc đo 25-70°.

- 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 V4.01, mẫu được nâng từ nhiệt độ phòng đến 300° C với tốc độ nâng nhiệt 10° C/phút trong dòng khí chứa 10% H₂/Ar với tốc độ dòng 50ml/phút.

 Sự có mặt của các nguyên tố trong sản phẩm được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) bằng kính hiển vi điện tử quét trên máy JEOL 5410 hệ đo EDS ISIS 300 (Oxford).

Sự khuyết tật tinh thể của CeO₂ được xác định bằng phổ tán xạ Raman, được đo trên máy Labram HR 800 ở nhiệt độ phòng và sử dụng kĩ thuật micro Raman với bước sóng laser kích thích là 632,8nm.

2.3. Tổng hợp vật liệu

2.3.1. Tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CeO₂

Oxit hỗn hợp CaO- CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel từ polyvinyl ancol (PVA), dung dich Ce(NO₃)₃ 1M, dung dịch Ca(NO₃)₂ 1M và axit xitric 2M, sao cho phần trăm khối lượng của PVA/[Ca(NO₃)₂ + $Ce(NO_3)_3 = 30\%$, tỉ lê mol xitric/ $Ce^{3+} =$ 2/1 và tỉ lê mol $Ca^{2+}/(Ca^{2+}+Ce^{3+})=$ 0,075. Dung dịch hỗn hợp được làm bay hơi nước trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 80-90°C. Khi 2/3 lượng nước bay hơi, bọt khí thoát ra nhiều tạo thành khối xốp. Nâng nhiệt độ lên khoảng 160°C để làm khô gel. Sau khoảng 10-20 phút, gel khô và tạo thành khối xốp có màu vàng nhạt và tự cháy. Nung sản phẩm ở nhiệt độ 500°C trong 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút thu được

chất mang là oxit hỗn hợp CaO-CeO₂ dạng bột mịn màu vàng.

2.3.2. Tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂

Oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm: ngâm oxit hỗn hợp CaO-CeO₂ trong dung dịch Cu(NO₃)₂ 1 M theo tỉ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) = 0,15. Hỗn hợp được tẩm 6 giờ, sau đó làm khô ở 80°C qua đêm và nung ở nhiệt độ 600 °C trong 1 giờ, thu được sản phẩm là oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ ở dạng bột mịn màu xám.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần pha của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂

Để xác định thành phần pha, chúng tôi đã ghi giản đồ nhiễu xạ tia X của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂. Kết quả được chỉ ra ở hình 1.

Từ hình 1 cho thấy: xuất hiện các pic đặc trưng ở góc $2\theta = 28,5^{\circ}$; 33° và $47,5^{\circ}$ của CeO₂ với cấu trúc lập phương và các pic đặc trưng của CuO với cấu trúc đơn tà ở góc $2\theta = 35,7^{\circ}$ và $38,8^{\circ}$ có cường độ yếu, chứng tỏ hàm lượng của tinh thể CuO tồn tại trong oxit hỗn hợp rất nhỏ. Trên giản đồ XRD của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ không xuất hiện các pic đặc trưng của CaO. Theo các tác giả [3-5], CeO₂ có khả năng hòa tan một số oxit kim loại để tạo thành dung dịch rắn và cấu trúc lập phương của nó vẫn được duy trì khi hòa tan một lượng tương đối lớn các oxit kim loại. Khi hòa tan oxit của các kim loại có số oxi hóa nhỏ hơn +4 sẽ sinh ra các lỗ trống oxi trong cấu trúc lập phương của CeO₂.

Ví dụ: khi hòa tan CaO trong CeO₂ xảy ra quá trình thay thế sau: CaO = Ca"_{Ce} + \Box + O²⁻

Trong đó, Ca"_{Ce} là vị trí ion Ca²⁺ thay thế ion Ce⁴⁺ trong mạng lưới và ở vị trí này bị thiếu hai điện tích dương so với CeO₂ trước khi hòa tan và \Box là vị trí lỗ trống anion sinh ra do việc loại bỏ O²⁻ khỏi mạng lưới tinh thể để đảm bảo sự trung hà điện tích [3].







Hình 2. Phô EDX của sản phâm CaO CuO-CeO₂

Để chứng minh sự có mặt của các nguyên tố có mặt trong sản phẩm, chúng tôi chụp phổ EDX (hình 2).

Từ hình 2 cho thấy, ngoài các pic đặc trưng cho Ce, O và Cu còn xuất hiện pic đặc trưng của Ca ở vị trí 4,8 keV, chứng tỏ sự có mặt của các nguyên tố Ce, Cu, Ca và O trong oxit hỗn hợp. Kết hợp với kết quả chụp XRD không thấy pic đặc trưng của CaO cho phép giải thích sự thay thế Ce⁴⁺ bằng Ca²⁺ trong mạng lưới CeO₂.

Để xác định các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp, chúng tôi đã dùng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H₂ (H₂-TPR). Kết quả được chỉ ra trên hình 3.



Hình 3: Giản đồ H₂-TPR của sản phẩm CaO-CuO-CeO₂

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 H_2 , do đó trên giản đồ khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H_2 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 và diện tích tương đối của các pic này sẽ cho biết hàm lượng của các dạng CuO tương ứng.

Từ hình 3 cho thấy, có 3 pic của CuO tương ứng ở các nhiệt độ: 180,7°C ; 199,2°C và 204,1°C . Chứng tỏ trong sản phẩm có cả ba dạng tồn tại của CuO:

 Pic khử ở nhiệt độ thấp nhất 180,7°C được gán cho dạng 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:

 $Ce^{4+} + Cu^{2+} + O^{2-} \leftrightarrow Ce^{3+} - \Box - Cu^{+} + 1/2 O_2 \uparrow$

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-CeO₂. Chính vì vậy, dạng CuO vô định hình phân tán đều trên chất mang có khả năng phản ứng cao nhất.



Hình 4: Phổ Raman của CeO₂



Hình 5: Phổ Raman của sản phẩm CaO-CuO-CeO₂

- Pic khử ở thứ hai ở 199,2°C được gán cho các ion Cu^{2+} đi vào trong cấu trúc của CeO₂ tạo thành dung dịch rắn Ce₁. $_xCu_xO_{2-\delta}$ và tạo thành các lỗ trống oxi trong cấu trúc của CeO₂:

 $Ce^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + \Box + 0,5O_2\uparrow$ Do tạo thành các lỗ trống oxi trong cấu trúc của CeO₂, nên khi tồn tại ở dạng này trong oxit hỗn hợp CuO cũng có khả năng phản ứng cao. Tuy nhiên, khả năng phản ứng của nó không bằng dạng CuO vô định hình.

 Pic khử ở 204,1°C được gán cho CuO ở trạng thái tập hợp lớn và ít tương tác với chất mang nên có khả năng phản ứng kém nhất, đây chính là các tinh thể CuO.

Hình 3 cũng cho thấy, pic khử thứ hai ở nhiệt độ 199,2°C có diện tích lớn nhất, nên CuO trong oxit hỗn hợp CaO- CuO- CeO_2 tồn tại chủ yếu dưới dạng dung dịch rắn. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình [4-7].

3.2. Đặc trưng về khuyết tật tinh thể của CeO₂

Như đã biết, trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂, dạng CuO vô định hình và sự thay thế ion Ce^{4+} bằng các ion Cu^{2+} , Ca^{2+} sẽ tạo thành các lỗ trống oxi trên bề mặt và trong cấu trúc của CeO_2 tức là tạo thành dạng CeO_2 khuyết tật.

Để xác định sự khuyết tật tinh thể CeO_2 , chúng tôi đã chụp phổ tán xạ Raman của CeO_2 nguyên chất và của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂. Kết quả được chỉ ra trên các hình 4 và 5.

Trên phổ Raman của CeO_2 nguyên chất và của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ đều xuất hiện dải hấp thụ 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 (pic 1).

Ngoài ra, trên phổ Raman của oxit hỗn hop CaO-CuO-CeO₂ còn xuất hiện thêm dải hấp thụ có cường độ yếu ở khoảng 500- 650 cm⁻¹. Dải này được qui gán cho sự khuyết tật của mạng lưới CeO₂ (pic 2). Sự tồn tại của pic 2 chứng tỏ đã có sự tương tác giữa CuO và CaO với chất mang CeO2 dẫn đến việc hình thành khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới của CeO2. Trên phổ Raman của oxit hỗn hợp không quan sát thấy các dải hấp thụ đặc trưng cho CuO và CaO là do chúng có hàm lượng nhỏ và được phân tán tốt trên chất mang. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu khác [4, 6-10]. 4. KÉT LUÂN

Đã tổng hợp được oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ bằng phương pháp tẩm và xác định các đặc trưng của sản phẩm bằng các phương pháp vật lý hiện đại. Kết quả cho thấy, CuO trong oxit hỗn hợp tồn tại dưới ba dạng: CuO vô định hình phân tán trên bề mặt của chất mang CeO₂, CuO tinh thể và chủ yếu dưới dạng dung dịch rắn Ce_{1-x-} $_y$ Cu_xCa_yO_{2-δ}. Đồng thời đã chứng minh được sự pha tạp CeO₂ bằng CaO và CuO đã tạo nên các lỗ trống oxi trong cấu trúc tinh thể CeO₂.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài QG.14.20. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Betina S., Marin F., Baronetti G., Laborde M. (2009), "Catalytic performance of a copper–promoted CeO₂ catalyst in the CO oxidation: Influence of the operating variables and kinetic study", International Journal of Hydrogen Energy, 4021 – 4028, 34.

2. Avgouropoulos G., Ioannides T (2006). "Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1– 11, 67.

3. Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G. A (2000). "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Solid State Ionics, 63-94, 129 (2000).

4. Qiao D, LuG., Mao D, LiuX., Li H, Guo Y, Guo Y (2010). "Effect of Ca doping on the catalytic performance of CuO-CeO₂ catalysts for methane combustion", Catalysis Communications, pp. 858–861, 11.

(Xem tiếp trang 65)