Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Nghiên cứu chế tạo và đánh giá đặc trưng của vật liệu Hopcalite

Research on the fabrication and evaluation of the characteristics of Hopcalite materials.

Bùi Văn Tài[1,*], Trần Văn Chung[1], Hoàng Anh Tuấn[1], Nguyễn Văn Tú[1], Nguyễn Thị Thu Hương[1]

[1] *Viện Vật liệu, Sinh học và Môi trường, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam*
** Email: bvtai2007@yahoo.com.vn*

ARTICLE INFO

Received: 21/08/2025
Accepted: 27/03/2026
Published: 30/03/2026

Keywords:
Hopcalitee; protection time; porosity

ABSTRACT

This study investigates the synthesis of hopcalite catalyst via the sol-gel method for low-temperature carbon monoxide (CO) oxidation. Using $Mn(CH_3COO)_2.2H_2O$ and $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ as precursors, the optimal fabrication conditions were determined as a Mn/Cu molar ratio of 0.65, pH 8, and calcination at 350°C for 180 minutes. Characterization through SEM-EDS, XRD, FT-IR, and BET confirmed that the synthesized material has a specific surface area of 199 m^2/g, a pore volume of 0.4 cm^3/g, and mesoporous sizes between 2-50 nm. Performance testing on a DPC5 dynamic adsorption device showed a CO protection time of 16 minutes at a 10,000 ppm concentration. These results demonstrate that sol-gel-derived hopcalite is a highly effective catalyst for CO filtration in specialized respiratory protection equipment.

Giới thiệu chung

Khí độc CO là loại khí không màu, không mùi rất nguy hiểm đối với con người, CO kết hợp với hemoglobin có trong tế bào máu và chuyển hóa thành carboxyl-hemoglobin làm giảm khả năng vận chuyển oxy của cơ thể con người [1-3]. Khí CO sinh ra trong môi trường ngày càng nhiều từ các hoạt động kỹ thuật, các hoạt động của các động cơ phương tiện giao thông, từ các nhà máy nhiệt điện, trong hầm mỏ, đặc biệt là từ các đám cháy. Trong đám cháy các nạn nhân hít phải khí độc CO gây ngạt thở. Đây là nguyên nhân gây ra cái chết nhiều hơn so với chết vì nhiệt độ cao [2,3]. Khi hít phải khí độc CO có các triệu chứng đau đầu, buồn nôn, mệt mỏi, khó thở gây hôn mê và dẫn đến tử vong. Trên thế giới đã nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác Hopcalite, đây là vật liệu xúc tác rất ưu việt được sử dụng để xử lý CO tốt nhất ở nhiệt độ thấp. Vật liệu Hopcalite có khả năng xử lý khí CO tốt nhất so với các loại vật liệu khác. Đây là vật liệu chuyên dụng để xử lý khí độc CO. Vật liệu Hopcalite được sử dụng trong các loại thiết bị chuyên dụng lọc khí CO, như trong các loại hộp lọc xử lý khí độc CO [4,5]. Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu Hopcalite, như: phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp nghiền phản ứng, phương pháp tẩm [4]. Chất lượng của xúc tác Hopcalite phụ thuộc vào cấu trúc của xúc tác và điều kiện chế tạo. Hoạt tính của Hopcalite được cải thiện bởi thể tích mao quản, diện tích bề mặt và sự chuyển động của oxy trong mạng tinh thể [5-7]. Nguyên tử oxy trong mạng có CuMnOx cải thiện tính chất của xúc tác Hopcalite. CuO tinh khiết có hoạt tính không mạnh trong quá trình chuyển hóa CO nhưng khi kết hợp với MnOx với tỷ lệ nhất định tạo ra Hopcalite có khả năng chuyển hóa CO rất cao. Cấu trúc tinh thể của Hopcalite phụ thuộc nhiều vào phương pháp chế tạo[5,6]. Phương pháp đồng kết tủa tạo ra Hopcalite có cấu trúc tinh thể cao và phương

https://doi.org/10.62239/jca.2026.010

©2025 by the authors. Licensee Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

pháp sol-gel tạo ra Hopcalite có diện tích bề mặt cao hơn và có khả năng xử lý khí CO tốt hơn [6-8]. Vật liệu Hopcalite có cấu trúc mao quản nhỏ đồng đều, đơn phân tán. Vật liệu này có cấu trúc mao quản khác với vật liệu truyền thống như: than hoạt tính tẩm CuO có cấu trúc mao quản đa phân tán. Ở Việt Nam, chưa có công trình nào nghiên cứu chế tạo Hopcalite bằng phương pháp sol-gel để xử lý CO ở nhiệt độ thấp. Việc sử dụng Hopcalite và các loại trang thiết bị xử lý khí CO ở nhiệt độ thấp đều phải nhập khẩu. Do vậy, việc nghiên cứu làm chủ công nghệ chế tạo vật liệu Hopcalite xử lý khí CO ở nhiệt độ thấp rất cần thiết.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu chế tạo Hopcalite

Hóa chất:

$Mn(CH_3COO)_2.2H_2O$; $Cu(NO_3)_2.3H_2O$; axit citric; axit axetic (các hoá chất đều ở dạng tinh khiết phân tích). Các thiết bị và dụng cụ chế tạo gồm: Cốc thủy tinh; máy khuấy trục mềm, hằng nhiệt, tủ sấy, lò nung...

Chế tạo Hopcalite

Trộn đều dung dịch $Mn(CH_3COO)_2$ vào dung dịch $Cu(NO_3)_2$ trong cốc thủy tinh theo các tỷ lệ kim loại Mn:Cu khác nhau. Sau đó thêm axit citric để tạo phức, khuấy đều, khi đó dung dịch từ từ chuyển thành dạng gel. Điều chỉnh pH của dung dịch từ 6 đến 9 bằng axit axetic. Khuấy đều và duy trì nhiệt độ dung dịch ở 80 °C ở thiết bị hằng nhiệt trong 4 giờ cho đến khi dung dịch chuyển thành dạng gel hoàn toàn. Sau đó sấy nóng dung dịch ở nhiệt độ 110 °C trong 24 giờ. Nung mẫu ở nhiệt độ 300 °C-400 °C trong 2 đến 3 giờ.

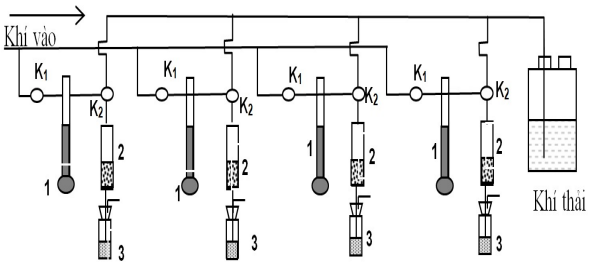
Phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Phương pháp đánh giá thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu Hopcalite:

Điều kiện thử nghiệm:
- Nồng độ CO: 10.000 ppm (1 % khí chuẩn do hãng Merso sản xuất).
- Chiều cao lớp Hopcalite trong ống động học: 2±0,1 cm.
- Nhiệt độ 25±3 °C
- Lưu lượng dòng khí 1,5 lít/phút.

Thiết bị hấp phụ động lực học DPC5 [8-10] được mô tả tại hình 1.

Thời gian bảo vệ với khí độc CO của vật liệu Hopcalite là thời gian bắt đầu cho khí CO chạy qua ống động học (bán kính ống động học 10±2 mm) có chứa vật liệu Hopcalite cho đến khi chỉ thị đổi từ màu tím sang không màu, sau ống động học (chỉ thị là dung dịch $KMnO_4$ 0,5%).



Hình 1: Thiết bị hấp phụ động lực học DPC5
1. Lưu lượng kế, 2. Ống động học, 3. Bình chỉ thị, K1 và K2 là khóa khí

Các phương pháp đánh giá đặc trưng của vật liệu

Các phương pháp đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật bao gồm: SEM-EDS, XRD, IR, đo đẳng nhiệt hấp phụ N_2 xác định diện tích bề mặt BET, thể tích mao quản, kích thước mao quản.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình chế tạo Hopcalite

Ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/Cu

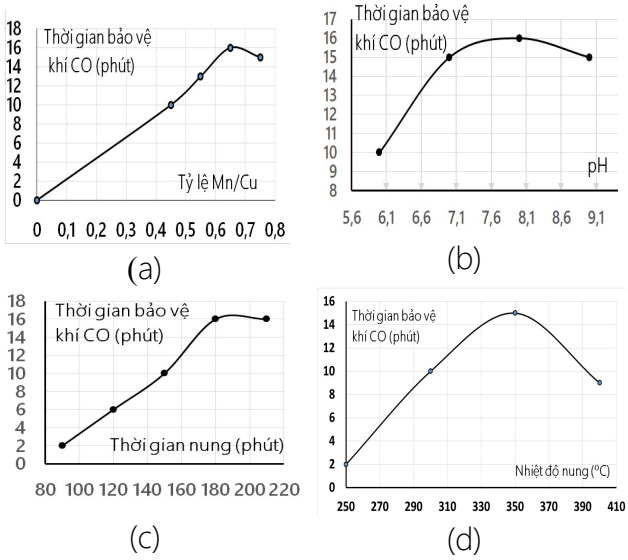
Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/Cu đến khả năng xử lý khí CO được thể hiện tại Hình 2a. Số liệu thực nghiệm cho thấy thời gian bảo vệ khí CO đạt giá trị tối ưu khi tỷ lệ Mn/Cu bằng 0,65. Sự gia tăng hoạt tính vượt trội tại tỷ lệ này có thể được giải thích bởi hiệu ứng hiệp đồng giữa các ion đồng và mangan trong mạng lưới oxit hỗn hợp $CuMnO_x$. Ở giá trị 0,65, cấu trúc vật liệu tạo ra sự cân bằng lý tưởng giữa các tâm hoạt tính, giúp tối ưu hóa khả năng hấp phụ đồng thời khí CO và O_2 trên bề mặt xúc tác. Bên cạnh đó, sự phối hợp giữa Cu và Mn ở tỷ lệ này còn làm tăng độ linh động của các nguyên tử oxy trong mạng lưới tinh thể, một yếu tố then chốt thúc đẩy quá trình oxy hóa CO thành CO_2 ở nhiệt độ thấp. Ngược lại, khi tỷ lệ Mn/Cu lệch khỏi khoảng tối ưu (quá cao hoặc quá thấp), hàm lượng dư thừa của một loại oxit đơn lẻ có thể dẫn đến sự phân tách pha hoặc làm giảm số lượng các vị trí trao đổi oxy. Điều này trực tiếp làm suy giảm số lượng tâm hấp phụ đặc hiệu, dẫn đến khả năng chuyển hóa kém và làm rút ngắn đáng kể thời gian bảo vệ của vật liệu hopcalite. Như vậy chọn tỷ lệ Mn/Cu = 0,65 là phù hợp.

Ảnh hưởng của độ pH

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch tạo phức đến khả năng xúc tác của vật liệu được thể hiện trên Hình

https://doi.org/10.62239/jca.2026.010

2b. Kết quả cho thấy pH môi trường có tác động rõ rệt đến thời gian bảo vệ CO. Khi pH tăng dần từ 6 lên 8, hoạt tính của vật liệu được cải thiện mạnh mẽ và đạt đỉnh tại pH = 8. Sự điều chỉnh pH môi trường bazơ yếu giúp kiểm soát tốc độ thủy phân và ngưng tụ của các tiền chất kim loại, tạo ra mạng lưới gel đồng đều. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng vượt quá 8, sự hình thành các kết tủa hydroxit khối lớn có thể xảy ra nhanh chóng, phá vỡ cấu trúc xốp mịn, dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác. Do đó, pH 8 được lựa chọn là điều kiện tạo phức tối ưu.



Hình 2: Ảnh hưởng của các yếu tố đến thời gian bảo vệ khí CO (a) tỷ lệ Mn/Cu; (b) pH; (c) thời gian nung và (d) nhiệt độ nung

Ảnh hưởng của thời gian nung mẫu

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu Hopcalite, được thể hiện ở hình 2 c. Kết quả thấy rằng: thời gian nung mẫu có ảnh hưởng đến thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu Hopcalite, thời gian nung mẫu tăng thì thời gian bảo vệ với khí CO của mẫu Hopcalite tăng lên. Thời gian nung tăng đến 180 phút cho thời gian bảo vệ cao nhất. Thời gian nung tiếp tục tăng thì thời gian bảo vệ không tăng. Điều này chứng tỏ thời gian nung ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu. Khoảng thời gian này các tác nhân hữu cơ trong mẫu đã bị phân hủy hết, tạo ra cấu trúc mao quan trong mẫu. Chọn thời gian nung mẫu phù hợp là 180 phút.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

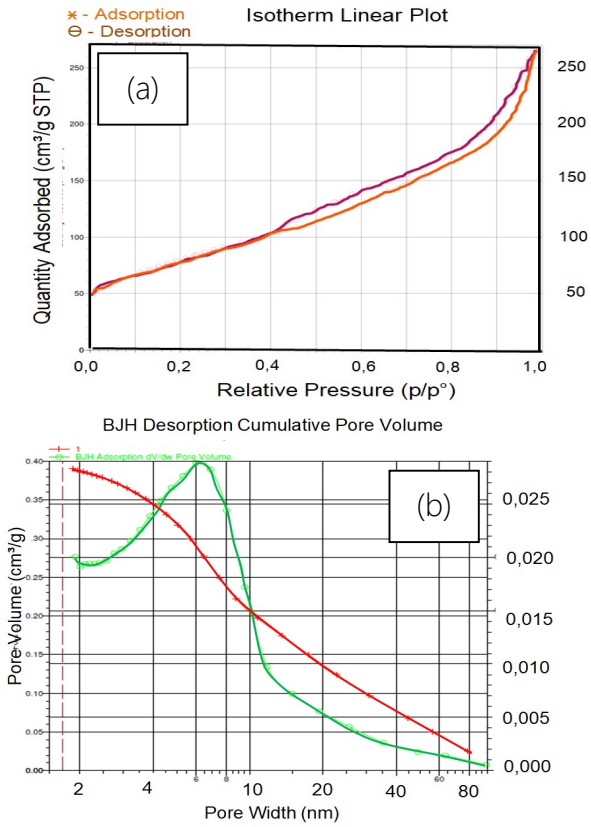
Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu Hopcalite, được thể hiện ở hình 2 d. Kết quả thấy rằng: nhiệt độ nung mẫu có ảnh hưởng đến thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu Hopcalite chế tạo, nhiệt độ tăng thì thời gian bảo vệ khí CO của mẫu tăng lên, nhiệt độ tăng đến 350 °C cho kết quả thời gian bảo vệ khí CO của vật liệu cao nhất. Tuy nhiên, khi tiếp tục nâng nhiệt độ vượt quá ngưỡng 350 °C, khả năng lọc khí của vật liệu bắt đầu suy giảm đáng kể. Hiện tượng này được giải thích là do tác động của quá trình thiêu kết, gây ra sự kết tụ của các hạt oxit, làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc và bít kín hệ thống mao quản. Sự thay đổi bất lợi về cấu trúc này trực tiếp làm giảm số lượng tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác, từ đó làm rút ngắn thời gian bảo vệ. Do đó, 350 °C được xác định là nhiệt độ nung phù hợp nhất để chế tạo vật liệu có hoạt tính cao.

Qua kết quả nghiên cứu khảo sát xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo vật liệu Hopcalite bằng phương pháp sol-gel, xác định được điều kiện chế tạo thích hợp là: tỷ lệ Mn/Cu = 0,65; độ pH dung dịch bằng 8; thời gian nung mẫu là 180 phút; nhiệt độ nung mẫu 350 °C.

Kết quả xác định đặc trưng tính chất của mẫu Hopcalite chế tạo

Kết quả đo BET

Kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của mẫu Hopcalite chế tạo, được thể hiện ở hình 3.



Hình 3: (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ N_2 ; (b) phân bố kích thước mao quản

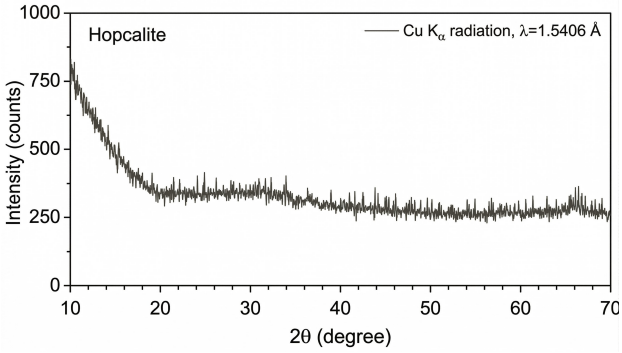
https://doi.org/10.62239/jca.2026.010

Kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ N_2, xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp BET, xác định phân bố kích thước mao quản của mẫu Hopcalite chế tạo được bao gồm: Diện tích bề mặt riêng 199 m^2/g; Thể tích mao quản 0,4 cm^3/g ; Kích thước mao quản 2-50 nm.

Đo các chỉ tiêu kỹ thuật gồm: Khối lượng riêng đong 0,63 g/cm^3; Dung lượng hấp phụ hơi nước bão hòa 45%. Như vậy, mẫu Hopcalite chế tạo có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt cao, mao quản trung bình là chủ yếu.

Kết đo XRD

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Hopcalite chế tạo tại điều kiện tối ưu (nung ở 350 °C) cho thấy vật liệu chủ yếu tồn tại ở trạng thái vô định hình hoặc có độ kết tinh rất thấp (hình 4).



Hình 4: Kết quả đo XRD của mẫu Hopcalite chế tạo

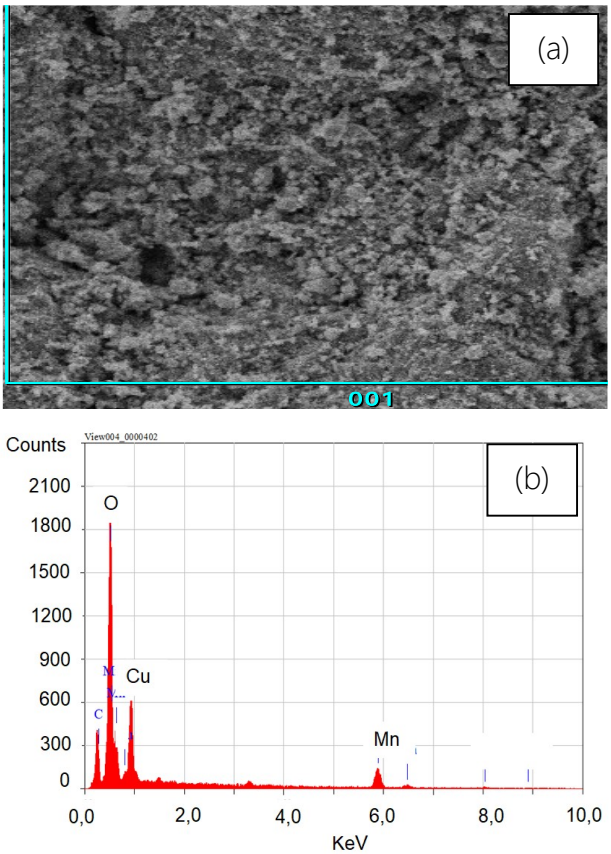
Trên giản đồ không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ sắc nét đặc trưng cho pha tinh thể lớn của CuO hay MnO_2, mà chỉ xuất hiện một vùng nhiễu xạ rộng (amorphous hump) ở góc 2θ thấp. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây về hệ xúc tác Cu-Mn-O tổng hợp ở nhiệt độ thấp [7, 8]. Việc nung ở nhiệt độ thấp (350°C) giúp ngăn cản quá trình phát triển mầm tinh thể, bảo toàn trạng thái kém kết tinh của oxit hỗn hợp. Trạng thái vô định hình này được chứng minh là có lợi cho quá trình xúc tác, bởi nó cung cấp mật độ khuyết tật cấu trúc (defects) và lỗ trống oxy (oxygen vacancies) trên bề mặt rất lớn. Đây chính là các tâm hoạt tính thiết yếu giúp hấp phụ và kích hoạt phân tử O_2, từ đó thúc đẩy phản ứng oxy hóa CO ngay ở nhiệt độ phòng [7, 8].

Kết quả chụp ảnh SEM và EDX

Kết quả chụp ảnh SEM và phân tích thành phần bề mặt Hopcalite bằng phổ tán sắc năng lượng EDS được thể hiện trên hình 5.

Kết quả trên ảnh SEM thấy rằng: kích thước hạt trên bề mặt khá đồng đều. Thành phần của vật liệu Hopcalite mẫu 1: Mn 30,13%; Cu 45,02%; O 20,11% và tỷ lệ Mn/Cu là 0,67. Thành phần của vật liệu Hopcalite mẫu 2: Mn 29,88%; Cu 44,57%; O 19,92 % và tỷ lệ Mn/Cu là 0,67. Thành phần của vật liệu Hopcalite mẫu 3: Mn 26,69%; Cu 45,70%; 19,09 và tỷ lệ Mn/Cu là 0,57.

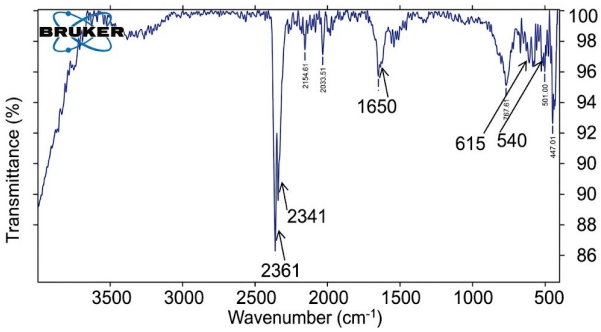
Như vậy, thành phần của vật liệu Hopcalite chế tạo chủ yếu là các nguyên tố Cu, Mn, O.. tỷ lệ Mn/Cu trung bình là 0,64. Kết quả phân tích EDS các mẫu Hopcalite thấy rằng, thành phần kim loại phân bố khá đều trên bề mặt mẫu. Tỷ lệ kim loại thu được ở các mẫu phân tích phù hợp với tỷ lệ kim loại trong nguyên liệu đưa vào ban đầu.



Hình 5: Ảnh SEM (a) và phổ tán sắc năng lượng EDS (b) của mẫu Hopcalite

Kết quả đo IR

Kết quả đo phổ IR của mẫu Hopcalite chế tạo được thể hiện ở hình 6.



Hình 6: Phổ IR của mẫu Hopcalite chế tạo

https://doi.org/10.62239/jca.2026.010

Kết quả đo phổ FT-IR của mẫu Hopcalite (Hình 6) cung cấp các thông tin quan trọng về các nhóm chức và liên kết hóa học trên bề mặt. Dải hấp thụ mạnh và rộng xuất hiện ở vùng số sóng thấp từ 540 cm^{-1} đến 615 cm^{-1} là tín hiệu đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết kim loại với oxy như liên kết Mn-O và Cu-O trong cấu trúc oxit hỗn hợp vô định hình. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ tại 1650 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl (-OH) liên kết trên bề mặt. Các tín hiệu sắc nét tại vùng 2341 - 2361 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn bất đối xứng của liên kết C=O, gợi ý sự hiện diện của CO_2 hấp phụ vật lý từ môi trường không khí vào hệ thống mao quản của vật liệu có diện tích bề mặt lớn [4, 7]

Kết luận

Đã nghiên cứu chế tạo vật liệu Hopcalite bằng phương pháp sol-gel, với điều kiện chế tạo phù hợp: tỷ lệ Mn/Cu = 0,65; độ pH dung dịch = 8; thời gian nung mẫu là 180 phút; nhiệt độ nung mẫu 350 ^{o}C. Mẫu Hopcalite chế tạo có thời gian bảo vệ khí CO ở nhiệt độ thường cao, có diện tích bề mặt lớn, có cấu trúc mao quản trung bình và trên bề mặt có chứa nhiều nhóm chức.

Tài liệu tham khảo

1. H. Pan, X. Zhang, J. Chen, L. Wang, Y. Liu, Catal. Today, 418 (2023) 114115. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114115
2. S. Dey, G.C. Mehta, Appl. Energy Combust. Sci., 7 (2021) 100034. https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2021.100034
3. S. Dey, N.S. Mehta, Carbon Monoxide, Elsevier (2019) 419-440. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814301-8.00015-X
4. S. Dey, N.S. Mehta, Mater. Sci. Energy Technol., 3 (2020) 377-389. https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.02.002
5. S. Dey, N.S. Mehta, Mater. Sci. Energy Technol., 2 (2019) 575-588. https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.003
6. S. Dey, N.S. Mehta, Environ. Sustain., 4(4) (2021) 459-472. https://doi.org/10.1007/s42398-021-00184-4
7. V.D. Nguyen, L.T. Nguyen, V.C. Nguyen, M.T. Nguyen, T.D. Nguyen, V.A. Nguyen, N.D. Trinh, M.V. Nguyen, ACS Omega, 6(1) (2021) 5301-5310. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05301
8. X. Chen, G. Wei, S. Deng, C. Song, Z. Zhang, B. Xu, J. Wang, L. Zhang, Y. Wang, Nanomaterials, 12(12) (2022) 2046. https://doi.org/10.3390/nano12122046
9. B.V. Tai, N.X. Truong, T.D. Thien, Vietnam J. Catal. Adsorpt., 7(2) (2018) 67-70. https://doi.org/10.51316/jca.2018.031
10. B.V. Tai, L.M. Trung, N.X. Truong, Vietnam J. Catal. Adsorpt., 11(2) (2022) 121-127. https://doi.org/10.51316/jca.2022.039
11. B.V. Tai, N.T.T. Hue, N.T. Trung, J. Mil. Sci. Technol., 82 (2022) 130-137. https://doi.org/10.54939/1859-1043.jmst.82.2022.130-137