

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA NANO VÀNG TRÊN CHẤT MANG Fe₂O₃

Đến Tòa soạn 11-11-2007

NGUYỄN CÔNG TRÁNG, TRẦN THỊ MINH NGUYỆT, NGUYỄN QUANG HUẤN,
LẠI XUÂN NGHIÊM, NGUYỄN DOÃN THÁI, ĐỖ THẾ CHÂN, TRẦN QUẾ CHI,
NGUYỄN QUỐC TRUNG

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Au/Fe₂O₃ catalyst was prepared by the coprecipitation method. The formation process of Au/Fe₂O₃ was investigated by DTA, TGA, D-TGA, TEM, HRTEM and XRD. The results show that the gold particle size of the sample calcined at 300°C is in the range 1.2 - 7.8 nm. The catalytic oxidation of CO and H₂ was determined.

I - MỞ ĐẦU

Từ xa xưa vàng được coi là kim loại kém hoạt động về mặt hóa học nên được dùng để làm đồ trang sức, đúc tượng, xây chùa chiền, trang trí nhà thờ mong các tạo vật trường tồn với thời gian. Trong kỹ thuật hiện đại vàng được sử dụng làm chân các linh kiện điện tử nhằm tạo các mối tiếp xúc bền vững. Tuy nhiên từ giữa những năm 1980 của thế kỷ trước M. Haruta và các cộng sự ở Viện nghiên cứu quốc gia Osaka Nhật Bản đã phát hiện rằng vàng kim loại ở kích thước nanomet có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa khí cacbon monoxit CO không chỉ ở nhiệt độ thường (20 - 30°C) mà cả ở nhiệt độ thấp (-70°C) [1]. Phản ứng này vô cùng quan trọng để khử độc và chống cháy nổ trong các không gian kín, ít thoáng như dưới hầm mỏ, trong các thiết bị lặn, tàu ngầm, tàu vũ trụ hoặc để tái tạo lượng CO₂ nhằm ổn định hoạt động của các thiết bị laser. Rất nhiều các nghiên cứu về sau đã khẳng định tính chất này [2 - 9]. Vì các hạt vàng kích thước nanomet rất dễ kết hợp thành các hạt lớn hơn [3, 9] nên chúng thường được phân tán và cách ly bằng các chất mang như Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO_x, NiO, TiO₂, ZrO₂.... Mặt khác tương tác

giữa các chất này với vàng ở các mức độ khác nhau cũng ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Ở Việt Nam đã có công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác vàng trên chất mang CeO₂ [10].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày chi tiết các kết quả chế tạo vật liệu vàng kích thước nanomet trên chất mang sắt oxit Fe₂O₃, một loại vật liệu xúc tác được rất nhiều người quan tâm [1, 4 - 8].

II - HÓA CHẤT

Các hóa chất được dùng trong thực nghiệm là Fe(NO₃)₃.9H₂O, HAuCl₄.4H₂O, HNO₃ và Na₂CO₃ đều có độ sạch P.A.; nước dùng loại cất hai lần.

III - THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

1. Phương pháp tổng hợp

Dung dịch chứa 20,0 mmol Fe(NO₃)₃ và HAuCl₄ (tỉ lệ nguyên tử Au:Fe = 1:50) trong 40 ml H₂O được đổ dần vào 30 ml H₂O chứa 30,0 mmol Na₂CO₃ với tốc độ 1,5 - 2 ml/phút trong

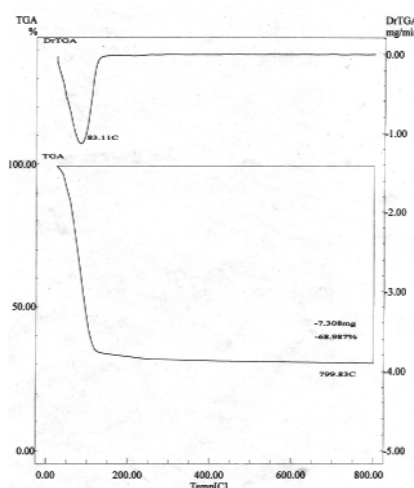
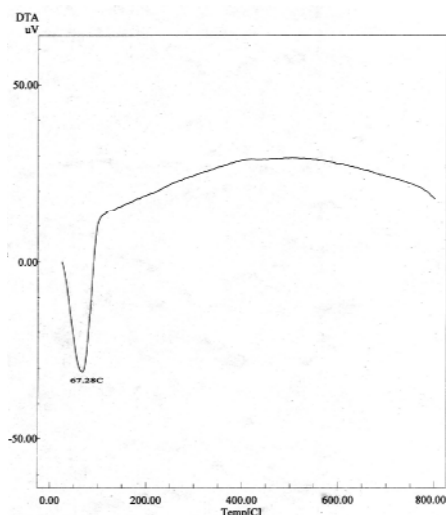
điều kiện khuấy liên tục. Giá trị pH của dung dịch nhận được nằm trong khoảng 7,0 - 8,2 và được chỉnh bằng Na_2CO_3 hoặc HNO_3 . Sau khi để yên ở nhiệt độ phòng 4-5 giờ lọc lấy tủa. Rửa tủa bằng nước nóng ($\sim 50^\circ\text{C}$) đến hết ion Cl^- (thử với dung dịch AgNO_3). Sấy tủa ở 50°C trong 24 giờ. Mẫu được nung trong không khí lưu 4 giờ ở các nhiệt độ khác nhau và đem phân tích để xác định cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và hoạt tính xúc tác.

Các thao tác thí nghiệm được thực hiện tối đa trong buồng tối.

2. Nghiên cứu quá trình phân tích nhiệt

Trên hình 1 trình bày phổ phân tích nhiệt

của mẫu trong khoảng từ $25 - 800^\circ\text{C}$ trong không khí trên máy Shimadzu DTA-50. Từ phổ nhiệt vi sai DTA chúng ta thấy có pic thu nhiệt đạt cực đại ở 67°C . Trên 120°C có một quá trình toả nhiệt kéo dài đến gần 400°C . Phổ nhiệt khối lượng TGA và nhiệt khối lượng vi sai DrTGA cho thấy mẫu phân huỷ chủ yếu ở nhiệt độ dưới 120°C . Từ 120°C đến cỡ 255°C trọng lượng mẫu giảm rất nhỏ, sau đó trọng lượng mẫu hầu như không thay đổi. Từ các dữ liệu trên có thể thấy rằng nước ẩm bay hơi chủ yếu ở nhiệt độ thấp (67°C). Trên 67°C xảy ra quá trình phân huỷ các hydroxit, muối cacbonat. Theo [5, 8], giai đoạn từ 120 đến 255°C có thể tương ứng với quá trình chuyển hóa tiếp của các oxit sắt và vàng. Sau 255°C mẫu chuyển về trạng thái ổn định dần.



Hình 1: Giảm đồ DTA, TGA và DrTGA của mẫu $(\text{Au}_x, \text{Fe}_y) (\text{OH})_z (\text{CO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$

3. Xác định cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X

Trên hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của mẫu lưu 4 giờ ở 120°C , 200°C , 300°C , 400°C và 500°C trong không khí chụp trên máy nhiễu xạ kế D-5000; tốc độ quét từ 20 đến 70° là $0,2^\circ$ (2θ)/s riêng trong vùng từ 34 đến 42° để xác định chính xác cấu trúc của vàng với hàm lượng nhỏ tốc độ quét là $0,02^\circ$ (2θ)/s. Chúng ta thấy ở 120°C sắt oxit tồn tại ở trạng thái vô định hình. ở 200°C tinh thể Hematite bắt đầu hình thành. Trên 300°C hầu như toàn bộ Sắt oxit nằm ở dạng Hematite Fe_2O_3 . Trên đồ thị pic tương ứng với kim loại vàng tại góc rõ nhất $2\theta = 38,2^\circ$ cũng

cao dần lên theo chiều tăng của nhiệt độ từ 200 đến 500°C .

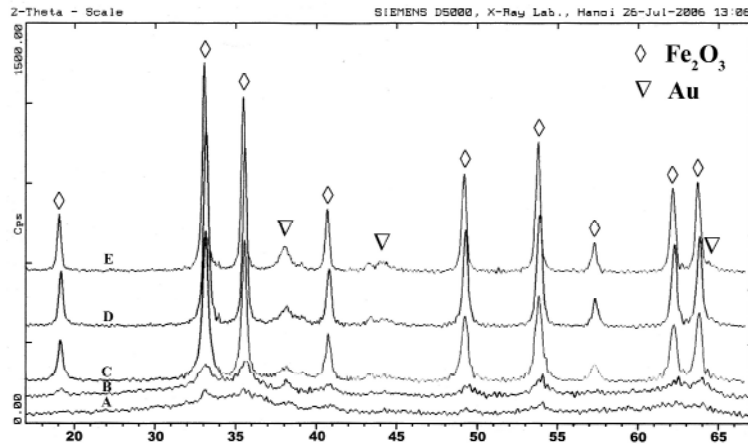
Như vậy, khi tăng nhiệt độ từ 120°C đến 400°C thì song song với quá trình chuyển hóa oxit sắt vô định hình sang dạng Hematite là quá trình chuyển hóa oxit vàng thành vàng kim loại. Điều này phù hợp với kết quả của các tác giả [8], ở 300°C thì hầu hết vàng oxit chuyển thành vàng kim loại.

4. Kết quả phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua

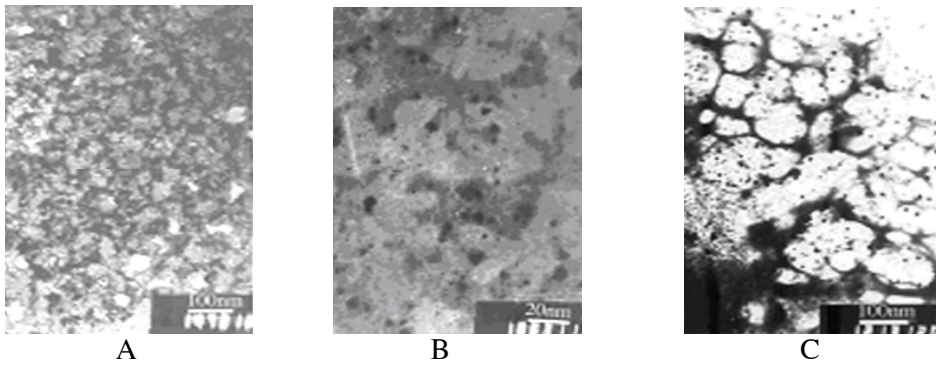
Mẫu bột sau khi nung được xác định kích

thước hạt bằng máy TEM 1010 với độ phân giải 2 Å, điện thế 100 KV, độ phóng đại 30-600.000 lần. Trên hình 3 là ảnh TEM của mẫu được nung tại 120°C, 200°C, 300°C. Từ các ảnh TEM chúng

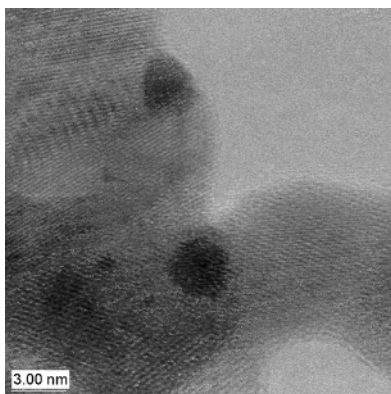
ta thấy ở 120°C, 200°C mẫu bột chủ yếu nằm ở dạng vô định hình, các hạt chưa hình thành. Ở 300°C sắt oxit đã kết tinh ở dạng Hematite.



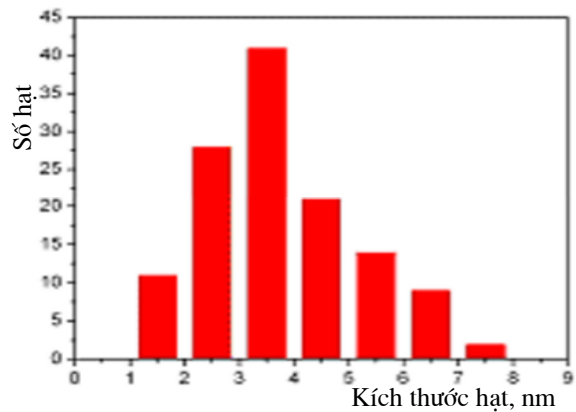
Hình 2: Giải độ nhiễu xạ tia X của mẫu $(Au_x, Fe_y)(OH)_z(CO_3)_m.nH_2O$ nung ở 120°C(A), 200°C(B), 300°C(C), 400°C(D) và 500°C(E)



Hình 3: Ảnh TEM của mẫu Au/Fe₂O₃ nung ở 120(A), 200(B) và 300°C(C)



Hình 4: Ảnh HRTEM của mẫu Au/Fe₂O₃ nung ở 300°C



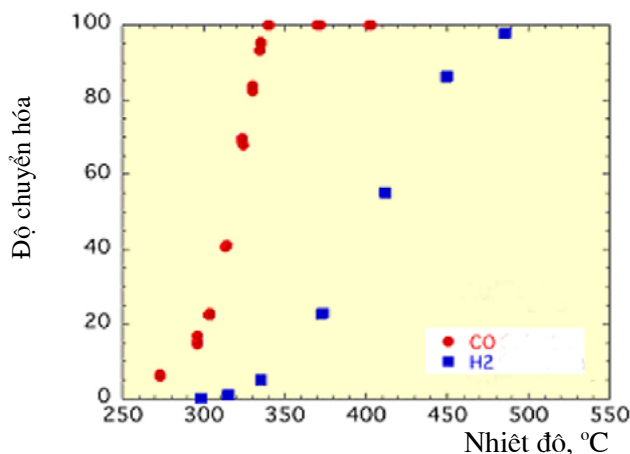
Hình 5: Giải độ phân bố hạt theo kích thước

Ảnh HRTEM trên hình 4 cho thấy các hạt Sắt oxit có dạng cầu lõi. Trên hình 5 biểu diễn sự phân bố của các hạt theo kích thước của mẫu nung ở 300°C. Chúng ta thấy các hạt vàng có kích thước từ 1,2 đến 7,8 nm trong đó tập trung nhất là 3,5 nm; 70% số hạt vàng có kích thước < 5 nm.

5. Xác định hoạt tính xúc tác của vàng trong chất nền sắt oxit

Theo M. Haruta và các cộng sự vàng trong chất mang sắt oxit có hoạt tính xúc tác lớn nhất ở 300°C [5].

Hình 6 trình bày kết quả xác định hoạt tính xúc tác của mẫu do chúng tôi chế tạo ở nhiệt độ này cho phản ứng oxi hóa khí CO và H₂. Phản ứng được thực hiện trong buồng phản ứng cố định với dòng không đổi. Khối lượng mẫu bột 100 mg, tốc độ dòng khí 33 ml/phút, thành phần hỗn hợp khí chứa 1% thể tích CO hoặc H₂ trong không khí. Thành phần khí xác định trên máy sắc ký khí với đầu đo TCD. Chúng ta thấy 50% khí CO được chuyển hóa ở ~50°C, còn khí H₂ ở ~130°C. Nhiệt độ chuyển hóa cao hơn so với [5] có thể là do nồng độ vàng trong sắt oxit thấp hơn (Au:Fe = 1:50 so với 1:19).



Hình 6: Độ chuyển hóa của CO và H₂ trên mẫu Au/Fe₂O₃ nung ở 300°C

IV - KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát một số điều kiện tổng hợp vật liệu xúc tác vàng kích thước nanomet phân tán trên chất mang Fe₂O₃ bằng phương pháp đồng kết tủa.

2. Đã chế tạo được xúc tác Au/Fe₂O₃. Kích thước hạt vàng trên mẫu nung ở 300°C nằm trong khoảng 1,2 - 7,8 nm.

3. Đã xác định được nhiệt độ chuyển hóa 50% CO và H₂ trên xúc tác Au/Fe₂O₃ nung ở 300°C tương ứng là 44°C và 132°C.

Công trình được hỗ trợ kinh phí từ Chương trình Bghiên cứu cơ bản và Viện Khoa học Vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and

N.Yamada. Chem. Lett., P. 405 - 408 (1987).

2. M. B. Cortie and E. van der Lingen. Materials Forum., 26, P. 1 - 14. Institute of Materials Engineering Australia (2002).

3. S. Abbet and U. Heiz. Nanocatalysis in: The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Volume 2. Edited by C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham. WILEY_VCH Verlag GmbH & Co.KgaA Weinheim (2004).

4. S. D. Garner, G. B. Hoflund. Langmuir, 7, 2135 - 2139 (1991).

5. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Delmon. J. Catal. 144, P. 175 - 192 (1993).

6. W. S. Epling, G. B. Hoflund, J. F. Weaver,

- S. Tsubota, M. Haruta. *Phys. Chem.*, 100, P. 9929 - 9934 (1996).
7. D. Horvath, L. Toth, L. Guzzi. *Chem. Lett.*, V. 67, P. 117 - 128 (2000).
8. G. Y. Wang, H. L. Lian, W. X. Zhang, D. Z. Jiang, T. H. Wu. *Kinetics and Catalysis*. Vol. 43(3), P. 433 - 442 (2002) (in Russ.).
9. R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis. *J. Phys. Chem. B*, 106, P. 7634 - 7642 (2002).
10. La Thế Vinh, La Văn Bình. *Tạp chí hóa học*, T. 41, Tr. 119 - 123 (2006).