



Tổng hợp và đặc trưng xúc tác Au, Pt trên aerogel graphen cho quá trình oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp
 Synthesis and characterization of Au, Pt supported on graphene aerogel catalysts for CO oxidation at low temperature

Phan Thị Chuyên¹, Trần Thị Thanh Hằng¹, Phạm Nam Phong², Vũ Thị Thu Hà^{1,*}

¹Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Lọc, Hóa dầu, Số 02 Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội

²Công ty TNHH Khoa học, Công nghệ và Thương mại Pi Việt Nam, 29 Bùi Thị Xuân, Nguyễn Du, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*Email: ptntd2004@yahoo.fr

ARTICLE INFO

Received: 05/5/2021

Accepted: 25/9/2021

Published: 03/10/2021

Keywords:

Aerogel graphene; PtAu/rGOA, CO oxidation ambient temperature

ABSTRACT

Au, Pt supported on graphene aerogel catalysts (PtAu/rGOA) with molar ratio of Pt and Au of 1:1, and total metal concentration of 5 % were successfully synthesized by hydrothermal method. The obtained catalysts were characterized by Raman, XRD, XPS, HR-TEM, BET. It revealed that Au and Pt nanoparticles with average size of 3 – 5 nm were highly dispersed on aerogel graphene. The activity of these catalysts was tested in CO oxidation. The results showed that the conversion of CO at ambient temperature was 100% during 25 minutes. Accordingly, PtAu/rGOA could be considered as a potential catalysts for CO oxidation at low temperature.

Giới thiệu chung

CO là một trong những khí độc sinh ra từ quá trình cháy thiếu oxy của các vật liệu hữu cơ. Với đặc tính không màu, không mùi, CO là “kẻ giết người thầm lặng”. Đặc biệt, trong các đám cháy nói chung, cháy khu chung cư cao tầng nói riêng, CO là một trong những khí độc nguy hiểm [1, 2]. Vì vậy, sử dụng mặt nạ loại bỏ tó (tiện dụng, có thể áp dụng cho đại đa số người dân, mọi lúc, mọi nơi), có khả năng loại bỏ CO nói riêng và các khí độc nói chung trong quá trình người dân thoát hiểm khỏi đám cháy, hứa hẹn là một trong các giải pháp có hiệu quả.

Đối với quá trình oxy hóa xúc tác CO ở nhiệt độ thấp [3], các chất xúc tác hiệu quả thường chứa kim loại chuyển tiếp, như Pt, Pd và Rh, nhờ khả năng phân ly oxy phân tử ở nhiệt độ thấp và liên kết mạnh với cả

oxy nguyên tử và CO. Gần đây, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng kim loại vàng (Au) có hoạt tính cao đối với quá trình oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp (gần với nhiệt độ môi trường) [4-6].

Do vậy, việc bổ sung thêm lượng nhỏ kim loại Au cho phép phản ứng có thể được tiến hành ở nhiệt độ phòng nhờ khả năng liên kết chọn lọc với CO, có thể cung cấp đủ nồng độ CO trên bề mặt, dẫn tới làm giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa [7]. Hoạt tính của Au đối với quá trình oxy hóa CO được tăng cường với sự hỗ trợ của các oxit kim loại như Ce, Al, Zn, Ti, [8-13, 14], TNT [15], zeolite,... [16] với vai trò như chất mang lưu trữ, đồng thời kích hoạt oxy (O₂), phân tán tâm hoạt tính, giúp giảm giá thành và cải thiện độ ổn định của xúc tác [17].

Vật liệu aerogel graphen với tính chất siêu nhẹ, siêu xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, thường được sử dụng làm chất hấp phụ và lưu trữ khí [11, 18-24], chất mang xúc tác [21-24]. Tuy nhiên cho đến nay, theo hiểu biết của chúng tôi, chưa có công trình nào sử dụng aerogel graphen làm chất mang để phân tán kim loại Au và Pt làm xúc tác cho quá trình oxi hóa CO ở nhiệt độ thấp.

Bài báo này trình bày các kết quả ban đầu liên quan đến quá trình tổng hợp xúc tác trên cơ sở nano Pt, Au mang trên aerogel graphen (PtAu/rGOA), cho quá trình oxi hóa CO ở nhiệt độ thường, hướng tới ứng dụng làm vật liệu trong mặt nạ chống ngạt khói, dạng bỏ túi.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Graphite tróc nở, H₂SO₄ 98%; NaNO₃; KMnO₄; H₂O₂ 30% và HCl 36,5%; Etanol 96%; HAuCl₄.3H₂O ≥ 49% Au; H₂PtCl₆.6H₂O ≥ 37,5% Pt; Etylen glycol (EG) đều có nguồn gốc Sigma Aldrich. Nước deion được sản xuất tại phòng thí nghiệm.

Graphen oxit (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến [25]. Chất xúc tác PtAu/rGOA được điều chế bằng cách phân tán GO trong hỗn hợp dung môi H₂O:EG (1:2), để thu được hàm lượng chất rắn là 5 mg/mL. Thêm tiền chất HAuCl₄.3H₂O và H₂PtCl₆.6H₂O vào 200 mL hỗn hợp nêu trên. Đồng nhất hỗn hợp bằng rung siêu âm trong 2 phút, sau đó tiến hành quá trình xử lý thủy nhiệt hỗn hợp trong autoclave, ở 180°C, trong 15 giờ. Sản phẩm dạng khối trụ được ngâm trong dung môi etanol trong thời gian 3 – 5 ngày. Tiến hành thay dung môi hàng ngày để loại bỏ EG dư. Tiếp theo, khối hình trụ thu được được sấy ở nhiệt độ 31°C, áp suất 73,8 bar, trên thiết bị sấy siêu tới hạn CO₂ Helix - Applied Separation. Tổng hàm lượng kim loại là 5% và tỷ lệ mol Pt: Au là 1:1 trong xúc tác PtAu/rGOA

Thực nghiệm đặc trưng tính chất các mẫu vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker); bằng phương pháp Raman trên thiết bị Horiba HR 800; bằng phương pháp XPS trên máy KRATOS Axis Ultra DLD; bằng phương pháp HR-TEM trên máy JEOL, JEM2100F.

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính oxi hóa CO của xúc tác PtAu/rGOA được tiến hành trong hệ thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định, với đường kính trong của ống phản ứng 1,8 cm, chiều cao lớp xúc tác 16,2 cm. Khí đầu vào chứa 48400 ppm khí CO (4,84%), 15,16% O₂, 80% N₂ được cho qua lớp xúc tác với lưu lượng 62 ml/phút. Chất xúc tác PtAu/rGOA được giữ ở dạng

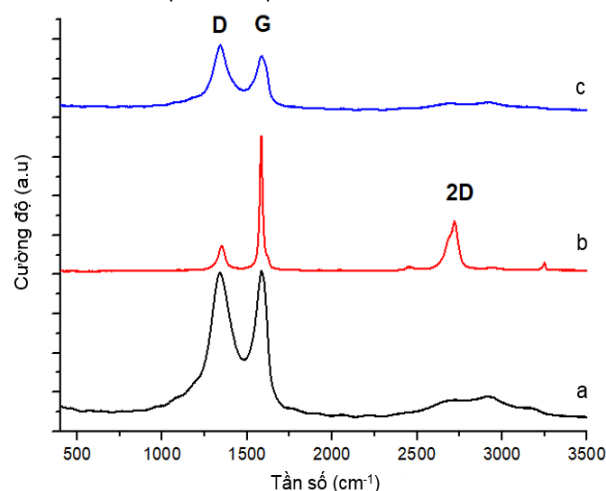
nguyên khai, không nghiền, với khối lượng 0,2 g. Khí ra được phân tích hàm lượng CO bằng sắc ký khí Agilent A7890, detector dẫn nhiệt (TCD). Độ chuyển hóa của xúc tác được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hoá (\%)} = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100$$

Trong đó, S₀ diện tích pic CO ban đầu, S₁ diện tích pic CO sau phản ứng.

Kết quả và thảo luận

Phổ Raman của vật liệu AuPt/rGOA, mẫu nguyên liệu và mẫu GO được thể hiện ở hình 1.

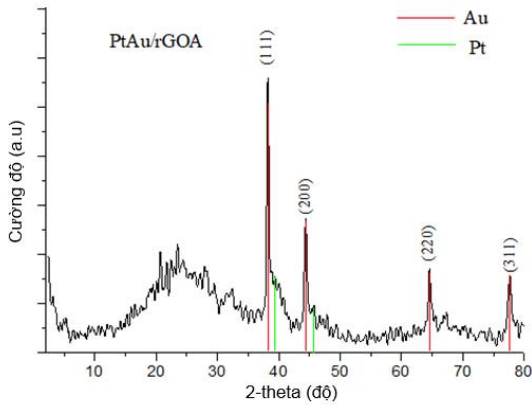


Hình 1: Phổ Raman của graphen oxit (a), graphite tróc nở (b), PtAu/rGOA (c)

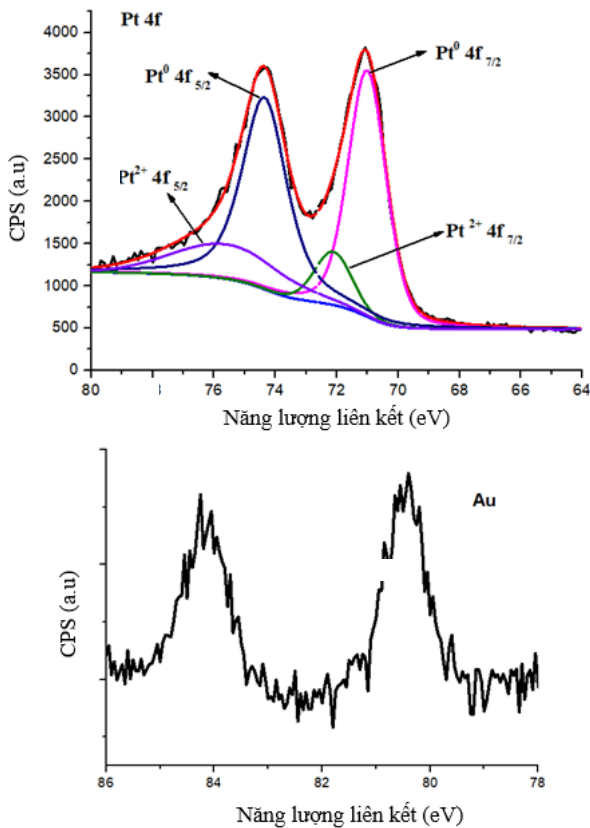
Từ hình 1 có thể thấy, trên phổ Raman của cả 3 loại vật liệu đều xuất hiện 2 pic đặc trưng, gồm pic D (1350 cm⁻¹) và pic G (1575 cm⁻¹). Tỷ lệ cường độ pic I_D/I_G của các loại vật liệu này là khác nhau, cụ thể, I_D/I_G của graphite tróc nở có giá trị <1; trong khi đó của graphen oxit ~ 1 và aerogel graphen >1. Điều này có thể được giải thích là do có sự giảm miền lai hóa sp² của các nguyên tử cacbon và tăng một số khuyết tật, dẫn đến làm tăng cường độ pic D, thể hiện ở sự tăng tỷ lệ I_D/I_G trên vật liệu aerogel graphen.

Như vậy, tác nhân khử trong quá trình tổng hợp GO đã khử được các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt của GO. Ngoài ra, trên phổ Raman của nguyên liệu graphite tróc nở còn xuất hiện pic 2D (2700 cm⁻¹) với cường độ mạnh, đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của vật liệu graphite tróc nở. Trên phổ Raman của hai mẫu vật liệu còn lại, pic đặc trưng này xuất hiện với cường độ rất thấp chứng tỏ đã có sự chuyển hóa nguyên liệu graphite tróc nở thành GO.

Trên giản đồ XRD của mẫu PtAu/rGOA xuất hiện các pic đặc trưng của Au(111) tại góc 2θ - 38,23; Au (200) tại 2θ - 44,34; Au (220) tại 2θ - 64,6 và Au (311) tại 2θ - 77,6 với cường độ mạnh. Bên cạnh đó, ở các vị trí góc 2θ tại 39,6; 46,2; 67,5, tương ứng với các mặt phẳng mạng Pt (111), Pt (200) và Pt (220) cũng xuất hiện các pic đặc trưng với cường độ yếu. Điều đó chứng tỏ sự tồn tại đồng thời của Pt và Au trong mẫu xúc tác PtAu/rGOA.



Hình 2: Kết quả XRD của mẫu PtAu/rGOA



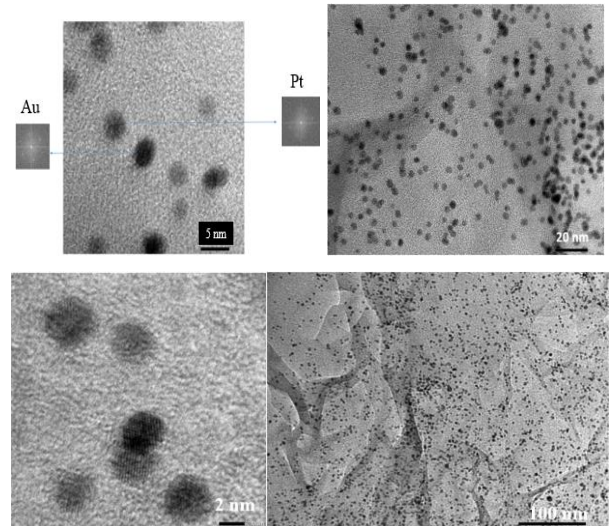
Hình 3: Kết quả XPS của mẫu PtAu/rGOA

Kết quả đo XPS của mẫu PtAu/rGOA (hình 3) cho thấy, ở khoảng thế từ 64 eV đến 80 eV xuất hiện 4 pic đặc

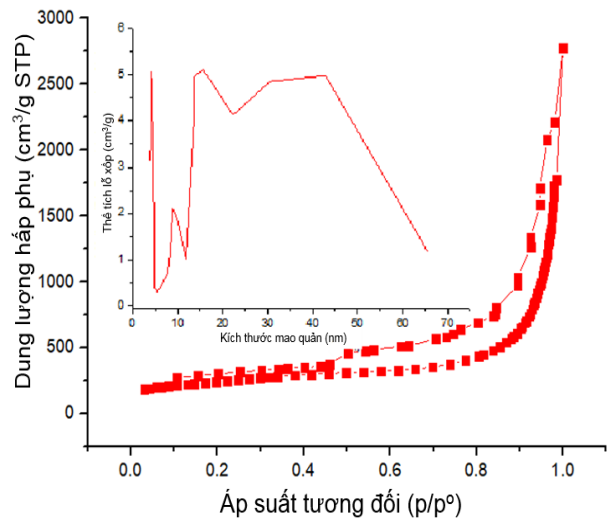
trung cho Pt^0 $4f_{5/2}$ và Pt^0 $4f_{7/2}$; Pt^{2+} $4f_{5/2}$ và Pt^{2+} $4f_{7/2}$. Điều đó chứng tỏ Pt^{4+} đã được khử về dạng Pt^0 (76%) và Pt^{2+} (24%). Kết quả phân tích XPS cũng cho thấy sự xuất hiện các pic ở 80-85 eV đặc trưng cho nguyên tố Au. Kết hợp kết quả phân tích XRD và XPS có thể khẳng định Pt và Au đã được mang thành công trên chất nền aerogel graphen.

Từ ảnh HR-TEM của mẫu PtAu/rGOA (hình 4) có thể thấy các tiểu phân Pt và Au phân bố khá đồng đều với kích thước trung bình trong khoảng 3 – 5 nm, trên chất mang rGOA.

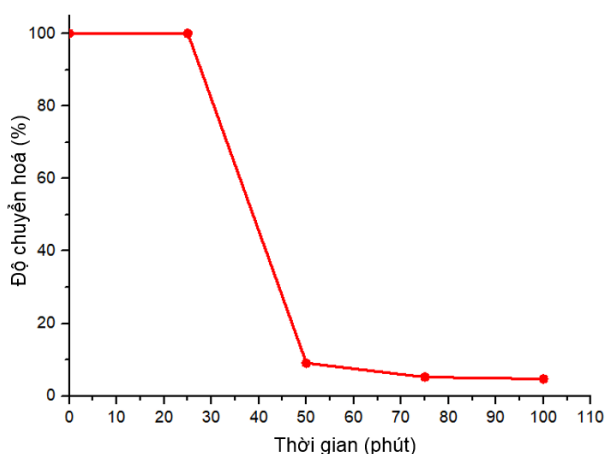
Kết quả đo BET (hình 5), cho thấy, vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn, đạt $836 \text{ m}^2/\text{g}$. Dạng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, kích thước mao quản phân bố trong khoảng rộng, dưới 100 nm, tập trung ở khoảng 19 nm, đặc trưng cho vật liệu aerogel graphen.



Hình 4: Hình ảnh HRTEM của mẫu PtAu/rGOA



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 và phân bố mao quản của mẫu PtAu/rGOA



Hình 6: Độ chuyển hóa CO theo thời gian trên xúc tác PtAu/rGOA

Từ giản đồ hình 6 có thể thấy, độ chuyển hóa CO trên xúc tác PtAu/rGOA đạt 100% trong 25 phút đầu tiên, sau đó giảm nhanh chóng về 10% sau 50 phút phản ứng. Ngoài ra, đã có sự xuất hiện pic CO₂ trên phổ GC của mẫu khí đầu ra. Như vậy, xúc tác đã cho thấy khả năng xúc tiến quá trình chuyển hóa CO thành CO₂ ở nhiệt độ thường. Khi so sánh kết quả này với xúc tác AuPt/zeolite [15] có thể thấy, xúc tác AuPt/zeolite – 1% kim loại, cho độ chuyển hóa CO đạt 100% ở nhiệt độ 50°C (CO chiếm 1% trong dòng khí đầu vào) trong khi đó, xúc tác PtAu/rGOA – 5% kim loại của nghiên cứu này cho độ chuyển hóa 100 % ở nhiệt độ thấp hơn (30°C) với dòng khí đầu vào có nồng độ CO 4,84%.

Với kết quả này có thể thấy, tổng lượng khí CO chuyển hóa được trên xúc tác đạt 48400 ppm (4,84% CO trong dòng khí đầu vào) trong vòng 25 phút. Sau đó, xúc tác duy trì xử lý được dòng khí CO có hàm lượng khoảng 4840 ppm sau 50 phút phản ứng.

Kết luận

Xúc tác PtAu/rGOA được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt, các hạt kim loại Au, Pt với kích thước trung bình khoảng 3-5 nm được phân bố đều trên chất nền aerogel graphen.

Xúc tác PtAu/rGOA với hàm lượng 5 % kim loại, tỷ lệ mol của Pt: Au là 1:1 có hoạt tính cao đối với quá trình xử lý CO ở nhiệt độ thường, độ chuyển hóa CO đạt 100% trong vòng 25 phút ở nồng độ CO trong dòng khí đầu vào là 48400 ppm.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công thương đã cấp kinh phí thực hiện đề tài thông qua Hợp đồng số 10319 ĐT BO/HĐ - KHCN ngày 15 tháng 01 năm 2019.

Tài liệu tham khảo

- Piantadosi, C., Carbon monoxide poisoning. *Undersea Hyperb Med*, 31(1) (2004) 167-77.
- Weaver, L.K., Carbon monoxide poisoning. *New England Journal of Medicine*, 360(12) (2009) 1217-1225. <https://doi.org/10.1056/NEJMcp0808891>.
- Al Soubaihi, R.M., K.M. Saoud, and J. Dutta, Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts. *Catalysts*, 8(12) (2018) 660. <https://doi.org/10.3390/catal8120660>.
- Bocuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M. The oxidation and scrambling of CO with oxygen at room temperature on Au/ZnO. *Catal. Lett.* 29, (1994) 225–234. <https://doi.org/10.1007/BF00814268>.
- Escamilla-Perea, L.; Nava, R.; Pawelec, B.; Rosmaninho, M.G.; Peza-Ledesma, C.L.; Fierro, J.L.G. SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO₂: Structural characteristics and CO oxidation activity. *Appl. Catal. A Gen.* 381, (2010) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.038>.
- Keshipour, S.; Mirmasoudi, S.S. Cross-linked chitosan aerogel modified with Au: Synthesis, characterization and catalytic application. *Carbohydr. Polym.* 196 (2018) 494–500. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.068>.
- C.K. Costello., et al., Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis A., General* 232 (2002) 159 – 168. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00092-3).
- Haruta, M., Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catalysis Surveys from Asia*, 1(1) (1997) 61-73. <https://doi.org/10.1023/A:1019068728295>
- Haruta, M., Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis today*, 36(1) (1997) 153-166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- Grisel, R. and B. Nieuwenhuys, Selective oxidation of CO, over supported Au catalysts. *Journal of catalysis*, 199(1) (2001) 48-59. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3121>.
- Ye, Y., et al., Synthesis of three-dimensional Fe₃O₄/graphene aerogels for the removal of arsenic <https://doi.org/10.51316/jca.2022.018>

- ions from water. *Journal of Nanomaterials* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/864864>.
12. Megías-Sayago, C., et al., Au/CeO₂-ZnO/Al₂O₃ as versatile catalysts for oxidation reactions: application in gas/liquid environmental processes. *Frontiers in chemistry*, 7 (2019) 504. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00504>.
 13. Lee, S.-J., et al., Effect of drying conditions of Au–Mn Co-precipitates for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 200(2 (2001) 298-308. <https://doi.org/10.1039/C2CP40380C>.
 14. Plyusnin, P.E., Slavinskaya, E.M., Kenzhin, R.M. et al., Synthesis of bimetallic AuPt/CeO₂ catalysts and their comparative study in CO oxidation under different reaction conditions, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 127(1) (2019) <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01545-5>
 15. Méndez-Cruz, M., J. Ramírez-Solís, and R. Zanella, CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes. *Catalysis today*, 166(1 (2011) 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.014>
 16. Pattarasuda Naknam., et al., Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts. *Journal of power sources*, 165 (2007) 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.033>.
 17. Ton V.W.Janssens, et al., Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalysts, *Journal of catalysis* 240 (2006) 108 – 113. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.008>.
 18. Chatterjee, S., W.-T. Ke, and Y.-C. Liao, Elastic nanocellulose/graphene aerogel with excellent shape retention and oil absorption selectivity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 111 (2020) 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.020>.
 19. Xiong, X., et al., Preparation functionalized graphene aerogels as air cleaner filter. *Procedia Engineering*, 121 (2015) 957-960. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.09.062>.
 20. Mao, J., et al., Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 11(4) (2018) 772-799. <https://doi.org/10.1039/C7EE03031B>.
 21. Çögenli, M.S. and B.Y. Ayşe, Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Materials Research Express* 5(7): (2018) 075513. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad0e8>.
 22. Duan, J., et al., Graphene oxide aerogel-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 76-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.064>.
 23. Wang, X., et al., CoFe₂O₄/N-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 388: (2020) 124317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124317>.
 24. Babucci, M., et al., Atomically dispersed reduced graphene aerogel-supported iridium catalyst with an iridium loading of 14.8 wt%. *ACS Catalysis*. 9(11) (2019) 9905-9913. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02231>.
 25. Sohail, M., et al., Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications. *Modern Electronic Materials* 3(3) (2017) 110-. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.002>.