

TỔNG HỢP Pt KÍCH THƯỚC NANO VỚI HÌNH DẠNG KHÁC NHAU

Đến tòa soạn: 05/12/2016

Nguyễn Tiến Khí

Trung tâm ứng dụng Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Nguyễn Thị Kim

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Nguyễn Thị Lan Anh

Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

SYNTHESIS OF Pt NANOPARTICLES WITH DIFFERENT SHAPES

Today the synthesis of Platinum nanoparticles (NPs) are of interest because of their numerous applications in various fields. Platinum nanoparticles have unique properties such as: optical and catalytic properties, depend on the size and shape of the produced nanoparticles. Application of Platinum nanoparticles in many fields as: industry, medicine and catalysis, are noted by many researchers. This article, is present the synthesis different shapes of Platinum nanoparticles by various conditions.

Keywords. *Platinum, nanoparticle, cubic, nanorod, nanoflower*

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây các nghiên cứu về Platinum đang nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Lý do là bởi các sản phẩm từ Platinum được ứng dụng rất rộng trong các lĩnh vực như y học, xúc tác, hóa dầu do chúng có hoạt tính và độ bền cao [1,2].

Đặc biệt là các nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano Platinum đã được các nhà khoa học công bố trong nhiều công trình [3-6], tuy nhiên các nghiên cứu này chủ yếu chỉ tập chung vào tổng hợp một hình dạng nào đó của Pt mà chưa có một công trình nào trình bày một cách có tính hệ thống cho việc tổng hợp

Pt kích thước nano có hình dạng khác nhau chỉ dựa trên những thay đổi nhỏ của điều kiện thực nghiệm.

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp Pt với hình dạng khác nhau (dạng lập phương, dạng thanh, dạng hình hoa..) dựa trên cùng phương pháp tiến hành chỉ bằng một số thay đổi nhỏ trong điều kiện như: thời gian, nhiệt độ, chất khí sử dụng....

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết gồm: khí CO, Ar (tinh khiết); Pt(acac)₂ (Strem);

các chất 1,2-hexadecanediol (HDD); etylen glycol (EG); octadecylamin (ODA); CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (tinh khiết) của công ty Sigma - Aldrich.

2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Cho vào bình cầu đáy tròn 2 cổ dung tích 15 ml với khuấy từ các chất $\text{Pt}(\text{acac})_2$, EG và ODA. Hỗn hợp được đun nóng cho ODA nóng chảy hoàn toàn trong bếp cách dầu, sau đó hút chân không tại nhiệt độ này trong khoảng thời gian nhất định (30 phút, 2 giờ), sau khi hệ được nạp lại bằng khí CO (Ar) đến áp suất khí quyển thì được chuyển sang bếp cách dầu khác với nhiệt độ được chuẩn bị sẵn (200°C) và giữ nó trong thời gian (2 giờ, 24 giờ) dưới khí quyển của chất khí vừa được nạp. Sau khi sản phẩm được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng ta phân tán chúng trong hỗn hợp $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3=15\text{ ml}/15\text{ ml}$ bằng máy siêu âm, sau đó ly tâm thu chất rắn, tiến hành lại quá trình này 3 lần thu được chất rắn màu đen là Pt mà ta muốn điều chế. Mẫu được tạo để đo TEM, XRD...

2.3. Phương pháp nghiên cứu

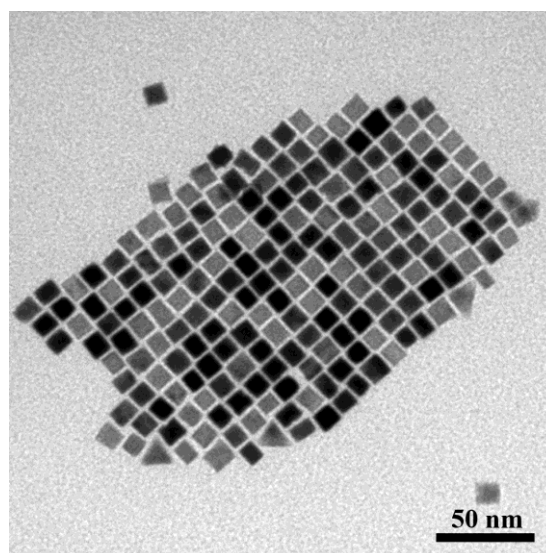
Các mẫu được nghiên cứu cấu trúc, hình dạng theo phương pháp đo ảnh TEM trên thiết bị TECNAI G2 20 S-Twin hoạt động ở 200 kV . Đo XRD với mẫu trên khay graphite của thiết bị Rigaku Ultima III với bức xạ đơn sắc $\text{Cu-K}\alpha$ tại 40 kV và 40 mA .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp hạt Pt nano hình lập phương

Trong thời gian gần đây đã có một số

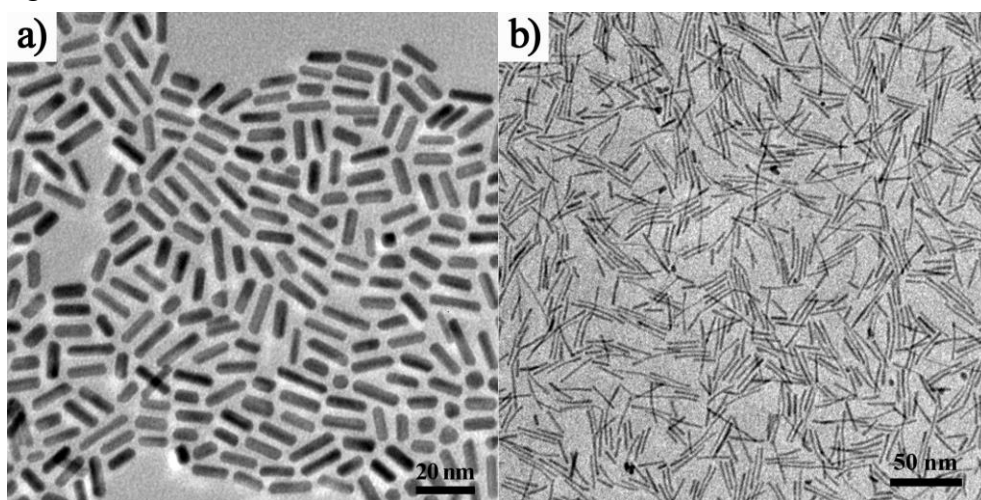
công trình công bố về quá trình tổng hợp hạt Pt dạng hình lập phương (cubic), tuy nhiên đa số trong đó là sử dụng chất hoạt động bề mặt là HDD có giá thành cao. Để tiết kiệm kinh phí trong quá trình nghiên cứu chúng tôi sử dụng chất có giá thành rẻ hơn rất nhiều là EG mà kết quả thu được có những điểm còn tốt hơn. Cách tiến hành cụ thể như sau: hỗn hợp $\text{Pt}(\text{acac})_2$, EG, HDA trong bình phản ứng được nung nóng chảy ở 80°C , sau khi hút chân không 30 phút ở nhiệt độ này, hỗn hợp được cung cấp khí CO (1 atm) và chuyển sang một bình dầu khác đã được đun nóng đến 200°C và duy trì trong 2 giờ trong môi trường khí CO. Sản phẩm sau đó được làm sạch nhiều lần bằng hỗn hợp $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3=15\text{ ml}/15\text{ ml}$ trong máy siêu âm và ly tâm để thu được sản phẩm Pt là chất rắn màu đen. Sau khi làm sạch sản phẩm được tạo mẫu đi đo TEM với kết quả thu được trên Hình 1.



Hình 1. Ảnh TEM nano Pt hình lập phương

Qua hình 1 ta thấy các hạt Pt thu được có

dạng đơn tinh thể cấu trúc dạng hình lập phương (single-crystalline) khá đều nhau với kích thước trong khoảng từ 8 đến 12 nm. Kết quả thu được là đáng khích lệ vì trước đây các quá trình tổng hợp khác [7-8] đều trải qua quá trình điều chế khó khăn nhưng kích thước các hạt thu được khá lớn và không đều nhau như kết quả mà chúng tôi đã thu được.



Hình 2. Ảnh TEM nano Pt a) dạng thanh, b) dạng thanh mảnh

Kết quả thu được cho thấy, khi chúng ta kéo dài thời gian hút chân không (ủ mẫu, aging) đã tạo điều kiện cho việc hình thành các hạt nano dạng thanh với kích thước dài từ $10 \div 25$ nm, đường kính 6 nm.

Sở dĩ như vậy là do cấu trúc dạng thanh có hai dạng cấu trúc mặt là $\{100\}$ trên bề mặt theo chiều dài và kết thúc bằng mặt $\{111\}$, mà mặt $\{100\}$ là mặt bền hơn trong môi trường CO vì vậy khi ta kéo dài thời gian ủ mẫu tạo điều kiện hình thành hạt Pt nguyên tử rồi hình thành hạt Pt rất nhỏ, nên sau khi đưa nhiệt lên 200°C thì các hạt Pt nhỏ này được ưu tiên thêm vào mặt $\{111\}$ vì vậy mà các hạt thu được

3.2. Tổng hợp hạt Pt nano dạng thanh

Khi tiến hành tương tự như với quá trình tổng hợp hạt Pt lập phương nhưng thay vì hút chân không 30 phút, chúng tôi tiến hành hút chân không với thời gian 120 phút tại 80°C và sau đó tiến hành tương tự như với tổng hợp Pt lập phương. Ta thu được sản phẩm như hình 2a.

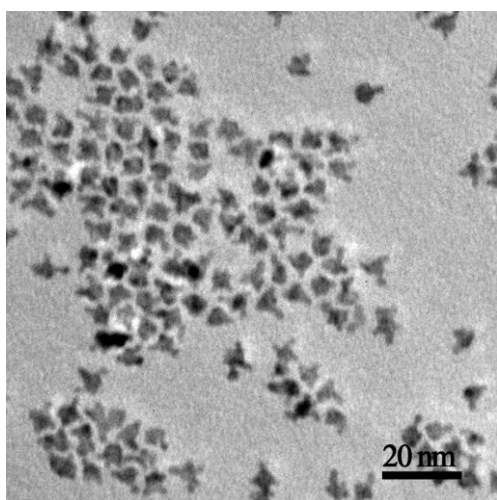
ngày càng dài hơn.

Điều này hoàn toàn phù hợp khi ta tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp ở 150°C và kéo dài thời gian phản ứng lên 24 h để tạo điều kiện cho chiều dài mạch đồng thời hạn chế việc thêm vào mặt $\{100\}$ do đó đã thu được các cấu trúc Pt dạng thanh rất mảnh với đường kính chỉ từ 1-2 nm và chiều dài tăng lên đến 60 nm như hình 2b. Sự giảm của đường kính nhưng lại tăng cường chiều dài sẽ giúp cho diện tích bề mặt của các hạt được tăng lên, điều này sẽ có rất nhiều lợi ích nhất là trong lĩnh vực xúc tác, nó làm tăng hoạt tính đồng thời làm giảm lượng xúc tác cần sử dụng..

3.3. Tổng hợp hạt Pt nano dạng hình hoa

Ngoài các nghiên cứu về sự thay đổi của hình dạng hạt thu được theo nhiệt độ và thời gian ủ mẫu thì chúng tôi cũng nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất khí được nạp lại vào hệ.

Thay vì nạp khí CO sau thời gian hút chân không, chúng tôi đã thay thế bằng cách nạp lại khí cho mẫu bằng Ar và sau đó nâng nhiệt độ lên 150 °C. Kết quả thu được thay vì là thanh nano thì chúng tôi đã thu được các hạt nano có dạng hình hoa (flower shape) như được biểu diễn trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh TEM nano Pt dạng hình hoa

Qua hình ảnh ta thấy các hạt thu được có một hạt to ở giữa như nhụy hoa và các nhánh nhỏ mọc xung quanh tương tự các cánh hoa. Điều này được giải thích là khi ta dùng CO để nạp lại thì CO là chất khí có tính khử mạnh đồng thời có khả năng tạo liên kết phối trí với Pt nên các hạt Pt mới được hình thành khó có thể liên kết với hạt Pt lớn hơn do đó tạo ra các hạt có bề mặt phẳng, còn khi dùng Ar thì khí Ar khó tạo liên kết phối trí với Pt nên các hạt nhỏ Pt dễ dàng được thêm vào hạt lớn và

tạo cấu trúc hình hoa.

Trên thực tế ngày nay khi điều chế Pt nói riêng và các kim loại quý nói chung, nếu cần vật liệu có độ tương đồng bề mặt (phẳng) người ta hay sử dụng khí CO còn để cộng kết hoặc để mọc kim loại lên nhau người ta dùng Ar để tạo môi trường phản ứng [7-10].

4. KẾT LUẬN

Thông qua thay đổi một số thông số của quá trình tổng hợp, chúng tôi đã có thể tạo ra được nhiều hạt nano có hình dạng và kích thước khác nhau. Đây là quá trình có tính hệ thống và lần đầu tiên được áp dụng cho quá trình tổng hợp vật liệu nano. Qua đây cũng mở ra một hướng mới cho quá trình nghiên cứu vật liệu nano kim loại quý nói riêng và vật liệu nano nói chung đó là thông qua các thay đổi điều kiện phản ứng để kiểm soát kích thước cũng như là hình dạng của hạt nano để phục vụ vào các mục đích khác nhau. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ có thêm các nghiên cứu về hoạt tính xúc tác của các vật liệu thu được cũng như các cấu trúc và hình dạng khác của vật liệu Pt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. A. Rigsby, W. P. Zhou, A. Lewera, H. T. Duong, P. S. Bagus, W. Jaegermann, R. Hunger, A. Wieckowski, "Experiment and Theory of Fuel Cell Catalysis: Methanol and Formic Acid Decomposition on Nanoparticle Pt/Ru", *J. Phys. Chem. C*, 112(39), 15595 - 15601 (2008).
2. N. R. Shiju, V. V. Gulians, "Review:

Recent developments in catalysis using nanostructured materials”, *Appl. Catal. A*, 356, 1-17 (2009).

3. A. Chen, P. Holt-Hindle, “Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications”, *Chem. Rev.*, 110, 3767-3804 (2010).

4. J. Wang, P. Holt-Hindle, D. MacDonald, D. F. Thomas, A. Chen, “Synthesis and electrochemical study of Pt-based nanoporous materials”, *Electrochim. Acta*, 53, 6944-6953 (2008).

5. G. Wu, B. Adams, M. Tian, A. Chen, “Synthesis and electrochemical study of novel Pt-decorated Ti nanowires”, *Electrochem. Commun.*, 11, 736-739 (2009).

6. X. Peng, K. Koczkur, S. Nigro, A. Chen, “Fabrication and electrochemical properties of novel nanoporous platinum network electrodes”, *Chem. Commun.*, 24, 2872-2873 (2004).

7. Y. Kang, X. Ye, C. B. Murray, “Size- and Shape-Selective Synthesis of Metal Nanocrystals and Nanowires Using CO as a Reducing Agent”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 6156-6159 (2010).

8. B. Wu, N. Zheng, G. Fu, “Small molecules control the formation of Pt nanocrystals: a key role of carbon monoxide in the synthesis of Pt nanocubes”, *Chem. Commun.*, 47, 1039–1041 (2011).

9. N. T. Khi, J. Yoon, H. Baik, S. Lee, D. J. Ahn, S. J. Kwon, K. Lee, “Twinning boundary-elongated hierarchical Pt dendrites with an axially twinned nanorod core for excellent catalytic activity”, *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 8312 (2014).

10. L. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi, “Direct Synthesis of Spatially-Controlled Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites with Superior Electrocatalytic Activity”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 9674-9677 (2011).