

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO      TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM**  
**VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

\*\*\*\*\*

**TỔNG HỢP XÚC TÁC OXI HOÁ ĐIỆN HOÁ**  
**TRÊN CƠ SỞ Pt VÀ CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN**  
**ỨNG DỤNG TRONG PIN NHIÊN LIỆU**  
**SỬ DỤNG TRỰC TIẾP ALCOHOL**

**Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý**

**Mã số: 9.44.01.19**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**HÀ NỘI - 2022**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà. Các số liệu trong luận án này chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

*Hà Nội, ngày      tháng      năm 2022*

**Tác giả**

**Lâm Thị Tho**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến GS.TS.Vũ Thị Thu Hà đã tận tình chỉ bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của Cô.

Xin chân thành cảm ơn các anh, chị, em đồng nghiệp phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu, đã tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu và Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu.

Xin chân thành cảm ơn Bộ Công Thương, Bộ Khoa học & Công nghệ, Ngân hàng Thế giới và Ban quản lý Dự án FIRST đã cấp kinh phí thực hiện các Nhiệm vụ Khoa học công nghệ mà Luận án nằm trong khuôn khổ.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn của mình đến các anh, chị, em trong Nhóm Tài Báo và Nhóm Tài Tài liệu Khoa học đã nhiệt tình giúp đỡ tôi tìm kiếm tài liệu để tôi có thể hoàn thành tốt luận án của mình.

Cuối cùng, xin cảm ơn gia đình, những người thân luôn bên cạnh quan tâm và động viên tôi trên con đường khoa học mà tôi đã lựa chọn.

Xin chân thành cảm ơn!

**Lâm Thị Tho**

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu viết tắt	Tên đầy đủ tiếng Anh	Tên đầy đủ tiếng Việt
3DGs	Three-dimensional Graphen	Graphen 3 chiều
AEM	Anion Exchange Membrane	Màng trao đổi anion
AEM-DEFC	Anion Exchange Membrane - Direct Ethanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol với màng trao đổi anion
AEM-DMFC	Anion Exchange Membrane - Direct Methanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp metanol với màng trao đổi anion
AFM	Atomic Force Microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
CA	Chronoamperometry	Đường quét dòng theo thời gian tại thế cố định
CE	Counter Electrode	Điện cực đối
CEA	Carcinoma Embryonic Antigen	Kháng nguyên phôi carcino
CEM	Cation Exchange Membrane	Màng trao đổi cation
CEM-DEFC	Cation Exchange Membrane - Direct Ethanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol với màng trao đổi cation
CEM-DMFC	Cation Exchange Membrane - Direct Methanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp metanol với màng trao đổi cation
CF	Carbon Filber	Sợi Carbon
CNTs	Carbon Nano Tubes	Nano carbon ống

<b>Ký hiệu viết tắt</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Anh</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Việt</b>
CQDs	Carbon Quantum Dots	Carbon chấm lượng tử
CV	Cyclic Voltammetry	Đường quét dòng thế tuần hoàn
CVD	Chemical Vapor Deposition	Lắng đọng pha hơi hóa học
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cells	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp etanol
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectrometry	Phổ khối vi phân điện hóa
DFT	Density Functional Theory	Lý thuyết hàm mật độ
DMFC	Direct Methanol Fuel Cells	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp metanol
DI		Nước deion
ECSA	Electrochemical Active Surface Area	Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
EOR	Ethanol Oxidation Reaction	Phản ứng oxi hóa etanol
EG	Ethylene Glycol	Etylen glycol
EtOH	Ethanol	Etanol
MeOH	Methanol	Metanol
FCC	Face Centered Cubic	Lập phương tâm mặt
FTO		Đế thủy tinh dẫn điện trong

<b>Ký hiệu viết tắt</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Anh</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Việt</b>
		suốt
FGQDs	Flourine Graphen Quantum Dots	Chấm lượng tử graphen pha tạp Flo
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hấp thụ hồng ngoại
GCE	Glass Carbon Electrode	Điện cực carbon thủy tinh
GNR	Graphen Nanoribbon	Tấm graphen nano
GO	Graphen Oxide	Graphen oxit
GQDs-GO		Một loại chất mang chứa chấm lượng tử graphen và GO
GQDs	Graphen quantum Dots	Chấm lượng tử graphen
hIAPP	Human Islet Amyloid Polypeptide	Một dạng polypeptit trong cơ thể người
HRTEM	High Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
HAAP-STEM	High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử truyền quét trường tối góc hình khuyên cao
$I_B$	Backward Current	Mật độ dòng quét nghịch
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Quang phổ phát xạ Plasma cảm ứng
$I_F$	Forward Current	Mật độ dòng quét thuận
$I_D$	The peak intensity of the D band in Raman spectra	Cường độ của dải D trong phổ Raman

<b>Ký hiệu viết tắt</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Anh</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Việt</b>
$I_G$	The peak intensity of the G band in Raman spectra	Cường độ của dải G trong phổ Raman
IPA	Isopropanol	
MEA	Membrane Electrode Assembly	Tổ hợp điện cực-màng
MOR	Methanol Oxidation Reaction	Phản ứng oxi hóa metanol
MSNs	Mesoporous Silica Nanoparticles	Hạt nano silica mao quản trung bình
MWCNT	Multi Wall Carbon Nanotube	Ống nano carbon đa thành
N-rGO	Nitrogen-dopped Reduced Graphen Oxide	Graphen oxit khử được pha tạp nito
ORR	Oxygen Reduction Reaction	Phản ứng khử hóa oxy
PEM	Proton Exchange Membrane	Màng trao đổi proton
PEM-DEFC	Proton Exchange Membrane - Direct Ethanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol với màng trao đổi proton
PEM-DMFC	Proton Exchange Membrane - Direct Methanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp metanol với màng trao đổi proton
Pt/GQDs		Pt trên chất mang graphen chấm lượng tử
Pt/(GQDs-rGO)		Pt phân tán trên chất mang GQDs-GO

<b>Ký hiệu viết tắt</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Anh</b>	<b>Tên đầy đủ tiếng Việt</b>
Pt-Au/(GQDs-rGO)		Pt-Au phân tán trên chất mang GQDs-GO
PL	Photoluminescence	Phát quang
pGr	Porous graphene	Graphen xốp
PTNTĐ		Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc - hóa dầu
RE	Reference Electrode	Điện cực so sánh
rGO	Reduced Graphen Oxide	Graphen oxit khử
SQDs	Semiconductor Quantum dots	Chấm lượng tử bán dẫn
SEM	Scanning Electron Microscope	Hiển vi điện tử quét
SP1		Sản phẩm của giai đoạn 1 quá trình tổng hợp GQDs
T2DM	Type 2 Diabetes Mellitus	Tiểu đường loại 2
TCD	Thermal Conductivity Dectector	Detector dẫn nhiệt
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TNAs	TiO <sub>2</sub> Nanotube Arrays	Mảng nano ống TiO <sub>2</sub>
USPTO	United States Patents and Trademark Office	Cơ quan sáng chế và nhãn hiệu Liên bang Mỹ
UV-Vis	Ultraviolet Visible	Hấp thụ ánh sáng khả kiến
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc



## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. So sánh cấu trúc cơ bản của SQDs, GQDs, CQDs và GO [7].....	5
Hình 1.2. Ứng dụng của vật liệu chấm lượng tử graphen - GQDs .....	6
Hình 1.3. Sơ đồ các phương pháp tổng hợp tổng hợp GQDs .....	9
Hình 1.4. Sơ đồ lắp đặt DEFC .....	25
Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của DEFC.....	26
Hình 1.6. Sơ đồ phân loại một số chất xúc tác trên cơ sở Pt dùng trong pin nhiên liệu [60] .....	28
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp chất mang GQDs .....	46
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp chất mang GQDs-GO .....	48
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-x(y)/GQDs.....	49
Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-x(y)/(GQDs-rGO).....	50
Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) .....	52
Hình 2.6. Hệ thiết bị điện hóa PGS-ioc-HH12 .....	55
Hình 2.7. Mô hình DAFC, diện tích điện cực $10\text{ cm}^2$ ( $3,3 \times 3,3\text{ cm}$ ).....	58
Hình 3.1. Ảnh SEM (a, b) của đệm carbon.....	59
Hình 3.2. Phổ Raman của đệm carbon.....	60
Hình 3.3. Ảnh TEM của GQDs thu được tại các thời gian phản ứng.....	61
Hình 3.4. Phổ Raman của GQDs tổng hợp tại các thời gian phản ứng khác nhau ( <i>hiệu độ phản ứng <math>120^\circ\text{C}</math></i> ). .....	62
Hình 3.5. Phổ IR của GQDs tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau ( <i>hiệu độ phản ứng <math>120^\circ\text{C}</math></i> ).....	63
Hình 3.6. Phổ huỳnh quang PL của GQDs tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau ( <i>hiệu độ phản ứng <math>120^\circ\text{C}</math></i> ).....	63
Hình 3.7. Phổ Raman của GQDs tổng hợp ở các hiệu độ phản ứng khác nhau ( <i>thời gian phản ứng 12 giờ</i> ) .....	65
Hình 3.8. Phổ IR của GQDs tổng hợp ở các hiệu độ phản ứng khác nhau ( <i>thời gian phản ứng 12 giờ</i> ).....	66

Hình 3.9. Phổ huỳnh quang PL của GQDs tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau ( <i>thời gian phản ứng 12 giờ</i> ).....	67
Hình 3.10. Phổ UV-Vis của sản phẩm SP1.....	68
Hình 3.11. Ảnh TEM của sản phẩm SP1 .....	69
Hình 3.12. Phổ IR của sản phẩm SP1 .....	69
Hình 3.13. Phổ UV-Vis của mẫu SP1 (b), GQDs-1 (a) và GQDs-5 (c) .....	71
Hình 3.14. Phổ quang phát quang PL của SP1, GQDs-1 và GQDs-5 .....	72
Hình 3.15. Ảnh HRTEM của SP1 (a), GQDs sau thời gian tinh chế 24 giờ trong điều kiện tĩnh (b), GQDs-1 (c), và GQDs-5 (d).....	73
Hình 3.16. Phổ Raman của SP1, GQDs-1 và GQDs-5 .....	74
Hình 3.17. Ảnh TEM và HRTEM của GQDs.....	75
Hình 3.18. Phổ hồng ngoại IR của sản phẩm GQDs.....	76
Hình 3.19. Phổ UV-Vis của sản phẩm GQDs.....	77
Hình 3.20. Phổ huỳnh quang của sản phẩm GQDs.....	77
Hình 3.21. Ảnh AFM của sản phẩm GQDs và chiều dày của GQDs khi quét từ điểm A đến điểm B.....	78
Hình 3.22. Ảnh TEM của các xúc tác tại các nồng độ khác nhau so với chất mang: GQDs (a), Pt-1(0.91)/GQDs (b), Pt-3(2.65)/GQDs (c), Pt-8(7.01)/GQDs (d), Pt-20(12.87)/GQDs (e). .....	80
Hình 3.23. HAADF-STEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs. ....	81
Hình 3.24. Phổ EDX của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c) và Pt-20(12.87)/GQDs (d).....	82
Hình 3.25. Phổ IR của các xúc tác .....	83
Hình 3.26. Kết quả XPS của mẫu xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs: survey (a);.....	85
Hình 3.27. Đường CV của các xúc tác: dung dịch $H_2SO_4$ 0,5 M + $CH_3OH$ 1 M(a), dung dịch $NaOH$ 0,5 M + $CH_3OH$ 1 M(b), tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ .....	89
Hình 3.28. Đường CV của các xúc tác: dung dịch $H_2SO_4$ 0,5 M + $C_2H_5OH$ 1 M(a), dung dịch $NaOH$ 0,5 M + $C_2H_5OH$ 1 M (b), tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ .....	91

Hình 3.29. Đường quét CA của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c), Pt-20(12.87)/GQDs (d, tại $E = 0,75 V$ . .....	92
Hình 3.30. Đường quét CA của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c), Pt-20(12.87)/GQDs (d), $E = 0,75 V$ ..	93
Hình 3.31. Đường quét CV của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ((a): $H_2SO_4$ 0,5 M + MeOH 1 M, tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ , 1200 vòng; (b): NaOH 0,5 M + MeOH 1 M, tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ , 400 vòng).....	95
Hình 3.32. Đường quét CV của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ((a): $H_2SO_4$ 0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ , 1200 vòng; (b): NaOH 0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ , 400 vòng).....	97
Hình 3.33. Ảnh TEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong hai môi trường .....	99
Hình 3.34. Ảnh TEM (a), HRTEM (b) của GQDs-GO .....	100
Hình 3.35. Phổ IR của GQDs-GO so với đệm carbon, GQDs và GO .....	101
Hình 3.36. Ảnh TEM của các xúc tác: Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (a); Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (b), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (c), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (e), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (f).....	103
Hình 3.37. HAADF-STEM của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO): Pt (b), C (c), O (d).....	104
Hình 3.38. Phổ IR của các xúc tác tại các hàm lượng Pt khác nhau.....	104
Hình 3.39. Phổ EDX của các xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (a); Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (b), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (c), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (e), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (f).....	106
Hình 3.40. Phổ XPS Pt của Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a); Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b); Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d). .....	108
Hình 3.41. Phổ XPS survey (a), C 1s (b), O 1s (c), Pt 4f (d) của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).....	110
Hình 3.42. Đường quét CV của các xúc tác: (a) $H_2SO_4$ 0,5 M + MeOH 1 M, (b): NaOH 0,5 M + MeOH 1 M, tốc độ quét $50 mV.s^{-1}$ . .....	114

Hình 3.43. Đường quét CV của các xúc tác: (a) $H_2SO_4$ 0,5 M + EtOH 1 M, (b) NaOH 0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét 50 $mV.s^{-1}$ .....	115
Hình 3.44. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d). .....	121
Hình 3.45. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d). .....	122
Hình 3.46. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d). .....	124
Hình 3.47. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d). .....	125
Hình 3.48. Ảnh TEM của Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) lần lượt như sau: Trước khi quét CV (a1), (a2), (a3), (a4); sau 1200 vòng quét CV trong môi trường axit (b1), (b2), (b3), (b4), sau 400 vòng quét CV trong môi trường kiềm (c1), (c2), (c3), (c4). .....	127
Hình 3.49. Ảnh TEM của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trước (a) và sau khi biến tính (b); HAADF-STEM của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) (c,d,e,f,g) .....	129
Hình 3.50. Phổ EDX của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) .....	130
Hình 3.51. Phổ IR của các xúc tác so với chất mang GQDs-GO .....	131
Hình 3.52. Kết quả XPS survey (a), XPS C 1s (b) và O1s (c), Pt 4f (d), Au 4f (e) của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO).....	133
Hình 3.53. Đường quét CV của các xúc tác: $H_2SO_4$ 0,5 M + EtOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + EtOH 1 M (b), tốc độ quét thế 50 $mV.s^{-1}$ .....	135
Hình 3.54. Đường quét CV của các xúc tác: $H_2SO_4$ 0,5 M + MeOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + MeOH 1 M (b), tốc độ quét thế 50 $mV.s^{-1}$ .....	137

Hình 3.55. Đường quét CA của xúc tác: Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (a), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (c), tại thế $E = 0,75 V$ . .....	138
Hình 3.56. Đường quét CA của xúc tác: Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (a), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (c), tại thế $E = 0,75 V$ . .....	138
Hình 3.57. Đường quét CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ): $H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M$ (a), $NaOH 0,5 M + EtOH 1 M$ (b), tốc độ quét thế $50 mV.s^{-1}$ .	142
Hình 3.58. Đường quét CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ): $H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M$ (a), $NaOH 0,5 M + MeOH 1 M$ (b), tốc độ quét thế $50 mV.s^{-1}$ .....	142
Hình 3.59. Ảnh TEM đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ).....	143
Hình 3.60. Kết quả đo công suất mô hình DEFC sử dụng điện cực anot phủ xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (Catot: dòng khí $O_2$ , áp suất $2 atm$ ; anot: $CH_3OH 2 M$ , $10 mL.phút^{-1}$ , nhiệt độ: $50^\circ C$ ).....	145
Hình 3.61. Kết quả đo công suất mô hình DMFC sử dụng điện cực anot phủ xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (Catot: dòng khí $O_2$ , áp suất $2 atm$ ; anot: $CH_3OH 2 M$ , $10 mL.phút^{-1}$ , nhiệt độ: $50^\circ C$ ).....	145
Hình 3.62. Ảnh TEM của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau khi thử nghiệm mô hình pin DMFC-DEM (a) và DEFC-DEM. ....	147

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Ưu nhược điểm của các phương pháp khác nhau.....	20
Bảng 1.2. Một số nguyên liệu phổ biến được sử dụng để tổng hợp GQDs và phương pháp tinh chế GQDs.....	22
Bảng 2.1. Danh mục ký hiệu các xúc tác được tổng hợp.....	53
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của điều kiện tinh chế tới khả năng phát quang GQDs...	70
Bảng 3.2. Kích thước hạt trung bình và thành phần các xúc tác .....	83
Bảng 3.3. Kết quả tính toán dựa trên phổ XPS Pt 4f của các chất xúc tác .....	86
Bảng 3.4. Kết quả ECSA của các xúc tác trên cơ sở chất mang GQDs trong hai môi trường phản ứng .....	87
Bảng 3.5. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường của MOR.....	89
Bảng 3.6. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường của EOR.....	90
Bảng 3.7. Hàm lượng Pt trên chất mang tính theo phương pháp ICP-MS .....	107
Bảng 3.8. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).....	107
Bảng 3.9. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).....	111
Bảng 3.10. Bảng tổng hợp kết quả ECSA của các xúc tác .....	111
Bảng 3.11. Kết quả CV của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trong hai môi trường điện li của MOR.....	113
Bảng 3.12. Kết quả CV của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trong hai môi trường điện li của EOR .....	114
Bảng 3.13. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa của các xúc tác bằng phép đo CA trong 2 môi trường phản ứng khác nhau của EOR .....	117
Bảng 3.14. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa của các xúc tác bằng phép đo CA trong 2 môi trường phản ứng khác nhau của MOR .....	119
Bảng 3.15. Hàm lượng kim loại Pt mang trên chất mang tính theo phương pháp ICP-MS.....	131
Bảng 3.16. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO).....	132

Bảng 3.17. Bảng tổng hợp kết quả ECSA của các xúc tác trên cơ sở chất mang GQDs trong hai môi trường phản ứng .....	134
Bảng 3.18. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường EOR .....	134
Bảng 3.19. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường MOR .....	136
Bảng 3.20. Hoạt tính điện hóa theo phép đo CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau 1200 chu kỳ quét liên tục trong môi trường axit.....	140
Bảng 3.21. Kết quả điện hóa xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau 400 chu kỳ quét CV liên tục trong môi trường kiềm.....	141
Bảng 3.22. So sánh mật độ công suất cực đại của hai mô hình pin sử dụng xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) làm xúc tác điện cực anot.....	146

# MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	iii
DANH MỤC HÌNH .....	viii
DANH MỤC BẢNG.....	xiii
MỤC LỤC.....	xv
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1 : TỔNG QUAN.....	3
1.1    Tổng quan về vật liệu chấm lượng tử graphen.....	3
1.1.1    Một số khái niệm chung.....	3
1.1.2    Ứng dụng của vật liệu graphen chấm lượng tử.....	6
1.1.3    Các phương pháp tổng hợp vật liệu graphen chấm lượng tử.....	9
1.2    Tình hình nghiên cứu trên thế giới về vật liệu QDs ứng dụng trong pin nhiên liệu.....	23
1.2.1    Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol .....	23
1.2.2    Phân loại xúc tác trên cơ sở Pt ứng dụng trong pin nhiên liệu .....	27
1.2.3    Một số yếu tố ảnh hưởng tới đặc tính xúc tác trên cơ sở Pt ứng dụng trong pin nhiên liệu .....	32
1.2.4    Một số kết quả nghiên cứu về tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/QDs ứng dụng trong pin nhiên liệu DAFC.....	36
1.3    Tình hình nghiên cứu, ứng dụng vật liệu QDs ở Việt Nam.....	39
1.4    Các kết luận rút ra từ tổng quan: .....	42
CHƯƠNG 2 : THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	44
2.1    Dụng cụ, hóa chất và thiết bị.....	44
2.1.1    Hóa chất.....	44
2.1.2    Dụng cụ, thiết bị.....	45



2.2	Phương pháp tổng hợp chất mang và xúc tác.....	45
2.2.1	Tổng hợp chất mang GQDs .....	45
2.2.2	Tổng hợp chất mang GQDs-GO .....	47
2.2.3	Tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/GQDs .....	49
2.2.3.	Tổng hợp xúc tác Pt/(GQDs-rGO).....	50
2.2.4.	Phương pháp biến tính xúc tác trên cơ sở xúc tác Pt/(GQDs-rGO)	51
2.3	Các phương pháp đặc trưng tính chất của vật liệu .....	53
2.4	Phương pháp đánh giá hoạt tính của xúc tác .....	55
2.4.1	Phương pháp đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác.....	55
2.4.2	Phương pháp đánh giá độ ổn định hoạt tính xúc tác.....	57
2.4.3	Phương pháp đo công suất mô hình DAFC .....	57
CHƯƠNG 3 : KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....		59
3.1	Nghiên cứu tổng hợp GQDs từ đệm carbon.....	59
3.1.1	Đặc trưng tính chất của đệm carbon .....	59
3.1.2	Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp GQDs	60
3.1.3	Nghiên cứu quá trình tinh chế để thu được sản phẩm GQDs .....	68
3.2	Nghiên cứu tổng hợp xúc tác kim loại quý Pt mang trên chất mang GQDs	79
3.2.1	Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng kim loại Pt tới hoạt tính xúc tác Pt/GQDs.....	79
3.2.2	Hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt/GQDs với các hàm lượng Pt khác nhau.....	87
3.2.3	Đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs .....	94

3.3	Nghiên cứu tổng hợp xúc tác kim loại quý Pt mang trên chất mang GQDs-GO.....	100
3.3.1	Kết quả đặc trưng vật liệu GQDs-GO.....	100
3.3.2	Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng kim loại Pt tới hoạt tính xúc tác Pt/(GQDs-rGO) .....	102
3.3.3	Nghiên cứu biến tính xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) .....	128
	KẾT LUẬN.....	148
	CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN .....	150
	DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	152
	TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	153

# MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, sự gia tăng dân số và nhu cầu công nghệ đã góp phần vào sự gia tăng nhu cầu năng lượng. Theo dữ liệu do Cơ quan Thông tin Năng lượng Hoa Kỳ (Energy Information Administration - EIA) cung cấp cho thấy việc sử dụng năng lượng giữa Tổ chức Hợp tác và Phát triển Kinh tế (Economic Co-operation and Development - OECD) và các nước không thuộc OECD gần như ngang nhau trong năm 2007. Từ năm 2007 đến năm 2035, các nước OECD được ước tính mức sử dụng năng lượng tăng 14%, trong khi các nước không thuộc OECD được dự báo sẽ tăng 84%. Hơn nữa, các nguồn năng lượng đang sử dụng hiện nay hầu hết có nguồn gốc từ nhiên liệu hóa thạch, có tác động tiêu cực đến môi trường. Trong khi đó, năng lượng tạo ra từ pin nhiên liệu không chỉ là nguồn năng lượng tái tạo tiềm năng trong bối cảnh nguồn năng lượng hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt, mà còn được coi là một trong những nguồn điện sạch hứa hẹn nhất với ưu điểm về mật độ năng lượng cao, phản ứng nhanh, dễ xử lý và lưu trữ nhiên liệu lỏng; nguồn nhiên liệu sử dụng cho dạng pin này có thể dễ dàng được tạo ra từ sinh khối. Tuy nhiên, giá thành cao của hầu hết các chất xúc tác trong pin vẫn đang là rào cản khiến cho loại pin này chưa được thương mại hóa một cách phổ biến. Do đó, hướng nghiên cứu phát triển hệ xúc tác tiên tiến để tăng độ chuyển hóa của pin, giảm chi phí chế tạo là hướng đi đúng đắn trong chiến lược phát triển ngành năng lượng của Việt Nam.

Các kết quả nghiên cứu đã công bố về pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC) cho thấy, các xúc tác trên cơ sở Pt cho hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol, Pt cũng được coi như một loại pha hoạt tính tiêu chuẩn để phát triển dòng xúc tác mới có hoạt tính cao và bền. Để cải thiện việc sử dụng hiệu quả các xúc tác trên cơ sở Pt, tránh sự kết tụ và ngộ độc các tiểu phân Pt trong quá trình sử dụng xúc tác, các hạt nano Pt thường được phân tán trên vật liệu carbon với độ dẫn điện và diện tích bề mặt

cao như sợi carbon, graphen, chấm lượng tử graphen (Graphene quantum dots-GQDs),...

GQDs đang ngày càng chiếm ưu thế vượt trội so với các dạng chất mang truyền thống như carbon, graphen bởi các đặc tính về độ dẫn điện, tính không độc, diện tích bề mặt cao, các nhóm chức năng bề mặt có thể điều chỉnh được. Bên cạnh đó, GQDs còn được công nhận trong các nghiên cứu gần đây rằng, với kích thước nhỏ, cấu trúc liên hợp phẳng của lớp đơn nguyên tử, diện tích bề mặt riêng lớn và các nhóm chức bề mặt của vật liệu carbon, đặc biệt là các nhóm giữ oxy đóng một vai trò quan trọng trong việc cải thiện các hoạt động của chất xúc tác Pt trong cả phản ứng oxy hóa và phản ứng khử oxy. Do đó, việc sử dụng chất mang trên cơ sở GQDs mang lại tiềm năng để thúc đẩy hiệu suất của chất xúc tác đối với phản ứng điện hóa trong pin nhiên liệu.

Trên cơ sở này, hướng nghiên cứu đang được quan tâm là tìm kiếm các phương pháp mới tổng hợp chất mang trên cơ sở GQDs, xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt và GQDs, phân tán Pt ở cấp độ nano lên GQDs, biến tính xúc tác Pt/GQDs nhằm cải thiện tính chất, độ bền hoạt tính, có hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, thân thiện với môi trường và giảm chi phí sản xuất đối với xúc tác điện hóa, ứng dụng trong DAFC. Luận án sẽ tập trung nghiên cứu:

- Nghiên cứu tổng hợp GQDs;
- Nghiên cứu tổng hợp xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt và chất mang GQDs ứng dụng trong phản ứng oxy hóa etanol (Ethanol Oxidation Reaction - EOR) và phản ứng oxy hóa metanol (Methanol Oxidation Reaction - MOR);

Luận án nằm trong khuôn khổ một trong những hướng nghiên cứu chiến lược của Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (PTNTĐ). Với những đóng góp mới có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, hy vọng rằng kết quả của luận án sẽ góp phần thúc đẩy hướng phát triển xúc tác trên cơ sở chấm lượng tử graphen trong hóa học nói chung và trong chế tạo DAFC nói riêng.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1 Tổng quan về vật liệu chấm lượng tử graphen

### 1.1.1 Một số khái niệm chung

*Chấm lượng tử bán dẫn (Semiconductor Quantum dots - SQDs)* là một tinh thể bán dẫn có kích thước cỡ vài nm, cùng một chất nhưng những chấm lượng tử có kích thước khác nhau sẽ phát ra những bức xạ có bước sóng khác nhau, dưới sự kích thích của ánh sáng hồng ngoại hoặc tử ngoại. Các chấm lượng tử có thể được tạo ra từ các vật liệu bán dẫn, kim loại hoặc polyme. Những tính chất điện tử của vật liệu này thường thể hiện đặc tính trung gian giữa những khối lớn bán dẫn và các phân tử rời rạc [1]. SQDs có những tính chất ưu việt bởi hiệu ứng giam giữ lượng tử: làm tăng tính chất điện, thay đổi các tính chất phát quang, tăng khả năng xúc tác quang hóa và có hoạt tính kháng khuẩn. Hiện nay SQDs đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi là những chất thuộc nhóm  $A^{II}B^{IV}$  như CdSe, CdTe, ZnS, CdTe/CdS, CdSe/ZnS,... do chúng có phổ kích thích rộng, phổ phát xạ hẹp, hiệu suất huỳnh quang cao và có tính ổn định quang [1-4].

*Hiệu ứng giam giữ lượng tử trong chấm lượng tử:* Khi kích thước của một “hạt” nhỏ cỡ bán kính Bohr sẽ xuất hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử, trong đó các trạng thái điện tử cũng như các trạng thái dao động trong hạt bị lượng tử hóa. Hiệu ứng giam giữ lượng tử đã làm cho hạt vật liệu có tính chất giống như một nguyên tử nhân tạo với các trạng thái năng lượng của điện tử lổ trống rời rạc (tương tự như trong nguyên tử). Hiệu ứng giam giữ lượng tử làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng nên cũng làm thay đổi các tính chất vật lý khác của vật liệu, đặc biệt là mật độ trạng thái và tính chất quang. Mặt khác, ngoài việc phụ thuộc vào kích thước, hiệu ứng giam giữ lượng tử còn phụ thuộc vào hình dạng.

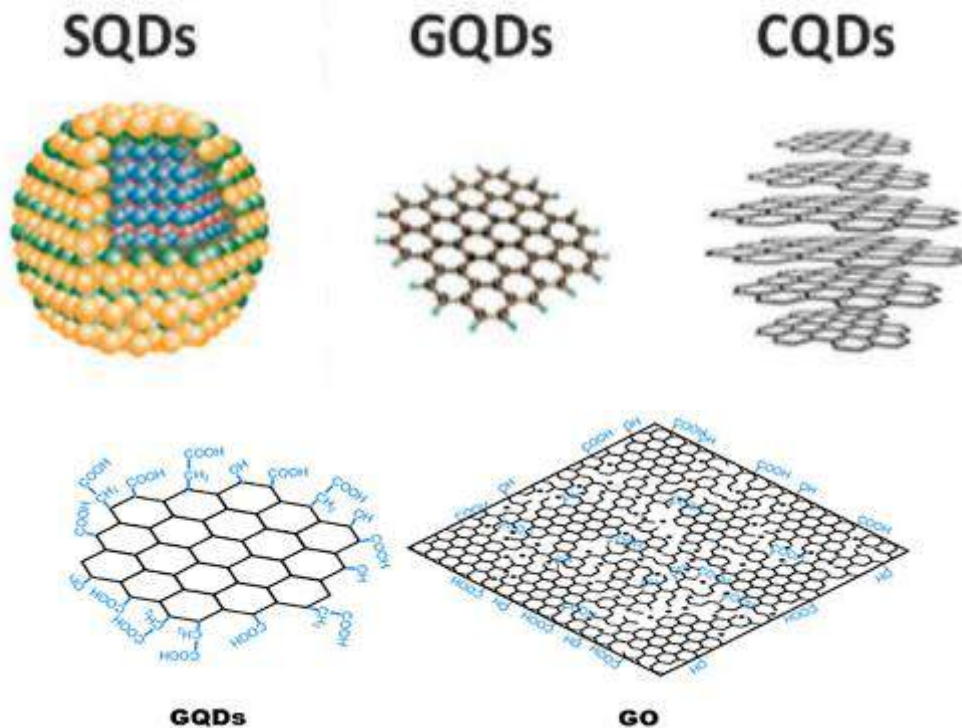
Nói cách khác, hình dạng chấm lượng tử cũng chi phối mạnh sự giam giữ lượng tử và tính chất quang của chấm lượng tử.

**Carbon chấm lượng tử (Carbon quantum dots - CQDs):** là các hạt carbon hình cầu có kích thước nhỏ hơn 10 nm. Các nguyên tử carbon trong cấu trúc CQDs tồn tại ở dạng carbon lai hóa sp<sup>3</sup>. Cấu trúc của CQDs thường là vô định hình [5].

**Graphen (Graphene):** là một vật liệu được làm từ các nguyên tử carbon được liên kết với nhau theo mô hình lục giác lặp lại. Mô hình tổ ong phẳng của graphen mang nhiều đặc điểm đặc biệt, như là một trong những vật liệu nhẹ nhất, dẫn điện nhất và trong suốt.

**Graphen oxit (Graphene oxide – GO):** là một vật liệu phân lớp đơn nguyên tử, được tạo ra bởi quá trình oxy hóa mạnh của graphite. GO là một dạng graphen bị oxy hóa, được tâm với các nhóm chứa oxy, dễ chế tạo và có thể được sử dụng để sản xuất graphen.

**Chấm lượng tử graphen (Graphene quantum dots - GQDs):** so với CQDs (hình cầu nhỏ hơn 10 nm), GQDs là các đĩa graphen có kích thước trong khoảng 2-20 nm. GQDs là một tập hợp con của các CQDs thường được dẫn xuất từ graphen và/hoặc graphen oxit [6]. GQDs không chỉ thể hiện tính chất vật lý và hóa học tương tự như của graphen, mà còn thể hiện các đặc điểm lý hóa đặc biệt của SQDs, bao gồm hiệu ứng cạnh, độ rộng vùng cấm khác 0 và hiệu ứng giam giữ lượng tử, tức là GQDs có khả năng phát quang dựa theo bước sóng kích thích.



**Hình 1.1. So sánh cấu trúc cơ bản của SQDs, GQDs, CQDs và GO [7]**

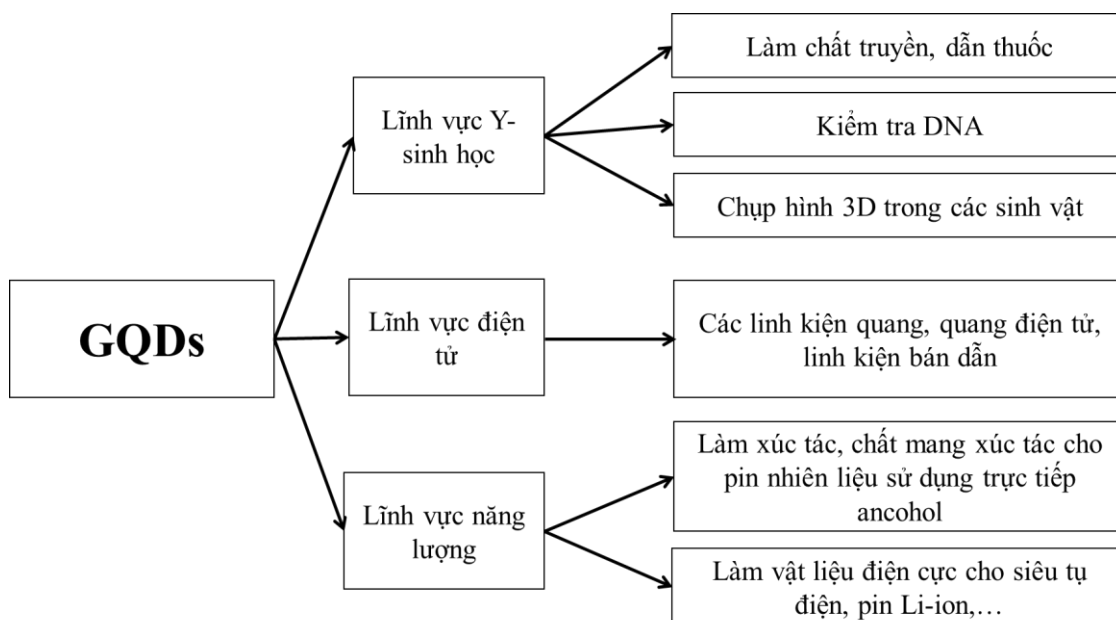
*Một số tính chất đặc biệt của GQDs:*

- Dựa trên đặc điểm kích thước, GQDs có số lớp nhỏ hơn 10 [8]. Chúng ở dạng tinh thể và cấu tạo bởi carbon lai hóa  $sp^2$ . GQDs có pic hấp thụ cực đại ở 230 nm ( $\pi \Rightarrow \pi^*$ ) và hấp thụ yếu ở khoảng 300 nm ( $\sigma \Rightarrow \pi^*$ ).
- So với CQDs, GQDs có đặc tính phát quang trong khi CQDs không có đặc tính này. Một số thuộc tính của CQDs khác với các thuộc tính của graphen do hiệu ứng cạnh và sự giam cầm lượng tử [9]. Do đó, GQDs mang các đặc tính riêng biệt so với CQDs [5]. Đồng thời, GQDs thể hiện đặc tính quang và tính dẫn nhiệt vượt trội hơn hẳn so với CQDs.
- Độ rộng vùng cấm của GQDs có thể thay đổi bằng cách thay đổi kích thước và bản chất bề mặt của nó. GQDs cũng thể hiện cấu trúc lớp như graphen thông thường nhưng các tính chất quang phổ của nó phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và các nhóm chức tại biên giới hạt.

- So với SQDs, GQDs cho thấy nhiều ưu điểm như trở hóa học, tính tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp. Bên cạnh đó, GQDs cũng có thể làm giảm đáng kể mức độ độc hại do kim loại nặng gây ra so với SQDs truyền thống [2].

### 1.1.2 Ứng dụng của vật liệu graphen chấm lượng tử

GQDs có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như trong sinh học [10], điện tử [11], năng lượng [12], xúc tác [13], y học và điện tử [14, 15] (Hình 1.2).



**Hình 1.2. Ứng dụng của vật liệu chấm lượng tử graphen - GQDs**

#### Ứng dụng của GQDs trong Y - Sinh học

Shapinh Huang và cộng sự [16] đã nghiên cứu chế tạo hệ vận chuyển thuốc aspirin trên cơ sở GQDs lai ghép vào bề mặt nano silica vô định hình (MSNs) đã biến tính với  $\text{NH}_2$  (MSNs- $\text{NH}_2$ ). Kết quả nghiên cứu cho thấy, so với MSNs, diện tích bề mặt và số lượng mao quản của GQDs-MSNs tăng lần lượt là 59,1 % và 48,9 %. Những cải tiến này giúp GQDs-MSNs có khả năng vận chuyển được dung lượng thuốc aspirin cao gấp đôi so với MSNs. Hơn nữa, hầu hết aspirin (95,15 %) có thể được giải phóng khỏi bề mặt GQDs-MSN trong môi



trường axit ( $\text{pH} = 2,5$ ) trong 33 giờ. Kết quả thu được đã mở ra hướng sử dụng tiềm năng của vật liệu graphen trong y học, hướng tới ứng dụng trong phát hiện và điều trị khối u trong cơ thể.

Shuhua Li và cộng sự [17] đã tổng hợp thành công GQDs biến tính bởi lưu huỳnh (GQDs-S) ứng dụng làm đầu dò huỳnh quang để phát hiện có chọn lọc ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng phương pháp điện phân graphite trong natri p-toluen sunfonat. Kết quả cho thấy GQDs-S có khả năng phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong khoảng tuyến tính  $0,01 - 0,07 \mu\text{M}$  với giới hạn phát hiện  $4,2 \text{ nM}$ . Đầu dò huỳnh quang trên cơ sở GQDs-S đã được áp dụng thành công trong phân tích trực tiếp  $\text{Fe}^{3+}$  có trong huyết thanh của người.

Ngoài các kết quả trên thì Yuying Yang và đồng sự [18] cũng đưa ra công bố về quá trình nghiên cứu và tổng hợp thành công xúc tác PtPd/N-GQD@Au ứng dụng trong việc phát hiện định lượng kháng nguyên phôi carcino (CEA). Cụ thể, các hạt nano lưỡng kim PtPd/N-GQD được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn, sau đó các hạt Au được đưa lên hệ PtPd/N-GQD thông qua phương pháp tự lắp ráp hình thành hợp chất PtPd/N-GQDs@ Au. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hợp chất tạo thành có khả năng tương thích sinh học tốt, độ dẫn cao và diện tích bề mặt riêng lớn. PtPd/N-GQDs@ Au có độ nhạy cao, tính chọn lọc đặc biệt và tính ổn định lâu dài. Ngoài ra, hợp chất còn có hoạt tính điện hóa cao đối với việc khử hydro peroxit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### **Ứng dụng của GQDs trong tổng hợp xúc tác**

Wen-Wen Liu và cộng sự [19] đã nghiên cứu sử dụng GQDs làm vật liệu điện cực lý tưởng cho siêu tụ điện. Hai loại siêu tụ điện được thiết kế bao gồm một siêu tụ điện đối xứng (-)GQDs//GQDs(+) và một siêu tụ điện bất đối xứng (-) GQDs// $\text{MnO}_2$ (+). Các kết quả nghiên cứu cho thấy GQDs//GQDs đối xứng có tốc độ quét cao lên đến  $1000 \text{ V/s}$ , với RC nhỏ (hằng số thời gian khi thay đổi từ trạng thái nhiễu loạn sang cân bằng),  $103,6 \mu\text{s}$ , chu trình ổn định trong dung dịch

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. GQDs// $\text{MnO}_2$  có điện dung cao ( $1107,4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) và mật độ năng lượng lớn ( $0,154 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Một công trình khác của Wen-Wen Liu và cộng sự [20] đã đưa ra công bố việc chế tạo thành công loại catot mới cho pin ion Na và Li. Trong nghiên cứu này, tác giả chỉ ra rằng  $\text{VO}_2$  là một trong những vật liệu có công suất cao nhưng độ ổn định kém, được sử dụng chủ yếu cho pin Li-ion dưới dạng bột. Do đó, nhóm tác giả đã tiến hành phủ lớp chấm lượng tử graphen (GQDs) lên trên bề mặt  $\text{VO}_2$ . Kết quả cho thấy, việc phủ này giúp bề mặt điện cực có độ nhạy cao, tăng cường hoạt tính điện hóa. Các điện cực tạo thành có khả năng lưu trữ dung lượng là  $306 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , ở mức  $100 \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Sau 1500 chu kỳ, dung lượng vẫn giữ được hơn  $110 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  tại  $18 \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Nhóm nghiên cứu của tác giả Dengyu Pan [21] đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  ống nano biến tính bởi chấm lượng tử graphen (GQDs-TNAs). Xúc tác  $\text{TiO}_2$ -CdS,  $\text{TiO}_2$ -CdSe cũng được tổng hợp trong điều kiện tương tự để so sánh tính chất quang. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác GQDs-TNAs có khả năng quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến ổn định nhất trong các chu kỳ liên tục (400 phút) với độ giảm hoạt tính không đáng kể (dưới 1%). Trong khi đó các xúc tác  $\text{TiO}_2$ -CdSe và  $\text{TiO}_2$ -CdS có hoạt tính sụt giảm nhanh do bị ngộ độc bởi các hợp chất trung gian. Kết quả này khẳng định, GQDs đã có ảnh hưởng tích cực tới khả năng quang hóa của vật liệu của  $\text{TiO}_2$  và mở ra hướng đi mới cho lĩnh vực xử lý môi trường.

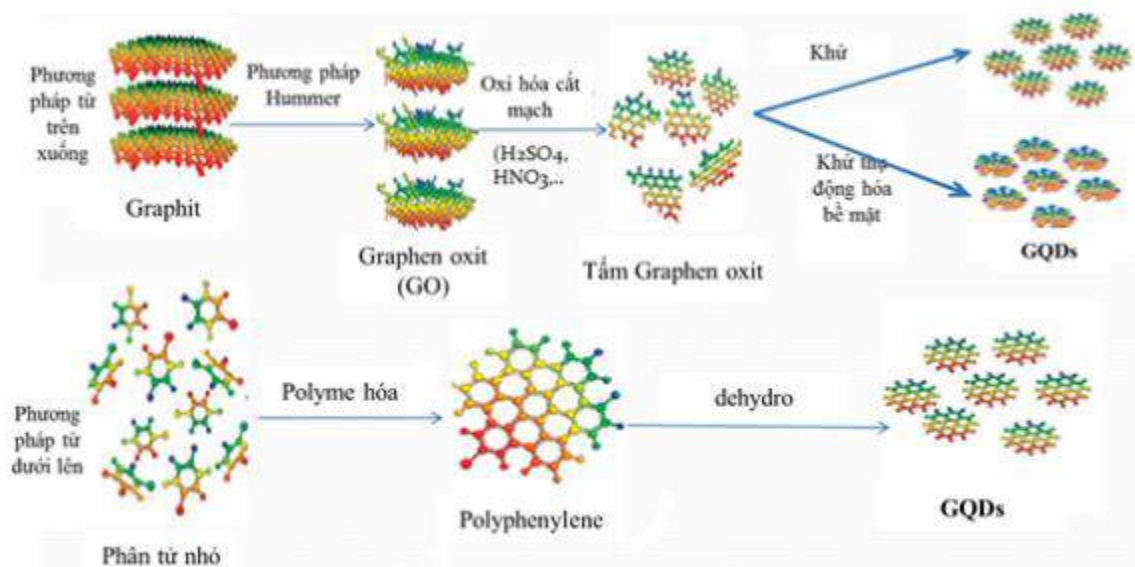
Dan Qu và cộng sự [22] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu chấm lượng tử graphen biến tính trên cơ sở lưu huỳnh và nitơ (SN-GQDs, N-GQDs). Vật liệu SN-GQDs và N-GQDs thu được có độ đồng đều về kích thước và khả năng quang phát quang mạnh (năng suất lượng tử tương ứng khoảng 78 % và 71 %). Ngoài ra, SN-GQDs cho thấy khả năng phát xạ các màu sắc khác nhau dưới sự kích thích của ánh sáng có bước sóng trong khoảng 420-520 nm. Các xúc tác này

cho thấy hiệu suất quang hóa cao, biểu thị bằng sự phân huỷ của rhodamine B trong vùng ánh sáng khả kiến (hiệu suất đạt 60 %). Kết quả này cũng chỉ ra rằng việc biến tính GQDs tạo ra một loại xúc tác tốt cho phản ứng quang hoá.

Jingjie Wu và cộng sự [23] trong một công bố của mình đã trình bày kết quả tổng hợp vật liệu trên cơ sở GQDs biến tính bằng nitơ (N-GQDs) ứng dụng làm xúc tác cho quá trình chuyển hoá tổng hợp hydrocacbon từ CO<sub>2</sub>. Xúc tác GQDs không biến tính cũng được tổng hợp và thử nghiệm trong điều kiện tương tự nhằm mục đích so sánh hoạt tính. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác N-GQDs có hoạt tính cao tương đương với xúc tác nano kim loại Cu và cao hơn GQDs không biến tính, hiệu quả chuyển hoá CO<sub>2</sub> lên đến 90 % với độ chọn lọc etylen và etanol lên tới 45 %.

### 1.1.3 Các phương pháp tổng hợp vật liệu graphen chấm lượng tử

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu chấm lượng tử graphen - GQDs; dựa vào bản chất phương pháp tổng hợp có thể phân loại theo hai phương pháp như sau: Phương pháp từ trên xuống (top-down), phương pháp từ dưới lên (bottom-up) (Hình 1.3). Hai phương pháp này có thể được thực hiện bằng các quá trình vật lý, hóa học hoặc kết hợp hóa học–vật lý.



**Hình 1.3. Sơ đồ các phương pháp tổng hợp tổng hợp GQDs**

### ***1.1.3.1 Phương pháp từ trên xuống***

#### ***Phương pháp vật lý***

Các mảnh graphene lớn có thể thu được một cách thuận lợi bằng cách cắt cơ học từ tinh thể than chì (theo cách tương tự như lần đầu tiên graphene được tìm thấy) và được chuyển sang một tấm silicon mỏng với lớp phủ SiO<sub>2</sub> mỏng trên bề mặt, thường có độ dày khoảng 300 nm. Chiếu chùm tia laser vào graphene sẽ dẫn đến sự hình thành các GQDs với kích thước mong muốn.

Xiangyou Li và cộng sự [24] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp vật lý sử dụng tia laser. Quy trình tổng hợp cụ thể như sau: 0,02 g vật liệu nano carbon được phân tán trong 50 mL dung môi (như ethanol, acetone hoặc nước) trên thiết bị rung siêu âm đầu dò. Sau đó, 4 mL huyền phù được chiếu xạ laser (bước sóng 532 nm), trước khi ly tâm phân tách để thu phần sản phẩm GQDs rắn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs có kích thước trung bình nhỏ hơn 50 nm, mật độ huỳnh quang đạt 5,4 %, có chứa các nhóm chức điển hình như C–OH (hydroxyl), C–O–C (ete), C=O (cacbonyl), –COOH (cacboxyl), và –C(O)–O–C (este). Kết quả này mở ra tiềm năng cho các ứng dụng khác nhau của GQDs được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản.

#### ***Phương pháp hóa học***

Phương pháp hóa học được tiến hành trên cơ sở sử dụng một hỗn hợp axit mạnh để oxy hóa các vật liệu. Gần đây, Peng và cộng sự [25] đã báo cáo một phương pháp tổng hợp GQDs một giai đoạn bằng cách tách lớp sợi carbon có kích thước cỡ micromet (Carbon fiber-CF) với nhựa tái sinh trên bề mặt. Kích thước của các GQDs thu được từ CF có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nhiệt độ phản ứng. Khuấy CF trong hỗn hợp HNO<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc trong 24 giờ tại các nhiệt độ khác nhau 80°C, 100°C và 120°C sẽ thu được các hạt GQDs có đường kính lần lượt là 1-4 nm, 4-8 nm và 7-11 nm. Kết quả AFM cho thấy

GQDs có độ dày trong khoảng từ 1,3 đến 1,4 nm, tương ứng với 1-3 lớp graphen.

Liu và cộng sự [26] đã phát triển một phương pháp để tổng hợp GQDs sử dụng XC-72 carbon đen làm nguồn carbon. Kết quả cho thấy, ở các bước sóng kích thích khác nhau, GQDs đã tổng hợp được thể hiện sự phát quang đa sắc (PL) từ xanh lục đến đỏ.

Kurungot và cộng sự [27] đã công bố sáng chế liên quan đến tổng hợp GQDs bằng phương pháp hóa học đơn giản. Cụ thể, graphen được phân tán trong dung dịch  $H_2O_2$  35 % tại nhiệt độ phòng ( $25-35^\circ C$ ). Sau đó, nhiệt độ được tăng lên  $60-70^\circ C$  trong 24-72 giờ, thu được hỗn hợp graphen xốp (pGr) và graphen chấm lượng tử. Thẩm tách hỗn hợp thu được trong 1-3 ngày tại nhiệt độ  $27-30^\circ C$  để thu được dịch chứa GQDs. Kết quả cho thấy, GQDs tổng hợp được có kích thước trung bình từ 3-5 nm, với khoảng cách giữa hai lớp graphen là 0,24 nm. Phổ UV-Vis của Hệ GQDs phân tán trong nước cho thấy sự xuất hiện hai dải hấp thụ tại 300 và 340 nm. Ngoài ra, GQDs có khả năng phát quang ánh sáng màu xanh lá cây.

Cũng bằng phương pháp hóa học, song Varun A. Chhabra và cộng sự [28] đưa ra công bố tổng hợp các dạng vật liệu GQDs có các đặc tính quang học khác nhau bằng cách sử dụng các tác nhân oxi hóa như:  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ , tại các điều kiện phản ứng khác nhau. Kết quả cho thấy, GQDs tổng hợp được phát ra các ánh sáng màu xanh lam, xanh lam nhạt, xanh lục, vàng và đỏ dưới điều kiện chiếu xạ tia cực tím, năng suất lượng tử trong khoảng 50 - 70%.

Xinjun Hu và cộng sự [29] đã công bố một phương pháp tổng hợp GQDs nhanh chóng đi từ nguồn nguyên liệu GO (được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến) trộn với  $H_2O_2$  30%, tiếp đó, hỗn hợp được chiếu đèn Hg áp suất thấp 120 W như một nguồn cung cấp tia cực tím (UV). Tiếp đó, khí ozon

được đưa vào với tốc độ dòng khí là  $18 \text{ L.h}^{-1}$  để hỗ trợ quá trình hình thành GQDs.

Jianghua Yang và cộng sự [30] tổng hợp GQDs làm chất mang xúc tác cho pin nhiên liệu DEFC bằng phương pháp hóa học. Cụ thể, tiền chất được sử dụng là graphit được trộn theo tỉ lệ thích hợp với hỗn hợp axit  $\text{HNO}_3$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Chất mang tạo ra được tinh chế bằng màng thẩm tách 3500Da. Kết quả là, GQDs tạo ra có kích thước trung bình 6 nm.

### ***Phương pháp thủy nhiệt***

Shikha và cộng sự [31] đã công bố các kết quả nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt đi từ nguyên liệu là bột graphen, tác nhân oxi hóa là  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{HNO}_3$  trong 12 giờ tại điều kiện thủy nhiệt  $200^\circ\text{C}$ . Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs tổng hợp được có cấu trúc hình lục giác, với kích thước trung bình trong khoảng 3,5-4 nm. Tỉ lệ nguyên tử C/O tương ứng là 90 % và 10 % cho thấy sự cân bằng hóa học trong cấu trúc GQDs đã được hình thành.

Pan và cộng sự [32] đã nghiên cứu một phương pháp thủy nhiệt để cắt các tấm graphen thành GQDs có khả năng phát quang màu xanh. Với phương pháp này, các tấm graphen oxit lớn đã được cắt thành các tấm nhỏ nhờ hỗn hợp gồm axit sunfuric và axit nitric. Các tấm graphen nhỏ đó tiếp tục được cắt nhỏ dưới điều kiện thủy nhiệt ở nhiệt độ cao để hình thành GQDs. Các hạt GQDs thu được có đường kính trung bình khoảng 9,6 nm, gồm 1-3 lớp graphen và có năng suất lượng tử đạt 6,9 %.

Trong một nghiên cứu khác về phương pháp thủy nhiệt, tác giả Yi Luo và cộng sự [33] cũng công bố các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu GQDs. Các hạt GQDs tổng hợp được có đường kính trung bình 3-6 nm, gồm 1-3 lớp graphen với khoảng cách trung bình giữa các lớp là 0,21 nm. Ngoài ra, GQDs còn có khả năng phát quang màu vàng dưới ánh sáng kích thích tại bước sóng

365 nm. Điều đó cho thấy, GQDs có khả năng phát xạ màu nào là phụ thuộc vào ánh sáng kích thích. Nhờ các tính chất quang học và điện tử này, GQDs được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực khác nhau như vật liệu hấp thụ, phát xạ và vận chuyển trong các thiết bị quang điện tử.

Cũng bằng phương pháp thủy nhiệt song có sự kết hợp chiếu xạ vi sóng, Maryam Yousaf và cộng sự [34] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu chấm lượng tử graphen pha tạp Flo (FGQDs), ứng dụng làm chất chống kết tụ hIAPP. Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs tổng hợp được có kích thước hạt trung bình khoảng 2,36 nm và khoảng cách giữa hai lớp graphen là 0,214 nm. Vật liệu FGQDs có khả năng làm giảm nguy cơ mắc bệnh T2DM bằng cách ngăn ngừa sự kết tụ của các hIAPP trong cơ thể. Vật liệu này được ứng dụng trong thuốc trị đái tháo đường, và trong tương lai có khả năng được ứng dụng trong các thuốc điều trị liên quan đến các bệnh thoái hóa khác. Nghiên cứu này đã mở ra nhiều triển vọng cho việc ứng dụng vật liệu GQDs trong ngành Y – Sinh học.

Renbing Tian và cộng sự [35] đã tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, hỗn hợp bao gồm graphen oxit (GO) và  $H_2O_2$  được thủy nhiệt tại  $170^\circ C$  trong khoảng thời gian khác nhau (60, 70 và 80 phút).  $H_2O_2$  được sử dụng để tạo ra các gốc hydroxyl ( $\cdot OH$ ) với điều kiện thủy nhiệt có thể cắt mạch các tấm GO. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với phương pháp tổng hợp này, GQDs tổng hợp được có kích thước hạt khá đồng đều, dao động trong khoảng từ 0,5-1,5 nm, gồm 1-3 lớp graphen. Vật liệu GQDs tổng hợp được có khả năng phát quang màu xanh lá có tính ổn định mặc dù thay đổi các khoảng thời gian phản ứng khác nhau.

Yingping Chen và cộng sự [36] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt, ứng dụng trong các chất điện phân để cải thiện sự truyền dẫn và dẫn điện của ion. Quy trình tổng hợp cụ thể như sau: hỗn hợp gồm 1 mg 3DGs (three-dimensional graphen-3DGs) và 30 mg NaOH

được phân tán trong 50 mL etanol bằng cách khuấy trộn nhanh trong 5 phút. Sau đó, hỗn hợp được tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 180°C trong 10 giờ. Kết thúc phản ứng, sản phẩm được làm nguội về nhiệt độ phòng, các 3DGs không phản ứng được lọc ra bằng màng lọc kích thước lỗ 0,22  $\mu\text{m}$ . Dung dịch còn lại (màu vàng) được tinh chế bằng túi thẩm tách 8000 - 11100 Da trong 48 giờ để loại bỏ NaOH và etanol dư thừa. Dung dịch sau đó được sấy khô bằng phương pháp sấy lạnh đông, thu được GQDs ở dạng bột. Đặc trưng vi cấu trúc cho thấy các hạt GQDs có đường kính trung bình trong khoảng 10 - 20 nm và bề mặt của GQDs chỉ bao gồm các nhóm chức hydroxy. Ngoài ra, vật liệu GQDs thể hiện đặc tính phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích, ở bước sóng kích thích 360 nm thì GQDs phát xạ mạnh ở vị trí 452 nm. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng GQDs có độ hấp thụ tốt dưới ánh sáng cực tím và tạo điều kiện phân hủy các cặp lỗ trống điện tử, do đó cải thiện tốc độ truyền electron trong dung dịch điện phân.

Phương pháp thủy nhiệt có thể kết hợp với phương pháp oxy hóa hóa học hoặc phương pháp vi sóng để điều chế các GQDs khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp này gặp phải vấn đề an toàn, vì điều kiện phản ứng xảy ra ở nhiệt độ và áp suất cao, thường mất một thời gian dài, thường ít nhất là 5 giờ [37, 38].

### ***Phương pháp vi sóng***

Mukesh và cộng sự [39] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp vi sóng. Cụ thể, 17 g bột chiết xuất từ hạt nho (Grape seed extract) được phân tán trong 50 mL etanol tuyệt đối, sau đó lọc hỗn hợp bằng máy lọc ly tâm hỗn trong 10 phút với tốc độ 2000 vòng.phút<sup>-1</sup>. Phần chất rắn còn lại được phân tán trong nước milli-Q, tiếp đó chiếu vi sóng cho đến khi nước bay hơi hết. Chất rắn thu được, một lần nữa được phân tán trong etanol tuyệt đối và lọc ly tâm với điều kiện như trên. Chất nổi trên bề mặt được lọc qua màng lọc kích thước lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ . Sản phẩm sau cùng được cô quay để thu GQDs dạng bột rắn (805 mg). Bột GQDs thu được được phân tán trong etanol và nước



milli-Q để nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của chúng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu GQDs tổng hợp được có khả năng phát quang ánh sáng màu xanh lá. Các GQDs này có khả năng tương thích sinh học cao và hoạt động như một chất tăng cường tế bào trong nguyên bào (được xác nhận bằng xét nghiệm vết xước trong ống nghiệm và phân tích chu kỳ tế bào). Ngoài ra, khả năng phát quang của GQDs còn được sử dụng trong cảm biến pH quang. Nghiên cứu này đã mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng của GQDs trong các lĩnh vực cảm biến quang học.

Hanjun Sun và cộng sự [40] đã nghiên cứu cải thiện phương pháp tổng hợp vật liệu GQDs bằng phương pháp vi sóng. Graphen oxit pha tạp Flo (FGO) được sử dụng làm nguyên liệu thô để tổng hợp vật liệu FGQDs và GQDs. Kết quả thu được cho thấy, FGQDs có độ ổn định pH tốt hơn GQDs. Sự có mặt của Flo làm giảm mật độ electron  $\Pi$  trong cấu trúc thơm, ức chế phản ứng đối với nguyên tử oxy tạo ra trong quá trình chiếu xạ và cải thiện hoạt tính quang hóa. Do đó, vật liệu thu được có độ ổn định pH, khả năng phát quang mạnh và khả năng tương thích sinh học tốt. Thử nghiệm tế bào cũng cho thấy, FGQDs phù hợp cho mục tiêu chụp ảnh tế bào trong thời gian dài cho hình ảnh chân thực.

Trong một nghiên cứu của mình, Ling-Ling Li và cộng sự [41] đã công bố kết quả tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp vi sóng. Quy trình tổng hợp cụ thể như sau: 30 mL dung dịch GO ( $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) được đồng nhất với hỗn hợp gồm 8 mL axit  $\text{HNO}_3$  và 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sau đó, dung dịch hỗn hợp được gia nhiệt và hồi lưu trong điều kiện chiếu xạ vi sóng với công suất 240 W trong thời gian từ 1-5 giờ. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm lạnh về nhiệt độ phòng, sau đó rung siêu âm đầu dò trong vài phút và điều chỉnh về pH = 8 bằng dung dịch NaOH. Phần lỏng được lọc qua màng lọc  $0,22 \mu\text{m}$  để loại các phân tử lớn và giữ lại dung dịch màu vàng. Tiến hành thẩm tách dung dịch màu vàng bằng màng thẩm tách có giá trị 8000-10000 Da. Kết quả nghiên cứu cho

thấy, vật liệu GQDs tổng hợp được có kích thước trung bình khoảng 4,5 nm, có khả năng phát quang màu vàng với hiệu suất lượng tử đạt 11,7 %. Tuy nhiên, khi tiếp tục khử GQDs bằng  $\text{NaBH}_4$  thì vật liệu này lại phát quang màu xanh với hiệu suất lượng tử đạt 22,9 %. Cả 2 loại GQDs này đều có đỉnh phát xạ huỳnh quang trong diện phổ biến.

Zhimin Luo và cộng sự [42] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs pha tạp đồng thời lưu huỳnh và nitơ bằng phương pháp vi sóng. Cụ thể, 40 mg GO được phân tán trong hỗn hợp axit gồm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{HNO}_3$  (1:3, v/v) bằng cách rung siêu âm đầu dò trong 5 phút. Thực hiện quá trình phản ứng tại nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, sau đó thêm 160 mL nước deion vào sản phẩm thu được. Lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước deion, phân tán phần sản phẩm chất rắn thu được trong 50 mL dimethyl fufural bằng bể rung siêu âm trong 9 giờ. Trước khi thực hiện phản ứng với glutathion, dung dịch hỗn hợp được chuyển vào ống thạch anh và chiếu vi sóng ở nhiệt độ  $200^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Lọc sản phẩm trên ly tâm với tốc độ  $8000 \text{ vòng.phút}^{-1}$  trong 15 phút để thu được GQDs. Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng có kích thước trung bình trong khoảng 1,5–4 nm. Xúc tác tổng hợp được trên cơ sở GQDs có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử hóa oxy (ORR) ứng dụng trong pin nhiên liệu. Xúc tác N,S-GQDs, và N,S-RGO/GQDs cũng được chứng minh là có đặc tính xúc tác tốt với hoạt tính ổn định lâu dài. Nghiên cứu này không chỉ cải thiện phương pháp tổng hợp GQDs với các thao tác đơn giản, chi phí thấp mà còn có thể mở rộng cho việc tổng hợp một xúc tác không kim loại ứng dụng cho phản ứng ORR.

### ***Phương pháp oxi hóa điện hóa***

Để điều chế một cách có kiểm soát và hiệu quả GQDs trong nước, các nhà nghiên cứu [43] đã phát triển một phương pháp điện hóa chất điện ly yếu (như dung dịch amoniac) để tăng cường quá trình oxy hóa và cắt. GQDs được điều

ché bằng cách sử dụng giấy graphen hình tròn làm cực dương, Pt làm cực âm và dung dịch amoniac (nguồn nitơ) làm chất điện phân. GQDs thu được có kích thước 3–8 nm.

Trong một nghiên cứu được thực hiện bởi Chen và cộng sự, GQDs pha tạp boron (BGQDs) được tổng hợp bằng phương pháp điện phân mạnh [44]. Đầu tiên, họ đặt thanh graphit có độ tinh khiết cao (nguồn carbon) làm cực dương và tấm Pt làm cực âm vào dung dịch borax (nguồn Bo) có pH  $\approx 7$ . Quá trình oxy hóa và phân hủy graphit ở điện áp oxy hóa khử cao (3 V) trong 2 giờ để sản xuất BGQDs. Sau đó, thẩm tách để thu được dung dịch BGQDs có độ tinh khiết cao.

### ***1.1.3.2 Phương pháp từ dưới lên***

Phương pháp tiếp cận từ dưới lên thường bao gồm phương pháp vi sóng, carbon hóa phân tử và phương pháp chiếu xạ chùm điện tử (EBI), phương pháp nhiệt phân. Nói chung, các phân tử nhỏ như axit citric (CA), axit amin, hợp chất phenyl hoặc các phân tử đường được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu.

#### ***Phương pháp vi sóng***

S. Veeresh và cộng sự [45] tổng hợp GQDs khử theo phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đi từ nguồn nguyên liệu glucose. Cụ thể, chiếu tia UV tại bước sóng 365 nm. Sau đó, dung dịch được đưa vào bình Teflon, gia nhiệt bằng lò vi sóng ở nhiệt độ khoảng 180°C trong 4 giờ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, rGQDs có thể được sử dụng như vật liệu điện cực hoạt động.

Zhang và cộng sự [46] đã sử dụng axit aspartic (Asp) và  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  làm nguyên liệu thô, nước DI làm dung môi, GQDs tinh khiết được tổng hợp bằng cách chiếu xạ vi sóng trong 10 phút và thẩm tách trong 7 giờ. GQDs thu được phát quang màu xanh lam mạnh. GQDs cũng nhạy cảm với giá trị pH (2–12), điều này cho thấy nó có tiềm năng lớn đối với cảm biến pH quang học. Ngoài ra, GQDs có thể được sử dụng trực tiếp làm đầu dò huỳnh quang để chụp ảnh tế bào do tính độc tế bào thấp và khả năng quang ổn cao

Campbell và cộng sự [47] đã sử dụng dung dịch glucosamine-HCl làm nguồn carbon và thêm các tiền chất khác nhau (sulfur thiourea hoặc axit benzenboronic) để tổng hợp các GQDs khác nhau, bao gồm N-GQDs, NS-GQDs và BN-GQDs. Sau khi dung dịch hỗn hợp được xử lý bằng vi sóng trong 40 phút, nó được xử lý bằng màng thẩm tách trong 7 ngày và thu được GQDs. Sau khi kiểm tra tính độc tế bào và phản ứng huỳnh quang pH của các GQD đã được chuẩn bị, GQDs có tiềm năng lớn trong việc phân phối thuốc, cảm biến độ pH của môi trường ung thư.

#### ***Phương pháp carbon hóa phân tử***

Bayat và cộng sự [48] tổng hợp các chấm lượng tử graphen đơn lớp phát quang màu xanh lá cây (SLGQDs) với chi phí thấp và năng suất cao bằng cách sử dụng nước DI làm dung môi và glucose làm tiền chất. SLGQD được tổng hợp phân tán đồng đều với kích thước trung bình khoảng 8 nm. Bước sóng phát xạ cực đại là khoảng 540 nm.

Trong một nghiên cứu khác, Teymourinia và cộng sự [49] điều chế GQDs sử dụng bột ngô làm tiền chất. Đường kính của GQDs được tổng hợp là 20–30 nm, phát quang màu xanh lá cây.

#### ***Phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử (EBI)***

Wang và cộng sự [50] tổng hợp GQDs huỳnh quang đơn tinh thể bằng EBI ở nhiệt độ phòng. 1,3,6-trinitropyren được hòa tan trong một dung dịch hydrazin hydrat. Sau đó, được chiếu xạ dưới cửa sổ titan của máy gia tốc điện tử động lực học. Sau khi chiếu xạ, mẫu được thẩm tách qua màng lọc vi xốp 0,22 mm và túi thẩm tách trong 2 ngày, và cuối cùng thu được GQDs. Các phân tử nhỏ khác như 1-Nitropyrene, urê và CA cũng có thể được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp GQD ở cùng điều kiện.

Ahmad Allahbakhsh và cộng sự [51] đã nghiên cứu tổng hợp chấm lượng tử graphen (GQDs) và đưa ra cơ chế gel hóa các chấm lượng tử graphen bằng

cách sử dụng các kỹ thuật tán xạ ánh sáng kết hợp tia cực tím. Quá trình tổng hợp GQDs như sau: 2 g axit citric được carbon hóa ở 200°C bằng lò nung điện tử trong khoảng 15 phút. Trong quá trình này, axit citric đầu tiên được hóa lỏng thành chất lỏng không màu, sau đó chuyển thành chất lỏng màu cam. Cuối cùng, Hệ GQDs phân tán trong nước trung hòa được thẩm tách bằng màng thẩm tách (3500 Da). Hydrogel được chuẩn bị thông qua quá trình thủy nhiệt Hệ GQDs phân tán trong nước cô đặc (20-50 mg.mL<sup>-1</sup>), sử dụng axit L-ascorbic làm chất khử. Ở giai đoạn đầu của quá trình gel hóa (2 giờ đầu tiên), sự kết hợp kiểu G của GQDs dẫn đến sự hình thành các hạt có kích thước khoảng 10 nm. Khi quá trình gel hóa diễn ra, sự hình thành các hạt lớn hơn thông qua việc tập hợp gần như tất cả các GQDs. Kết quả cho thấy, hydrogel GQDs có mật độ ~ 0,999 g.cm<sup>-3</sup> thu được sau 8 giờ thủy nhiệt. Diện tích bề mặt riêng của hydrogel GQDs là > 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### ***Phương pháp nhiệt phân***

Xu Wu và cộng sự [52] đã nghiên cứu tổng hợp GQDs đi từ axit L-glutamic bằng quá trình nhiệt phân một giai đoạn. GQDs thu được có khả năng phát quang mạnh ánh sáng màu xanh dương, xanh lá cây và đỏ dưới sự chiếu xạ tương ứng của tia cực tím, ánh sáng xanh da trời và xanh lá. Hơn nữa, GQDs phát ra huỳnh quang cận hồng ngoại trong khoảng bước sóng 800-850 nm. Các tính chất huỳnh quang của GQDs như năng suất lượng tử, thời gian sống huỳnh quang, khả năng phát quang đã được khảo sát và hiệu suất lượng tử đạt 54,5 %.

Zhengcheng Huang và cộng sự [53] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp nhiệt phân kết hợp chiếu xạ vi sóng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs tổng hợp được có kích thước trung bình trong khoảng 1-5 nm và có khả năng phát quang ánh sáng màu xanh lá cây.

**Bảng 1.1. Ưu nhược điểm của các phương pháp khác nhau**

Phương pháp		Ưu điểm	Nhược điểm
Phương pháp từ trên xuống	Phương pháp hóa học	Là phương pháp được sử dụng rộng rãi hiện nay do đơn giản, hiệu quả và có thể được sử dụng trong sản xuất quy mô lớn	Thường cần sử dụng $H_2SO_4$ , $HNO_3$ hoặc các chất oxy hóa khác, có thể gây ăn mòn hoặc nổ
	Phương pháp thủy nhiệt/ dung dịch nhiệt	Là một phương pháp xanh, đơn giản và nhanh chóng	Thời gian phản ứng kéo dài; một số nguyên liệu thô cần được xử lý bằng chất oxy hóa mạnh trước khi phản ứng xảy ra; phản ứng cũng liên quan đến nhiệt độ cao và áp suất cao, có thể gây cháy hoặc nổ
	Phương pháp oxy hóa điện hóa	GQDs được sản xuất ổn định và phân bố kích thước đồng đều	Việc xử lý sơ bộ nguyên liệu và năng suất sản phẩm thấp nên khó tiến hành sản xuất quy mô lớn.
	Phương pháp khác		Khó kiểm soát kích thước hạt, năng suất thấp, thời gian phản ứng lâu và quy trình phức tạp
Phương pháp từ dưới lên	Phương pháp vi sóng	Rút ngắn đáng kể thời gian phản ứng	Rất khó để thực hiện sản xuất quy mô lớn do yêu cầu lọc và làm sạch

Phương pháp carbon hóa phân tử	Là phương pháp thân thiện với môi trường và đơn giản	Không thể kiểm soát kích thước và cấu trúc của GQDs một cách chính xác; GQDs thu được là đa phân tán
Phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử	Đơn giản, nhanh chóng và năng suất cao	Đòi hỏi thiết bị chuyên nghiệp đắt tiền và có nguy cơ bị thương do phóng xạ, vì vậy nó chưa được sử dụng rộng rãi
Phương pháp nhiệt phân	Tiền chất dễ kiếm, rút ngắn thời gian tổng hợp	Không thể kiểm soát kích thước và cấu trúc của GQDs một cách chính xác

Các phương pháp từ dưới lên dùng trong tổng hợp GQDs đòi hỏi các bước phản ứng phức tạp và các vật liệu hữu cơ cụ thể, gây khó khăn cho việc khảo sát, lựa chọn các điều kiện phù hợp [2]. Do đó, người ta ưu tiên sử dụng phương pháp từ trên xuống, tức là cắt các khối vật liệu carbon lớn thành các mảnh nhỏ. Phương pháp oxy hóa hóa học, còn được gọi là phương pháp cắt oxy hóa từ trên xuống, là một phương pháp được sử dụng rất rộng rãi, trong đó các liên kết carbon của graphen, GO hoặc ống nano carbon thường bị oxi hóa cắt mạch bởi các chất oxy hóa. Nguyên liệu cần thiết cho phương pháp này là nguyên liệu carbon.

Một số nguyên liệu phổ biến được sử dụng để tổng hợp GQDs theo hai phương pháp từ trên xuống và từ dưới lên được trình bày trong Bảng 1.2 dưới đây

**Bảng 1.2. Một số nguyên liệu phổ biến được sử dụng để tổng hợp GQDs và phương pháp tinh chế GQDs**

<b>Loại nguyên liệu</b>	<b>Phương pháp tổng hợp</b>	<b>Phương pháp tinh chế</b>	<b>Tài liệu tham khảo</b>
Than đá	Từ trên xuống	Thẩm tách	[54]
Carbon sợi	Từ trên xuống	Thẩm tách	[55]
Graphite	Từ trên xuống	Thẩm tách	[56]
GO	Từ trên xuống	Thẩm tách	[29, 57]
Axit aspartic và $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	Từ dưới lên	Thẩm tách	[58]
Glucosamine-HCl	Từ dưới lên	Thẩm tách	[47]
1,3,6-trinitropyren	Từ dưới lên	Thẩm tách	[50]

Hiện nay, một số nguyên liệu phổ biến được sử dụng như sợi carbon [55] và GO, giấy carbon,... khác nhau chủ yếu về đặc tính vật lý, hóa học và giá thành. Do đó, nguyên liệu càng rẻ, càng làm tiết kiệm chi phí tổng hợp. Đệm carbon có tính dẫn điện tử tốt, có diện tích bề mặt và độ xốp cao, giá thành rẻ so với các nguồn nguyên liệu carbon khác. Tuy nhiên, đệm carbon lại có nhược điểm liên quan đến tính thấm ướt và hoạt động điện hóa trong dung dịch nước vì tính kỵ nước, bản chất bề mặt và động học kém đối với phản ứng khử và phản ứng oxy hóa [59]. Vì vậy, nguyên liệu đệm carbon và các nguồn nguyên liệu sợi carbon/giấy carbon không phải là nguồn nguyên liệu thay thế tương đương, đem lại cùng hiệu quả kỹ thuật.

Quá trình tinh chế GQDs sử dụng màng thẩm tách tới nay vẫn là một phương pháp tinh chế có giá thành cao, do phải sử dụng màng thẩm tách, làm tăng chi phí tổng hợp GQDs và tạo ra rào cản cho ứng dụng sản xuất GQDs quy mô công nghiệp.



## 1.2 Tình hình nghiên cứu trên thế giới về vật liệu QDs ứng dụng trong pin nhiên liệu

### 1.2.1 Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol

Pin nhiên liệu là một thiết bị tạo ra điện năng thông qua cơ chế phản ứng điện hóa. Không giống như ắc quy, pin nhiên liệu có thể tạo ra dòng điện liên tục khi có một nguồn nhiên liệu cung cấp cho nó, trong khi đó, ắc quy cần phải được nạp điện lại (sạc) từ một nguồn bên ngoài, sau một thời gian sử dụng. Với tỷ lệ phát thải các chất gây ô nhiễm môi trường như nitrogen oxit ( $\text{NO}_x$ ), sunfua oxit ( $\text{SO}_x$ ), và đặc biệt là carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) khá thấp, pin nhiên liệu thu hút sự quan tâm của các nhà hoạch định phát triển năng lượng của các quốc gia trên thế giới. Độ khả dụng của công nghệ pin nhiên liệu cũng là một ưu điểm so với các hệ thống phát điện sử dụng năng lượng tái tạo như gió hoặc năng lượng mặt trời do các hệ thống này phụ thuộc rất nhiều vào cường độ gió và số ngày nắng trong năm. Do đó, với ưu điểm là sự chủ động về nguồn nhiên liệu đầu vào nên pin nhiên liệu khá phù hợp với nhu cầu về cung cấp điện năng cho các phụ tải qui mô trung bình như bệnh viện, khách sạn, trường học hoặc nhà máy v.v.

Trong số các loại pin nhiên liệu, pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (DAFC) được quan tâm trong những năm gần đây. Trong bối cảnh hiện nay, việc sử dụng alcohol (metanol, etanol, v.v.) trong DAFC, cho thấy hai ưu điểm vượt trội so với các loại pin nhiên liệu khác, bao gồm [60]:

- Alcohol là chất lỏng dễ bảo quản
- Mật độ năng lượng lý thuyết của alcohol khá cao, gần bằng xăng [61] và nhiệt độ làm việc của DAFC thấp ( $80\text{--}120^\circ\text{C}$ ) [62].

So với pin nhiên liệu sử dụng metanol trực tiếp (Direct methanol fuel cell-DMFC), pin nhiên liệu sử dụng etanol trực tiếp (Direct ethanol fuel cell – DEFC) – etanol là một loại nhiên liệu xanh có thể được sản xuất từ sinh khối [63] nên DEFC được coi là một trong những nguồn năng lượng tiềm năng trong tương lai.

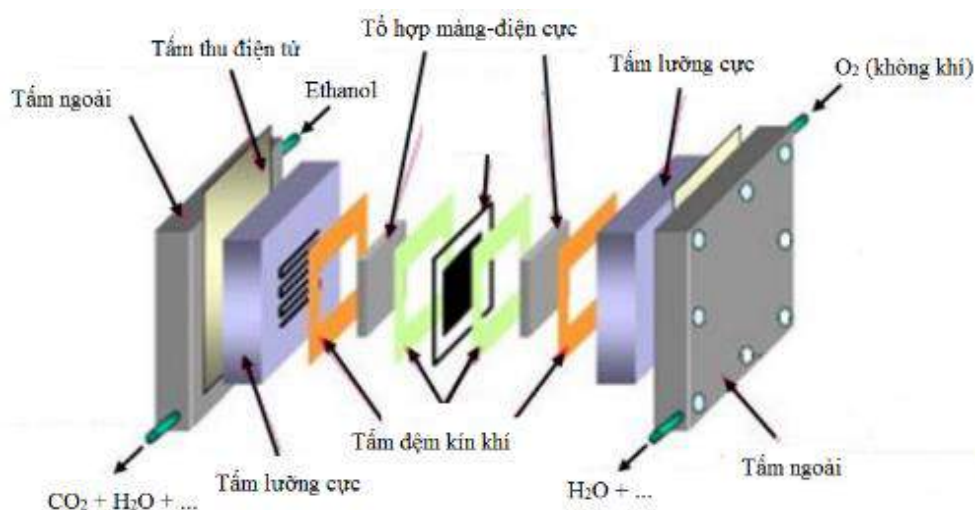
### ***a. Cấu tạo DAFC***

Giống như các loại pin khác, DAFC bao gồm hai điện cực là anot và catot. Giữa hai điện cực là một môi trường dẫn ion, thường sử dụng là màng polymer trao đổi ion. Tuy nhiên, điểm khác biệt là các điện cực trong DAFC là các lớp xúc tác có độ xốp và độ dẫn điện nhất định. Khi pin hoạt động, phản ứng oxi hóa alcohol xảy ra tại lớp xúc tác anot, phản ứng khử hóa oxy xảy ra tại lớp xúc tác catot.

DAFC có thể được phân loại theo loại màng trao đổi ion: Pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton (PEM-DAFC), pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi anion (AEM-DAFC) và pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi cation (CEM-DAFC). Các bộ phận chính của 1 cell trong DAFC bao gồm: tấm lưỡng cực (Biopolar), gioăng làm kín khí (Gaskets), và tổ hợp điện cực-màng (Membrane Electrode Assembly – MEA). Thông thường, pin sẽ bao gồm nhiều cell ghép lại với nhau, ở ngoài cùng của pin là các tấm thu điện tử (current collector) và tấm ngoài (end plate).

### ***b. Phương pháp chế tạo điện cực cho pin nhiên liệu***

Thông thường, tấm điện cực anot được chế tạo bằng cách phủ mực xúc tác trên tấm vải carbon ưa nước (kích thước thích hợp) trên thiết bị phủ quay màng mỏng, để khô trước khi được lắp ráp vào cell [64-66]. Các bộ phận của pin nhiên liệu được lắp ghép theo thứ tự: khoang anot – tấm lót – tấm thu điện tử anot – tấm lót – tổ hợp màng điện cực – tấm lót – tấm thu điện tử catot – tấm lót – khoang catot. Bulong, ốc vít được lắp đối xứng, ghép và cố định các bộ phận để tạo ra mô hình pin (Hình 1.4).

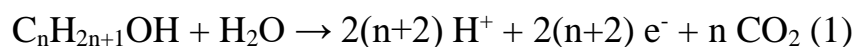


**Hình 1.4. Sơ đồ lắp đặt DEFC**

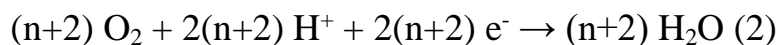
**c. Nguyên lý hoạt động của DAFC**

Trong DAFC, các alcohol được cấp vào điện cực anode, dưới sự tác động của lớp xúc tác tại đây, được phân tách thành các hạt điện tử và ion H<sup>+</sup>. Các hạt điện không di chuyển được qua màng điện phân mà di chuyển sang catot thông qua mạch ngoài và tạo ra dòng điện. Các ion H<sup>+</sup> được khuếch tán qua màng điện phân hay màng trao đổi proton (thường sử dụng màng nafion) để sang điện cực catot. Các phản ứng trong pin bao gồm:

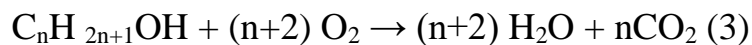
- Tại anot:



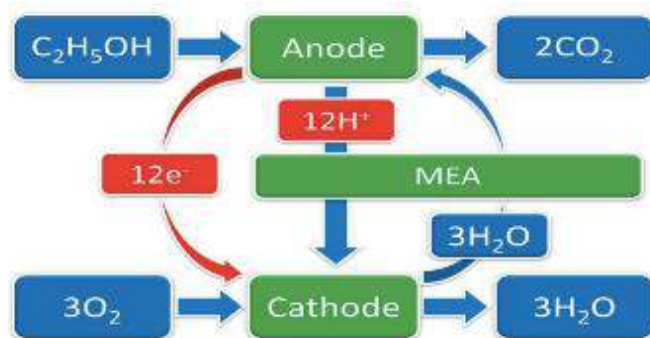
- Tại catot:



- Phản ứng tổng của pin được viết như sau:



Sơ đồ nguyên lý hoạt động của DAFC được minh họa thông qua sơ đồ nguyên lý hoạt động của DEFC và được trình bày trong Hình 1.5.



**Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của DEFC**

DEFC bao gồm hai điện cực anot và catot. Các điện cực trong DEFC là các lớp xúc tác có độ xốp và độ dẫn điện nhất định. Khi pin hoạt động, phản ứng oxi hóa etanol (Ethanol Electrooxidation Reaction - EOR) xảy ra tại lớp xúc tác anot, phản ứng khử hóa oxy xảy ra tại lớp xúc tác catot [67-70]. Chất xúc tác anot trong pin DEFC thường trên cơ sở kim loại quý do các kim loại này có hoạt tính cao trong các phản ứng oxi hóa-khử và cắt mạch, có vai trò xúc tác cho EOR diễn ra tại năng lượng thấp hơn và ở tốc độ cao hơn.

Tại điện cực anot, chất xúc tác ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ oxi hóa điện hóa alcohol [67] và ảnh hưởng đến hiệu suất của pin; nếu tốc độ oxi hóa alcohol bị chậm lại, hiệu suất pin sẽ giảm mạnh [71]. Một số vấn đề ảnh hưởng tới phản ứng EOR diễn ra tại anot như sự phân cực của chất xúc tác [72] và khó khăn trong việc phá vỡ liên kết C-C của các phân tử etanol để tạo thành CO<sub>2</sub>. Etanol không bị oxi hóa hoàn toàn theo lý thuyết mà sản phẩm chính được hình thành từ quá trình oxi hóa là axetic [73]. Nguyên nhân do hầu hết các phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt cấu trúc etanol, chủ yếu là liên kết sp<sup>3</sup> của C-H và O-H dẫn đến sự hình thành các loại axetic như acetaldehyt và axit axetic, sau đó các chất này không thể oxi hóa thêm.

Chìa khóa để quá trình oxi hóa etanol thành CO<sub>2</sub> diễn ra hiệu quả là sự hình thành các aldehyt trước khi trải qua sự phân cắt liên kết C-C của cấu trúc

etanol. Ngoài ra, quá trình oxy hóa etanol tại anot bị chậm lại do sự hấp thụ carbon monoxit–CO<sub>ads</sub> một sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa etanol, gây ngộ độc xúc tác [74, 75]. Do đó cải tiến hoạt tính điện hóa của xúc tác là vấn đề quan trọng cần nghiên cứu trong lĩnh vực DEFC nói riêng và DAFC nói chung.

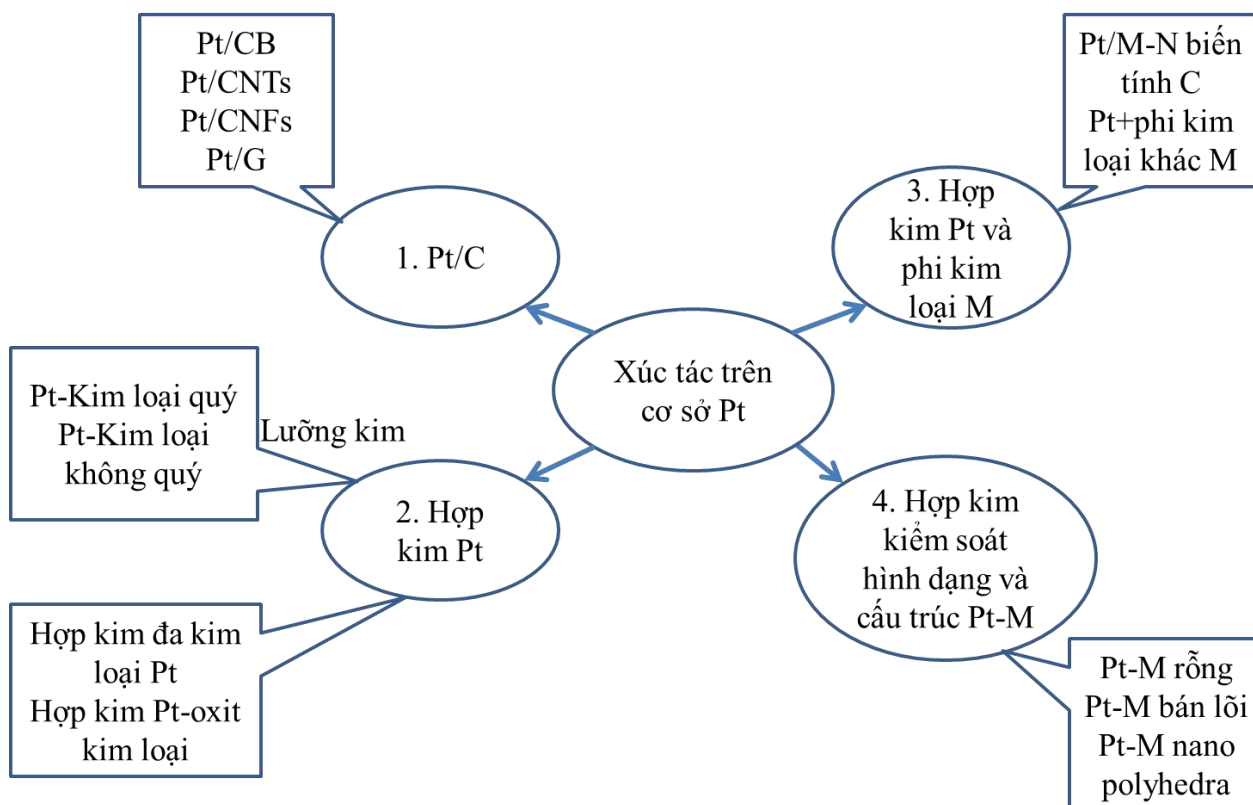
### ***1.2.2 Phân loại xúc tác trên cơ sở Pt ứng dụng trong pin nhiên liệu***

Trên thế giới, có một số nghiên cứu phát triển các pha hoạt tính trên cơ sở các kim loại rẻ tiền hơn các kim loại quý, bao gồm: Ni, Fe, Mo,...[76]. Về mặt lý thuyết, việc thay thế kim loại quý bằng các kim loại rẻ tiền hoàn toàn khả thi [76, 77]. Tuy nhiên, dòng xúc tác dạng này đòi hỏi phải vượt qua nhiều thách thức như: hoạt tính, độ bền, độ ổn định xúc tác còn chưa cao [60].

Trong khi đó, Pt được coi như một chất xúc tác tiêu chuẩn để phát triển dòng xúc tác mới có hoạt tính cao và bền [78]. Xúc tác với pha hoạt tính là Pt được sử dụng rộng rãi nhất làm chất xúc tác pin nhiên liệu trong nghiên cứu khoa học và các trường hợp thương mại bởi ưu điểm về hoạt tính xúc tác cao và độ ổn định hơn các kim loại quý khác [60]. Tuy nhiên, việc áp dụng các xúc tác trên cơ sở Pt đã công bố với mục đích thương mại vẫn còn bị cản trở bởi một số vấn đề, đặc biệt là vì Pt là một kim loại tương đối đắt tiền và dễ bị kết tụ trong điều kiện hoạt động, dẫn đến việc phải sử dụng một chất xúc tác đắt tiền. Chưa kể, hàm lượng Pt thực tế cần dùng cho việc tổng hợp các loại xúc tác này còn khá cao [79, 80]. Do vậy, để khắc phục những hạn chế phát sinh đó, việc thiết kế Chất xúc tác điện hóa tiên tiến có giá thành cạnh tranh vẫn là một thách thức quan trọng. Trong phần nội dung, luận án chủ yếu đi sâu vào tìm hiểu các dạng xúc tác trên cơ sở Pt là pha hoạt tính mang tính thương mại để sử dụng trong pin DAFC mà đặc biệt là pin DEFC, hướng tới nghiên cứu, tìm hiểu chủ yếu các xúc tác Pt mang trên chất mang trên cơ sở GQDs, tiến tới ứng dụng chế tạo điện cực anot cho pin DAFC. Các xúc tác này có khả năng thúc đẩy quá trình

oxi hóa điện hóa diễn ra trên điện cực anot, qua đó cải thiện khả năng hoạt động của pin DAFC.

Chất xúc tác điện hóa trên cơ sở Pt có thể được phân loại thành các nhóm chính như trong Hình 1.6



**Hình 1.6. Sơ đồ phân loại một số chất xúc tác trên cơ sở Pt dùng trong pin nhiên liệu [60]**

Các chất xúc tác trên cơ sở Pt phổ biến hay dùng trong pin nhiên liệu có hiệu quả cao đã được nghiên cứu và áp dụng bao gồm:

- **Xúc tác Pt khối:** Ưu điểm của chất xúc tác loại này là hoạt tính xúc tác rất tốt do Pt có khả năng tăng cường vận chuyển điện tử, giảm độ hoạt hóa quá mức cho quá trình oxi hóa etanol và đẩy nhanh phản ứng chuyển đổi từ hóa năng thành điện năng. Tuy nhiên, xúc tác Pt khối chỉ thích hợp cho pin nhiên liệu sử dụng ít lần vì Pt có giá thành cao, tuổi thọ xúc tác kém do Pt dễ bị ngộ độc bởi hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình oxi hóa etanol diễn ra tại anot.

Để khắc phục nhược điểm nêu trên, bước tiến khoa học được đưa ra là phân tán pha hoạt tính Pt lên bề mặt các chất mang:

- + Xúc tác Pt/Carbon: Những vật liệu carbon truyền thống như carbon đen, đệm carbon (CF), carbon xốp,... có lợi thế về diện tích bề mặt riêng làm tăng khả năng phân tán của Pt và các nhóm chức hoạt động bề mặt, đặc biệt là các nhóm oxy có vai trò trong việc cải thiện hoạt tính điện hóa của xúc tác trong các phản ứng oxi hóa và phản ứng khử hóa oxy diễn ra trong pin DAFC. Do đó, hầu hết các xúc tác Pt mang trên chất mang là vật liệu carbon truyền thống đều có sự cải thiện hiệu suất điện hóa. Tuy nhiên, xúc tác loại này chưa đủ độ ổn định và độ bền trong nhiều chu kỳ phản ứng.
- + Xúc tác Pt/Graphen (Pt/G): Không như vật liệu carbon truyền thống, graphen cũng có diện tích bề mặt riêng lớn, song lại có độ dẫn điện và độ trơ hóa học cao tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng chuyển điện tử ở bề mặt điện cực. Ngoài ra, bề mặt graphen chứa nhiều các nhóm chức oxy - có vai trò tăng cường tương tác của các hạt nano Pt. Do đó, graphen được sử dụng với vai trò hỗ trợ Pt trong phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol . Ưu điểm của xúc tác Pt/G là đặc tính điện hóa, độ bền, độ ổn định cao hơn hẳn so với Pt/C do đặc tính vượt trội của graphen. Nhược điểm chính của xúc tác Pt/G là sự tương tác mạnh mẽ của các tấm graphen tạo liên kết  $\pi - \pi$  ngăn chặn các tâm xúc tác và làm giảm bề mặt tiếp xúc của graphen, hạn chế sự khuếch tán của các chất phản ứng với điện cực. Hơn nữa, trong quá trình sấy khô xúc tác, các tấm graphen oxit bị kết tụ cản trở việc truyền dẫn electron. Quá trình tổng hợp ra graphen đi từ tiền chất khá phức tạp, nhiều bước, dẫn đến chi phí tổng hợp xúc tác Pt/G tương đối cao.
- + Xúc tác Pt/G-CQDs: CQDs được thêm làm giảm kích thước các hạt Pt, ngăn sự kết tụ Pt và graphen, thúc đẩy khả năng chống ngộ độc thông qua hiệu ứng hiệp đồng giữa các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt graphen. Tuy nhiên, việc

sử dụng xúc tác loại này có chi phí cao do đi từ hai tiền chất đắt tiền là graphen và CQDs.

- **Xúc tác hợp kim của Pt:** Việc bổ sung kim loại thứ hai cũng có thể tăng cường đáng kể quá trình giải hấp cũng như quá trình oxy hóa CO bị hấp phụ, tái sinh các tâm hoạt tính bị ngộ độc và cải thiện đáng kể động học phản ứng [81]. Hoạt tính xúc tác và khả năng chịu ngộ độc CO của Pt có thể được cải thiện đáng kể nhờ hiệu ứng điện tử hoặc hiệp đồng giữa các thành phần xúc tác khác nhau.
- + Hệ xúc tác lưỡng kim Pt (chủ yếu tập trung các xúc tác Pt biến tính bởi các kim loại chuyển tiếp như Co, Ni, Rh,..), các xúc tác này có khả năng tăng hiệu suất pin và giảm hàm lượng kim loại quý Pt. Việc bổ sung một kim loại thứ hai góp phần thay đổi tính chất vật lý (thành phần, kích thước hạt, hình thái bề mặt) và tính chất hóa học, hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc hóa học. Do đó, làm giảm sự hấp thụ của các hợp chất trung gian và làm tăng số lượng các tâm hoạt tính. Ưu điểm của các chất xúc tác loại này là làm giảm chi phí sử dụng xúc tác, tăng hoạt tính điện hóa so với việc chỉ sử dụng Pt. Tuy nhiên, nhược điểm cho thấy độ bền xúc tác không cao và xúc tác bị mất cấu trúc theo thời gian phản ứng do sự thiếu đồng nhất về hình dạng và kích thước của nguyên tử các nguyên tố khác nhau trong cùng một loại xúc tác.
- + Hệ xúc tác đa kim Pt (xúc tác Pt biến tính bởi 2 kim loại như: PtRuNi, PtSnNi,...). Các kim loại chuyển tiếp trong cấu trúc Pt làm chậm khả năng kết tụ của xúc tác do sự sắp xếp nguyên tử các nguyên tố một cách có hệ thống, tạo sự ổn định tốt hơn thông qua hiệu ứng hiệp đồng. Trong hầu hết các trường hợp, chất xúc tác đa kim đều thể hiện hoạt tính điện hóa tốt hơn so với các chất xúc tác lưỡng kim và đơn kim loại Pt. Tuy nhiên, nghiên cứu cũng thấy rằng hệ đa kim không thể hoạt động ở nhiệt độ cao; Pt của hệ đa kim hình thành oxit làm giảm bề mặt xúc tác có sẵn gây ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác.



Do đó, hiệu quả hoạt động của DAFC không cao. Ngoài ra, cần nghiên cứu lựa chọn các kim loại chuyển tiếp trước khi đưa vào biến tính Pt vì các kim loại chuyển tiếp được đưa vào có thể tương thích với Pt nhưng lại không tương thích với nhau gây hiện tượng kết tụ xúc tác.

- **Xúc tác Pt-phi kim loại:** Nhiều nhà nghiên cứu đã chuyển sự chú ý của họ sang việc sử dụng các vật liệu rẻ tiền và dễ sản xuất như vật liệu carbon, nitơ-carbon pha tạp, carbon pha tạp chất dị nguyên tử phi kim loại chất xúc tác, nitrua, chalcogenide kim loại chuyển tiếp và carbon các hợp chất kim loại không quý để phủ lớp thành composite với Pt. Vật liệu hỗ trợ đóng một vai trò quan trọng trong việc phát triển hiệu suất cao của chất xúc tác, vì cấu trúc và đặc tính bề mặt của giá đỡ ảnh hưởng lớn đến kích thước và chất lượng phân tán của các hạt nano kim loại [82]. Tuy nhiên, một số vấn đề xảy ra trong quá trình phản ứng sử dụng xúc tác dạng này, như sự hòa tan Pt hoặc các phi kim loại cơ bản của hợp kim, sự nhiễm độc mạnh các hợp chất bị hấp phụ, và sự ăn mòn các khung đỡ carbon có thể gây ra [83] làm suy giảm hoạt tính xúc tác, gây cản trở ứng dụng thực tiễn của xúc tác trong pin [84]. Ngoài ra, những khác biệt về kích thước giữa Pt và các nguyên tử phi kim loại có thể dẫn đến sự biến dạng của mạng tinh thể. Các nguyên tử lớn hơn đẩy các nguyên tử lân cận ra xa và các nguyên tử nhỏ có thêm không gian xung quanh. Năng lượng biến dạng liên quan đến sự biến dạng mạng tinh thể làm tăng năng lượng tự do tổng thể của mạng tinh thể hợp kim. Do đó, ảnh hưởng đến các đặc tính của hợp kim [85].

- **Xúc tác kiểm soát hình dạng và cấu trúc của hợp kim Pt-M:** Trong những năm gần đây, để cải thiện hơn nữa khả năng xúc tác điện hóa của các chất xúc tác hợp kim Pt cho pin nhiên liệu, thế hệ xúc tác hợp kim Pt được kiểm soát chính xác quá trình tổng hợp Pt hợp kim dựa trên để điều chỉnh hình dạng và cấu trúc của chúng, đồng thời, tăng cường hoạt tính xúc tác, giảm lượng Pt, và

tránh ngộ độc khí CO đã được đưa ra. Hợp kim Pt – M với các hình dạng và cấu trúc khác nhau (nanopolyhedra [86], nanodendrites [87], rỗng [88, 89] và cấu trúc lõi-vỏ [79]) đã trở thành một lĩnh vực nghiên cứu phổ biến. Hợp kim dạng này có hoạt tính và độ bền cao hơn được tạo ra bởi những tiến bộ về cấu trúc và sự hiệp đồng của các nguyên tố trong hợp kim [90]. Nhược điểm chính của xúc tác dạng này là phương pháp tổng hợp hiệu quả để tạo ra sản phẩm theo đúng những mong muốn của nhà thiết kế chất xúc tác cho tới nay vẫn còn nhiều thách thức [91].

Như vậy, có thể thấy rằng, xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt dùng trong điện cực anot của DAFC đã được đề xuất và áp dụng trên thực tế. Tuy nhiên, các loại xúc tác này ít nhiều có nhược điểm, chẳng hạn như giá thành cao, độ bền kém, hoặc hoạt tính xúc tác không cao, độ ổn định xúc tác kém dẫn tới hiệu quả của DAFC kém. Do đó, để đảm bảo hiệu suất tối ưu cho quá trình oxi hóa alcohol diễn ra tại điện cực anot, cần thiết phải tìm ra một loại xúc tác ưu việt không chỉ có hoạt tính, độ ổn định và độ bền cao mà còn có giá thành rẻ cho điện cực anot của DAFC.

### ***1.2.3 Một số yếu tố ảnh hưởng tới đặc tính xúc tác trên cơ sở Pt ứng dụng trong pin nhiên liệu***

#### ***1.2.3.1 Ảnh hưởng của hàm lượng Pt***

Hầu hết các cách tiếp cận mới gần đây tập trung vào việc kiểm soát bề mặt cấu trúc và trạng thái điện tử bề mặt (hoặc thành phần) của các hạt nano bạch kim để tăng hoạt tính của xúc tác với một lượng kim loại quý Pt  $\geq 10\%$  về khối lượng.

López-Cudero và cộng sự [92] cũng được báo cáo về ảnh hưởng của hàm lượng Pt trên chất mang carbon. Cụ thể, khi tăng hàm lượng Pt từ 10 đến 50% về khối lượng nhưng không quan sát thấy xu hướng giảm ECSA khi hàm lượng Pt

cao hơn. Đồng thời, kích thước hạt của tất cả các chất xúc tác thu được tương tự nhau (chứa 10–50% Pt về khối lượng).

S. Taylor và cộng sự [93] nhận định xúc tác có hàm lượng Pt cao (chiếm 60 và 80% về khối lượng) cho giá trị ECSA thấp hơn các chất xúc tác chứa hàm lượng Pt thấp hơn (20 và 40% về khối lượng Pt). Đồng thời, với xúc tác có hàm lượng Pt cao thu được kích thước hạt Pt lớn hơn (XRD và TEM), tăng khả năng kết tụ (TEM) và khoảng cách giữa các hạt thấp hơn đối với các chất xúc tác có hàm lượng Pt thấp. Chưa kể, trong chất xúc tác chứa hàm lượng Pt cao, một lượng đáng kể Pt không tham gia phản ứng dẫn đến giá trị mật độ dòng của xúc tác tính trên một đơn vị khối lượng Pt thấp hơn so với xúc tác chứa hàm lượng kim loại Pt thấp.

### ***1.2.3.2 Ảnh hưởng của kích thước hạt Pt***

Ảnh hưởng của kích thước hạt Pt đối với hiệu quả phản ứng ORR đến nay vẫn chưa có lời giải. Lý do chính cho sự khác biệt có thể là do các hoạt động của Pt được đo ở các loại chất điện ly khác nhau, trên các mẫu có hình dạng và mức độ kết tụ khác nhau. Chưa kể, hoạt tính điện hóa của xúc tác còn liên quan đến hình dạng và khoảng cách giữa các pha hoạt tính với nhau.

Kích thước hạt Pt nhỏ làm tăng khả năng phân tán của Pt lên chất mang, làm tối đa hóa diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA,  $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ )[78]. ECSA là tham số quan trọng đối với phản ứng oxi hóa điện hóa. Ngoài ra, tính ổn định của chất xúc tác trên cơ sở Pt cũng liên quan chặt chẽ đến kích thước của Pt, như các hạt tiêu phân nano Pt quá nhỏ cũng dễ bị hòa tan hơn so với các hạt Pt có kích thước nano vừa phải do giảm năng lượng gắn kết.

Trong phạm vi 1–5 nm, Shao và cộng sự [94] đã kiểm tra mối quan hệ giữa kích thước hạt Pt và hoạt động khử oxy trong dung dịch  $\text{HClO}_4$ . Kết quả cho thấy rõ ràng rằng phản ứng ORR phụ thuộc vào kích thước hạt Pt. Hoạt tính tăng nhanh khi kích thước hạt Pt tăng từ 1,3 đến 2,2 nm và tăng từ từ khi kích

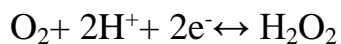
thước hạt tăng cao hơn nữa. Mặt khác, hoạt tính cực đại được quan sát ở kích thước hạt Pt là 2,2 nm.

Ảnh hưởng về kích thước của Pt cũng đã được Inaba và cộng sự báo cáo [95] rằng kích thước hạt Pt tăng lên thông qua quá trình hòa tan - tái phân bố sau nhiều chu kỳ phản ứng chu trình oxy hóa khử, trong khi đó, để kết tụ, nhỏ các hạt hợp lại thành hạt lớn. Các quá trình này sẽ dẫn đến giảm ECSA và mật độ dòng.

### ***1.2.3.3 Ảnh hưởng của khoảng cách giữa các hạt Pt***

Nesselberger và cộng sự [96] công bố rằng khi sử dụng các cụm nano Pt đã được lựa chọn về kích thước, hoạt tính xúc tác bị ảnh hưởng bởi khoảng cách giữa các hạt. Cụ thể, với các hạt nano Pt có khoảng cách đều đặn thể hiện hoạt tính điện hóa giống như của Pt với mật độ dày. Khoảng cách giữa các hạt nano Pt có thể ảnh hưởng đến độ bao phủ của điện cực, do đó ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác.

Yang và cộng sự [97] đã nghiên cứu ảnh hưởng của khoảng cách giữa các hạt đối với sự hình thành hydrogen peroxide và nhận thấy rằng mức độ hình thành hydrogen peroxide tăng lên khi kích thước hạt Pt giảm và khoảng cách giữa các hạt tăng lên. Sự hình thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được biết là có ảnh hưởng xấu đến hoạt tính điện hóa thông qua phản ứng:



Kích thước hạt và khoảng cách giữa các hạt đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành hydrogen peroxide [98]. Inaba và cộng sự [99] đề xuất rằng sự hình thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tăng lên khi sự kết tụ của các hạt Pt tăng. Điều này có thể được giải thích dựa trên khoảng cách của các hạt Pt liền kề. Nếu một phân tử H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hình thành và không tiếp xúc với tâm hoạt tính Pt lân cận, phân tử H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sẽ khuếch tán vào dung dịch chung mà không bị khử thêm thành H<sub>2</sub>O.

#### ***1.2.3.4 Ảnh hưởng của loại chất mang***

Như chúng ta đã biết, việc sử dụng các vật liệu chất mang trong lĩnh vực xúc tác là cần thiết để điều chỉnh các đặc tính (chẳng hạn như độ phân tán, hình dạng, kích thước và cấu trúc) của các hạt nano Pt và chúng đóng một vai trò quan trọng quyết định hiệu suất của chất xúc tác [100]. Do đó, việc phát triển các vật liệu hỗ trợ phù hợp đã trở thành một trong những chiến lược quan trọng để thu được DAFC hiệu suất cao [101]. Các yêu cầu đối với chất mang của chất xúc tác bao gồm: độ dẫn điện tuyệt vời; tính hạn chế ăn mòn cao; sự phân bố tâm xúc tác đồng đều; diện tích bề mặt riêng cao; có khả năng tạo lực liên kết với các tâm xúc tác và có thể ức chế hiệu quả sự di chuyển cũng như sự kết tụ của các tâm xúc tác.

Các dẫn xuất graphen (GO, rGO, GQDs) đã được chứng minh là chất mang hiệu quả trong vật liệu xúc tác cho DAFC, nhờ vào đặc tính vật liệu lý tưởng, khả năng phân tán các tâm xúc tác cũng như các khuyết tật có trên bề mặt vật liệu [102]. GO bao gồm một tấm graphen một lớp, liên kết cộng hóa trị với các nhóm chức oxy trên các mặt phẳng cơ bản và các cạnh của tấm. Trên mặt phẳng nền, có nhóm hydroxyl và nhóm epoxy; các cạnh có thể bao gồm các nhóm cacboxyl, cacbonyl, phenol, lacton và quinon; mạng tổ ong với carbon ở trạng thái lai hóa  $sp^2$ . So với SGQs và GQDs, các tấm graphen có khả năng hòa tan hạn chế trong nước do các liên kết  $\pi$ - $\pi$  mạnh mẽ giữa các lớp [103], các nhóm chức có trên GO, rGO và GQDs là phân cực, làm cho chúng ưa nước và tan tốt trong nước - đặc tính rất quan trọng đối với quá trình phân tán xúc tác trong mực xúc tác để đưa lên điện cực trong pin. Thông thường, diện tích bề mặt của rGO được tăng lên hơn nếu các thành phần được thêm vào ngăn cản rGO bị chòong chập một cách hiệu quả, do đó, hoạt động của các tâm xúc tác được tăng cường cũng như sự ổn định của xúc tác được tăng lên do sự lai hóa chất mang. Bên cạnh diện tích bề mặt, trong các nghiên cứu gần đây, các nhóm chức bề mặt

của vật liệu carbon, đặc biệt là các nhóm giữ oxy, đóng một vai trò quan trọng trong việc cải thiện các hoạt động của chất xúc tác trên cơ sở Pt trong cả MOR và ORR [104].

Tian-Zeng Hong [104] và cộng sự đã trộn hai loại chất mang CQDs và GO với tỉ lệ 1:1 về khối lượng như một loại chất mang cho quá trình tổng hợp xúc tác trong MOR. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác thu được có hoạt tính cao gấp 2-3 của so với xúc tác Pt/C thương mại. Ngoài ra, kết quả cũng cho thấy, hoạt tính điện hóa tăng tuyến tính với số lượng CQDs. CQDs đóng nhiều vai trò trong việc nâng cao hiệu suất Pt như tạo mầm và tâm neo đậu cho tâm xúc tác cũng như tạo điều kiện hình thành kích thước nhỏ và đồng nhất các hạt Pt phân bố; đồng thời, CQDs hoạt động như một miếng đệm để giảm bớt quá trình chong chập của các tâm rGO.

#### ***1.2.4 Một số kết quả nghiên cứu về tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/GQDs ứng dụng trong pin nhiên liệu DAFC***

Như đã trình bày ở trên, xúc tác trên cơ sở Pt thường được sử dụng trong điện cực anot của các loại pin nhiên liệu. Sau đây là tổng quan về xúc tác Pt mang trên chất mang GQDs.

Guoqiang He và cộng sự [105] cũng đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu Pt/GQDs ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng khử hóa oxy trong pin nhiên liệu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu nano composit Pt/GQDs thu được có cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) với khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng là 0,23 nm. Các hạt nano Pt/GQDs có kích thước trung bình trong khoảng  $2,79 \pm 0,38$  nm. Ngoài ra, hoạt tính của xúc tác Pt/GQDs cũng được so sánh với xúc tác Pt/C thương mại thông qua các phép đo điện hóa. Kết quả điện hóa cho thấy, so với xúc tác Pt/C thương mại, Pt/GQDs có hoạt tính cải thiện đáng kể trong phản ứng khử hóa oxy (ORR-Oxygen Reduction Reaction), với

điện thế ban đầu là +1,05 V, cao hơn gần 9 lần so với điện thế ban đầu của xúc tác Pt/C (70 mV).

Yang Song và cộng sự [106] đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu Pt/GQD bằng phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn, ứng dụng làm xúc tác cho pin PEM. Trong công bố này, nhóm tác giả đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hoạt tính điện hóa của xúc tác. Kết quả TEM cho thấy, khi nhiệt độ phản ứng dao động từ 140–180°C thì kích thước của các hạt nano Pt trong khoảng 2,5–3,5 nm (kích thước trung bình ~ 3,0 nm). Khi nhiệt độ tăng cao hơn (200°C) thì kích thước hạt cũng tăng lên, điều này được giải thích là do nhiệt độ tăng làm tăng sự kết tụ của các đám hạt kim loại, dẫn đến sự giảm hoạt tính xúc tác; nhiệt độ thủy nhiệt thích hợp nhất là tại 160°C. Tại nhiệt độ này, xúc tác Pt/GQD có hoạt tính điện hóa tốt nhất và ổn định sau nhiều chu kỳ quét. Cụ thể, giá trị mật độ dòng theo khối lượng Pt tại nhiệt độ thủy nhiệt 160°C đạt 468,1 A.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> tại +0,90 V, cao hơn so với xúc tác Pt/C thương mại (160 A.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>).

Limei Chen và cộng sự [107] đã nghiên cứu và tổng hợp vật liệu Pt/NGQD ứng dụng làm màng trao đổi cho pin AEM. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp hai loại xúc tác gồm Pt/GQDs và Pt/N-GQDs để so sánh hoạt tính điện hóa với xúc tác Pt/C thương mại. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với hàm lượng Pt thực tế trong xúc tác Pt/GQDs và Pt/N-GQDs lần lượt là 61,0 % và 62,3 %, kích thước hạt nano Pt tương ứng là 2,03 ± 0,43 nm và 2,29 ± 0,50 nm. Mật độ dòng quét tính theo diện tích hoạt động điện hóa của các xúc tác Pt/C, Pt/GQDs và Pt/N-GQDs trong môi trường KOH 1 M lần lượt là 1,03 A.m<sup>-2</sup>, 1,03 A.m<sup>-2</sup> và 4,22 A.m<sup>-2</sup>. Nghiên cứu này cho thấy xúc tác Pt/N-GQD có hoạt tính điện hóa cao hơn Pt/GQD và Pt/C trong phản ứng khử hóa oxy trong môi trường kiềm. Tuy nhiên xúc tác Pt/N-GQDs vẫn đi từ nguồn nguyên liệu là GQDs đắt tiền do quá trình tổng hợp GQDs kích thước nhỏ cần trải qua giai

đoạn tinh chế phức tạp, tốn kém nên cần được cải thiện hơn nữa để xúc tác Pt/N-GQD được ứng dụng rộng trong thực tiễn.

Yang J và cộng sự [56] đã tổng hợp thành công xúc tác Au-GQDs@Pt bằng phương pháp khử hai bước, trong đó Au tạo thành lõi, GQDs tạo thành lớp trung gian và Pt tạo thành lớp vỏ. GQDs có thể điều khiển sự liên kết của các chất trung gian phản ứng trên bề mặt Pt cũng như sắp xếp các liên kết  $\pi-\pi^*$ , do đó hình thành nên lớp vỏ Pt. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Au-Pt/GQDs được đánh giá qua quá trình oxy hóa điện hóa metanol trong môi trường kiềm. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng Au-Pt được lắp ráp với GQDs có thể cải thiện đáng kể hoạt động và tính ổn định của các chất xúc tác, nhờ hiệu ứng hiệp đồng được tạo ra bởi GQDs, thể hiện tính dẫn điện tử nổi bật và độ ổn định hóa học/vật lý cao. Ngoài ra, tỷ lệ mol Pt/Au có thể kiểm soát độ dày vỏ Pt, điều này ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính điện hóa của xúc tác. Với tỷ lệ mol Pt/Au là 1, xúc tác Au-Pt/GQDs có hoạt tính điện hóa cao nhất ( $I_F = 15,68 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), lớn hơn gấp 2,5 lần so với xúc tác Pt/C thương mại ( $I_F = 6,86 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) và khả năng chịu ngộ độc CO cũng được cải thiện. Các kết quả trên cho thấy, xúc tác Au-Pt/GQDs có nhiều triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực chế tạo thiết bị lưu trữ năng lượng.

Cũng trong một nghiên cứu tổng hợp xúc tác cho phản ứng khử hóa oxy trong pin nhiên liệu, Limei Chen và cộng sự [108] cũng đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu NGQDs biến tính bằng các kim loại quý (Pt, Au). Theo đó, GQDs được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, sau quá trình tinh chế được pha tạp nitơ từ nguyên liệu ure (NGQDs). Sau đó, kim loại được mang lên chất mang NGQDs ( $m_{KL}:m_C = 1:1$ ) bằng phương pháp khử CO. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tại điện cực đĩa quay carbon thủy tinh (tốc độ quay 1600 vòng/phút, khoảng thế 0,4–1,1 V, xúc tác Au-NGQD, Pt/C và Pt/GQDs đạt thế nửa dòng lần lượt là 0,74 V; 0,84 V và 0,85 V. Mật độ dòng giới hạn tương ứng



là 0,84 mA; 1,24 mA và 0,75 mA. Số electron chuyển dịch của xúc tác Au/NGQDs đạt 3,6-3,8e (thấp hơn so với xúc tác Pt/C và Pt/GQDs đạt  $\approx 4e$ ). Như vậy đến nay, hầu hết các công trình đều tập trung nghiên cứu phát triển xúc tác trên cơ sở Pt, ứng dụng cho pin nhiên liệu màng trao đổi proton, DMFC,... Theo hiểu biết của chúng tôi, đến nay hầu như chưa có công trình nào công bố kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt mang trên GQDs, ứng dụng trong DEFC. Do vậy, luận án này tiến hành nghiên cứu chế tạo xúc tác Pt/GQDs, trong đó sẽ tiến hành khảo sát, lựa chọn hàm lượng Pt mang lên chất mang GQDs để làm giảm hàm lượng Pt sử dụng, đồng thời, giảm hàm lượng Pt thất thoát do hiệu suất đưa pha hoạt tính lên chất mang thông thường còn thấp, làm giảm chi phí chế tạo và tăng hoạt tính của xúc tác anot cho DAFC.

### **1.3 Tình hình nghiên cứu, ứng dụng vật liệu GQDs ở Việt Nam**

Không nằm ngoài xu hướng chung của thế giới, vật liệu chấm lượng tử mà đặc biệt là GQDs đã và đang nhận được sự quan tâm, chú ý của các nhà khoa học trong nước. Các công trình nghiên cứu đã được công bố chủ yếu tập trung vào:

- Nghiên cứu chế tạo GQDs hợp kim bán dẫn ứng dụng trong xử lý quang, chế tạo pin nhiên liệu;
- Chế tạo GQDs ứng dụng trong pin mặt trời

Nguyễn Thị Tố Nhi và cộng sự [109] đã tổng hợp thành công QDs-PbS bằng phương pháp hóa học và ứng dụng làm chất nhạy quang gắn kết lên màng điện cực anot quang  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp ngâm tẩm hóa học. Pin mặt trời được chế tạo bằng cách ghép màng điện cực PbS/ $\text{TiO}_2$  trên đế thủy tinh dẫn điện trong suốt (FTO) với điện cực đối, điện cực đối được chế tạo bằng cách phủ một lớp màng mỏng Pt lên bề mặt FTO, dung dịch điện ly được sử dụng là dung dịch Iot. Kết quả cho thấy pin có hệ số lấp đầy và hiệu suất tương ứng là 56 % và 0,016 %.

Hoàng Thị Thu và cộng sự [110] đã tổng hợp thành công vật liệu GQDs trên cơ sở phương pháp Hummer cải tiến kết hợp khử  $\text{NH}_3$ . Các hạt GQDs tổng hợp được có đường kính trung bình khoảng 6 nm, được ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ, tăng hiệu suất lượng tử của pin mặt trời. Trong nghiên cứu này, GQDs được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản, tiền chất thân thiện với môi trường, sản phẩm thu được có thể cô cạn dưới dạng bột và hòa tan tốt trong các dung môi phân cực.

Lâm Minh Long [111] đã thực hiện đề tài luận án tiến sĩ ngành vật liệu và linh kiện nano với nội dung nghiên cứu cấu trúc, tính chất điện và nhạy khí của vật liệu nano composit graphen. Trong nghiên cứu này, tác giả đã nghiên cứu và chế tạo thành công GQDs trên cơ sở phương pháp Hummer cải tiến đi từ nguồn nguyên liệu graphit. GQDs được thẩm tách bằng màng thẩm tách < 2000 Da trong 24 giờ, sau đó kết hợp GQDs với poly(3,4-ethylenedioxythiophene) để chế tạo màng hút ẩm có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, bào tử nấm mốc hoặc dùng trong các loại cảm biến. Kết quả của luận án đã mở ra hướng nghiên cứu ứng dụng GQDs vào trong các vi mạch tích hợp thông minh chứa các cảm biến đa chức năng siêu nhỏ, phục vụ giám sát ô nhiễm khí độc trong môi trường, phát hiện độc tố trong thực phẩm và virus gây bệnh nan y trong cơ thể con người.

Nguyễn Hải Yến [112] và cộng sự nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng GQDs bằng phương pháp từ dưới lên sử dụng kỹ thuật nhiệt phân kết hợp với thủy nhiệt và vi sóng, đi từ tiền chất axit citric, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của 1 vài yếu tố tới đặc tính GQDs. Cụ thể, nhiệt phân axit citric ở  $200^\circ\text{C}$  trong 30 phút, kết hợp với tổng hợp thủy nhiệt trong dung dịch NaOH ở  $160^\circ\text{C}$  với thời gian 4h. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ axit citric và thời gian nhiệt phân tăng tuyến tính với bước sóng cực đại phổ PL thu được. Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng lớn đến cường độ phổ PL cũng như phổ hấp thụ.

Từ năm 2012, nhóm nghiên cứu tại PTNTĐ [113-119] dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà đã bắt đầu thực hiện định hướng chiến lược về phát triển công nghệ chế tạo và ứng dụng vật liệu nano, xúc tác điện hóa Pt/rGO biến tính trong pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp.

Năm 2016, PTNTĐ tiếp tục nghiên cứu chế tạo xúc tác điện hóa trên cơ sở kim loại quý mang trên chất mang graphen, ứng dụng cho phản ứng oxi hóa điện hóa etanol và đạt được những kết quả khả quan. Các nghiên cứu đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành trong nước và quốc tế. Trong số hàng loạt chất xúc tác đã được nghiên cứu, các chất xúc tác trên cơ sở Pt-Al-Si/rGO, Pd-Al-Si/rGO tương ứng là các chất xúc tác có hiệu quả cao cho quá trình oxi hóa điện hóa của etanol và metanol. Các kết quả có thể tóm tắt được như sau:

- Đã xây dựng quy trình và điều chế được các xúc tác trên cơ sở Pt/rGO biến tính có hoạt tính cao trong quá trình oxi hóa điện hóa etanol. Xúc tác có độ bền tương đối tốt khi độ suy giảm cường độ dòng thế tuần hoàn trong môi trường axit giảm 55 % sau 1200 chu kỳ quét và giảm 49 % sau 300 chu kỳ quét trong môi trường kiềm.
- Đã chế tạo được mô hình pin DEFC, sử dụng xúc tác trên cơ sở Pt/rGO biến tính, với mật độ phủ Pt là  $4 \text{ mg.cm}^{-2}$ , kích thước điện cực  $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ , có công suất tương đương nhau, đạt giá trị  $76 \text{ mW}$ ; có hiệu suất chuyển hóa hóa năng thành điện năng đạt 10 %;

Từ năm 2018 đến nay, PTNTĐ tiếp tục tiến hành các đề tài, dự án khoa học công nghệ về các loại vật liệu graphen như: graphen arogel, GQDs, graphen ít lớp, vật liệu xúc tác điện hóa và mực xúc tác trên các chất mang này, ứng dụng trong DEFC và DMFC. Các kết quả bước đầu cho thấy, xúc tác có hoạt tính cao hoặc rất cao trong MOR và EOR trong cả hai môi trường kiềm và axit.

#### 1.4 Các kết luận rút ra từ tổng quan:

- ✓ Chấm lượng tử graphen (GQDs) là các đĩa graphen có kích thước trong khoảng 2-20 nm. GQDs không chỉ thể hiện tính chất vật lý và hóa học tương tự như của graphen, mà còn thể hiện các đặc điểm lý hóa đặc biệt của các chấm lượng tử, bao gồm hiệu ứng cạnh, độ rộng vùng cấm khác 0 và hiệu ứng giam giữ lượng tử, tức là GQDs có khả năng phát quang dựa theo bước sóng kích thích. Hơn nữa, so với các chấm lượng tử truyền thống, GQDs cho thấy nhiều ưu điểm như sự trơ về mặt hóa học, tính tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp;
- ✓ Hiện nay, có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu GQDs- GQDs; bao gồm: phương pháp từ trên xuống, phương pháp từ dưới lên. Hai phương pháp này có thể được thực hiện bằng các quá trình vật lý, hóa học hoặc kết hợp hóa học–vật lý. Trong đó, phương pháp hóa học được sử dụng rộng rãi do ưu điểm về tính đơn giản, hiệu quả và có thể được sử dụng trong sản xuất quy mô lớn; đồng thời, nguồn nguyên liệu được sử dụng để tổng hợp GQDs đóng vai trò quan trọng quyết định tính chất và chi phí tổng hợp GQDs. Đệm carbon có tính dẫn điện tử tốt, có diện tích bề mặt và độ xốp cao, giá thành rẻ so với các nguồn nguyên liệu carbon khác như sợi carbon, giấy carbon và XC-72 là cơ sở cho việc. Luận án ti tổng hợp GQDs từ nguồn nguyên liệu sẵn có này, nhằm tiến tới giảm chi phí cho quá trình tổng hợp chất mang GQDs.
- ✓ Xúc tác trên cơ sở Pt được sử dụng khá rộng rãi và phổ biến trong ứng dụng chế tạo vật liệu phủ anot của DAFC do Pt được coi như một chất xúc tác tiêu chuẩn để phát triển dòng xúc tác mới có hoạt tính cao và bền. Trong đó, bốn loại chất xúc tác được sử dụng bao gồm: xúc tác Pt phân tán trên chất mang, xúc tác hợp kim với sự có mặt của các kim loại quý khác Pt hoặc kim loại chuyển tiếp, xúc tác phi kim loại, xúc tác có sự điều chỉnh

hình dạng và kích thước, cũng được tập trung nghiên cứu và ứng dụng cho pin nhiên liệu. Các yếu tố như hàm lượng Pt, kích thước hạt Pt, khoảng cách giữa các tâm xúc tác và chất mang có ảnh hưởng đáng kể tới hoạt tính của xúc tác. Song, các xúc tác đã công bố nói chung vẫn còn sử dụng xúc tác hoặc có hàm lượng lớn Pt hoặc chất mang tương đối đắt tiền, xúc tác trên cơ sở Pt và GQDs nói riêng chưa thực sự được tập trung phát triển trong ứng dụng ứng dụng tiềm năng này. Đa số các xúc tác sử dụng GQDs hiện nay mới dừng lại ở các ứng dụng trong pin nhiên liệu hydro, DMFC hoặc được lựa chọn làm chất mang cho hệ xúc tác của ORR, ứng dụng trong chế tạo catot của DAFC. Hầu như chưa có công trình nào công bố kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt mang trên chất mang trên cơ sở GQDs tại hàm lượng Pt thấp, ứng dụng làm điện cực anot trong DAFC;

- ✓ Tại Việt Nam, có một số nhóm nghiên cứu đã thử nghiệm chế tạo GQDs nhưng quy trình tổng hợp phức tạp, yêu cầu kỹ thuật cao và chủ yếu tập trung tới hướng ứng dụng trong xử lý quang, chế tạo tế bào quang điện, vật liệu bán dẫn và pin năng lượng mặt trời mà chưa có một công bố nào liên quan đến tổng hợp xúc tác cho DAFC trên cơ sở GQDs. Chính vì vậy, luận án hướng tới nghiên cứu chế tạo xúc tác Pt trên cơ sở chất mang GQDs ứng dụng phủ điện cực anot cho mô hình DAFC, mở ra hướng phát triển tiềm năng lớn, mang giá trị khoa học và thực tiễn cao. Hướng đi này hoàn toàn phù hợp với xu thế phát triển của ngành công nghệ vật liệu mới và năng lượng mới trên thế giới, cũng như định hướng phát triển của PTNTĐ trong những năm gần đây.

Trong khuôn khổ luận án, các nội dung chính được nghiên cứu bao gồm:

- Nghiên cứu phương pháp điều chế vật liệu GQDs từ đệm carbon;
- Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác trên cơ sở Pt và GQDs ứng dụng trong EOR và MOR;

# CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

## 2.1 Dụng cụ, hóa chất và thiết bị

### 2.1.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong luận án có nguồn gốc từ Sigma Aldrich, Merck, Trung Quốc và Việt Nam (bảng 2.1).

**Bảng 2.1. Danh mục hóa chất**

STT	Hóa chất	Thông số kỹ thuật	Nguồn gốc
1	Đệm carbon	Hàm lượng carbon, $\geq 98\%$	Trung Quốc
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nồng độ 95% - 98%	Sigma-Aldrich
3	HNO <sub>3</sub>	Tinh khiết, $\geq 70\%$	Sigma-Aldrich
4	NaOH	Tinh khiết, $\geq 97.0\%$	Sigma-Aldrich
5	HCl	Tinh khiết, $\geq 37\%$	Merk
6	Etylen glycol	Tinh khiết, $\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
7	NaBH <sub>4</sub>	Tinh khiết, $\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
8	Etanol	Tinh khiết, $\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
9	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Hàm lượng Pt $\geq 37,5\%$	Sigma-Aldrich
10	HAuCl <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O	Tinh khiết, $\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
11	Dung dịch Nafion	Tinh khiết, 5% trong rượu béo thấp carbon và nước	Sigma-Aldrich
12	Nước đề ion	Tinh khiết, độ dẫn $<0,055 \mu\text{S.cm}^{-1}$	PTNTĐ

13	Màng thấm tách	2000 Da	Sigma-Aldrich
14	HCl	Tinh khiết, 37 %	Sigma-Aldrich
15	Hóa chất khác	Tinh khiết phân tích	Sigma Aldrich, Merck

### 2.1.2 Dụng cụ, thiết bị

Các dụng cụ và thiết bị sử dụng trong luận án hầu hết có nguồn gốc từ các nước tiên tiến như Đức, Mỹ, Ấn Độ,... (bảng 2.2).

**Bảng 2.2. Danh mục dụng cụ, thiết bị**

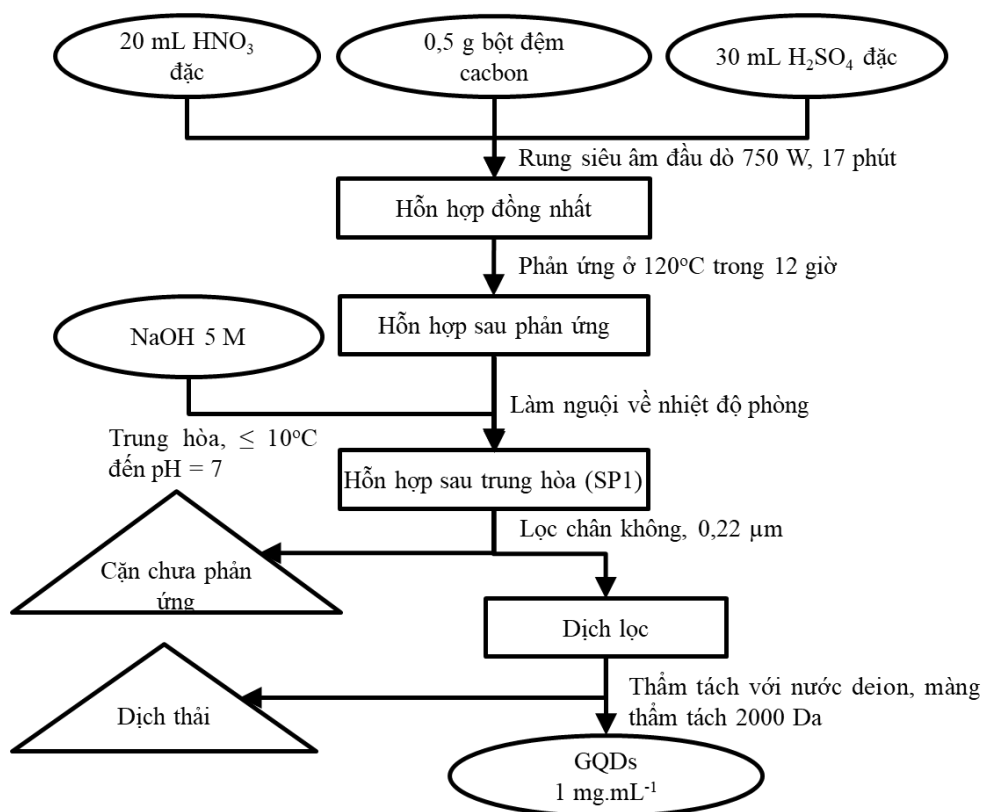
STT	Tên dụng cụ, thiết bị	Mục đích sử dụng	Xuất xứ
1	Dụng cụ thí nghiệm cơ bản: cốc thí nghiệm, bình cầu, bếp khuấy từ có gia nhiệt, thiết bị sấy, lọc chân không,...	Tổng hợp vật liệu	Đức
2	Thiết bị rung siêu âm đầu dò	Tổng hợp vật liệu	Ấn Độ
3	Thiết bị điện hóa	Phân tích hoạt tính vật liệu	Việt Nam
4	Hệ thiết bị phủ quay	Chế tạo mô hình pin	Trung Quốc
5	Hệ thiết bị ép điện cực	Chế tạo mô hình pin	Trung Quốc
6	Thiết bị sấy đông khô	Tổng hợp vật liệu	Mỹ

## 2.2 Phương pháp tổng hợp chất mang và xúc tác

### 2.2.1 Tổng hợp chất mang GQDs

Sau khi khảo sát sơ bộ một số phương pháp, nhận thấy, phương pháp hóa học theo quy trình từ trên xuống mang ưu điểm đơn giản, hiệu quả, đi từ tiền

chất phong phú và có thể được sử dụng trong sản xuất quy mô lớn. Chính vì vậy, luận án lựa chọn phương pháp này để tổng hợp GQDs. Đệm carbon có tính dẫn điện tử tốt, có diện tích bề mặt và độ xốp cao, giá thành rẻ so với các nguồn nguyên liệu carbon khác như sợi carbon, giấy carbon và XC-72 [120] nên được sử dụng làm nguyên liệu, tiến tới giảm chi phí cho quá trình tổng hợp chất mang GQDs. Phương pháp tổng hợp GQDs được tiến hành theo các giai đoạn (Hình 2.1)



**Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp chất mang GQDs**

- Giai đoạn 1: Thực hiện phản ứng oxi hóa cắt mạch, chế tạo sản phẩm: Hỗn hợp phản ứng bao gồm 0,5 g bột đệm carbon, 20 mL HNO<sub>3</sub> đặc và 30 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc được đồng nhất bởi thiết bị rung siêu âm đầu dò công suất 750 W, trong 17 phút. Tiếp theo, phản ứng được thực hiện trong bình cầu dung tích 100 mL ở 120°C trong 12 giờ. Sau đó, để nguội hỗn hợp phản ứng về



nhiệt độ phòng, trung hòa hỗn hợp trên về pH = 7 sử dụng dung dịch NaOH 5 M. Sản phẩm phản ứng này được ký hiệu là **SP1**.

- Giai đoạn 2: Tinh chế hỗn hợp sản phẩm thu GQDs: Sản phẩm SP1 sau trung hòa được lọc trên hệ lọc chân không và giấy lọc kích thước lỗ 0,22  $\mu\text{m}$  nhằm tách bớt các sản phẩm kích thước lớn và đệm carbon chưa phản ứng. Phần cặn lọc được loại bỏ, thu hồi phần dịch lọc. Tiếp tục quá trình tinh chế bằng các thẩm tách phân dịch lọc bằng màng thẩm tách 2000 Da với nước deion ở nhiệt độ thường trong 3 ngày, nước được thay thế liên tục. Phần dịch thu được trong màng thẩm tách chính là hệ GQDs phân tán trong nước, ký hiệu là **GQDs**. Hệ GQDs phân tán trong nước được sấy khô bằng phương pháp sấy lạnh đông rồi phân tán lại trong nước DI với nồng độ 1  $\text{mg.mL}^{-1}$  và bảo quản trong tủ đựng mẫu trong điều kiện tránh ánh sáng.

Các điều kiện tinh chế GQDs như thời gian tinh chế, chế độ tinh chế (tĩnh và động), thời gian (8-24 giờ) và nhiệt độ (80-200°C) của quá trình oxi hóa được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố trên tới chất lượng sản phẩm GQDs. Thời gian tinh chế được thay đổi, dao động từ 12 đến 120 giờ. Chế độ tinh chế được khảo sát gồm 2 chế độ:

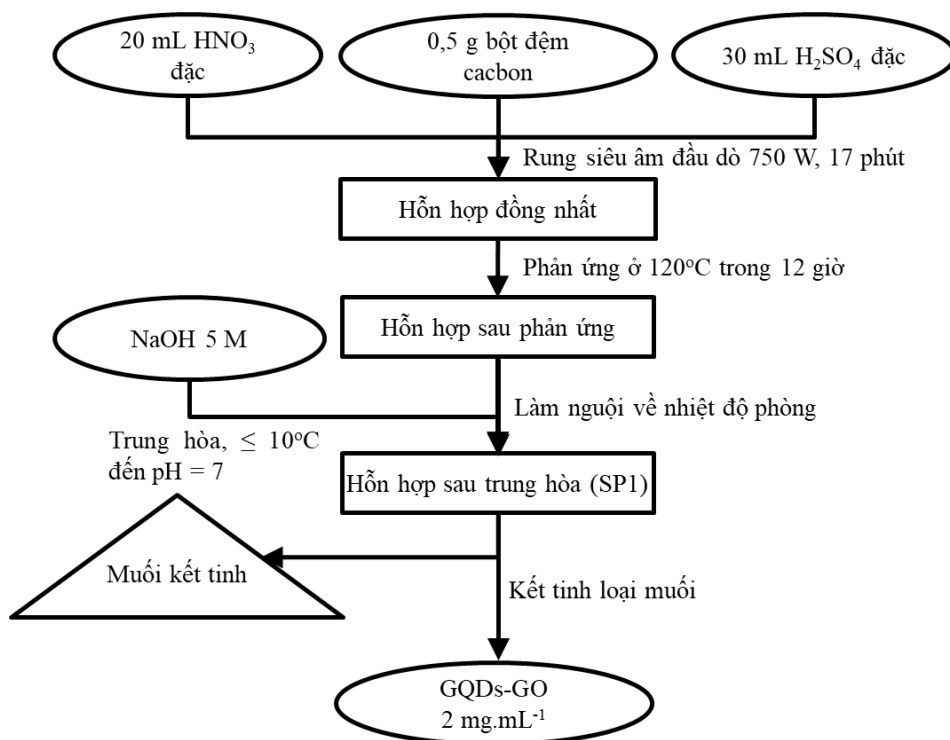
- Chế độ tinh chế động: Dùng bơm để cấp mới liên tục nước deion cho quá trình thẩm tách sản phẩm GQDs với lưu lượng 60  $\text{mL.phút}^{-1}$ ;
- Chế độ tinh chế tĩnh: Nước deion của quá trình thẩm tách được thay mới sau mỗi 8 giờ;

Thời gian phản ứng oxi hóa đệm carbon được khảo sát biến thiên trong khoảng 8 đến 24 giờ. Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 80°C đến 200°C.

### **2.2.2 Tổng hợp chất mang GQDs-GO**

Phương pháp tổng hợp GQDs-GO (Hình 2.2) được tiến hành theo các bước tương tự như phương pháp tổng hợp chất mang GQDs, chỉ khác nhau ở giai đoạn

xử lý sản phẩm SP1. Tại đây, thay vì lọc và thẩm tách, giai đoạn kết tinh loại muối từ SP1 được tiến hành như sau: hỗn dịch GQDs-GO được làm lạnh tại 2°C, để qua đêm, sau đó, gạn lấy phần dịch lỏng, thu hồi muối kết tinh. Tiếp theo, phần dịch lỏng được cô quay để tăng nồng độ rồi được kết tinh nhiều lần để loại muối (4 lần). Sản phẩm lỏng cuối cùng chính là GQDs-GO

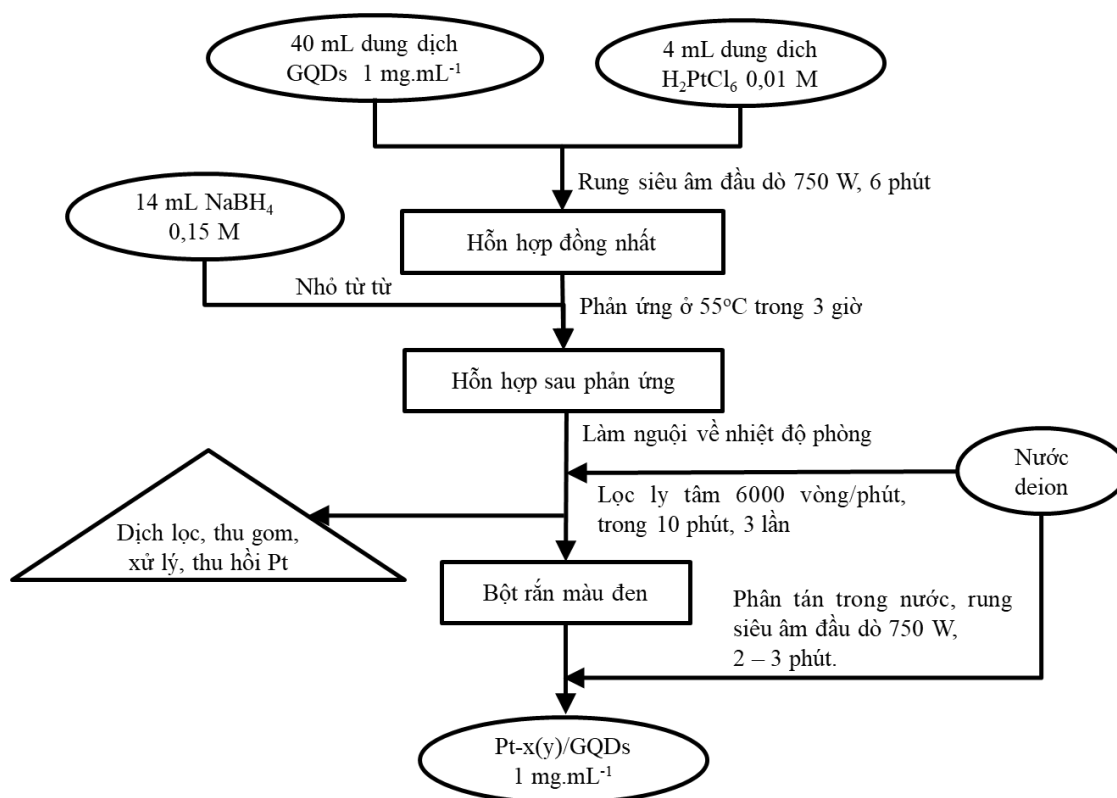


**Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp chất mang GQDs-GO**

Phương pháp tổng hợp GQDs-GO được tiến hành theo các bước tương tự như phương pháp tổng hợp chất mang GQDs, chỉ khác nhau ở giai đoạn xử lý sản phẩm SP1. Tại đây, thay vì lọc và thẩm tách, giai đoạn kết tinh loại muối từ SP1 được tiến hành như sau: hỗn dịch GQDs-GO được làm lạnh tại 2°C, để qua đêm, sau đó, gạn lấy phần dịch lỏng, thu hồi muối kết tinh. Tiếp theo, phần dịch lỏng được cô quay để tăng nồng độ rồi được kết tinh nhiều lần để loại muối (4 lần). Sản phẩm lỏng cuối cùng chính là GQDs-GO.

### 2.2.3 Tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/GQDs

Quá trình tổng hợp Pt mang trên chất mang GQDs (Pt/GQDs) được tiến hành bằng phương pháp hóa học (Hình 2.3). Xúc tác thu được ký hiệu là **Pt-x(y)/GQDs** trong đó: x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết (x dao động từ 1 đến 20% về khối lượng nhằm tiến tới sử dụng hiệu quả pha hoạt tính tại hàm lượng Pt <20%), y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp ICP-MS.



**Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-x(y)/GQDs**

Ví dụ về phương pháp tổng hợp xúc tác **Pt-20(12.87)/GQDs** được thực hiện như sau:

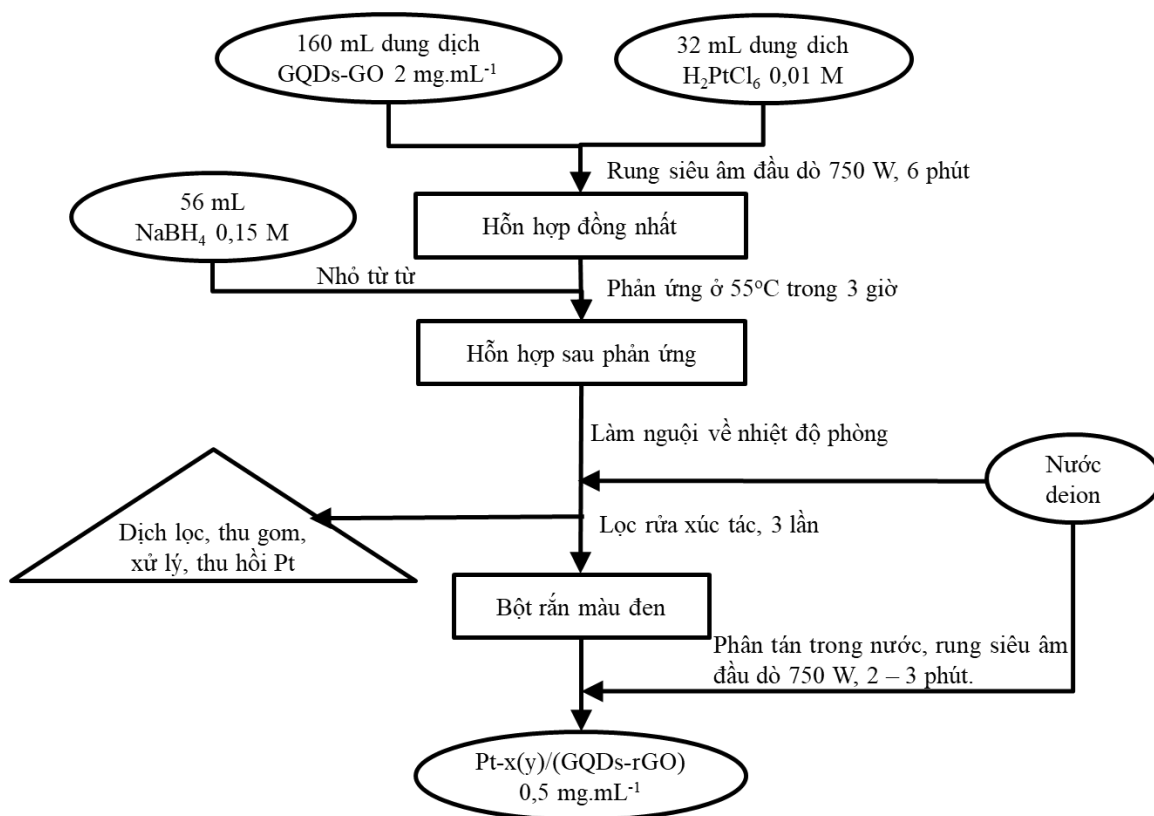
- Tạo hỗn hợp phản ứng: cho 4 mL dung dịch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 0,01 M vào 40 mL GQDs 1 mg.mL<sup>-1</sup> trong nước, phân tán bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò trong thời gian 6 phút (công suất 750 W).
- Thực hiện phản ứng: Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng lên 55°C, nhỏ từ từ 14 mL dung dịch NaBH<sub>4</sub> 0,15 M, giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Hỗn

hợp dần chuyển sang màu đen đậm chứng tỏ GO bị khử thành rGO. Sau đó, để nguội hỗn hợp về nhiệt độ phòng.

- Làm sạch sản phẩm xúc tác: Ly tâm thu hồi chất rắn (tốc độ ly tâm 6000 vòng.phút<sup>-1</sup>, thời gian 10 phút, tối thiểu 3 lần). Cuối cùng, phân tán lại sản phẩm trong nước deion, thu hỗn dịch huyền phù có hàm lượng 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>. Dịch ly tâm được thu gom để xử lý, thu hồi Pt.

### 2.2.3. Tổng hợp xúc tác Pt/(GQDs-rGO)

Phương pháp tổng hợp Pt mang trên chất mang GQDs-GO được thực hiện tương tự như đối với phương pháp đưa Pt lên chất mang GQDs. Chất rắn thu được ký hiệu là Pt-x(y)/(GQDs-rGO) trong đó: x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết (x dao động từ 1 đến 11% về khối lượng), y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp ICP-MS (Hình 2.4).



**Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-x(y)/(GQDs-rGO)**

Ví dụ về phương pháp tổng hợp xúc tác Pt-11(9.98)/(GQDs-rGO) được thực hiện như sau:

- Tạo hỗn hợp phản ứng: Thêm 32 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0,01 M vào 160 mL hỗn dịch GQDs-GO, trong đó hàm lượng GQDs-GO được điều chỉnh đến  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$ , đồng nhất hỗn hợp bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò công suất 750W trong 6 phút.
- Thực hiện phản ứng: Gia nhiệt hỗn hợp lên  $55^\circ\text{C}$  rồi nhỏ từ từ 56 mL dung dịch  $\text{NaBH}_4$  0,15 M vào hỗn hợp. Tiếp tục giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Hỗn hợp dần chuyển sang màu đen đậm. Sau đó, sản phẩm phản ứng được để nguội về nhiệt độ phòng.
- Làm sạch sản phẩm xúc tác: Xử lý chất rắn thu được bằng cách lọc hút trên hệ thiết bị lọc chân không, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy đông khô chất rắn trong 12 giờ. Cuối cùng, phân tán lại sản phẩm trong nước deion, thu hỗn dịch huyền phù có hàm lượng  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Dịch lọc được thu gom để xử lý, thu hồi Pt.

#### **2.2.4. Phương pháp biến tính xúc tác trên cơ sở xúc tác Pt/(GQDs-rGO)**

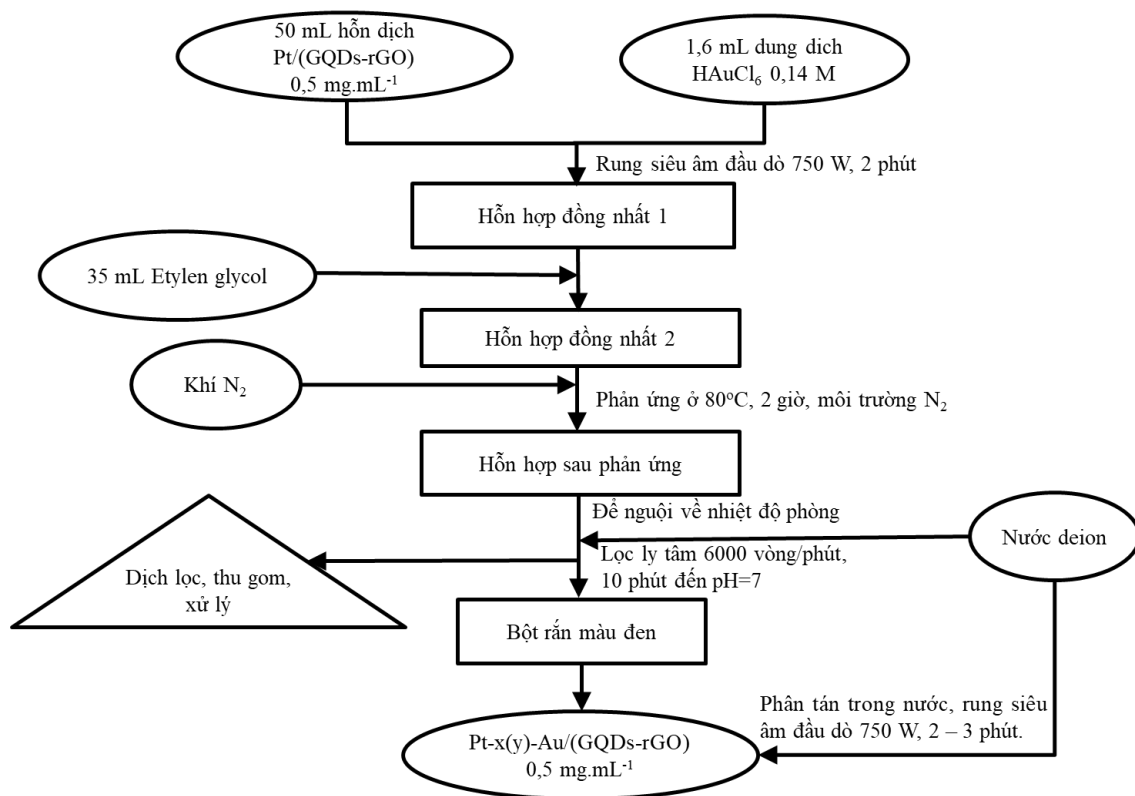
Kim loại quý Au được lựa chọn để biến tính cho xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trên cơ sở kế thừa kết quả có được từ đề tài của PTNTĐ và các kết quả nghiên cứu đã được công bố, nhằm mục đích giảm hàm lượng Pt sử dụng, tăng hoạt tính và độ bền xúc tác, Au được sử dụng một cách hiệu quả, tối ưu hóa khoảng cách giữa các tiểu phân Au và Pt trên xúc tác [121]. Hàm lượng Au đưa lên theo lý thuyết là 2% so với chất mang GQDs-GO. Xúc tác được ký hiệu là **Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)**.

Phương pháp biến tính xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) như sau (Hình 2.5):

- Tạo hỗn hợp phản ứng: Lấy 50 mL hỗn dịch xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$  cho vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL, thêm 1,6 mL

$\text{HAuCl}_6$ , rung siêu âm đầu dò trong 1 phút, công suất 750W. Bổ sung 35 mL EG, đồng nhất lại hỗn hợp bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò trong 4 phút.

- Thực hiện phản ứng: Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 mL có lắp sinh hàn hồi lưu, sục khí  $\text{N}_2$  liên tục với tốc độ  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{phút}^{-1}$ . Thực hiện phản ứng trong khoảng 2 giờ với tốc độ khuấy trộn khoảng 100 vòng/phút, tại nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$ , trong môi trường khí  $\text{N}_2$  (tốc độ khí  $20\text{--}30 \text{ cm}^3 \cdot \text{phút}^{-1}$ ).
- Làm sạch sản phẩm xúc tác: Sau phương pháp phản ứng, lọc rửa ly tâm xúc tác bằng nước deion đến pH = 7 (khoảng 3 lần) trên thiết bị ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút. Thu gom dịch lọc để xử lý. Thu sản phẩm rắn, phân tán lại trong nước deion với hàm lượng  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  bởi thiết bị siêu âm đầu dò.



**Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)**

Danh mục kí hiệu các xúc tác trong luận án được trình bày trong Bảng 2.1.

**Bảng 2.1. Danh mục ký hiệu các xúc tác được tổng hợp**

<b>Ký hiệu</b>	<b>Thành phần</b>
SP1	Sản phẩm của giai đoạn 1 quá trình tổng hợp chấm lượng tử graphen
GQDs	Chấm lượng tử graphen
GQDs-GO	Chất mang chứa chấm lượng tử graphen và graphen oxit
Pt-x(y)/GQDs	Pt trên chất mang chấm lượng tử graphen (+) x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết (+) y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp phân tích ICP-MS.
Pt-x(y)/(GQDs-rGO)	Pt trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen và graphen oxit (+) x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết (+) y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp phân tích ICP-MS.
Pt-x(y)-Au/(GQDs-rGO)	Pt-Au trên chất mang chấm lượng tử graphen và graphen oxit

### **2.3 Các phương pháp đặc trưng tính chất của vật liệu**

- Phổ IR của các mẫu nghiên cứu được phân tích trên thiết bị Nicolet 6700 FT-IR spectrometer, tại Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN và Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng:
  - Phương pháp TEM trên thiết bị Philips Tecnai 10 microscope tại Viện Khoa học Vật liệu-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

- Phương pháp SEM trên thiết bị HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, thiết bị HI-9022-0003 Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Phương pháp HR-TEM trên thiết bị JEOL-JEM2100F, tại Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Thành phần các nguyên tố trên bề mặt của xúc tác được phân tích bởi phổ tán xạ tia X, trên thiết bị JEOL JED-2300 AnalysisStation tại Viện Khoa học Vật liệu-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Thành phần cơ bản, trạng thái hóa học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt của mẫu được đặc trưng bằng phương pháp XPS trên máy KRATOS Axis Ultra DLD, nguồn tia X đơn sắc Al  $\alpha$  ( $E = 1486.6 \text{ eV}$ ), trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Phổ Raman được đo ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị Horiba HR 800, phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc-hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
- Phổ huỳnh quang PL của GQDs được đánh giá trên thiết bị Thiết bị phổ kế huỳnh quang tia X Vietspace tại Viện Khoa học Vật liệu-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Độ dày của GQDs được xác định bằng phương pháp AFM trên thiết bị Bruker (Kính nano) tại Trung tâm Phân tích, Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Hàm lượng Pt trong các mẫu xúc tác được đánh giá bằng phương pháp ICP-MS trên thiết bị ICP-MS, phòng thí nghiệm Hóa lý, Viện đo lường Việt Nam, số 08 Hoàng Quốc Việt.



- Sự phân bố của các nguyên tố có trong vật liệu được đánh giá bằng phương pháp HAAD-STEM trên thiết bị JEOL-JEM2100F, tại Viện nghiên cứu Công nghệ Hóa học Hàn Quốc (KRICT).
- Hiệu suất tổng hợp GQDs được tính toán theo công thức sau:

$$H\% = \frac{m_{\text{GQDs}}}{m_{\text{đệm carbon}}} \times 100\%$$

## 2.4 Phương pháp đánh giá hoạt tính của xúc tác

### 2.4.1 Phương pháp đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác

✓ Các phép đo điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị PGS-ioc-HH12 và CPA-ios-HH5B Potentiostat/Galvanostat, với hệ ba điện cực (Hình 2.6), tại PTNTĐ. Điện cực làm việc là điện cực carbon thủy tinh, đường kính điện cực 5 mm, sử dụng 14 điện cực luân phiên. Điện cực đối là điện cực Pt và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Các giá trị thế là giá trị so với điện cực so sánh.



**Hình 2.6. Hệ thiết bị điện hóa PGS-ioc-HH12**

Hỗn dịch phủ điện cực được chuẩn bị bằng cách đồng nhất 0,9 mL huyền phù dịch xúc tác (có hàm lượng  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) và 0,3 mL nafion 1%, trên thiết bị rung

siêu âm đầu dò công suất 750 W trong 2-3 phút. Dùng micropipet hút chính xác 10  $\mu\text{L}$  hỗn dịch trên phủ lên bề mặt điện cực carbon thủy tinh, sử dụng hệ chân không làm khô bề mặt điện cực trong 10-15 phút trong môi trường chân không. Dung dịch điện hóa được sục bão hòa  $\text{N}_2$  nhằm loại bỏ  $\text{O}_2$  dư trước khi thực hiện các phép đo.

✓ **Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA)** của các xúc tác trong hai môi trường phản ứng được xác định dựa trên phép đo dòng thế tuần hoàn (CV), ở nhiệt độ phòng lần lượt trong hai môi trường điện li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M và  $\text{NaOH}$  0,5 M với tốc độ quét 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

❖ Trong môi trường axit, ECSA ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ) của các xúc tác được xác định bằng phép đo điện lượng thu hồi ( $Q_{\text{H}}$ ,  $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) trong phương pháp hấp phụ/nhả hấp phụ  $\text{H}_2$  trên bề mặt điện cực, dựa trên biểu thức sau [122, 123]:

$$\text{ECSA} = Q_{\text{H}} / (2,1 \times [\text{Pt}]) \quad (1)$$

trong đó,  $[\text{Pt}]$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) là lượng Pt phủ trên bề mặt điện cực và 2,1 ( $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) là điện lượng cần thiết để oxy hóa một lớp  $\text{H}_2$  trên bề mặt Pt.

❖ Trong môi trường kiềm, do tín hiệu pic tương ứng với quá trình hấp phụ/nhả hấp phụ  $\text{H}_2$  trên bề mặt điện cực khá yếu và không rõ ràng, do đó, định lượng ECSA được tính toán bằng cách xác định điện tích tiêu thụ ( $Q_{\text{PtO-red}}$ ) tương ứng với tín hiệu pic khử platinum oxide thông qua biểu thức sau [122, 123]:

$$\text{ECSA} = Q_{\text{PtO-red}} / (4,2 \times [\text{Pt}]) \quad (2)$$

trong đó:

$[\text{Pt}]$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) là lượng Pt phủ trên điện cực và 4,2 ( $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) là điện lượng cần thiết để khử một lớp  $\text{PtO}$ .

Các giá trị  $Q_{\text{H}}$  và  $Q_{\text{PtO-red}}$  được tính toán tự động trên phần mềm điện hóa.

✓ **Hoạt tính điện hóa** trong EOR và MOR được đánh giá bằng đường quét dòng thế tuần hoàn (CV) trong hai môi trường:

❖ Trong môi trường axit ( $C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M) khoảng thế từ 0 đến 1 V với tốc độ quét thế  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Độ bền xúc tác được đánh giá bằng phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (CA - Chronopotentiometry) tại thế không đổi.

❖ Trong môi trường kiềm ( $C_2H_5OH$  1 M +  $NaOH$  0,5 M) khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V với tốc độ quét  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Độ bền xúc tác được đánh giá bằng phép đo CA tại thế không đổi.

#### ***2.4.2 Phương pháp đánh giá độ ổn định hoạt tính xúc tác***

Độ ổn định hoạt tính xúc tác được đánh giá qua số vòng quét liên tiếp của phép đo dòng thế tuần hoàn (CV) trong 2 môi trường axit và kiềm của phản ứng EOR với các thông số kỹ thuật sau:

- Trong môi trường axit ( $C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M) khoảng thế từ 0 đến 1 V với tốc độ quét thế  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sau mỗi 120 lần quét CV, thay dung dịch điện hóa mới trong khi vẫn giữ nguyên điện cực làm việc và các thông số kỹ thuật. Lặp lại phương pháp đo như trên từ 120 đến 1200 vòng quét;
- Trong môi trường kiềm ( $C_2H_5OH$  1 M +  $NaOH$  0,5 M) khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V với tốc độ quét  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sau mỗi 120 lần quét CV, thay dung dịch điện hóa mới trong khi vẫn giữ nguyên điện cực làm việc và các thông số kỹ thuật. Lặp lại phương pháp đo như trên từ 120 đến 400 vòng quét.

#### ***2.4.3 Phương pháp đo công suất mô hình DAFC***

Hình 2.7 là ảnh mô hình DAFC, với diện tích điện cực  $10\text{ cm}^2$ .



**Hình 2.7. Mô hình DAFC, diện tích điện cực  $10 \text{ cm}^2$  ( $3,3 \times 3,3 \text{ cm}$ )**

Hoạt tính của xúc tác được chọn trong số các xúc tác khảo sát được đánh giá hoạt tính thông qua giá trị mật độ công suất của mô hình DAFC diện tích điện cực  $10 \text{ cm}^2$  ( $3,3 \times 3,3 \text{ cm}$ ) (Hình 2.7), bằng phép đo đường phân cực tại  $50^\circ\text{C}$ , sử dụng 2 loại màng trao đổi ion bao gồm: màng trao đổi proton (PEM), màng nafion 117 (Fuelcell store, Mỹ) và màng trao đổi anion (AEM), FAA-3-PK-130 (Fuelcell store, Mỹ), tại PTNTĐ. Trong đó, catot được sử dụng là catot thương mại có thành phần là Pt/Carbon black phủ trên vải carbon, mật độ  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$  (Fuelcell store, Mỹ), nạp dòng khí  $\text{O}_2$  ở áp suất 1 bar. Điện cực anot phủ xúc tác được chọn với mật độ xúc tác là  $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ ; với PEM - DAFC, nhiên liệu được sử dụng là dung dịch alcohol 2 M; với AEM - DAFC là dung dịch alcohol 2 M + NaOH 1 M, tốc độ nạp nhiên liệu là  $10 \text{ mL}.\text{phút}^{-1}$ .

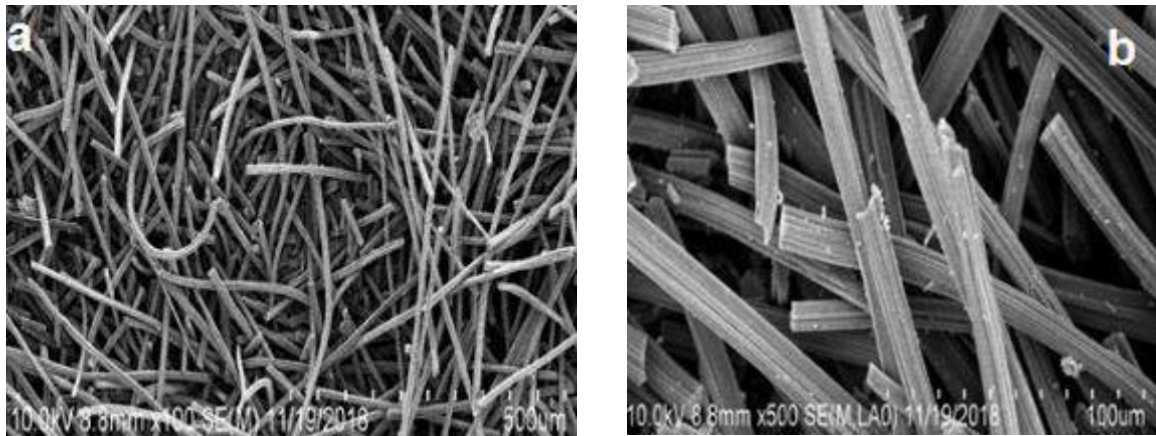
# CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## 3.1 Nghiên cứu tổng hợp GQDs từ đệm carbon

Đệm carbon có tính dẫn điện tử tốt, có diện tích bề mặt và độ xốp cao, giá thành rẻ so với các nguồn nguyên liệu carbon khác như sợi carbon, giấy carbon và XC-72 [120]. Luận án nghiên cứu tổng hợp GQDs từ nguồn nguyên liệu sẵn có này, nhằm tiến tới giảm chi phí cho quá trình tổng hợp chất mang GQDs.

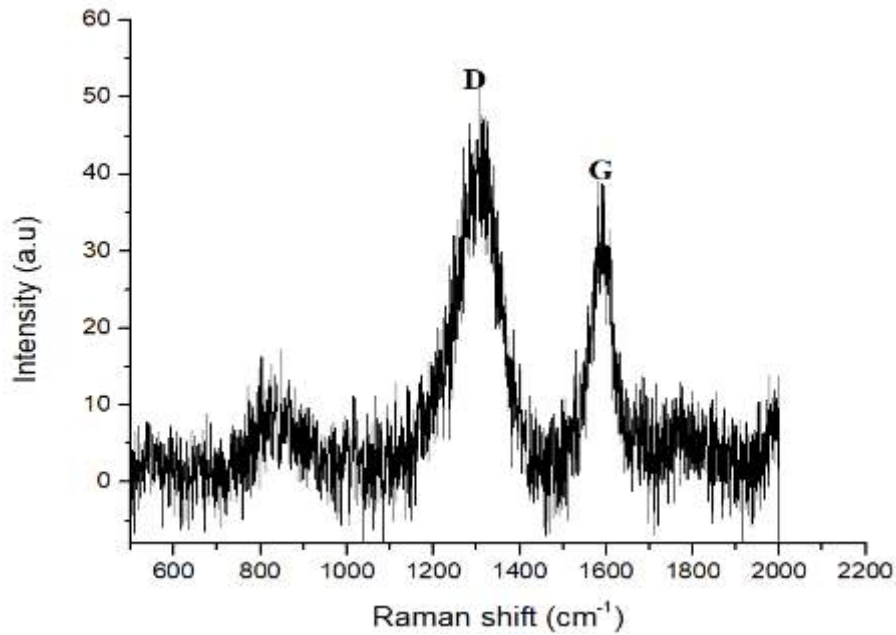
### 3.1.1 Đặc trưng tính chất của đệm carbon

Quan sát các kết quả chụp SEM của mẫu nguyên liệu đệm carbon (hình 3.1) cho thấy, đệm carbon có cấu trúc dạng sợi dài, mảnh, đan xen dày đặc vào nhau, có đường kính cỡ 10-20  $\mu\text{m}$ .



**Hình 3.1.** Ảnh SEM (a, b) của đệm carbon

Quan sát kết quả phổ Raman của nguyên liệu đệm carbon (Hình 3.2) thấy xuất hiện 2 dải D và dải G tương ứng tại các vị trí  $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$  và  $1568 \text{ cm}^{-1}$ , các dải này đặc trưng cho dạng liên kết  $\text{sp}^3$  và  $\text{sp}^2$  có trong vật liệu. Trong đó, dải D thể hiện cấu trúc khuyết tật trong khi dải G thể hiện thành phần có cấu trúc kiểu graphit [85]. Tỷ lệ  $I_D/I_G > 1$  đặc trưng cho cấu trúc không trật tự điển hình của vật liệu graphit.



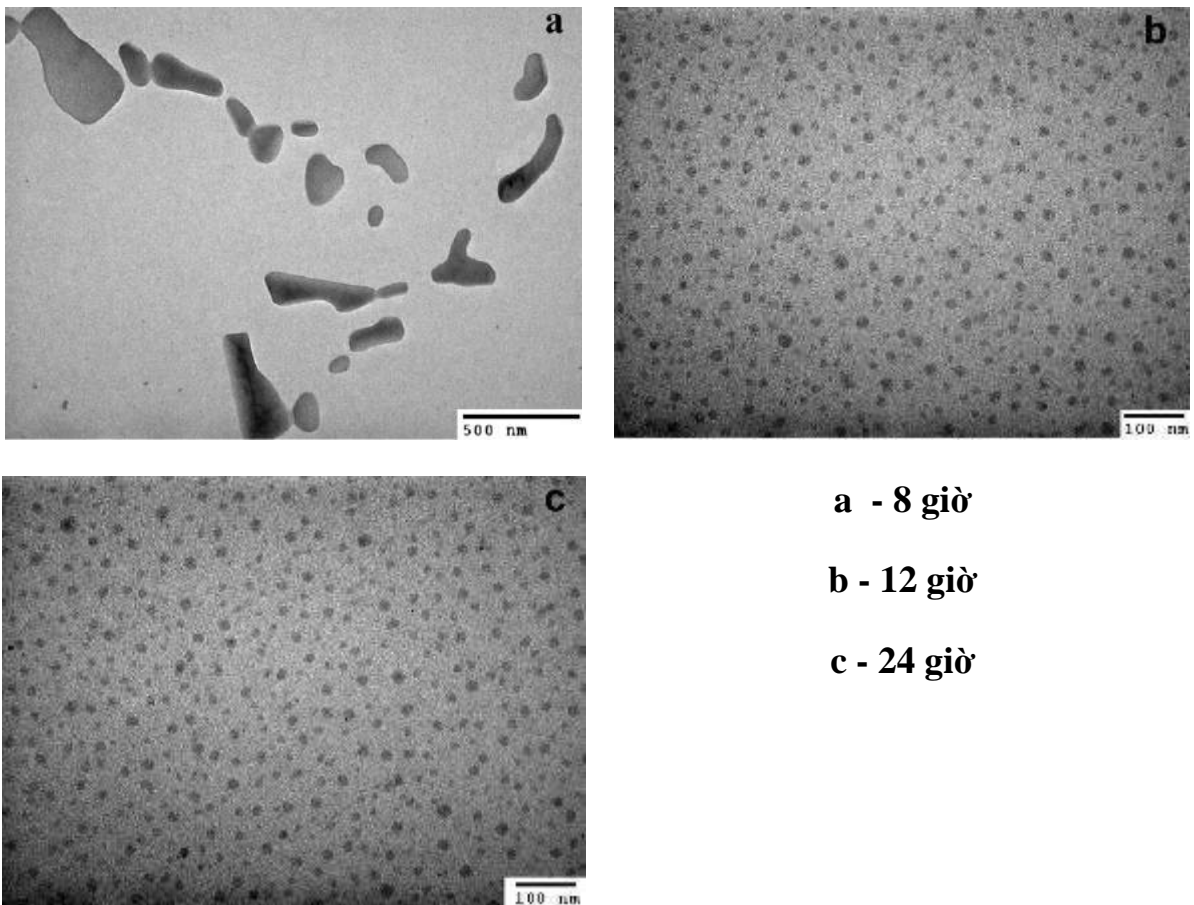
**Hình 3.2. Phổ Raman của đệm carbon**

### ***3.1.2 Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp GQDs***

#### ***3.1.2.1 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới quá trình tổng hợp GQDs***

Thực nghiệm tổng hợp vật liệu GQDs được khảo sát tại các thời gian phản ứng khác nhau, dao động trong khoảng từ 8, 12 đến 24 giờ trong điều kiện nhiệt độ phản ứng không đổi là 120°C.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hình thái cấu trúc của GQDs bằng phương pháp TEM (Hình 3.3) cho thấy, thời gian phản ứng 8 giờ (Hình 3.3a) không đủ để oxi hóa đệm carbon thành GQDs. Trong khi đó, với thời gian phản ứng 12 giờ (Hình 3.3b) và 24 giờ (Hình 3.3c) đều tạo thành các hạt tinh thể GQDs với kích thước hạt tập trung trong khoảng 7-15 nm. Như vậy, trong khoảng khảo sát, 12 giờ là thời gian đủ để quá trình oxi hóa cắt mạch nguyên liệu đệm carbon diễn ra triệt để. Tăng thời gian phản ứng lên 24 giờ (Hình 3.3c), quá trình oxi hóa cắt mạch đệm carbon gần như không tăng thêm.



**a - 8 giờ**

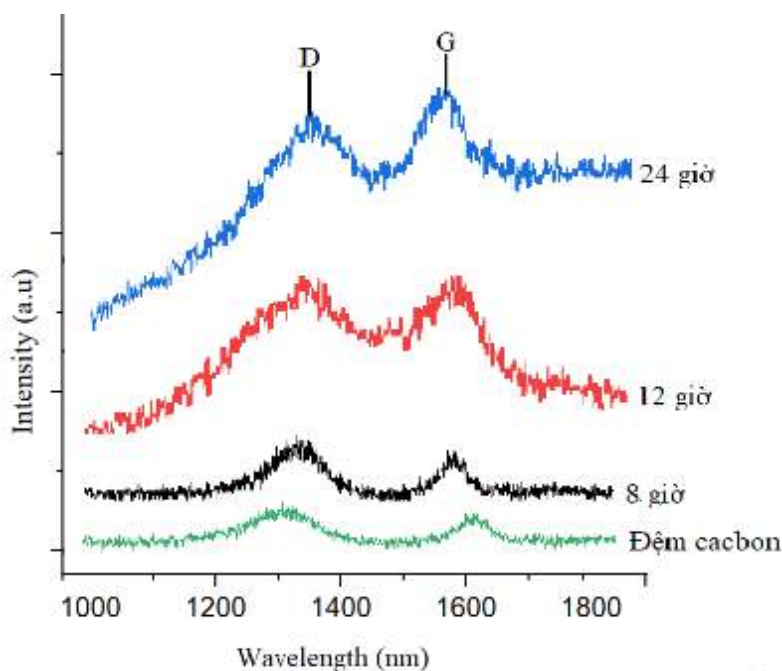
**b - 12 giờ**

**c - 24 giờ**

**Hình 3.3. Ảnh TEM của GQDs thu được tại các thời gian phản ứng**

Hình 3.4 trình bày kết quả Raman của các mẫu vật liệu tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau. Có thể thấy, trên phổ Raman của tất cả các mẫu sản phẩm và nguyên liệu đệm carbon đều xuất hiện dải đặc trưng là D và G. Trong đó, dải G ở khoảng vùng  $1600\text{ cm}^{-1}$  và dải D ở khoảng  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh G tương ứng với dao động của những phonon ở tâm vùng Brillouin (đối xứng  $E_{2g}$ ) của graphit, thể hiện dao động của những nguyên tử carbon liên kết  $sp^2$  (liên kết giữa những nguyên tử carbon trong mạng graphen hoặc graphit) [124]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của dải D tương ứng với dao động của nhiều phonon điểm K của đối xứng  $A_{1g}$  hay còn gọi là dao động “thở” của lớp graphit, thể hiện dao động của các nguyên tử carbon lai hóa  $sp^3$ , phản ánh sự mất trật tự và khuyết tật trong cấu trúc dạng mạng graphen [124, 125]. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh này đối với mẫu tổng hợp tại thời gian phản ứng 8 giờ khá thấp, trong khi cường độ

các pic này đối với các mẫu còn lại cao hơn nhiều. Đồng thời, với các mẫu GQDs tổng hợp ở thời gian phản ứng 12 giờ và 24 giờ, có sự dịch chuyển pic G từ vị trí  $1568\text{ cm}^{-1}$  đến  $1600\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với sự chuyển cấu trúc từ graphit (đệm carbon) thành graphene (GQDs), với các khuyết tật kèm theo [124, 126].

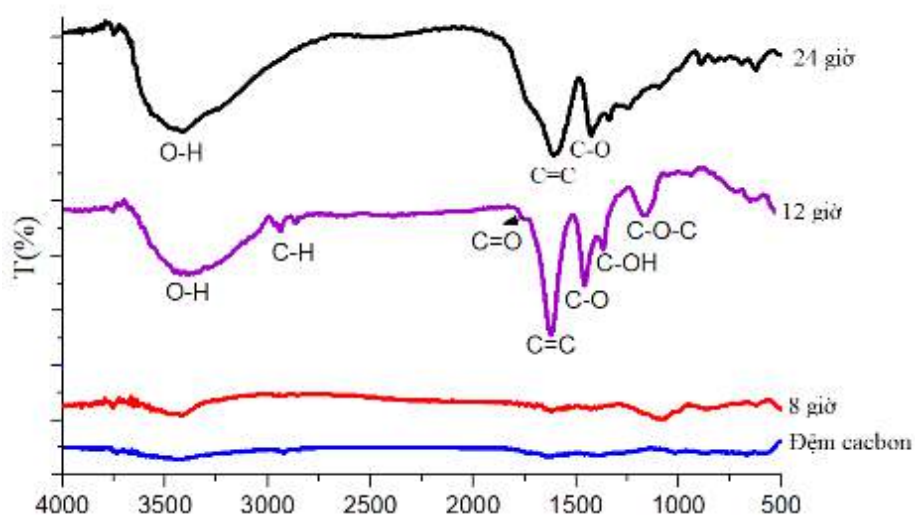


**Hình 3.4. Phổ Raman của GQDs tổng hợp tại các thời gian phản ứng khác nhau (nhiệt độ phản ứng  $120^{\circ}\text{C}$ ).**

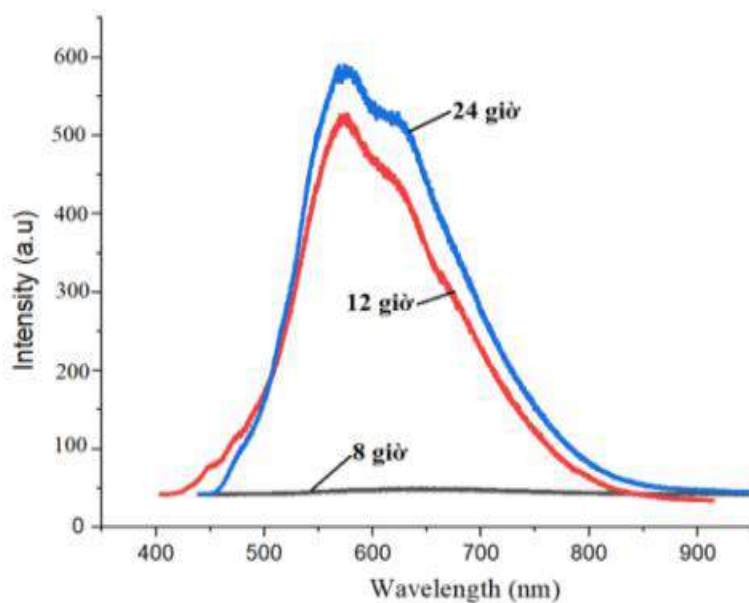
Trên phổ IR của các mẫu tổng hợp ở thời gian phản ứng 12 giờ và 24 giờ, xuất hiện của các nhóm chức C-O-C (tại  $1089\text{ cm}^{-1}$ ), C=O (nhóm cacboxyl hoặc cacboxyl kéo dài, tại  $1690\text{ cm}^{-1}$ ), C-O (tại  $1350\text{ cm}^{-1}$ ), đặc trưng cho các nhóm chức trên bề mặt GQDs, như đã được công bố [127, 128]. Với mẫu tổng hợp ở thời gian phản ứng 8 giờ, phổ IR của mẫu này với phổ IR của mẫu nguyên liệu, không quan sát thấy các dao động đặc trưng cho các nhóm chức ở trên. Điều này được lý giải là do thời gian phản ứng chưa đủ để quá trình chuyển hóa nguyên liệu đạt tới sản phẩm cuối cùng là vật liệu mang các nhóm chức đặc trưng của vật liệu GQDs. Quan sát thấy, kết quả IR của mẫu 12 giờ và mẫu 24 giờ không có quá nhiều khác biệt, do đó, chế độ phản ứng tại 12 giờ, không chỉ đủ thời gian



tổng hợp được vật liệu GQDs, mà còn tiết kiệm được năng lượng, chi phí trong quá trình tổng hợp vật liệu.



**Hình 3.5. Phổ IR của GQDs tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau (nhiệt độ phản ứng 120°C)**



**Hình 3.6. Phổ huỳnh quang PL của GQDs tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau (nhiệt độ phản ứng 120°C)**

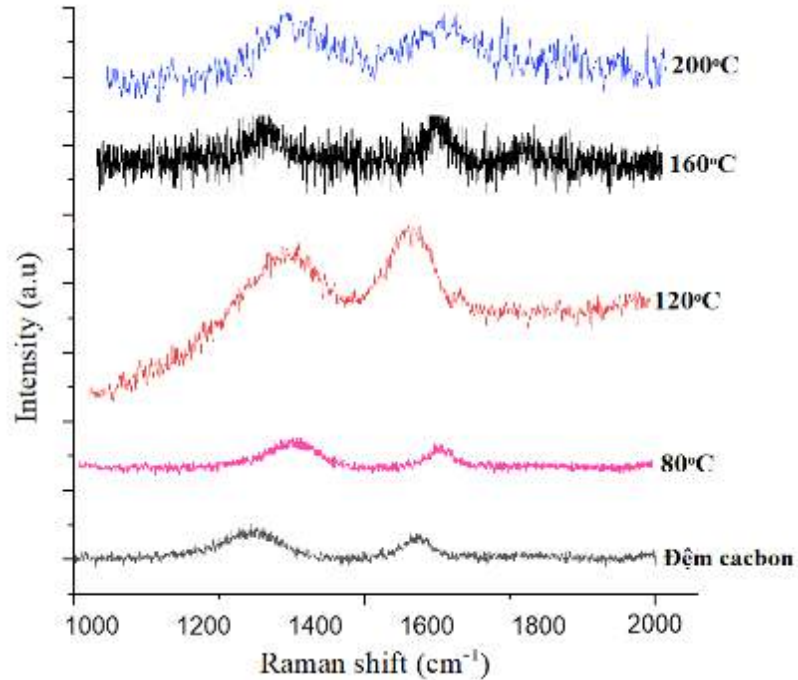
Thời gian phản ứng có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất huỳnh quang của GQDs (Hình 3.6). Cụ thể, với thời gian phản ứng 8 giờ, sản phẩm tạo thành gần

như không có hoạt tính huỳnh quang - là đặc tính đặc trưng cho tính chất lượng tử của vật liệu thu được. Khi tăng thời gian phản ứng lên 12 giờ, cường độ huỳnh quang của sản phẩm thu được tăng rất mạnh. Sản phẩm sau 12 giờ phản ứng xuất hiện các đỉnh cực đại tương ứng tại các khoảng bước sóng 580 nm và 650 nm. Như vậy, với thời gian 12 giờ đủ quá trình oxi hóa cắt mạch đệm carbon tạo thành GQDs diễn ra với cường độ lớn hơn và nhiều hơn, cải thiện tính chất quang của sản phẩm tạo thành. Tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên 24 giờ, cường độ huỳnh quang của mẫu có tăng nhưng không chênh lệch nhiều so với mẫu 12 giờ thu được trước đó.

Từ các kết quả đặc trưng hóa lý đã trình bày ở trên, có thể thấy thời gian phản ứng 12 giờ là phù hợp để quá trình oxi hóa cắt mạch nguyên liệu đệm carbon hình thành GQDs như mong muốn và tiết kiệm được chi phí tổng hợp vật liệu.

### ***3.1.2.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới quá trình tổng hợp GQDs***

Kết quả đặc trưng tính chất của các mẫu GQDs tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau được trình bày trong Hình 3.7. Trong số các phổ Raman của các mẫu vật liệu thu được, chỉ có phổ của mẫu được điều chế ở nhiệt độ phản ứng 120°C cho thấy sự xuất hiện của các dải D và G có cường độ khá cao, đặc trưng cho vật liệu cấu trúc dạng graphit. Phổ Raman của mẫu điều chế ở nhiệt độ phản ứng 80°C có hình dáng tương đồng với mẫu nguyên liệu đệm carbon (với hai dải D và G có cường độ thấp, tương ứng ở khoảng 1300 cm<sup>-1</sup> và 1568 cm<sup>-1</sup>). Điều này cho thấy nhiệt độ 80°C chưa đủ cao để oxi hóa đệm carbon tạo ra GQDs.

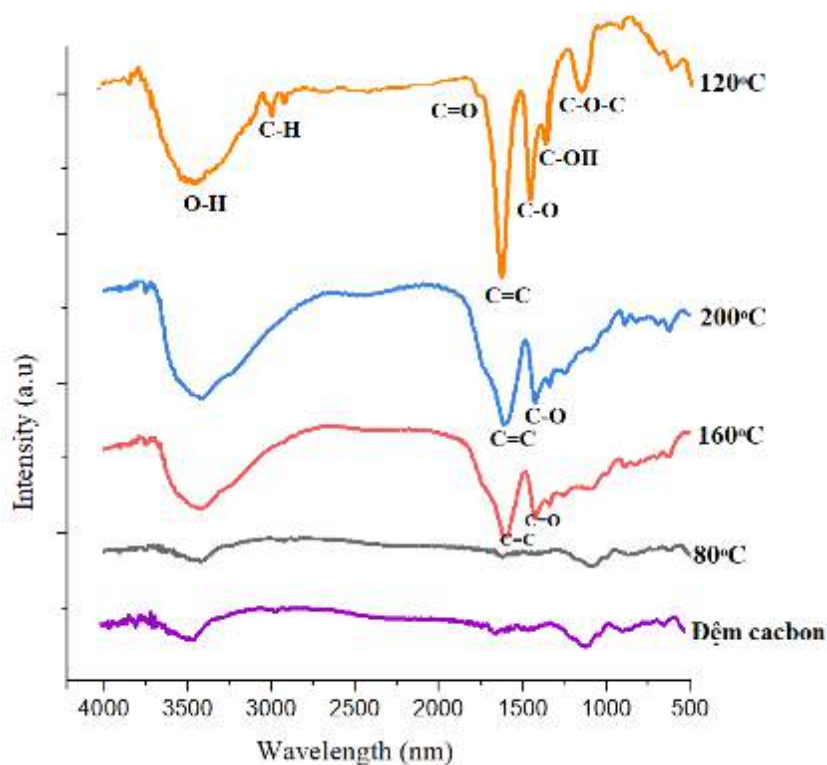


**Hình 3.7. Phổ Raman của GQDs tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau (thời gian phản ứng 12 giờ)**

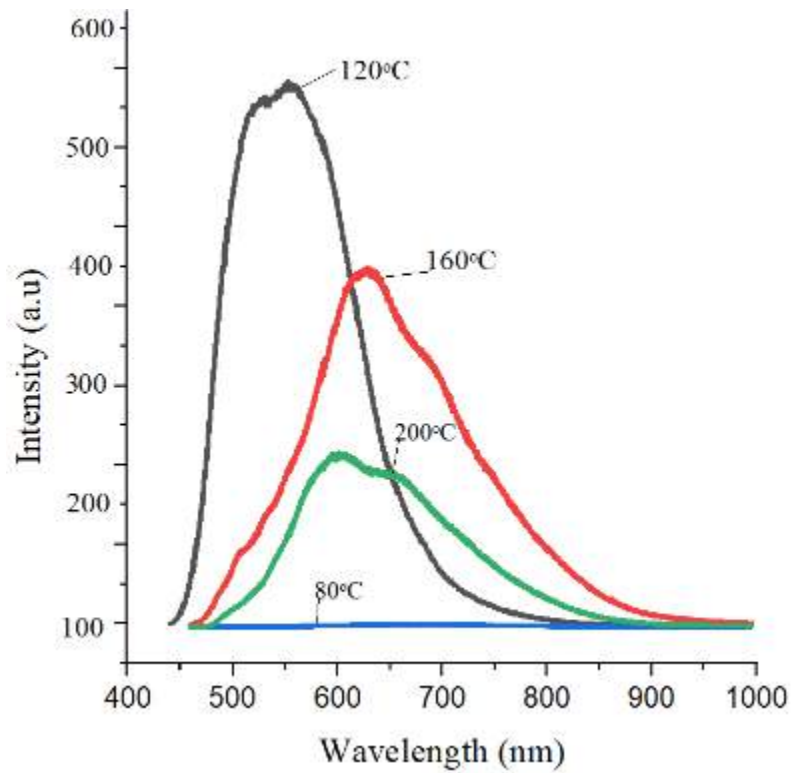
Trên phổ Raman của các mẫu tổng hợp ở 160°C và 200°C, có sự xuất hiện của hai dải này với cường độ thấp hơn và đường nền chân pic nhiều hơn so với mẫu tổng hợp tại 120°C. Điều này có thể được hiểu, khi phản ứng diễn ra ở nhiệt độ cao (từ 160°C trở lên) quá trình oxi hóa diễn ra mãnh liệt và khó kiểm soát, hình thành nhiều hơn các phản ứng oxi hóa cắt mạch và các dạng sản phẩm khác nhau. Lúc này, vật liệu dạng graphit hoặc graphen bị cắt mạch và chia nhỏ khó kiểm soát hơn, hình thành nên hỗn hợp gồm rất nhiều sản phẩm khác nhau như graphen, graphen oxit, ...[59, 129], sự xuất hiện của nhiều dạng sản phẩm gây suy giảm cường độ cũng như dịch chuyển của các dải D, G và đường nền chân pic nhiều hơn [130].

Như vậy, tiến hành phản ứng oxi hóa đệm carbon ở nhiệt độ 120°C phù hợp để hình thành nên lượng lớn các sản phẩm dạng graphen trong đó chứa cả GQDs.

Từ kết quả IR của các mẫu sản phẩm tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau trên Hình 3.8, quan sát thấy nhiệt độ phản ứng thích hợp cho quá trình tổng hợp GQDs là 120°C. Ở nhiệt độ này, mẫu thu được có chứa các dao động đặc trưng, với cường độ cao, rõ nét của các nhóm chức đặc trưng có trong cấu trúc GQDs được tổng hợp từ quá trình oxi hóa đậm carbon. Ở các nhiệt độ phản ứng cao hơn (160°C và 200°C) các dao động đặc trưng này có xu hướng giảm cường độ hoặc không còn xuất hiện (như dao động kéo dài của C-O-C tại bước sóng 1089  $\text{cm}^{-1}$  và C-H tại bước 2900  $\text{cm}^{-1}$ ). Ở nhiệt độ thấp hơn, 80°C, chưa đủ để quá trình oxi hóa cắt mạch đậm carbon xảy ra chưa đủ mạnh để hình thành các nhóm chức với dao động đặc trưng như trên



**Hình 3.8. Phổ IR của GQDs tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau (thời gian phản ứng 12 giờ)**



**Hình 3.9. Phổ huỳnh quang PL của GQDs tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau (thời gian phản ứng 12 giờ)**

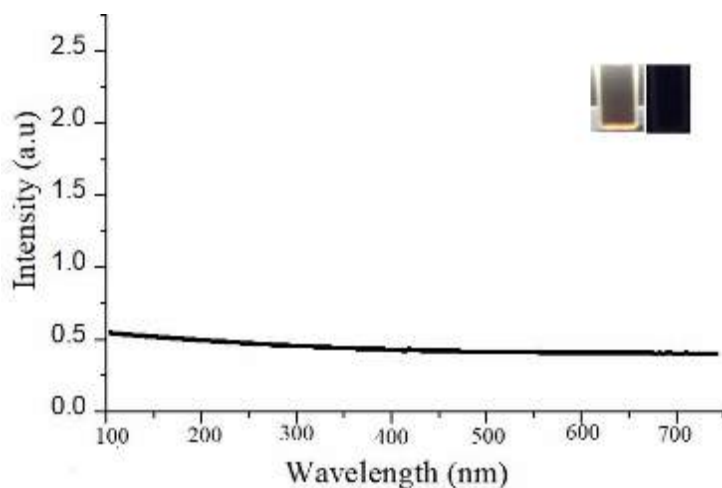
Khi so sánh kết quả huỳnh quang PL của các mẫu sản phẩm GQDs thu được (Hình 3.9), nhận thấy, mật độ huỳnh quang của mẫu tổng hợp ở 120°C đạt giá trị cao nhất, trong khi mẫu tổng hợp ở 80°C không có đặc tính quang. Với các mẫu GQDs tổng hợp ở nhiệt độ phản ứng cao hơn (160°C và 200°C) mật độ huỳnh quang có xu hướng giảm đi so với kết quả mẫu tổng hợp tại 120°C. Điều này được giải thích là do nhiệt độ phản ứng cao có thể làm oxi hóa một phần nguyên liệu [124] dẫn tới hiệu suất sản phẩm GQDs thấp, kích thước GQDs tạo thành khó kiểm soát và độ đồng đều kém hơn, làm ảnh hưởng tới giá trị mật độ huỳnh quang PL. Ngoài ra, quá trình cốc hóa còn có thể xuất hiện khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao, làm tăng kích thước sản phẩm tạo thành. Giả thiết phù hợp với kết quả huỳnh quang PL thu được và các công bố trên thế giới [28, 131] khi cho rằng, các hạt GQDs có kích thước càng nhỏ thì phổ PL càng có xu

hướng chuyển dịch về phía bước sóng ngắn hơn. Do đó, nhóm đề tài lựa chọn nhiệt độ phản ứng thích hợp cho quá trình tổng hợp GQDs là tại 120°C.

Như vậy, điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp GQDs từ đẽm carbon là thời gian phản ứng 12 giờ và nhiệt độ 120°C. Kết quả này sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.1.3 Nghiên cứu quá trình tinh chế để thu được sản phẩm GQDs

Kết quả UV-Vis của mẫu sản phẩm SP1 (sản phẩm giai đoạn 1 của phương pháp tổng hợp GQDs, trước giai đoạn tinh chế) được trình bày trong Hình 3.10 dưới đây.

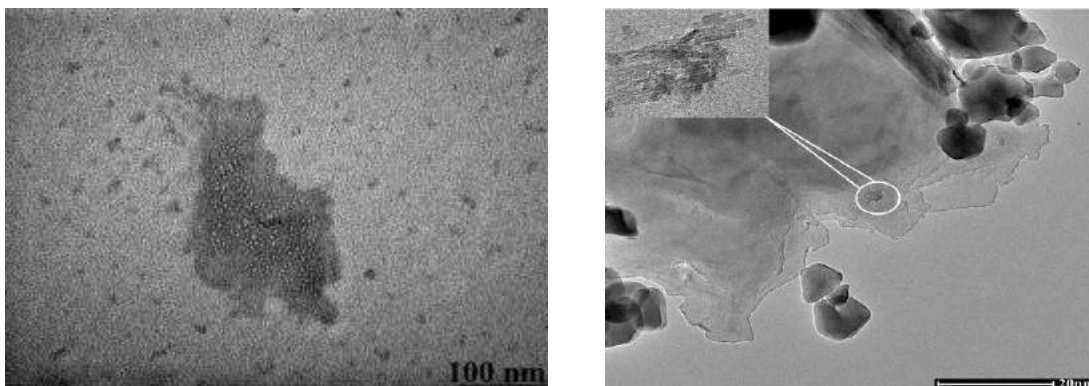


**Hình 3.10. Phổ UV-Vis của sản phẩm SP1**

SP1 không thể hiện được tính chất quang đặc trưng của vật liệu GQDs khi không quan sát được các dải hấp thụ trên giản đồ UV-Vis sau khi chiếu xạ UV tại bước sóng 365 nm. Sản phẩm này có màu nâu đậm khi quan sát dưới ánh sáng mặt trời.

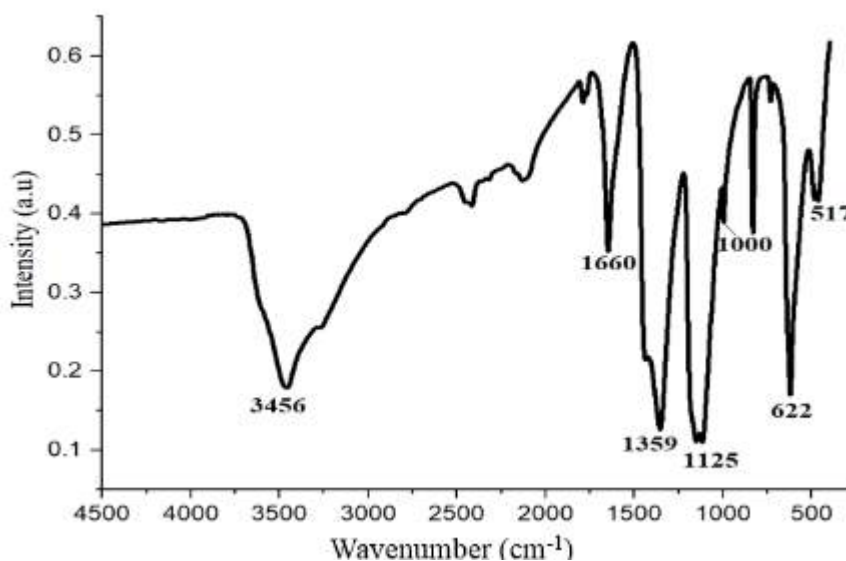
Hình 3.11 trình bày kết quả TEM của sản phẩm SP1. Quan sát các ảnh TEM của SP1 thấy xuất hiện các tinh thể hình cầu có kích thước khá nhỏ, dưới 20 nm, được cho là các hạt GQDs hình thành sau quá trình oxi hóa đẽm carbon. Ngoài ra, có thể quan sát được các vật liệu dạng tấm mỏng, ít lớp nằm chồng

chập lên nhau khá tương tự dạng tấm của vật liệu graphene có kích thước khoảng vài chục đến hàng trăm  $\mu\text{m}$ .



**Hình 3.11. Ảnh TEM của sản phẩm SP1**

Hơn nữa, còn quan sát được các vật liệu dạng kim với kích thước khá nhỏ, cỡ vài nm, đây có thể là tinh thể muối của Na hình thành từ quá trình trung hòa axit dư sau phản ứng oxi hóa đậm carbon bằng dung dịch NaOH 5 M.



**Hình 3.12. Phổ IR của sản phẩm SP1**

Phổ IR của sản phẩm SP1 (Hình 3.12) trước khi tinh chế xuất hiện khá nhiều pic dao động đặc trưng của vật liệu graphene thu được từ phản ứng oxi hóa [9]. Về mặt lý thuyết, thành phần chính của vật liệu graphene nói chung và vật liệu GQDs nói riêng chỉ chứa C và H, tuy nhiên do sự tương tác giữa các mặt

phẳng carbon với nhau và quá trình oxi hóa tách lớp đệm carbon đã hình thành nên các nhóm chức gắn lên bề mặt vật liệu như hydroxyl (-OH), epoxy (-O-) carbonyl (-C=O) và cacboxyl axit (-COOH), điều này hoàn toàn phù hợp các kết quả đã công bố [9, 32, 132]. Cụ thể, tại số sóng 3456  $\text{cm}^{-1}$  xuất hiện một pic dao động của nhóm O-H. Tương tự, tại các số sóng trong khoảng từ 500 đến 1750  $\text{cm}^{-1}$ , xuất hiện nhiều pic dao động tại 622  $\text{cm}^{-1}$  (C-H benzen), 1125  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C), 1359  $\text{cm}^{-1}$  (C-O alkoxy), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) phản ánh các pic dao động thường được quan sát thấy trong cấu trúc graphen oxit và GQDs [28, 128, 133].

Các kết quả đặc trưng sản phẩm SP1 sau phản ứng oxi hóa đệm carbon cho thấy, đây là hỗn hợp của nhiều dạng sản phẩm graphen khác nhau, có thể gồm: graphen oxit, GQDs, đệm carbon chưa phản ứng hết, muối tạo ra từ phản ứng trung hòa  $\text{HNO}_3$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dư.... Hỗn hợp này cần tiến hành tinh chế để thu hồi sản phẩm GQDs chất lượng cao phục vụ cho các nội dung nghiên cứu tiếp theo.

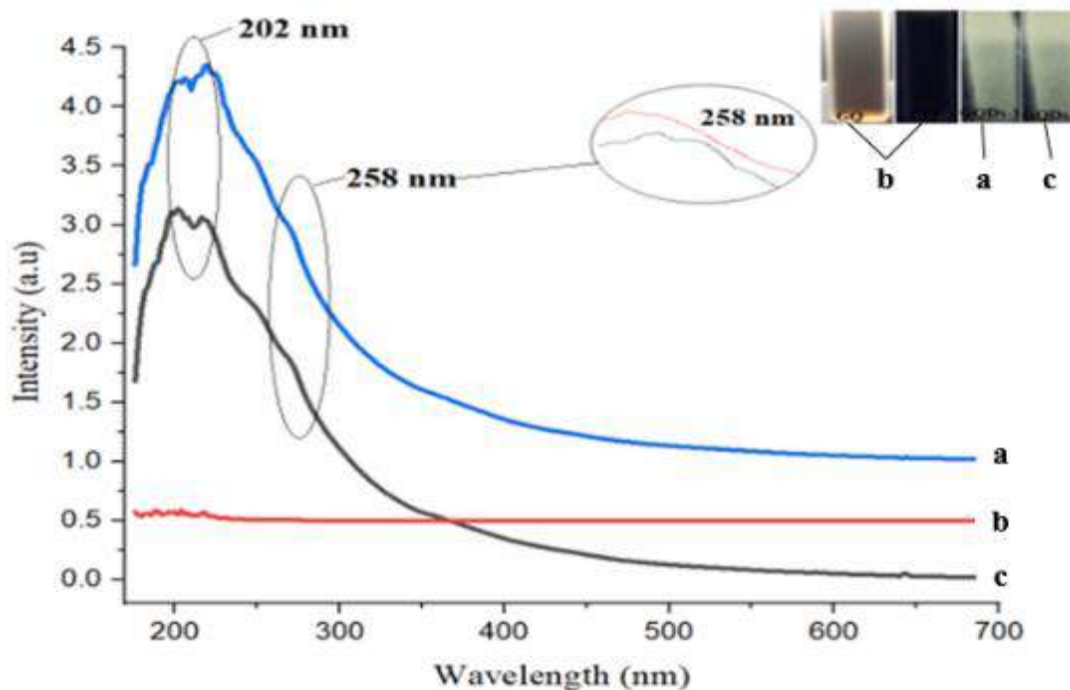
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp tinh chế tĩnh và động đến khả năng phát quang của GQDs được trình bày chi tiết trong Bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Ảnh hưởng của điều kiện tinh chế tới khả năng phát quang GQDs**

Thời gian (h)	Khả năng phát quang khi dùng tinh chế tĩnh	Khả năng phát quang khi dùng tinh chế động
12	Không	Không
<b>24</b>	<b>Không</b>	<b>Phát quang (GQDs-1)</b>
48	Không	Phát quang
72	Không	Phát quang
96	Phát quang	Phát quang
120	Phát quang (GQDs-5)	Phát quang



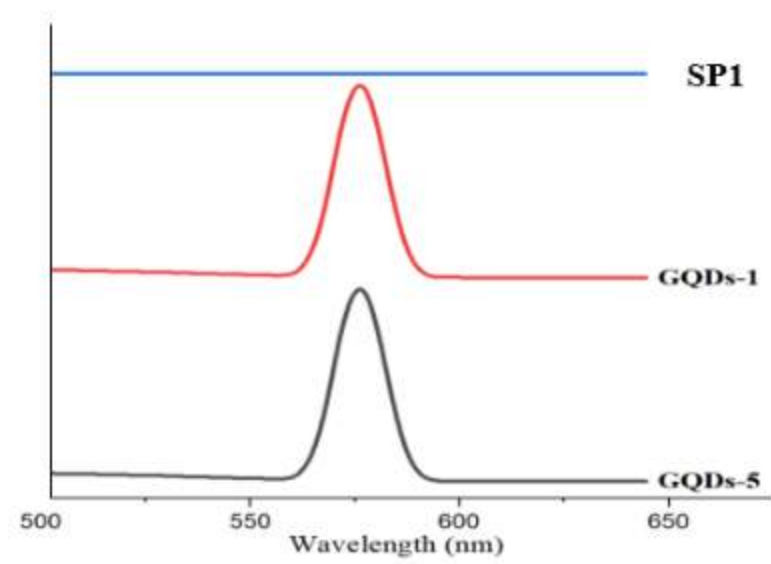
Các kết quả thu được cho thấy, phương pháp tinh chế động có tác động tích cực tới hiệu quả của phương pháp tổng hợp GQDs. Với thời gian tinh chế động diễn ra trong 24 giờ, cho phép thu được mẫu GQDs (GQDs-1) có khả năng phát quang tương đương mẫu GQDs-5 tinh chế bằng phương pháp tĩnh trong 120 giờ (GQDs-5). Rõ ràng, điều kiện động đã góp phần làm tăng tốc độ của quá trình thâm tách, dẫn tới làm giảm đáng kể thời gian thâm tách thu GQDs tinh khiết, so với phương pháp tĩnh.



**Hình 3.13. Phổ UV-Vis của mẫu SP1 (b), GQDs-1 (a) và GQDs-5 (c)**

Kết quả đo UV-Vis của một số mẫu sản phẩm GQDs (Hình 3.13), cho thấy mẫu SP1 (trước tinh chế) hấp thụ hoàn toàn bức xạ UV tại bước sóng kích thích 365 nm, không quan sát thấy các đỉnh hấp thụ cực đại trong khoảng bước sóng từ 100-700 nm. Trong khi đó, đối với mẫu GQDs-1 và GQDs-5 đều quan sát thấy sự xuất hiện của hai dải hấp thụ cực đại tại bước sóng 202 nm và 258 nm sau sau khi được kích thích bởi tia UV-365 nm, thể hiện hai quá trình chuyển tiếp điện tử đã xảy ra dưới ánh sáng UV. Trong đó, sự hấp thụ mạnh xảy ra tại 202 nm tương ứng với sự chuyển dịch  $n-\pi^*$ , hấp thụ yếu tại bước sóng khoảng

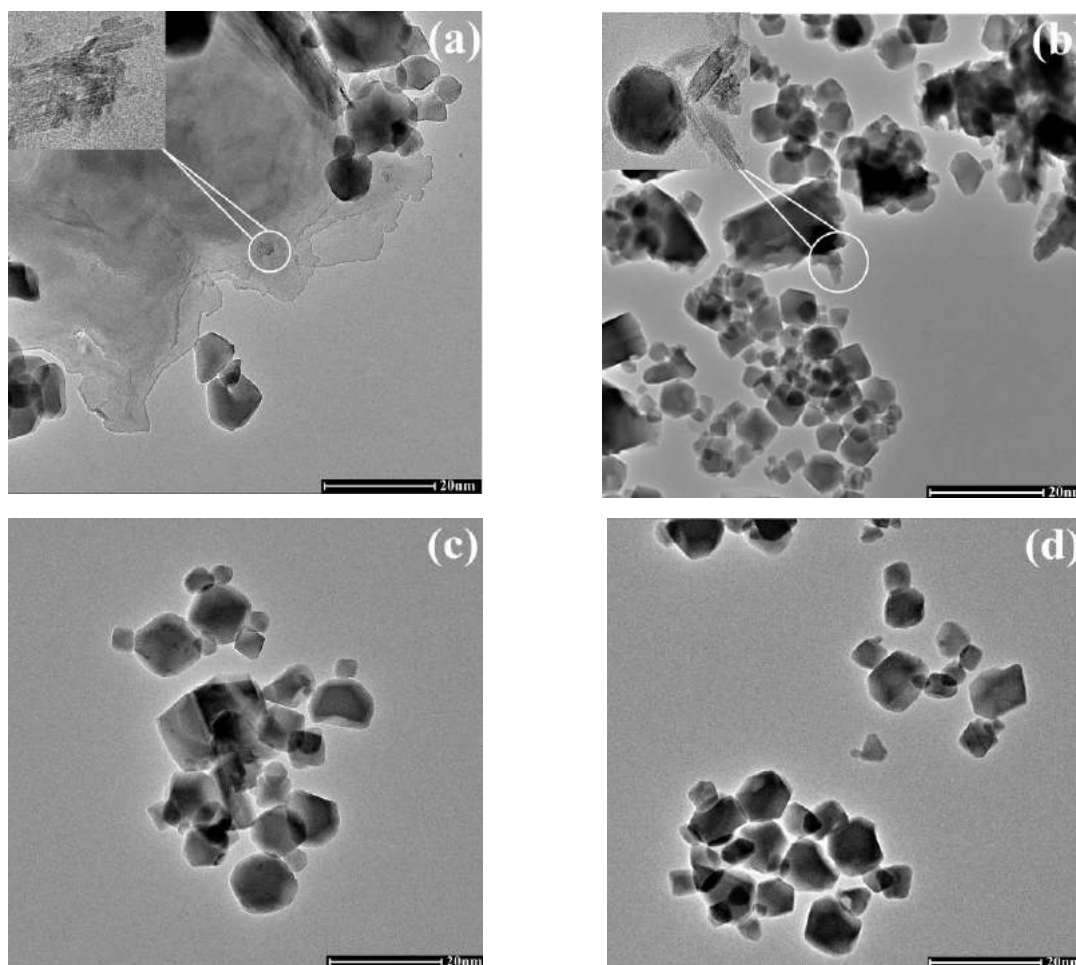
258 nm tương ứng với chuyển dịch  $\pi-\pi^*$ [28]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu về khả năng phát quang của vật liệu GQDs đã công bố trước đó trên thế giới [28].



**Hình 3.14. Phổ quang phát quang PL của SP1, GQDs-1 và GQDs-5**

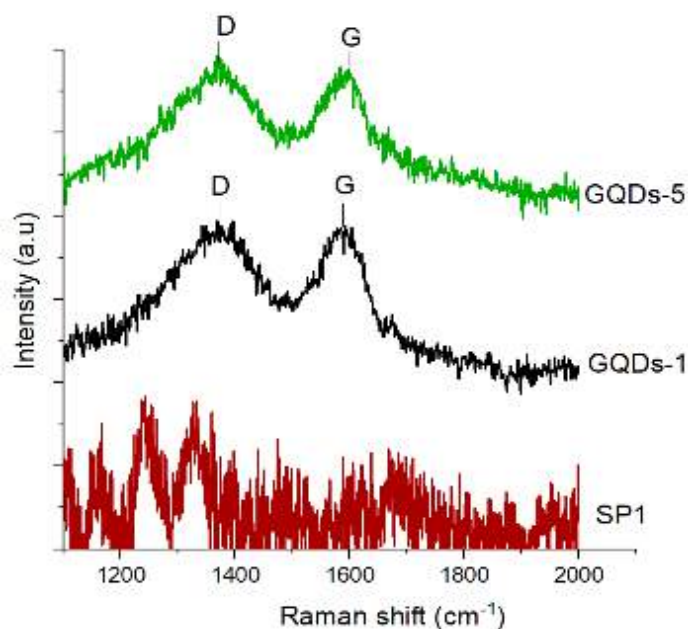
Kết quả huỳnh quang thu được trên Hình 3.14 cho thấy, SP1 không có khả năng phát quang khi bị kích thích quang học. Trong khi đó, các mẫu GQDs-1 và GQDs-5 đều có khả năng phát quang ánh với bước sóng khoảng 570 nm khi chịu kích thích quang học. Tuy trong thành phần SP1 có các tinh thể GQDs, song các tinh thể này có thể bị che phủ bởi các sản phẩm khác có kích thước lớn hơn hoặc các phân tử muối tạo ra từ phản ứng trung hòa trong quá trình kích thích quang, hoặc bị các sản phẩm này hấp thụ ánh sáng phát quang của GQDs trước khi đến được detector của thiết bị đo.

Hình 3.15 trình bày kết quả chụp ảnh TEM mẫu trước khi thẩm tách và các mẫu thẩm tách trong các điều kiện thẩm tách khác nhau (b,c,d). Quan sát kết quả trên Hình 3.15a cho thấy sự xuất hiện của hạt tinh thể GQDs, các tấm màng graphen được cho là của vật liệu graphen oxit và một số tinh thể muối trong hỗn dịch SP1 trước tinh chế.



**Hình 3.15. Ảnh HRTEM của SP1 (a), GQDs sau thời gian tĩnh chế 24 giờ trong điều kiện tĩnh (b), GQDs-1 (c), và GQDs-5 (d).**

Hình 3.15 cho thấy quá trình thẩm tách tĩnh trong thời gian 1 ngày chưa có khả năng phân tách triệt để GQDs khỏi các sản phẩm khác; vẫn quan sát thấy sự tồn tại của các tinh thể muối hình kim và một vài tấm graphen nhỏ trong ảnh TEM của sản phẩm này. Trong khi đó, quan sát ảnh TEM của các mẫu thẩm tách bằng phương pháp tĩnh chế động trong 24 giờ (GQDs-1, Hình 3.15c) và tĩnh chế tĩnh sau 120 giờ (GQDs-5, Hình 3.15d), dễ dàng nhận thấy, không còn xuất hiện các tinh thể muối hình kim và các tấm graphen oxit tồn tại. Không có sự khác nhau đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi của hai mẫu GQDs thu được sau quá trình tĩnh chế động trong 24 giờ và tĩnh chế tĩnh 120 giờ. Kích thước của các hạt GQDs này đều nằm trong khoảng 7-15 nm.



**Hình 3.16. Phổ Raman của SP1, GQDs-1 và GQDs-5**

Phổ Raman của các mẫu sản phẩm trước và sau tinh chế được trình bày trên Hình 3.16 cho thấy, hầu như không có sự khác nhau giữa phổ Raman thu được của mẫu GQDs-1 và GQDs-5. Phổ Raman của cả hai mẫu đều xuất hiện các dải D và G đặc trưng cho dạng vật liệu cấu trúc graphite, có cường độ và hình dáng tương đương nhau tương đương. Không quan sát thấy các đỉnh này trên phổ Raman của mẫu SP1. Điều này được lý giải là do SP1 chứa nhiều tạp chất như  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,... Theo TLTK [134, 135], phổ Raman của  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  xuất hiện nhiều dao động khác nhau trong khoảng  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . Chính sự che phủ của các dao động này khiến trên phổ Raman không quan sát thấy các đỉnh D và G gây nhiễu, SP1 chứa GQDs nhưng không được thể hiện trên giản đồ Raman. Các kết quả thu được cho thấy, quá trình tinh chế là cần thiết đối với việc nâng cao chất lượng sản phẩm GQDs thu được từ phản ứng oxi hóa nguyên liệu đẽm carbon.

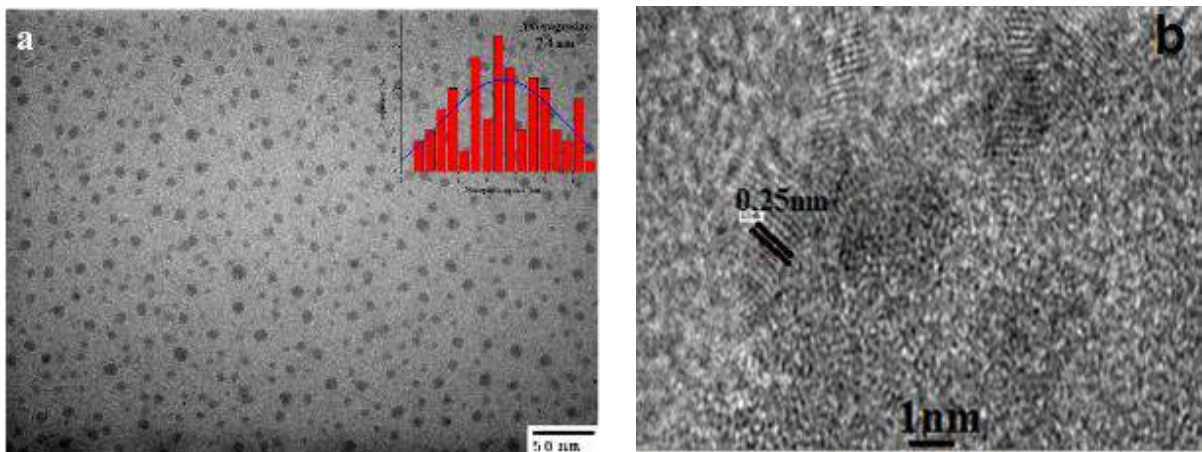
Như vậy, điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu GQDs bao gồm:

- Nguyên liệu sử dụng: đẽm carbon

- Nhiệt độ phản ứng oxi hóa: 120°C
- Thời gian phản ứng oxi hóa: 12 giờ
- Điều kiện tinh chế động (bơm cấp nước deion 60 mL/phút): 24 giờ

Kết quả đặc trưng tính chất của sản phẩm GQDs ở điều kiện tổng hợp đã lựa chọn.

Như vậy, vật liệu GQDs được tổng hợp trên cơ sở các thông số kỹ thuật đã lựa chọn, sản phẩm được đặc trưng các tính chất hóa lý bằng phương pháp TEM, HRTEM, IR, Raman,... Các kết quả này được trình bày chi tiết sau đây.

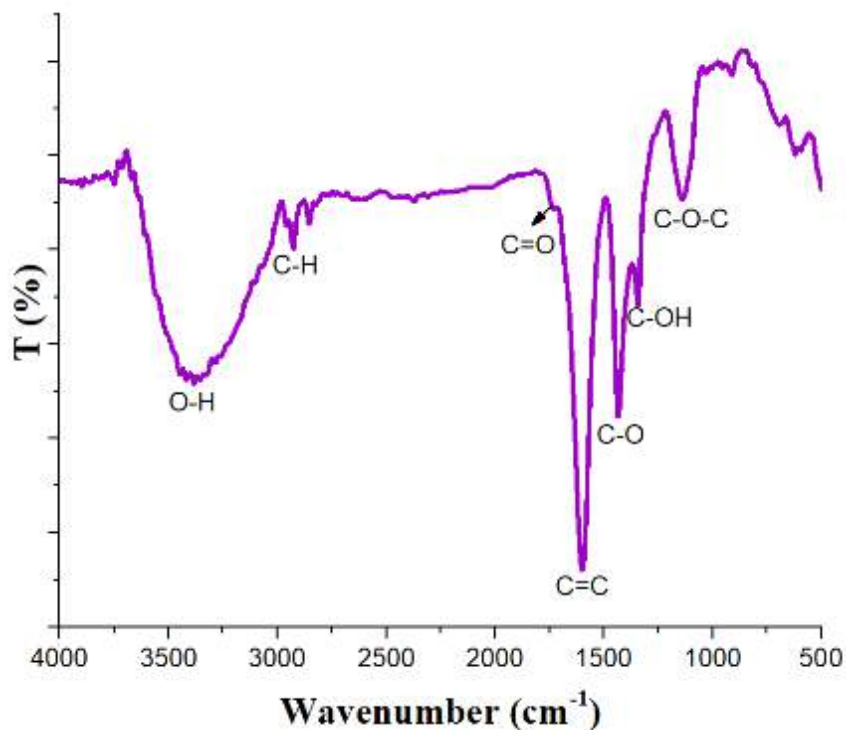


**Hình 3.17. Ảnh TEM và HRTEM của GQDs**

Từ kết quả TEM Hình 3.17 có thể quan sát thấy các hạt được cho là GQDs mong muốn tổng hợp được, có dạng hình tròn, với kích thước hạt chủ yếu tập trung trong khoảng 7-15 nm và kích thước trung bình đạt 7,4 nm, được phân bố khá đồng đều trong dung môi nước. Một điều lý thú là, các phần tử được cho là GQDs này ít bị co cụm hay tụ lại thành các chùm hạt lớn, mà chủ yếu tồn tại ở các dạng hạt đơn lẻ phân bố đồng đều trên ảnh TEM chụp được. Hình ảnh phóng đại cao hơn về cấu trúc tế vi của tinh thể này (Hình 3.17b) cho thấy sự xuất hiện của các lớp vật liệu với khoảng cách giữa 2 lớp  $d = 0,25$  nm. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu về khoảng cách giữa các lớp của GQDs đã được công bố

[22, 126]. Đây là một trong những cơ sở để nhận định việc đã tổng hợp được vật liệu GQDs như mong muốn.

Điều này càng được khẳng định hơn trong kết quả phổ hồng ngoại IR (Hình 3.18) kết quả cho thấy sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng của vật liệu GQDs được thể hiện khá rõ nét trên giản đồ.

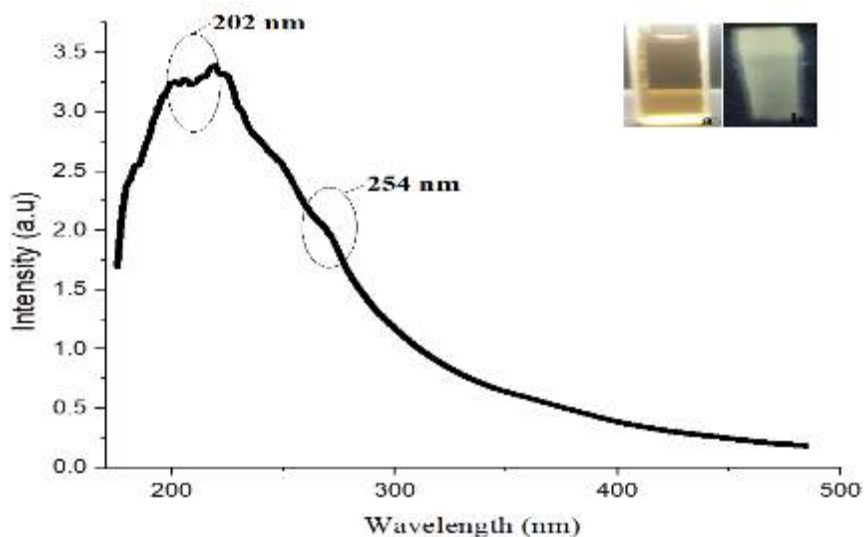


**Hình 3.18. Phổ hồng ngoại IR của sản phẩm GQDs**

Cụ thể, các dải hấp thụ cực đại ở 3300-3500 cm<sup>-1</sup> đại diện cho dao động kéo dài của O-H. Bên cạnh đó còn xuất hiện dao động ở 1590 cm<sup>-1</sup> đại diện cho liên kết C=C, các dao động tại 1350 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-O trong liên kết C-OH và 1135 cm<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết không đối xứng C-O-C trong cấu trúc epoxit.

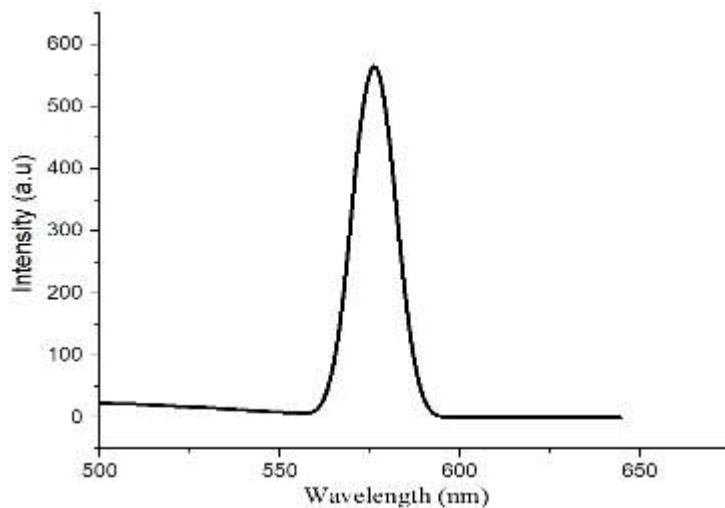
GQDs có tính hấp thụ quang học mạnh trong vùng UV, với phần đuôi kéo dài đến vùng ánh sáng nhìn thấy. Đối với phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm GQDs phân tán trong nước (Hình 3.19) cho thấy hai dải hấp thụ đặc trưng ở 202 và 254 nm thể hiện hai quá trình chuyển tiếp điện tử đã xảy ra dưới ánh sáng

UV. Trong đó, dải hấp thụ mạnh diễn ra tại bước sóng 202 nm và dải hấp thụ yếu tại bước sóng 254 nm. Ngoài ra, quan sát thực tế cho thấy, Hệ QDs phân tán trong nước ở dạng trong suốt và có màu vàng nâu; dưới sự chiếu xạ của đèn UV tại bước sóng kích thích 365 nm, Hệ QDs phân tán trong nước có màu vàng. Kết quả này cũng tương tự như kết quả của tác giả Varun A. đã công bố năm 2018 [28].



**Hình 3.19. Phổ UV-Vis của sản phẩm QDs**

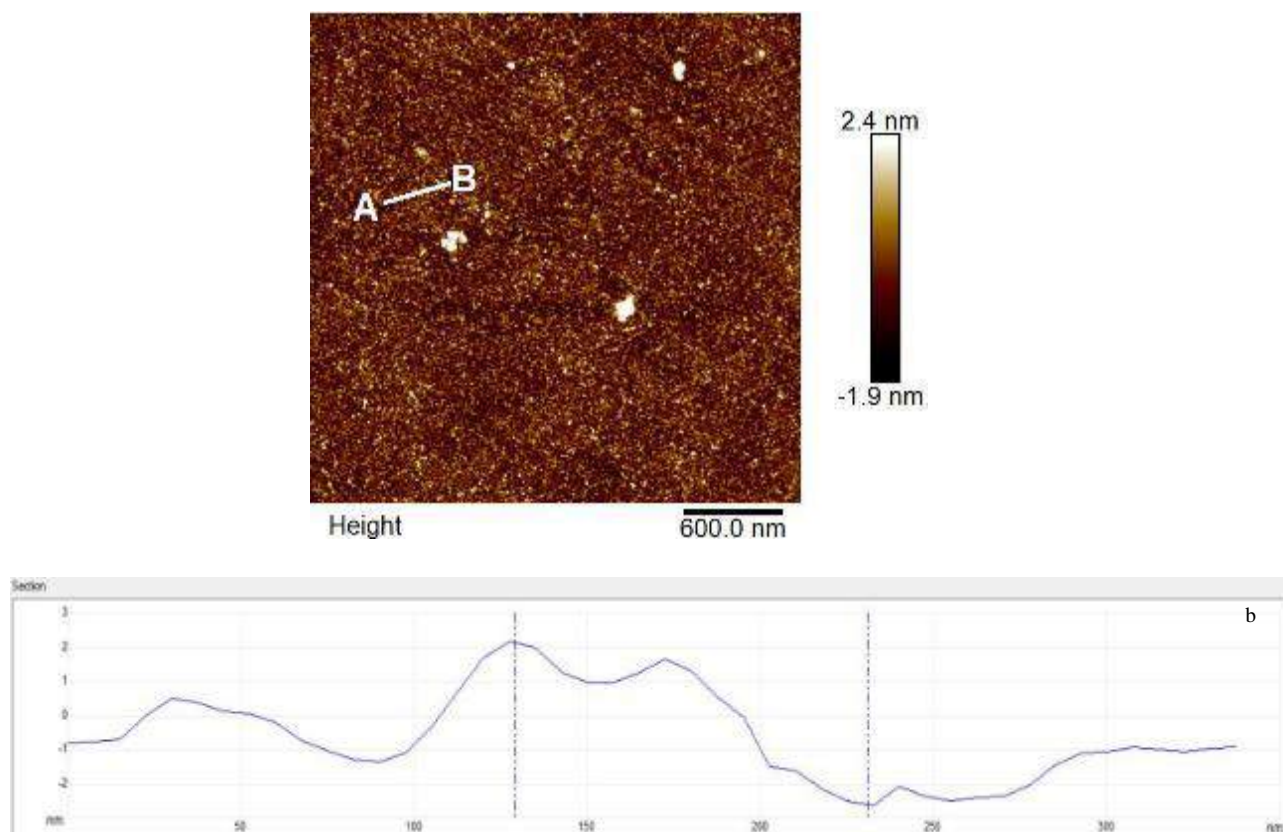
Ngoài phổ hấp thụ UV-Vis thì phổ huỳnh quang hay phổ phát quang PL cũng được đưa ra để đặc trưng cho tính chất quang của vật liệu QDs.



**Hình 3.20. Phổ huỳnh quang của sản phẩm QDs**

Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 300 đến 500 nm (Hình 3.20), mật độ huỳnh quang của GQDs cũng thay đổi theo. GQDs đạt đỉnh huỳnh quang cực đại tại bước sóng  $\approx 575$  nm. Việc chỉ xuất hiện một đỉnh cực đại rõ nét với cường độ cao cho thấy, vật liệu GQDs thu được có kích thước hạt khá đồng đều, ít có sự chênh lệch về kích thước hạt trong sản phẩm này. Điều này hoàn toàn tương đồng với kết quả phân bố kích thước hạt đã nêu ra trong Hình 3.17 trước đó khi mà kích thước hạt của GQDs tập trung chủ yếu trong khoảng 7-15 nm.

Kết quả xác định số lớp trung bình của GQDs bằng phương pháp AFM được trình bày trong Hình 3.21. Kết quả cho thấy, độ dày trung bình của GQDs là 0,5-0,75 nm. Như vậy, GQDs tổng hợp được có số lớp graphen dao động từ 2-3 lớp (với khoảng cách giữa hai lớp là 0,25 nm thu được từ hình 3.21b). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó về vật liệu GQDs [2, 55].



**Hình 3.21. Ảnh AFM của sản phẩm GQDs và chiều dày của GQDs khi quét từ điểm A đến điểm B.**



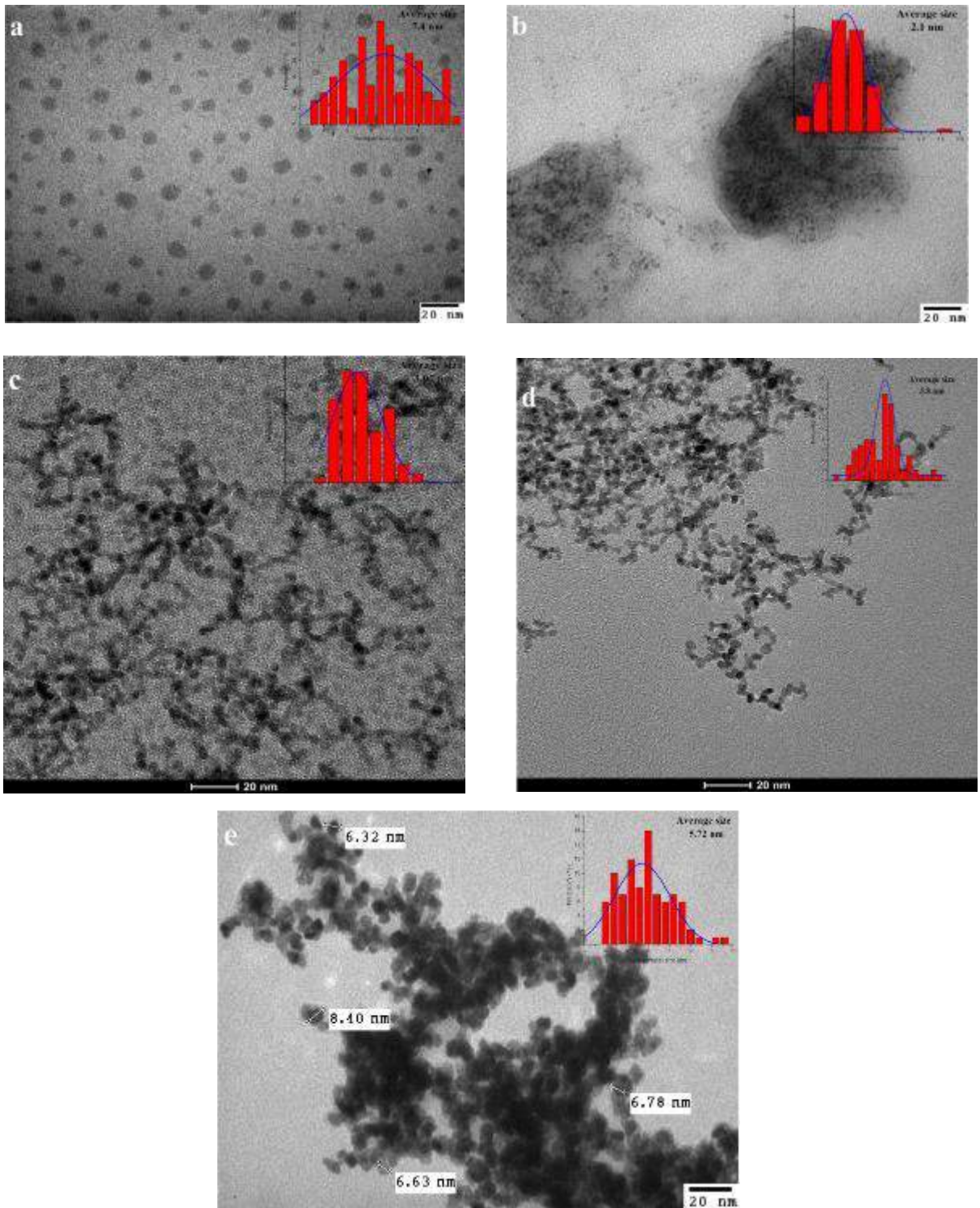
Từ các kết quả đặc trưng nêu trên, có thể hoàn toàn khẳng định rằng, vật liệu GQDs đã được tổng hợp thành công từ đệm carbon với kích thước trung bình khoảng 7,4 nm và độ dày giữa các lớp của tinh thể GQDs dao động từ 2-3 lớp. Với phương pháp này, hiệu suất tổng hợp GQDs đạt được là 70%.

### **3.2 Nghiên cứu tổng hợp xúc tác kim loại quý Pt mang trên chất mang GQDs**

#### ***3.2.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng kim loại Pt tới hoạt tính xúc tác Pt/GQDs***

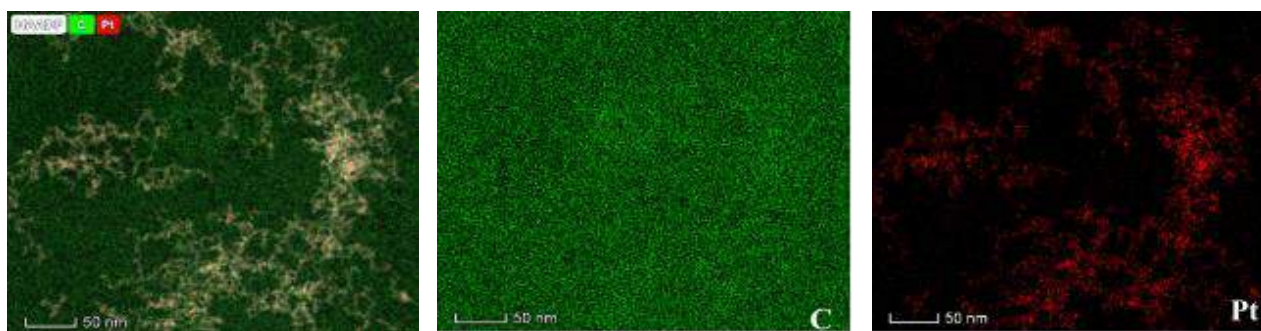
Trên cơ sở kế thừa các kết quả nghiên cứu trên cơ sở Pt của PTNTĐ [113, 136] và một số kết quả đã được công bố [60, 137]. Thế hệ xúc tác phân tán Pt (60%, 20%,...về khối lượng) bằng phương pháp hóa học lên các loại chất mang như carbon đen (CB), ống nano carbon (CNTs), carbon nanofibers (CNFs) và graphen, có tác động tích cực để giảm lượng Pt so với sử dụng Pt khối, đồng thời, cũng tăng cường hoạt tính của chất xúc tác. Tuy nhiên, lượng Pt đưa lên chất mang theo lý thuyết vẫn còn khá cao và có sự chênh lệch lớn so với lượng Pt thực có. Luận án tiến đến một bước tiến khoa học mới nhằm phân tán có hiệu quả trên chất mang (xúc tác trên cơ sở Pt có hàm lượng < 20% Pt về khối lượng theo phương pháp hóa học). Trong nội dung này, ảnh hưởng của hàm lượng Pt (tính theo lý thuyết) tại 1%, 3%, 8%, 20% sẽ được khảo sát.

Kết quả đặc trưng hình thái cấu trúc của xúc tác khi mang pha hoạt tính Pt lên chất mang GQDs tại các hàm lượng pha hoạt tính khác nhau được thể hiện trong Hình 3.22. Ảnh TEM của các mẫu xúc tác cho thấy, hàm lượng Pt có ảnh hưởng đáng kể tới sự phân tán của pha hoạt tính lên chất mang GQDs.



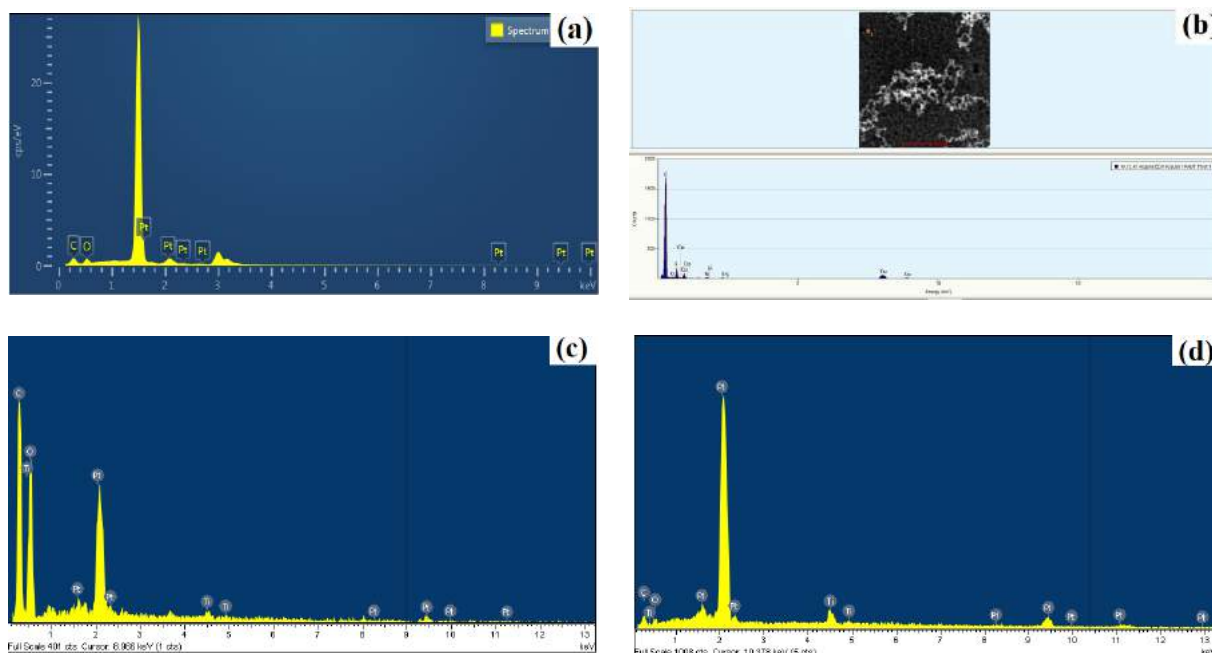
**Hình 3.22. Ảnh TEM của các xúc tác tại các nồng độ khác nhau so với chất mang: GQDs (a), Pt-1(0.91)/GQDs (b), Pt-3(2.65)/GQDs (c), Pt-8(7.01)/GQDs (d), Pt-20(12.87)/GQDs (e).**

Cụ thể, mẫu Pt-20(12.87)/GQDs (Hình 3.22e), các tiểu phân có cấu trúc hình cầu, với đường kính 5-7 nm được giả thiết là các tiểu phân nano Pt neo đậu trên các GQDs với mật độ lớn, tạo thành các hạt xúc tác có kích thước chủ yếu nằm trong khoảng 6-10 nm. Xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs (Hình 3.22d) mặc dù không quan sát thấy sự co cụm hay tụ lại của các tiểu phân Pt trên bề mặt GQDs, kích thước các hạt tiểu phân nano trung bình là 5,72 nm. Trong khi đó, ảnh TEM của mẫu Pt-3(2.65)/GQDs (Hình 3.22c) dễ dàng nhận thấy các hạt tiểu phân Pt xuất hiện tương đối đồng đều, với mật độ cao trên bề mặt các hạt GQDs. Các tiểu phân nano này có kích thước trung bình 3,07 nm (nhỏ hơn ~ 0,8 nm so với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs), neo đậu trực tiếp với GQDs theo dạng cấu trúc hạt/hạt và gần như không quan sát thấy sự co cụm hay tụ lại của các tiểu phân Pt trên bề mặt GQDs, theo đó, có thể nhận định rằng, gần như mỗi phần tử nano Pt chỉ liên kết với một phần tử GQDs. Riêng xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs (Hình 3.22b), các tiểu phân pha hoạt tính tạo thành có kích thước nhỏ, trung bình chỉ 2,1 nm. Tuy nhiên, các tiểu phân lại phân bố không đồng đều, một số tiểu phân phân bố thưa thớt, một số lại co cụm. Như vậy, kết quả đặc trưng TEM cho ta cái nhìn sơ bộ rằng, tại hàm lượng 3%Pt và 8%Pt theo lý thuyết, các tiểu phân Pt được mang lên chất mang với mật độ cao và phân bố khá đồng đều hơn so với các xúc tác còn lại tại các hàm lượng khác. Do vậy, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs được đánh giá khả năng phân tán của các tiểu phân Pt trên chất mang GQDs một cách chi tiết hơn thông qua kết quả HAADF-STEM (Hình 3.23).



**Hình 3.23. HAADF-STEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs.**

Có thể thấy, các tiểu phân Pt phân tán khá đồng đều trên bề mặt chất mang GQDs, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ ảnh TEM (Hình 3.22c) của mẫu xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs.



**Hình 3.24. Phổ EDX của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c) và Pt-20(12.87)/GQDs (d).**

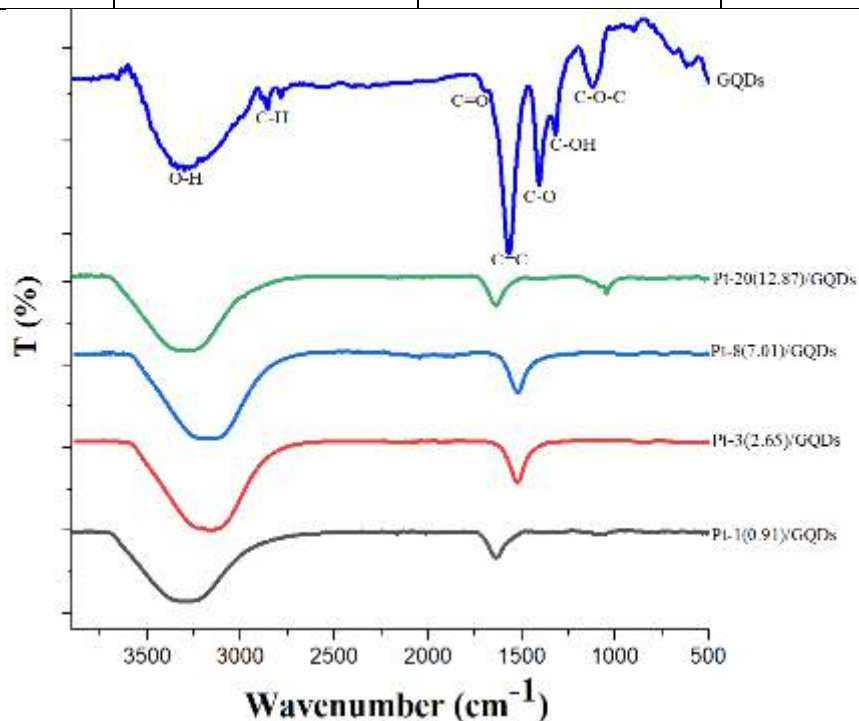
Kết quả EDX của các xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs; Pt-8(7.01)/GQDs; Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-1(0.91)/GQDs đều cho thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng Pt trên giản đồ. Điều này nhận định Pt đã được mang thành công lên chất mang GQDs.

Kết quả xác định hàm lượng pha kim loại hoạt tính Pt, xác định bằng phương pháp ICP-MS, được chỉ ra trong Bảng 3.2. Nhận thấy, giá trị hàm lượng kim loại pha hoạt tính Pt thực tế có trong các mẫu xúc tác đều đạt trên 60 % giá trị khối lượng tính toán theo lý thuyết. Tức là, phương pháp được sử dụng đạt hiệu quả cao trong quá trình đưa pha hoạt tính lên chất mang, lượng tâm hoạt tính của xúc tác thu được từ kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả TEM quan sát được trên Hình 3.22, theo đó, hàm lượng Pt của xúc tác Pt-

1(0.91)/GQDs chỉ bằng 1/3 so với giá trị hàm lượng Pt của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs.

**Bảng 3.2. Kích thước hạt trung bình và thành phần các xúc tác**

Mẫu xúc tác	Kích thước hạt trung bình, nm	Thành phần Pt theo ICP-MS	Thành phần Pt theo lý thuyết, %
Pt-20(12.87)/GQDs	5,72	12,87	20
Pt-8(7.01)/GQDs	3,80	7,01	8
<b>Pt-3(2.65)/GQDs</b>	<b>3,07</b>	<b>2,65</b>	<b>3</b>
Pt-1(0.91)/GQDs	2,1	0,91	1

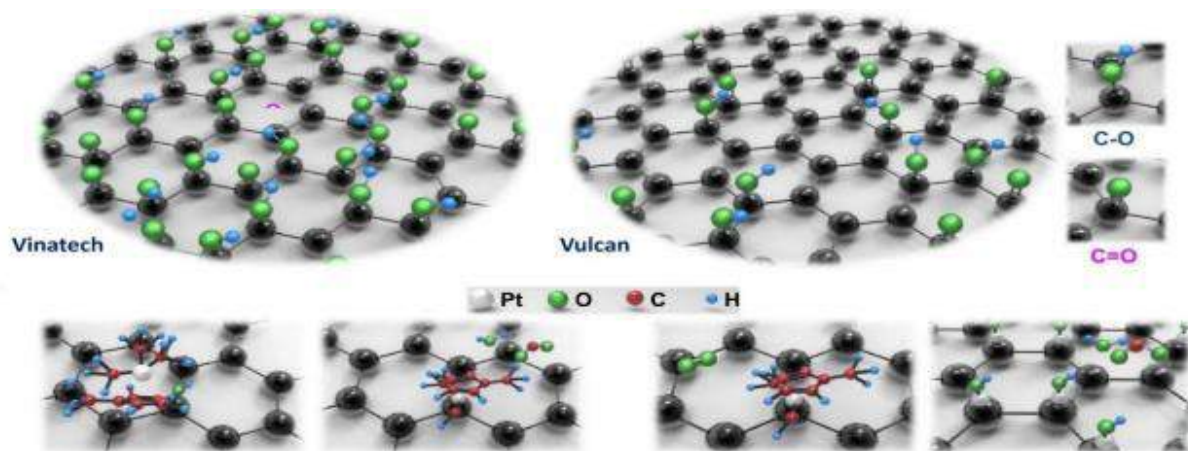


**Hình 3.25. Phổ IR của các xúc tác**

Kết quả đặc trưng chất mang GQDs và các xúc tác với các hàm lượng Pt khác nhau bằng phổ hồng ngoại IR được chỉ ra trên Hình 3.25, cho thấy, sự xuất hiện các nhóm chức tiêu biểu trong cấu trúc của GQDs và các loại chất xúc tác. Cụ thể, các dải hấp thụ của GQDs ở 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  đại diện cho dao động kéo

dài của O-H (trong =C-O-H). Các dao động ở  $1590\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho dao động của C=C, các dao động tại  $1350\text{ cm}^{-1}$  (C-O trong liên kết C-OH) và  $1135\text{ cm}^{-1}$  (liên kết không đối xứng C-O-C trong cấu trúc epoxide). Trong khi đó, khi mang pha hoạt tính lên chất mang GQDs, trên phổ IR của các xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs, Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-8(7.01)/GQDs, không thấy sự xuất hiện của dao động đặc trưng cho các nhóm chức C-H ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) và C-O-C ( $1135\text{ cm}^{-1}$ ) nữa. Kết quả này cho thấy, việc mang pha hoạt tính lên chất mang đã loại bỏ phần nào các nhóm chức này [106].

Mặt khác, đối với hai chất xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-8(7.01)/GQDs các pic dao động xuất hiện tại số sóng gần như giống hoàn toàn với các dao động xuất hiện trên phổ IR của chất mang GQDs, biểu thị rằng điều kiện phản ứng và pha hoạt tính Pt không làm thay đổi cấu trúc chất mang GQDs [106]. Các tiêu phân Pt liên kết với GQDs có thể được lý giải thông qua sơ đồ dưới đây.

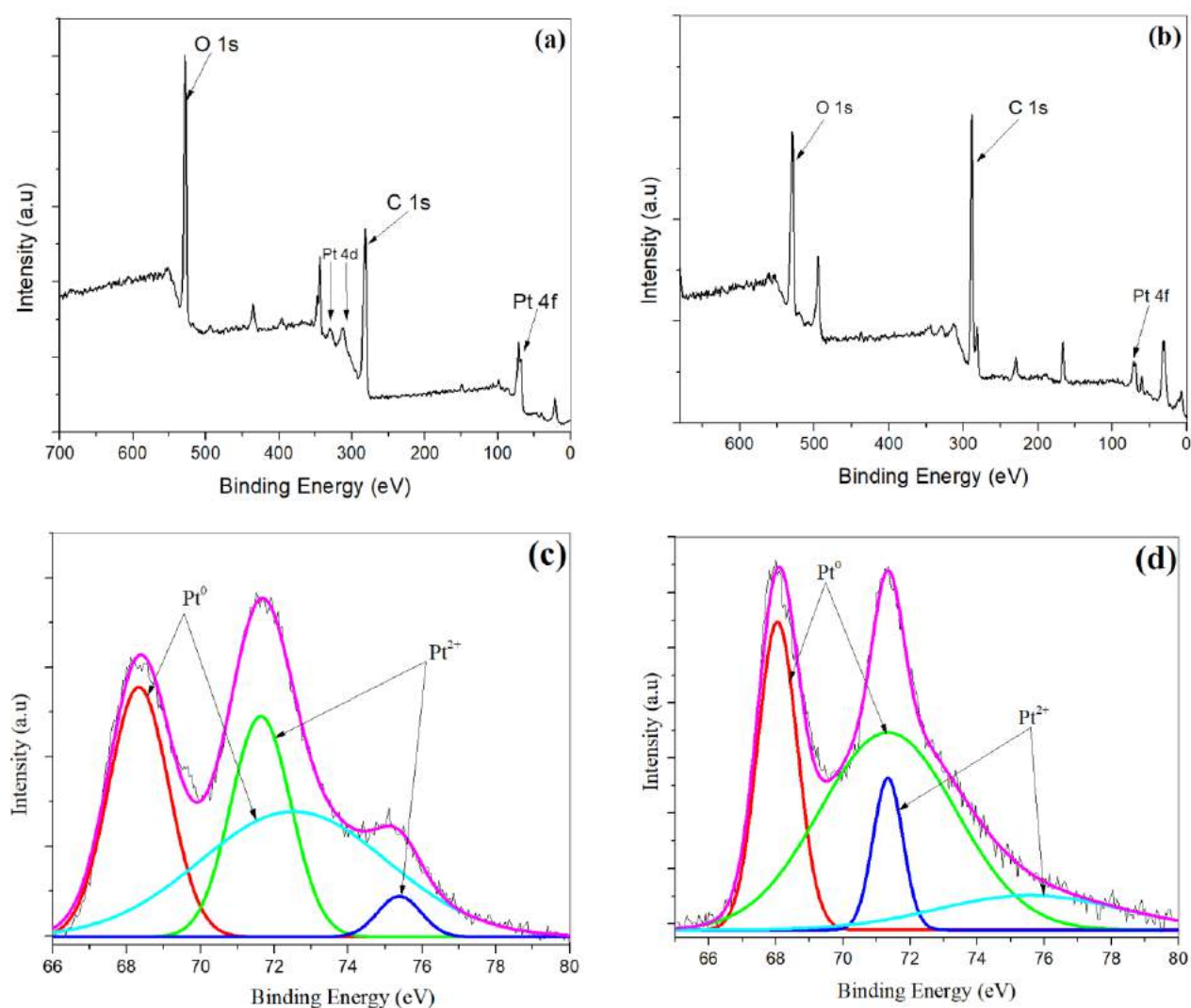


Rõ ràng, việc Pt phân tán trên chất mang carbon bị ảnh hưởng rất nhiều bởi các nhóm chức chứa oxy trên carbon: một số lượng lớn các nhóm chức trên bề mặt carbon có thể thúc đẩy sự tạo mầm của Pt và cản trở sự kết tụ Pt, dẫn đến giảm kích thước Pt, có thể cải thiện độ bền tâm hoạt tính [138, 139]. Ngoài ra, phổ IR còn cho thấy, xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs và Pt-1(0.91)/GQDs có số sóng đặc trưng cho liên kết C=C bị lệch về bên trái so với GQDs. Điều này có thể được lý giải do tại hàm lượng Pt đưa lên chất mang quá lớn hoặc quá nhỏ đã gây

ra hiện tượng tranh giành “vị trí” trên bề mặt chất mang của tâm hoạt tính Pt đối với các nhóm chức chứa oxy có trên bề mặt của GQDs [140].

Như vậy, từ các kết quả đặc trưng thu được ở trên, hai xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-8(7.01)/GQDs có các đặc trưng hoá lý nổi bật hơn cả về kích thước hạt xúc tác nhỏ, độ phân tán đồng đều và mật độ phân tán cao, là cơ sở để xúc tác có hoạt tính cao trong EOR và MOR.

Thành phần bề mặt và trạng thái oxi hóa của các xúc tác được đặc trưng bởi phương pháp XPS (Hình 3.26 và Bảng 3.3).



**Hình 3.26. Kết quả XPS của mẫu xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs: survey (a); Pt 4f (c) và Pt-3(2.65)/GQDs: survey (b); Pt 4f (d).**

Phổ XPS thu được trên Hình 3.26 a,b cho thấy không có sự xuất hiện của các nguyên tố lạ có trong thành phần hai chất xúc tác. Kết quả XPS Pt4f (Hình 3.26 c) đặc trưng cho các trạng thái oxi hóa khác nhau của Pt có trong xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs. Nhận thấy, bên cạnh sự xuất hiện của pic đặc trưng cho sự tồn tại của Pt<sup>0</sup> tại năng lượng liên kết 68,32; 71,63 eV, còn xuất hiện thêm các pic đặc trưng của Pt<sup>2+</sup> tại 72,51 và 75,38 eV.

Kết quả về hàm lượng của các trạng thái hóa trị Pt của hai loại xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs và Pt-3(2.65)/GQDs được tính toán theo diện tích pic tương ứng và được làm rõ trong Bảng 3.3.

Cường độ tương đối của Pt (0) trong xúc tác tại hàm lượng Pt 8% này là 52,80 %, của Pt (II) là 47,20 % (Bảng 3.3). Trong khi đó, phổ XPS Pt 4f của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs được trình bày trong Hình 3.26d cho thấy phổ Pt được phân tách với hai pic chính tại 68,04 và 71,33 eV đặc trưng cho trạng thái tồn tại của Pt (0) có trong xúc tác, chiếm 78,22%. Đồng thời, tại mức năng lượng 71,73; 75,56 eV có sự xuất hiện của pic đặc trưng cho Pt (II) với cường độ 21,78%.

**Bảng 3.3. Kết quả tính toán dựa trên phổ XPS Pt 4f của các chất xúc tác**

Loại xúc tác	Pha tồn tại	Năng lượng liên kết (eV)	Cường độ tương đối (%)
Pt-8(2.65)/GQDs	Pt (0)	68,32; 71,63	52,80
	Pt (II)	72,51; 75,38	47,20
<i>Pt-3(2.65)/GQDs</i>	<i>Pt (0)</i>	<i>68,04; 71,33</i>	<i>78,22</i>
	<i>Pt (II)</i>	<i>71,73; 75,56</i>	<i>21,78</i>

Kết quả này dự đoán về hoạt tính điện hóa cao hơn của xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa đối với mẫu xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs so với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs. Bởi vì, một số nghiên cứu cho rằng Pt (0) là có lợi cho sự hấp phụ metanol tại tâm xúc tác [80] và làm giảm sự ăn mòn điện cực, do đó, Pt (0) có thể làm tăng độ bền điện cực [141, 142]. Ngoài ra, Pt (II) cũng đã được chứng



minh rằng có thể thúc đẩy quá trình chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub> [80], làm tăng hiệu suất cho MOR [143, 144].

### 3.2.2 Hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt/GQDs với các hàm lượng Pt khác nhau

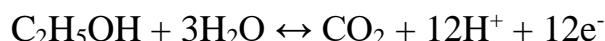
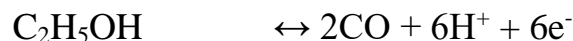
Diện tích hoạt động điện hóa của các xúc tác trên cơ sở Pt được tính toán theo phương trình mục 2.4.1 và chỉ ra trong Bảng 3.4. Nhận thấy, tất cả các chất xúc tác cho kết quả ECSA trong môi trường kiềm cao hơn trong môi trường axit. Trong đó, giá trị ECSA của xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs cao hơn hẳn đối với các loại xúc tác khác trong cả hai môi trường. Thực tế là, sự phân tán của các hạt nano kim loại Pt trên chất mang GQDs sẽ dẫn đến việc tạo ra nhiều tâm hoạt Pt; tại hàm lượng 20%Pt tính theo lý thuyết, số lượng tâm hoạt tính Pt được mang lên thực tế cao nhất, gấp gần hai lần xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs và gần 6 lần xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs. Tuy nhiên, giá trị ECSA thu được của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs, tương đương với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs và chỉ bằng khoảng 1/2 so với xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs. Như vậy, giá trị ECSA đã phản ánh một phần về khả năng phân tán và hoạt động tốt của các tâm hoạt tính Pt trên xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs là vượt trội hơn hẳn so với các xúc tác khác ở cùng điều kiện, do các tiểu phân nano Pt phân tán đều trên bề mặt GQDs, chính điều này hỗ trợ ngược lại trong việc phân bố và tiếp cận các tâm hoạt tính hiệu dụng Pt tốt hơn.

**Bảng 3.4. Kết quả ECSA của các xúc tác trên cơ sở chất mang GQDs trong hai môi trường phản ứng**

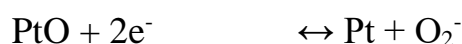
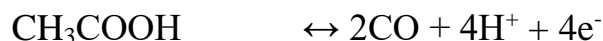
Xúc tác	ECSA trong môi trường axit (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Pt)	ECSA trong môi trường kiềm (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Pt)
Pt-20(12.87)/GQDs	247	373
Pt-8(7.01)/GQDs	119	206
<b>Pt-3(2.65)/GQDs</b>	<b>106</b>	<b>122</b>
Pt-1(0.91)/GQDs	71	84

Phương pháp quét thế dòng tuần hoàn là một trong những phương pháp thông dụng để đánh giá hoạt tính của xúc tác điện hóa. Theo các công bố [27, 28], trong quá trình EOR, mật độ dòng quét thuận (còn gọi là mật độ dòng quét anot) -  $I_F$  – đặc trưng cho mật độ dòng sinh ra từ phản ứng oxi hóa điện hóa etanol; mật độ dòng quét nghịch (còn gọi là mật độ dòng quét catot) –  $I_B$  – đặc trưng cho mật độ dòng của tổ hợp bao gồm nhiều quá trình như oxi hóa etanol và các nhóm chức chứa oxy, quá trình khử oxide về dạng kim loại. Nếu tỉ lệ  $I_F/I_B$  càng cao, phản ứng oxi hóa điện hóa etanol diễn ra hoàn toàn hơn, hoạt tính xúc tác càng cao.

Các phản ứng có thể xảy ra tại peak ở đường quét thuận như sau:



Tại peak ở đường quét nghịch, ngoài các phản ứng ở trên, còn có thể xảy ra các phản ứng oxi hóa tiếp theo của các sản phẩm trung gian như sau:

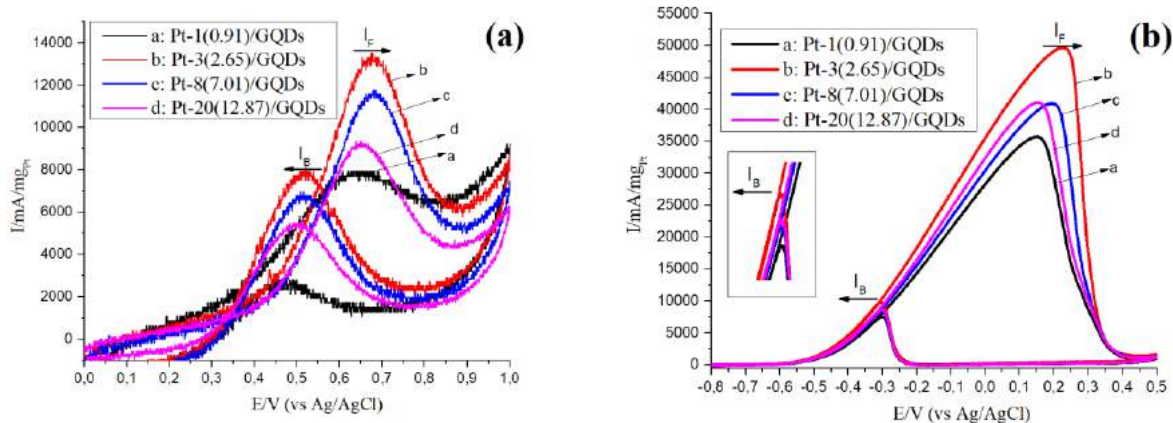


Hoạt tính điện hóa của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa metanol (MOR) và etanol (EOR) được đánh giá dựa trên mật độ dòng quét thế thuận cực đại  $I_F$  tính trên một đơn vị khối lượng pha hoạt tính Pt bằng phép đo điện hóa quét thế dòng tuần hoàn (CV) trong môi trường axit và kiềm, được trình bày trong Hình 3.27, Hình 3.28, Bảng 3.5 và Bảng 3.6 dưới đây.

**Bảng 3.5. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường của MOR**

Loại xúc tác	Môi trường H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Môi trường NaOH		
	I <sub>F</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>B</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>	I <sub>F</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>B</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>
Pt-20(12.87)/GQDs	9664	5435	1,78	42619	8333	5,12
Pt-8(7.01)/GQDs	11588	6599	1,76	40974	8370	4,89
Pt-3(2.65)/GQDs	13512	8111	1,67	49670	9623	5,16
Pt-1(0.91)/GQDs	7929	2778	2,85	35619	7542	4,72

Nhận thấy, trong cả hai môi trường phản ứng là axit và kiềm (Hình 3.27, Hình 3.28), các pic trên đường quét thế thuận (I<sub>F</sub>) biểu diễn diễn quá trình oxi hóa alcohol của các chất xúc tác đều có cường độ tín hiệu cao, sắc nét và rõ ràng. Các pic trên đường quét thế nghịch (I<sub>B</sub>) biểu diễn quá trình oxi hóa các hợp chất trung gian sinh ra từ phản ứng oxi hóa alcohol (các hợp chất trung gian khi phản ứng oxi hóa thường sinh ra CO<sub>ads</sub> hấp phụ lên bề mặt xúc tác và che lấp các tâm hoạt tính Pt, gây ngộ độc xúc tác) có cường độ thấp hơn pic I<sub>F</sub>. Quá trình oxi hóa alcohol với các xúc tác đều diễn ra trong khoảng thế từ 0,5 ÷ 0,9 V đối với môi trường axit và từ -0,6 ÷ 0,1 V trong môi trường kiềm.



**Hình 3.27. Đường CV của các xúc tác: dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + CH<sub>3</sub>OH 1 M(a), dung dịch NaOH 0,5 M + CH<sub>3</sub>OH 1 M(b), tốc độ quét 50 mV.s<sup>-1</sup>.**

Tuy nhiên dễ dàng nhận thấy hoạt tính điện hóa của Pt-3(2.65)/GQDs trong môi trường kiềm ( $49670 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ ) cao hơn đáng kể so với trong môi trường axit ( $13512 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ ). Khi so sánh với các xúc tác còn lại trong cùng điều kiện phản ứng (Bảng 3.5) có thể thấy xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs có hoạt tính điện hóa cao hơn nhiều lần các xúc tác khác trong cả hai môi trường phản ứng. Cao hơn 1,16 lần xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs; 1,4 lần xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs và gần 1,7 lần xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs (môi trường axit) và tương ứng 1,21; 1,17 và 1,4 lần trong môi trường kiềm.

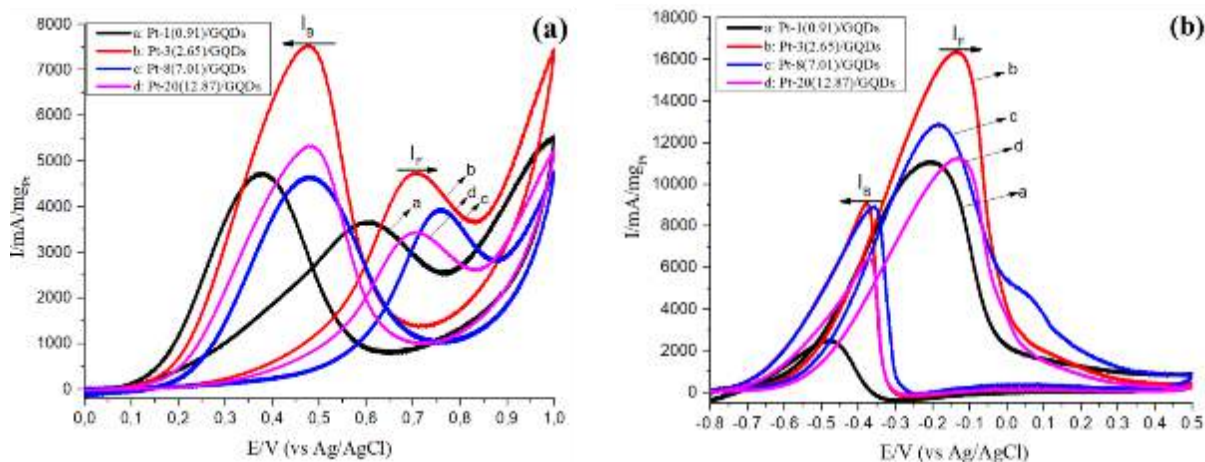
Hình 3.28 và Bảng 3.6 trình bày kết quả về hoạt tính oxi hóa điện hóa etanol của các xúc tác với các hàm lượng Pt khác nhau.

Tương tự đối với MOR, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs cũng thể hiện hoạt tính cao vượt trội so với các xúc tác ở cùng điều kiện trong EOR.

**Bảng 3.6. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường của EOR**

Loại xúc tác	Môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4$			Môi trường $\text{NaOH}$		
	$I_F$ $\text{mA.mgPt}^{-1}$	$I_B$ $\text{mA.mgPt}^{-1}$	$I_F/I_B$	$I_F$ $\text{mA.mgPt}^{-1}$	$I_B$ $\text{mA.mgPt}^{-1}$	$I_F/I_B$
Pt-20(12.87)/GQDs	3432	5331	0,64	11255	6453	1,74
Pt-8(7.01)/GQDs	3946	4651	0,85	8769	8916	0,98
<b>Pt-3(2.65)/GQDs</b>	<b>4717</b>	<b>7545</b>	<b>0,63</b>	<b>16363</b>	<b>9052</b>	<b>1,81</b>
Pt-1(0.91)/GQDs	3661	4739	0,77	11088	2481	4,47

Cụ thể, trong môi trường axit, giá trị mật độ dòng của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs đạt  $4717 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ , cao hơn 1,2 lần xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs và gần 1,3 lần xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs và Pt-1(0.91)/GQDs.



**Hình 3.28.** Đường CV của các xúc tác: dung dịch  $H_2SO_4$  0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M(a), dung dịch  $NaOH$  0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M (b), tốc độ quét  $50 mV.s^{-1}$ .

Trong môi trường kiềm, giá trị mật độ dòng được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-8(7.01)/GQDs < Pt-1(0.91)/GQDs < Pt-20(12.87)/GQDs < Pt-3(2.65)/GQDs ( $16363 mA.mg_{Pt}^{-1}$ ) và đặc biệt, cao hơn gấp nhiều lần so với xúc tác thương mại Pt/C ( $3,44 mA.mg_{Pt}^{-1}$  trong axit) [145] hay trong môi trường kiềm ( $36 mA.mg_{Pt}^{-1}$ ) [146] ở cùng các điều kiện.

Để giải thích vai trò của GQDs trong hiệu quả tăng cường hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ở trên, ba lập luận chính được đưa ra như sau: (1) GQDs với các nhóm chức chứa oxy dồi dào (Hình 1.1) không chỉ cung cấp nhiều vị trí hoạt động cho sự phân tán đồng đều của xúc tác Pt, mà sự tương tác giữa Pt và GQDs còn giúp cải thiện độ ổn định của chất xúc tác Pt trong phản ứng EOR và MOR; (2) GQDs thúc đẩy quá trình hoạt hóa nước theo phương trình:



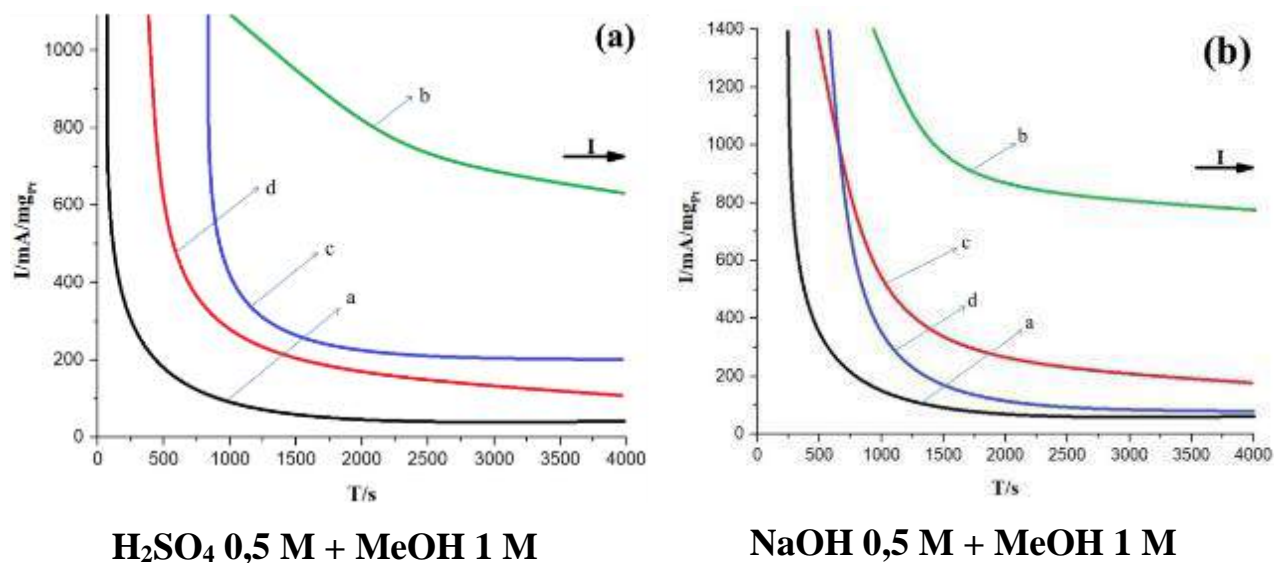
Do đó, đẩy nhanh tốc độ chuyển hóa CO thành  $CO_2$ ; (3) GQDs có độ dẫn điện tử tốt có thể thúc đẩy sự vận chuyển các điện tử giữa xúc tác Pt và alcohol, và giảm điện trở của điện cực.

Chính vì vậy, GQDs đóng một vai trò quan trọng nhằm nâng cao hiệu suất xúc tác. Chưa kể, riêng xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs có pha hoạt tính Pt được mang

lên chất mang GQDs với mật độ cao và kích thước nhỏ, đồng đều (Ảnh TEM, Hình 3.22) là cơ sở cho việc xúc tác này có hoạt tính điện hóa nổi trội hơn hẳn so với các xúc tác khác.

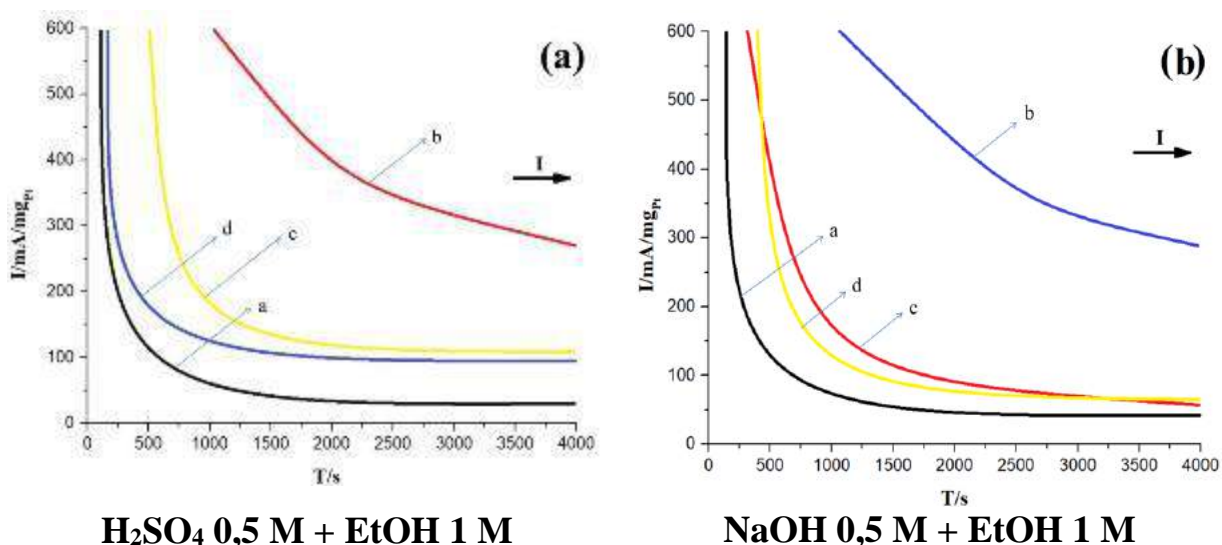
Độ bền hoạt tính của xúc tác là một thông số quan trọng nhằm đánh giá khả năng chịu đựng của xúc tác trong môi trường phản ứng khắc nghiệt, tức là, xúc tác không được tái sinh trong suốt một thời gian dài (khoảng 4000s). Độ bền hoạt tính điện hóa của các xúc tác được thử nghiệm thông qua phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (CA) trong 2 môi trường axit và kiềm của EOR và MOR. Kết quả khảo sát độ bền hoạt tính điện hóa được đưa ra trong Hình 3.29 (MOR) và Hình 3.30 (EOR) dưới đây.

Khi so sánh kết quả đo CA của các xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs, Pt-3(2.65)/GQDs, Pt-8(7.01)/GQDs và Pt-20(12.87)/GQDs trong 2 môi trường phản ứng ở cả EOR và MOR, nhận thấy, các loại xúc tác đều có xu hướng chung như sau: trong môi trường kiềm (Hình 3.29 và Hình 3.30), mật độ dòng quét thể theo thời gian có xu hướng giảm nhanh hơn so với môi trường axit mặc dù giá trị mật độ dòng khi bắt đầu quét CA trong kiềm cao hơn nhiều so với axit.



**Hình 3.29. Đường quét CA của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c), Pt-20(12.87)/GQDs (d, tại  $E = 0,75$  V.**

Cụ thể, nếu trong 500 s đầu của phép đo CA trong axit, tất cả các xúc tác đều duy trì được mức giá trị mật độ dòng còn lại chiếm > 15,5 % so với mức mật độ dòng khi bắt đầu thực hiện phép đo CA thì trong môi trường kiềm, tất cả các xúc tác đều có giá trị mật độ dòng tại thời điểm 500 s đều < 15,5 % so với mức ban đầu. Đối với MOR, trong môi trường axit, giá trị còn lại của mật độ dòng sau 4000 s được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-1(0.91)/GQDs (0,63%) < Pt-20(12.87)/GQDs (1,03%) < Pt-8(7.01)/GQDs (1,48%) < Pt-3(2.65)/GQDs (5,18%).



**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + EtOH 1 M** **NaOH 0,5 M + EtOH 1 M**  
**Hình 3.30. Đường quét CA của các xúc tác: Pt-1(0.91)/GQDs (a), Pt-3(2.65)/GQDs (b), Pt-8(7.01)/GQDs (c), Pt-20(12.87)/GQDs (d), E = 0,75 V.**

Trong EOR, sau 500 s đầu làm việc trong môi trường axit, xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs có độ suy giảm lớn nhất khi mất tới 81,24 % giá trị mật độ dòng và xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs suy giảm ít nhất, chỉ mất khoảng 60,02 % giá trị mật độ dòng. Các xúc tác trên cơ sở Pt/GQDs với các hàm lượng kim loại Pt khác nhau được sắp xếp theo giá trị còn lại của mật độ dòng sau 4000 s khảo sát như sau: Pt-1(0.91)/GQDs (1,28%) < Pt-20(12.87)/GQDs (2,53%) < Pt-8(7.01)/GQDs (2,88%) < Pt-3(2.65)/GQDs (5,83 %).

Trong môi trường kiềm, thứ tự giảm hoạt tính của các xúc tác gần như không đổi, nếu sắp xếp các xúc tác theo giá trị còn lại của mật độ dòng sau 4000 s khảo sát, ta có thứ tự như sau: Trong EOR: Pt-1(0.91)/GQDs (0,45%) < Pt-20(12.87)/GQDs (0,67%) < Pt-8(7.01)/GQDs (1,12%) < Pt-3(2.65)/GQDs (1,86%); trong MOR: Pt-1(0.91)/GQDs (0,28%) < Pt-20(12.87)/GQDs (0,36 %) < Pt-8(7.01)/GQDs (0,49 %) < Pt-3(2.65)/GQDs (1,61 %); Xu hướng suy giảm hoạt tính điện hóa trong môi trường kiềm của các xúc tác diễn ra nhanh và sâu hơn so với trong môi trường axit trong cả EOR và MOR. Hiện tượng này được lý giải như sau: trong môi trường pH thấp, bề mặt điện cực bị ảnh hưởng bởi quá trình hấp phụ anion (bi)sulfat gây ra sự ức chế etanol, dẫn tới dòng ban đầu khi thực hiện phép đo CA của môi trường axit thấp hơn môi trường kiềm. Song, sự có mặt của bi(sulfate) cũng gây ức chế tới quá trình hấp phụ các hợp chất trung gian như  $\text{CHO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , lên bề mặt xúc tác, dẫn tới sự phân rã dòng điện chậm hơn trong môi trường kiềm. Ngược lại, trong môi trường kiềm, sự hấp phụ các hydroxit tạo thành dạng Pt-(OH)<sub>ads</sub> và sự khử oxit Pt-(OH)<sub>ads</sub> trùng với quá trình oxi hóa alcohol trên điện cực catot. Do đó, khi các oxit trên bị khử sẽ hình thành lên bề mặt điện cực Pt<sub>poly</sub> (Pt đa tinh thể), cung cấp thêm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa hơn cho sự hấp phụ alcohol, từ đó cho giá trị mật độ dòng điện tổng cao hơn hẳn môi trường axit. Tuy nhiên, quá trình oxi hóa điện hóa alcohol diễn ra mạnh mẽ cũng là nguyên nhân gia tăng sự hình thành các hợp chất trung gian  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , là nguyên nhân dẫn tới sự suy giảm nhanh chóng mật độ dòng trong môi trường kiềm [148].

Từ các kết quả thu được cho thấy xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs có mật độ dòng và độ bền hoạt tính cao nhất trong cả 2 môi trường của EOR và MOR.

### **3.2.3 Đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs**

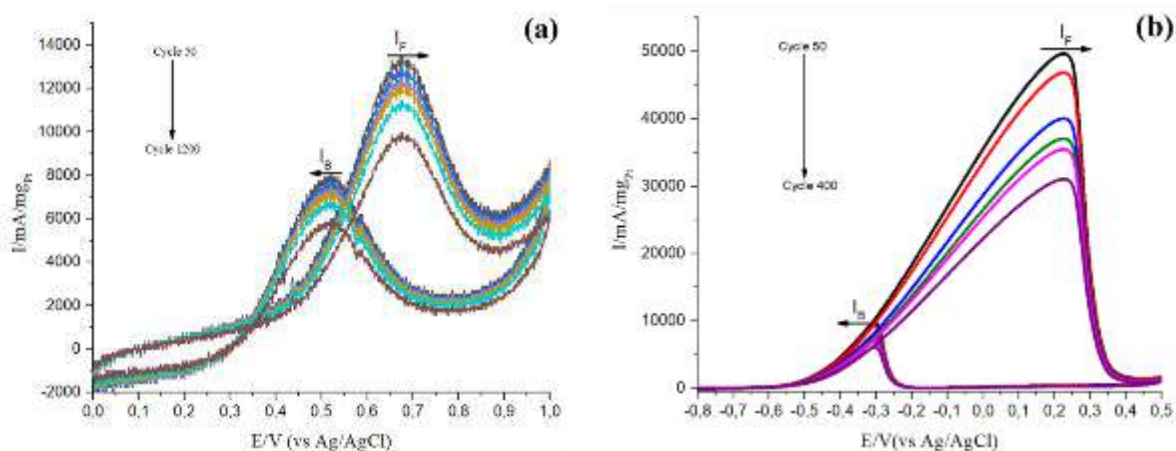
Tiến hành liên tục nhiều lần phép đo đường quét thế dòng tuần hoàn (nhiều chu kỳ đo liên tiếp nhau) để đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-



3(2.65)/GQDs trong 2 môi trường của MOR và EOR. Hình 3.31 và Hình 3.32 trình bày kết quả khảo sát độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs.

### 3.2.3.1 Đánh giá độ ổn định trong MOR

Quan sát kết quả khảo sát độ ổn định của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong môi trường axit (Hình 3.31), ở vòng quét CV thứ 50 (giá trị hoạt tính cực đại sau khi xúc tác đã được hoạt hóa), mật độ dòng quét thể thuận ( $I_F$ ) đạt  $13512 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và tỷ lệ  $I_F/I_B$  (đặc trưng cho khả năng chống ngộ độc của xúc tác dưới tác dụng của các hợp chất trung gian sinh ra từ MOR) đạt 1,67. Sau vòng quét thứ 50, giá trị đại diện cho hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs này có xu hướng giảm dần.



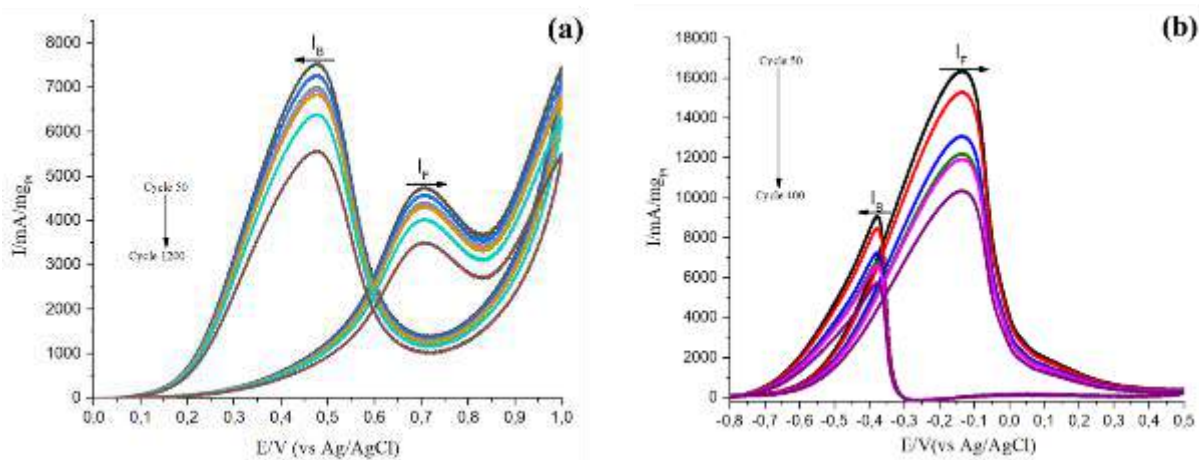
**Hình 3.31.** Đường quét CV của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ((a):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{MeOH}$  1 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 1200 vòng; (b):  $\text{NaOH}$  0,5 M +  $\text{MeOH}$  1 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 400 vòng).

Nhìn chung, mật độ dòng của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong môi trường axit có độ suy giảm khá chậm trong phép đo CV. Ở các mốc khảo sát tại vòng quét thứ 200, 400, 600 và 800, độ hoạt tính của xúc tác vẫn chưa sụt giảm quá nhiều, mật độ dòng thu được vẫn chiếm  $> 90 \%$  so với giá trị  $I_F^0$ , như vậy, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs có độ ổn định hoạt tính khá tốt trong 800 vòng quét CV đầu. Tiếp tục mở rộng phép đo đến 1200 vòng quét để đánh giá rõ hơn độ ổn

định hoạt tính xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs, nhận thấy, sau đó 400 vòng quét (tức là vòng quét thứ 1200) hoạt tính điện hóa đã có dấu hiệu giảm mạnh, mật độ dòng lúc này chỉ đạt 71,89 % so với  $I_F^0$ , tức là giảm tới 10,9 % so với mốc 1000 vòng quét, tốc độ giảm hoạt tính tăng gấp đôi so với mốc 200 vòng trước đó. Từ các kết quả điện hóa thu được cho thấy, sau 1200 vòng quét, hoạt tính xúc tác cũng như khả năng chịu ngộ độc của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs giảm đi song không nhiều; chứng tỏ xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ổn định hoạt tính trong MOR tại môi trường axit. Trong môi trường kiềm (Hình 3.31), hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs cao hơn đáng kể so với môi trường axit, giá trị mật độ dòng quét thể thuận cực đại của môi trường kiềm  $I_F^0 = 11255 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (tại vòng 50) cao gấp gần 3 lần so với giá trị  $I_F^0$  môi trường axit ( $3452 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , vòng 50), song độ ổn định hoạt tính lại kém hơn rõ rệt. Thật vậy, nếu sau 400 vòng quét tại môi trường axit, mật độ dòng dù chỉ đạt  $3207 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  thấp hơn khá nhiều so với giá trị tương ứng ở môi trường kiềm là  $5315 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , giá trị độ suy giảm hoạt tính trong môi trường axit chỉ đạt 7,71 % (so với giá trị cực đại), trong khi đó, con số tương ứng tại môi trường kiềm là 52,78 %.

### 3.2.3.2 Đánh giá độ ổn định trong EOR

Tương tự như xu hướng về độ bền có được trong hai môi trường của MOR, độ bền của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong EOR có độ ổn định như sau: Trong môi trường axit: sau 1200 vòng, xúc tác có mật độ dòng còn lại là  $3500 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (tức giữ được 74,23 % hoạt tính). Trong môi trường kiềm, xúc tác giữ được 49,30 % hoạt tính sau 400 vòng quét so với mật độ dòng cực đại tại vòng quét thứ 50. Đồng thời, điểm ổn định 90 % hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong axit tương ứng với vòng quét CV thứ 800 còn trong môi trường kiềm, điểm ổn định này chỉ tương ứng với vòng quét 120.



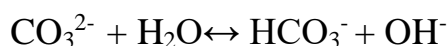
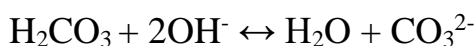
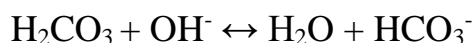
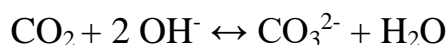
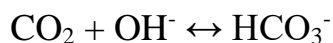
**Hình 3.32. Đường quét CV của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs ((a):  $H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 1200 vòng; (b): NaOH 0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 400 vòng)**

Điều này có thể được lý giải bởi hiện tượng hấp phụ anion đã được nghiên cứu rộng rãi trên bề mặt Pt do tác dụng gây ngộ độc bề mặt mạnh mẽ của nó [93-95]. Theo nghiên cứu của Cohen [93], trong trường hợp oxi hóa alcohol mạch ngắn, vấn đề hấp phụ anion chủ yếu phát sinh khi sử dụng axit sulfuric làm dung môi điện li. Sự hấp phụ của (bi)sulfat đã ghi nhận là nguyên nhân trực tiếp làm giảm dòng tổng thể thu được trong quá trình oxi hóa alcohol, cũng như đẩy thế điểm đầu ( $E_{\text{onset}}$ ) của quá trình oxi hóa alcohol về phía dương hơn. Mặc dù đóng vai trò làm giảm dòng điện sinh ra từ quá trình oxi hóa alcohol, song sự có mặt của bi(sulfat) lại che chắn sự hấp phụ  $CO_{\text{ads}}$  lên bề mặt xúc tác, làm giảm tốc độ ngộ độc và suy giảm hoạt tính xúc tác điện hóa. Ngược lại, trong môi trường kiềm lại không được coi là quá trình hấp phụ anion, hydroxit bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu xúc tác và hình thành  $Pt-(OH)_{\text{ads}}$ , thúc đẩy quá trình khử hóa ngược thành Pt, giải phóng các tâm hoạt tính sau quá trình oxi hóa etanol, tăng cường động học và nhiệt động học của phản ứng dẫn tới hoạt tính điện trong môi trường kiềm cao hơn so với môi trường axit. Tuy vậy, quá trình oxi hóa diễn ra càng mãnh liệt thì  $CO_{\text{ads}}$  sinh ra càng nhiều, chúng hấp phụ lên bề mặt và gây ngộ độc xúc tác; ngoài ra, chính  $Pt-(OH)_{\text{ads}}$  cũng hình thành một lớp oxit che phủ

phần nào bề mặt xúc tác, ngăn trở sự tiếp xúc pha giữa xúc tác và alcohol, góp phần làm giảm hoạt tính xúc tác. Chính vì vậy, độ ổn định hoạt tính trong môi trường kiềm của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs kém hơn trong môi trường axit.

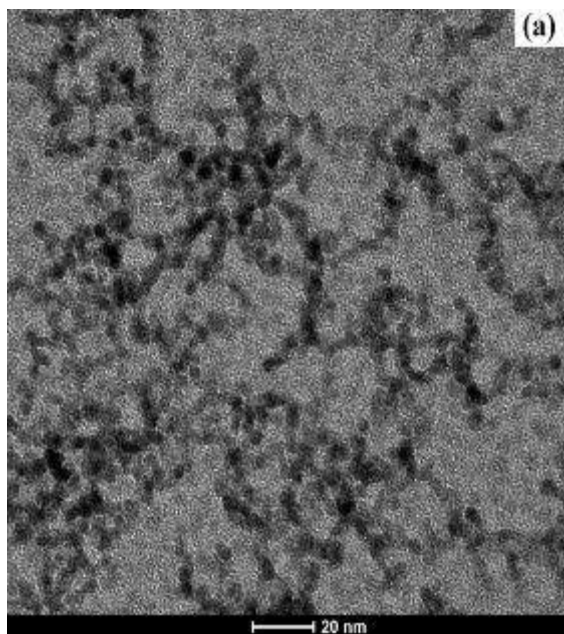
Ngoài ra, một lập luận khác của tác giả Afdhal Yuda để giải thích lí do DAFC hoạt động không ổn định trong môi trường kiềm là do, trong môi trường này, quá trình oxi hóa điện hóa alcohol có thể làm phát sinh nhược điểm bởi quá trình cacbonat hóa do sự hình thành của  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  và sự kết tủa của chúng trong các lỗ xốp của chất xúc tác làm cản trở quá trình tiếp xúc giữa các tâm hoạt tính với alcohol [149].

Cụ thể:

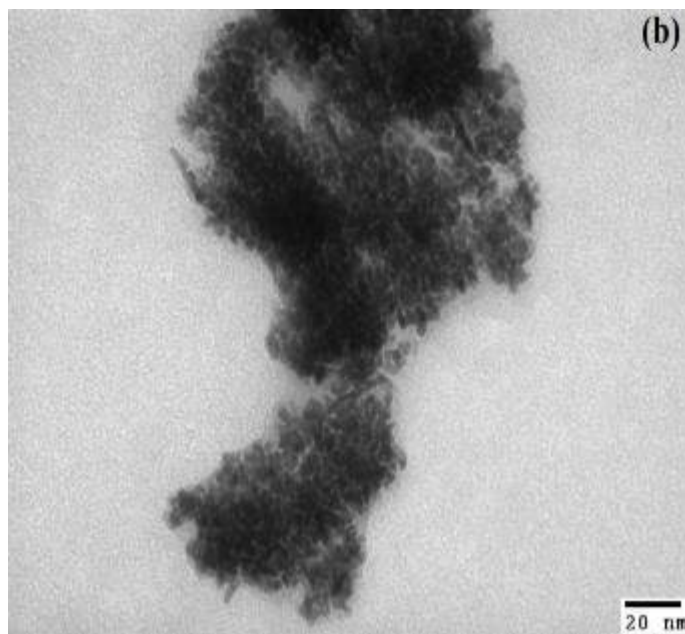


Để có thể xác định rõ hơn nguyên nhân giảm hoạt tính xúc tác trong phản ứng EOR sau thời gian làm việc lâu dài, cấu trúc tế vi của lớp xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs phủ trên điện cực trước và sau khi quét CV được đặc trưng bằng kết quả chụp TEM trên Hình 3.33. Quan sát thấy, sau 1200 vòng quét trong môi trường axit (Hình 3.33b), hầu hết các tiểu phân kim loại Pt đều có xu hướng co cụm, kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các chùm hạt kích thước lớn. Trong khi đó, sau 400 vòng quét CV trong môi trường kiềm, quan sát thấy rõ sự

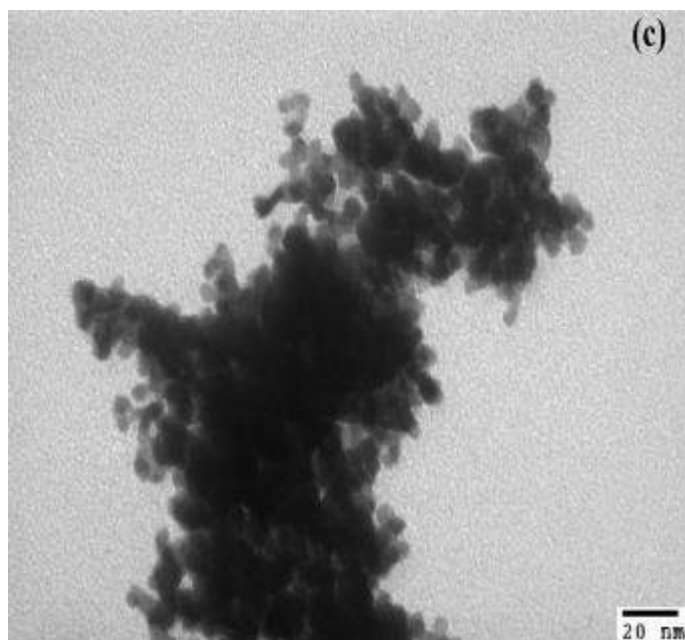
kết tụ của cả pha hoạt tính Pt lẫn các hạt chất mang GQDs trên ảnh TEM (Hình 3.33c). Các kết quả này cho thấy đã có sự thay đổi đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi và kích thước hạt của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs sau quá trình oxi hóa điện hóa etanol trong các môi trường kiềm và axit. Sự kết tụ của các hạt xúc tác có thể là nguyên nhân làm giảm hoạt tính điện hóa của xúc tác.



**a - Trước khi quét CV**



**b - Sau 1200 vòng quét CV trong môi trường axit**



**c - Sau 400 vòng quét CV trong môi trường kiềm**

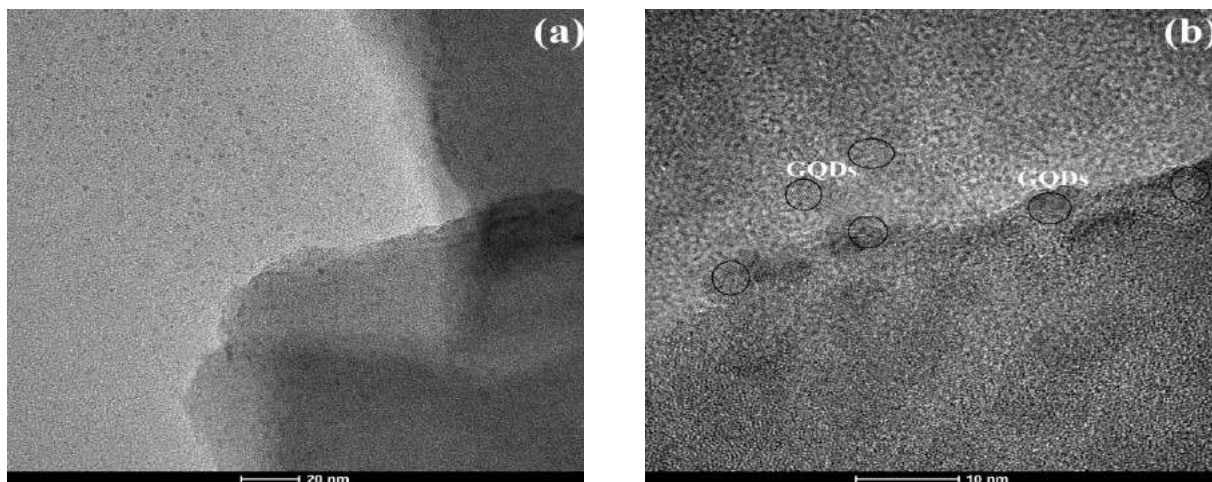
**Hình 3.33. Ảnh TEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs trong hai môi trường**

### 3.3 Nghiên cứu tổng hợp xúc tác kim loại quý Pt mang trên chất mang GQDs-GO

Trong quá trình nghiên cứu chế tạo chất mang GQDs có giá trị, nhận thấy, để có được vật liệu GQDs tinh khiết, phải trải qua giai đoạn tinh chế GQDs bằng màng thẩm tách – một loại vật liệu có giá thành cao và khó áp dụng ở quy mô công nghiệp. Chính vì vậy, luận án đã sáng tạo ra chất mang tiên tiến (GQDs-GO) tạo thành từ quá trình oxi hóa đậm carbon. Thông qua bước kết tinh loại muối (được tạo ra từ quá trình loại bỏ axit dư bằng NaOH), sản phẩm tạo ra được bảo toàn mà không xảy ra sự thất thoát nào. Loại chất mang tiên tiến này được chế tạo bằng quy trình đơn giản và được đặc trưng tính chất hóa lý dưới đây.

#### 3.3.1 Kết quả đặc trưng vật liệu GQDs-GO

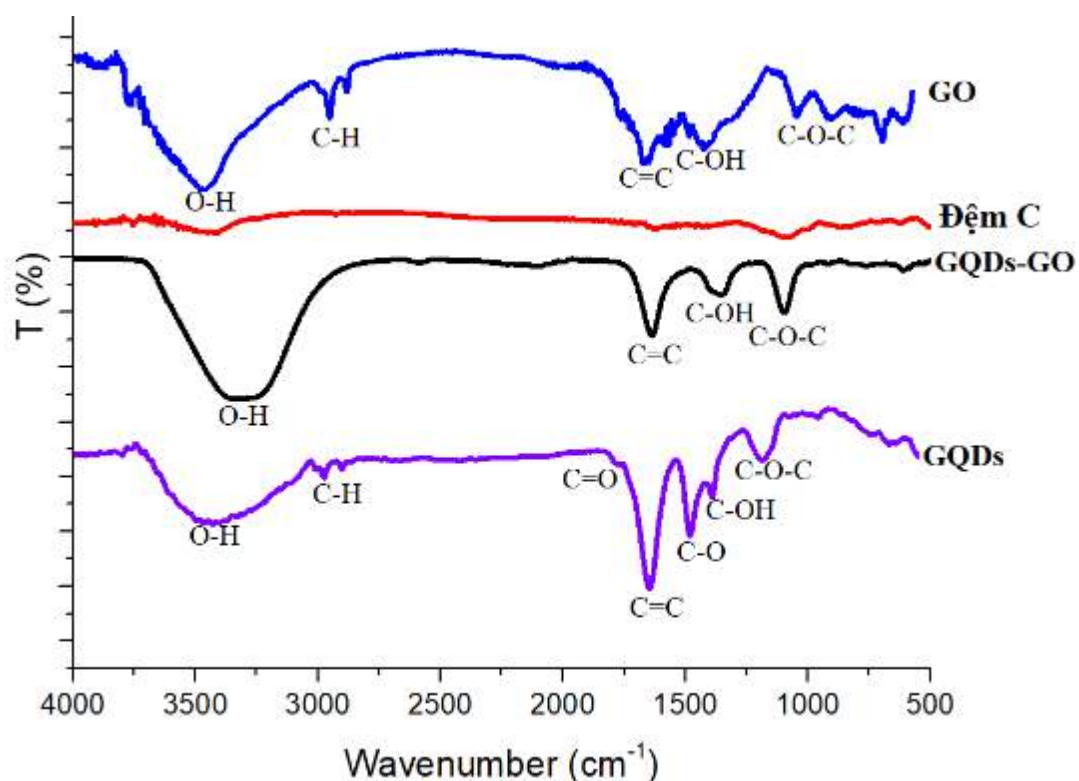
Kết quả của quá trình kết tinh loại muối sản phẩm SP1 thu được sản phẩm GQDs-GO. Kết quả đặc trưng tính chất hóa lý của loại chất mang mới GQDs-GO được trình bày dưới đây.



**Hình 3.34. Ảnh TEM (a), HRTEM (b) của GQDs-GO**

Quan sát ảnh TEM của vật liệu GQDs-GO có thể thấy rõ các tấm màng mỏng với kích thước từ hàng chục đến hàng trăm  $\mu\text{m}$  nằm chồng chập lên nhau. Đây được coi là các tấm graphene oxit hình thành từ quá trình oxi hóa nguyên liệu đậm carbon. Ngoài ra, có thể quan sát được các vật liệu dạng hình cầu được cho

là GQDs với kích thước chủ yếu dao động trong khoảng 7-12 nm. Việc chuyển hóa thành công của đẽm carbon thành các dạng graphen khác nhau được khẳng định rõ ràng hơn trong kết quả IR (Hình 3.35).



**Hình 3.35. Phổ IR của GQDs-GO so với đẽm carbon, GQDs và GO**

So sánh kết quả IR của GQDs-GO so với đẽm carbon, GQDs và vật liệu GO, có thể nhận thấy sự xuất hiện rõ nét của các dao động đặc trưng cho các liên kết O-H, C=O và C-O của GQDs-GO so với chỉ thuần liên kết C-C trong cấu trúc đẽm carbon. Cụ thể, kết quả IR của GQDs-GO xuất hiện các dao động đặc trưng cho các liên kết –OH tại số sóng  $3323\text{ cm}^{-1}$ , C=C tại  $1642\text{ cm}^{-1}$ , C-O (liên kết trong nhóm C-OH) tại  $1351\text{ cm}^{-1}$  và C-O-C (liên kết không đối xứng trong cấu trúc epoxi), tại  $1095\text{ cm}^{-1}$ . Các dao động đặc trưng này của GQDs-GO trùng lặp với kết quả IR thu được trước đó của GQDs và sản phẩm graphen oxit (GO, kết quả kế thừa từ đề tài trước của PTNTĐ). Đây được cho là các nhóm chức đặc trưng sẽ xuất hiện trên vật liệu graphen và GQDs sau quá trình oxi hóa [54, 150] và chính là cơ sở, tạo cơ hội neo bám cho các tiểu phân nano Pt dẫn đến giảm

hiện tượng kết tụ của các tiểu phân Pt. Ngoài ra, các nhóm chức chứa oxy của GQDs còn đóng vai trò ngăn ngừa sự chồng chập của các tấm GO.

Như vậy, từ các kết quả đặc trưng ở trên bước đầu dự đoán GQDs-GO là vật liệu chất mang mang đặc tính của cả GQDs và GO.

### ***3.3.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng kim loại Pt tới hoạt tính xúc tác Pt/(GQDs-rGO)***

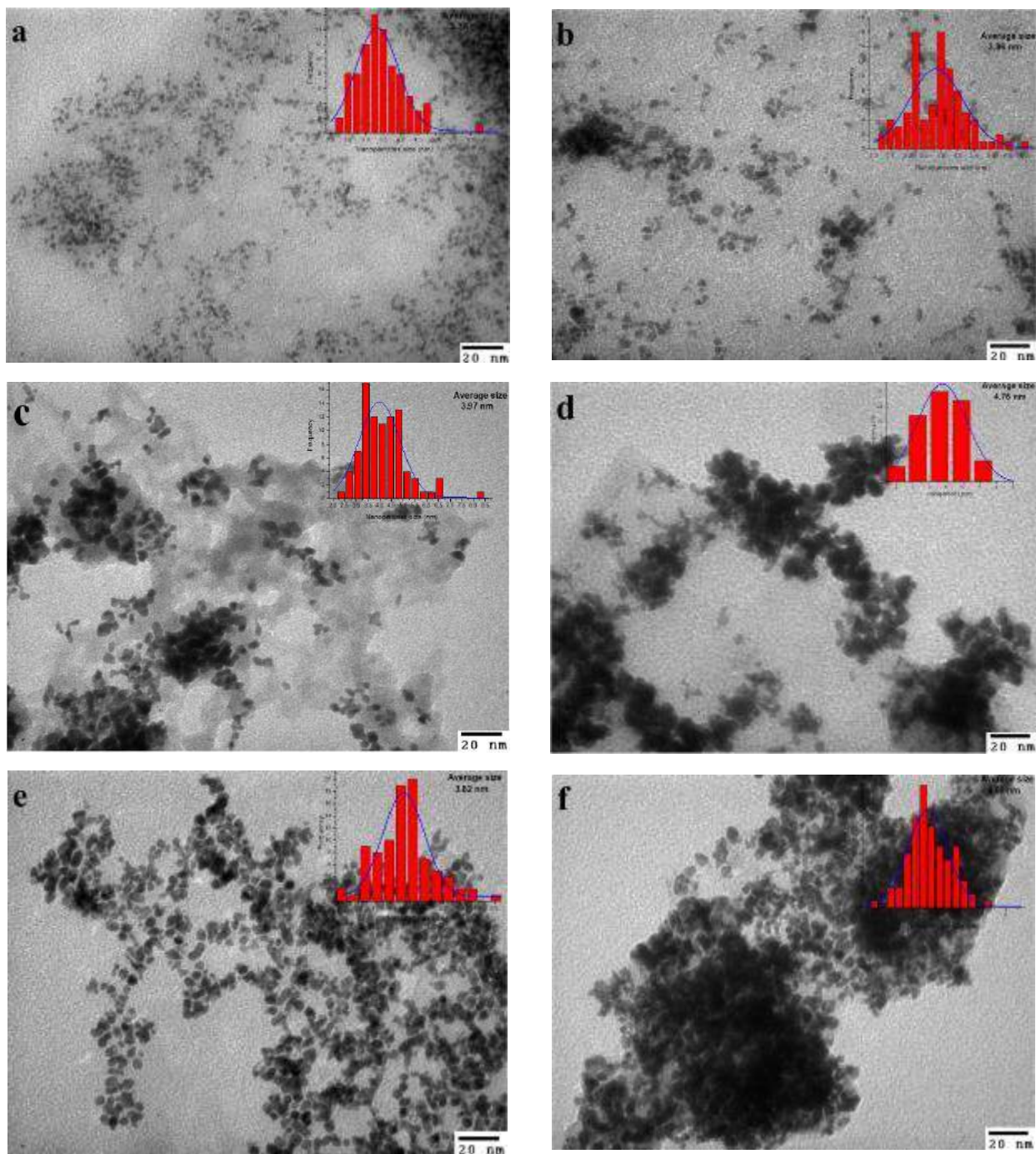
#### ***3.3.2.1 Kết quả đặc trưng tính chất hóa lý của các xúc tác***

Hình 3.36 trình bày kết quả TEM đặc trưng hình cấu trúc của các xúc tác trên cơ sở GQDs-GO tại các hàm lượng Pt khác nhau, dao động từ 1-11% (về khối lượng) trên cơ sở kế thừa kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng Pt/GQDs (mục 3.2.1), đồng thời, cũng tiến tới khảo sát và lựa chọn hàm lượng Pt thích hợp trên loại chất mang mới này.

Phân bố kích thước hạt của các xúc tác cũng được xác định thông qua kết quả TEM và trình bày chi tiết trong Hình 3.36. Kết quả chụp TEM nhằm xác định cấu trúc tế vi của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) tại các hàm lượng kim loại Pt khác nhau được thể hiện trên Hình 3.36. Dễ dàng nhận thấy các hạt tiểu phân nano được cho là Pt xuất hiện tương đối thưa thớt tại hàm lượng 0,98 % và 2,79 % Pt mang trên chất mang GQDs-GO. Cấu trúc tế vi của xúc tác Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) và Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) cho thấy, các tiểu phân kim loại Pt có kích thước trung bình tương ứng khoảng 3,97 nm và 4,76 nm phân tán trên các tấm graphen và GQDs. Tuy nhiên, xuất hiện sự kết tụ của một số tiểu phân Pt trên rìa bề mặt chất mang. Trong khi đó, hình ảnh TEM đại diện cho xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) lại cho thấy rằng, các hạt nano bạch kim được phân tán với mật độ cao và tương đối đồng đều trên chất mang GQDs-GO, phần lớn các hạt nano Pt nằm trong phạm vi 2– 4 nm với kích thước trung bình 3,82 nm. Xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) lại cho thấy các tiểu phân Pt phân bố không



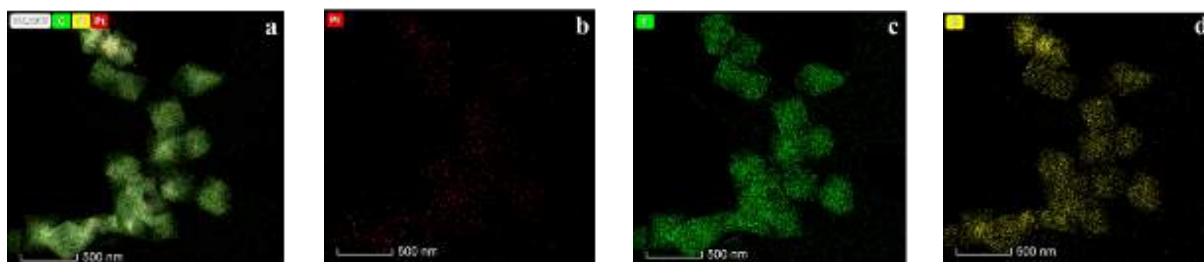
đồng đều, có xu hướng kết tụ thành các đám hạt lớn, các hạt lớn này xuất hiện với mật độ tương đối dày đặc.



**Hình 3.36.** Ảnh TEM của các xúc tác: Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (a); Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (b), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (c), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (e), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (f).

Ngoài ra, khi quan sát ảnh TEM còn cho thấy, các tiểu phân Pt của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) còn có xu hướng nằm trên các tấm graphen và xuất hiện cả những điểm hạt Pt mang trực tiếp trên các GQDs theo cấu trúc hạt/hạt.

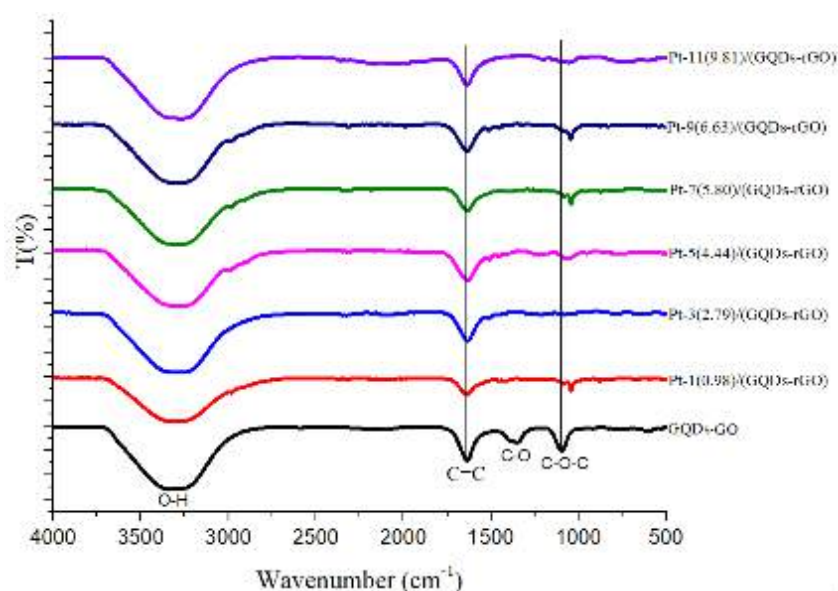
Sự phân tán của pha hoạt tính Pt lên chất mang của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) được thể hiện rõ nét qua hình ảnh HAADF-STEM (Hình 3.37) dưới đây.



**Hình 3.37. HAADF-STEM của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO): Pt (b), C (c), O (d).**

Nhận thấy, sự phân tán của các tiểu phân Pt khá đồng đều trên bề mặt chất mang. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả từ ảnh TEM (Hình 3.36d).

Phổ FT-IR cho phép xác định phần nào các nhóm chức có trong cấu trúc chất mang và xúc tác Pt/(GQDs-rGO) tại các hàm lượng Pt (Hình 3.38).

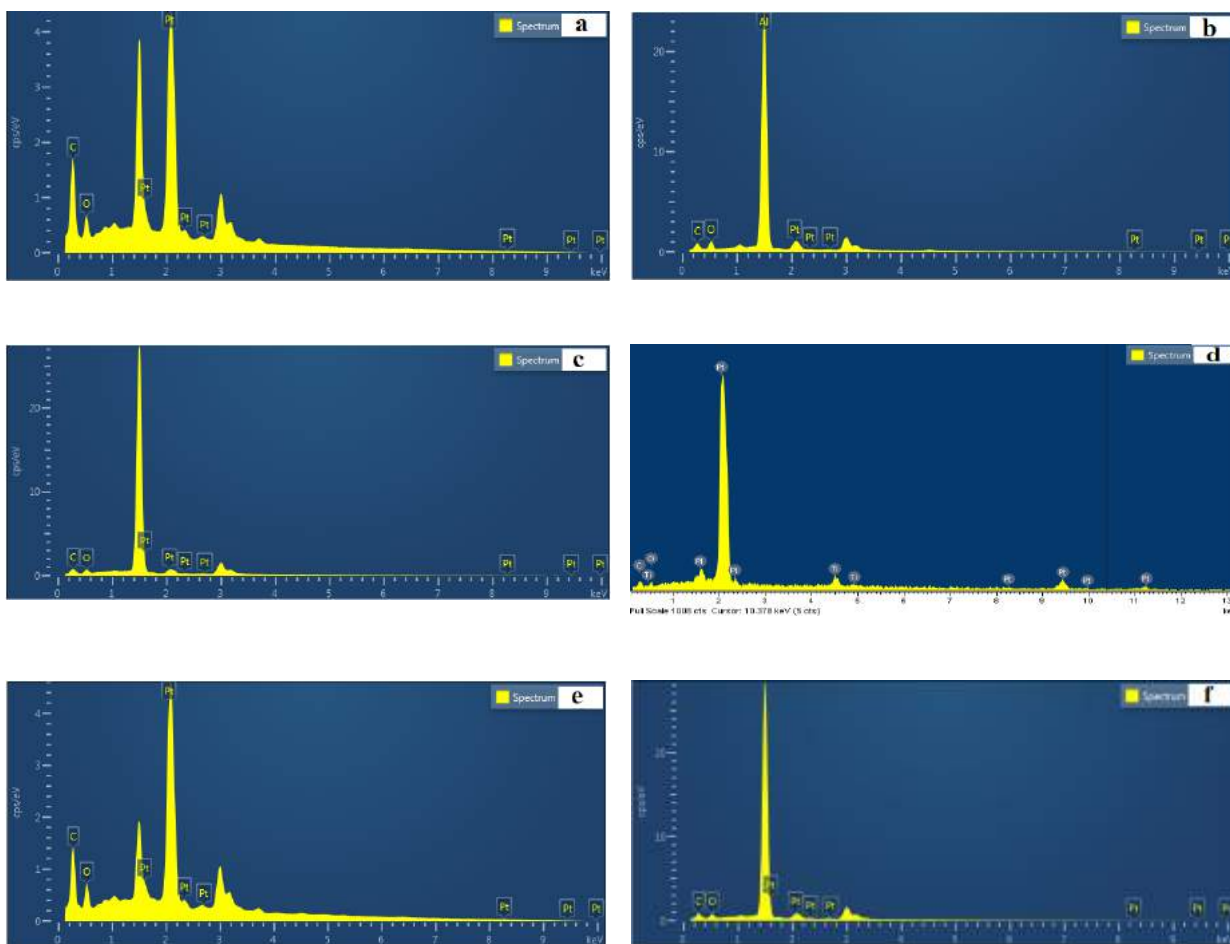


**Hình 3.38. Phổ IR của các xúc tác tại các hàm lượng Pt khác nhau**

Từ kết quả ghép phổ IR cho thấy, các dải hấp thụ của GQDs-GO và các loại xúc tác Pt/(GQDs-rGO) ở 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  đại diện cho dao động kéo dài của liên kết O-H. Các cực đại ở 1590  $\text{cm}^{-1}$  đại diện cho dao động của C = C. Riêng đối với mẫu GQDs-GO xuất hiện các dao động tại 1350  $\text{cm}^{-1}$  (O-H trong liên kết C-OH) và 1135  $\text{cm}^{-1}$  (liên kết không đối xứng C-O-C trong cấu trúc epoxide). Mẫu xúc tác tổng hợp được cho thấy, sau khi đã đưa pha hoạt tính lên chất mang GQDs-GQ tại các hàm lượng pha hoạt tính khác nhau không có sự khác nhau rõ rệt về số dao động xuất hiện; cụ thể, không xuất hiện các dao động O-H (tại 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) và C-O-C (tại 1135  $\text{cm}^{-1}$ ). Kết quả này chứng tỏ quá trình khử Pt đã loại bỏ phần nào các nhóm chức năng này trên bề mặt của vật liệu thu được sau quá trình tổng hợp xúc tác. Đồng thời, số sóng của các dao động xuất hiện trên các xúc tác tương đối trùng với số sóng tương ứng xuất hiện dao động đó trên bề mặt chất mang, điều này cho thấy điều kiện đưa pha hoạt tính lên GQDs-GO đã không làm thay đổi cấu trúc chất mang.

Phổ tán sắc năng lượng (EDX) của các xúc tác tại các hàm lượng khác nhau được thể hiện trong Hình 3.39.

Nhận thấy, trên tất cả các phổ xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho sự có mặt của các nguyên tố C, O, Pt, Al. Sự có mặt của nguyên tố Al được giải thích là do nền (đế) chứa mẫu của thiết bị đo được làm bằng Al. Các kết quả về thành phần bề mặt của mẫu, bằng phương pháp EDX cho phép khẳng định sự có mặt của pha Pt trên bề mặt xúc tác.



**Hình 3.39. Phổ EDX của các xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (a); Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (b), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (c), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (e), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (f).**

Hàm lượng Pt thực tế của từng loại xúc tác được thể hiện qua kết quả phân tích ICP-MS được thể hiện trong Bảng 3.7 dưới đây. Kết quả trình bày hiệu quả đưa pha hoạt tính lên chất mang GQDs-GO, nhận thấy, hầu hết Pt đều được mang lên chất mang hiệu quả với hiệu suất >65% (về khối lượng) so với tính toán lý thuyết.

**Bảng 3.7. Hàm lượng Pt trên chất mang tính theo phương pháp ICP-MS**

Mẫu xúc tác	Hàm lượng Pt lý thuyết, %	Hàm lượng Pt theo ICP, % (so với tổng xúc tác)
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	11	9,81
<b><i>Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)</i></b>	<b>9</b>	<b>6,63</b>
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	7	5,80
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	5	4,44
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	3	2,79
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	1	0,98

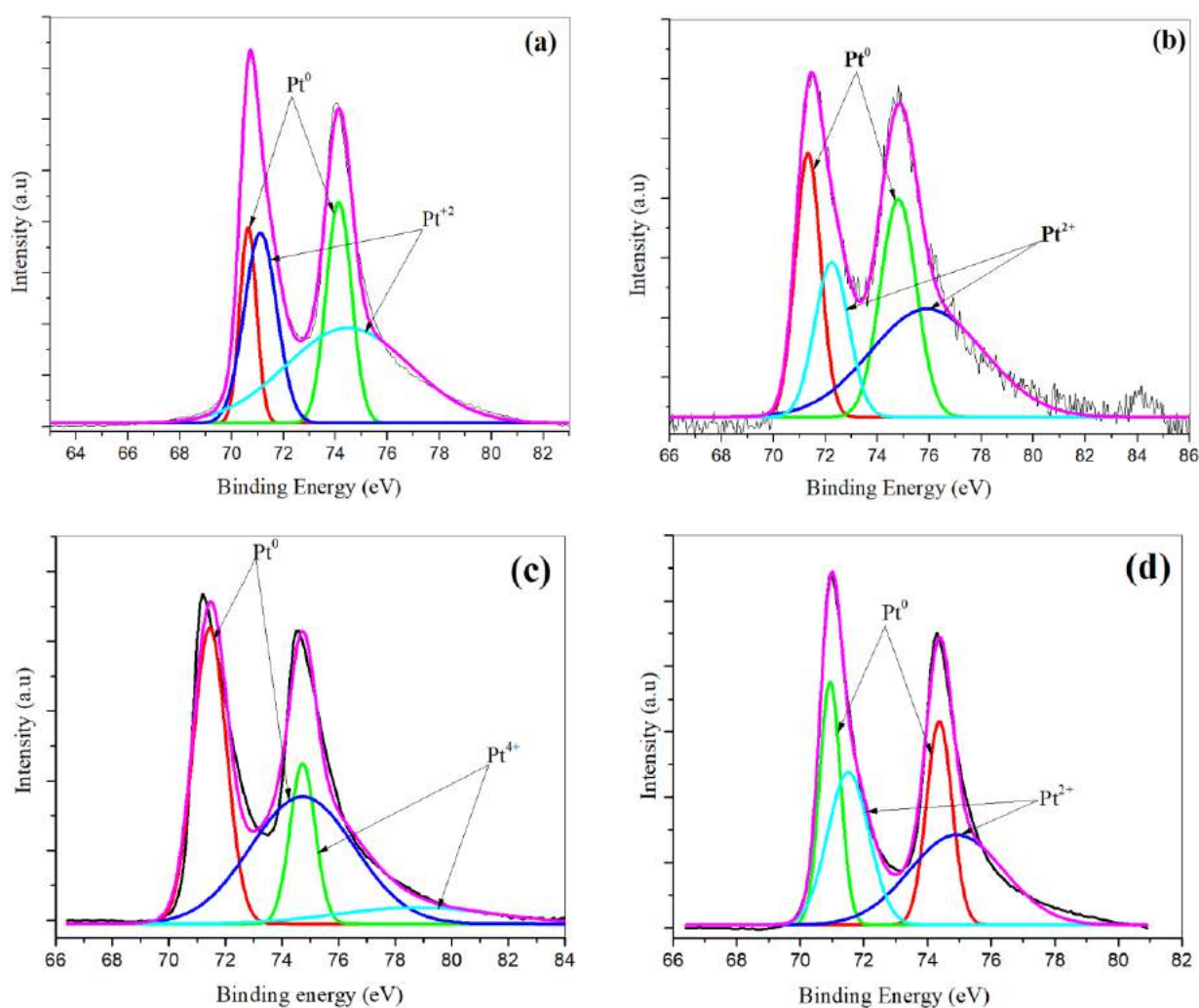
Để hiểu rõ hơn về trạng thái tồn tại của Pt trong các loại xúc tác, bốn loại xúc tác tiêu biểu được phân tích XPS. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.8 và Hình 3.40.

**Bảng 3.8. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)**

Loại xúc tác	Pha tồn tại	Năng lượng liên kết (eV)	Cường độ tương đối (%)
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	Pt (0)	70,62; 74,12	33,07
	Pt (II)	71,10; 74,47	66,93
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	Pt (0)	71,32; 74,80	45,28
	Pt (II)	72,23; 75,90	54,72
<b><i>Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)</i></b>	<b><i>Pt (0)</i></b>	<b><i>71,45; 74,73</i></b>	<b><i>77,73</i></b>
	<b><i>Pt (IV)</i></b>	<b><i>74,52; 78,75</i></b>	<b><i>22,27</i></b>
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	Pt (0)	70,93; 74,36	41,08
	Pt (II)	71,50; 74,98	58,92

Phổ XPS thu được trên Bảng 3.8 và Hình 3.40a cho thấy, đối với chất xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), bên cạnh sự xuất hiện của pic đặc trưng cho sự tồn

tại của  $Pt^0$  tại năng lượng liên kết 70,62; 74,12 eV, còn xuất hiện thêm các pic đặc trưng của  $Pt^{2+}$  tại 71,10 và 74,47 eV. Cường độ tương đối của  $Pt^0$  trong xúc tác này là 33,07 %. Phổ XPS Pt 4f của xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) được trình bày trong Hình 3.40b cũng cho thấy trạng thái tồn tại của  $Pt^0$  có trong xúc tác tại năng lượng liên kết là 71,32 và 74,80 eV. Đồng thời, cũng cho thấy sự xuất hiện của hai pic tại năng lượng liên kết 72,23; 75,90 đặc trưng cho trạng thái oxi hóa 2+ của Pt; trong đó  $Pt^0$  trong xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) chiếm 45,28 %.

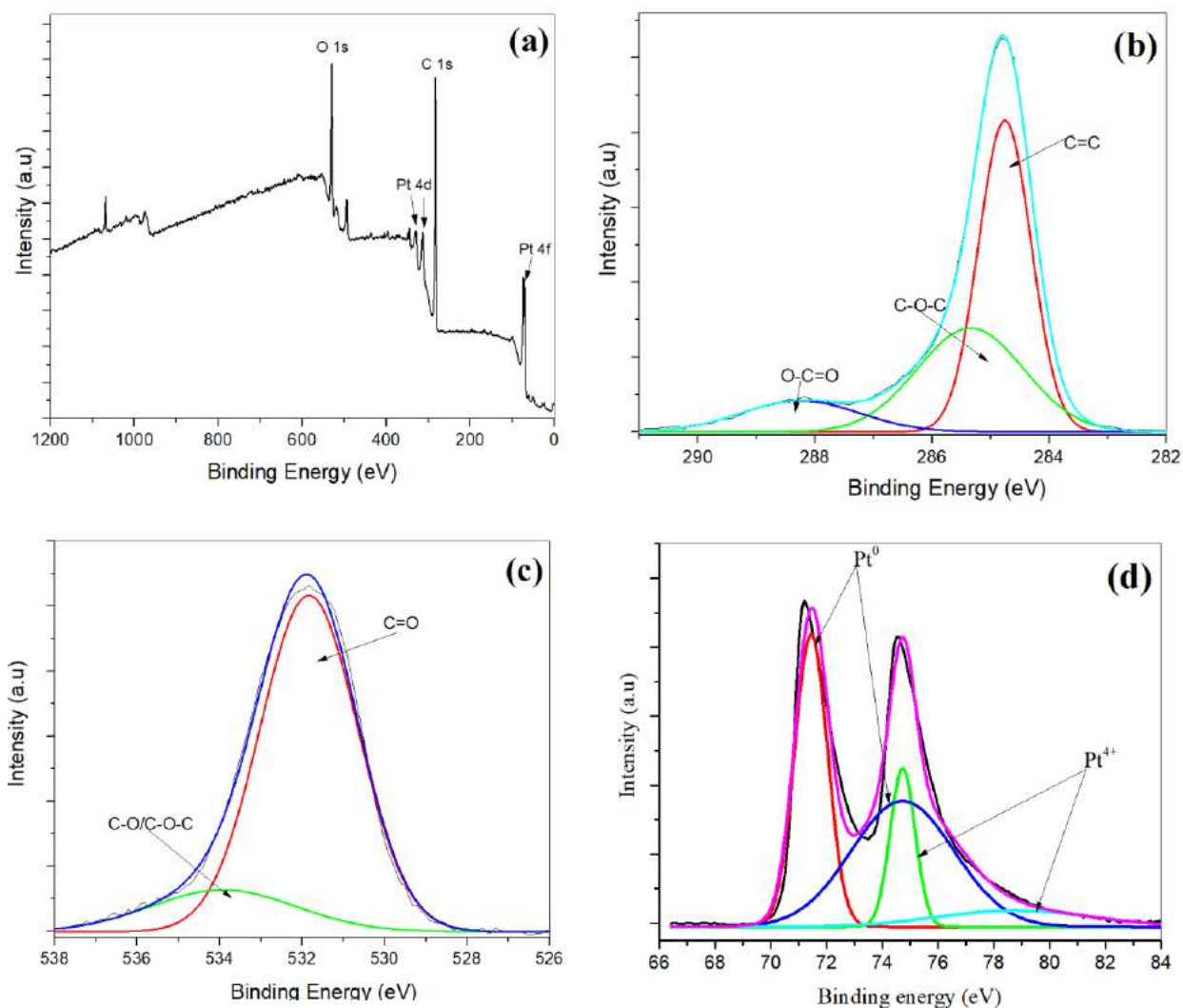


**Hình 3.40. Phổ XPS Pt của Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a); Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b); Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d).**

Trong khi đó, Hình 3.40c thể hiện kết quả đặc trưng XPS của Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) hầu như chỉ cho thấy sự xuất hiện trạng thái số oxi hóa Pt<sup>0</sup> (chiếm 77,73%) trong xúc tác này; sự xuất hiện của Pt (IV) chứng tỏ rằng ngay sau khi tổng hợp, một phần Pt (IV) chưa được khử hoặc là một lượng Pt (II) đã bị chuyển hóa thành Pt (IV) trong quá trình tổng hợp xúc tác Pt [151] chỉ chiếm 22,27%. Hàm lượng Pt<sup>0</sup> của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cao hơn 55,46% so với hàm lượng Pt<sup>0</sup> trong xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO). Kết quả này dự đoán về hoạt tính điện hóa cao của xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa đối với mẫu xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), bởi vì, hàm lượng Pt(0) có trong xúc tác tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ alcohol tại các tâm hoạt tính xúc tác [100] và làm giảm sự ăn mòn điện cực.

Hình 3.41 trình bày chi tiết hơn về các trạng thái của C, O, Pt tồn tại trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

Phổ survey của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (Hình 3.41a) không chỉ cho thấy sự xuất hiện các pic cực đại của C 1s, O 1s mà còn cho thấy cực đại của Pt 4f và Pt 4d. Kết quả có được từ Hình 3.41(b), C1s được chia thành ba đỉnh tương ứng với C=C (284,75 eV), C-O-C (285,34 eV) và O-C=O (288,55 eV) [152]. Hình 3.41(c) O1s được phân tách thành hai đỉnh riêng biệt lần lượt tại 531eV (C=O) và 533eV (C-O/C-O-C) [153]. Kết quả này phù hợp với kết quả có được trước đó từ phổ IR (Hình 3.38). Ngoài ra, trong Hình 3.41(d), gần như chỉ xuất hiện Pt<sup>0</sup> (77,73%) đạt cực đại tại 71,25 và 74,52 eV. Điều này chứng tỏ rằng hầu hết lượng Pt có trong H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> đã bị khử thành Pt<sup>0</sup> nguyên tử [154].



**Hình 3.41. Phổ XPS survey (a), C 1s (b), O 1s (c), Pt 4f (d) của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)**

Bảng 3.9 trình bày chi tiết về trạng thái tồn tại của các nguyên tố có trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO). Dễ dàng nhận thấy, vẫn còn sự xuất hiện với cường độ cao của C lai hóa  $sp^3$  (C-O-C, 285,34 eV) và O (C=O, 531 eV) sau khi đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang GQDs-GO (Bảng 3.9), mở ra tiềm năng cho tính bền xúc tác, bởi vì, sau khi đưa hiệu quả pha Pt lên chất mang GQDs-GO (73,6%), trên bề mặt vẫn còn tồn tại các nhóm chức chứa oxy, giúp ngăn cản quá trình chồng chập của các tấm GO trong môi trường phản ứng khắc nghiệt đối với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).



**Bảng 3.9. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)**

Pha tồn tại	Năng lượng liên kết (eV)	Cường độ tương đối (%)
Pt (0)	71,45; 74,52	77,73
Pt (IV)	74,73; 78,75	22,27
C=C	284,75	52,62
C-O-C	285,34	35,59
O-C=O	288,55	11,79
C=O	531	84,42
C-O/C-O-C	533	15,53

### 3.3.2.2 Đánh giá hoạt tính điện hóa của các xúc tác

Các xúc tác tại các hàm lượng Pt khác nhau trên cơ sở chất mang GQDs-GO được đánh giá diện tích bề mặt hoạt động (ECSA), hoạt tính điện hóa bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đánh giá độ bền hoạt tính thông qua phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian tại thế cố định (CA). Các kết quả này được lần lượt trình bày chi tiết sau đây.

**Bảng 3.10. Bảng tổng hợp kết quả ECSA của các xúc tác**

Tên mẫu	Giá trị ECSA ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ )	
	Môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4$	Môi trường NaOH
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	34,7	99,21
<b>Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)</b>	<b>25,6</b>	<b>89,98</b>
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	22,1	85,06
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	20,3	80,5
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	20,0	76,7
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	17,4	66,2

Giá trị ECSA của các loại xúc tác có xu hướng tăng dần theo hàm lượng Pt, xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) có giá trị ECSA cao nhất khi đạt 99,21  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$  trong môi trường kiềm và 34,7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$  trong môi trường axit. Giá trị thu được trong môi trường kiềm cao hơn đáng kể so với giá trị thu được trong môi trường axit. Các tiểu phân Pt phân tán đồng đều trên bề mặt chất mang không chỉ làm tăng hoạt tính điện hóa của xúc tác mà còn giúp giảm thiểu sự kết tụ của các tấm GO, chưa kể, số lượng pha hoạt tính (hay hàm lượng Pt) là một yếu tố quan trọng quyết định tới giá trị diện tích bề mặt hoạt động (ECSA) của xúc tác [155]. Xu hướng tăng giá trị ECSA kể trên hoàn toàn phù hợp với giá trị ICP thu được từ Bảng 3.7. Đồng thời, dễ dàng nhận thấy rằng xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cho kết quả nổi trội hơn cả khi so sánh với các xúc tác còn lại. Bởi vì, mặc dù hàm lượng Pt thực tế thấp hơn xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) 3,18 % nhưng giá trị ECSA thu được chỉ thấp hơn tương ứng 9,1 và 9,5  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$  tương ứng trong hai môi trường axit và kiềm. Điều này cho thấy các tâm hoạt tính Pt hoạt động hiệu quả trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

Hoạt tính điện hóa của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa etanol và metanol được đánh giá dựa trên mật độ dòng quét thế thuận cực đại  $I_F$  tính trên một đơn vị khối lượng pha hoạt tính Pt bằng phép đo điện hóa quét thế dòng tuần hoàn (CV) trong môi trường axit và kiềm, được trình bày dưới đây.

Khi so sánh hoạt tính điện hoá trong hai môi trường phản ứng, dễ dàng nhận thấy tất cả các xúc tác trong môi trường kiềm đều thể hiện hoạt tính điện hoá cao hơn hẳn so với trong môi trường axit. Kết quả này được giải thích như sau: điện cực chứa Pt trong môi trường kiềm được cải thiện do liên kết yếu của các sản phẩm trên bề mặt chất xúc tác. Tình trạng này không được quan sát thấy trong môi trường axit, nơi liên kết mạnh của các sản phẩm trên bề mặt xúc tác làm cho điện thế anốt tương đối cao hơn. Trong môi trường kiềm, các ion hydroxit có mặt có thể dễ dàng bị hấp thụ để tạo ra quá trình oxy hóa alcohol

ngay cả ở điện thế thấp hơn. Ngoài ra, theo nhận định của tác giả A.V. Tripkovic [156] giải thích về nguyên nhân chất xúc tác gốc bạch kim hoạt động tốt hơn trong môi trường kiềm so với môi trường axit. Cơ chế phản ứng hấp phụ CO<sub>ad</sub> trong hai môi trường diễn ra như sau:

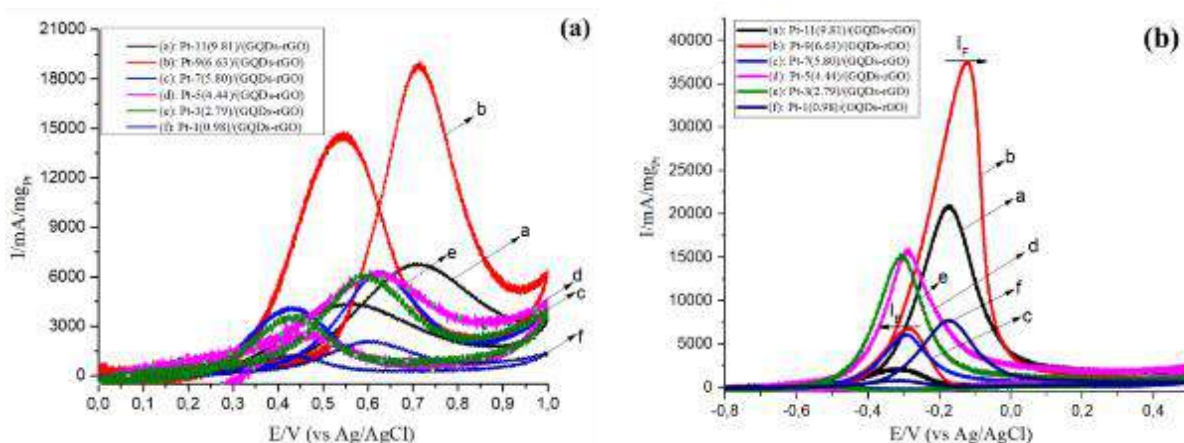
- Môi trường axit:  $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} = \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
- Môi trường kiềm:  $\text{CO}_{\text{ad}} + 2\text{OH}_{\text{ad}} + 3\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Tuy nhiên, trong dung dịch axit, sự hấp phụ OH<sub>ad</sub> bị cản trở do sự hấp phụ cạnh tranh của anion bisulfat trong khi trong môi trường kiềm, hiện tượng này không xảy ra.

Đối với phản ứng oxy hóa điện hóa của metanol, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cũng cho hoạt tính, tính theo một đơn vị khối lượng pha hoạt tính Pt, cao hơn khá nhiều so với các xúc tác còn lại trong cả hai môi trường (Bảng 3.11 và Hình 3.42). Cụ thể, trong môi trường kiềm, hoạt tính của các xúc tác (tính theo mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (7964) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (15701) < Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (16108) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (20264) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (21337) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (36041).

**Bảng 3.11. Kết quả CV của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trong hai môi trường điện li của MOR**

Loại xúc tác	Môi trường H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Môi trường NaOH	
	I <sub>F</sub> mA.mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>	I <sub>F</sub> mA.mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	6968	1,59	21337	9,59
<b>Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)</b>	<b>19920</b>	<b>1,27</b>	<b>36041</b>	<b>5,57</b>
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	6596	1,63	20264	45,03
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	6590	2,39	16162	32,32
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	6360	1,65	15701	31,40
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	2260	1,81	7964	7,96



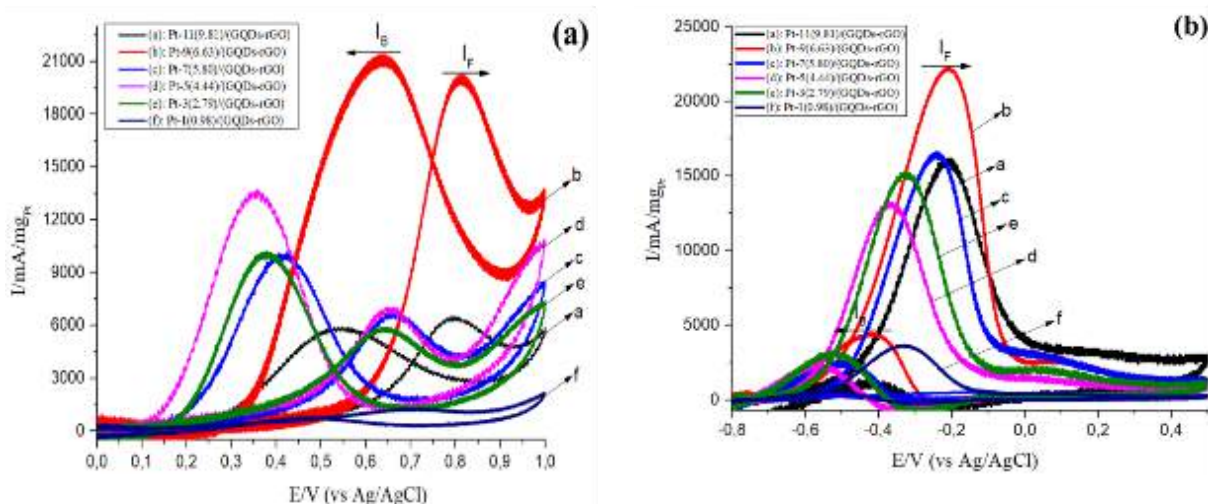
**Hình 3.42. Đường quét CV của các xúc tác: (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + MeOH 1 M, (b): NaOH 0,5 M + MeOH 1 M, tốc độ quét 50 mV.s<sup>-1</sup>.**

Trong môi trường axit hoạt tính của các xúc tác (tính theo mA.mgPt<sup>-1</sup>) được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (2260) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (6360) < Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (6590) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (6968) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (6596) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (18920).

Kết quả đánh giá hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trong EOR cũng được thể hiện trên Bảng 3.12 và Hình 3.43

**Bảng 3.12. Kết quả CV của các xúc tác Pt/(GQDs-rGO) trong hai môi trường điện li của EOR**

Mẫu xúc tác	Môi trường H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Môi trường NaOH	
	I <sub>F</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>	I <sub>F</sub> mA.mgPt <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	6710	1,14	16537	13,02
<b>Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)</b>	<b>19822</b>	<b>0,92</b>	<b>22046</b>	<b>4,89</b>
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	6510	0,64	16805	6,49
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	6492	0,47	16008	6,78
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	6302	0,61	15265	4,73
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	1415	1,67	3836	6,53



**Hình 3.43. Đường quét CV của các xúc tác: (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + EtOH 1 M, (b) NaOH 0,5 M + EtOH 1 M, tốc độ quét 50 mV.s<sup>-1</sup>**

Đối với EOR, trong môi trường axit, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) có mật độ dòng quét thể thuận (I<sub>F</sub>) trên điện cực anot đạt 19822 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, cao hơn rất nhiều so với giá trị 1415 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> của xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO). Trong môi trường kiềm (Hình 3.43b), xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cũng thể hiện hoạt tính điện hóa vượt trội khi giá trị I<sub>F</sub> đạt tới 22046 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, cao gần gấp 6 lần hoạt tính của xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (3836 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>), 1,8 lần xúc tác Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO), 1,3 lần Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) và gấp gần 1,4 lần xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (16537 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>). Kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả TEM đã trình bày trước đó (Hình 3.36), theo đó, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) có kích thước hạt nhỏ nhất, độ phân tán và mật độ pha hoạt tính phân tán trên chất mang GQDs-GQ tốt nhất trong các xúc tác. Điều này cho phép etanol khi được hấp phụ lên bề mặt xúc tác có khả năng tiếp xúc và mật độ tiếp xúc tốt hơn với các tâm hoạt tính Pt, giúp thúc đẩy quá trình phản ứng oxy hóa và sinh ra dòng điện với cường độ lớn hơn. Trong khi đó, các xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO); Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO); Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) và Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) có mật độ và độ phân tán các tiểu phân kim loại kém hơn so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO),

các tiểu phân hoạt tính có xu hướng co cụm, tụ lại thành các cụm tâm hoạt tính có kích thước khá lớn, làm giảm khả năng tiếp xúc của etanol với các tâm hoạt tính.

Ngoài ra, khi so sánh xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs (Bảng 3.5), mặc dù hàm lượng Pt thực tế (theo ICP-MS) chênh lệch nhau không đáng kể, nhưng giá trị mật độ dòng thu được, đặc biệt trong phản ứng EOR tăng vượt bậc (tăng gần 4 lần trong môi trường axit và gần 2,6 lần trong môi trường kiềm), kết quả này có thể được giải thích do sự có mặt của GO trong cấu trúc chất mang. Cụ thể như sau: sự có mặt của GO cung cấp thêm diện tích lớn cho các tiểu phân Pt phân tán mà không làm ảnh hưởng tới 3 vai trò quan trọng của GQDs trong xúc tác cho phản ứng trong DAFC như đã trình bày trong mục 3.2.2. Ngoài ra, tác dụng hiệp đồng của hai loại chất mang đã được phát huy để tăng khả năng phân tán Pt: GQDs giống như các tiểu phân đệm, nằm xen kẽ giữa các tấm rGO, ngăn ngừa sự chồng chập của các tấm rGO; GQDs với đặc tính ưa nước làm tăng cường khả năng phân tán của xúc tác trong mục xúc tác; trên cơ sở các khuyết tật và các nhóm chức (Phổ IR-Hình 3.35) tồn tại trên bề mặt của hai loại chất mang, tạo điều kiện thuận lợi để các tiểu phân pha hoạt tính Pt gắn lên đồng đều và với mật độ cao hơn, kết hợp với khả năng dẫn điện tử của GQDs, giúp cho phản ứng chuyển giao điện tử giữa Pt và alcohol đặc biệt là etanol diễn ra dễ dàng và hiệu quả, làm rút ngắn khoảng cách giữa EOR và MOR. Như vậy, có thể nhận định tạm thời rằng, dòng chất mang mới này không chỉ làm rút ngắn thời gian và chi phí tổng hợp chất mang mà còn mang lại hiệu quả cao cho quá trình chế tạo vật liệu xúc tác tốt cho điện cực anot của DAFC.

Độ bền của các xúc tác chứa Pt trong EOR và MOR ở cả hai môi trường axit và kiềm, được đánh giá bởi các đường quét dòng theo thời gian (CA), được trình bày trên Bảng 3.13 và Bảng 3.14 tương ứng.

Bảng 3.13 trình bày kết quả quét CA trong EOR.

**Bảng 3.13. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa của các xúc tác bằng phép đo CA trong 2 môi trường phản ứng khác nhau của EOR**

Xúc tác	Mật độ dòng quét thế còn lại theo thời gian, %					
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + EtOH 1 M					
	1 s	500 s	1000 s	2000 s	3000 s	4000 s
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	100	25,24	19,49	13,95	11,07	8,05
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	100	36,04	21,37	14,20	13,50	8,92
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	100	27,56	18,06	13,09	10,15	7,22
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	100	24,99	18,02	11,00	10,62	6,89
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	100	25,09	13,28	8,30	7,85	6,44
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	100	10,69	8,21	5,29	4,89	4,22
Xúc tác	NaOH 0,5 M + EtOH 1 M					
	1 s	500 s	1000 s	2000 s	3000 s	4000 s
	Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	100	10,20	5,25	2,48	1,43
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	100	23,09	10,27	8,12	5,82	2,76
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	100	14,95	5,72	4,67	3,12	1,86
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	100	13,08	5,99	3,58	2,03	1,08
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	100	10,59	4,98	2,03	1,02	0,97
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	100	9,52	3,23	1,87	0,90	0,83

Tương tự đối với dòng xúc tác trên cơ sở chất mang GQDs, tất cả các xúc tác khảo sát trên chất mang GQDs-GO đều có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian ban đầu. Sự suy giảm rất nhanh giá trị mật độ dòng quét thế cực đại, hay hoạt tính điện hóa của các xúc tác trong EOR hay MOR được giải thích do điều kiện làm việc của phép đo CA. Phép đo CA biến thiên mật độ dòng

theo thời gian tại thế ứng với thế đỉnh pic  $I_F$  của phép đo CV trước (tức là tại điểm điện thế mà quá trình oxy hóa alcohol diễn ra mãnh liệt nhất), do đó, các xúc tác bị ép phải làm việc với hiệu suất cao nhất, đây được coi là điều kiện làm việc khắc nghiệt đối với xúc tác điện hóa; chính vì vậy hoạt tính xúc tác bị suy giảm nhanh chóng trong khoảng 500 s làm việc đầu. Chưa kể, hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi các lớp oxide trên bề mặt và các hợp chất trung gian chứa carbon sinh ra trong quá trình oxy hóa alcohol cũng xuất hiện trong giai đoạn phản ứng này. Đáng chú ý nhất là hai xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) và Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) đều thể hiện độ bền hoạt tính tốt hơn hẳn so với các xúc tác còn lại, trong cả hai môi trường ở cả EOR và MOR.

Mặt khác, trong môi trường kiềm, xu hướng thay đổi độ bền hoạt tính theo thời gian quét của các xúc tác được khảo sát cũng tương tự như trong môi trường axit. Các xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) và Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) đều cho mật độ dòng sau khi quét 4000 s xấp xỉ nhau, lần lượt là  $144 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và  $167 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , cao hơn đáng kể so với xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ( $55 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Riêng xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) thể hiện độ bền cao hơn hẳn so với các xúc tác còn lại, sau 4000 s phản ứng trong điều kiện khắc nghiệt, mật độ dòng đạt được trong môi trường axit và kiềm lần lượt là 1669 và  $595 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ .

Bảng 3.14 trình bày kết quả quét CA trong MOR. Nhận thấy, giá trị mật độ dòng quét thế cực đại khi bắt đầu đo CA của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trong môi trường kiềm đạt  $36041 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  tương đương so với giá trị  $19920 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  trong môi trường axit; tương tự với xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO), các giá trị mật độ dòng lần lượt là  $7964 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và  $2260 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Riêng với xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO), nếu sau 500 s quét CA, mật độ dòng trong môi trường axit suy giảm khoảng 75 % thì trong môi trường kiềm, mật độ dòng suy giảm 91,09%. Các xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO), Pt-



7(5.80)/(GQDs-rGO) và Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO), sau 500 s làm việc đầu, mật độ dòng quét thể cực đại chỉ duy trì được mức 10,6 %; 12,06%; 18,03% và 15 % so với giá trị ban đầu, độ suy giảm cao hơn nhiều so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

**Bảng 3.14. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa của các xúc tác bằng phép đo CA trong 2 môi trường phản ứng khác nhau của MOR**

Xúc tác	Mật độ dòng quét thể còn lại theo thời gian, %					
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + MeOH 1 M					
	1 s	500 s	1000 s	2000 s	3000 s	4000 s
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	100	25,24	19,49	13,95	11,07	8,05
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	100	36,20	20,87	15,20	12,56	9,92
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	100	36,22	18,56	14,09	10,85	7,52
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	100	34,21	19,02	14,00	10,62	7,37
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	100	30,09	23,28	12,30	11,85	6,44
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	100	25,32	18,21	8,63	8,02	5,21
Xúc tác	NaOH 0,5 M + MeOH 1 M					
	1 s	500 s	1000 s	2000 s	3000 s	4000 s
	Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	100	15,01	2,31	1,92	1,39
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	100	22,90	11,71	4,53	4,02	3,9
Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)	100	18,03	3,72	2,62	2,02	1,6
Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO)	100	12,06	3,35	2,29	2,97	1,2
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)	100	10,6	4,01	3,03	1,99	1,03
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO)	100	8,91	3,32	2,22	1,37	0,86

Khi so sánh kết quả đo CA của các xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO), Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) trong 2 môi trường EOR, dễ dàng nhận thấy, trong môi trường kiềm (Hình 3.45), mật độ dòng quét thể theo thời gian có xu hướng giảm nhanh hơn so với môi trường axit dù giá trị mật độ dòng khi bắt đầu quét CA trong kiềm cao hơn nhiều so với axit.

Trong môi trường axit, mặc dù xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) thể hiện hoạt tính ở mức vừa phải nhưng hoạt tính giữ ổn định trong thời gian dài. Sau 4000 s làm việc, mật độ dòng còn lại của xúc tác này là  $210 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , tương đương với giá trị thu được trên xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) và cao hơn rõ rệt so với giá trị thu được trên xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ( $90 \text{ mA.mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Hai lập luận được đưa ra để lý giải cho sự khác nhau về tốc độ suy giảm hoạt tính của xúc tác đối với loại chất mang mới này: (1) trong 2 môi trường phản ứng axit và kiềm cũng dựa theo hiện tượng hấp phụ anion đã được công bố trong các công trình nghiên cứu về xúc tác sử dụng cho pin DAFC [157]. (2) Trong môi trường kiềm, xảy ra quá trình cacbonat hóa làm xuất hiện các kết tủa gây bít tắc các mao quản tâm hoạt tính như được giải thích trong mục 3.2.3 đối với chất xúc tác Pt mang trên GQDs.

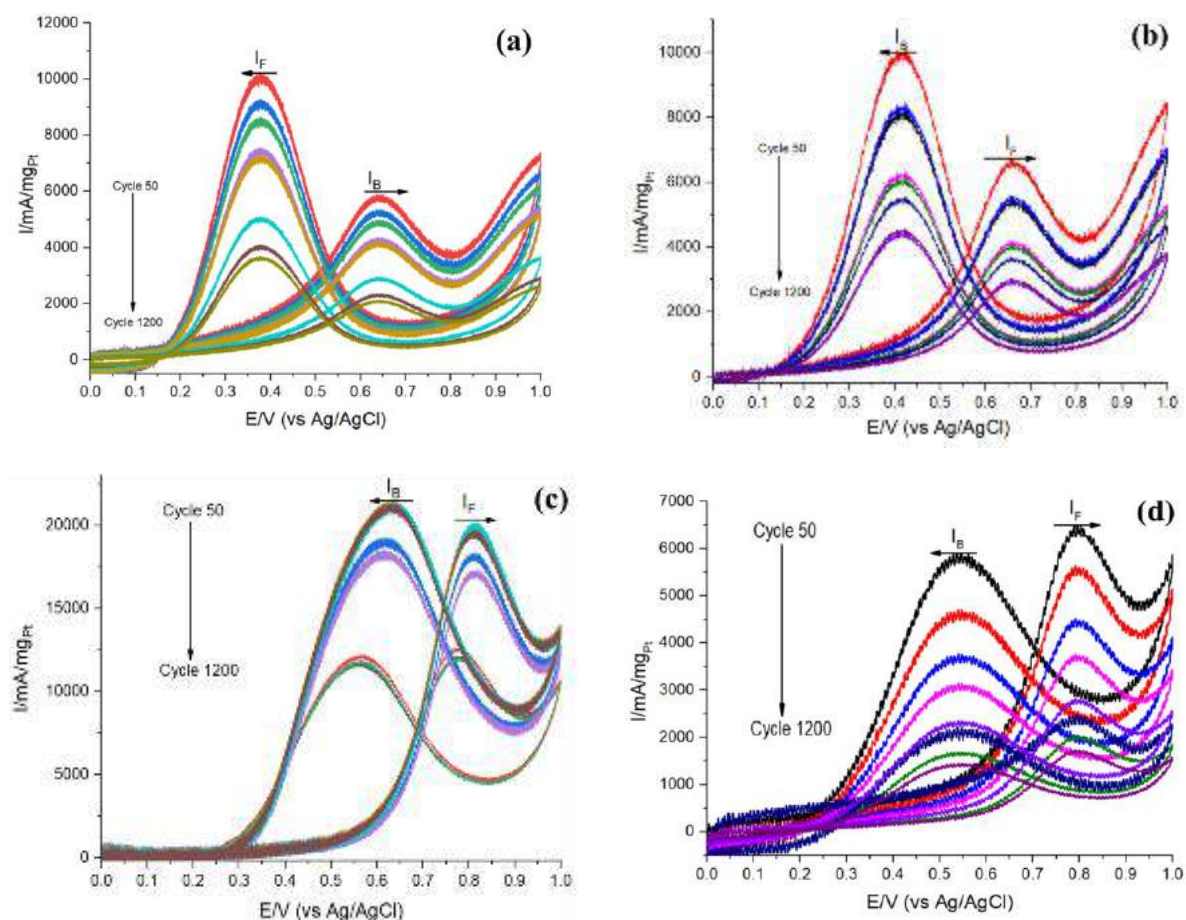
### **3.3.2.3 *Đánh giá độ ổn định hoạt tính của các xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) và Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)***

Bốn loại chất xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) và Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) nhận thấy có nhiều triển vọng ứng dụng làm xúc tác phủ điện cực anot hơn cả (về hoạt tính), do đó, bốn xúc tác này được kiểm tra độ ổn định hoạt tính bằng cách quét đường thế dòng tuần hoàn trong 1200 vòng quét liên tiếp với tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , tại khoảng thế từ -0,2 V đến 1 V trong môi trường axit và 400 vòng liên tiếp từ -1 V đến 0,5 V trong môi trường kiềm. Hoạt tính của các xúc tác được hoạt hóa và đi tới ổn định sau khoảng 50 chu kỳ. Coi

cường độ dòng quét thể tuần hoàn tại chu kỳ thứ 50 như giá trị mốc để so sánh ( $I_{F0}$ ).

Nhận thấy, trong cả 2 môi trường phản ứng, hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) luôn cao nhất trong các xúc tác, ngoài ra, độ ổn định hoạt tính cũng tốt nhất. Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính được thể hiện từ Hình 3.44 đến Hình 3.47.

a. Trong môi trường  $H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M

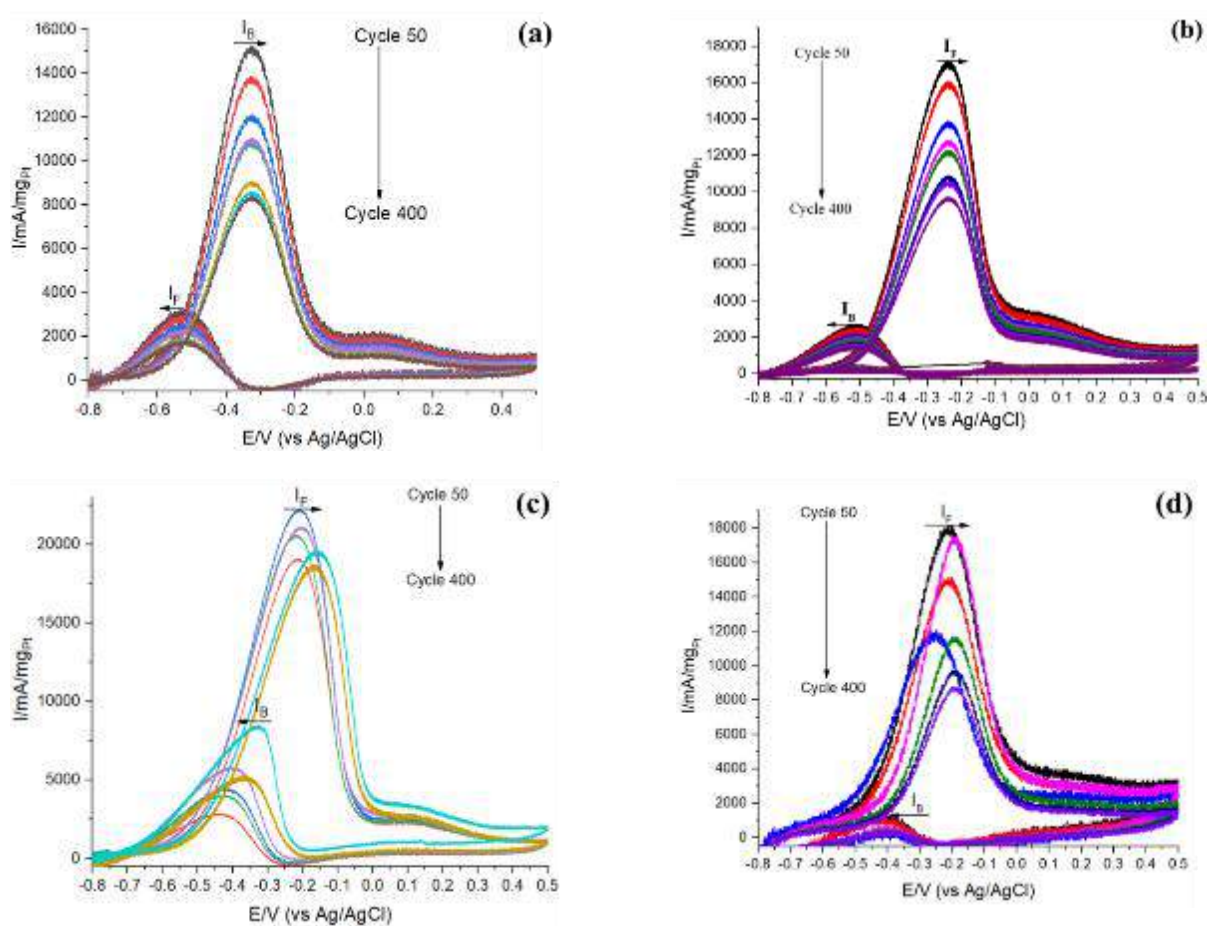


**Hình 3.44. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d).**

Kết quả đánh giá độ ổn định hoạt tính của các xúc tác trong môi trường  $H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M cho thấy các xúc tác có độ ổn định tương đối khác

nhau sau 1200 vòng quét liên tục. Cụ thể, so với các xúc tác khác, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cho kết quả mật độ dòng và độ ổn định hoạt tính cao nhất với giá trị mật độ dòng giảm 40,33% tại vòng quét thứ 1200. Trong khi đó, cũng tại vòng quét này, các xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) giảm tương ứng 76,61; 66,23% và 58,57%. Ngoài ra, tỉ lệ  $I_F/I_B$  sau 1200 vòng quét liên tục của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cao nhất chứng tỏ sự chịu đựng của xúc tác với các hợp chất sinh ra trong quá trình oxi hóa etanol cao và gần như không bị sụt giảm nhiều sau nhiều chu kỳ phản ứng.

*b. Trong môi trường NaOH 0,5 M + EtOH 1 M*



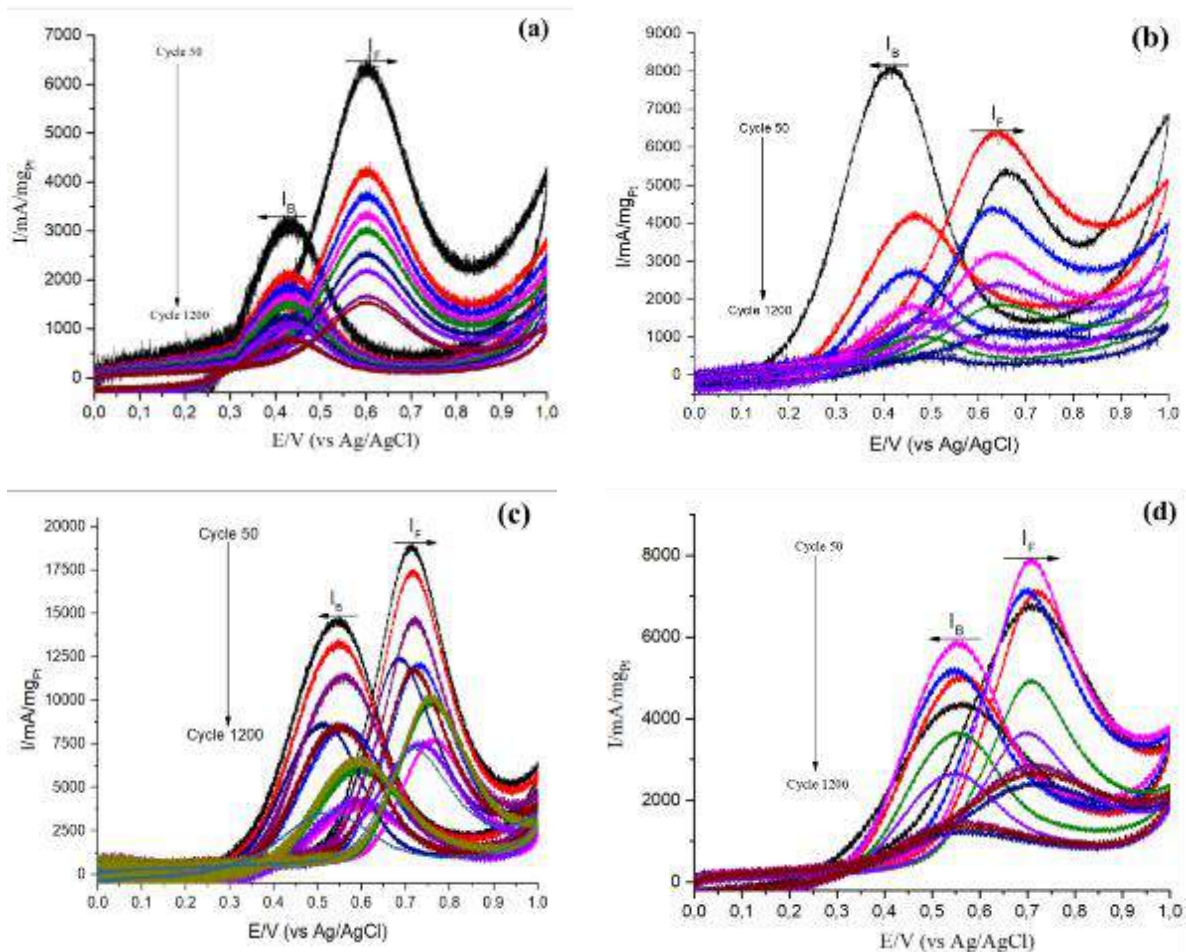
**Hình 3.45. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d).**

Nhận thấy, sau 400 chu kỳ quét liên tục trong môi trường NaOH 0,5 M + EtOH 1 M, bốn loại xúc tác tại các hàm lượng Pt khác nhau đều có xu hướng giảm hoạt tính do hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi các hợp chất trung gian như  $\text{CHO}_{\text{hp}}$  và  $\text{CO}_{\text{hp}}$ ... sinh ra trong quá trình oxi hóa etanol [158]. Trong số này, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) có mật độ dòng oxi hóa cao nhất và độ ổn định sau nhiều chu kỳ phản ứng liên tục tốt nhất.

Thật vậy, sau 400 s, mật độ dòng còn lại của xúc tác này đạt 18564  $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ , gấp 2,16 lần so với xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) ( $8582 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ); 2,65 lần xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) ( $8582 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ); 2,2 lần xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ( $8268 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). Mức độ suy giảm cường độ dòng này thấp hơn rõ rệt so với giá trị được công bố của xúc tác Pt/rGO và tương đương với xúc tác Pt trên chất mang GQDs. Đồng thời, độ bền hoạt tính của xúc tác còn được khẳng định khi không quan sát thấy sự biến đổi về hình dạng đường quét CV sau nhiều chu kỳ phản ứng liên tục của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

*c. Trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + MeOH 1 M*

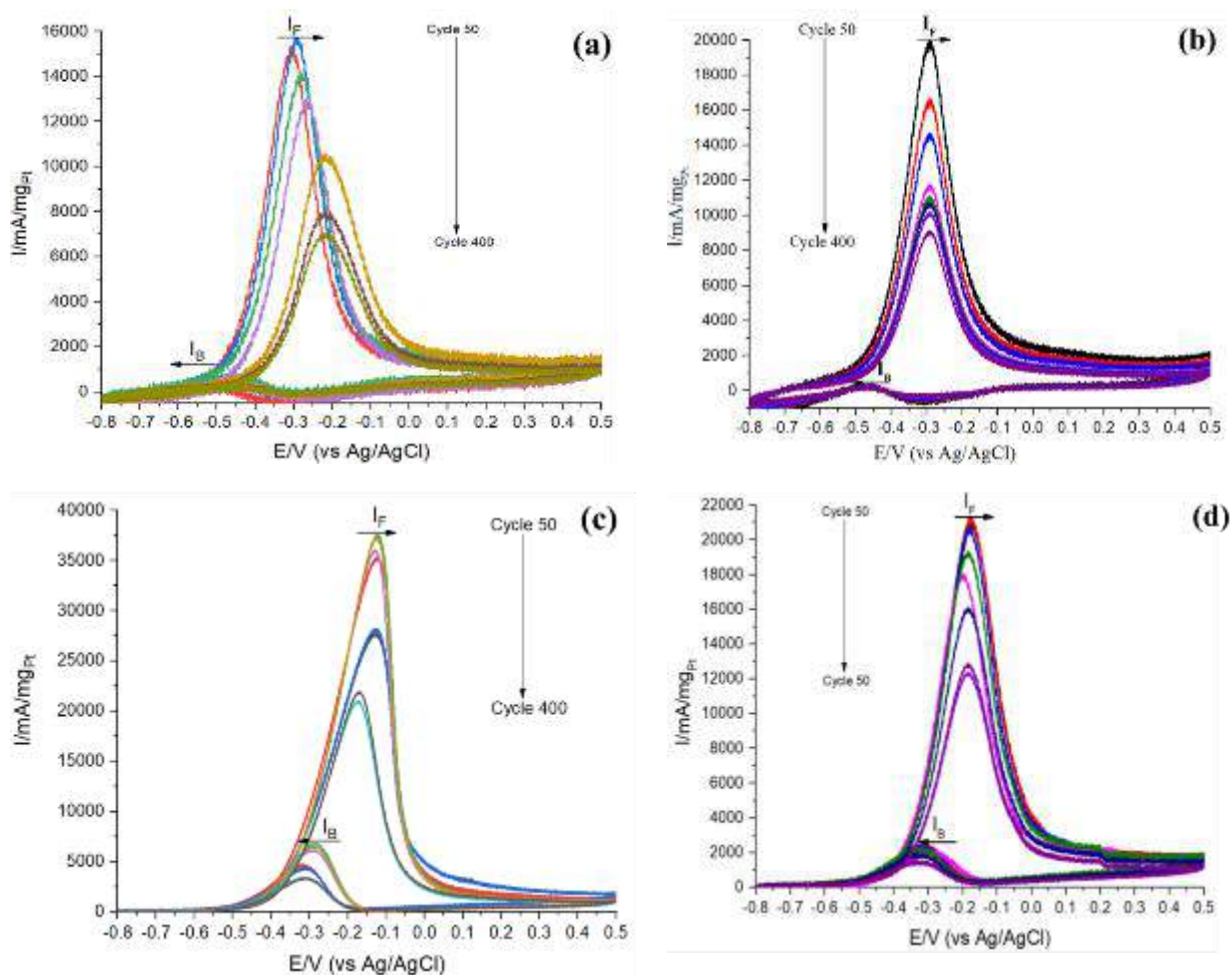
Tương tự như trong EOR, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cũng thể hiện hoạt tính và độ ổn định cao hơn so với các xúc tác còn lại. Trong điều kiện quét liên tục 1200 vòng, mật độ dòng của các xúc tác còn lại được sắp xếp theo chiều tăng dần như nhau: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (24,26%) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (28,55%) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (30,23%) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (60,92%).



**Hình 3.46. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d).**

*d. Trong môi trường NaOH 0,5 M + MeOH 1 M*

Độ giảm mật độ dòng còn lại sau 400 chu kỳ quét liên tục của xúc tác được sắp xếp theo chiều tăng dần như sau: Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (42,01%) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (42,57%) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (44,45%) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (55,88%).



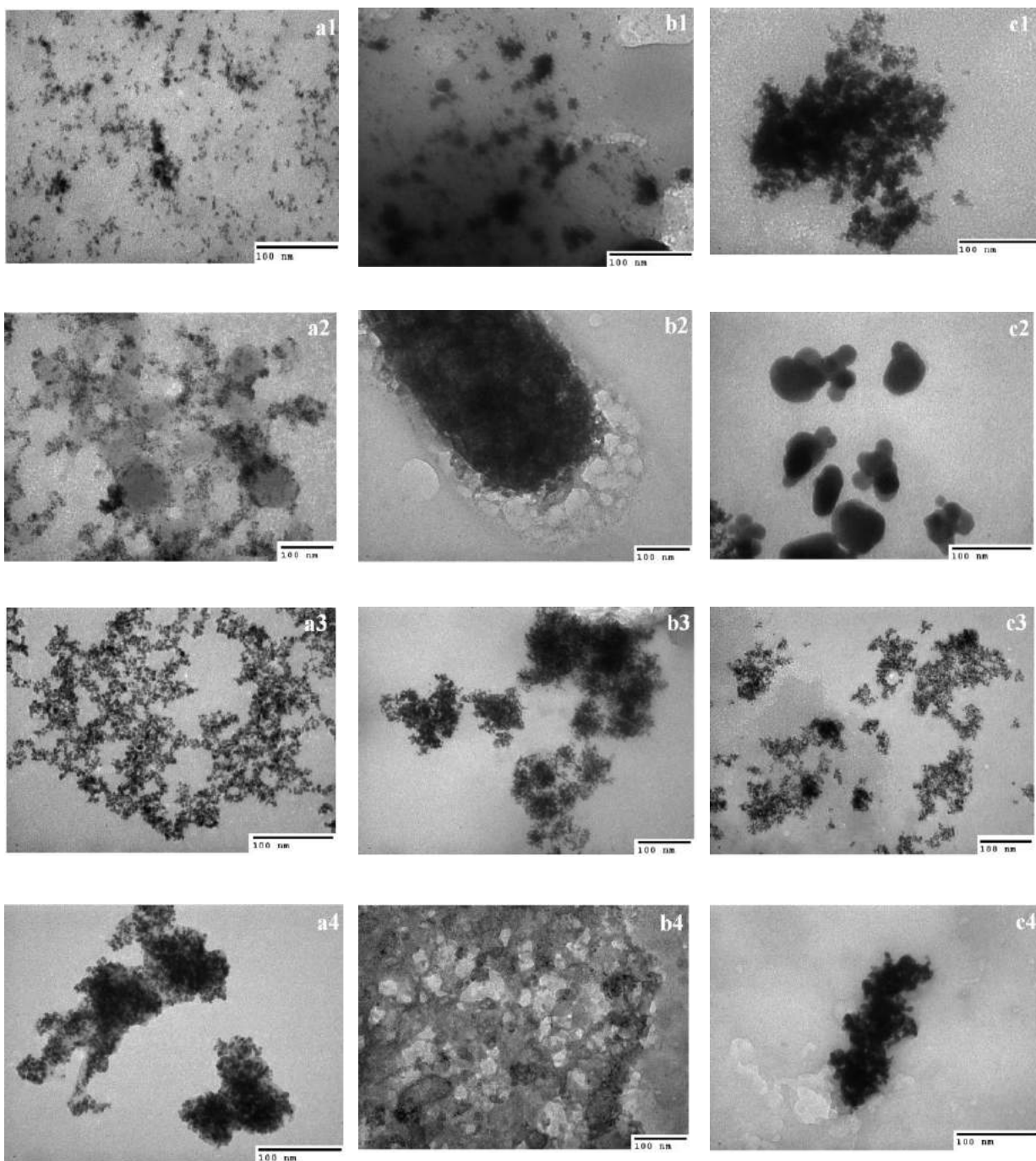
**Hình 3.47. Độ ổn định hoạt tính: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (a), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (c), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (d).**

Đồng thời, xu hướng biến đổi về độ bền của dòng xúc tác này mang trên chất mang GQDs-GO cũng diễn ra tương tự như đối với chất xúc tác mang trên chất mang GQDs. Đó là, đối với cả hai phản ứng EOR và MOR, trong môi trường kiềm sự sụt giảm hoạt tính điện hoá sau nhiều chu kỳ quét liên tục diễn ra nhanh và sâu hơn so với trong môi trường axit. Hiện tượng này vẫn được lý giải bởi cùng nguyên nhân với xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs là trong môi trường axit, bề mặt điện cực bị ảnh hưởng bởi quá trình hấp phụ anion(bi)sulfat nên ức chế sự hấp phụ  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (là hợp chất sinh ra trong quá trình oxi hoá alcohol), dẫn đến sự giảm hoạt tính của xúc tác trong môi trường axit diễn ra chậm hơn trong khi

trong môi trường kiềm không có hiện tượng này xảy ra. Nhận thấy, tất cả các xúc tác được khảo sát đều có chung xu thế về hoạt tính điện hoá ở hai môi trường phản ứng trong cả EOR và MOR.

Do đó, để lý giải cho các kết quả độ bền thu được ở trên, bốn chất xúc tác được chụp lại ảnh TEM (Hình 3.48) sau khi phản ứng trong hai môi trường phản ứng axit và kiềm trong điều kiện khắc nghiệt ở EOR. Sau phản ứng trong môi trường khắc nghiệt, kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) và Pt-1(9.81)/(GQDs-rGO) cho thấy, xảy ra hiện tượng kết tụ của xúc tác sau các quá trình phản ứng oxy hóa điện hóa etanol trong môi trường axit và kiềm. Cụ thể, trong môi trường axit, các tiểu phân được cho là Pt tụ thành những đám lớn phân bố trên bề mặt rGO trong khi trong môi trường kiềm, sự kết tụ xảy ra mạnh mẽ hơn và tạo ra những đám lớn kích thước cỡ micromet. Sự kết tụ này là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng hoạt tính điện hóa của xúc tác sau các chu kỳ phản ứng. Xúc tác 7(5.80)/(GQDs-rGO) xảy ra sự thay đổi đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi và kích thước các tiểu phân của xúc tác trong cả hai môi trường phản ứng axit và kiềm được thể hiện trên (Hình 3.48 b2, c2). Bằng chứng là, bằng phương pháp TEM cho thấy sau 400 vòng quét trong môi trường kiềm, các tiểu phân pha hoạt tính đã kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các cụm hạt kích thước lớn, phân bố rời rạc. Trong khi đó, sau 1200 vòng quét trong môi trường axit các tiểu phân kết tụ lại, tập trung trên bề mặt các mảng lớn rGO thay vì phân bố trên rìa màng GO cỡ micromet. Riêng với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), không có sự thay đổi đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi và kích thước các tiểu phân của trong quá trình oxy hóa điện hóa của etanol trong các môi trường kiềm và axit mà chỉ xảy ra hiện tượng kết tụ xúc tác. Tuy nhiên, trong môi trường axit, sự kết tụ của các tiểu phân ít hơn so với trong môi trường kiềm đã lý giải phần nào nguyên nhân xảy ra hiện tượng giảm hoạt tính mạnh mẽ diễn ra trong môi trường kiềm, so với môi trường axit.





**Hình 3.48. Ảnh TEM của Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO), Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) lần lượt như sau: Trước khi quét CV (a1), (a2), (a3), (a4); sau 1200 vòng quét CV trong môi trường axit (b1), (b2), (b3), (b4), sau 400 vòng quét CV trong môi trường kiềm (c1), (c2), (c3), (c4).**

Do đó, đối với loại chất mang mới GQDs-GO, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) có hoạt tính và độ ổn định cao nhất nên được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo. Đồng thời, mở ra tiềm năng cho hướng ứng dụng thực tiễn cho một loại xúc tác mới mang trên chất mang rGO.

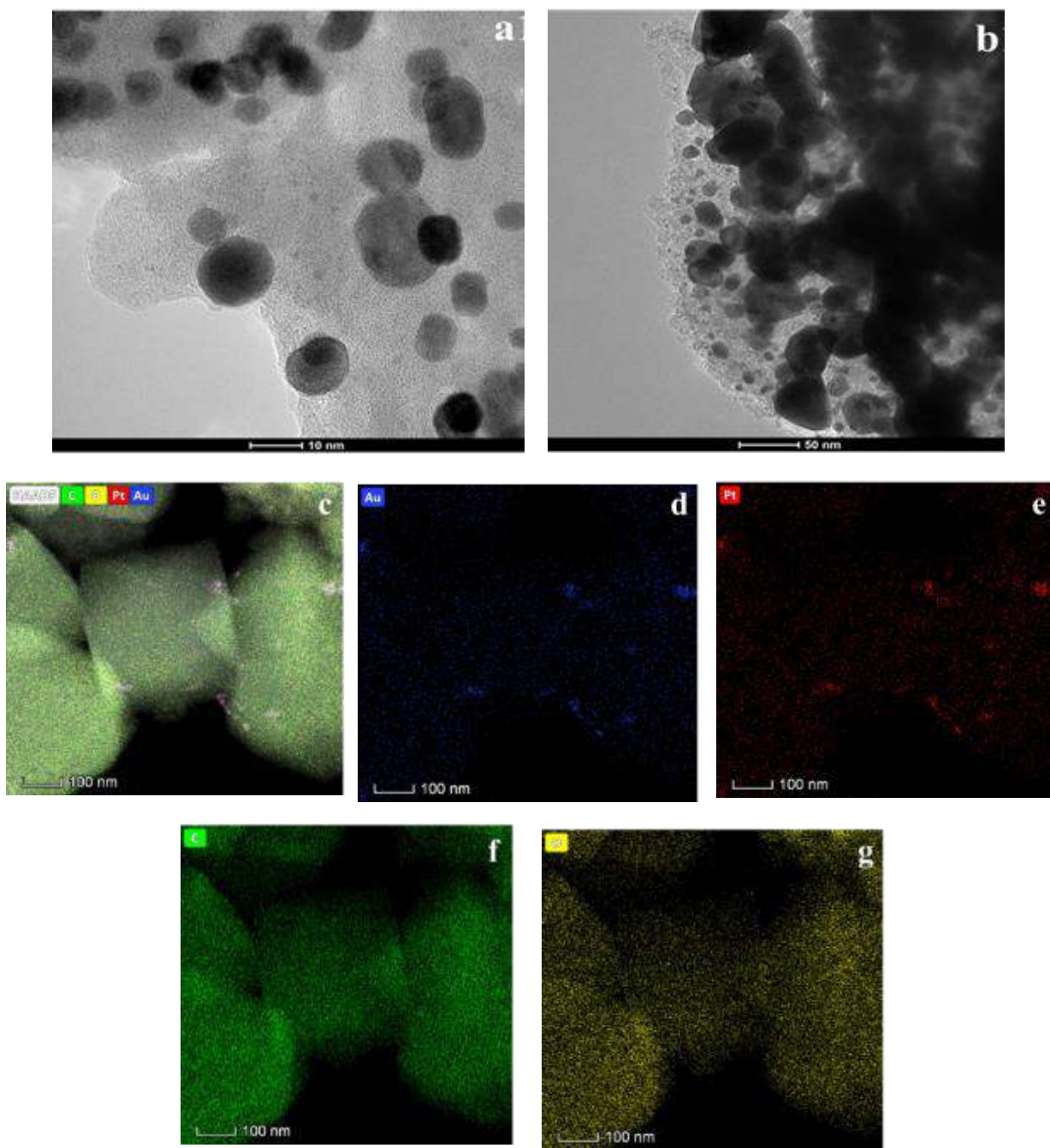
### **3.3.3 Nghiên cứu biến tính xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)**

Để tăng cường hơn nữa hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), cần thiết phải mang thêm một loại hạt nano kim loại khác Pt trên chất mang này để làm tăng một số thuộc tính đặc biệt do tác dụng hiệp trợ của lưỡng kim loại. So với nhiều chất xúc tác lưỡng kim loại dựa trên cơ sở Pt, việc kết hợp Au đã được minh chứng cho việc nâng cao hoạt tính xúc tác cho quá trình oxy hóa metanol [18,19]. Đồng thời, trên cơ sở kế thừa kết quả nghiên cứu của PTNTĐ, tác nhân Au được lựa chọn để biến tính xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

#### **3.3.3.1 Kết quả đặc trưng tính chất vật liệu sau biến tính**

Hình thái cấu trúc của vật liệu trước và sau khi biến tính được đặc trưng TEM và bản đồ phân bố nguyên tố được trình bày trong Hình 3.49.

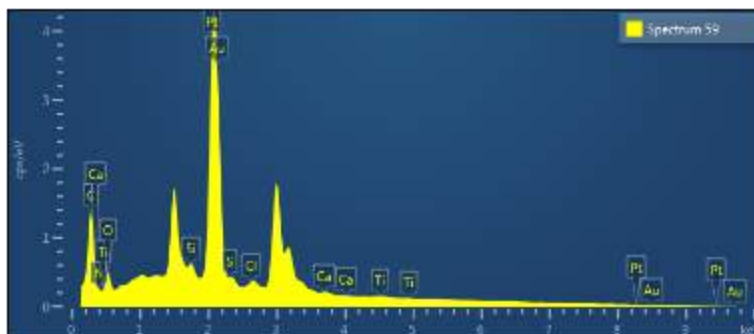
Ảnh TEM thu được trên Hình 3.49 cho thấy, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) (Hình 3.49b), không thấy có sự khác biệt rõ rệt về sự phân tán của các tiểu phân trên chất mang GQDs-GO của chất xúc tác trước và sau khi biến tính, không thấy sự kết tụ của các tiểu phân hay giảm mật độ của pha hoạt tính thành các cụm, mảng.



**Hình 3.49. Ảnh TEM của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trước (a) và sau khi biến tính (b); HAADF-STEM của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) (c,d,e,f,g)**

Sự phân tán của các tiểu phân Au, Pt lên chất mang của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) được làm rõ trong Hình 3.49c,d,e,f,g. Nhận thấy, bên cạnh sự xuất hiện của các tiểu phân Pt còn có sự xuất hiện của pha hoạt tính Au;

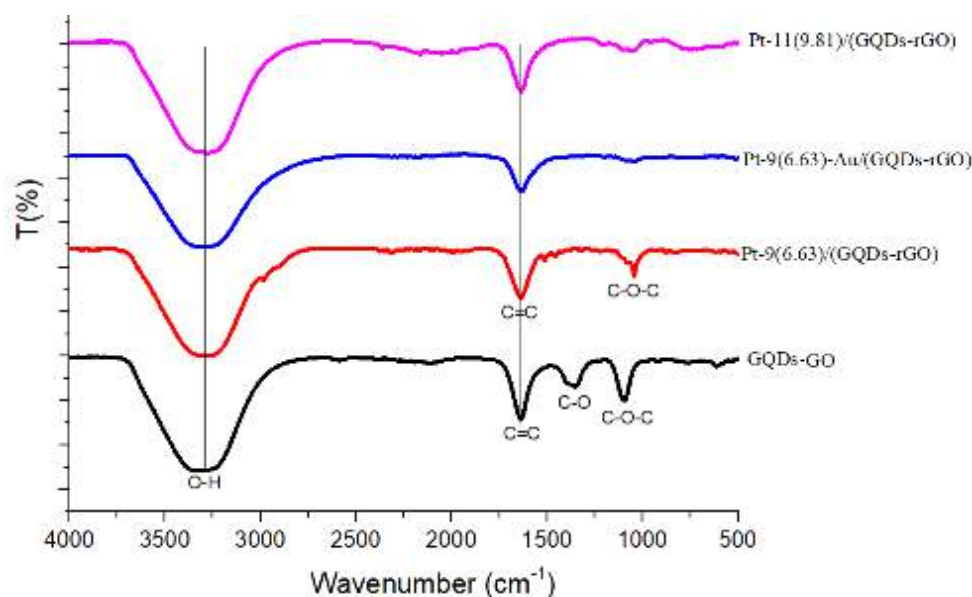
đồng thời, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) cho thấy các tiểu phân Au và Pt phân tán khá đồng đều trên bề mặt chất mang GQDs-GO, ngoài ra, còn nhận thấy các tấm GO không bị chồng chập lên nhau.



**Hình 3.50. Phổ EDX của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ)**

Giải đồ nguyên tố EDX cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố Pt, Au, Si,... Trong đó, sự xuất hiện của nguyên tố Si, Al được cho là ảnh hưởng của nền để phân tích. Như vậy, quá trình tổng hợp xúc tác đã mang thành công hai kim loại Pt và Au lên chất mang GQDs-GO.

So sánh kết quả IR của chất mang GQDs-GO so với xúc tác chưa biến tính Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ) và xúc tác có hàm lượng pha hoạt tính Pt thực tế tương đương với xúc tác biến tính, mang trên chất mang GQDs-GO (Pt-11(9.81)/(GQDs-rGQ)) đã tổng hợp (Bảng 3.15), có thể nhận thấy sự biến mất các dao động C-O và C-O-C so với các liên kết có trong cấu trúc chất mang GQDs-GO. Kết quả IR của chất mang GQDs-GO xuất hiện các dao động đặc trưng cho các liên kết -OH tại số sóng  $3323\text{ cm}^{-1}$ , C=C tại  $1642\text{ cm}^{-1}$ , C-O (liên kết trong nhóm C-OH) tại  $1351\text{ cm}^{-1}$  và C-O-C (liên kết không đối xứng trong cấu trúc epoxi), tại  $1095\text{ cm}^{-1}$ . Như vậy, việc tổng hợp các loại xúc tác trước và sau khi biến tính bởi Au đã loại bỏ phần nào các liên kết có trên bề mặt chất mang GQDs-GO. Ngoài ra, còn dễ dàng nhận thấy quá trình biến tính đã giữ được cấu trúc cơ bản của chất mang khi quan sát thấy số sóng xuất hiện trên xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) gần như trùng khớp với số sóng xuất hiện dao động tương ứng trên chất mang GQDs-GO và xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ).



**Hình 3.51. Phổ IR của các xúc tác so với chất mang GQDs-GO**

Bảng 3.15 trình bày kết quả phân tích hàm lượng pha hoạt tính Pt, Au thực tế có trong xúc tác theo phương pháp phân tích ICP-MS. Nhận thấy, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ), tổng hàm lượng Pt và Au thực tế đạt 74,5% so với tổng hàm lượng hai pha hoạt tính nếu tính toán theo lý thuyết, cao hơn 0,8% so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ). Kết quả này lý giải một phần về hiệu quả đưa pha hoạt tính lên chất mang GQDs-GO tốt hơn nhờ sự có mặt của Au, đồng thời cho phép dự đoán về hoạt tính điện hoá cao của xúc tác sau biến tính so với hai xúc tác còn lại trong phản ứng EOR và MOR.

**Bảng 3.15. Hàm lượng kim loại Pt mang trên chất mang tính theo phương pháp ICP-MS**

Mẫu xúc tác	Hàm lượng Pt, % (so với tổng xúc tác)		Hàm lượng Au, % (so với tổng xúc tác)	
	Lý thuyết	Thực tế	Lý thuyết	Thực tế
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ)	9	6,63	0	0
<b>Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ)</b>	<b>9</b>	<b>6,55</b>	<b>2</b>	<b>1,65</b>
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGQ)	11	9,81	0	0

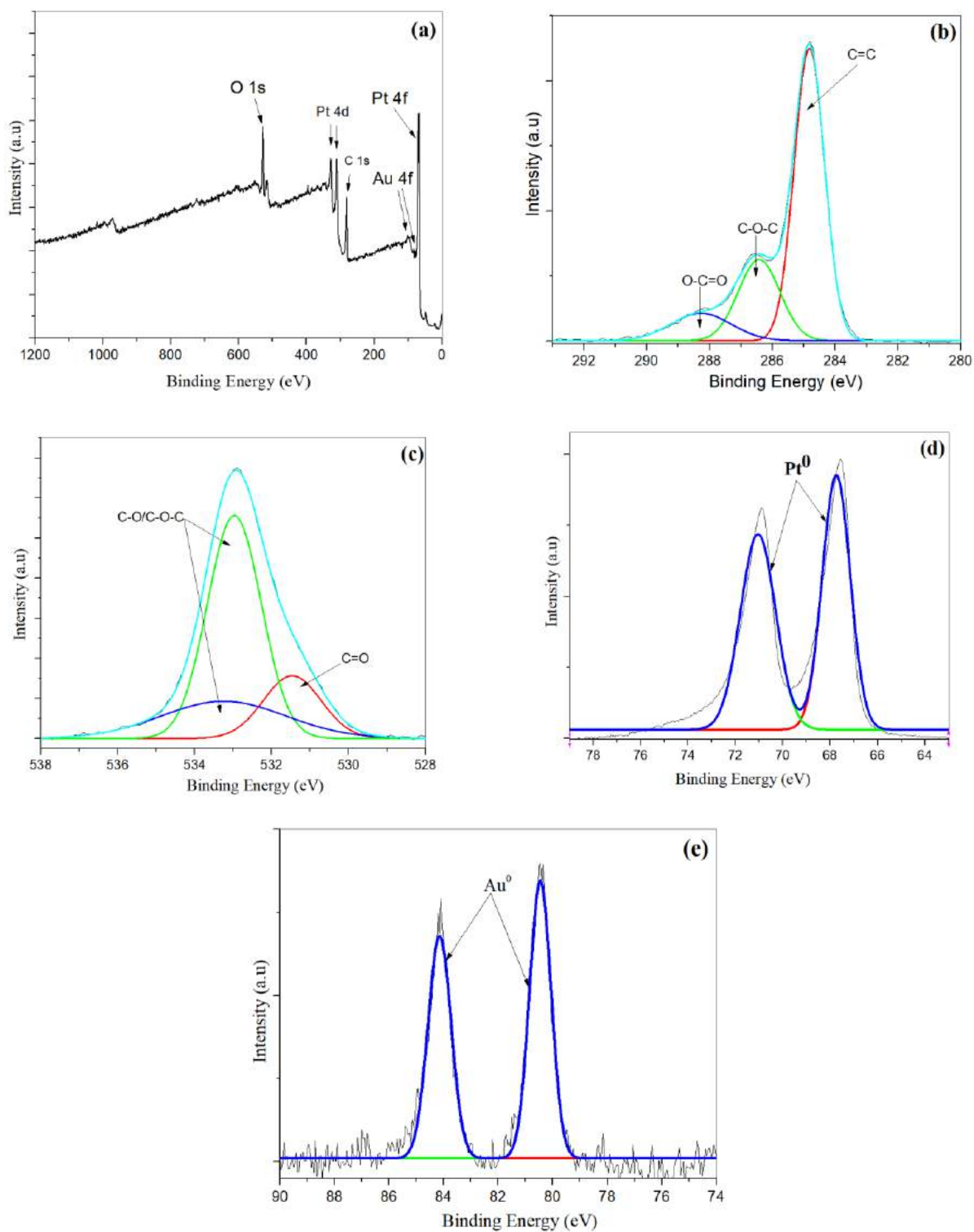
Kết quả về trạng thái tồn tại của các nguyên tố có trong xúc tác sau biến tính được làm rõ qua kết quả phân tích XPS Bảng 3.15 và Hình 3.52.

**Bảng 3.16. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)**

Loại xúc tác	Pha tồn tại	Năng lượng liên kết (eV)	Cường độ tương đối (%)
Pt nguyên chất	Pt (0)	70,90; 74,25	100
Au nguyên chất	Au (0)	83,4; 87,3	100
<b><i>Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)</i></b>	<b><i>Pt (0)</i></b>	<b><i>67,74; 71,04</i></b>	<b><i>100</i></b>
	<b><i>Au (0)</i></b>	<b><i>80,51; 84,20</i></b>	<b><i>100</i></b>

Kết quả tính toán cũng cho thấy, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) chỉ xuất hiện Pt ở trạng thái số oxi hóa là Pt<sup>0</sup> là trạng thái hoạt động tốt nhất trong phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol. Kết quả này cũng dự đoán phần nào hoạt tính điện hóa của xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa etanol. Một điều đặc biệt là, so với Pt nguyên chất (70,90 và 74,25 eV) và Au nguyên chất (83,4 và 87,3 eV) [30], năng lượng liên kết của Pt có sự dịch chuyển về phía dương, trong khi năng lượng liên kết của Au có sự dịch chuyển về phía âm. Sự thay đổi của năng lượng liên kết cho thấy rằng electron vận chuyển từ Pt sang Au liên quan đến tương tác điện tử giữa Pt và Au [30, 159].

Hình 3.52 b,c cho thấy so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) khi chưa biến tính, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) không có sự biến đổi đáng kể về trạng thái tồn tại của C và O trong cấu trúc xúc tác. Cụ thể, Hình b và d cho thấy C1s được chia thành ba nhóm chức năng, được gán cho C = C (284 eV), C – O (286 eV) và O – C = O (289 eV). O1s được chia thành hai đỉnh khác nhau, tương ứng với C = O (532,3 eV) và C – O/C – O – C (533 eV) tương tự như trạng thái tồn tại trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trước biến tính. Điều này hoàn toàn phù hợp với giả thiết có được từ phổ IR rằng việc đưa pha hoạt tính lên chất mang GQDs-GO đã không làm thay đổi cấu trúc cơ bản của chất mang.



**Hình 3.52. Kết quả XPS survey (a), XPS C 1s (b) và O1s (c), Pt 4f (d), Au 4f (e) của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ).**

### 3.3.3.2 Kết quả đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác sau biến tính

Kết quả tính toán diện tích bề mặt hoạt động được thể hiện trong Bảng 3.17

**Bảng 3.17. Bảng tổng hợp kết quả ECSA của các xúc tác trên cơ sở chất mang QDs trong hai môi trường phản ứng**

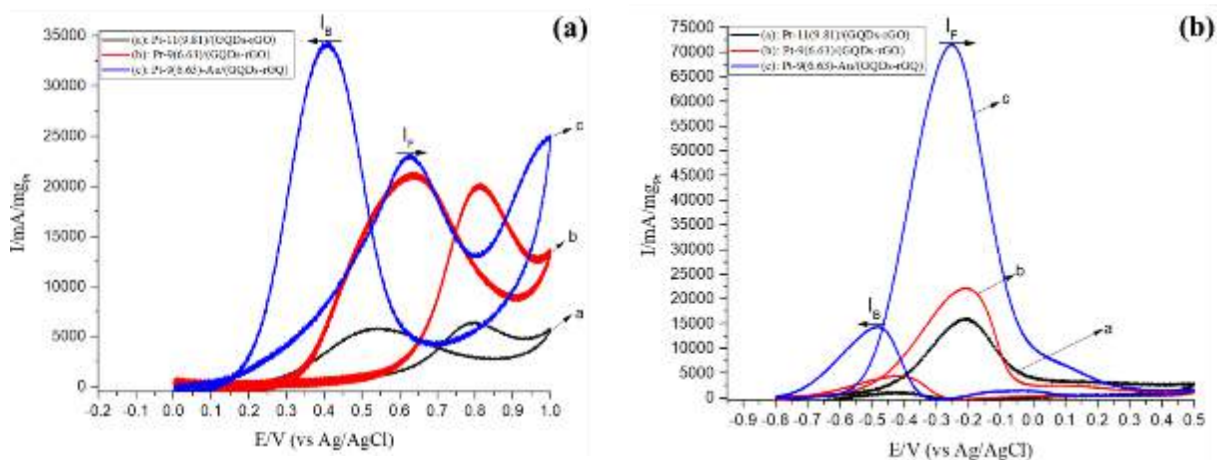
Chất xúc tác	Giá trị ECSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt/Pt-Au}}$ )	
	Môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4$	Môi trường NaOH
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	34,7	95,21
<b>Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ)</b>	<b>98,4</b>	<b>185,32</b>
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	21,1	89,98

Giá trị ECSA thu được của xúc tác sau khi biến tính cao hơn rõ rệt so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) chưa biến tính và xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO). Điều này có thể giải thích nhờ sự có mặt của pha biến tính Au trong cấu trúc chất xúc tác, làm tăng số lượng và độ phân tán pha hoạt tính hoạt động dẫn đến tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hoá (ECSA) từ 21,1  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$  lên 98,4  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt-Au}}$  (cao gấp 4,66 lần trong môi trường axit) và 185,32  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt-Au}}$  (cao gấp 2 lần trong môi trường kiềm) so với xúc tác chưa biến tính Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO). Giá trị ECSA này là cơ sở cho việc nhận định khả năng phân tán của pha hoạt tính Pt, Au tốt trên bề mặt chất mang QDs-GO. Do đó, làm tăng giá trị ECSA.

**Bảng 3.18. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường EOR**

Loại xúc tác	Môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4$		Môi trường NaOH	
	$I_F \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt/Pt-Au}}^{-1}$	$I_F/I_B$	$I_F \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt/Pt-Au}}^{-1}$	$I_F/I_B$
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	6710	1,14	16537	13,02
<b>Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ)</b>	<b>24159</b>	<b>0,7</b>	<b>68371</b>	<b>4,8</b>
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	19822	0,92	22046	4,89





**Hình 3.53. Đường quét CV của các xúc tác:  $H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + EtOH 1 M (b), tốc độ quét thế  $50 mV.s^{-1}$**

Nhận thấy, trong hai môi trường phản ứng ở cả EOR và MOR, pha biến tính Au đã thể hiện hiệu ứng hiệp trợ với Pt. Cụ thể như sau, Au có đặc tính đặc biệt liên quan tới hiệu ứng plasmon bề mặt [121], tức là xuất hiện sự dao động của điện tử tự do ở bề mặt của hạt nano Au với sự kích thích của ánh sáng, hiệu ứng này tạo ra một điện trường có lợi gần đó, làm tăng hiệu quả vận chuyển e từ tâm xúc tác tới chất mang và chất phản ứng, dẫn đến tăng hiệu quả MOR và EOR[160], đồng thời, sự hiệp trợ giữa Pt và Au cũng làm tăng khả năng phân tán của pha hoạt tính lên chất mang GQDs-GO, tạo điều kiện cho các tâm hoạt tính điện hóa hoạt động (như được thể hiện bởi kết quả đặc trưng TEM Hình 3.49) và tương đồng với kết quả đặc trưng XPS đã nêu trên Hình 3.52, đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trước khi biến tính và cao hơn hẳn xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) nếu so sánh về tổng hàm lượng pha hoạt tính mang trên chất mang GQDs-GO (kết quả ICP Bảng 3.15).

Trong phản ứng oxi hóa điện hóa etanol, dễ dàng nhận thấy, trong cả hai môi trường axit và kiềm, xúc tác trên cơ sở Pt không biến tính bởi Au (Pt-9(6.55)/(GQDs-rGO) và Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)) đều cho hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol kém hơn rõ rệt so với xúc tác được biến tính. Ngoài ra, xúc tác Pt-9(6.63)-Au-2(1.65)/(GQDs-rGQ) có tổng hàm lượng pha hoạt tính Pt và Au

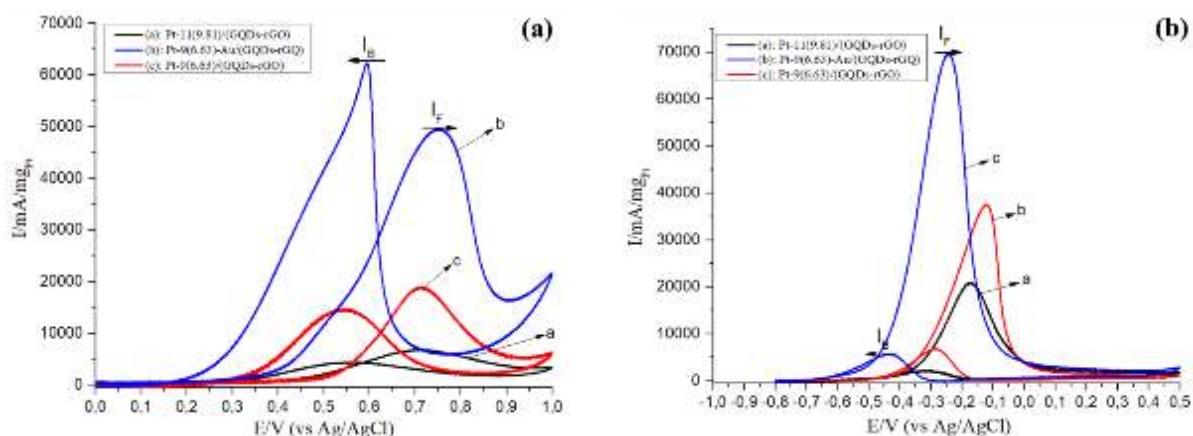
(theo kết quả phân tích ICP là 8,2%), còn thể hiện hoạt tính cao hơn 3,6 lần trong môi trường axit và 10 lần trong môi trường kiềm khi so sánh với xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) chứa 9,81% Pt. Chưa kể, với 2% Au (về khối lượng) biến tính, hoạt tính xúc tác điện hoá etanol tăng 1,2 lần so với hoạt tính của xúc tác chưa biến tính, trong môi trường axit và 3,1 lần trong môi trường kiềm. Kết quả này bước đầu cho thấy hiệu quả của quá trình biến tính nhằm nâng cao hiệu quả và độ bền của xúc tác.

Cũng giống như trường hợp của etanol (Hình 3.53), xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) có hoạt tính cao nhất trong phản ứng oxy hóa điện hóa metanol trong cả hai môi trường axit và kiềm (Hình 3.54 và Bảng 3.19). Cao hơn 2,6 lần so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ) trong môi trường axit và 1,9 lần trong môi trường kiềm. Nếu so sánh với xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (chứa hàm lượng Pt thực tế cao hơn 1,61%), xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau biến tính làm mật độ dòng tăng từ 6968 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> lên 49902 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> (môi trường axit) và từ 21337 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> lên 70369 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> (môi trường kiềm). Kết quả này càng khẳng định vai trò của pha biến tính Au đối với xúc tác trong hiệu quả nâng cao hoạt tính điện hoá vượt trội.

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với xu hướng chung của thế giới khi biến tính xúc tác trên cơ sở Pt bằng một kim loại thứ hai giúp tăng cường hoạt tính điện hóa của xúc tác trong vai trò làm xúc tác trong pin nhiên liệu [30, 60].

**Bảng 3.19. Kết quả CV của các xúc tác trong hai môi trường MOR**

Loại xúc tác	Môi trường H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Môi trường NaOH	
	I <sub>F</sub> mA.mg <sub>Pt/Pt-Au</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>	I <sub>F</sub> mA.mg <sub>Pt/Pt-Au</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)	6968	1,59	21337	9,59
<b>Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ)</b>	<b>49902</b>	<b>0,8</b>	<b>70369</b>	<b>12,52</b>
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)	19920	1,27	36041	5,57

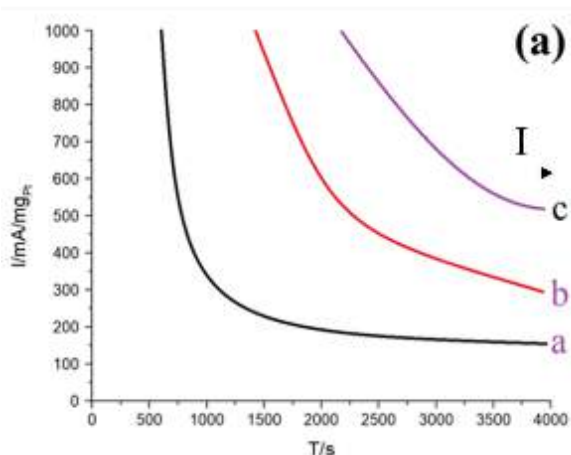


**Hình 3.54. Đường quét CV của các xúc tác:  $H_2SO_4$  0,5 M + MeOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + MeOH 1 M (b), tốc độ quét thế  $50 mV.s^{-1}$**

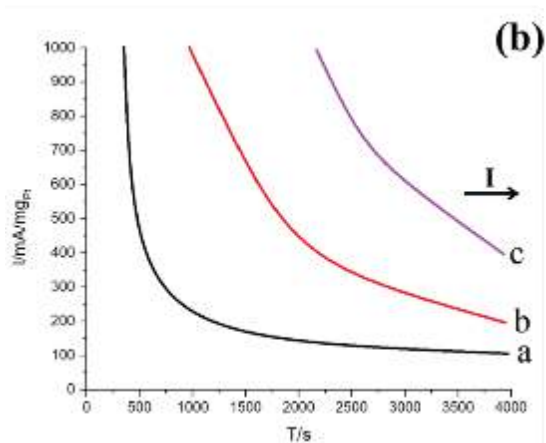
Như vậy, việc biến tính xúc tác trên cơ sở xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) không chỉ mang lại hoạt tính cao cho chất xúc tác tổng hợp được mà còn có tác dụng tiết kiệm chi phí tổng hợp xúc tác do sử dụng hiệu quả pha hoạt tính là kim loại quý mang lên chất mang GQDs-GO.

Độ bền hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) đã tổng hợp được khảo sát thông qua phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (CA) tại thế cố định tương ứng trong 2 môi trường. Các kết quả của phép đo CA được lần lượt trình bày trong các hình dưới đây.

Đối với cả EOR và MOR, trong môi trường kiềm (Hình 3.55 và Hình 3.56), xu hướng thay đổi độ bền hoạt tính theo thời gian quét của các xúc tác được khảo sát cũng tương tự như trong môi trường axit. Xúc tác Pt được biến tính bởi Au đều cho mật độ dòng sau khi quét 4000 s cao hơn đáng kể so với xúc tác chưa biến tính.

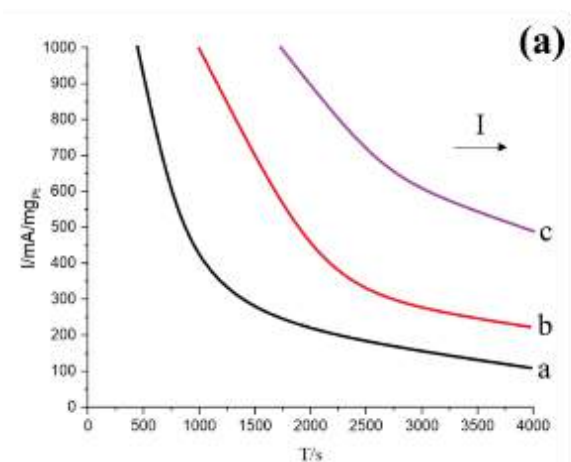


$H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M

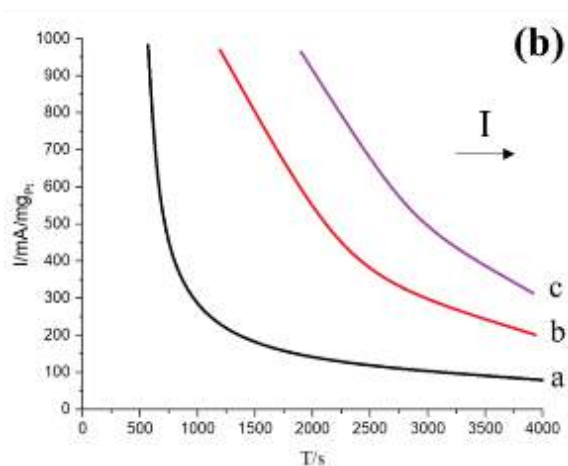


$NaOH$  0,5 M + EtOH 1 M

**Hình 3.55.** Đường quét CA của xúc tác: Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (a), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) (c), tại thế  $E = 0,75$  V.



$H_2SO_4$  0,5 M + MeOH 1 M



$NaOH$  0,5 M + MeOH 1 M

**Hình 3.56.** Đường quét CA của xúc tác: Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (a), Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (b), Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) (c), tại thế  $E = 0,75$  V.

Điều này có thể được giải thích là do sự có mặt của Au làm giảm thiểu sự hấp phụ của các hợp chất trung gian gây ngộ độc hoặc các sản phẩm phản ứng trên bề mặt của xúc tác, dẫn tới làm tăng số lượng tâm có hoạt tính đối với các phân tử chất phản ứng trong quá trình phản ứng [161, 162]. Ngoài ra, cấu hình electron của Au khá tương đồng với cấu hình electron của Pt đã tạo ra hiệu ứng

hiệp trợ mà không xảy ra quá trình tranh chấp hay đẩy nhau như có trong sự khác biệt của Pt với các kim loại chuyển tiếp khác [162]. Cụ thể, xúc tác sử dụng pha hoạt tính Pt-Au được chứng minh là quá trình phân cắt liên kết của phân tử alcohol hấp phụ trên các tâm xúc tác có rào cản năng lượng thấp hơn khi chỉ sử dụng đơn pha hoạt tính Pt hoặc Au [163], đồng thời, Au có thể thúc đẩy quá trình oxy hóa CO để tăng cường khả năng chịu ngộ độc CO trên tâm xúc tác. Kết quả là xúc tác chứa Pt – Au có thể loại bỏ các chất trung gian CO dễ dàng hơn [162]. Chưa kể, với sự phong phú về loại chất mang bao gồm cả GQDs và GO tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán hiệu quả, làm cho khả năng tương tác giữa chất phản ứng alcohol (etanol và metanol) với các tâm hoạt tính Au và Pt [81] diễn ra hiệu quả, dẫn đến cải thiện đáng kể hiệu quả phản ứng và giải phóng các tâm xúc tác bị che phủ bởi CO.

Mặt khác, khi so sánh kết quả phép đo CA của cả ba xúc tác bao gồm Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ), Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) và Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trong hai môi trường điện li khác nhau là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và NaOH cũng dễ dàng nhận thấy trong môi trường kiềm, mật độ dòng điện giảm nhanh hơn theo thời gian mặc dù giá trị mật độ dòng bắt đầu của các xúc tác cao hơn rất nhiều so với môi trường axit. Điều này đã được công bố trong tài liệu trước đây và có thể quy gán cho hiện tượng hấp phụ anion [164] và hiện tượng cacbonat hóa như đã được giải thích trong mục 3.2.3.

### ***3.3.3.3 Đánh giá ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau biến tính đã lựa chọn***

Nhận thấy, trong cả hai môi trường phản ứng (Bảng 3.20 và Bảng 3.21), sau 50 vòng quét, giá trị mật độ dòng tăng dần và đạt cực đại. Sau vòng quét thứ 50, giá trị đại diện cho hoạt tính điện hóa của xúc tác có xu hướng giảm dần. Các kết quả chênh lệch này có thể do, trong khoảng 50 vòng quét đầu tiên, xúc tác được hoạt hóa và đạt hoạt tính tốt nhất tại vòng thứ 50 ứng với giá trị mật độ

dòng  $I_F$  cực đại. Giá trị mật độ dòng thu được của các lần quét tiếp theo được so sánh với giá trị cực đại thu được tại lần quét thứ 50 (được coi là  $I_{Fmax}$  hay  $I_F^0$ ).

Bảng 3.20 trình bày kết quả đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) trong môi trường axit.

**Bảng 3.20. Hoạt tính điện hóa theo phép đo CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau 1200 chu kỳ quét liên tục trong môi trường axit**

Chu kỳ	$I_F$ (mA.mg <sub>Pt-Au</sub> <sup>-1</sup> )		$I_F/I_B$		% $I_{Fx}$ so với $I_{Fmax}$	
	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH
10	8937	41264	0,99	8,73	89,35	82,69
50	24159	49902	<b>0,89</b>	<b>0,80</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
100	21654	47996	0,94	0,80	89,63	96,18
200	21171	47806	0,10	0,83	87,63	95,80
400	21134	46259	1,02	0,81	87,48	92,70
600	20448	45561	1,00	0,84	84,64	91,30
800	19006	45221	0,98	0,84	78,67	90,62
1000	18192	42961	0,94	0,81	75,30	86,09
1200	17245	35166	0,89	0,80	71,38	70,47

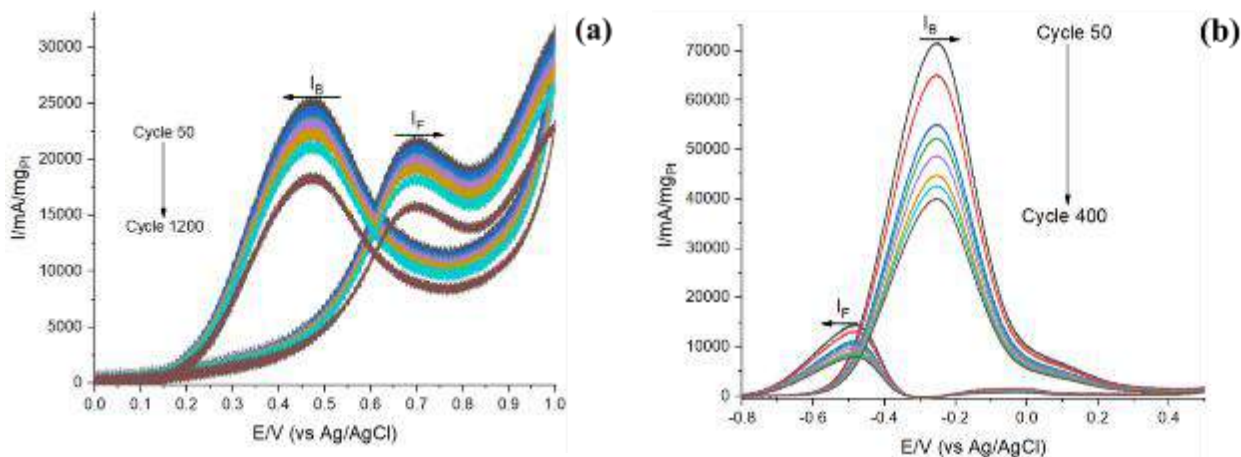
Tại môi trường axit, mật độ dòng cực đại trên đường quét đi và về, ở vòng quét thứ 50, tương ứng trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol và metanol lần lượt là 24159 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> và 49902 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup>. Hoạt tính xúc tác khá ổn định sau 600 vòng quét, với giá trị mật độ dòng đi thay đổi không đáng kể (chỉ giảm gần 16%). Từ vòng quét thứ 600 đến 1000, hoạt tính điện hóa có xu hướng giảm với tốc độ nhanh hơn. Tại vòng quét thứ 1000, giá trị mật độ dòng quét đi và về cực đại của EOR và MOR tương ứng đạt 18192 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> và 42961 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup>. Sau 1200 vòng quét, các đại lượng này giảm xuống tương ứng còn 17245 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> và 35166 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup>, tức là giảm khoảng 29 %.

Bảng 3.21 trình bày kết quả đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) trong môi trường kiềm. Xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) trong cả hai loại phản ứng còn thể hiện hoạt tính rất cao trong môi trường kiềm (bảng 3.4) nhưng lại tỏ ra kém bền hơn so với trong môi trường axit.

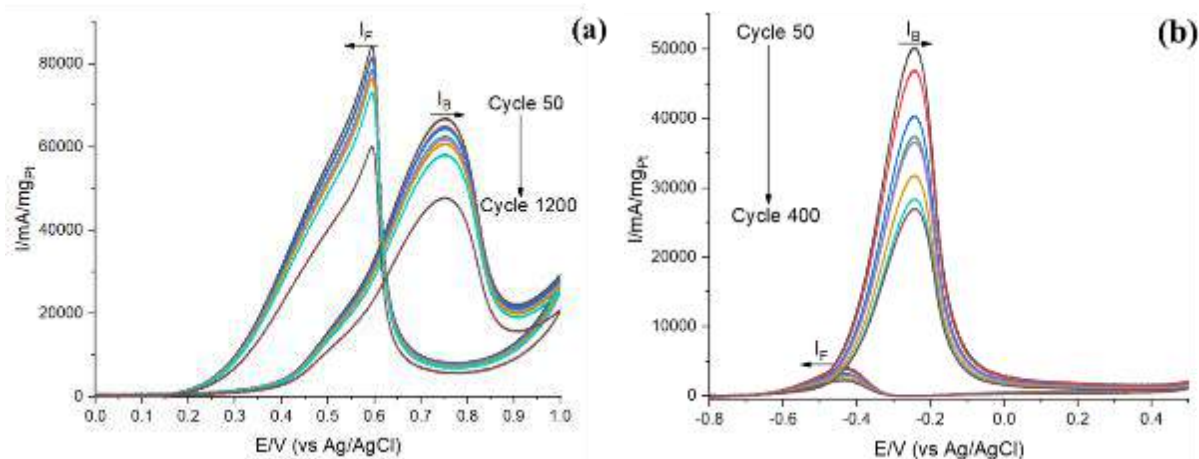
**Bảng 3.21. Kết quả điện hóa xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau 400 chu kỳ quét CV liên tục trong môi trường kiềm**

Chu kỳ	$I_F$ (mA.mg <sub>Pt-Au</sub> <sup>-1</sup> )		$I_F/I_B$		% $I_{Fx}$ so với $I_{Fmax}$	
	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH
10	60064	61819	5,49	21,15	96,98	87,85
<b>50</b>	<b>68371</b>	<b>70369</b>	<b>4,82</b>	<b>11,96</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
100	52947	66407	4,24	13,87	77,44	94,37
150	50260	56760	4,57	11,87	73,51	80,66
200	46349	52369	4,61	12,02	67,79	74,42
250	43340	51292	4,49	13,06	63,39	72,89
300	40900	44705	4,49	12,87	59,82	63,53
350	38076	42292	4,77	12,98	55,69	60,10
400	34507	35487	0,48	13,58	50,47	50,43

Cụ thể, ở những vòng quét đầu tiên, mật độ dòng quét đi cực đại, trong dung dịch etanol 1 M + NaOH 0,5 M, đạt giá trị 60064 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup>, trong dung dịch metanol 1 M + NaOH 0,5 M, ở cùng điều kiện quét đạt 61819 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup>. Tỷ lệ mật độ dòng quét đi/mật độ dòng quét về, ở những vòng quét đầu tiên, trong môi trường kiềm, đạt giá trị lần lượt 5,49 và 21,15, đặc trưng cho khả năng chống độc rất tốt bởi sự hấp phụ của các hợp chất trung gian sinh ra trong môi trường kiềm của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ). Sau 300 vòng, hoạt tính xúc tác giảm tương ứng 40,18 và 36,47% trong EOR và MOR. Sau 400 vòng quét, mật độ dòng cực đại chiều quét đi giảm tương ứng còn 34507 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> và 35487 mA.mg<sub>Pt-Au</sub><sup>-1</sup> tương đương mức giảm khoảng 49,53 và 49,57%.



**Hình 3.57. Đường quét CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ):  $H_2SO_4$  0,5 M + EtOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + EtOH 1 M (b), tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup>**



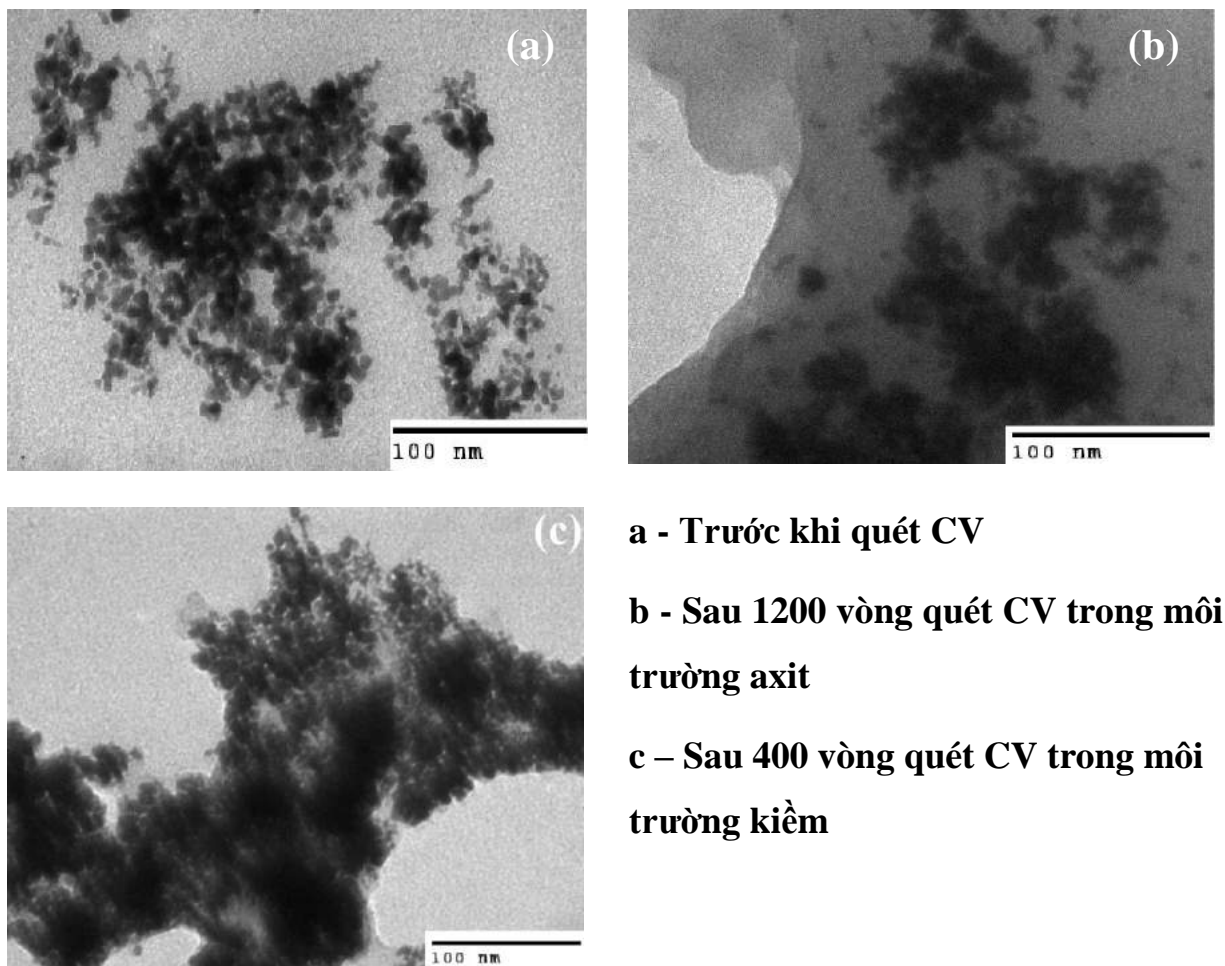
**Hình 3.58. Đường quét CV của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ):  $H_2SO_4$  0,5 M + MeOH 1 M (a), NaOH 0,5 M + MeOH 1 M (b), tốc độ quét thế 50 mV.s<sup>-1</sup>**

Nhận thấy, hình dáng đường quét thế tuần hoàn của xúc tác (Hình 3.57 và Hình 3.58) ít bị thay đổi theo nhiều chu kỳ phản ứng liên tục, các kết quả thu được cho thấy độ ổn định hoạt tính cao của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) và mở ra tiềm năng cho việc thương mại hoá một loại chất mang mới có giá thành đi từ chất mang rẻ tiền và hàm lượng pha hoạt tính thấp. Để giải thích về mức độ suy giảm hoạt tính khác nhau trong hai môi trường phản ứng, các lập



luận được đưa ra tương tự như các lập luận trước đó đối với dòng xúc tác Pt/GQDs.

Ngoài ra, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) cũng được đánh giá kết quả và giải thích về độ ổn định thông qua kết quả đặc trưng về hình thái xúc tác sau nhiều chu kỳ phản ứng liên tục và được trình bày trong Hình 3.59.



**Hình 3.59. Ảnh TEM đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ).**

Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của xúc tác phủ trên điện cực trước và sau khi quét CV, bằng phương pháp TEM (Hình 3.59) cho thấy sau 500 vòng quét trong môi trường kiềm hay sau 1200 vòng quét trong môi trường axit các tiểu phân pha hoạt tính đều không bị biến đổi về hình thái cấu trúc mà chỉ xảy ra hiện tượng kết tụ lại của các tiểu phân pha hoạt tính trên bề mặt chất mang tạo thành

những cụm xúc tác với mật độ lớn. Sự kết tụ của các tiểu phân pha hoạt tính có thể là nguyên nhân làm giảm hoạt tính điện hóa của xúc tác. Với những hình ảnh thu được trên Hình 3.59 có thể lí giải về sự bền hóa hoạt tính của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) trong cả hai môi trường phản ứng thu được từ các kết quả đặc trưng trên. Đồng thời, kết quả thu được cũng là cơ sở cho việc nhận định hiệu quả của pha biến tính về việc tạo ra cấu trúc chất mang với bộ khung bền hóa trong hai môi trường phản ứng sau nhiều chu kì phản ứng.

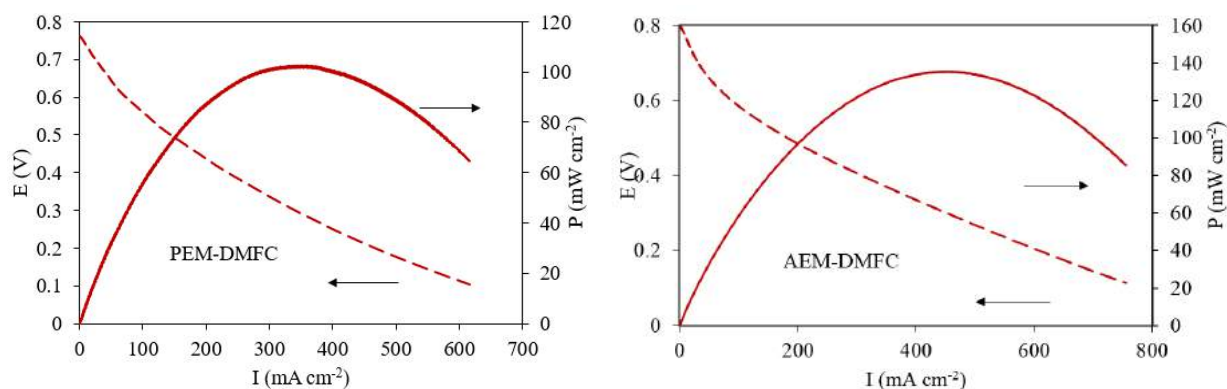
Như vậy, xúc tác trên cơ sở chất mang GQDs-GO không chỉ có hoạt tính cao trong cả EOR và MOR trong cả hai môi trường axit và kiềm mà xúc tác còn có độ ổn định và độ bền cao trong cả hai môi trường đã khảo sát. Tới đây, một giả thiết có thể được đưa ra cho các kết quả có được là: với sự hỗ trợ của kim loại Au và GO trong chất mang GQDs đã tạo ra một dạng cấu trúc có khả năng chống lại được sự kết tụ của các tâm xúc tác nhờ sự sắp xếp cấu trúc nano không chỉ làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với alcohol mà còn tăng tính linh động và hiệu quả của các điện tử truyền dẫn. Bởi vì, những lý do sau: (1) GQDs có thể hoạt động như cả tác nhân phân tán và hỗ trợ cho các tâm hoạt tính Au và Pt do nhiều các vị trí hoạt động từ các nhóm chức năng chứa oxy khác nhau trên bề mặt; (2) GQDs với độ dẫn điện tử tốt có thể thúc đẩy sự chuyển electron giữa các tâm xúc tác Pt, Au và alcohol, và giảm điện trở của điện cực; (3) GQDs có thể giúp sắp xếp các tấm GO thành cấu trúc xốp bằng cách lắp ráp như chất đệm và liên kết kép các nhóm oxy trên bề mặt GQD và GO sẽ thúc đẩy quá trình chống ngộ độc của các tiểu phân pha hoạt tính Pt, Au [30].

#### ***3.3.3.4 Đánh giá hoạt tính xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) khi làm xúc tác điện cực anot trong mô hình pin nhiên liệu DEFC***

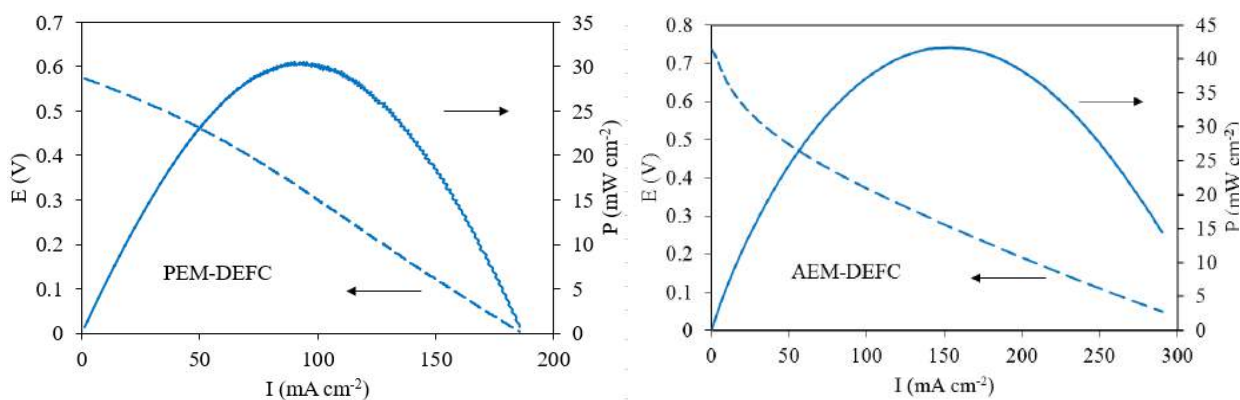
Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác trong trường hợp này được đánh giá thông qua giá trị về điện thế mạch hở và mật độ công suất cực đại đạt được của xúc tác khi đóng vai trò làm xúc tác điện cực anot trong mô hình DEFC và

DMFC, bao gồm: mô hình PEM-DMFC, AEM-DMFC (Hình 3.60) và PEM-DEFC, AEM-DEFC (Hình 3.61) khi sử dụng xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) phủ lên điện cực anot của mô hình pin.

Kết quả đo công suất mô hình pin được trình bày ở Hình 3.60, Hình 3.61 và Bảng 3.22.



**Hình 3.60. Kết quả đo công suất mô hình DEFC sử dụng điện cực anot phủ xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (Catot: dòng khí O<sub>2</sub>, áp suất 2 atm; anot: CH<sub>3</sub>OH 2 M, 10 mL.phút<sup>-1</sup>, nhiệt độ: 50°C)**



**Hình 3.61. Kết quả đo công suất mô hình DMFC sử dụng điện cực anot phủ xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (Catot: dòng khí O<sub>2</sub>, áp suất 2 atm; anot: CH<sub>3</sub>OH 2 M, 10 mL.phút<sup>-1</sup>, nhiệt độ: 50°C)**

**Bảng 3.22. So sánh mật độ công suất cực đại của hai mô hình pin sử dụng xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) làm xúc tác điện cực anot**

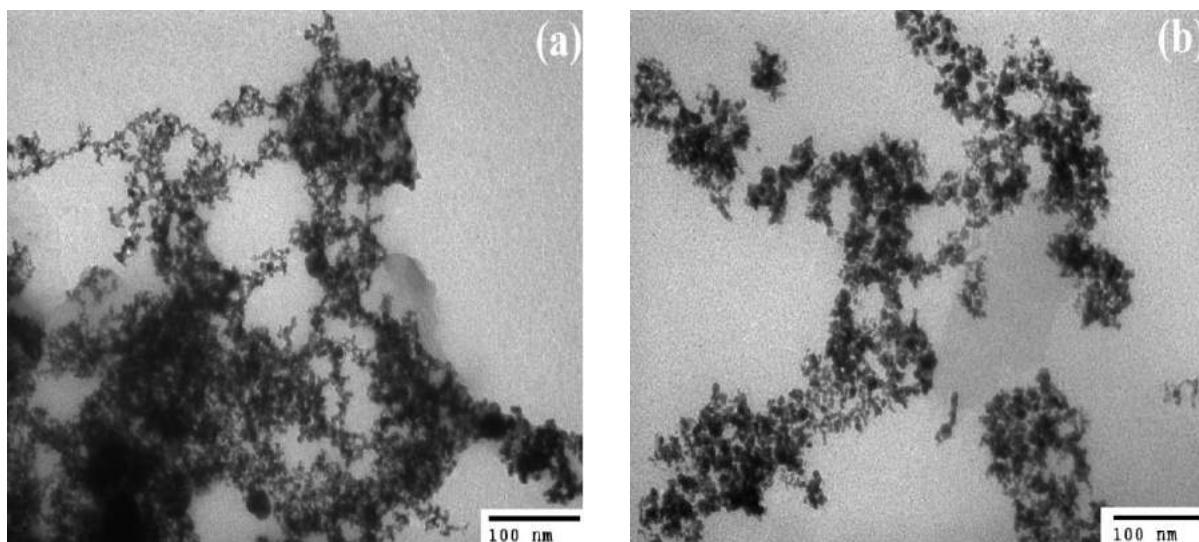
Đặc điểm	Anot	Mô hình pin			
		DMFC		DEFC	
		PEM	AEM	PEM	AEM
Mật độ công suất cực đại, $\text{mW.cm}^{-2}$		102,55	135,39	30,56	41,69
Điện thế mạch hở, V		0,76	0,8	0,57	0,74

Kết quả cho thấy với nhiên liệu metanol, điện thế mạch hở và mật độ công suất cực đại của mô hình DMFC cao hơn so với mô hình DEFC. Cụ thể, điện thế mạch hở với PEM-DMFC đạt giá trị 0,76 V, với AEM-DMFC đạt tương ứng 0,80 V. Mật độ công suất của PEM-DMFC đạt từ 102,55  $\text{mW.cm}^{-2}$  và với AEM-DMFC đạt từ 145,39  $\text{mW.cm}^{-2}$ , gấp khoảng 3 lần so với DEFC (PEM-DEFC và AEM-DEFC đạt giá trị tương ứng là 30,56 và 41,69  $\text{mW.cm}^{-2}$ ). Giá trị này cao hơn khoảng 10% (xấp xỉ 40  $\text{mW.cm}^{-2}$ ) so với kết quả đã công bố trong nghiên cứu của D. Sebastián và các cộng sự [165, 166], trên cùng AEM-DMFC và xúc tác thương mại trên cơ sở Pt (Pt/C) (Bảng 3.22).

Để giải thích cho các kết quả này, có hai nguyên nhân chính có thể đưa ra như sau:

- Thứ nhất, khi xét trên cùng một loại nhiên liệu, tốc độ phản ứng oxi hoá điện hoá metanol (etanol) và phản ứng khử hoá  $\text{O}_2$  trong pin AEM diễn ra dễ dàng hơn so với pin PEM [167]. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả hoạt tính điện hoá của xúc tác trong hai môi trường (axit và kiềm) trên cùng một loại nhiên liệu, đã được trình bày ở mục trên.
- Thứ hai, xét trên cùng một loại màng trao đổi ion, nhiên liệu etanol có liên kết C-C trong phân tử, do vậy, khả năng bẻ gãy liên kết C-C khi bị oxy hoá sẽ khó khăn hơn so với metanol [168]. Điều này dẫn tới, mật độ dòng của DEFC sẽ thấp hơn khoảng 2 đến 3 lần so với mật độ dòng của DMFC.

Hình 3.62 trình bày ảnh TEM của xúc tác điện cực anode, sau quá trình đo điện thế của pin ở mật độ dòng cố định (sau khoảng 9 giờ thực hiện phép đo).



**Hình 3.62. Ảnh TEM của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau khi thử nghiệm mô hình pin DMFC-DEM (a) và DEFC-DEM.**

Kết quả cho thấy, xúc tác điện cực anode sau khi chạy thử nghiệm mô hình pin DMFC-DEM và DEFC-DEM không có sự khác nhau rõ rệt, đều có xu hướng tụ tụ tại rìa hoặc nếp gấp các tấm graphen, so với xúc tác trước khi chạy độ bền (Hình 3.49). Ngoài ra, xét về khía cạnh hình thái học, xúc tác không bị biến đổi về hình thái cấu trúc mà chỉ tụ nhẹ. Kết quả này tương đồng với kết quả ảnh TEM có được của mẫu xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (Hình 3.59) sau nhiều chu kỳ phản ứng liên tục trong điều kiện khắc nghiệt, là cơ sở khẳng định cho một dòng xúc tác hiệu quả, tương tự như kết quả đã trình bày ở mục 3.3.3.3.

## KẾT LUẬN

- ✓ Đã nghiên cứu một cách hệ thống các yếu tố ảnh hưởng tới phương pháp tổng hợp vật liệu GQDs bao gồm: nhiệt độ, thời gian phản ứng, điều kiện tinh chế. Sản phẩm GQDs tổng hợp được có kích thước chủ yếu trong khoảng 7-15 nm, bao gồm từ 2-3 lớp graphen, phát quang màu vàng dưới sự chiếu xạ UV tại bước sóng kích thích 365 nm. Điều kiện để chế tạo GQDs từ nguyên liệu đẽm carbon: nhiệt độ phản ứng tại 120°C, thời gian phản ứng là 12 giờ, tinh chế trong điều kiện động trong thời gian 24 giờ.
- ✓ Đã tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt mang trên chất mang GQDs chứa 1%, 3%, 8% và 20%Pt theo lý thuyết. Đồng thời, khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Pt tới hoạt tính của các xúc tác, sử dụng cho MOR và EOR. Theo đó, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs (chứa 3%Pt) có hoạt tính cao nhất trong cả 2 môi trường axit và kiềm. Trong môi trường axit, giá trị mật độ dòng ( $I_F$ ) tương ứng trong MOR và EOR của xúc tác đạt 13512 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> và đạt 4717 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, thấp hơn trong môi trường kiềm, đạt tương ứng 49670 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> và 16363 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>. Không chỉ có hoạt tính cao hơn 14,38 lần (trong môi trường axit) và 7,14 lần (trong môi trường kiềm) so với xúc tác Pt/rGO, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs còn thể hiện độ ổn định và độ bền hoạt tính tốt trong MOR và EOR.
- ✓ Đặc biệt, dòng chất mang tân tiến (GQDs-GO), chứa đồng thời GQDs và GO, được tổng hợp theo phương pháp đơn giản, tiền chất sử dụng có giá thành rẻ, sẵn có, có khả năng nâng cao quy mô tổng hợp một cách dễ dàng. Trên dòng chất mang tân tiến này, ảnh hưởng của hàm lượng Pt (tính toán theo lý thuyết) tới hoạt tính của chất xúc tác đã được nghiên cứu một cách hệ thống. Hàm lượng lý tưởng để đưa Pt lên dòng chất mang GQDs-GO là 9% (Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)), cho hiệu quả cao trong EOR và MOR tại cả hai môi trường phản ứng. Trong EOR, xúc tác có  $I_F$  đạt 19822 mA.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> (môi

trường axit),  $22046 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (môi trường kiềm). Trong MOR, xúc tác có  $I_F$  đạt  $19920 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (môi trường axit),  $36041 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (môi trường kiềm). Hơn nữa, xúc tác đều giữ được hoạt tính trên 50% sau 1200 vòng quét trong môi trường axit và 400 vòng quét trong môi trường kiềm; cao tương đương với xúc tác Pt/GQDs về cả độ bền lẫn hoạt tính.

- ✓ Đã biến tính thành công xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) bởi Au. Tương tự với các xúc tác khác, xúc tác sau biến tính (Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)) có hoạt tính điện hóa trong môi trường kiềm tốt hơn trong môi trường axit. Đồng thời, so với xúc tác không biến tính, xúc tác sau biến tính có hoạt tính cao gấp 2,5 lần (MOR, axit); 1,95 lần (MOR, kiềm); 1,2 lần (EOR, axit); 3,1 lần (EOR, kiềm). Khảo sát độ ổn định hoạt tính điện hóa còn cho thấy, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) duy trì được mật độ dòng  $I_F$  đạt 71,38 % (EOR) và 70,47 % (MOR) so với cực đại, sau 1200 vòng quét CV trong môi trường axit. Sau 400 vòng quét CV tại môi trường kiềm, xúc tác này còn duy trì được giá trị mật độ dòng đạt 50,47 % (EOR), 50,43 % (MOR), so với cực đại. Xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) được đánh giá hoạt tính trong mô hình DAFC với vai trò là xúc tác điện cực anot. Khi sử dụng màng trao đổi cation (PEM), mật độ công suất cực đại của DMFC và DEFC đạt tương ứng là  $102,55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  và  $30,56 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Khi sử dụng màng trao đổi anion (AEM), mô hình DMFC có công suất cực đại đạt  $135,39 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , DEFC đạt  $41,69 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , cao hơn khoảng 10% so với các công trình đã công bố về mô hình AEM-DMFC và AEM-DEFC về xúc tác thương mại Pt/C tại cùng điều kiện phản ứng.

## CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

- ✓ Đã điều chế thành công chất mang mới (GQDs-GO) trên cơ sở chất mang chứa lượng tử graphen (GQDs) bằng phương pháp đơn giản, đi từ tiền chất rẻ tiền, sẵn có, dễ áp dụng trong sản xuất quy mô lớn. Chất mang GQDs được tổng hợp bằng phương pháp hóa học từ nguyên liệu đệm carbon, tại nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 12 giờ, tinh chế trong điều kiện động trong thời gian 24 giờ;
- ✓ Đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của hàm lượng Pt (tính theo lý thuyết) tới hoạt tính của xúc tác Pt mang trên chất mang GQDs và GQDs-GO. Đối với chất mang GQDs, xúc tác chứa 3%Pt (Pt-3(2.65)/GQDs) có hoạt tính điện hóa cao nhất trong cả hai môi trường axit và kiềm; hoạt tính của xúc tác cao hơn gấp 17,67 lần (axit, MOR), gấp 9,28 lần (kiềm, MOR), gấp 14,38 lần (axit, EOR) và 7,14 lần (kiềm, EOR) so với xúc tác Pt/rGO ở cùng điều kiện. Đối với chất mang GQDs-GO, xúc tác chứa 9%Pt (Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)) là xúc tác tốt nhất với hoạt tính điện hóa và độ bền hoạt tính cao tương đương so với xúc tác Pt/GQDs trong cả MOR và EOR. Đồng thời, các xúc tác cũng có độ ổn định và độ bền hoạt tính cao trong cả EOR và MOR;
- ✓ Đã biến tính thành công xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) bởi Au. So với xúc tác không biến tính, xúc tác sau biến tính (Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)) có hoạt tính cao gấp 2,5 lần (MOR, axit); 1,95 lần (MOR, kiềm); 1,2 lần (EOR, axit); 3,1 lần (EOR, kiềm). Độ bền hoạt tính xúc tác cũng tăng lên xấp xỉ 1,2 lần trong môi trường axit ở cả EOR và MOR. So với xúc tác Pt-11(9,81)/(GQDs-rGO) - tương đương về hàm lượng pha hoạt tính, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) làm tăng hoạt tính lên 3,6 lần và 7,16 lần trong môi trường axit; 4,13 lần và 3,3 lần trong môi trường kiềm tương ứng với các quá trình EOR và MOR. Điều này làm nổi bật vai trò



của sự hiệp trợ giữa Pt và Au như đã được trình bày trước đó. Việc biến tính thành công xúc tác Pt mang trên GQDs-rGO bằng một lượng nhỏ Au (2% về khối lượng) đã góp phần tăng cường hiệu quả xúc tác điện hóa, đồng thời làm giảm đáng kể lượng kim loại quý sử dụng trong xúc tác, dẫn đến giảm chi phí tổng hợp xúc tác cho DAFC. Vai trò của Au là làm giảm thiểu sự hấp phụ của các hợp chất trung gian gây ngộ độc hoặc các sản phẩm phản ứng trên bề mặt của xúc tác, tác dụng hiệp đồng với Pt để làm giảm năng lượng quá trình phân cắt liên kết của các phân tử alcohol hấp phụ trên các tâm xúc tác. Ngoài ra, Au có thể thúc đẩy quá trình chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub> để tăng cường khả năng chịu ngộ độc CO của các tâm xúc tác. Kết quả là, xúc tác chứa Pt – Au có thể loại bỏ các chất trung gian CO dễ dàng hơn. Hoạt tính xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) được đánh giá trong mô hình DAFC với vai trò là xúc tác điện cực anot. Mật độ công suất cực đại của cả hai mô hình DMFC và DEFC khi sử dụng AEM (lần lượt là 135,39 và 41,69 mW cm<sup>-2</sup>), đều cao hơn khoảng 10% so với các công trình đã công bố về mô hình AEM-DMFC và AEM-DEFC về xúc tác thương mại Pt/C tại cùng điều kiện.

# DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Lâm Thị Tho, Nguyễn Quang Minh, Vũ Thị Thu Hà, Tổng hợp graphen chấm lượng tử từ đệm cacbon ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa điện hóa etanol, Tạp chí Hóa học, 57(2e1,2), 2019, 31-35.
2. Vũ Thị Thu Hà, Lâm Thị Tho, Nguyễn Bích Ngọc, Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình tổng hợp và tinh chế graphen chấm lượng tử từ đệm cacbon, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, 8(4), 2019, 95-100.
3. Lâm Thị Tho, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Thị Thu Hà, Ứng dụng xúc tác anode trên cơ sở Pt biến tính trên chấm lượng tử graphen trong pin nhiên liệu DMFC và DEFC, Tạp chí Hóa học và ứng dụng, 4(59), 2021.
4. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Quang Minh, Lâm Thị Tho, Nguyễn Thị Thảo, Nguyễn Bích Ngọc, Sáng chế: “Phương pháp điều chế chất xúc tác chứa bạch kim phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen dùng cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp rượu (alcohol) và chất xúc tác thu được bằng phương pháp này”, số đơn 1-2019-01994 ngày 22/04/2019. Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 40467/QĐ-SHTT ngày 22/05/2019.
5. Thu Ha Thi Vu, Quang Minh Nguyen, Tho Thi Lam, Thao Thi Nguyen, Sáng chế: ”Method of preparing catalyst based on Platium dispersed on carrier containing mixture of reduced graphene oxide and graphene quantum dot for direct alcohol fuel cell and catalyst obtained by this method”, đơn đăng ký sáng chế tại Cơ quan Sáng chế và Nhãn hiệu Hoa Kỳ, số đơn 16856022, ngày 23/04/2019.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zhou X. J., Zhang Y., and Wang C., Photo-Fenton reaction of graphene oxide: a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *Canaan*, 2012. 6: p. 6592–6599.
2. Murilo H. M. F., Rodrigo S., Luiza A. M., and Daniel S. C., A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications. *Environmental Science: Nano*, 2020.
3. Shenghai Z., Hongbo X., Wei G., and Qunhui Y., Graphene quantum dots: recent progress in preparation and fluorescence sensing application. *RSC Adv.*, 2016. 6: p. 110775-110788.
4. Wu C. Y., Wang C., and Han T., Insight into the cellular internalization and cytotoxicity of graphene quantum dots. *Adv. Healthcare Mater*, 2013. 2: p. 1613–1619.
5. Cayuela A., Soriano M. L., Carrillo-Carrion C., and Valcarcel M., Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.*, 2016(52): p. 1311.
6. Xu Y., Liu J., Gao C., and Wang E., Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review. *Electro-chem. Commun*, 2014. 48: p. 151–154.
7. Feiming L., Liping L., and Xi C., Fluorescent graphene quantum dots for the determination of metal ions. *Environmental and Energy Applications*, 2019.
8. Li L., Wu G., Yang G., Peng J., Zhao J., and Zhu J. J., Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspective. *Nanoscale*, 2013. 5: p. 4015–4039.
9. Meixiu L., Tao C., Justin G. J., and Liu J., Review of Carbon and Graphene Quantum Dots for Sensing. *ACS Sens.*, 2019.
10. Ran X., Sun H., and Pu F., Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag<sup>+</sup> and biothiols. *Chem. Commun.*, 2013. 49: p. 1079–1081.
11. Gupta V., Chaudhary N., and Srivastava R., Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. 133: p. 9960–9963.
12. Sun H., Ji H., Ju E., Guan Y., Ren J., and Qu X., Synthesis of fluorinated and nonfluorinated graphene quantum dots through a new top-down strategy for long-time cellular imaging. *Chem. - Eur. J.*, 2015. 21: p. 3791–3797.
13. Duosi T., Jingjing L., Xiaomei Y., and Longtian K., The graphene oxide derived graphene quantum dots with different photoluminescence

- properties and peroxidase-like catalytic activity. *RSC Adv.*, 2016. 6: p. 50609-50617.
14. Ge J., Jia Q., and Liu W., Red-Emissive Carbon Dots for Fluorescent, Photoacoustic, and Thermal Theranostics in Living Mice. *Adv. Mater.*, 2015. 27: p. 4169–4177.
  15. Ge J., Lan M., Zhou B., and et al, A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation. *Nat. Commun.*, 2014. 5: p. 8.
  16. Liping S. Shaping H., Zhidong X., et al, Graphene quantum dots-decorated mesoporous silica nanoparticles for high aspirin loading capacity and its pH triggered release. *Anal. Methods.*, 2016. 8: p. 2561-2567.
  17. Yunchao L. Shuhua L., Jun C., et al, Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots as a Novel Fluorescent Probe for Highly Selective and Sensitive Detection of Fe<sup>3+</sup>. *Anal. Chem.*, 2014. 86: p. 10201-10207.
  18. Yuying Y., Liu Q., and Liu Y., A novel label-free electrochemical immunosensor based on functionalized nitrogen-doped graphene quantum dots for carcinoembryonic antigen detection. *Biosens. Bioelectron.*, 2017. 15: p. 31-38.
  19. Wen-Wen L., Ya-Qiang F., and Xing-Bin Y., Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. *Adv. Funct. Mater.*, 2013. 23: p. 4111–4122.
  20. Dongliang C., Changrong Z., and Xinhui X., Graphene Quantum Dots Coated VO<sub>2</sub> Arrays for Highly Durable Electrodes for Li and Na Ion Batteries. *Nano Lett.*, 2015. 15: p. 565-573.
  21. Dengyu P., Chen X., Zhen L., and et al, Electrophoretic fabrication of highly robust, efficient, and benign heterojunction photoelectro catalysts based on graphene-quantum-dot sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *J. Mater. Chem. A.*, 2013. 1: p. 3551-3555.
  22. Dan Q., Min Z., Peng D., and et al, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalyst. *Nanoscale*, 2013. 5: p. 12272-12277.
  23. Jingjie W., Sichao M., and Jing S., A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nat. Commun.*, 2016. 7: p. 6.
  24. Xiangyou L., Hongqiang W., and Yoshiki S., Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chem. Commun.*, 2010. 47: p. 932–934.
  25. Hanjun S., Haiwei J., Enguo J., and Yijia G., Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down

- Strategy for Long-Time Cellular Imaging. *Chem. Eur. J.*, 2015. 21: p. 3791-3797.
26. Liu F., Sun Y., Zheng Y., Tang N., Li M., Zhong W., and Du Y., Gram-scale synthesis of high-purity graphene quantum dots with multicolor photoluminescence. *RSC Adv.*, 2015. 5: p. 103428–32.
  27. sreekumar kurungot and thangavelu palaniselvam, Process for preparation of nanoporous graphen and graphene quantum dots. Council of scientific and industrial research, 2014.
  28. Varun A. C., Rajnish K., and Naveen K., Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics. *RSC Adv.*, 2018. 8: p. 11446-11454.
  29. Xinjun H., Xiao-Yan M., Jianping Ti., and Zhixiong H., Rapid and facile synthesis of graphene quantum dots with high antioxidant activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020.
  30. Jianghua Y., Tao S., Cong L., Jinling L., Shijie H., Bowen M., Qiankun Z., Dongxia Z., Zhonghua X., and Xibin Z., Simple synthesis of the Au-GQDs@AgPt Yolk-shell nanostructures electrocatalyst for enhancing the methanol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* 2020. 834 p. 155056.
  31. Shikha J. and Sushama M. G., An insight into electronic and optical properties of multilayer graphene quantum dots synthesized by hydrothermal approach. *Synth. Met.*, 2018. 239: p. 36-42.
  32. Dengyu P., Jingchun Z., Zhen. L., and Minghong W., Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.*, 2010. 22: p. 734-738.
  33. Yi L., Ming L., Lang S., and Yongjie X., High fluorescent sulfur regulating graphene quantum dots with tunable photoluminescence properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018. 529: p. 205-213.
  34. Maryam Y., Huan H., and Ping L., Fluorine functionalized graphene quantum dots as inhibitor against hIAPP amyloid Aggregation. *ACS Chem. Neurosci.*, 2017. 8: p. 1368-1377.
  35. Renbing T., Suting Z., and Juan W., Facile hydrothermal method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide with different photoluminescences. *RSC Adv.*, 2016. 6: p. 40422 – 40426.
  36. Yingping C., Zhen T., and Jie L. H., Study of ion transmission in an electrolyte of graphene quantum dots under ultraviolet light. *Ceram. Int.*, 2018. 44(12): p. 14417-14424.
  37. Luo Y., Li M., Sun L., Xu Y., Hu G., Tang T., Wen J., and Li X., Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots by co-doping of nitrogen and sulfur. *J Nanopart Res.*, 2017. 19: p. 1328.

38. Fang X., Ding J., Yuan N., Sun P., Lv M., Ding G., and Zhu C., Graphene quantum dot incorporated perovskite films: passivating grain boundaries and facilitating electron extraction. *Phys Chem Chem Phys.*, 2017. 19: p. 6057–63.
39. Kumar K., Mukeshchand T., Raju B. G., and Rohit S., Graphene Quantum Dots for Cell Proliferation, Nucleus Imaging, and Photoluminescent Sensing Applications. *Sci. Rep.*, 2017. 7: p. 15858,.
40. Hanjun S., Haiwei J., and Enguo J., Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down Strategy for Long-Time Cellular Imaging. *Chem. Eur. J.*, 2015. 21: p. 1–8.
41. Ling L., Jing J., and Rong F., A Facile Microwave Avenue to Electrochemiluminescent Two-Color Graphene Quantum Dots. *Adv. Funct. Mater.*, 2012. 22: p. 2971–2979.
42. Zhimin L., Dongliang Y., and Guangqin Q., Microwave-assisted solvothermal preparation of nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide and graphene quantum dots hybrids for highly efficient oxygen reduction. *J. Mater. Chem. A.*, 2014. 2: p. 20605–20611.
43. Huang H., Yang S., Li Q., Yang Y., Wang G., You X., Mao B., Wang H., Ma Y., and He P., Electrochemical cutting in weak aqueous electrolytes: the strategy for efficient and controllable preparation of graphene quantum dots. *Langmuir*, 2018. 34: p. 250–8.
44. Chen L., Wu C., Du P., Feng X., Wu P., and Cai C., Electrolyzing synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescence determination of Fe<sup>3+</sup> ions in water samples. *Talanta.*, 2017. 164: p. 100–9.
45. Veeresh S., Ganesh H., Nagaraj Y.S., Vandana M., Ashokkumar S.P., Yesappa L., Vijeth H., and Devendrappa H., UV-irradiation induced synthesis of reduced graphene quantum dots. *Materials Today: Proceedings*, 2020.
46. Zhang C., Cui Y., Song L., Liu X., and Hu Z., Microwave assisted one-pot synthesis of graphene quantum dots as highly sensitive fluorescent probes for detection of iron ions and pH value. *Talanta*, 2016. 150: p. 54–60.
47. Campbell E., Hasan M. T., Gonzalez R. R., Akkaraju G., and Naumov A., Doped graphene quantum dots for intracellular multicolor imaging and cancer detection. *ACS Biomater Sci Eng.*, 2019. 5: p. 4671–82.
48. Bayat A. and Saievar-Iranizad E., Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: determination of HOMO and LUMO energy states. *J Lumin.*, 2017. 192: p. 180–3.
49. Teymourinia H., Salavati-Niasari M., Amiri O., and Safardoust-Hojaghan H., Synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their

- application in reduce charge recombination and increase free charge carriers. *J Mol Liq.*, 2017. 242: p. 447–55.
50. Wang L., Li W., Wu B., Li Z., Pan D., and Wu M., Room-temperature synthesis of graphene quantum dots via electron-beam irradiation and their application in cell imaging. *Chem Eng J.*, 2017. 309: p. 374–80.
  51. Ahmad A. and Ahmad R., Self-assembly of graphene quantum dots into hydrogels and cryogels: Dynamic light scattering, UV–Vis spectroscopy and structural investigations. *J. Mol. Liq.*, 2018. 265: p. 172-180.
  52. Xu W., Fei T., Wenxue W., and Jiao C., Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing. *J. Mater. Chem. C.*, 2013. 1(31): p. 4676-4684.
  53. Zhengcheng H., Yongtao S., Yu L., and et al, Facile synthesis of analogous graphene quantum dots with  $sp^2$  hybridized cacbon atom dominant structures and their photovoltaic application. *Nanoscale*, 2014. 6: p. 13043-13052.
  54. Ruquan Y., Changsheng X., Jian L., Zhiwei P., Kewei H., Zheng Y., Nathan P. C., Errol L. G. S., Chih-Chau H., Gedeng R., Gabriel C., Abdul-Rahman O. R., Angel A. M., and James M. T., Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications* 2013. 4.
  55. Peng J, Gao W, Gupta BK, Liu Z, Romero-Aburto R, Ge L, and et al., Graphene quantum dots derived from carbon fiber. *Nano Lett.*, 2012. 12: p. 844–9.
  56. Yang J., Luo C., and He S., Synthesis of three-dimensional Au-graphene quantum dots@Pt core-shell dendritic nanoparticles for enhanced methanol electro-oxidation. *Nanotechnology*, 2019. 30(49): p. 495-706.
  57. Dong L. M., Shi D. Y., Wu Z., Li Q., and Han Z. D., Improved solvothermal method for cutting graphene oxide into graphene quantum dots. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2015. 10: p. 855 - 864.
  58. C. Zhang, Y. Cui, L. Song, X. Liu, and Z. Hu, Microwave assisted one-pot synthesis of graphene quantum dots as highly sensitive fluorescent probes for detection of iron ions and pH value. *Talanta*, 2016. 150: p. 54-60.
  59. Le T. X. H., Mikhael B., and Marc C., Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: a review. *Carbon*, 2017. 122: p. 564-591.
  60. Xuefeng R., Qianyuan L., Lifen L., Bihe L., Yiran W., Anmin L., and Gang W., Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy Fuels*, 2020. 4: p. 15-30.
  61. Napporn W. T., Laborde H., Lager J. M., and Lamy C., Electro-oxidation of C1 molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer

- matrix: effect of the method of preparation *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1996. 404: p. 153-159.
62. Fabrice V., Se´verine R., Christophe C., Jean-Michel L., and Claude L., Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Topics in Catalysis* 2006. 40: p. 1–4.
  63. Zhou W. J., Zhou B., Li W. Z., Zhou Z. H., Song S. Q., Sun G. Q., Xin Q., Douvartzides S., Goula M., and Tsiakarasc P., Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *J. Power Sources*, 2004. 126: p. 16–22.
  64. Vu T. H. T., Nguyen M. D., and Mai A. T. N., Influence of Solvents on the Electroactivity of PtAl/rGO Catalyst Inks and Anode in Direct Ethanol Fuel Cell. *J. Chem.*, 2021: p. 6649089.
  65. Koraischy B., Meyers J. P., and Wood K. L., Manufacturing of membrane electrode assemblies for fuel cells. *Fuel Cells Store*, 2009: p. 1-13.
  66. Huamin Z., Xiaoli W., Jianlu Z., and Jiujun Z., Conventional Catalyst Ink, Catalyst Layer and MEA Preparation. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, 2008: p. 889–916.
  67. Antolini E. and Gonzalez E. R., Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*, 2010. 195(11): p. 31-50.
  68. Zainoodin A. M., Kamarudin S. K., and Daud W. R. W., Electrode in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010. 35(10): p. 06-21.
  69. Kamarudin M. Z. F., Kamrudin S. K., and Masdar M. S., Review: direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013. 38(22): p. 38-53.
  70. Tiwari J. N., Tiwari R. H., and Singh G., Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2013. 2(5): p. 53-78.
  71. Zhou W. J., Zhou B., Li W. Z., and et al., Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *J. Power Sources*, 2004. 126: p. 16–22.
  72. Akhairi M.A.F. and Kamarudin S.K., Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016. 41(7): p. 4214-4228.
  73. Shen S. Y., Zhao T. S., and Wu Q. X., Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anionexchange membrane fuel cell environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012. 37(1): p. 575- 582.
  74. Antolini E. and Gonzalez E. R., Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*, 2010. 195(11): p. 31 – 50.



75. Zainoodin A. M., Kamarudin S. K., and Daud W. R. W., Electrode in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010. 35(46): p. 06-21.
76. Santhana S. J., Tae-Hoon K., S.Radhakrishnan, Cheol-Min Y., Hak-Yong K., and Byoung-Suhk K., Novel MWCNT interconnected NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aerogels prepared by a supercritical CO<sub>2</sub> drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(31): p. 13504-13512.
77. Nasser A. M. B., Moaaed M., Baek Ho L., Mohamed H. El-N., and Salem S. Al-D., Effective and Stable CoNi Alloy-Loaded Graphene for Ethanol Oxidation in Alkaline Medium. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161 (12): p. F1194-F1201.
78. Sheng S., Xiaoying W., Xintong Z., Yuehong S., Saffa R., and Chang-jun L., A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016: p. 1-17.
79. Jackson A., Strickler A., Higgins D., and Jaramillo T. F., Engineering Ru@Pt Core-Shell Catalysts for Enhanced Electrochemical Oxygen Reduction Mass Activity and Stability. *Nanomaterials*, 2018. 8.
80. Zhou L. H., Wang Y. X., Tang J., Li J. X., Wang S. L., and Wang Y., Facile synthesis of holey graphene-supported Pt catalysts for direct methanol electro-oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017: p. 116-123.
81. Bhunia K., Khilari S., and Pradhan D., Trimetallic PtAuNi alloy nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the methanol electrooxidation reaction. *Dalton Trans.*, 2017. 46: p. 15558–15566.
82. Wu X., Zhuang W., Lu L., Li L., Zhu J., Mu L., Li W., Zhu Y., and Lu X., Excellent performance of Pt-C/TiO<sub>2</sub> for methanol oxidation: Contribution of mesopores and partially coated carbon. *Appl. Surf. Sci.*, 2017. 426: p. 890–896.
83. Guo S., Zhang S., and Sun S., Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Int. Edit*, 2013. 52: p. 8526.
84. Lili Z., Meng W., Suqing W., Zhong L., Liang-Xin D., and Haihui W., Highly Stable PtP Alloy Nanotube Arrays Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium. *Chem.Sci.*, 2014. 00: p. 1-3.
85. Ming-Hung T. and Jien-Wei Y., High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* 2014. 2(3): p. 107-123
86. Becknell N., Son Y., Kim D., Li D., Yu Y., Niu Z., Lei T., Sneed B. T., More K. L., Markovic N. M., Stamenkovic V. R., and Yang P., Control of Architecture in Rhombic Dodecahedral Pt-Ni Nanoframe Electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017. 139: p. 11678–11681.

87. Venarusso L. B., Boone C. V., Bettini J., and Maia G., Carbonsupported metal nanodendrites as efficient, stable catalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2018. 6: p. 1714–1726.
88. You H., Zhang F., Liu Z., and Fang J., Free-Standing Pt–Au Hollow Nanourchins with Enhanced Activity and Stability for Catalytic Methanol Oxidation. *ACS Catal.*, 2014. 4: p. 2829–2835.
89. Chen Y. K., Huo Z., Zhu Z., Huang W., Xin H. L., Snyder J. D., Li D., Herron J. A., Manos M. C., Mavrikakis, More K. L., N. M. Markovic Y. Li, Somorjai G. A., Yang P., and Stamenkovic V. R., Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with ThreeDimensional Electrocatalytic Surfaces. *Chemistry. Nanoframe catalysts.*, 2014.
90. Xinlong T., Lijuan W., Peilin D., Yu C., and Baoyu X., Research advances in unsupported Pt-based catalysts for electrochemical methanol oxidation. *Journal of Energy Chemistry*, 2017. 26(6): p. 1067-1076.
91. Rong C., Lijun Z., Chengwen W., Dachi Y., Gaixia Z., and Shuhui S., Synthesis of Hierarchical Platinum-Palladium-Copper Nanodendrites for Efficient Methanol Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.
92. AnaLópez C., JoséSolla G., Enrique H., Antonio A., and Juan M. F., CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation. 2010. 644: p. 117-126.
93. Taylor S., Fabbri E., Levecque P., Schmidt T. J., and Conrad O., The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity. *Electrocatalysis* 2016. 7: p. 287–296.
94. Minhua S., Amra P., and Krista S., Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett*, 2011. 11: p. 3714-9.
95. Inaba M., Ando M., Hatanaka A., Nomoto A., Matsuzawa K., Tasaka A., Kinumoto T., Miyma Y., and Ogumi Z., Controlled growth and shape formation of platinum nanoparticles and their electrochemical properties. *Electrochim. Acta*, 2006. 52: p. 1632.
96. Markus N., Melanie R., R. Fayçal H., P. Ulrich B., Florian F. S., Sebastian K., Katrin S., Gustav K. H. W., Sean A., Ueli H., Karl J. J. M., and Matthias A., The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nature Materials*3, 2013. 12: p. 919–924.
97. Hongzhou Y., Sachin K., and Shouzhong Z., Electroreduction of O<sub>2</sub> on uniform arrays of Pt nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013. 688: p. 180-188.
98. Mayrhofer K., Strmcnik D., Blizanac B., Stamenkovic V., Arenz M., and Markovic N., Measurement of oxygen reduction activities via the rotating

- disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim. Acta* 2008. 53 p. 3181.
99. Minoru I., Hirohisa Y., Junko T., and Akimasa T., Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004. 7: p. 12.
  100. Alia S., Zhang G., Kisailus D., Li D., Gu S., Jensen K. O., and Yan Y., Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Advanced Functional Materials*, 2010(21): p. 3742-3746.
  101. Ren X., Wang Y., Liu A., Zhang Z., Lv Q., and Liu B., Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2020. 8(46): p. 24284-24306.
  102. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., and Sun L., Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 2019. 1(1): p. 31-47.
  103. Du X., Skachko I., Barker A., and Andrei E. Y., Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotech.*, 2008. 3: p. 491-495.
  104. Tian-Zeng H., Qiong X., Zhi-Yong Y., and Ya-Ping D., Great-enhanced performance of Pt nanoparticles by the unique carbon quantum dot/reduced graphene oxide hybrid supports towards methanol electrochemical oxidation. *J. Power Sources*, 2016. 303: p. 109-117.
  105. Guoqiang H., Yang S., Ke L., Andrew W., Sophie C., and Shaowei C., Oxygen Reduction Catalyzed by Platinum Nanoparticles Supported on Graphene Quantum Dots. *ACS Catal*, 2013. 3: p. 831-838.
  106. Yang S. and Shaowei C., Graphene Quantum-Dot-Supported Platinum Nanoparticles: Defect-Mediated Electrocatalytic Activity in Oxygen Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014. 6: p. 14050–14060.
  107. Limei C., Yi P., Jia-En L., and et al, Platinum nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped graphene quantum dots: Enhanced electrocatalytic reduction of oxygen by nitrogen dopants. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017. 42: p. 29192 - 29200.
  108. Limei C., Yi P., and Jia-En L., Platinum nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped graphene quantum dots: Enhanced electrocatalytic reduction of oxygen by nitrogen dopants. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017. 42(49): p. 29192 -29200.
  109. Nguyễn T. T. N., Lâm Q. V., Huỳnh T. Đ., and Hà T. T., Chế tạo pin mặt trời chấm lượng tử (QDs) PbS trên nền vật liệu TiO<sub>2</sub>. *Khoa Vật lý - Vật lý Kỹ thuật, Trường ĐH KHTN, ĐHQG-HCM*, 2017.
  110. Hoàng T. T., Huỳnh T. M. H., Phạm H. P., Nguyễn H. H., Lê T. T. G., and Trần Q. T., Nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử graphene ứng dụng làm lớp

- truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ. Tạp chí phát triển Khoa học & Công nghệ: Chuyên san Khoa học tự nhiên, 2018. 2(5): p. 113-121.
111. Lâm Minh Long, Nghiên cứu cấu trúc, tính chất điện và nhạy khí của vật liệu nano composite graphen. luận án tiến sĩ, 2017.
  112. Nguyễn Hải Yến, Lê Xuân Hùng, Phạm Nam Thắng, and Phan Ngọc Hồng, Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng phổ raman, tính chất quang học của các chấm lượng tử graphene và các chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ. Natural Sciences, 2020. 65(3): p. 82-90.
  113. Vũ Thị Thu Hà, Báo cáo tổng kết kết quả Nhiệm vụ Hợp tác về KHCN theo Nghị định thư với Cộng hòa Pháp Nghiên cứu phát triển các chất xúc tác trên cơ sở nano kim loại quý mang trên Graphen ứng dụng trong pin nhiên liệu. Mã số 101/2013/HD-NDT, 2015.
  114. Thu H. T. V., Thanh T. T. T., and Hong N. T. L., Pt-AlOOH-SiO<sub>2</sub>/graphene hybrid nanomaterial with very high electrocatalytic performance for methanol oxidation. J. Power Sources, 2015: p. 340-346.
  115. Vu T. H. T., Tran T. T. T., and Le H. N. T., Solvothermal synthesis of Pt-SiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxidation. Electrochim. Acta, 2015. 161: p. 335–342.
  116. Vu T. H. T., Tran T. T. T., and Le H. N. T., A new green approach for the reduction of nanosheets using caffeine. Bull. Mater. Sci., 2015. 38(3): p. 667-671.
  117. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Văn Chúc, Nguyễn Thị Phương Hòa, Trần Thị Liên, Nguyễn Thanh Bình, and Vũ Thị Thu Hà, Ảnh hưởng của Ru, Ni như chất xúc tiến đến hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO đối với phản ứng oxy hóa methanol. Tạp chí Hóa học, 2014. T.52 (6B): p. 46 - 49.
  118. Lê Thị Hồng Ngân, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Phương Hòa, Trần Thị Thu Thủy, and Nguyễn Minh Đăng, Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phân tán trong quá trình điều chế graphen ít lớp (FLG) bằng phương pháp rung siêu âm. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, 2015. số 1 (29): p. 60-62 và 80.
  119. Vũ Thị Thu Hà, Báo cáo tổng kết kết quả Nhiệm vụ thường xuyên: “Nghiên cứu chế tạo pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol trên cơ sở xúc tác Pt/Graphen biến tính”. Mã số PTNTĐLHD.006/16, 2016.
  120. Thi X. H. L., Mikhael B., and Marc C., Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: a review. Carbon, 2017.
  121. Yang L., Dan L., Tianyi L., Wei Z., Xuefei W., Xuekun H., and Huogen Y., Plasmonic Z-scheme Pt-Au/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: synergistic effect of crystal facet engineering and selective loading of Pt-Au cocatalyst for improved photocatalytic performance. Journal of Colloid and Interface Science, 2020. 9797: p. 30244-7.

122. Karim K., High efficiency platinum nanoparticles based on carbon quantum dot and its application for oxygen reduction reaction. *International journal of hydrog enenergy*, 2017.
123. Mahapatra S. S. and Datta J., Characterization of Pt-Pd/C Electrocatalyst for Methanol Oxidation in Alkaline Medium. *International Journal of Electrochemistry*, 2011: p. 1–16.
124. Ferrari C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phono coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007. 143(1-2): p. 47-57.
125. Reich S. and Thomsen C., Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lon.*, 2004. 362: p. 2271 – 2288.
126. Ferrari A.C. and Denis M. B., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 2013. 8(4): p. 235-246.
127. Braunchweig B., Hibbitts D., and Neurock M., Electro catalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. *Catal. Today*, 2013. 202: p. 197-209.
128. Herrero E., Franaszczuk K., and Wieckowski A., Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study. *J. Phys. Chem. C.*, 1994. 98: p. 5074–5083.
129. Siyong G., Chien-Te H., Yu-Ming C., Dong-Ying T., Yu-Fu C., and Yasser Ashraf G., Optimization of graphene quantum dots by chemical exfoliation from graphite powders and carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 2018. 215: p. 104-111.
130. David T., Effect of Dopants or Impurities on the Raman Spectrum of the Host Crystal. *Spectroscopy*, 2017. 32(12).
131. Hoàng Thị Thu, Huỳnh Trần Mỹ Hòa, Phạm Hoài Phương, Nguyễn Hoàng Hưng, Lê Thụy Thanh Giang, and Trần Quang Trung, Nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử graphene ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ. *Tạp chí phát triển Khoa học & Công nghệ: Chuyên san Khoa học tự nhiên*, 2018. 2(5): p. 113-121.
132. Eda G., Lin Y. Y., and Mattevi C., Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv. Mater.*, 2010. 22(4): p. 505-509.
133. Ping Y., Ligang Z., and Shenli Z., Facile Synthesis and photoluminescence mechanism of graphen quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 2014. 116(24): p. 244306.
134. Sergei V. B., Michael M., Katie L. G., and Sanford A. A., Compact Solid-State 213 nm Laser Enables Standoff Deep Ultraviolet Raman Spectrometer: Measurements of Nitrate Photochemistry. *APPLIED SPECTROSCOPY*, 2015. 69.

135. David S. V., Kristin R., Ute B., Sven F., Peder B. H., Susanne S., and Heinz-Wilhelm H., A miniaturized Raman/LIBS instrument for in-situ investigation of celestial bodies in pioneering missions. European Planetary Science Congress, 2018. 12.
136. Vũ Thị Thu Hà, Báo cáo Nhiệm vụ thường xuyên của PTNTĐ: " Nghiên cứu điều chế chất lượng tử trên cơ sở graphen, ứng dụng làm xúc tác cho pin nhiên liệu". 2019.
137. A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, and N.M. Markovic, Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 2002. 47 p. 3707-3714.
138. Andrew T. H., Ralph E. W., John W. W., Wayne H., Steven S., Timothy S., and Narendra R., Increasing proton exchange membrane fuel cell catalyst effectiveness through sputter deposition. *J. Electrochem. Soc.* , 2002. 149: p. A280–A287
139. Le X., Fan Y., Somaye R., Yang Q., Zhe-Fei L., Aytakin U., Cheng-Jun S., Yuzi L., Paulo F., Wenzhen L., Yang R., Lia A. S., and Jian X., Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. *ACS Catal.* , 2016. 6: p. 2642–2653.
140. Surbhi S., Michael N. G., John F., Navneet S., Sarah L. H., and Cecile M. J., Carboxyl Group Enhanced CO Tolerant GO Supported Pt Catalysts: DFT & Electrochemical Analysis. *Chem. Mater.*, 2014.
141. Z. B. Wang Z. Z. Jiang, W. L. Qu, H. Rivera, D. M. Gu, G. P. Yin, Carbon-riveted Pt catalyst supported on nanocapsule MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ultrahigh stability for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Nanoscale.* , 2012: p. 7411-7418.
142. Damyanova S. and Bueno J. M. C., Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General.* , 2003: p. 135-150.
143. Jiang Z., Wang Z., Qu W., Rivera H., Gub D., and Yina G., Carbon-riveted Pt catalyst supported on nanocapsule MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ultrahigh stability for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Nanoscale.* , 2012. 4: p. 7411-7418.
144. J. M. C. Bueno S. Damyanova, Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General.* , 2003. 253: p. 135-150.
145. Xie Y., Zhang H., Yao G., Khan S. A., Cui Xi., Gao M., and Lin Y., Highly efficient and stable electrooxidation of methanol and ethanol on 3D Pt catalyst by thermal decomposition of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoshells. *J Energy Chem* 2017. 26: p. 193-199.

146. Kepeniene V, Tamasauskaite-Tamasiunaite L, Vaiciuniene J, Pakstas V, and Norkus E, Pt-CeO<sub>2</sub>/C and Pt-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C as electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *CHEMIJA* 2016. 27: p. 31-36.
147. Jiong L., Jia-xiang Y., Junzhong W., Ailian L., Shuai W., and Kian P. L., One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids *ACS Nano.* , 2009. 3 p. 2367-2375.
148. Cohen J. L., Volpe D. J., and Abruna H. D., Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007. 9: p. 49–77.
149. Evans A. M., Tom K. W., and Elena A. B., Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. *Electrochemistry*, 2018. 15.
150. Ankarao K., Debika D., Bhushan D., and Prabir P., Graphene Quantum Dots: Synthesis and Applications. *Methods in Enzymology*, 2018.
151. Rik M., Lorenz F., Juan-Jesus V., Milivoj P., Axel K. G., and Robert S., The Oxidation of Platinum under Wet Conditions Observed by Electrochemical X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019. 141: p. 6537–6544.
152. Jianghua Y., Cong L., Shijie H., Jinling L., Bowen M., Dongxia Z., Zhonghua X., Xibin Z., and Xiaoquan L., Synthesis of three-dimensional Au-graphene quantum dots@ Pt core-shell dendritic nanoparticles for enhanced methanol electro-oxidation. *Nanotechnology* 2019. 30: p. 495706.
153. Yao C., Xiao-Xuan Z., Xian-Yan H., Ai-Jun W., Qian-Li Z., Hong H., and Jiu-Ju F., Trimetallic PtRhCo petal-assembled alloyed nanoflowers as efficient and stable bifunctional electrocatalyst for ethylene glycol oxidation and hydrogen evolution reactions. *J. Colloid Interface Sci.* , 2020. 559 p. 206-214.
154. Gengtao F., Ke W., Jun L., Yawen T., Yu C., Yiming Z., and Tianhong L., One-pot water-based synthesis of PtPd alloy nanoflowers and their superior electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction and remarkable methanol-tolerant ability in acid media. *J. Phys. Chem. C*, 2013. 117 (19): p. 9826-9834.
155. Yannick G., Junjie G., Jean S. P., Richard R., Karen E., and Swider-L., Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161(5).
156. Tripkovic A. V., Popovic K. D., Grgur B. N., Blizanac B., Ross P. N., and Markovic N. M., Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu

- catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 2002. 47: p. 3707-3714.
157. Badwal S.P.S., Giddey S., Kulkarni A., Goel J., and Basu S., Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, 2015. 145 p. 80–103.
  158. Gnanaprakasam P., Jeena S. E., and Selvaraju T., Hierarchical electroless Pt deposition at Au decorated reduced graphene oxide via a galvanic exchanged process: an electrocatalytic nanocomposite with enhanced mass activity for methanol and ethanol oxidation. *J. Mater. Chem. A*, 2015. 3(35): p. 18010–18018.
  159. Yuan-Yuan F., Jun-Hong M., Gui-Rong Z., Gang L., and Bo-Qing X., Dealloyed carbon-supported PtAg nanostructures: enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Electrochem. Commun.*, 2010. 12 p. 1191-1194.
  160. Sung-Fu H., Ya-Chu Y., Nian-Tzu S., Guan-Quan T., Ching-Wei T., Ying-Ya H., Chia-Shuo H., Chung-Kai C., Ting-Shan C., Hwo-Shuenn S., Jyh-Fu L., and Hao M., Synergistic Effect of a Well-Defined Au@Pt Core-Shell Nanostructure toward Photocatalytic Hydrogen Generation: Interface Engineering to Improve Schottky Barrier and Hydrogen Evolved Kinetics *J. Name.*, 2013. 00: p. 1-3.
  161. Sun Y, Du C, An M, Du L, Tan Q, Liu C, Gao Y, and Yun G, Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electro oxidation reaction. *J Power Sources* 2015. 300: p. 245–253.
  162. Changhui T., Yinghui S., Jianzhong Z., Dan W., Ziyang L., Huajie Z., Jun G., Liqiang J., and Lin J., A self-supporting bimetallic Au@Pt core-shell nanoparticle electrocatalyst for the synergistic enhancement of methanol oxidation. *Scientific Reports*, 2017. 7: p. 6347
  163. Hongsheng F., Ming C., Lei W., Yuanjun S., Yimin C., and Rongming W., Extraordinary electrocatalytic performance for formic acid oxidation by the synergistic effect of Pt and Au on carbon black. *Nano Energy*, 2018. 2855(18): p. 30147-2.
  164. E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski, Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study. *J. Phys. Chem. C*, 1994. 98(19): p. 5074–5083.
  165. Selvarani V., Kiruthika S., Gayathri A., Pournan L., Sudha V., and Muthukumar B., Enhanced electrochemical performance of Pt–Sn–In/C nanoparticles for membraneless fuel cells. *Chemical Papers*, 2021. 75: p. 3521–3533



166. Sebastián D., Serov A., Matanovic I., Artyushkova K., Atanassov P., Aricò A.S., and Baglio V., Insights on the extraordinary tolerance to alcohols of Fe-N-C cathode catalysts in highly performing direct alcohol fuel cells. *Nano Energy*, 2017.
167. Xu Q., Zhao T. S., Yang W. W., and Chen R., A flow field enabling operating direct methanol fuel cells with highly concentrated methanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011. 36: p. 830–838.
168. Shen Y., Xiao K., Xi J., and Qiu X., Comparison study of few-layered graphene supported platinum and platinum alloys for methanol and ethanol electro-oxidation. *J. Power Sources*, 2015. 278: p. 235–244.