

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO      TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM**

**VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

---

**TRẦN THỊ LIÊN**

**TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CÁC HỆ XÚC TÁC  
TRÊN CƠ SỞ Pt/rGO VÀ Pd/rGO ỨNG DỤNG TRONG  
PHẢN ỨNG OXI HÓA ĐIỆN HÓA ALCOHOL C<sub>1</sub> VÀ C<sub>2</sub>**

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

**Mã số: 9.44.01.19**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**Người hướng dẫn khoa học:**

- 1. GS.TS. Vũ Thị Thu Hà**
- 2. GS.TS. Lê Quốc Hùng**

**HÀ NỘI - 2020**

## **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 và GS.TS. Lê Quốc Hùng. Các số liệu trong luận án này chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

*Hà Nội, ngày      tháng      năm 2020*

**Tác giả**

**Trần Thị Liên**

## 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 và GS.TS. Lê Quốc Hùng 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 Thầy và 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!

**Trần Thị Liên**

## MỤC LỤC

<b>DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT .....</b>	<b>i</b>
<b>DANH MỤC HÌNH.....</b>	<b>v</b>
<b>DANH MỤC BẢNG .....</b>	<b>x</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....</b>	<b>3</b>
1.1. Giới thiệu về graphene .....	3
1.1.1. Cấu tạo, tính chất và các phương pháp tổng hợp graphene .....	3
1.1.2. Ứng dụng của graphene trong phản ứng điện hóa.....	5
1.2. Giới thiệu về pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (DAFC) .....	9
1.2.1. Nguyên lí hoạt động của pin DAFC.....	10
1.2.2. Ứng dụng của pin DAFC .....	14
1.3. Xúc tác anode trên cơ sở graphene ứng dụng trong pin DAFC .....	14
1.3.1. Xúc tác dạng đơn nguyên tử trên chất mang graphene (SACs/G) .....	17
1.3.2. Xúc tác kim loại được kiểm soát hình thái mang trên graphene ..	18
1.3.3. Xúc tác kim loại được kiểm soát cấu trúc mang trên graphene ...	22
1.4. Phương pháp tổng hợp xúc tác trên cơ sở chất mang graphene ứng dụng trong pin nhiên liệu .....	36
1.4.1. Phương pháp in-situ.....	36
1.4.2. Phương pháp ex-situ .....	41
1.5. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước .....	44
1.6. Những kết luận rút ra từ tổng quan .....	45
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>50</b>
2.1. Hóa chất và thiết bị .....	50
2.1.1. Hóa chất.....	50
2.1.2. Dụng cụ, thiết bị.....	52
2.2. Tổng hợp graphene .....	53

2.3. Tổng hợp xúc tác Pt mang trên graphene .....	57
2.4. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Al hoặc Al-Si mang trên graphene	58
2.6. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Co hoặc/và Ni mang trên graphene	60
2.7. Tổng hợp xúc tác chứa Pd mang trên graphene.....	62
2.8. Phương pháp đặc trưng tính chất xúc tác.....	63
2.9. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác .....	64
2.9.2. Các phép đo điện hóa.....	65
2.9.3. Xác định thành phần sản phẩm EOR bằng phương pháp HPLC .	66
2.9.4.Đánh giá độ ổn định hoạt tính xúc tác.....	69
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>70</b>
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của chất mang graphene .....	70
3.2. Xúc tác Pt/graphene (Pt/rGO).....	75
3.2.1. Đặc trưng tính chất của xúc tác Pt/rGO.....	75
3.2.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR và EOR.....	77
3.3. Biến tính xúc tác Pt/rGO (Pt-M/rGO, M= Al, Si, Al-Si, Co, Ni, Co-Ni) .....	83
3.3.1. Đặc trưng tính chất của xúc tác Pt/rGO biến tính.....	83
3.3.2. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO biến tính.....	90
3.3.3. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của các xúc tác PAS/rGO và PA/rGO.....	102
3.4. Nghiên cứu thăm dò xúc tác chứa Pd mang trên graphene cho quá trình oxi hóa điện hóa ethanol .....	113
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>119</b>
<b>CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN .....</b>	<b>121</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ .....</b>	<b>122</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>123</b>

## DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

2,4-DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine	
AA	Acid acetic	Acid acetic
AAL	Acetaldehyde	Acetaldehyde
ALD	Atomic layer deposition	Lắng đọng lớp nguyên tử
CA	Chronoamperometry	Đường dòng - thời gian (tại thế cố định)
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CNTs	Carbon nano tubes	Carbon nano ống
CP	Chronopotentiometry	Đường thế - thời gian (tại dòng cố định)
CV	Cyclic voltammetry	Đường Von-ampe tuần hoàn
CVD	Chemical vapour deposite	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 ethanol
DFT	Density functional theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DI water	Deionized water	Nước khử khoáng (nước DI)
DMF	Dimethylformamide	Dimethylformamide
DMFC	Direct methanol fuel cells	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp methanol
ECSA	Electrochemical active surface area	Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid	

EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EG	Ethylene glycol	
$E_{\text{onset}}$	Onset potential	Thế bắt đầu (thế khởi phát)
EOR	Ethanol oxydation reaction	Phản ứng oxi hóa ethanol
EtOH	Ethanol	
FCC	Face centered cubic	Cấu trúc lập phương tâm mặt
FLG	Few layer graphene	Graphene ít lớp
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Graphitic carbon nitride	
GCE	Glassy carbon electrode	Điện cực than thủy tinh
GNS	Graphene nano sheets	Các tấm nano graphene
GO	Graphene oxide	Graphene oxide
HAADF-STEM	High-angle annular dark-field - Scanning transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua quét
HER	Hydrogen evolution reaction	Phản ứng giải phóng Hydro
HPLC	High performance liquid chromatography	Sắc kí lỏng hiệu năng cao
HRTEM	The high - resolution transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
$I_B$	Backward current	Dòng quét về (dòng quét nghịch)
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry	Quang phổ phát xạ nguyên tử plasma ghép cặp cảm ứng
$I_F$	Forward current	Dòng quét đi (dòng quét thuận)
IPA	Isopropanol	

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	Hệ thống dữ liệu thẻ chuẩn trong phương pháp nhiễu xạ tia X
MEA	Membrane electrode assembly	Tổ hợp điện cực-màng
MeOH	Methanol	
MNPs	Metallic nanoparticles	Hạt nano kim loại
MOR	Methanol oxydation reaction	Phản ứng oxi hóa methanol
MWCNTs	Multiwall carbon nanotubes	Carbon nano ống đa thành
NP(s)	Nanoparticles	Các hạt nano
N-rGO	Nitrogen-doped reduced graphene oxide	Chất mang rGO được biến tính bằng Nitơ
NW(s)	Nanowires	Các dây/sợi nano
ORR	Oxygen reduction reaction	Phản ứng khử oxi
PA/rGO		Pt-Al/rGO
PAS/rGO		Pt-Al-Si/rGO
PC/rGO		Pt-Co/rGO
PCN/rGO		Pt-Co-Ni/rGO
Pd/rGO		Pd/rGO
PdA/rGO		Pd-Al/rGO
PdAS/rGO		Pd-Al-Si/rGO
PDDA	Poly(diallyldimethylammoniu m chloride)	
PDI	Polydispersity index	Chỉ số đa phân tán
PdS/rGO		Pd-SiO <sub>2</sub> /rGO
PEDOT	Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)	
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell	Pin nhiên liệu màng trao đổi proton
PN/rGO		Pt-Ni/rGO
PS/rGO		Pt-SiO <sub>2</sub> /rGO
Pt/rGO		Pt/rGO



RE	Reference electrode	Điện cực so sánh
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxide đã khử
rGO-E		rGO được khử bởi tác nhân EG
rGO-S		rGO được khử bởi acid shikimic
RHE	Reversible hydrogen electrode	Điện cực hydro thuận nghịch
SACs	Single-atom catalysts	Xúc tác đơn nguyên tử
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
S-rGO	Sulfonated reduced graphene oxide	rGO sulfonat hóa
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	
TG/DTA	Thermo gravimetry/differential thermal analyzer	Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng, nhiệt vi sai
THH-Pt/G	Tetrahexahedral Pt/G	Pt (cấu trúc tinh thể) tứ diện mang trên graphene
VG	Vertical graphene	Graphene (định hướng) dọc
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray diffraction	Phổ nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1	(a) Than chì trong lõi bút chì (b) Cấu trúc mạng tinh thể của than chì	3
Hình 1.2.	Một số lĩnh vực ứng dụng của graphene	6
Hình 1.3.	Số ấn phẩm graphene liên quan đến lĩnh vực nghiên cứu năng lượng từ tạp chí Năng lượng, Elsevier (nguồn: Web of Science)	6
Hình 1.4.	Cấu trúc các phần cứng của pin DAFC	10
Hình 1.5.	Sơ đồ nguyên lí hoạt động của pin DAFC	11
Hình 1.6.	Cơ chế đường dẫn kép của phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol	12
Hình 1.7.	Các cấu trúc graphene khác nhau được sử dụng làm chất mang xúc tác kim loại	15
Hình 1.8.	Các dạng cấu trúc hạt kim loại khác nhau được sử dụng trong tổng hợp xúc tác cho pin nhiên liệu	22
Hình 2.1.	Quy trình tổng hợp graphene oxide (GO)	54
Hình 2.2.	Quy trình tổng hợp rGO với tác nhân khử ethylen glycol	55
Hình 2.3.	Quy trình tổng hợp rGO với tác nhân khử acid shikimic	56
Hình 2.4.	Quy trình tổng hợp xúc tác Pt mang trên graphene (Pt/rGO)	57
Hình 2.5.	Quy trình tổng hợp xúc tác PAS/rGO hoặc PA/rGO	58
Hình 2.6.	Quy trình tổng hợp xúc tác PS/rGO	60
Hình 2.7.	Quy trình tổng hợp xúc tác Pt-M/rGO (M=Co, Ni, Co-Ni)	61
Hình 2.8.	Hệ thiết bị điện hóa PGS-ioc-HH12 và CPA-ioc-HH5B Potentiostat/Galvanostat	64
Hình 2.9.	Cấu tạo điện cực làm việc (GCE), b- Dung dịch phủ điện cực	65

Hình 2.10.	Sơ đồ bày sản phẩm phản ứng đầu ra của EOR trước khi phân tích HPLC	67
Hình 3.1.	Ảnh TEM của (a) GO, (b) rGO-S và (c) rGO-E	70
Hình 3.2.	Giản đồ XRD của (a) graphite, (b) GO, (c) rGO-E và (d) rGO-S	71
Hình 3.3.	Phổ Raman của (a) GO, (b) rGO-S và (c) rGO-E	72
Hình 3.4.	Giản đồ TGA của graphite, GO, rGO-S và rGO-E	73
Hình 3.5.	Giản đồ XRD của xúc tác (a) rGO và (b) Pt/rGO	75
Hình 3.6.	Phổ Raman của (a) rGO và (b) Pt/rGO	76
Hình 3.7.	Ảnh TEM của Pr/rGO ở các độ phân giải khác nhau	76
Hình 3.8.	Đường CV của các xúc tác (a) rGO với (b) Pt/rGO dung dịch điện li $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M (hình A) và $\text{NaOH}$ 0,5 M (hình B) tốc độ dòng quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	77
Hình 3.9.	Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch $\text{CH}_3\text{OH}$ 1 M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ dòng quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	79
Hình 3.10.	Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch $\text{CH}_3\text{OH}$ 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ dòng quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	79
Hình 3.11.	Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ dòng quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	82
Hình 3.12.	Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ dòng quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	83
Hình 3.13.	Giản đồ XRD của các xúc tác khác nhau: (a) GO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PS/rGO, (e) PA/rGO, (f) PCN/rGO, (g) PC/rGO và (h) PN/rGO	84

Hình 3.14.	Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt (ảnh nhỏ) của: (a) rGO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PS/rGO, (e) PA/rGO, (f) PCN/rGO, (g) PC/rGO và (h) PN/rGO	86
Hình 3.15.	Phổ Raman của các xúc tác (a) GO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PS/rGO, (e) PA/rGO, (f) PCN/rGO, (g) PC/rGO và (h) PN/rGO	87
Hình 3.16.	Phổ XPS của các xúc tác (a) Pt/rGO; (b) PA/rGO; và phổ XPS của Pt 4f của xúc tác (c) Pt/rGO và (d) PA/rGO	89
Hình 3.17.	Đường CV của các xúc tác: (a) Pt/rGO, (b) PS/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PCN/rGO, (e) PC/rGO, (f) PN/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s <sup>-1</sup> )	92
Hình 3.18.	Đường CV của các xúc tác: (a) PCN/rGO, (b) Pt/rGO, (c) PS/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s <sup>-1</sup> )	93
Hình 3.19.	Đường CA của các xúc tác: (a) Pt/rGO, (b) PS/rGO, (c) PCN/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1 M, ở thế 0,7 V)	95
Hình 3.20.	Đường CA của các xúc tác: (a) PCN/rGO, (b) Pt/rGO, (c) PS/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1 M, ở thế -0,2 V)	96
Hình 3.21.	Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO trong dung dịch CH <sub>3</sub> OH 1 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s <sup>-1</sup>	99
Hình 3.22.	Sơ đồ cơ chế phản ứng oxi hóa điện hóa methanol (a) và ethanol (b) trong môi trường acid khi sử dụng xúc	100

	tác trên cơ sở Pt	
Hình 3.23.	Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO trong dung dịch $\text{CH}_3\text{OH}$ 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	101
Hình 3.24.	Đường quét CV, 1200 vòng quét, của xúc tác PAS/rGO (dung dịch methanol 1M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$ )	102
Hình 3.25.	Đường quét CV, với 300 vòng quét, của xúc tác PAS/rGO (dung dịch methanol 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$ )	104
Hình 3.26.	Hoạt tính điện hóa của PAS/rGO trong phản ứng (a) MOR và (b) EOR (môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$ )	105
Hình 3.27.	Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 1200 vòng quét, (dung dịch ethanol 1 M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$ )	106
Hình 3.28.	Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 500 vòng quét (dung dịch ethanol 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$ )	107
Hình 3.29.	Ảnh TEM của xúc tác PAS/rGO trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol: (a) trước khi quét độ bền; (b) sau 500 vòng quét trong môi trường base; (c) sau 1200 vòng quét trong môi trường acid	108
Hình 3.30.	Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 1200 vòng quét trong dung dịch methanol 1 M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	109
Hình 3.31.	Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 300 vòng quét trong dung dịch methanol 1 M + $\text{NaOH}$ 0,5 M, tốc độ quét $50 \text{ mV s}^{-1}$	109
Hình 3.32.	Đường quét CV của xúc tác PA/rGO (dung dịch $\text{H}_2\text{SO}_4$	110

- 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)
- Hình 3.33. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>) 111
- Hình 3.34. Ảnh TEM của xúc tác PA/rGO trước (a) và sau thực nghiệm đánh giá tuổi thọ của xúc tác: (b) trong môi trường base với 300 vòng quét và (c, d) trong môi trường acid với 1200 vòng quét 111
- Hình 3.35. Ảnh TEM của: (a) Pd/rGO, (b) PdA/rGO, (c) PdS/rGO và (d) PdAS/rGO 114
- Hình 3.36. Kết quả quét dòng thế tuần hoàn CV (A) và quét thế-thời CA (B) của các xúc tác: (a) Pd/rGO, (b) PdA/rGO, (c) PdS/rGO và (d) PdAS/rGO trong dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M, tốc độ dòng quét 50 mV s<sup>-1</sup> 116

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1.	Tóm tắt các nghiên cứu gần đây về việc tổng hợp xúc tác hợp kim/graphene sử dụng làm xúc tác cho pin nhiên liệu	43
Bảng 2.1.	Danh mục hóa chất	50
Bảng 2.2.	Danh mục dụng cụ, thiết bị	52
Bảng 2.3.	Danh mục kí hiệu các xúc tác được tổng hợp trong luận án	62
Bảng 3.1.	Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR và EOR ở các môi trường phản ứng khác nhau	78
Bảng 3.2.	Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO và xúc tác 40%Pt/C thương mại trong MOR với hai môi trường phản ứng khác nhau	80
Bảng 3.3.	Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO và xúc tác 40%Pt/C thương mại trong EOR với hai môi trường phản ứng khác nhau	81
Bảng 3.4.	Kích thước hạt trung bình và thành phần của các xúc tác	85
Bảng 3.5.	Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong các xúc tác Pt/rGO và PA/rGO	90
Bảng 3.6.	Bảng tóm tắt giá trị ECSA trong EOR của các xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene trong cả hai môi trường phản ứng	91
Bảng 3.7.	Kết quả quét CV của các xúc tác mang trên graphene được biến tính bởi Pt và Pt-M trong hai môi trường điện li (25°C)	92
Bảng 3.8.	Kết quả phân tích HPLC xác định thành phần sản phẩm	98

EOR trên các loại xúc tác khác nhau trong cả hai môi trường

Bảng 3.9.	Giá trị mật độ dòng cực đại chiều quét đi và về của xúc tác PAS/rGO trong MOR ở cả hai môi trường acid và base	103
Bảng 3.10.	Giá trị mật độ dòng cực đại quét đi và về của xúc tác PAS/rGO trong EOR ở cả hai môi trường acid và base	105
Bảng 3.11.	Kết quả phân tích ICP-OES của các xúc tác biến tính trên cơ sở Pd mang trên graphene	114
Bảng 3.12.	Hoạt tính điện hóa của các xúc tác trên cơ sở Pd mang trên graphene trong NaOH 0,5 M + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1 M	115



## MỞ ĐẦU

Đứng trước thách thức do sự cạn kiệt dần dần các nguồn nhiên liệu hóa thạch cùng với tác động bất lợi của chúng đối với môi trường, yêu cầu phát triển các nguồn năng lượng tái tạo và bền vững ngày càng trở nên quan trọng. Trong bối cảnh đó, pin nhiên liệu nói chung và pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (DAFC) nói riêng, đã nhận được sự chú ý đặc biệt của các nhà khoa học do hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao và mức độ ô nhiễm gần như bằng “không”.

Trong số các xúc tác truyền thống sử dụng cho pin DAFC, xúc tác trên cơ sở Pt dạng khối được nghiên cứu rộng rãi nhờ hoạt tính oxi hóa điện hóa các alcohol cao. Tuy nhiên, chi phí cao và hiện tượng ngộ độc xúc tác một cách dễ dàng bởi các hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình oxi hóa alcohol là những rào cản trong việc thương mại hóa loại thiết bị này.

Một cách hiệu quả để tăng cường độ ổn định hoạt tính của xúc tác, ngăn ngừa phần nào sự thất thoát các tiểu phân pha hoạt tính Pt, là cân phân tán chúng ở cấp độ nano lên một chất mang phù hợp. Graphene với các tính chất hóa lí nổi trội hiện đang là một trong những ứng viên tiềm năng nhất nhờ đáp ứng tốt các yêu cầu như: có diện tích bề mặt riêng cao và ái lực mạnh đối với các hạt nano kim loại để đảm bảo khả năng cố định hiệu quả của chúng, độ dẫn điện cao giúp chuyển điện tử nhanh trong nhiều phản ứng oxi hóa khử, độ ổn định hóa học cao trong môi trường phản ứng để duy trì cấu trúc xúc tác ổn định. Bằng các nghiên cứu thăm dò, người ta kỳ vọng rằng graphene có thể mang lại nhiều lợi ích hơn cho quá trình xúc tác điện hóa.

Mặt khác, với mục đích giảm giá thành pin DAFC, nhiều xúc tác hợp kim Pt-M mang trên graphene đã được nghiên cứu, điển hình là các chất xúc tiến trên cơ sở kim loại quý và kim loại chuyển tiếp như Pd, Au, Co, Ni, Ag Fe.... Nhìn chung, các xúc tác biến tính thường thể hiện hoạt tính điện hóa cao hơn so với xúc tác đơn kim loại Pt/graphene. Ngoài ra, sự có mặt của pha

xúc tiến còn có tác dụng thay đổi cấu trúc dải điện tử, do đó làm giảm năng lượng hấp phụ của hợp chất trung gian  $\text{CO}_{\text{ads}}$  trên bề mặt xúc tác, dẫn đến tăng khả năng chịu ngộ độc và tăng độ bền hoạt tính cho xúc tác Pt/graphene.

Không nằm ngoài xu hướng chung của thế giới, các nghiên cứu về graphene và pin nhiên liệu DAFC cũng đang nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước. Đặc biệt, từ năm 2012, Phòng Thí nghiệm Trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu đã nghiên cứu về những xúc tác trên cơ sở Pt/graphene ứng dụng cho pin DAFC và đến nay vẫn đang tiếp tục theo đuổi hướng nghiên cứu mới mẻ này.

Nằm trong khuôn khổ các hướng nghiên cứu của Phòng Thí nghiệm Trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu, đề tài luận án này hướng đến mục tiêu: tìm kiếm phương pháp tổng hợp chất mang graphene mới, phân tán đồng đều các tiểu phân Pt ở cấp độ nano, thay đổi và kết hợp các thành phần khác nhau trong pha xúc tiến nhằm cải thiện tính chất và độ bền hoạt tính xúc tác Pt/graphene. Trên cơ sở này, luận án sẽ tập trung nghiên cứu biến tính xúc tác trên cơ sở Pt/graphene có hoạt tính điện hóa cao và giảm thiểu việc sử dụng kim loại quý như Pt, ứng dụng trong các phản ứng oxi hóa các alcohol mạch ngắn (methanol, ethanol).

Đây là hướng nghiên cứu còn bỏ ngõ, 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 graphene và Pt/graphene cho các quá trình xúc tác nói chung và trong chế tạo pin nhiên liệu DAFC nói riêng.

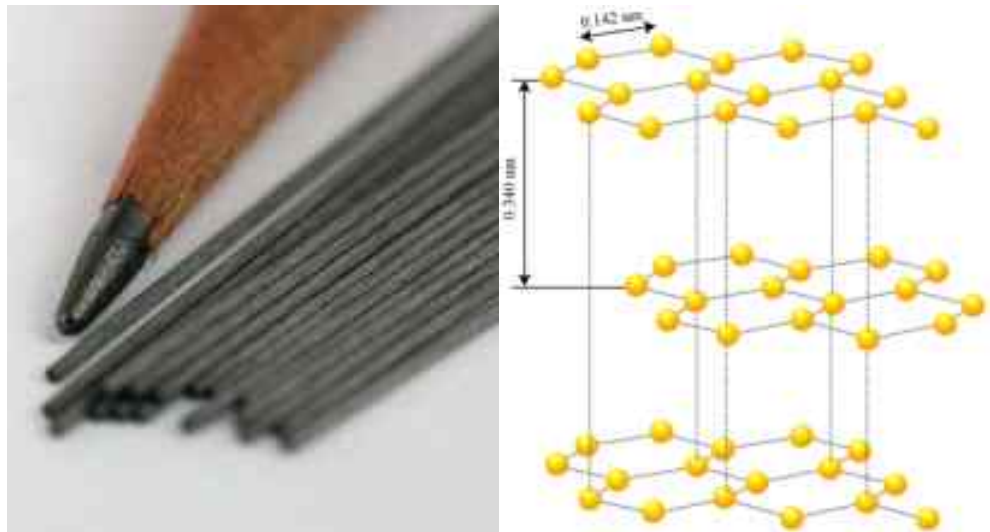
## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. Giới thiệu về graphene

#### 1.1.1. Cấu tạo, tính chất và các phương pháp tổng hợp graphene

##### 1.1.1.1. Cấu tạo và tính chất của graphene

Graphene được phát hiện bởi Andre Geim and Kostya Novoselov vào năm 2004 bằng một phương pháp rất khiêm tốn. Họ lấy một miếng băng dính và dán nó lên một miếng graphite (chất liệu dùng làm ruột bút chì). Băng dính làm tróc ra những mảng carbon dày nhiều lớp. Nhưng bằng cách dùng đi dùng lại miếng băng dính, các mảng carbon ngày một mỏng hơn có thể được bóc ra, trong đó có một số mảng cuối cùng chỉ dày có một lớp đó chính là graphene. Graphene là tấm phẳng dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử carbon ở trạng thái lai hóa  $sp^2$  tạo thành một mạng lưới lục giác hình tổ ong. Trong mặt phẳng là liên kết cộng hóa trị C-C rất bền và giữa các mặt phẳng là các liên kết yếu.



Hình 1.1. (a) Than chì trong lõi bút chì

(b) Cấu trúc mạng tinh thể của than chì [1]

##### 1.1.1.2. Phương pháp tổng hợp graphene

Các phương pháp tổng hợp graphene thường được chia thành hai nhóm phương pháp từ trên xuống (top down) và từ dưới lên (bottom up).

*a. Các phương pháp từ trên xuống (top down)*

❖ Phương pháp cắt vi cơ (micromechanical cleavage): Phương pháp này tách graphite thành những miếng mỏng bằng cách nạo hoặc chà graphite vào một mặt phẳng khác, từ đó có thể gỡ những miếng graphite với độ dày khoảng 100 nguyên tử.

❖ Phương pháp sử dụng băng keo: Phương pháp này sử dụng băng keo để tách các lớp graphite thành graphene. Tấm graphite được gắn lên một miếng băng keo đặc biệt, dán hai đầu lại với nhau, rồi mở băng keo ra.... Cứ làm như vậy nhiều lần cho đến khi miếng graphite trở nên thật mỏng. Qua đó, mảnh graphite được tách ra từng lớp một, ngày càng mỏng, sau đó người ta phân tán chúng vào acetone. Trong hỗn hợp thu được có cả những đơn lớp carbon chỉ dày 1 nguyên tử. Phương pháp này được Geim và các đồng nghiệp sử dụng để tạo ra graphene vào năm 2004 [1].

❖ Phương pháp bóc tách pha lỏng: Các phương pháp trên dùng để tạo graphene trong môi trường chân không hoặc môi trường khí trơ. Còn phương pháp này có thể sử dụng năng lượng hóa học để tách các lớp graphene từ graphite. Quá trình bóc tách pha lỏng bao gồm ba bước: (1) phân tán graphite trong dung môi, (2) bóc tách, (3) lọc lấy sản phẩm.

Nhìn chung, các phương pháp này sử dụng năng lượng cơ học, năng lượng hóa học để tách các tấm graphite có độ tinh khiết cao thành các lớp đơn graphene riêng lẻ. Chúng có ưu điểm là chế tạo đơn giản, rẻ tiền và không cần các thiết bị đặc biệt. Tuy nhiên, nhược điểm của chúng là chất lượng màng không đồng đều, độ lặp lại thấp, không thể chế tạo với số lượng lớn và khó khống chế [2].

*b. Phương pháp từ dưới lên (bottom up)*

❖ Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD): Lắng đọng pha hơi hóa học là quá trình sử dụng để lắng đọng và phát triển màng mỏng, tinh thể từ các tiền chất dạng rắn, lỏng, khí của nhiều loại vật liệu. Có nhiều loại

CVD khác nhau như lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học, lắng đọng pha hơi hóa học tăng cường plasma....

❖ Phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (thermal CVD) trên đế kim loại: Đây là một phương pháp mới, hiệu quả được sử dụng để tổng hợp graphene. Phương pháp này được Umeno và các đồng nghiệp sử dụng để tổng hợp graphene vào năm 2006. Trong phương pháp này các tiền chất được sử dụng đều thân thiện với môi trường và có giá thành thấp. Các đế kim loại sử dụng ở đây thường là các lá Ni, Cu, Co [3]. Ngoài ra graphene cũng có thể tổng hợp trên một số đế bán dẫn để phục vụ cho các ứng dụng trong lĩnh vực điện tử. Nhược điểm của phương pháp này là chất lượng sản phẩm thấp (do có nhiều sai hỏng trong mạng tinh thể).

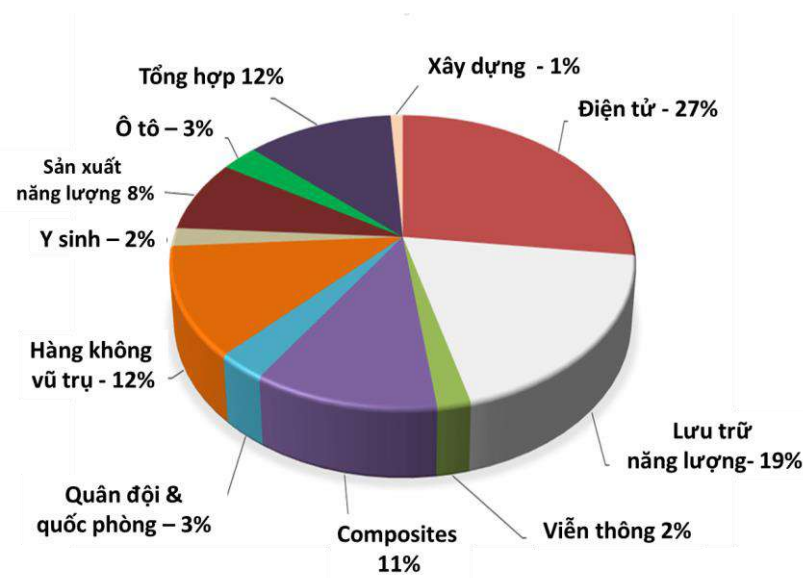
❖ Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học tăng cường plasma: Đây là một phương pháp hiệu quả dùng để tổng hợp graphene với diện tích lớn. Ưu điểm nổi trội của phương pháp này so với phương pháp thermal CVD là tổng hợp graphene tại nhiệt độ thấp. Graphene được tổng hợp từ methane ở nhiệt độ dưới 500°C [4].

❖ Phương pháp Epitaxy chùm phân tử: là phương pháp sử dụng năng lượng của chùm phân tử tạo ra hơi carbon và lắng đọng chúng trên đơn tinh thể trong chân không siêu cao. Đây là một phương pháp đầy hứa hẹn dùng để chế tạo graphene với độ tinh khiết cao trên nhiều loại đế khác nhau. Graphene chế tạo theo phương pháp này phù hợp cho các thiết bị có yêu cầu cao về chất lượng và độ tinh khiết [3].

### ***1.1.2. Ứng dụng của graphene trong phản ứng điện hóa***

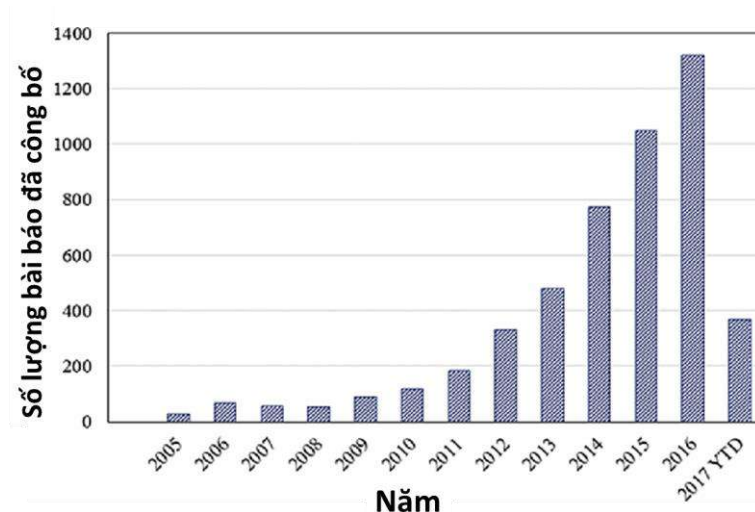
Graphene là vật liệu có nhiều tính chất đặc biệt như siêu dẫn, diện tích bề mặt riêng lớn, mật độ thấp, tính linh động điện tử cao, độ cứng rất lớn (gấp hàng trăm lần so với thép) và nó là vật liệu rất mỏng, gần như trong suốt với ánh sáng [1]. Bởi vậy, vật liệu này đã và đang được nghiên cứu mạnh mẽ cho

nhều lĩnh vực ứng dụng quan trọng như y sinh, cảm biến, quang xúc tác, khử nước, phát hiện khí, thiết bị lưu trữ năng lượng, pin mặt trời, bóng bán dẫn, cảm biến, vật liệu tổng hợp composite và làm chất mang xúc tác điện hóa...[5, 6].



**Hình 1.2. Một số lĩnh vực ứng dụng của vật liệu trên cơ sở graphene [5]**

Hình 1.2 cho thấy các ứng dụng định hướng công nghiệp của graphene, trong đó các ứng dụng liên quan đến năng lượng và ứng dụng điện tử chiếm tỉ lệ cao nhất, trong khi vật liệu tổng hợp chiếm 11% trong các ứng dụng.



**Hình 1.3. Số ấn phẩm graphene liên quan đến lĩnh vực nghiên cứu năng lượng từ tạp chí Năng lượng, Elsevier (nguồn: Web of Science)**

Tầm quan trọng của các vật liệu tổng hợp từ graphene còn thể hiện rõ từ sự gia tăng số lượng ấn phẩm graphene liên quan đến các ứng dụng năng lượng từ tạp chí Năng lượng (hình 1.3). Xu hướng nghiên cứu gần đây tập trung vào các ứng dụng của graphene trong cảm biến hóa học, làm thiết bị lưu trữ năng lượng (siêu tụ điện – super capacitor) và làm chất mang xúc tác điện hóa.

#### 1.1.2.1. Ứng dụng trong cảm biến

Phân tích cảm biến điện hóa ngày càng được phát triển mạnh mẽ đối với các loại chất có hoạt tính điện hóa nhờ các ưu điểm như nhanh chóng, chính xác, lại có thể di động và ít tốn kém. Vật liệu carbon nói chung (graphite hoặc carbon thủy tinh) được sử dụng rộng rãi làm vật liệu điện cực trong phân tích điện hóa và công nghiệp nhờ chi phí thấp, bền hóa học, tương đối trơ về mặt điện hóa và có hoạt tính xúc tác điện hóa đối với nhiều phản ứng oxi hóa khử. Các điện cực dạng khối truyền thống trên cơ sở các vật liệu này đã được phát triển để phân tích kim loại nặng bằng phương pháp von-ampe hòa tan anode (ASV) nhưng độ nhạy kém và giới hạn phát hiện còn chưa hạ thấp như mong muốn. Để giải quyết hiệu quả những vấn đề này cần sử dụng vi điện cực hoặc điện cực nano. So với điện cực khối, điện cực nano có nhiều lợi thế, như diện tích bề mặt cao hơn, có thể cải thiện tốc độ chuyển electron, tốc độ chuyển khối tăng, trở kháng dung dịch thấp, và tỉ lệ tín hiệu so với nhiễu cao hơn.

Nhờ các đặc tính hóa lí nổi trội đã nêu mà graphene được phát triển với vai trò là vật liệu điện cực mới để ứng dụng làm các cảm biến điện hóa phân tích môi trường và phát hiện các ion kim loại nặng [7, 8]. Sự đáp ứng điện hóa của các điện cực graphene có động học chuyển electron thuận lợi hơn các điện cực graphite và carbon thủy tinh. Các lợi thế chính của graphene là có diện tích bề mặt hoạt động lớn và sự có mặt của các nhóm chứa oxy trên cạnh hoặc bề mặt của nó. Nhờ các nhóm chức này mà các đối tượng cần phân tích

có thể phân tách dễ dàng dựa trên các tín hiệu tương ứng của chúng, trong khi với điện cực graphite thông thường các pic này thường bị chồng lên nhau. Ngoài ra, hầu hết graphene được sử dụng trong cảm biến điện hóa được sản xuất từ quá trình khử GO nên thường có các nhóm chức như hydroxyl và carboxyl có thể tạo phức với các ion kim loại nặng. Đây cũng là ưu điểm giúp các điện cực graphene tăng cường độ nhạy trong ứng dụng làm sensor.

#### 1.1.2.2. Ứng dụng làm thiết bị lưu trữ năng lượng

Trước tốc độ phát triển nhanh chóng của ngành công nghiệp điện tử, siêu tụ điện luôn luôn đòi hỏi phải có nhiều cải tiến theo xu hướng ngày càng cần thu nhỏ về kích thước và gia tăng hiệu quả. Dựa trên phương pháp luận liên quan đến chế tạo siêu tụ điện, muốn tăng hiệu quả sử dụng thì diện tích bề mặt riêng của điện cực phải gia tăng, hay nói khác đi là điện cực cần một bề mặt làm việc lớn. Tuy nhiên, điều này lại mâu thuẫn với đòi hỏi thu nhỏ của tụ điện. Để giải quyết khó khăn này, giải pháp phủ lớp vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao, có cấu trúc tế vi xốp trên bề mặt điện cực đã được áp dụng. Thực tế, hiện nay, siêu tụ điện có điện cực than xốp hoạt tính đang là một sản phẩm thông dụng trên thị trường. Nhưng sự xuất hiện của graphene, dạng vật liệu carbon có độ dày lý tưởng là một lớp nguyên tử carbon, với nhiều tính năng ưu việt như diện tích bề mặt riêng cao (tùy thuộc số lớp nguyên tử carbon và có thể đạt giá trị lý thuyết là  $2.600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), có khả năng dẫn điện tuyệt vời đã mở ra hướng phát triển đột phá đầy tiềm năng cho việc chế tạo siêu tụ điện sử dụng vật liệu phủ điện cực trên cơ sở graphene.

Yongshen Chen và các đồng nghiệp [9] đã tổng quan về tình hình nghiên cứu vật liệu trên cơ sở graphene, ứng dụng vào siêu tụ điện. Theo đó, có khá nhiều loại vật liệu trên cơ sở graphene có thể ứng dụng làm điện cực của siêu tụ điện như tổ hợp lai graphene-oxide kim loại hoặc composite graphene-polymer dẫn điện. Kết quả điện dung riêng phân thu được có giá trị



khá cao, từ 100 đến 250 F g<sup>-1</sup>; cho thấy vật liệu trên cơ sở graphene có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

### 1.1.2.3. Ứng dụng làm chất mang xúc tác điện hóa trong pin nhiên liệu

Vai trò quan trọng nhất của graphene trong xúc tác kim loại/graphene là cung cấp các vị trí neo giữ để có được sự phân bố đồng đều các hạt nano kim loại, dẫn đến hoạt tính và độ bền xúc tác cao. Nghiên cứu của T. Cassagneau [10] cho thấy kích thước của các hạt kim loại có thể được kiểm soát bằng cách kiểm soát bề mặt hóa học của màng graphene. Các hạt Ag đường kính 10 nm phân tán đồng nhất trên các tấm rGO dày 5 angstrom thu được bằng cách khử Ag<sup>+</sup> trong huyền phù của GO với sự có mặt của chất khử NaBH<sub>4</sub>. Các nhà khoa học đã chỉ ra rằng sự có mặt của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt graphene cung cấp các vị trí phản ứng hiệu quả cho quá trình tạo mầm và phát triển của các hạt nano Ag.

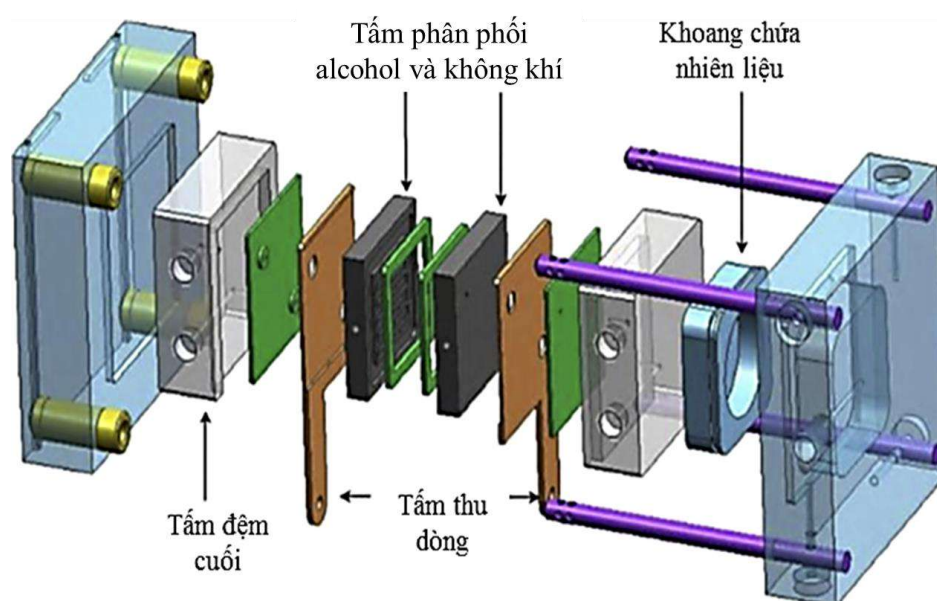
## **1.2. Giới thiệu về pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (DAFC)**

Pin DAFC là một dạng pin nhiên liệu màng trao đổi proton trong đó alcohol được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu. Nhờ có ưu điểm hơn pin nhiên liệu hydro trong vấn đề tồn chứa, bảo quản và vận chuyển (H<sub>2</sub> là chất khí rất dễ cháy nổ) nên pin nhiên liệu DAFC đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu trên thế giới. Điểm nổi trội nữa của pin nhiên liệu DAFC chính là ứng dụng công nghệ nano và các vật liệu không gây nguy hại. Pin có tuổi thọ hàng chục năm (có thể gấp 5 đến 10 lần so với các loại pin hiện nay), khi không còn sử dụng có thể tái chế gần như hoàn toàn và các chất thải sau quá trình chuyển hóa điện năng chỉ là nước và một ít khí CO<sub>2</sub>. Do vậy, có thể nói đây là loại pin sạch, ít gây ô nhiễm môi trường. Khác với các hệ thống phát điện kiểu cũ cần chuyển hóa nhiều bước từ hóa năng đến nhiệt năng, cơ năng rồi điện năng, DAFC là thiết bị điện hóa, có thể chuyển trực tiếp năng lượng hóa học của quá trình oxi hóa alcohol thành điện năng. Pin nhiên liệu DAFC phổ

biến hơn cả là pin sử dụng nhiên liệu methanol được gọi là pin DMFC, còn pin sử dụng ethanol gọi là DEFC.

So với các loại pin nhiên liệu dùng methanol hay acid formic, pin nhiên liệu dùng ethanol có mật độ năng lượng lí thuyết cực đại cao hơn, ít độc hại hơn và nguyên liệu ethanol có thể thu được từ quá trình lên men sinh khối lignocellulose. Các nghiên cứu đã công bố cho thấy rất nhiều đặc điểm tương đồng trong quá trình oxi hóa điện hóa ethanol và methanol, cơ chế phản ứng của hai quá trình này được cho là thông qua các con đường phản ứng tương tự nhau. Sự khác biệt chính đến từ sự hiện diện của liên kết C-C trong phân tử ethanol rất khó kích hoạt trong điều kiện môi trường xung quanh trên các điện cực Pt, do đó hầu hết các sản phẩm của quá trình oxi hóa điện hóa ethanol là các phân tử  $C_2$ .

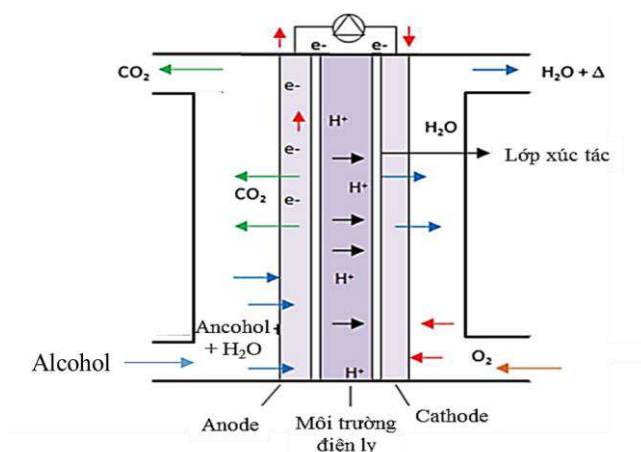
### 1.2.1. Nguyên lí hoạt động của pin DAFC



**Hình 1.4. Cấu trúc các phần cứng của pin DAFC [11]**

Mô hình pin DAFC phổ biến hiện nay (hình 1.4) được cấu tạo từ các phần cứng như: khoang rỗng chứa nhiên liệu alcohol, tấm đệm cuối (end plate), đệm kín khí, tấm thu dòng (current collectors), các tấm phân phối dòng alcohol và dòng không khí (flow field plates), đệm kín khí và điện cực màng

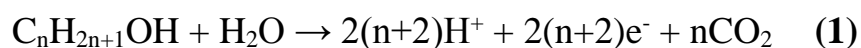
(Membrane electrode assembly – MEA). MEA có thể được chế tạo theo phương pháp đưa trực tiếp xúc tác lên màng điện li hoặc theo phương pháp ép nóng màng điện li với các tấm cathode và anode. Trong đó, xúc tác điện hóa được đưa lên từng điện cực riêng rẽ bằng cách phủ vật liệu xúc tác lên vải carbon hoặc giấy carbon.



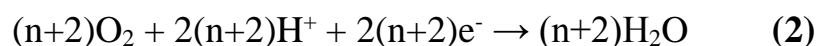
**Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của pin DAFC [11]**

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của pin DAFC được trình bày trong hình 1.5. Trong pin nhiên liệu 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  $H^+$ . Các hạt điện không di chuyển được qua màng điện phân mà di chuyển sang cathode thông qua mạch ngoài và tạo ra dòng điện. Các ion  $H^+$  được khuếch tán qua màng điện phân hay màng trao đổi proton (thường sử dụng màng nafion) để sang điện cực cathode. Các phản ứng trong pin có thể diễn ra theo các phương trình sau:

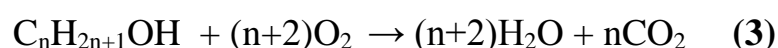
❖ Tại anode:



❖ Tại cathode:

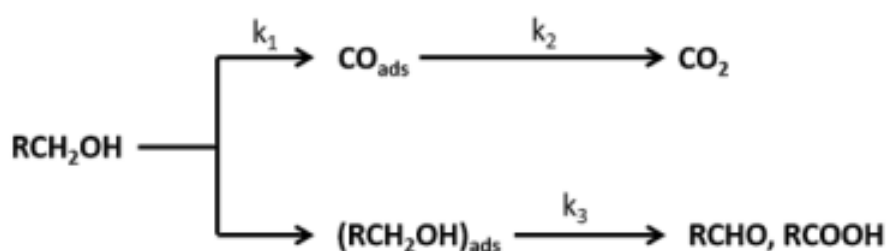


❖ Phản ứng tổng của pin được viết như sau:



Tại điện cực anode, lớp xúc tác có vai trò thúc đẩy phản ứng oxi hóa alcohol trong môi trường nước sản sinh  $H^+$ . Trong khi đó, tại điện cực cathode, dưới tác dụng của lớp xúc tác, các ion  $H^+$  tham gia phản ứng với các điện tử và oxy để tạo ra nước. Theo đó, năng lượng hóa học của phản ứng oxi hóa alcohol (3) thành nước và  $CO_2$  được chuyển hóa thành điện năng. Dòng điện sinh ra có chiều ngược với chiều di chuyển của các điện tử. Hiệu quả chuyển hóa năng lượng của pin DAFC phụ thuộc khá nhiều vào quá trình oxi hóa alcohol dưới sự có mặt của lớp xúc tác tại điện cực anode.

Hoạt tính, độ chọn lọc và độ ổn định là những vấn đề quan trọng cần được giải quyết đối với bất kì chất xúc tác nào. Rất nhiều nghiên cứu về cơ chế của chất xúc tác trên cơ sở Pt hoặc Pd được thực hiện để trả lời những câu hỏi liên quan đến các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng của quá trình oxi hóa điện hóa alcohol. Công trình tiên phong về cơ chế của EOR có thể được bắt nguồn từ những năm 1950 [12] và hiện đã được phát triển thành một cơ chế đường dẫn kép được chấp nhận phổ biến trên các chất xúc tác trên cơ sở Pt hoặc Pd trong môi trường acid hoặc base như trong hình 1.6.



**Hình 1.6. Cơ chế đường dẫn kép của phản ứng oxi hóa alcohol [13]**

Phản ứng oxi hóa alcohol xảy ra theo hai cơ chế song song, theo đó, con đường oxi hóa thứ nhất (C1 pathway) là quá trình oxi hóa hoàn toàn alcohol thành  $CO_2$  hoặc cacbonat thông qua các hợp chất trung gian  $CO_{\text{ads}}$ . Trong khi con đường oxi hóa thứ hai (C2 pathway) tạo ra một loạt các hợp chất trung gian không bị hấp phụ hay còn gọi là các sản phẩm oxi hóa một phần như acetate, acetaldehyde.

Trong số này, các hợp chất như  $\text{CO}_{\text{ads}}$  hay các hợp chất hydrocarbon  $\text{C}_1$   $\text{C}_2$  dư được xác định là các hợp chất trung gian chính hấp phụ lên các xúc tác trên cơ sở Pt, Pd. Mặt khác, acetaldehyde hay acid acetic được phát hiện như các sản phẩm phụ chủ yếu thông qua các kỹ thuật phân tích như phổ hồng ngoại FTIR [14-16], phổ khối điện hóa vi sai DEMS [17-18], sắc kí lỏng HPLC, sắc kí khí GC [19-21]. Trong MOR,  $\text{CO}_2$  được tạo thành cùng với một lượng đáng kể HCHO và HCOOH trên Pt. Hiệu suất chuyển hóa thành  $\text{CO}_2$  nhỏ hơn 100% chứng tỏ phản ứng xảy ra theo cơ chế đường dẫn kép, tạo ra các sản phẩm oxi hóa một phần [22]. Weaver và các đồng nghiệp [23] đã sử dụng phổ FTIR thời gian thực để nghiên cứu EOR trên bề mặt điện cực Pt trong môi trường acid và thấy rằng các sản phẩm phản ứng cuối cùng thu được bao gồm acid acetic, acetaldehyde cùng với một lượng nhỏ hơn  $\text{CO}_2$ . Mặt khác, dựa trên kết quả phổ FTIR tại chỗ khi nghiên cứu EOR trên Pt trong môi trường base, Christensen và đồng nghiệp [15] cho rằng: Trái ngược với môi trường acid, trong điều kiện base, Pt- $\text{CH}_2\text{-C(=O)-O-Pt}$  được suy đoán là một chất trung gian mới và các hợp chất acetate trong dung dịch là sản phẩm chiếm ưu thế. Các nghiên cứu sử dụng kỹ thuật DEMS trong EOR sử dụng xúc tác Pt đã chỉ ra rằng EOR chủ yếu tạo thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [24]. Mostafa và cộng sự [22] quan sát thấy thành phần sản phẩm phản ứng thu được chỉ chứa 1%  $\text{CO}_2$ , rất nhỏ so với  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (55%) và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (44%) trong EOR trên điện cực Pt/C. Bằng cách sử dụng phương pháp phân tích sắc kí lỏng, nhóm tác giả [25-28] đã phân tích thành phần sản phẩm EOR khi sử dụng các điện cực trên cơ sở Pt trong môi trường acid. Trong đó, nhóm tác giả [27] chỉ ra rằng chỉ có ba sản phẩm phản ứng được phát hiện bằng HPLC bao gồm acetaldehyde, acid acetic và  $\text{CO}_2$ . Sự khác biệt trong tỉ lệ thành phần sản phẩm cho thấy việc biến tính bởi Sn cùng Pt không chỉ làm tăng hoạt tính xúc tác đối với quá trình oxi hóa ethanol mà còn thay đổi sự phân phối sản phẩm phản ứng. Cụ thể hàm lượng  $\text{CO}_2$  và acetaldehyde

bị giảm xuống trong khi sự hình thành acid acetic tăng lên. Điều này được giải thích là do khả năng kích hoạt sự phân li nước của Sn ở điện thế thấp hơn Pt, dẫn đến sự hình thành các hợp chất -OH cần thiết để hoàn thành quá trình EOR thông qua các hợp chất acetaldehyde hấp phụ theo cơ chế lưỡng chức.

### ***1.2.2. Ứng dụng của pin DAFC***

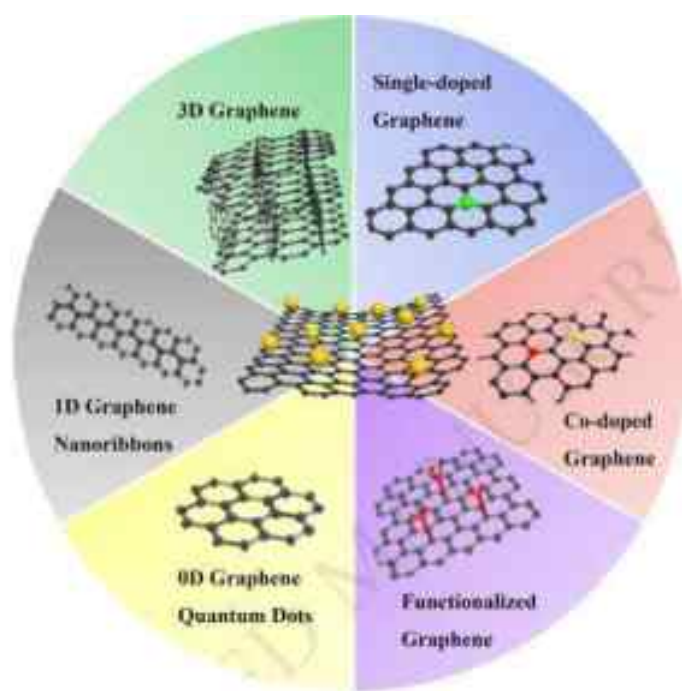
Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol đang ngày càng thu hút được sự chú ý của giới khoa học cũng như giới doanh nghiệp trên toàn thế giới bởi lẽ đây là nguồn năng lượng hữu ích cho các ứng dụng di động, có giá trị thay thế đối với các thiết bị sử dụng pin nhiên liệu hydro [11]. Tuy hiệu suất chuyển hóa năng lượng của pin DAFC chưa thực sự cao, song nhờ mật độ năng lượng lớn, pin DAFC phù hợp để cung cấp năng lượng cho các phương tiện nhỏ như xe nâng, xe lai dốt, các mặt hàng kỹ thuật loại nhỏ như điện thoại di động, máy ảnh kỹ thuật số, máy tính xách tay và các sản phẩm tiêu dùng khác. Ngoài ra, pin DAFC còn được sử dụng trong các mục đích quân sự do không sản sinh nước thải độc hại, độ ồn thấp. Pin DAFC chủ yếu được sử dụng làm nguồn cung cấp năng lượng cho các thiết bị chiến thuật cầm tay, bộ sạc pin và trong các thiết bị thử nghiệm, huấn luyện. Các alcohol như methanol, ethanol, glycerol... không chỉ là loại nhiên liệu có mật độ năng lượng thể tích cao đáng kể, mà việc lưu trữ và vận chuyển chúng cũng được thực hiện dễ dàng hơn rất nhiều so với nhiên liệu H<sub>2</sub>. Do đó, các nhà khoa học trên thế giới đang dành nhiều sự chú ý cho việc thiết kế và cải tiến các vật liệu làm xúc tác anode hiệu quả hơn nữa cho pin DAFC nói chung và pin DMFC, DEFC nói riêng.

### **1.3. Xúc tác anode trên cơ sở graphene ứng dụng trong pin DAFC**

Trong những năm gần đây, nhiều nỗ lực nghiên cứu đã tập trung vào điều chế graphene sử dụng làm chất mang xúc tác điện hóa cho pin nhiên liệu. Tổng quan tài liệu cho thấy các nghiên cứu tập trung vào việc cải thiện hiệu

suất của các xúc tác điện hóa nano kim loại mang trên graphene (MNP/G) thông qua việc tối ưu hóa cả chất mang graphene và các hạt xúc tác kim loại.

Đối với chất mang, vật liệu graphene được cải tiến bằng cách pha tạp dị nguyên tử (ví dụ: pha tạp nitơ, pha tạp boron, pha tạp lưu huỳnh...). Graphene nguyên sơ chứa một vài tâm hoạt tính vì bộ khung carbon và các electron  $\pi$  của nó đều trở về mặt hóa học, và tính chất này về cơ bản cho thấy khả năng xúc tác của graphene rất thấp. Việc pha tạp dị thể giúp điều chỉnh các tính chất điện tử của chúng, dẫn đến việc phân phối lại điện tử và tăng cường liên kết giữa các hạt kim loại với chất mang bằng cách tạo ra các khuyết tật [29, 30]. Kết quả là, cả khả năng dẫn điện của graphene và hoạt tính xúc tác của các xúc tác kim loại/graphene đều được tăng cường.



**Hình 1.7. Các cấu trúc graphene khác nhau được sử dụng làm chất mang xúc tác kim loại [29]**

Tuy nhiên quá trình pha tạp graphene đòi hỏi cả nhiệt độ và áp suất cao để phá vỡ liên kết C=C và đưa thành công các chất dẫn xuất vào cấu trúc carbon. Trong khi đó graphene chức hóa có thể thu được dễ dàng trong các điều kiện nhẹ nhàng như việc trộn tiền chất graphene với các dung môi hoặc

hợp chất hữu cơ khác nhau với sự trợ giúp của siêu âm hoặc ly tâm. Biến đổi bề mặt của graphene bằng cách chức hóa là một chiến lược hiệu quả nhằm ngăn ngừa sự kết tụ graphene và tăng cường tương tác giữa các hạt nano kim loại và chất mang.

Một hướng khác để tối ưu hóa hiệu suất xúc tác của chất mang graphene là thiết kế graphene với các kích thước khác nhau như: Các chấm lượng tử graphene (GQDs) không chiều (0D) [31], các dải nano graphene (GNR) một chiều (1D) [32] và cấu trúc graphene ba chiều (3D-G) [33, 34]. So với các tấm graphene nguyên sơ, những vật liệu này có một số tính chất độc đáo. Ví dụ, cả GQDs và GNR đều cung cấp các tâm hoạt tính nhiều hơn do mật độ cạnh biên dồi dào. Ngoài ra, hình thái 3D có cấu trúc mạng thể hiện mức độ xếp chồng ít hơn, đảm bảo diện tích bề mặt cao [34]. Các dạng cấu trúc của vật liệu graphene được chức hóa hoặc ở các kích thước khác nhau được sử dụng làm chất mang kim loại ứng dụng trong pin nhiên liệu được biểu diễn trên hình 1.7.

Đối với pha hoạt tính (các hạt kim loại), nhiều nghiên cứu chuyển hướng tập trung vào các hạt nano thay vì các cụm kim loại (chỉ chứa một vài nguyên tử) và các nguyên tử đơn lẻ. Về mặt hình thái, mục đích của phương pháp tổng hợp là tăng diện tích bề mặt và gia tăng các tâm hoạt tính thích hợp (cả số lượng và chất lượng). Liên quan đến cấu trúc, các hợp kim trên cơ sở Platinum (Pt) và Palladium (Pd) mang trên graphene cũng được quan tâm nhiều do nhu cầu giảm chi phí và cải thiện các hoạt tính điện hóa. Để giải quyết việc độ bền kém của xúc tác gây ra bởi sự rò rỉ của các hạt kim loại thứ hai, cấu trúc lõi-vỏ được thiết kế và có sự phát triển vượt bậc. Cả hai dạng vật liệu hạt đơn kim loại và hạt hợp kim có thể được sử dụng làm vỏ hoặc lõi. Trong số các vật liệu kim loại chuyển tiếp khác nhau, Pd và Au được coi là vật liệu lõi lý tưởng. Bên cạnh đó, cấu trúc rỗng được thiết kế để tiếp tục giảm chi phí. Xúc tác kim loại cấu trúc rỗng có thể thu được nhờ các phương pháp



nhu phương pháp khuôn mẫu, phương pháp thay thế galvanic, phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn... [35].

Trên cơ sở đó, nội dung này sẽ tóm tắt những xu hướng nghiên cứu và những phương pháp tiếp cận để “thiết kế” các xúc tác điện hóa kim loại/graphene đạt hiệu suất cao ứng dụng cho pin nhiên liệu.

### ***1.3.1. Xúc tác dạng đơn nguyên tử trên chất mang graphene (SACs/G)***

Thông thường, chỉ có bề mặt kim loại mới có thể tham gia phản ứng xúc tác, và như vậy, một chất xúc tác kim loại tối ưu nên có ở dạng đơn nguyên tử để có thể tối đa hóa hoạt tính xúc tác. Ngoài ra, việc giảm kích thước hạt xúc tác về dạng nguyên tử có thể hình thành nên một số tính chất mới trên xúc tác nhờ hiệu ứng kích thước lượng tử và môi trường phối trí thấp của các tâm kim loại. Trong một nghiên cứu của mình, Sun và các đồng nghiệp [36] đã tổng hợp thành công xúc tác Pt đơn nguyên tử mang trên graphene thông qua kỹ thuật lắng đọng lớp nguyên tử (ALD). So với xúc tác Pt/C thông thường, xúc tác Pt đơn nguyên tử đã cải thiện đáng kể tính chất điện hóa, điều này được lý giải bởi sự gia tăng của các mức phối trí thấp hơn và các orbital 5d chưa bão hòa trong nguyên tử Pt.

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng khi giảm kích thước của một vài loại hạt kim loại với mục đích tạo ra các xúc tác đơn nguyên tử, thì đồng thời có thể xảy ra sự kết tụ kim loại ở cùng điều kiện tổng hợp đó. Như vậy, phải đảm bảo tăng cường sự tương tác giữa các nguyên tử đơn kim loại và chất mang mà không làm giảm hoạt tính xúc tác do sự tương tác mạnh gây ra. Hiệu quả của quá trình tổng hợp xúc tác SACs/G phụ thuộc vào sự cân bằng của mối quan hệ giữa các tương tác kim loại-chất mang và hoạt tính xúc tác.

Một vài ví dụ về tổng hợp xúc tác SACs/G như quá trình tổng hợp xúc tác Pt/rGO thực hiện bởi Li và các cộng sự [37] đã so sánh vai trò của các tiền chất chứa Pt khác nhau bằng cách khử đồng thời hỗn hợp GO và  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hoặc hỗn hợp GO và  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  với chất khử  $\text{NaBH}_4$ . Kết

qua cho thấy, trong quá trình oxi hóa điện hóa của cả methanol và ethanol trong môi trường acid, xúc tác Pt/rGO-(Pt<sup>2+</sup>) cho mật độ dòng cực đại cao nhất, hoạt tính xúc tác cũng như độ ổn định hoạt tính tốt hơn so với xúc tác Pt/rGO-(Pt<sup>4+</sup>). Điều này được giải thích theo thể khử khác nhau giữa Pt<sup>4+</sup> và Pt<sup>2+</sup>.

Vũ Thị Thu Hà và các đồng nghiệp [38] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các tác nhân khử NaBH<sub>4</sub> và EG tới qui trình tổng hợp xúc tác Pt/rGO cho MOR. Tác giả nhận thấy nếu sử dụng NaBH<sub>4</sub> lượng Pt kim loại sinh ra nhiều hơn, làm hoạt tính xúc tác tốt hơn so với xúc tác được tổng hợp bằng EG. Mặt khác, theo nghiên cứu [39] hàm lượng tiền chất Pt và bề mặt phối tử cũng đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát diện tích bề mặt hoạt động điện hóa và hoạt tính xúc tác Pt/graphene.

### ***1.3.2. Xúc tác kim loại được kiểm soát hình thái mang trên graphene***

Do có năng lượng hoạt động bề mặt cao, các hạt kim loại có xu hướng di chuyển và kết tụ lại với nhau, dẫn đến việc giảm đáng kể diện tích bề mặt kim loại, tương ứng với việc làm giảm hiệu quả xúc tác. Ngày nay, việc kiểm soát hình thái học của các hạt kim loại được coi là phương pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề này; các dạng hình thái học được tổng hợp thành công và phổ biến hiện nay như các dạng nano hình hoa (nanoflower) [40], hình nhánh cây (nanodendrites) [41], hình lá (nanoleaves) [42], dạng dây (nanowires) [43], hình cubic (nanocubes) [44] và hình sâu (worm-shape) [45].

Cụ thể hơn, với việc sử dụng L-histidine, nhóm nghiên cứu [40] đã thành công trong việc chế tạo hợp kim Pt-Pd dạng nano hình hoa kích thước 30 ÷ 40 nm trên graphene nano tấm. L-histidine có vai trò như một chất ổn định và định hình cấu trúc, mang tác dụng quan trọng trong việc tạo mầm và phát triển tinh thể. Dạng hình thái học đặc biệt như nanoflower, với các cấu trúc xếp liên kết nhau làm tăng diện tích bề mặt riêng, gia tăng lượng tâm hoạt tính và cải thiện khả năng chống kết tụ cũng như phân tách của các hạt

nano trong quá trình hình thành xúc tác. Khảo sát độ ổn định hoạt tính xúc tác Pt-Pd/G sau 1000 s cho thấy, mật độ dòng duy trì ở mức 73,43% so với ban đầu, giá trị này cao hơn đáng kể so với xúc tác Pt black (11,07%) và Pt/C (12,59%). Việc cải thiện độ bền hoạt tính điện hóa này là nhờ vào độ dẫn điện cao của graphene và sự hình thành liên kết Pd-OH giúp dễ dàng oxi hóa CO, dẫn đến giảm thiểu sự hình thành các hợp chất trung gian và một vài hợp chất gây ngộ độc xúc tác như hợp chất CO<sub>ads</sub>.

Shen và các đồng nghiệp [43] bằng phương pháp in-situ đã phát triển thành công PtRh nano dạng dây siêu mỏng (đường kính 2 ÷ 3 nm) lên các tấm nano graphene bằng cách “gắn” chúng một cách có định hướng. Chất mang graphene cung cấp các vị trí để các nano PtRh tạo ra các hạt nhân hỗn tạp, không đồng nhất làm thay đổi động học của quá trình phát triển tinh thể, đóng vai trò quan trọng trong suốt quá trình hình thành PtRh nano dạng dây. Kết quả XRD cho thấy xuất hiện pic (111) có cường độ lớn nhất, có thể lý giải do việc ra tăng số lượng tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác gây lên, đây cũng là nguyên nhân làm cải thiện hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa ethanol của PtRh NW/G. Một chú ý khác là cấu trúc nano 1D của PtRh nano dạng dây có khả năng ngăn chặn sự hòa tan, phân tán và kết tụ các hạt kim loại đến một mức độ nhất định, qua đó cải thiện độ bền xúc tác.

Ngoài ra, bằng việc sử dụng Pluronic F127 làm chất định hình cấu trúc, Sun và các cộng sự [44] đã sử dụng kết hợp phương pháp siêu âm để tổng hợp thành công hệ lưỡng kim Pt-Pd dạng nano hình cây trên graphene (DPtPd/G). Ảnh chụp TEM của vật liệu DPtPd/G cho thấy hợp kim Pt-Pd có cấu trúc dạng hình nhánh cây và phân tán tốt trên bề mặt graphene. Trong phản ứng khử oxy (ORR), xúc tác DPtPd/G thể hiện hoạt tính cao hơn so với xúc tác Pt/C (0,139 A mg<sup>-1</sup> so với 0,054 A mg<sup>-1</sup>). Việc gia tăng số lượng các góc, đỉnh và các cạnh biên của cấu trúc nano dạng nhánh cây đã giải thích cho việc cải thiện hoạt tính điện hóa này.

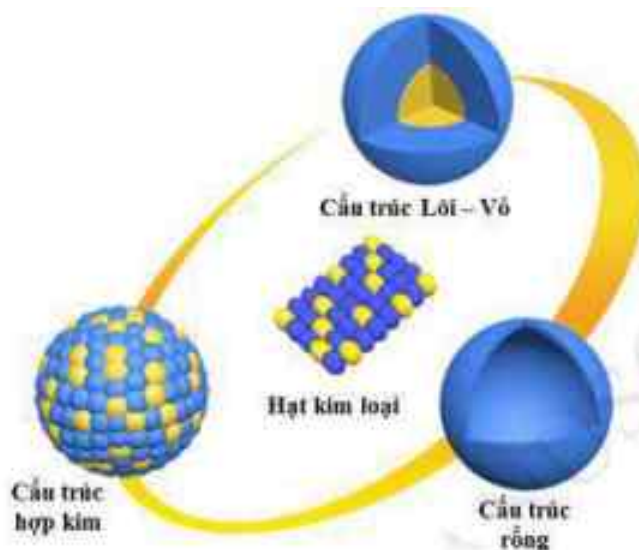
Sự khác nhau giữa các hình thái cấu trúc kim loại có thể dẫn tới sự khác nhau về các mặt tinh thể trên bề mặt, điều này cho thấy sự khác biệt trong việc sắp xếp các nguyên tử trên bề mặt, do đó, có thể thu được các tâm hấp phụ khác nhau. Ví dụ, bề mặt mặt phẳng (111) có bốn tâm hấp phụ khác nhau (tương ứng với trên đỉnh, cầu nối, các vị trí kẽ hở của lập phương tâm diện và của lục phương chặt khít). Tuy nhiên, với mặt phẳng (100) chỉ có ba tâm hấp phụ khác nhau (tương ứng tại đỉnh, bề mặt, vị trí xen kẽ giữa cầu nối với lập phương tâm khối). Nguyên nhân do các tâm hấp phụ có năng lượng hấp phụ khác nhau, dẫn tới khác biệt trong năng lượng liên kết giữa các chất xúc tác và chất phản ứng so với năng lượng liên kết giữa chất xúc tác và các hợp chất trung gian. Sự khác biệt về năng lượng này ảnh hưởng tới hiệu quả hoạt động của xúc tác. Nguyên tắc Sabatier nói rằng: “Các tương tác giữa chất xúc tác và chất nền không nên quá mạnh và cũng không được quá yếu”. Nếu lực tương tác quá mạnh, bề mặt xúc tác có thể bị đầu độc bởi chính chất phản ứng hoặc các phản ứng trung gian. Mặt khác, nếu lực tương tác quá yếu sẽ không thể tiến hành phản ứng tại các vị trí đó. Do đó, khi tối ưu hóa các xúc tác kim loại/graphene dựa trên hình thái học, điều quan trọng là phải tập trung cả vào việc tăng cường diện tích bề mặt đồng thời xem xét sự tiếp xúc phù hợp giữa các mặt phản xạ chỉ số cao (chứa năng lượng bề mặt cao) với các nguyên tử hoạt động phối trí thấp hơn để kiểm soát sự cân bằng giữa hoạt tính xúc tác và độ bền [35].

Việc kiểm soát hình thái cấu trúc của chất mang cũng ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính xúc tác của nó. Điển hình là cấu trúc mạng lưới graphene 3D với các ưu điểm như diện tích bề mặt cao, thể tích lỗ trống lớn và độ dẫn điện cao, do đó được xem là một ứng viên tiềm năng để làm chất mang xúc tác cho pin nhiên liệu. Thật vậy, Wang và các đồng nghiệp đã nghiên cứu chế tạo một cấu trúc mạng graphene 3D trên nền Si với vai trò chất mang cho xúc tác PtNP làm xúc tác điện hóa trong phản ứng oxy hóa methanol [46]. Các tác giả

đã nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc graphene đối với hoạt tính xúc tác bằng cách mang cùng một lượng pha hoạt tính (Pt hạt nano) lên cả graphene cấu trúc 3D và graphene thương mại. Trên tấm graphene 3D có mật độ tâm hoạt tính cao, số nếp gấp trên bề mặt nhiều, tần số mạng cao, ngoài ra nhờ hiệu ứng hiệp trợ giữa hạt nano Pt và graphene 3D mà điện cực Pt/graphene 3D ( $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) thể hiện hoạt tính điện hóa tốt trong cả hai phản ứng oxi hóa methanol ( $910 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) và ethanol ( $247 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ).

Huang và các cộng sự đã đưa ra một quy trình sản xuất ở qui mô lớn xúc tác có cấu trúc 3D được tạo ra từ các tấm nano graphene và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sử dụng pha hoạt tính Pt nano hạt (kí hiệu là Pt-G-CN) làm xúc tác điện hóa cho phản ứng oxi hóa methanol [47]. Để minh họa cho mối quan hệ giữa cấu trúc - hoạt tính, nhóm nghiên cứu đã so sánh xúc tác Pt trên các chất mang khác nhau như carbon (Pt-C), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Pt-CN), graphene (Pt-G) với dòng xúc tác Pt-G-CN (với các tỉ lệ G:CN khác nhau). Trong đó, xúc tác Pt/G<sub>3</sub>-(CN)<sub>7</sub> có mật độ dòng ngộ độc thấp nhất, mật độ dòng oxi hóa cao và độ bền điện hóa tốt nhất trong số các xúc tác khảo sát. Những đặc tính nổi bật của xúc tác điện hóa được cho là có liên quan mật thiết với cấu trúc lỗ xốp trong liên kết mạng 3D, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng phân tán đồng đều các hạt nano Pt cực nhỏ, hàm lượng N cao và độ dẫn điện tốt. Khả năng chống ngộ độc xúc tác được đánh giá bởi các đường quét thế theo thời gian. Kết quả thu được chỉ ra rằng xúc tác Pt-G<sub>3</sub>-(CN)<sub>7</sub> duy trì ở mức thế thấp nhất trong thời gian lâu nhất (~340 s), với thứ tự sắp xếp giảm dần của các xúc tác được khảo sát như sau: Pt/G<sub>3</sub>-(CN)<sub>7</sub> (~340 s) > Pt/G (~100 s) > Pt/C (~60 s) > Pt/CN (~5 s). Kết quả này mở ra hi vọng về loại vật liệu nanocomposite mới có khả năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như xúc tác quang hóa, cảm biến và siêu tụ điện.

### 1.3.3. Xúc tác kim loại được kiểm soát cấu trúc mang trên graphene



**Hình 1.8. Các dạng cấu trúc hạt kim loại khác nhau được sử dụng trong tổng hợp xúc tác cho pin nhiên liệu [35]**

Ngoài tính chất của chất mang graphene cũng như hình dạng và kích thước của vật liệu xúc tác thì cấu trúc của hạt nano kim loại cũng đóng vai trò quan trọng trong hiệu quả hoạt động tổng thể của xúc tác. Việc thay đổi cấu trúc để tạo ra các xúc tác có hiệu suất cao, hoạt động tốt hơn được coi là hướng nghiên cứu phù hợp hiện nay. Hình 1.8 cho thấy cấu trúc khác nhau của các hạt kim loại được sử dụng làm xúc tác cho pin nhiên liệu.

#### 1.3.3.1. Xúc tác hợp kim mang trên graphene

Hợp kim được sử dụng để sắp xếp các nguyên tử trên bề mặt của chất xúc tác nhờ hiệu ứng hiệp trợ giữa các yếu tố khác nhau bao gồm hiệu ứng phối tử và hiệu ứng đồng bộ. Vì vậy, so với xúc tác đơn kim loại, hợp kim thường có hoạt tính cao hơn. Gần đây, việc thay đổi tính chất của xúc tác trên cơ sở Pt bằng cách kết hợp cùng kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu rộng rãi. Ví dụ, một hợp kim Pt-Co trên chất mang graphene cho hoạt tính xúc tác và độ ổn định cao với phản ứng oxy hóa methanol [48]. Sự cải thiện hoạt tính này được giải thích nhờ sự tồn tại của graphene và Co nên có thêm nhiều ion  $\text{OH}^-$  và các nhóm chức chứa oxy khác được hình thành bởi quá trình hoạt

hóa nước. Điều này làm tăng hiệu quả của quá trình oxi hóa các hợp chất trung gian bị hấp phụ lên xúc tác như  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , dẫn tới giải phóng các tâm hoạt tính, giúp quá trình oxi hóa điện hóa methanol được diễn ra liên tục. Thêm nữa, việc bổ sung Co trong Pt làm giảm tốc (down shift) của trạng thái Pt-d do vậy làm giảm độ mạnh của liên kết Pt- $\text{CO}_{\text{ads}}$  và cải thiện hoạt tính điện hóa của xúc tác [49].

Kết hợp Pt với các kim loại khác để tạo ra xúc tác lưỡng kim trên cơ sở Pt là một trong những cách hiệu quả nhất để giải quyết hiện tượng ngộ độc xúc tác và giảm chi phí khi sử dụng kim loại quý như Pt. Việc sử dụng các kim loại khác không chỉ làm giảm tổng lượng Pt yêu cầu đối với từng phản ứng mà còn làm thay đổi độ mạnh của quá trình hấp phụ bề mặt bằng cách thay đổi dải d (d-band center) trong cấu trúc dải điện tử của Pt. Đến nay, một lượng lớn xúc tác sử dụng graphene làm chất mang cho hệ hợp kim chứa hai hoặc ba kim loại trên cơ sở Pt có khả năng cải thiện hoạt tính xúc tác đã được tiến hành nghiên cứu và công bố như PtAu [50], PtCu [51, 52], PtRu [53, 54], PtPd [55-57], PtCo [48, 58] và PtNi [59, 60]. Trong số này, PtRu là một trong những xúc tác lưỡng kim trên cơ sở Pt có hoạt tính điện hóa tốt nhất, bởi lẽ PtRu có khả năng chống lại sự ngộ độc từ CO rất tốt [54]. Thông thường, với sự hiện diện của RuNPs có tính oxi hóa cao, các nhóm chức  $\text{OH}_{\text{ads}}$  hoạt tính được tạo ra tại thế tương đối thấp. Vì vậy, CO dư bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác PtNPs được loại bỏ, và các tâm hoạt tính bị che lấp được giải phóng tạo điều kiện cho các phản ứng diễn ra thuận lợi.

Hiệu quả sử dụng xúc tác điện hóa phụ thuộc vào thành phần kim loại sử dụng. Nhóm nghiên cứu của Bo cho thấy xúc tác chứa Pt đã tối ưu hóa tỉ lệ mol là 83,4% và mang trên graphene được định hướng theo chiều dọc (VG) (với  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] : [\text{RuCl}_3] = 1:1$  trong dung dịch điện li) là xúc tác thể hiện hoạt tính tốt nhất, có khả năng chống ngộ độc CO và tính ổn định hoạt tính xúc tác cao [54]. Chất xúc tác PtRu/VG không những cho kết quả độ dốc đường

cong Tafel cao hơn nhiều so với xúc tác Pt/VG, khả năng phản ứng dehydro methanol nhanh hơn ở vùng quá thế thấp mà còn cho kết quả khảo sát hoạt tính cao hơn ( $339 \text{ mA mg}^{-1}$ ) so với xúc tác PtRu/CP ( $116 \text{ mA mg}^{-1}$ ) và xúc tác PtRu/Vulcan ( $193 \text{ mA mg}^{-1}$ ), cho thấy hoạt tính xúc tác điện hoá tốt trong MOR. Hơn nữa, so sánh giữa các giữa các chất mang khác nhau còn cho thấy vai trò hỗ trợ của graphene trong việc nâng cao hiệu quả xúc tác điện hóa với MOR. Ngoài ra, việc kết hợp Au, Ni và Mo vào hệ lưỡng kim PtRu NPs để tạo hệ xúc tác hợp kim ba thành phần trên chất mang graphene cũng đảm bảo sự hình thành các NPs siêu nhỏ, cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác điện hóa, tăng tính ổn định và khả năng chống ngộ độc xúc tác.

Trong một nghiên cứu khác được thực hiện bởi Yousaf và đồng nghiệp, xúc tác PtAg/Gr được tổng hợp bằng phương pháp khử ướt hóa học. Tương tự, việc thêm Au vào các xúc tác đơn kim loại Pt làm yếu đi liên kết Pt-CO<sub>ads</sub> [61]. Sử dụng phương pháp tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT, Yang và các cộng sự [62] đã nghiên cứu các tính chất của các xúc tác Pt-Fe mang trên graphene và chỉ ra rằng graphene có thể làm giảm cường độ dải d trong cấu trúc dải điện tử của nguyên tử Pt và Fe do sự tương tác giữa các hạt nano và lớp graphene. Những kết quả này đã cung cấp cơ sở lập luận thiết yếu để hỗ trợ và giải thích cho việc cải thiện hiệu quả sử dụng xúc tác khi sử dụng graphene làm chất mang.

Hệ xúc tác lưỡng kim PtPd NPs là một đại diện tiêu biểu khác trong dòng xúc tác cho MOR. Pd không chỉ có giá thành thấp hơn Pt, mà còn có hoạt tính xúc tác cao, không chỉ vậy khả năng kháng ngộ độc CO<sub>ads</sub> của Pd còn cao hơn so với Pt [63], đặc biệt là trong quá trình oxi hóa alcohol trong môi trường base. Một điều đáng chú ý là các nghiên cứu gần đây thể hiện sự quan tâm của các nhà khoa học đối với việc kiểm soát quá trình tổng hợp các lưỡng kim PtPd NPs với các hình thái khác nhau. Ví dụ như nghiên cứu của nhóm Chen đã đưa ra phương pháp tổng hợp xúc tác nanocubes PtPd trên chất



mang graphene (PtPd/rGO) [64] bằng qui trình thủy nhiệt một bước đơn giản, dễ thực hiện. Trong nghiên cứu này, trong môi trường điện li có tính acid, các nanocomposite PtPd/rGO thể hiện sự cải tiến hoạt tính điện hóa đáng kể trong MOR so với hợp kim nanocube PtPd không mang trên graphene và xúc tác Pt/C thương mại. Quá trình loại bỏ CO được xem là một phương pháp hiệu quả để tăng cường hoạt tính điện hóa các xúc tác. Sau khi được xử lý CO, xúc tác PtPd/rGO thể hiện hoạt tính tốt hơn đáng kể trong phản ứng oxi hóa methanol ( $198 \text{ mA mg}_{\text{kim loại}}^{-1}$  tại thế  $0,62 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ), cao hơn xúc tác nanocubes PdPt không sử dụng chất mang graphene (gấp 3,4 lần) và xúc tác Pt/C thương mại. Hơn nữa, xúc tác PtPd/rGO còn thể hiện độ ổn định hoạt tính tốt, và gần như không thay đổi giá trị diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA) sau 1000 chu kỳ quét điện hóa.

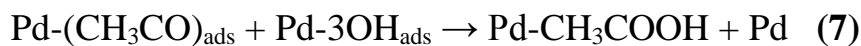
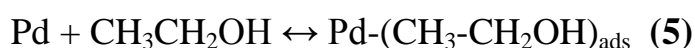
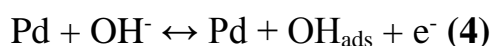
Trong một nghiên cứu được công bố bởi Martins và cộng sự [65], một loạt các xúc tác nano trên cơ sở hợp kim của Pd mang trên chất mang graphene (PdFe/Gr, PdAg/Gr và PdAu/Gr) và khảo sát hoạt tính trong môi trường base. Xúc tác có hoạt tính tốt nhất và hiệu quả nhất ứng với PdAu/Gr có kích thước tinh thể nhỏ  $\sim 2,2 \text{ nm}$ . Trong hệ thống xúc tác này, hiệu ứng hiệp trợ (tức là, cả graphene và Au có thể đạt được electron từ Pd) giữa graphene và các hạt nano Au làm suy yếu liên kết hấp phụ giữa các hợp chất trung gian gây ngộ độc và xúc tác, do đó giúp cải thiện độ ổn định hoạt tính xúc tác. Ngoài ra, đối với hợp kim PdAu, Au có độ âm điện hơn sẽ hút electron từ các nguyên tử Pd lân cận, từ đó làm suy yếu khả năng hấp phụ của Pd-O<sup>-</sup> và thúc đẩy việc loại bỏ các hợp chất trung gian gây ngộ độc xúc tác.

Xúc tác lưỡng kim trên cơ sở Pd được xem như rất hiệu quả trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác điện hóa và khả năng chống ngộ độc CO trong MOR, nhờ vào hiệu ứng hiệp trợ giữa các thành phần khác nhau hoặc sự thay đổi trong cấu trúc dải điện tử. Hợp kim với các kim loại chuyển tiếp như Pt, Au, Cu và Ru đều có hiệu quả trong việc nâng cao hoạt tính xúc tác. Ví dụ,

nhóm nghiên cứu của Singh đã tổng hợp thành công pha hoạt tính PdRu phân tán trên các tấm nano graphene làm xúc tác anode cho MOR [66]. Thành phần Ru trong hệ xúc tác điện hóa PdRu/graphene khá quan trọng, thường có hoạt tính tốt nhất với hàm lượng 5% Ru và 40% Pd.

Một kim loại quý khác thường được sử dụng để tổng hợp xúc tác điện hóa cho pin nhiên liệu là Au. Hệ xúc tác PdAu NPs được tổng hợp với nhiều tỉ lệ Pd/Au khác nhau từ các tiền chất  $K_2PdCl_4$ ,  $HAuCl_4$  và tấm nano GO. Trong số các xúc tác PdAu/rGO tổng hợp được, xúc tác PdAu(1:1)/rGO có hoạt tính điện hóa cao ( $1218 \text{ mA mg}_{Pd}^{-1}$ ) tỉ số  $I_F/I_B = 1,12$  và có độ ổn định hoạt tính điện hóa tốt nhất. Phương pháp tương tự đã được áp dụng và tạo ra các xúc tác điện hóa có hiệu quả cao như PdAg/rGO [67], PdAuAg/rGO [68] trong MOR.

Trong EOR, xúc tác Pd trên chất mang graphene thể hiện hoạt tính điện hóa tốt trong môi trường base. Trong EOR, ethanol bị biến đổi chọn lọc thành acetate do liên kết C-C khá bền, khó bị chia tách. Như vậy, quá trình EOR được xác định bởi mức độ bao phủ của  $CH_3CO_{ads}$  và  $OH_{ads}$ , cơ chế này có thể được minh họa theo 5 phương trình dưới đây [69].



Trong 5 giai đoạn phản ứng này, bước quan trọng nhất và quyết định hướng đi của phản ứng tổng là bước (7), bởi nó liên quan đến việc loại bỏ các chất trung gian hấp phụ trên bề mặt xúc tác bằng cách hấp phụ các ion hydroxyl và giải phóng các tâm hoạt tính [69].

Gao và các cộng sự đã tổng hợp xúc tác hạt nano Pd NPs trên chất mang graphene biến tính bằng Bo và Nitơ (kí hiệu là B-N-G) có hoạt tính điện

hóa cao trong phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol trong môi trường base [70]. Nguyên nhân hoạt tính điện hóa cao của xúc tác Pd/B-N-G được lý giải là do sự phân tán đồng đều với mật độ cao của Pd NPs cũng như các hiệu ứng điện tử giữa Pd NPs và chất mang tạo ra. Trong một nghiên cứu khác, Fan và đồng nghiệp [71] tiến hành so sánh hoạt tính xúc tác cũng như độ ổn định hoạt tính trong quá trình oxi hóa điện hóa với các xúc tác PdNPs mang trên các vật liệu carbon nanocomposite khác nhau. Thế oxi hóa ethanol của các xúc tác Pd-PDDA/rGO, Pd/rGO, Pd-PDDA/MWCNTs và Pd/XC-72 lần lượt là -0,19 V; -0,1 V; -0,23 V và -0,22 V. Chiều cao pic mật độ dòng quét thế thuận của xúc tác Pd-PDDA/rGO lần lượt cao gấp 1,38; 1,60 và 2,40 lần so với xúc tác Pd/rGO, Pd-PDDA/MWCNTs và Pd/XC-72.

Để cải thiện hoạt tính và độ ổn định đối với các xúc tác nano trên cơ sở Pd, việc bổ sung một kim loại khác với tỉ lệ thành phần kim loại cũng như việc tạo thành cấu trúc nano đặc biệt là vô cùng cần thiết. Nhóm nghiên cứu của Jeon công bố sự xuất hiện lần đầu tiên của lưỡng kim  $Ni_xPd_{100-x}$  mang trên chất mang bằng quá trình khử hóa học ứng dụng trong EOR [72]. Ni tồn tại dưới dạng oxide, các hợp chất oxo-Ni được phát hiện bởi phương pháp XPS. Thật thú vị, các xúc tác  $Ni_xPd_{100-x}/G$  được tổng hợp với các dạng cấu trúc khác nhau của hợp kim NiPd.  $Ni_0Pd_{100}/G$  có lõi là PdNPs dạng cubic, trong khi  $Ni_{25}Pd_{75}/G$  có cấu trúc dạng cầu. Có vẻ như sự hình thành cấu trúc hình học phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ acid ascorbic và Pd khi bổ sung tiền chất Ni. Hoạt tính các xúc tác điện hóa  $Ni_xPd_{100-x}/G$  chịu ảnh hưởng bởi tỉ lệ khối lượng giữa Ni và Pd. Thực nghiệm cho thấy, mật độ dòng quét thuận tăng lên khi hàm lượng Ni sử dụng tăng đến 50 % khối lượng, trong khi đó sự gia tăng hàm lượng Ni lại dẫn tới sự sụt giảm các tâm Pd hoạt tính, dẫn tới sự suy giảm của hoạt tính xúc tác. Hoạt tính xúc tác điện hóa trong EOR được sắp xếp theo thứ tự giảm dần sau:  $Ni_{50}Pd_{50}/G > Ni_{25}Pd_{75}/G > Ni_0Pd_{100}/G > Ni_{75}Pd_{25}/G$ . Sử dụng giản đồ Tafel xác định động học của quá trình cho thấy

xúc tác Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/G có độ dốc Tafel thấp nhất, điều này chỉ ra rằng sử dụng lượng Ni phù hợp làm tăng quá trình tương tác với các chất điện li tạo thành các các chất có khả năng oxi hóa giúp tăng hiệu quả quá trình EOR bằng cách oxi hóa các hợp chất trung gian. Kết quả là, động học của quá trình nạp-vận chuyển được đẩy nhanh và các tính chất xúc tác điện hóa được cải thiện. Zhang và các đồng nghiệp [73] gần đây đã đưa ra báo cáo về qui trình đơn giản chế tạo hệ keo BH<sub>4</sub><sup>-</sup>-capped Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub> NPs trong nước, sử dụng chất khử là chất lỏng ion [C<sub>n</sub>min]BH<sub>4</sub>, sau đó tạo thành hệ nanocomposite với rGO biến tính bởi [amin]<sup>+</sup>- (kí hiệu là [amin]<sup>+</sup>-RG). Sự hiện diện của [amin]<sup>+</sup>-RG có vai trò bảo vệ Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub> NPs khỏi sự co cụm. Sau khi loại bỏ NaBH<sub>4</sub>, bề mặt sạch của các hạt nano Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub> thuận lợi cho quá trình EOR diễn ra nhờ mức rào cản năng lượng thấp hơn. Xúc tác nanocomposite Pd<sub>1</sub>Ag<sub>2</sub>@ [C<sub>2</sub>min]BH<sub>4</sub>-aminRG có các giá trị thể hiện hoạt tính điện hóa cao như ECSA = 64,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, I<sub>F</sub> = 1501 mA mg<sup>-1</sup> và thế oxi hóa thấp, khả năng kháng ngộ độc mạnh cũng như độ ổn định hoạt tính tốt trong EOR ở môi trường base. Vì vậy, đây là một xúc tác anode đầy hứa hẹn trong EOR.

Khi phản ứng xảy ra, hầu hết bề mặt xúc tác bị “khóa” bởi CO<sub>ads</sub>, rất ít các tâm hoạt tính sẵn sàng để tạo các gốc hydroxyl (-OH<sub>ads</sub>) và đó là lí do phản ứng dừng lại. Một trong những phương án để giải quyết vấn đề này là đưa thêm pha biến tính có khả năng cung cấp liên tục các nhóm hydroxyl cho phản ứng để làm giảm ảnh hưởng của ngộ độc. Bên cạnh các kim loại như đã giới thiệu trong các phần trên thì các oxide kim loại cũng là một sự lựa chọn hấp dẫn khi chúng có thể tự hình thành các nhóm hydroxyl bề mặt (mặc dù hầu hết chúng trong môi trường base). Thật vậy, một số oxide như TiO<sub>2</sub> [74] và SnO<sub>2</sub> cấu trúc dạng lục lăng trụ xoắn [75] đã được thêm vào xúc tác trên cơ sở Pd mang trên chất mang graphene để tăng cường khả năng chống ngộ độc CO và cải thiện hoạt tính trong EOR. Xúc tác Pt/MnO<sub>2</sub>/graphene được điều chế bởi Huang và cộng sự [76] có hoạt tính điện hóa cao (1124 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) và

độ ổn định hoạt tính hơn đáng kể so với xúc tác không biến tính Pt/graphene hoặc Pt/C thương mại trong MOR.

Trong những công bố gần đây, SiO<sub>2</sub> đã được sử dụng để chức hóa bề mặt graphene giúp cải thiện độ phân tán của các hạt nano kim loại quý trên bề mặt chất mang. Nhóm nghiên cứu [77] đã tổng hợp thành công nano composite SiO<sub>2</sub>/graphene có hiệu suất được cải thiện trong việc lưu trữ ion lithium, bằng qui trình sol-gel một bước. Lee và đồng nghiệp [78] đã điều chế màng composite Pt-graphene/SiO<sub>2</sub> có khả năng tự làm ẩm ứng dụng trong cho pin nhiên liệu sử dụng màng điện phân polymer. Kim loại Pt được phủ trên keo SiO<sub>2</sub> đã được thử nghiệm làm vật liệu cathode trong phản ứng khử oxy liên quan đến các ứng dụng pin nhiên liệu PEM [79]. Silica cũng được sử dụng như một chất độn trong màng Nafion trong pin DMFC để giúp ổn định cấu trúc cho màng [80]. Nhờ độ bền cao trong môi trường acid nên các hạt nano SiO<sub>2</sub> được chọn làm pha xúc tiến, kết hợp cùng Pt tạo thành xúc tác nano Pt-SiO<sub>2</sub> ứng dụng trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol [81]. Kết quả thu được cho thấy, với cùng hàm lượng Pt, xúc tác Pt-SiO<sub>2</sub> thể hiện khả năng chống ngộ độc tuyệt vời và cho hoạt tính điện hóa cao gấp 2; 3,4; 4,4 lần tương ứng lần lượt so với xúc tác thương mại (E-Tek) PtRu/C, Pt/C và xúc tác Pt. Bằng phương pháp  $\gamma$ -radiolysis, nhóm nghiên cứu [82] đã tổng hợp xúc tác nano Pt mang trên các quả cầu rỗng SiO<sub>2</sub> ứng dụng cho phản ứng oxi hóa methanol. Nhóm tác giả cho rằng sự hiện diện của các nhóm hydroxyl phản ứng trên các hạt cầu SiO<sub>2</sub> đã giúp cho bề mặt xúc tác trở nên “sạch” hơn do giải phóng được CO<sub>ads</sub> nhờ quá trình oxi hóa chúng thành CO<sub>2</sub>. Ngoài SiO<sub>2</sub>, trong một vài nghiên cứu đã công bố, các hợp chất của nhôm được sử dụng để chức hóa bề mặt graphene oxide hoặc graphene để tạo ra composite mới có độ dẫn nhiệt và dẫn điện tốt hơn [83-84]. Trong nghiên cứu của mình, Thomas Burgi [85] đã dùng xúc tác 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để oxi hóa ethanol và 2-propanol, đồng thời sử dụng kĩ thuật phản xạ giảm toàn phần hồng ngoại (ATR-IR) in-

situ kết hợp với phổ UV-Vis để xác định sản phẩm phản ứng, các chất hấp phụ, và chất xúc tác trong quá trình oxi hóa này. Verma đã sử dụng điện cực graphite ngâm tẩm các ion kim loại khác nhau trong đó có Al(III), Fe(III) nhằm nghiên cứu các thông số phản ứng oxi hóa methanol trong môi trường acid [86]. Kết quả cho thấy sự phân cực ở điện cực graphite ngâm tẩm bởi Al(III) cao hơn so với điện cực ngâm tẩm bởi Fe(III) và điện cực không xử lí, do nhiệt hấp phụ thấp của Al(III) ( $406 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) so với Fe (III) ( $518 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Hiệu suất chuyển hóa từ hóa năng thành năng điện lần lượt là 78% và 80% tương ứng với điện cực graphite tẩm Al(III) và Fe(III). Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng các ion đã ngâm tẩm có thể vẫn bị hấp phụ hoặc từ các hợp chất nằm giữa các lớp graphite sẽ kết hợp cùng graphite tạo thành cấu trúc hình học thích hợp để kích hoạt chất phản ứng. Tuy nhiên quá trình tổng quan tài liệu cho thấy, việc tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene được pha tạp bởi các hợp chất của Al hoặc/và Si làm chất xúc tác cho quá trình oxi hóa điện hóa ethanol vẫn chưa được báo cáo.

Hợp kim là một trong những hướng nghiên cứu quan trọng, có ý nghĩa trong việc nâng cao hiệu quả làm việc của xúc tác và giảm chi phí sản xuất. Đến nay, các kim loại chuyển tiếp (Pd, Ag, Au, Ni, Co, Si, Ru, Sn...) đã được nghiên cứu, sử dụng kết hợp với xúc tác Pt đơn kim loại. Các dạng tổ hợp này sử dụng các kim loại khác nhau để tổ hợp, chúng có bán kính nguyên tử, cấu trúc dải năng lượng khác nhau dẫn tới sự khác biệt trong tương tác giữa kim loại - kim loại và giữa kim loại - hợp kim. Do đó, mục đích sử dụng xúc tác là yếu tố quyết định tới việc lựa chọn kim loại thứ hai trong dạng tổ hợp này. Như vậy, việc kết hợp giữa các phân tích, nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm là hết sức cần thiết trước khi đưa ra lựa chọn tổ hợp xúc tác phù hợp.

Bên cạnh hợp kim hai thành phần (bimetallic) thì hợp kim ba thành phần (trimetallic) trên cơ sở Pt mang trên chất mang graphene cũng đã được Zhang và các cộng sự nghiên cứu phát triển [87]. Trong nghiên cứu này, các

nhà khoa học tổng hợp thành công xúc tác điện hóa PtCuFe/G theo phương pháp tổng hợp một giai đoạn. Họ cho rằng, các nguyên tử Cu và Fe đóng vai trò khác nhau trong việc cải thiện hiệu quả hoạt động của xúc tác, Cu tham gia vào thành phần giúp cải thiện khả năng chống ngộ độc xúc bởi CO, trong khi đó Fe lại là thành phần cải thiện hoạt tính xúc tác.

Trong một nghiên cứu khác, Xia và các đồng nghiệp [88] đã nghiên cứu chế tạo xúc tác PtRuSn/G ứng dụng trong pin DEFC bằng phương pháp in-situ, sử dụng các nhóm chức và các vị trí khuyết tật làm hạt nhân cho quá trình tổng hợp. So sánh với xúc tác Pt/C thì xúc tác PtRuSn/G có giá trị ECSA lớn hơn, mật độ dòng tính theo khối lượng xúc tác lớn hơn, mật độ dòng tức thời cao hơn, thế đầu vào âm hơn chứng tỏ hiệu quả hoạt động của xúc tác tốt hơn. Nguyên nhân của hiện tượng này được giải thích theo sự tồn tại của Ru và Sn làm suy yếu năng lượng liên kết giữa Pt và các hợp chất trung gian có khả năng gây ức chế và ngộ độc xúc tác như  $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$  và  $\text{CO}_{\text{ads}}$  đồng thời thúc đẩy sự hình thành các nhóm OH. Sự có mặt của Sn thúc đẩy quá trình oxi hóa các hợp chất  $\text{C}_2$  thành  $\text{CO}_2$  bằng việc hoạt hóa các liên kết C-C.

#### 1.3.3.2. Xúc tác cấu trúc lõi-vỏ mang trên graphene

Cấu trúc lõi-vỏ được tạo ra dựa trên nguyên lý phủ một lớp xúc tác kim loại quý (đơn lớp) lên bề mặt của kim loại khác (loại rẻ tiền và thông dụng hơn) giúp vật liệu nano cải thiện đáng kể hiệu quả hoạt động của kim loại quý này. Ngoài ra, cấu trúc lõi-vỏ còn giúp giải quyết được các vấn đề gặp phải trong dạng cấu trúc hợp kim, như giảm thiểu sự phai ra của các nguyên tố không quý hiếm từ các hạt nano nhờ sự bảo vệ từ lớp vỏ. Trên cơ sở đó, Kim và các đồng nghiệp [89] đã tổng hợp thành công xúc tác Pd@Pt/Gr bằng phương pháp khử một giai đoạn. Cụ thể, các nhóm Pd trên graphene được sử dụng như các vị trí mầm hay tâm để phủ lên đó một lớp Pt. Nhìn chung, hình dạng hạt nano cấu trúc lõi-vỏ có thể được thay đổi bằng cách sử dụng lõi không có dạng hình cầu [90]. Trong trường hợp này, cả lõi (Pd) và hạt tinh

thể Pd@Pt có hình thái học dạng hình sao. Sự cải thiện hoạt tính điện hóa của xúc tác này được thể hiện qua giá trị mật độ dòng cực đại tính theo khối lượng lớn ( $4972 \text{ mA mg}^{-1}$ ). Được biết, việc tổng hợp cấu trúc lõi-vỏ thường liên quan tới sự phát triển của hạt mầm trung gian, điều này rất phức tạp và tiêu tốn thời gian. Do đó, một phương pháp không sử dụng hạt mầm để tổng hợp xúc tác Pd@Pt/Gr đã được nghiên cứu và công bố [91], theo đó, sử dụng poly(ethylene oxide) (PEO) như chất định hình cấu trúc và dùng acid ascorbic làm chất khử, các hạt Pd@Pt được phân tán tốt với đường kính trung bình đạt  $37,7 \text{ nm}$  thu được bằng phương pháp khử hóa học một giai đoạn. Mặc dù thế khử của  $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$  âm hơn so với  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$  nhưng dựa trên tốc độ khử nhanh hơn của  $\text{PdCl}_4^{2-}$  dẫn tới việc có thể tổng hợp được Pd@Pt mang trên graphen. Hoạt tính xúc tác được tăng cường có thể lý giải bởi các hiệp ứng hiệp trợ giữa Pt và Pd. Trong cấu trúc này, các hạt nano Pd góp phần tạo thành liên kết Pd-OH để thúc đẩy quá trình tách hydro từ nước. Tiếp theo, tương tác với liên kết Pt-CO làm suy yếu sự hấp phụ của CO trên bề mặt Pt và giải phóng các tâm hoạt tính.

Theo các tác giả [92] xúc tác nano Pt@Pd cấu trúc lõi-vỏ dạng hình cây mang trên rGO đã thể hiện sự cải thiện hoạt tính điện hóa đáng kể trong MOR. Trong nghiên cứu này, caffein được sử dụng như một tác nhân liên kết và chất định hình cấu trúc, khi vắng mặt hoặc giảm lượng caffein sử dụng sẽ dẫn tới sự thất bại trong việc hình thành cấu trúc nano lõi-vỏ hình cây. Sau đó, nhóm nghiên cứu này cũng tổng hợp vật liệu nano hình cầu PtPd cấu trúc lõi xốp mang trên rGO, trong đó octyphenoxypolyethoxyethanol (NP-40) được sử dụng như một khuôn mẫu mềm [93]. Tuy nhiên, một nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng cấu trúc tinh thể dạng lõi-vỏ hình cây Pd@Pt mang trên rGO (Pd@Pd DNC/rGO) không chỉ cho hoạt tính cao đối với MOR mà còn đạt giá trị mật độ dòng quét  $1128 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{kim loại}}$  trong phản ứng oxi hóa ethanol. Hoạt tính điện hóa của các xúc tác này được cải thiện do hiệu ứng hiệp trợ



giữa Pd và Pt trong cấu trúc hình cây cũng như sự có mặt chất mang graphene.

Hợp kim trên cơ sở Pd và Au dựa trên cấu trúc lõi hoặc vỏ là một tổ hợp tốt để giảm chi phí và tăng cường hoạt tính xúc tác. Cho và các cộng sự trong một nghiên cứu [94] đã đưa ra phương án tổng hợp hệ hợp kim MoPdPt với 2-3 lớp nguyên tử Pt đóng vai trò như lớp vỏ (MoPdPt@Pt) được mang trên khối ion copolymer-graphene chức hóa thông qua quá trình hòa trộn *ex-situ*. Tuy nhiên so với xúc tác có vỏ Pt với 6 lớp nguyên tử, thì xúc tác này có lớp vỏ Pt siêu mỏng, do đó các hạt nano Pd (lõi) dễ bị phân hủy trong quá trình điện hóa hơn làm cho độ bền điện hóa của xúc tác MoPdPt@Pt thu được thấp hơn. Mặt khác, cần lưu ý thêm rằng khi khảo sát độ bền hoạt tính điện hóa, hoạt tính xúc tác này (tính theo khối lượng) tại thời điểm đầu và thời điểm cuối sau 10.000 chu kỳ quét cao gấp 31 và 200 lần nếu so sánh với xúc tác Pt/C thương mại.

Tương tự như vậy, phủ hợp kim Pt-Pd lên lớp vỏ là các tinh thể nano Pd mang trên chất mang graphene cũng làm tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác trong phản ứng oxy hóa glycerol [95]. Sử dụng 2, 4-dihydroxypyridine (2, 4-DHP) như chất ổn định và định hình cấu trúc cùng với poly(vinylpyrrolidone) (PVP) làm chất phân tán, Feng và các cộng sự [96] đã tổng hợp thành công xúc tác Au@AuPd mang trên chất mang graphene. Dưới tác dụng của cấu trúc nano lõi-vỏ cũng như ảnh hưởng của hiệu ứng hiệp trợ giữa các nguyên tố khác nhau, dẫn tới việc cải thiện hoạt tính và độ ổn định hoạt tính của xúc tác trong phản ứng oxy hóa glycerol.

Để tiếp tục giảm thiểu chi phí, một số kim loại chuyển tiếp giá rẻ (như Cu) thường được sử dụng làm lõi. Nguyên nhân là do năng lượng liên kết với oxy của Ag thấp hơn so với năng lượng của Pt, và mạnh hơn Cu dẫn tới khả năng kết hợp giữa Cu và Ag có thể tối ưu hóa hoạt tính xúc tác cho các phản ứng oxy hóa khử. Trong nghiên cứu của Thanh và các đồng nghiệp [97], lựa

chọn CuAg làm lõi của hệ xúc tác, Ag có tác dụng như lớp vỏ và dùng graphene biến tính bởi N làm chất mang để tổng hợp hệ xúc tác CuAg@Ag/N-Gr. Tính ổn định hoạt tính được khảo sát đối với phản ứng oxy hóa khử trong dung dịch KOH 0,1 M bão hòa O<sub>2</sub>. Mật độ dòng quét thế cực đại của xúc tác CuAg@Ag/N-Gr giảm khoảng 10% sau 20.000 lần đo, kết quả này cho thấy xúc tác có độ bền và độ ổn định hoạt tính cao. Sự cải thiện này được lý giải do tác dụng của hiệu ứng hiệp trợ giữa Cu-Ag và cấu trúc lõi-vỏ độc đáo mang lại, ngoài ra còn có sự ảnh hưởng bởi việc biến tính graphene bằng N.

Cũng cần lưu ý rằng cả vật liệu chế tạo lõi và vỏ đều đóng vai trò tăng cường hoạt tính xúc tác. Điều này có thể được giải thích trên cơ sở sự khác nhau về bán kính nguyên tử của nguyên tố làm vật liệu chế tạo lõi và vỏ, thêm vào đó là sự khác nhau về năng lượng liên kết của kim loại khác nhau tới chất mang graphene. Hơn nữa, độ dày của lớp vỏ cũng phải được xét tới vì nó đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng tới hoạt tính cũng như độ ổn định của lớp xúc tác. Và muốn tăng độ dày lớp vỏ trong cấu trúc lõi-vỏ thì người ta thường sử dụng đến kim loại tinh khiết hoặc hợp kim. Như vậy, để giảm thiểu việc sử dụng kim loại quý làm lớp vỏ, xu hướng thích hợp là sử dụng các lớp vỏ đơn lớp. Tuy nhiên, thực tế, để đạt được hiệu quả cao về hoạt tính xúc tác thì một vài lớp vỏ (> 1) là điều cần thiết. Ngoài ra, tỉ lệ giữa phần lõi và vỏ cũng ảnh hưởng trực tiếp tới các tính chất vật lý và hóa học của xúc tác.

#### 1.3.3.3. Xúc tác cấu trúc rỗng mang trên graphene

Trái ngược với cấu trúc hợp kim và cấu trúc lõi-vỏ, không chỉ bên ngoài mà bên trong của cấu trúc rỗng cũng có thể tham gia vào phản ứng xúc tác. Như vậy, khi tăng diện tích bề mặt riêng của chúng, xúc tác có cấu trúc rỗng mang trên graphene có thể thể hiện hoạt tính khác nhau đối với các đối tác dạng rắn của chúng. Nói chung, cơ chế hình thành cấu trúc rỗng có thể được giải thích bằng phản ứng thế galvanic, khuôn mẫu cứng hoặc mềm, hiện

tượng Ostwald và/hoặc hiệu ứng Kirkendall. Bằng cách sử dụng Co như một khuôn mẫu, Ojani và cộng sự [98] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác Pt nano cầu mang trên graphene bằng phương pháp thay thế galvanic. Trong trường hợp này, các phần thô, chưa hoàn thiện, lổ xổp và vỏ rỗng đều có thể quan sát trên các ảnh TEM của các xúc tác Pt/G. Các xúc tác thu được có diện tích bề mặt xúc tác cao cũng như hoạt tính tốt.

Không sử dụng mầm và các khuôn mẫu, Li và cộng sự [99] đã báo cáo phương pháp tổng hợp một bước ở quy mô lớn xúc tác Pd dạng cầu rỗng mang trên graphene với các điều kiện phản ứng nhẹ nhàng, đơn giản, dễ thực hiện. Cơ chế phát triển tinh thể kim loại được giải thích theo qui trình già hóa. Tại đó, các tinh thể nano PtPd hình cầu được tổng hợp bằng quá trình khử các tiền chất. Tiếp theo là quá trình kết tinh phần vỏ, làm tăng xu hướng hòa tan vùng bên trong và cuối cùng tạo ra các khoang trống bên trong. Thế bắt đầu (0,423 V) thấp hơn và mật độ dòng quét thuận ( $28 \text{ mA cm}^{-2}$ ) cao hơn so với xúc tác Pt black (tương ứng lần lượt là 0,524 V và  $24 \text{ mA cm}^{-2}$ ) cho thấy các hạt nano Pd với cấu trúc rỗng mang trên graphene có hoạt tính xúc tác điện hóa tốt. Sự tăng cường hoạt tính xúc tác có thể được giải thích bởi cấu trúc đặc biệt này có thể cung cấp nhiều tâm hạt tính hơn.

Hơn nữa, trong một nghiên cứu gần đây của Jiang và cộng sự [100], đã tổng hợp các xúc tác PdAg/Gr có cấu trúc rỗng với đường kính trung bình khoảng 18 nm và bề dày thành mỏng cỡ 5 nm bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản một giai đoạn. Quá trình này liên quan tới phản ứng galvanic giữa các ion Pd và các hạt tinh thể nano Ag. Thật vậy, do cặp  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0,8 V vs. SHE) có thế âm hơn so với cặp  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$  (0,95 V vs. SHE) [101], đầu tiên  $\text{Pd}^{2+}$  sẽ bị khử, dẫn tới việc phản ứng galvanic giữa Ag(II) và Pd(II) theo một bước không thể diễn ra. Tuy nhiên, với sự có mặt của graphene oxide làm cho quá trình khử của  $\text{Ag}^+$  diễn ra dễ dàng hơn, cho phép tổng hợp ra được xúc tác có cấu trúc rỗng thông qua phương pháp một giai đoạn. Do đó, rõ ràng việc sử

dùng graphene làm chất mang là rất quan trọng trong sự hình thành xúc tác PdAg có cấu trúc rỗng.

#### **1.4. Phương pháp tổng hợp xúc tác trên cơ sở chất mang graphene ứng dụng trong pin nhiên liệu**

##### ***1.4.1. Phương pháp in-situ***

###### ***1.4.1.1. Phương pháp hóa học ướt***

###### **a. Phương pháp khử đồng thời bằng các chất khử khác nhau**

Phương pháp khử đồng thời là phương pháp được sử dụng thường xuyên, đơn giản và dễ dàng nhất để tạo ra xúc tác lai MNP/G. Trong một tổng hợp điển hình, tiền chất kim loại (ví dụ như  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  hoặc  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) được trộn lẫn với các hợp chất graphene trong dung dịch nước dưới một điều kiện nhất định, sau đó chất khử (ví dụ  $\text{NaBH}_4$ ) được thêm vào. Trong suốt quá trình khử, tiền chất kim loại được khử về dạng kim loại và có ba bước chính là: Khử, tạo mầm và phát triển các hạt nano; và song song với các quá trình này thì các dẫn xuất của graphene cũng được khử về graphene. Trong phương pháp này, GO thường được sử dụng nhất với vai trò hợp chất chứa graphene bởi vì các nhóm chức trên bề mặt GO không chỉ giúp tăng cường sự phân tán của nó trong nước [102] mà còn giúp ổn định các hạt nano.

Mặc dù còn tồn tại một số nhược điểm trong việc khử GO bằng các chất khử hóa học nhưng phương pháp này hầu như vẫn được chấp nhận và trở nên phổ biến hơn cả do kỹ thuật chuẩn bị đơn giản trong phòng thí nghiệm, hiệu quả về mặt chi phí và có thể sản xuất qui mô lớn. Các tác nhân khử thường gặp là hydrazine monohydrate, natri borohydride, dimethylhydrazine, hydroxylamine... [103-105]. Tuy nhiên các tấm graphene riêng lẻ luôn có xu hướng kết tụ trong quá trình sử dụng các chất khử mạnh nói trên do lực tương tác  $\pi$ - $\pi$  và lực hấp dẫn Van der Waals giữa các mặt phẳng graphene [106].

Những năm gần đây với sự nở rộ của xu hướng “hóa học xanh”, các nhà khoa học đã nỗ lực tìm ra nhiều tác nhân khử có nguồn gốc thiên nhiên

với mong muốn giảm thiểu việc sử dụng các hóa chất có tính khử mạnh và độc hại, để ngăn ngừa sự kết tụ của các tấm graphene và bảo vệ môi trường. Các công bố gần đây đã tập trung vào việc phát triển các chất khử “xanh” để thay thế hydrazine bao gồm đường [107, 108], acid ascorbic, vitamin C [109-111], acid humic [112], carrot [103, 113], đậu xanh [105]... Ngoài ra, acid caffeic, polyphenol của trà xanh [114-115] và thậm chí cả vi khuẩn [116-117] cũng được coi như những giải pháp tiềm năng cho các vấn đề nêu trên.

Tương tự như caffein trong trà xanh, acid shikimic (3,4,5-trihydroxy-1-cyclohexene-1-carboxylic) là một hợp chất hữu cơ tồn tại tự nhiên trong các loại thực vật và đặc biệt phổ biến trong cây hoa hòe - một loại cây gia vị phổ biến ở nước ta. Acid shikimic là một hợp chất cần thiết và phổ biến trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt, trong ngành dược phẩm, nó được biết đến như một nguyên liệu khởi đầu thiết yếu cho sản xuất tamiflu [118]. Ở Việt Nam hiện nay nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Quyết Chiến [119] cũng đã làm chủ được qui trình tổng hợp acid shikimic từ nguồn nguyên liệu rẻ tiền và sẵn có này và ước tính cứ 100 kg hoa hòe sẽ chiết xuất được 6,5 ÷ 7 kg shikimic tinh khiết. Tuy nhiên, các nhà khoa học vẫn đang tiếp tục hoàn thiện công nghệ để đạt kết quả tối ưu về chi phí, hiệu quả và chất lượng. Nhờ tính chất không độc hại, khả năng tương thích sinh học và quan trọng là tính khử nhẹ của các hợp chất tự nhiên mà acid shikimic được kì vọng trở thành một tác nhân khử “xanh” hữu ích để ngăn chặn sự kết tụ của các tấm graphene và duy trì đặc tính ưa nước một phần của chúng tạo ra trong quá trình khử GO.

Tóm lại, việc đa dạng hóa các loại tác nhân khử và hướng đến việc sử dụng các chất khử có nguồn gốc tự nhiên đang là xu hướng tất yếu hiện nay. Tuy nhiên, điều quan trọng cần lưu ý rằng việc tiêu thụ các thực phẩm tự nhiên, đặc biệt là các loại cây lương thực, trong phát triển nguyên liệu cần phải hợp lí để đảm bảo an ninh lương thực ở các nước đang phát triển. Do đó,

một phương pháp khử hóa học “xanh”, hiệu quả mà không tiêu thụ sản phẩm tự nhiên là điều mà các nhà khoa học vẫn đang tập trung hướng đến.

#### b. Phương pháp khử sử dụng hỗ trợ vật lí

Trong quá trình tổng hợp, các phương pháp vật lí như chiếu xạ vi sóng hay xử lí rung siêu âm đã được sử dụng để hỗ trợ thực hiện các quy trình khử hóa học. Quá trình khử hỗ trợ bởi các phương pháp vật lí được áp dụng khi có mặt hoặc vắng mặt các tác nhân khử hoặc chất làm bền. Trong trường hợp quá trình khử hỗ trợ bởi phương pháp vật lí để điều chế các xúc tác nano kim loại mang trên graphene, sóng viba làm nóng dung dịch muối của kim loại lên tại chỗ từ đó thực hiện quá trình khử. Ưu điểm của việc chiếu vi sóng là sự gia nhiệt đồng nhất và nhanh chóng, do đó làm giảm các rào cản cho quá trình khử, quá trình tạo hạt và quá trình phát triển các hạt nano [120, 121].

#### c. Phương pháp khử kép

Các nanocomposite MNP/G cũng có thể thu được bằng quá trình khử hai bước, nó thường được sử dụng để điều chế các cấu trúc nano bimetallic đặc biệt ví dụ như cấu trúc lõi-vỏ và nano dây. Một quá trình tổng hợp điển hình, đầu tiên  $\text{PdCl}_2$  được thêm vào dung dịch rGO đã chức hóa PVP, phân tán đồng nhất bằng cách khuấy đều. Sau đó, acid formic được thêm vào để khử hoàn toàn Pd(II) thành Pd(0). Dung dịch phân tán chứa các hạt nano Pd/rGO được li tâm, rửa và phân tán lại trong nước. PdNP/rGO sau đó được sử dụng như mầm tinh thể để phát triển Pt nanowires trong quá trình thứ hai khử  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bằng acid formic trong dung dịch ở nhiệt độ phòng trong 72 h. Kết quả hình thành các Pt nanowires phát triển trên các PdNPs với đường kính khoảng 4 nm và chiều dài cỡ  $20 \div 200$  nm [122].

#### d. Phương pháp tự oxi hóa khử

Phản ứng tự oxi hóa khử trực tiếp trong quá trình tổng hợp các nanocomposite MNP/G đề cập đến việc sử dụng sự chênh lệch giữa thế khử của kim loại và thế oxi hóa của các dẫn xuất của graphene. Phương pháp này

cho phép tổng hợp các nanocomposite với bề mặt các hạt nano “sạch” thông qua một quá trình đơn giản, nhanh chóng và không có chất hoạt động bề mặt. Báo cáo từ nhóm nghiên cứu của Chen đã mở rộng mô hình này tổng hợp thành công PdNPs cực nhỏ trên GO bằng phản ứng tự oxi hóa khử giữa  $\text{PdCl}_4^{2-}$  và GO [123]. Sự phân tán PdNPs trên bề mặt GO là kết quả của sự chênh lệch thế giữa thế khử của  $\text{PdCl}_4^{2-}$  (0,83 V vs. SCE) và thế oxi hóa của GO (0,48 V vs. SCE), và GO đóng vai trò như một chất khử. Bằng cách kiểm soát chặt chẽ thông số duy nhất là nhiệt độ phản ứng, PdNPs/GO được tổng hợp ở 0°C cho các hạt nano Pd siêu nhỏ cỡ 3,5 nm và đơn phân tán. Xúc tác nano PdNPs/rGO này cho hoạt tính xúc tác điện hóa cao nhất trong phản ứng oxi hóa acid formic và ethanol.

#### 1.4.1.2. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng rộng rãi để tổng hợp MNP/G, trong đó các hạt nano được phân tán đồng nhất trên các dẫn xuất graphene có độ kết tinh cao và kích thước cực nhỏ. Đây là một phương pháp có chi phí thấp, dễ thực hiện và không có khuôn mẫu. Nó thường bao gồm phản ứng hóa học xảy ra trong dung môi ở nhiệt độ cao trên nhiệt độ sôi của dung môi và dưới áp suất cao, trong sự có mặt hoặc vắng mặt của tác nhân khử. Kích thước, hình thái và độ kết tinh của các hạt nano được điều khiển bằng cách điều chỉnh các thông số như nhiệt độ, áp suất, tính chất của dung môi và cuối cùng là sự có mặt và bản chất của tác nhân khử. Trong khi đó, các dẫn xuất graphene cũng trải qua quá trình khử thành rGO. Hơn nữa, trong phần lớn các trường hợp, điều này cho phép tổng hợp các vật liệu nano lai MNP/G trong một bước. Các phản ứng thủy nhiệt đôi khi được thực hiện khi không có mặt chất khử nhưng dung môi là nước [124] là cần thiết. Phương pháp này được kết hợp với quá trình xử lý nung sau đó để thay đổi hình thái các hạt nano. Mặt khác, các dung môi (ethylene glycol [125, 126], acid formic [127], ethanol hoặc DMF) cũng đóng vai trò chất khử.

Zhang và đồng nghiệp đã báo cáo một phương pháp đơn giản và hiệu quả để tổng hợp các hạt nano Pd siêu nhỏ mang trên các tấm nano graphene được biến tính N và S (NS-G) trong cả pin nhiên liệu oxi hóa trực tiếp acid formic và methanol [126]. Các tấm nano NS-G đầu tiên được tổng hợp bằng cách kết hợp các nguyên tử N và S vào các khung graphene thông qua quá trình xử lý nhiệt, sau đó sự kiểm soát quá trình phát triển các hạt nano Pd trên nó thông qua quá trình thủy nhiệt. Các hạt nano Pd thu được có kích thước cực nhỏ cỡ 4,6 nm và được giữ lại trên các tấm nano graphene đã tổng hợp trước đó nhờ các vị trí “mỏ neo”.

#### 1.4.1.3. Phương pháp khử tấm nhiệt

Phương pháp khử tấm-nhiệt được sử dụng rộng rãi trong quá trình tổng hợp các xúc tác dị thể MNP/G. Nó đề cập đến việc ngâm tấm các tiền chất kim loại và dẫn xuất graphene trong một dung dịch trong điều kiện khuấy hoặc rung siêu âm, sau đó hỗn hợp phản ứng được lọc, sấy khô và tiến hành quá trình khử nhiệt. Quá trình ngâm tấm mang lại ưu điểm là tương tác giữa các dung dịch ngâm tấm và vật liệu làm chất mang giúp khả năng phân tán các của tiền chất kim loại cao hơn. Do đó, sau quá trình khử thu được pha hoạt tính có kích thước đồng nhất, dải phân bố kích thước hẹp hơn và ảnh hưởng đến tính chất xúc tác [128].

#### 1.4.1.4. Phương pháp nhiệt phân

Phương pháp nhiệt phân là phương pháp hữu ích cho quá trình tổng hợp một bước graphene mang MNPs bởi qui trình nhiệt phân các tiền chất thích hợp trong môi trường trơ [129, 130]. Nó mang lại một qui trình đáng tin cậy cho việc tổng hợp các nanoplate định hướng mặt phẳng mang trên graphene vài lớp biến tính N (N-FLG). Các nanoplates kim loại thường có mặt phẳng định hướng (111) và tương tác mạnh mẽ với graphene pha tạp nitơ, do đó tạo điều kiện để chuyển electron từ các nanoplates kim loại sang graphene và tăng cường các tính chất xúc tác.



#### 1.4.1.5. Phương pháp điện hóa

Phương pháp lắng đọng điện hóa là một phương pháp giá thành thấp, độ bền cao và có thể tái sản xuất do đó cũng được phát triển rộng rãi để điều chế nanocomposite MNP/G. Đây là một kỹ thuật đơn giản, nhanh và “xanh” bởi nó liên quan đến việc gắn kết các dẫn xuất graphene lên các điện cực, sau đó ngâm các điện cực đã phủ graphene trong dung dịch điện li chứa các tiền chất kim loại. Tiến hành quá trình tổng hợp điện hóa để phủ các hạt nano kim loại lên bề mặt graphene. Do đó nó có thể ngăn ngừa sự nhiễm tạp của các vật liệu composite mới được tạo ra.

Xúc tác PdCu nanoflask được mang trên graphene định hướng theo chiều dọc (PdCu/VG) cũng được tổng hợp bằng cách phủ điện hóa theo kỹ thuật áp thế dòng tuần hoàn đối với GO với sự có mặt của  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  và  $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$  với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$  trong 10 vòng, khoảng thế  $-1,4 \div 0,6 \text{ V}$  [131]. Kết quả thu được các hạt nano PdCu kích thước 8,7 nm phân tán đồng đều trên bề mặt các lớp rGO. Kết quả đặc trưng hiển vi điện tử truyền qua quét (HAADF-STEM) và phổ EDX thu được cho thấy sự phân bố đồng nhất của các nguyên tử C, Pd, Cu và O. Hơn nữa, hình ảnh sắp xếp các nguyên tử Pd và Cu cho thấy hợp kim đồng nhất giữa hai nguyên tố này. Ngoài ra, trong quá trình phủ điện hóa, việc chức hóa in-situ các dẫn xuất graphene với các nhóm amino có thể kiểm soát tốt được kích thước các hạt nano và do đó cải tiến hoạt tính xúc tác [132].

#### **1.4.2. Phương pháp ex-situ**

Một phương pháp quan trọng khác trong hệ thống những phương pháp tổng hợp nanocomposite trên cơ sở các hạt nano kim loại mang trên graphene là phương pháp ex-situ.

Trong phương pháp này, các hạt nano kim loại thường được tổng hợp trước, sau đó chúng được đưa lên trên bề mặt graphene nhờ các tương tác cộng hóa trị hoặc không hóa trị giữa các hạt nano kim loại và các nhóm chức trên bề mặt graphene. Bước đầu tiên của quá trình tổng hợp các hạt nano kim loại là việc “thiết kế” chúng một cách kỹ lưỡng bao gồm việc cho phép kiểm soát chính xác phân bố kích thước hạt, hình thái và mật độ đặc trưng của chúng. Bước thứ hai, các hạt nano kim loại đã tổng hợp được trộn lẫn với các dẫn xuất của graphene trong dung dịch với các điều kiện nhất định để tương tác lẫn nhau. Các hạt nano kim loại này và dẫn xuất graphene được khuấy trộn vật lý để tự “lắp ráp” gắn kết với nhau sau đó được tách và sấy khô.

Thông thường trong hệ xúc tác MNP/G, các hạt nano kim loại chỉ có dạng hình cầu của các hạt nano, nhưng với phương pháp ex-situ nhờ quá trình tiền tổng hợp mà các hạt nano kim loại có thể thu được dưới nhiều hình thái khác nhau. Có thể lấy một vài ví dụ điển hình như xúc tác PtAu-PyNG [133] chứa các nano hợp kim PtAu hình ống kết hợp với pyridine phân tán trên bề mặt graphen, hoặc các tinh thể nano cấu trúc lõi-vỏ AuPd@Pd mang trên graphene [134], nanocubes Pd phân tán trên chất mang graphene hoặc carbon nano ống đa thành (MWCNTs) [135], Pt nanocuboids mang trên rGO [136]. Bảng 1.1 tóm tắt các kết quả nghiên cứu gần đây về việc tổng hợp xúc tác mang trên graphene bằng các phương pháp khác nhau, ứng dụng làm xúc tác cho pin nhiên liệu.

**Bảng 1.1. Tóm tắt các nghiên cứu gần đây về việc tổng hợp xúc tác hợp kim/graphene sử dụng làm xúc tác cho pin nhiên liệu**

Xúc tác	Phương pháp tổng hợp	Kích thước hạt (nm)	Lĩnh vực ứng dụng	$I_F/I_B$	Tài liệu
PtCo/G	Khử hóa học	2 ÷ 5	MOR	1,06	[48]
PtPd/G	Khử hóa học	8	MOR <sup>(a)</sup>	--	[55]
PtCuFe/ G	Khử hóa học	3,50	MOR	4,0	[87]
Pt-Co/C	Phương pháp phun lắng đọng dưới sự hỗ trợ của RTIL	2,54	EOR <sup>(b)</sup>	--	[49]
PtRuSn/ G	Phương pháp khử biến đổi rượu đa chức	---	EOR	1,5	[88]
Pt/BG	Chiếu vi sóng	5 ÷ 6	MOR		[120]
PtRu/G	Khử hóa học	2,90	MOR	3,61	[137]
PdNi/G	Khử hóa học	8,60	EOR	--	[138]
Pd-PDDA/rGO	Khử đồng thời	3,90	EOR	--	[139]
Pd-PEDOT/graphene	Khử hóa học	3,60	EOR	--	[140]
Ga-Pt intermetallic/graphene	Khử có hỗ trợ rung siêu âm	50 ÷ 70	EOR và ORR <sup>(c)</sup>	--	[141]
PdCu/VrGO	Phủ điện hóa	8,70	MOR	--	[131]
Pt/amino-rGO	Phủ điện hóa	5-10	HER <sup>(d)</sup> và EOR	--	[132]
Pt@Au-PyNG	Ex-situ	L50 x W20	ORR	--	[133]

<sup>(a)</sup> MOR = phản ứng oxi hóa điện hóa methanol

<sup>(b)</sup> EOR = phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol

<sup>(c)</sup> ORR = phản ứng khử oxi

<sup>(d)</sup> HER = phản ứng giải phóng hydro

## 1.5. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước

Không nằm ngoài xu hướng chung của thế giới, pin nhiên liệu DAFC cũng đang nhận được sự quan tâm 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 mô hình pin, sử dụng các điện cực dùng màng thấm thấu carbon có độ dẫn điện cao và có thể cho chất khí đi qua;
- Chế tạo chất điện li dùng màng lọc thủy tinh có lỗ thấm siêu nhỏ thay thế chất điện li nafion, một loại polyme dẫn điện đắt tiền;
- Nâng cao hiệu suất của pin bằng cách nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (nồng độ methanol, nhiệt độ của pin) đến hiệu suất của pin.

Điển hình, nhóm nghiên cứu của Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học quốc gia TP Hồ Chí Minh [142] đã thực hiện đề tài Nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng “*Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác trên cơ sở nano kim loại và carbon nano ứng dụng cho các điện cực trong pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC)*”, từ 10/2011 đến 04/2015. Nhóm nghiên cứu đã chế tạo được 5 g vật liệu nano platinum; nano Pt-Ru, nano Pd-Co-Mo; 20 g vật liệu nano Pt/carbon; 20 hệ điện cực cho pin nhiên liệu PEMFC; 10 hệ Pin monocell mô hình hoàn chỉnh được lắp ráp với vật liệu nano; đã xây dựng được phương pháp chế tạo vật liệu xúc tác nano kim loại và nano carbon ứng dụng cho các điện cực của pin nhiên liệu và phương pháp lắp ráp và các thông số kỹ thuật đi kèm cho monocell pin nhiên liệu hydrogen.

Năm 2014, Vũ Thị Thu Hà và đồng nghiệp đã nghiên cứu phát triển các chất xúc tác trên cơ sở Pt/graphene biến tính bởi Al và Si có hoạt tính cao, bền hoạt tính và đã ứng dụng xúc tác đó trong chế tạo mô hình pin DMFC, kích thước bề mặt điện cực 7cm x 7cm, có công suất 153 mW, hiệu suất chuyển hóa thành điện năng là 35% [143-146]. Theo nhóm tác giả, sự tồn tại của Al và Si đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tán các tiểu phân nano kim loại; giúp các tâm hoạt tính Pt được phân tán đồng đều và tăng khả năng

tiếp cận với các phân tử methanol, cải thiện đáng kể hoạt tính điện hóa của xúc tác trong MOR.

Đối với pin DEFC, TS. Phạm Văn Vĩnh [147] và các cộng sự đã tổng hợp thành công xúc tác trên cơ sở hạt nano hợp kim NiPt ứng dụng cho pin nhiên liệu sử dụng ethanol. Kết quả TEM cho thấy các hạt tinh thể kích thước phân bố từ 25-30 nm và thể hiện tính chất từ với tỉ lệ Ni:Pt nhỏ hơn 57:18 và trở nên siêu thuận từ khi tăng tỉ lệ hàm lượng Pt. Các kết quả thu được cũng cho thấy hoạt tính điện hóa của NiPt tốt hơn so với Pt nguyên chất trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol.

Ngoài ra, nhóm nghiên cứu của Phạm Thi San và Đỗ Chí Linh [148] đã tổng hợp thành công xúc tác 20% kl. Pt/C bằng phương pháp khử hóa học sử dụng tác nhân khử ethylene glycol và  $\text{NaBH}_4$  ở qui mô 200 mg/mẻ. Tác giả cũng sử dụng vật liệu xúc tác này để chế tạo bộ pin PEMFC có diện tích làm việc  $5 \text{ cm}^2$  với mật độ công suất cực đại lên tới  $624 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Bằng phương pháp kết tủa điện hóa nhóm nghiên cứu của Nguyễn Thị Cẩm Hà, Huỳnh Thị Lan Phương và các cộng sự [149] đã chế tạo thành công các vật liệu điện cực đa kim loại Pt-Pd-Ni-Co/GC có hoạt tính xúc tác điện hóa cao, có khả năng hoạt động và độ bền chịu ngộ độc tốt cho quá trình oxi hóa glycerol trong môi trường base có khả năng ứng dụng chế tạo điện cực cho pin nhiên liệu kiềm. Nhóm tác giả cũng nghiên cứu chế tạo và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới tính chất hóa lý của màng trao đổi anion trên cơ sở sự biến tính của PVA (PVA-PVA) và sự tổ hợp của PVA với poly(styren-co-vinyl trimethyl ammoni hydroxyde) có khả năng trao đổi ion tốt, độ dẫn điện cao, bền nhiệt (đến  $200^\circ\text{C}$ ) có thể ứng dụng làm màng trao đổi anion trong pin nhiên liệu kiềm.

## **1.6. Những kết luận rút ra từ tổng quan**

Từ quá trình tổng quan tài liệu có thể rút ra một số kết luận như sau:

- Phát triển các nguồn năng lượng mới, thân thiện môi trường đang là xu thế tất yếu của thế giới;
- Trong số các loại pin nhiên liệu, pin DAFC là thiết bị năng lượng trực tiếp chuyển đổi năng lượng hóa năng thành điện năng đã nhận được sự chú ý đặc biệt của các nhà khoa học do hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao và mức độ ô nhiễm thấp. Tuy nhiên một trong những điểm yếu cản trở việc thương mại hóa của pin DAFC là giá thành cao do phải sử dụng điện cực Pt khối;
- Xu hướng nghiên cứu gần đây cho thấy vật liệu graphene thu hút được nhiều quan tâm nhờ vào những tính chất độc đáo của nó, và hướng nghiên cứu xúc tác kim loại/graphene cũng được phát triển mạnh mẽ do có khả năng mang xúc tác tốt, khả năng chống ngộ độc xúc tác cao. Nhiều phương pháp tổng hợp graphene đã được nghiên cứu và phát triển, một trong số các phương pháp tổng hợp ít tốn kém nhất, thông dụng và có thể triển khai ở qui mô pilot là phương pháp hóa học ướt. Đi cùng với xu hướng phát triển bền vững, các tác nhân khử “xanh” có nguồn gốc từ thực vật ngày càng được sử dụng phổ biến và hiệu quả trong quá trình tổng hợp hóa học ướt. Tuy nhiên một phương pháp khử hóa học “xanh”, hiệu quả mà không tiêu thụ sản phẩm tự nhiên vẫn là điều mà các nhà khoa học đang tập trung hướng đến;
- Các nghiên cứu tập trung vào việc cải tiến hiệu suất làm việc của xúc tác thông qua việc tối ưu hóa cả chất mang graphene và pha hoạt tính là các hạt kim loại. Các phương pháp tổng hợp đều hướng đến các tiêu chí như làm tăng năng lượng liên kết giữa xúc tác - chất mang, khả năng tạo ra các vị trí neo bám và tâm hoạt tính cao, mở rộng hiệu quả diện tích bề mặt xúc tác và khả năng tăng cường hoạt tính xúc tác nội tại thông qua việc biến đổi cấu trúc điện tử;

- Với mục đích giảm giá thành sản xuất hướng tới thương mại hóa pin nhiên liệu DAFC nói chung và DMFC, DEFC nói riêng, nhiều chất xúc tác trên cơ sở tổ hợp Pt/graphene với một chất xúc tiến (xúc tác Pt/graphene được biến tính bằng các kim loại phổ biến hơn) đã được nghiên cứu. Điển hình là các chất xúc tiến trên cơ sở kim loại quý và kim loại chuyển tiếp như Au, Ag, Ni, Co, Fe, Sn, Mo... Nhìn chung, pha biến tính thường cho hoạt tính điện hóa cao hơn và cải thiện được khả năng chịu ngộ độc so với xúc tác đơn kim loại Pt/graphene;
- Bên cạnh đó, các nhóm nghiên cứu cũng chuyển sự chú ý của họ sang palladium (Pd); một kim loại nằm trong cùng một nhóm với Pt nhưng có độ dương điện cao hơn một chút. Pd là chất xúc tác ít phản ứng nhất trong môi trường axit; tuy nhiên, Pd thể hiện hiệu quả xúc tác điện hóa vượt trội trong môi trường base so với Pt. Về giá cả, Pd có mức giá thấp hơn đáng kể so với Pt, có thể giảm chi phí cho thử nghiệm và nghiên cứu. Tương tự như các chất xúc tác chứa Pt, các chất xúc tác trên cơ sở Pd được tổng hợp với mục đích để hấp phụ ethanol lên bề mặt nhằm tạo thành Pd-CO trước khi CO<sub>ads</sub> được khử và oxi hóa thành CO<sub>2</sub>. Cho đến nay, các công bố liên quan đến Pd vẫn còn chưa nhiều, phần lớn các nghiên cứu tập trung vào các chất xúc tác bimetallic và chỉ một số ít tập hướng đến các chất xúc tác trimetallic.
- Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng việc sử dụng graphene pha tạp bởi các oxide kim loại như MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... giúp tăng khả năng neo bám các tiểu phân nano kim loại, mang lại hiệu ứng hiệp trợ đồng thời có khả năng tự hình thành các nhóm hydroxyl trong MOR hoặc EOR giúp giảm thiểu việc ngộ độc xúc tác bởi CO<sub>ads</sub>. Quy trình tổng hợp các xúc tác đa kim loại có thành phần Pt-AlOOH-SiO<sub>2</sub> hoặc Pt-SiO<sub>2</sub> mang trên graphene ứng dụng trong MOR (trong acid) mới chỉ được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Phòng Thí nghiệm Trọng điểm công nghệ lọc

hóa dầu. Tuy nhiên, việc nghiên cứu ứng dụng các xúc tác này trong môi trường base hoặc trong phản ứng oxi hóa ethanol vẫn còn bỏ ngỏ;

- Ở Việt Nam, gần đây đã có nhiều công trình nghiên cứu về graphene và ứng dụng của graphene trong lĩnh vực vật lí. Các nghiên cứu về pin nhiên liệu DAFC cũng đã được quan tâm ở Việt Nam nhưng chủ yếu theo hướng nghiên cứu các yếu tố điện hóa như vật liệu làm chất điện li hoặc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất pin hơn là nghiên cứu xúc tác. Nhưng hầu như chưa có công trình nghiên cứu hệ thống nào về xúc tác mang trên graphene ứng dụng trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol và ethanol trong cả hai môi trường phản ứng acid và base.

Vì vậy, luận án hướng tới mục tiêu nghiên cứu qui trình chế tạo xúc tác trên cơ sở Pt/rGO và Pd/rGO ứng dụng làm xúc tác anode trong pin DMFC và DEFC, góp phần hạ giá thành pin nhờ giảm lượng kim loại quý sử dụng trong chế tạo điện cực. Để đạt được mục tiêu, luận án tập trung thực hiện các nghiên cứu chính sau:

- Nghiên cứu thăm dò việc sử dụng tác nhân khử có nguồn gốc thực vật – acid shikimic vào việc tổng hợp graphene (rGO), ứng dụng làm chất mang xúc tác kim loại trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol và ethanol;
- Nghiên cứu qui trình tổng hợp chất xúc tác trên cơ sở rGO bằng cách thay đổi linh hoạt các phương pháp tổng hợp hiện có (phương pháp hóa học ướt, khử đồng thời, thủy nhiệt, khử sử dụng hỗ trợ vật lí) tùy theo từng đối tượng pha xúc tiến;
- Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu tiền đề, tiến hành tổng hợp biến tính các chất xúc tác trên cơ sở Pt/rGO bởi các kim loại phổ biến và rẻ tiền hơn như (Al, Si, Co, Ni) tạo ra các xúc tác vật liệu lai Pt-M/rGO có hoạt tính cao, bền hoạt tính trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol và ethanol.
- Khảo sát hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt-M/rGO một cách hệ thống trong cả hai môi trường phản ứng acid và base, từ đó lựa chọn xúc tác



hiệu quả, phù hợp hướng đến ứng dụng làm xúc tác anode trong pin DMFC và DEFC;

- Nghiên cứu thăm dò và so sánh hoạt tính điện hóa của hệ xúc tác biến tính trên cơ sở Pd/rGO với hệ xúc tác Pt-M/rGO trong phản ứng oxi hóa ethanol.

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

#### 2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để tổng hợp vật liệu có nguồn gốc chủ yếu từ Sigma Aldrich, Merck, Trung Quốc và Việt Nam (bảng 2.1).

**Bảng 2.1. Danh mục hóa chất**

STT	Nguyên vật liệu, hóa chất	Độ tinh khiết	Nguồn gốc, xuất xứ
1	2,4-dinitrophenylhydrazine (NDPH)	Tinh khiết $\geq 97\%$	Sigma Aldrich
2	Acetonitrile	Tinh khiết phân tích HPLC	Merck
3	Acid H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> đặc	Tinh khiết phân tích $\geq 96\%$	Merck
4	Acid HCl đặc	Tinh khiết phân tích 35 – 37%	Merck
5	Acid shikimic	Tinh khiết 99%	Sigma Aldrich
6	Aluminum tri-isopropoxide	Tinh khiết phân tích 99,6%	Merck
7	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	Tinh khiết phân tích 99,95%	Sigma Aldrich
8	Dung dịch H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tinh khiết phân tích 30% trong nước	Merck
9	Dung dịch Nafion	Tinh khiết 5%, trong nước	Sigma Aldrich
10	Ethanol	Tinh khiết phân tích 99,9%	Merck
11	Ethyl acetate	Tinh khiết phân tích 99,8%	Sigma Aldrich

STT	Nguyên vật liệu, hóa chất	Độ tinh khiết	Nguồn gốc, xuất xứ
12	Ethylene Glycol	Tinh khiết phân tích 99,5%	Merck
13	Graphite	Tinh khiết phân tích $\geq$ 99,95% C	Sigma Aldrich
14	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Tinh khiết phân tích $\geq$ 37,5% Pt basis	Sigma Aldrich
15	Isopropanol	Tinh khiết phân tích 99,95%	Merck
16	KCl	Tinh khiết 99%	Trung Quốc
17	Khí N <sub>2</sub> tinh khiết	99,999 %	AirLiquid
18	KI	Tinh khiết phân tích 99%	Sigma Aldrich
19	KMnO <sub>4</sub>	Tinh khiết phân tích $\geq$ 99%	Sigma Aldrich
20	KOH	Tinh khiết phân tích 99,95%	Sigma Aldrich
21	Methanol	Tinh khiết phân tích 99,9%	Merck
22	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tinh khiết 99%	Sigma Aldrich
23	NaNO <sub>3</sub>	Tinh khiết phân tích $\geq$ 99%	Sigma Aldrich
24	NaOH	Tinh khiết phân tích 99,95%	Sigma Aldrich
25	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Tinh khiết phân tích $\geq$ 98%	Sigma Aldrich
26	Nước cất hai lần	Tinh khiết	Phòng TNTĐ CNLHD
27	Nước khử khoáng (deioned water)	Điện trở suất 18 MΩ cm <sup>-1</sup>	Việt Nam

STT	Nguyên vật liệu, hóa chất	Độ tinh khiết	Nguồn gốc, xuất xứ
28	PdCl <sub>2</sub>	Tinh khiết phân tích $\geq 99\%$	Sigma Aldrich
29	Tetra orthosilicate (TEOS)	Tinh khiết phân tích 99,7%	Merck

### 2.1.2. Dụng cụ, thiết bị

Các dụng cụ và thiết bị sử dụng hầu hết có nguồn gốc từ các nước tiên tiến như Đức, Anh, 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	Bình cầu ba cổ 100, 250, 500, 1000 mL	Tổng hợp vật liệu	Đức
2	Bơm hút chân không	Tổng hợp vật liệu	Mỹ
3	Cốc thí nghiệm 50, 250, 500, 1000 và 2000 mL	Tổng hợp vật liệu	Đức
4	Cột NH2P-50 (Shodex)	Phân tích HPLC	Nhật
5	Cột phân tích Aminex HPX-87H (Bio-Rad)	Phân tích HPLC	Mỹ
6	Máy cất nước một lần, hai lần	Tổng hợp vật liệu	Anh
7	Máy khuấy từ có gia nhiệt, con khuấy từ	Tổng hợp vật liệu	Ấn Độ
8	Sinh hàn hồi lưu	Tổng hợp vật liệu	Đức
9	Thiết bị Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific)	Phân tích HPLC	Mỹ

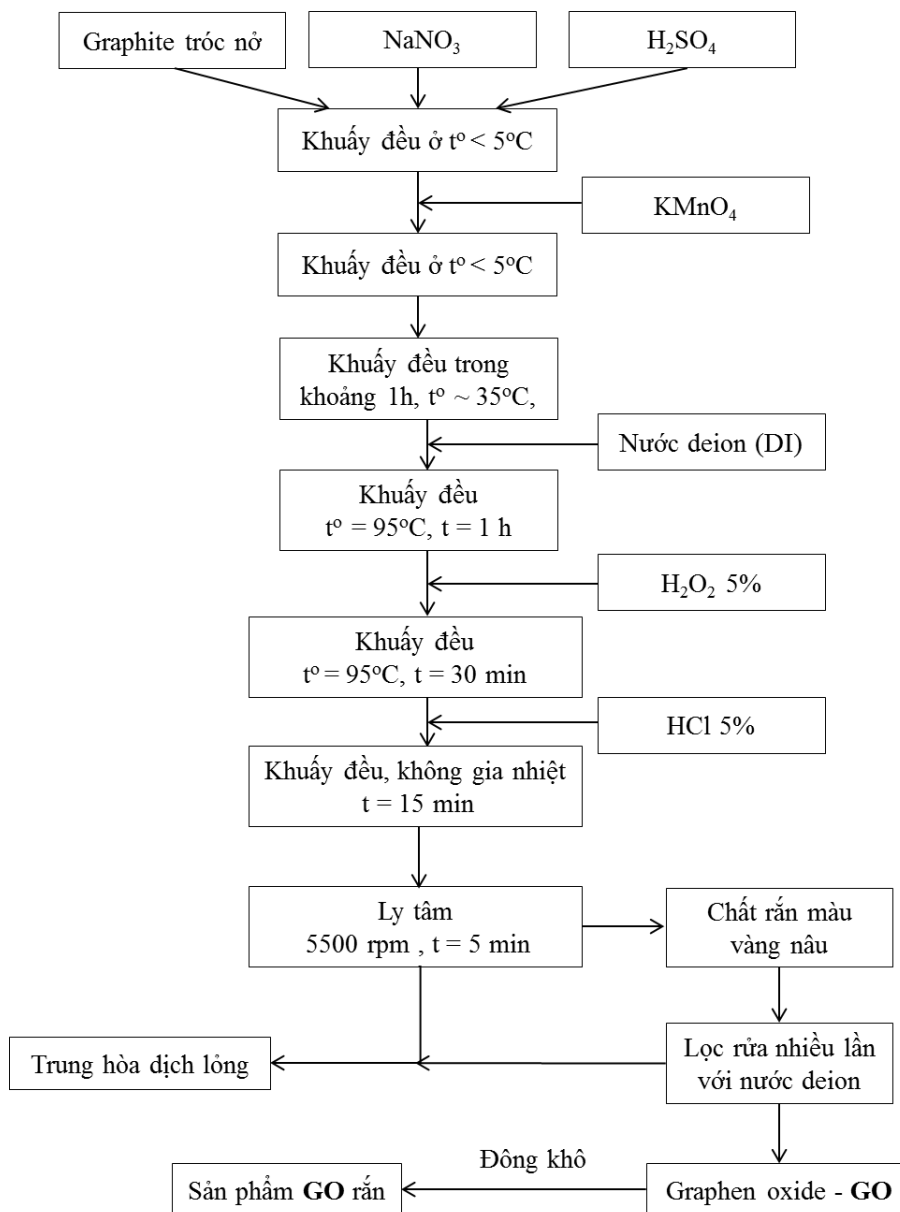
STT	Tên dụng cụ, thiết bị	Mục đích sử dụng	Xuất xứ
10	Thiết bị đo hoạt tính điện hóa (cùng bộ phụ tùng thay thế và bộ điện cực đo)	Đánh giá hoạt tính điện hóa của vật liệu xúc tác	Việt Nam
11	Thiết bị lọc hút chân không	Tổng hợp vật liệu	Việt Nam
12	Thiết bị rung siêu âm đầu dò công suất 750 W (và đầu dò titan thay thế)	Tổng hợp vật liệu	Ấn Độ
13	Thiết bị sấy chân không	Tổng hợp vật liệu	Mỹ
14	Các thiết bị khác	Tổng hợp vật liệu	-

## 2.2. Tổng hợp graphene

Bằng các thí nghiệm thăm dò nhận thấy dung dịch acid shikimic có khả năng khử graphene oxide thông qua một quá trình tổng hợp đơn giản, không đòi hỏi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao. Với mong muốn ứng dụng hiệu quả các hóa chất có nguồn gốc tự nhiên vào qui trình tổng hợp vật liệu nano, nội dung này đưa ra một phương pháp thực nghiệm tổng hợp các tấm nano graphene trong dung môi nước ở nhiệt độ thấp, sử dụng tác nhân khử “xanh” là acid shikimic. Bên cạnh đó graphene thu được bằng cách sử dụng tác nhân khử truyền thống ethylene glycol cũng được thực hiện để so sánh. Graphene tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học thường được gọi là graphene oxide đã khử, kí hiệu là rGO. Vì vậy, để phù hợp với tên gọi chung, trong luận án này, graphene được điều chế bằng phương pháp này sẽ được kí hiệu là rGO.

Graphene oxide (GO) được tổng hợp từ graphite tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến [143] theo qui trình chỉ ra trên hình 2.1. Đầu tiên, cân 0,5 g bột graphite tróc nở và 0,25 g  $\text{NaNO}_3$  cho vào cốc dung tích 1 L, đã được làm lạnh bằng nước đá. Rót từ từ 30 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc 98% vào hỗn hợp

nêu trên, khuấy đều trong 10 phút. Thêm từ từ 0,15 g  $\text{KMnO}_4$  vào hỗn hợp và duy trì nhiệt độ của toàn hệ phản ứng không vượt quá  $5^\circ\text{C}$ . Lúc này, hỗn hợp phản ứng chuyển dần từ màu đen sang màu xanh lá.

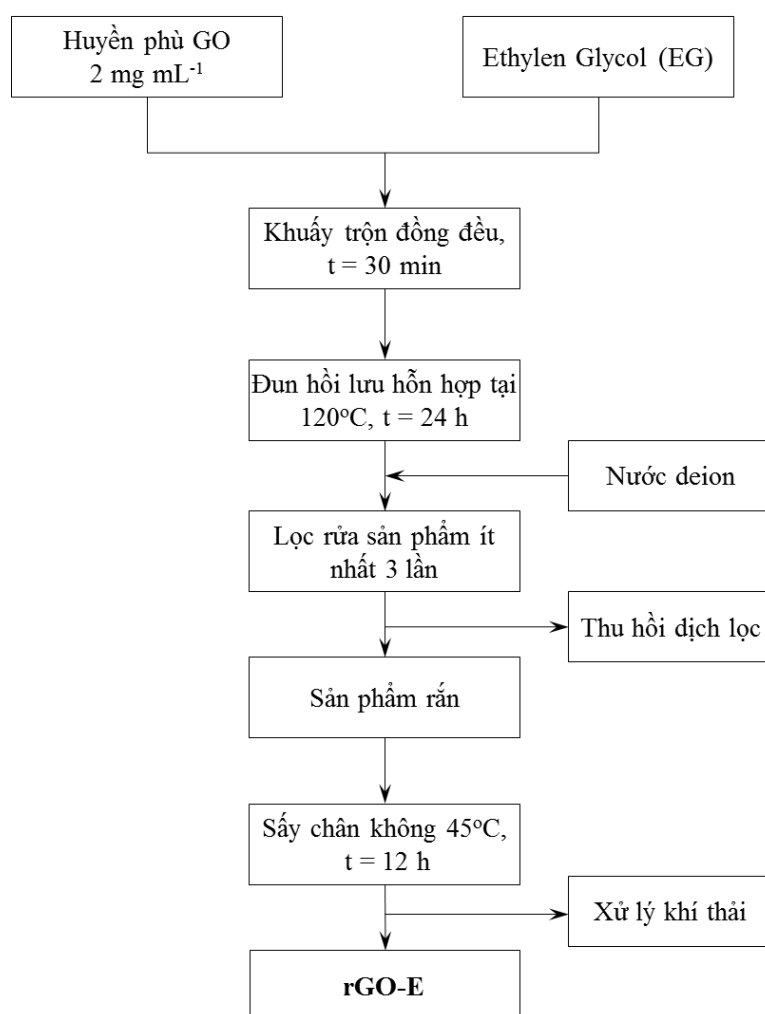


**Hình 2.1. Quy trình tổng hợp graphene oxide (GO)**

Lấy cốc chứa hỗn hợp ra khỏi bể làm lạnh. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng lên  $35^\circ\text{C}$ . Giữ ổn nhiệt trong 1 h, lúc này, quan sát thấy hỗn hợp phản ứng chuyển dần sang màu nâu đen. Thêm từ từ 60 mL nước cất và tăng nhiệt độ hệ phản ứng đến  $95^\circ\text{C}$ , giữ ổn nhiệt của hệ phản ứng ở  $95^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng chuyển dần sang màu nâu đất. Thêm từ từ 5 mL dung dịch

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) đến hết, lúc này hỗn hợp phản ứng chuyển sang màu vàng nâu. Khuấy đều trong 15 phút. Sau đó ngừng gia nhiệt và lấy hỗn hợp phản ứng ra khỏi bể điều nhiệt. Thêm vào hệ phản ứng 50 mL HCl 1 M rồi khuấy đều trong 30 phút. Lọc ly tâm với tốc độ quay 5.500 vòng/phút, trong 5 phút; thu lấy chất rắn màu vàng nâu. Tiếp tục lọc, rửa chất rắn nhiều lần bằng nước cất cho đến khi dịch lọc có pH = 6 ÷ 7. Khi đó, chất rắn chuyển sang dạng keo có màu nâu đen. Chất rắn lúc này chính là GO. Sản phẩm được đông khô để lấy chất rắn làm tiền chất cho các quá trình phản ứng khác hoặc thực hiện các kỹ thuật đặc trưng hóa lí mong muốn.

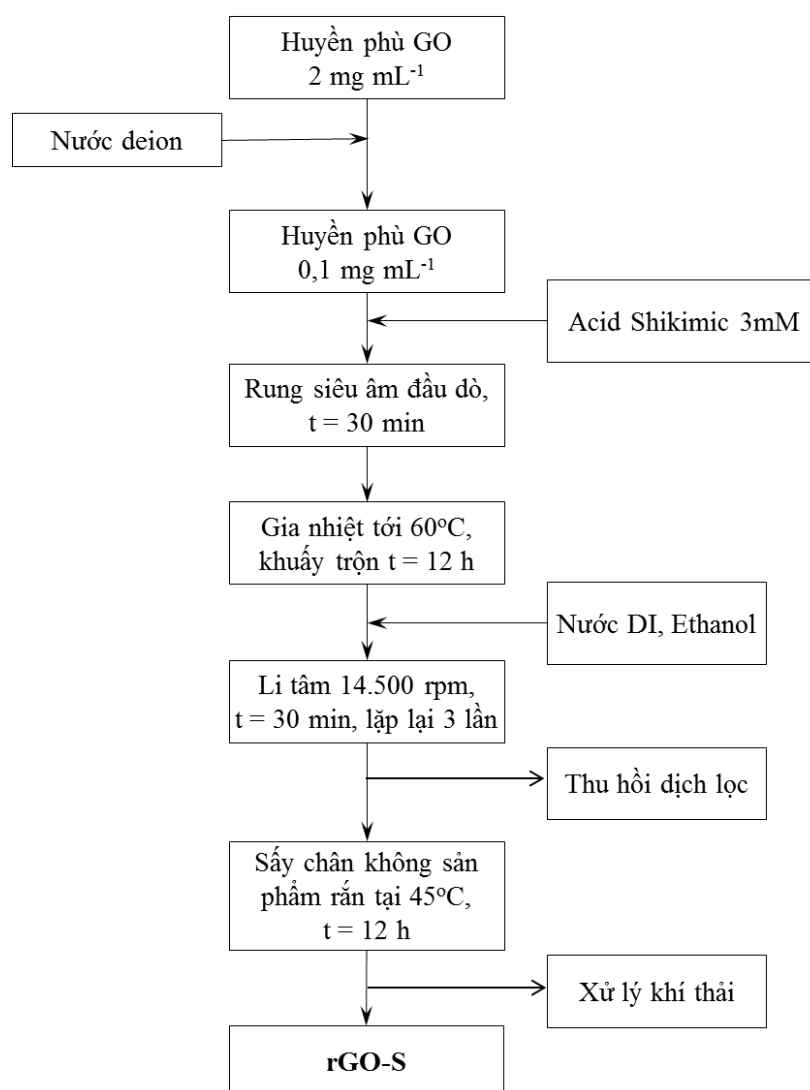
**Bước 2.1: Khử hóa GO thành rGO dưới tác dụng của tác nhân khử ethylene glycol (hình 2.2)**



**Hình 2.2. Quy trình tổng hợp rGO với tác nhân khử ethylene glycol**

Quy trình tổng hợp rGO sử dụng tác nhân khử ethylene glycol (EG) được mô tả trong [143]. Phân tán GO trong nước DI bằng thiết bị rung siêu âm đến khi thu được huyền phù hàm lượng  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ . Trộn 25 mL huyền phù GO thu được với 30 mL EG và khuấy liên tục trong 30 phút. Sau đó đun hồi lưu hỗn hợp ở  $120^\circ\text{C}$  trong 24 h. Sau phản ứng, lọc và rửa sản phẩm ba lần bằng nước cất. Chất rắn màu đen thu được chính là rGO được sấy chân không ở  $45^\circ\text{C}$  trong 12 h. Sản phẩm được kí hiệu là rGO-E (sử dụng tác nhân khử là EG).

**Bước 2.2: Khử hóa GO thành rGO dưới tác dụng của tác nhân khử acid shikimic (hình 2.3)**

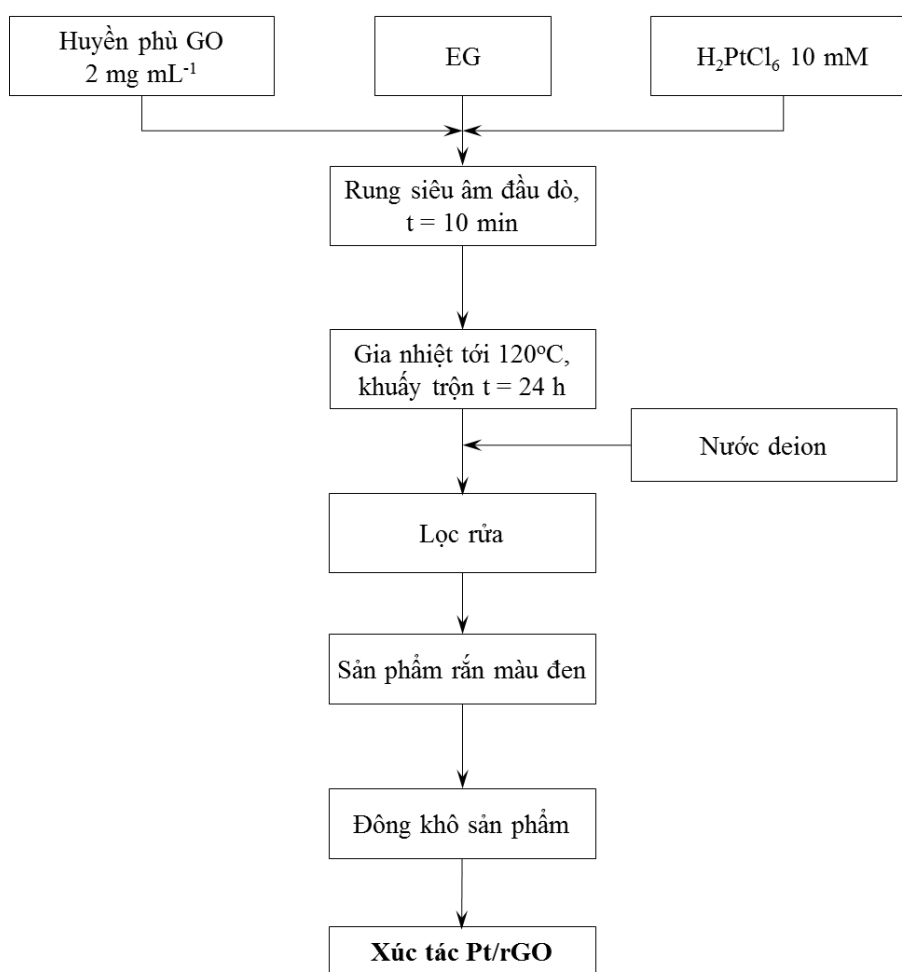


**Hình 2.3. Quy trình tổng hợp rGO với tác nhân khử acid shikimic**



Tương tự, qui trình tổng hợp rGO-S sử dụng tác nhân khử “xanh” là acid shikimic được mô tả cụ thể trong [150]. Đầu tiên, hỗn hợp phản ứng gồm 100 mL GO đã pha loãng ( $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) và acid shikimic nồng độ 3 mM được rung siêu âm 30 phút để phân tán đồng nhất. Sau khi phân tán, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến  $60^\circ\text{C}$ , giữ trong 12 h, đồng thời khuấy liên tục trong suốt quá trình phản ứng. Kết thúc phản ứng, dung dịch sản phẩm được li tâm 14.500 vòng/phút trong 30 phút và rửa lần lượt bằng nước DI và ethanol. Quá trình li tâm rửa gạn lặp lại 3 lần. Chất rắn màu đen thu được sấy chân không 12 h ở  $45^\circ\text{C}$ . Để phân biệt với sản phẩm của quá trình khử sử dụng tác nhân EG, sản phẩm này được kí hiệu là rGO-S.

### 2.3. Tổng hợp xúc tác Pt mang trên graphene

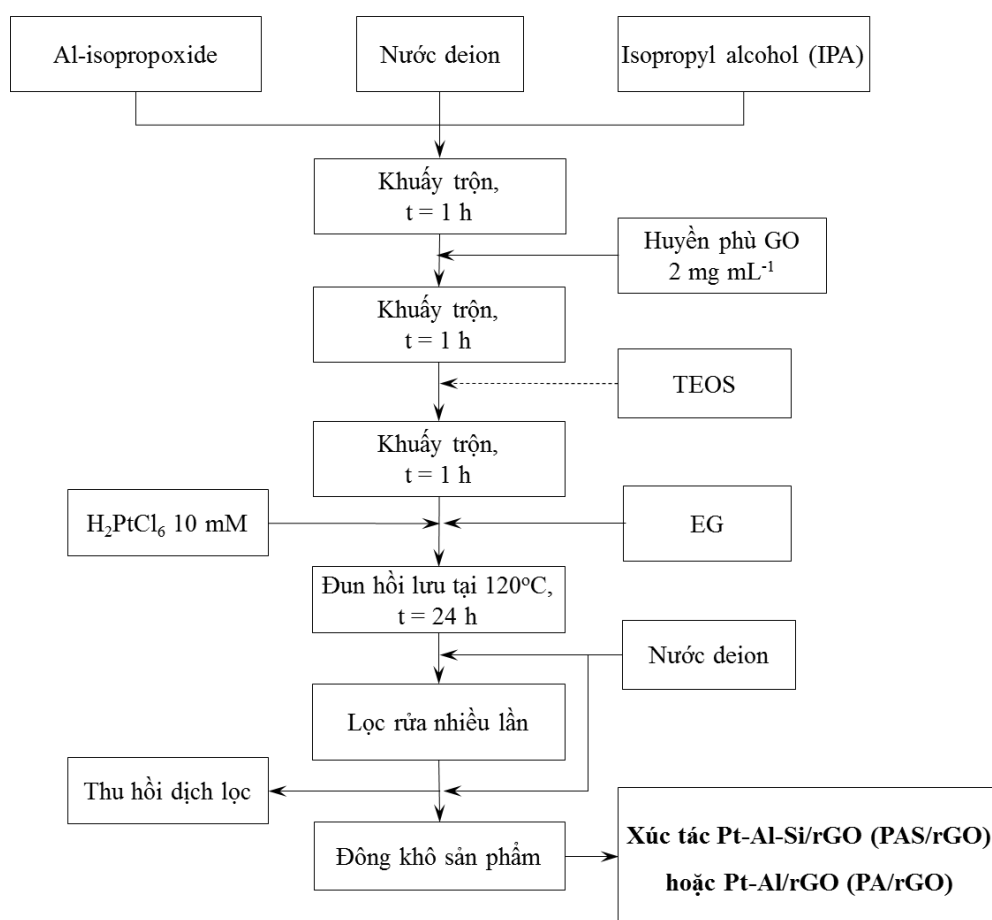


**Hình 2.4. Qui trình tổng hợp xúc tác Pt mang trên graphene (Pt/rGO)**

Xúc tác Pt/rGO được tổng hợp theo qui trình mô tả trong [151] và hình 2.4. Lấy 10,25 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (10 mM) và 30 mL EG thêm vào 25 mL huyền phù GO ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Hỗn hợp này được rung siêu âm trong thời gian 10 phút, sau đó gia nhiệt đun hồi lưu ở  $120^\circ\text{C}$  trong 24 h. Sau quá trình phản ứng, lọc rửa hỗn hợp sản phẩm với nước cất. Sản phẩm thu được là chất rắn màu đen, kí hiệu là Pt/rGO. Sản phẩm sau khi đông khô được sử dụng để đánh giá hoạt tính điện hóa hoặc thực hiện các kĩ thuật đặc trưng hóa lí mong muốn.

#### 2.4. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Al hoặc Al-Si mang trên graphene

Qui trình tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Al hoặc Al-Si mang trên graphene bằng phương pháp hồi lưu được tiến hành như mô tả trong tài liệu [144] và hình 2.5.



Hình 2.5. Qui trình tổng hợp xúc tác PAS/rGO hoặc PA/rGO

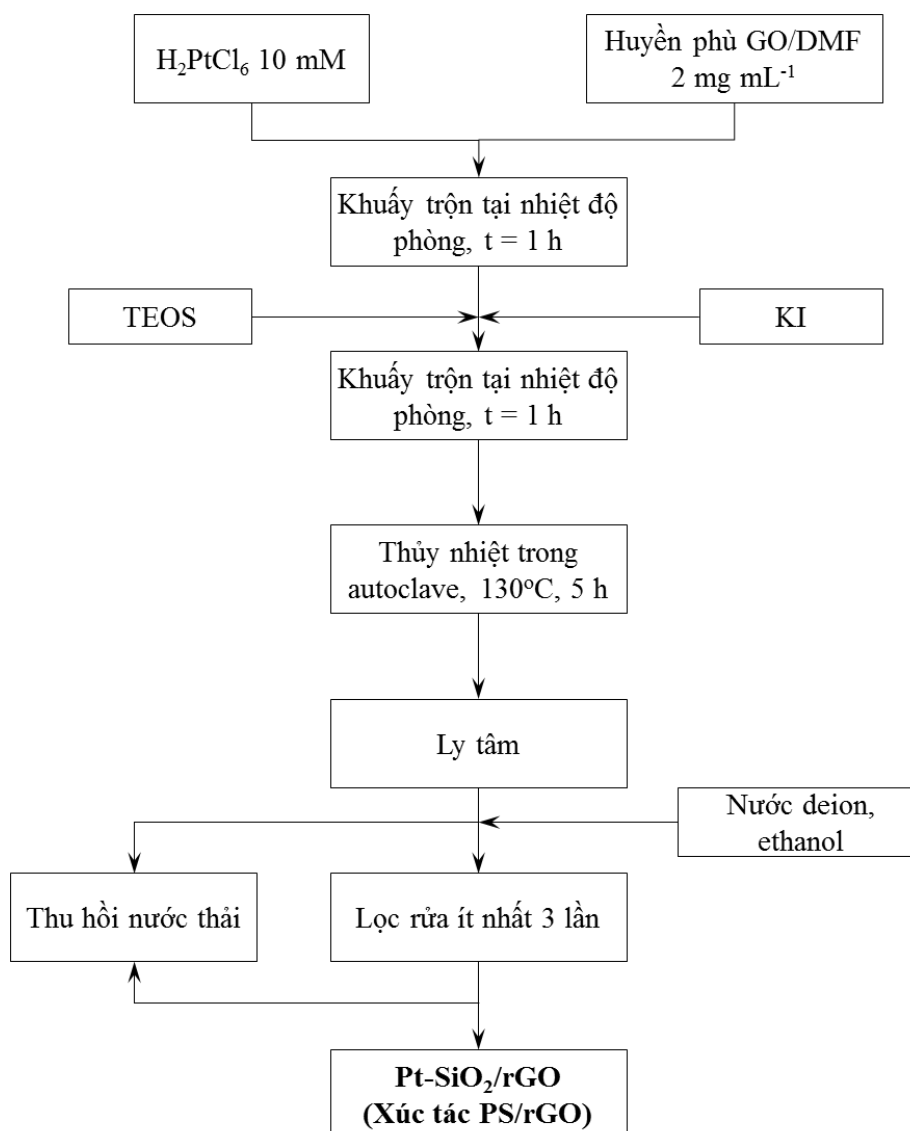
Lấy một lượng chính xác 8,2 mg Al-isopropoxide phân tán trong 2 mL isopropyl alcohol (IPA) và hòa tan trong 15 mL nước cất, khuấy liên tục trong 1 h. Sau đó, thêm từ từ 50 mg huyền phù GO ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ), khuấy đều trong 1 h. Tiếp theo, một lượng chính xác TEOS được thêm vào cùng điều kiện sao cho tổng % khối lượng nguyên tố của Al và Si (theo tính toán lí thuyết so với rGO) là 7%. Hỗn hợp được khuấy trộn trong 1 h tại nhiệt độ phòng. Bổ sung thêm 10,25 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0,01 M và 30 mL EG vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy đều trong 1 h. Hỗn hợp được gia nhiệt hồi lưu trong 24 h ở  $110^\circ\text{C}$ . Sản phẩm rắn sau phản ứng được lọc rửa nhiều lần bằng nước DI. Sản phẩm sau khi đông khô được sử dụng để đánh giá hoạt tính điện hóa hoặc thực hiện các kĩ thuật đặc trưng hóa lí mong muốn. Xúc tác thu hồi có thành phần Pt-Al-Si/rGO được kí hiệu là PAS/rGO. Với cách điều chế này, Al và Si trong xúc tác sẽ tồn tại dưới dạng giả boehmite  $\text{AlOOH}$  và  $\text{SiO}_2$  tương ứng.

Đối với xúc tác Pt-Al/rGO (kí hiệu là PA/rGO) được tổng hợp tương tự như qui trình trên nhưng vắng mặt tiền chất TEOS trong quá trình tổng hợp. Xúc tác PA/rGO có chứa Pt và Al với tỉ lệ khối lượng (theo tính toán lí thuyết so với rGO) lần lượt tương ứng là 20%, 20% khối lượng (%kl.).

## **2.5. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Si mang trên graphene**

Xúc tác Pt biến tính Si (tồn tại dưới dạng  $\text{SiO}_2$ ) mang trên graphene kí hiệu là PS/rGO và được điều chế theo phương pháp được mô tả trong [145]. Qui trình cụ thể như sau (hình 2.6): cho từ từ 10,2 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (10 mM) vào 25 mL DMF có chứa GO ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ), khuấy liên tục trong 1 h để đồng nhất hỗn hợp. Tiếp tục bổ sung một lượng chính xác TEOS và 0,15 g KI vào hỗn hợp trên, tiếp tục khuấy trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Kế tiếp, hỗn hợp được chuyển vào bình teflon, đặt trong autoclave và gia nhiệt đến  $130^\circ\text{C}$ , giữ nhiệt trong 5 h. Sau đó, thu hồi hỗn hợp, ly tâm để tách lấy chất rắn màu đen. Lọc rửa chất rắn với nước và ethanol trước khi sấy đông khô. Mẫu xúc tác thu được được kí hiệu là PS/rGO, có chứa Pt và Si (dưới dạng  $\text{SiO}_2$ ) với tỉ

lệ khối lượng (theo tính toán lí thuyết so với rGO) lần lượt tương ứng là 40%, 5% kl.



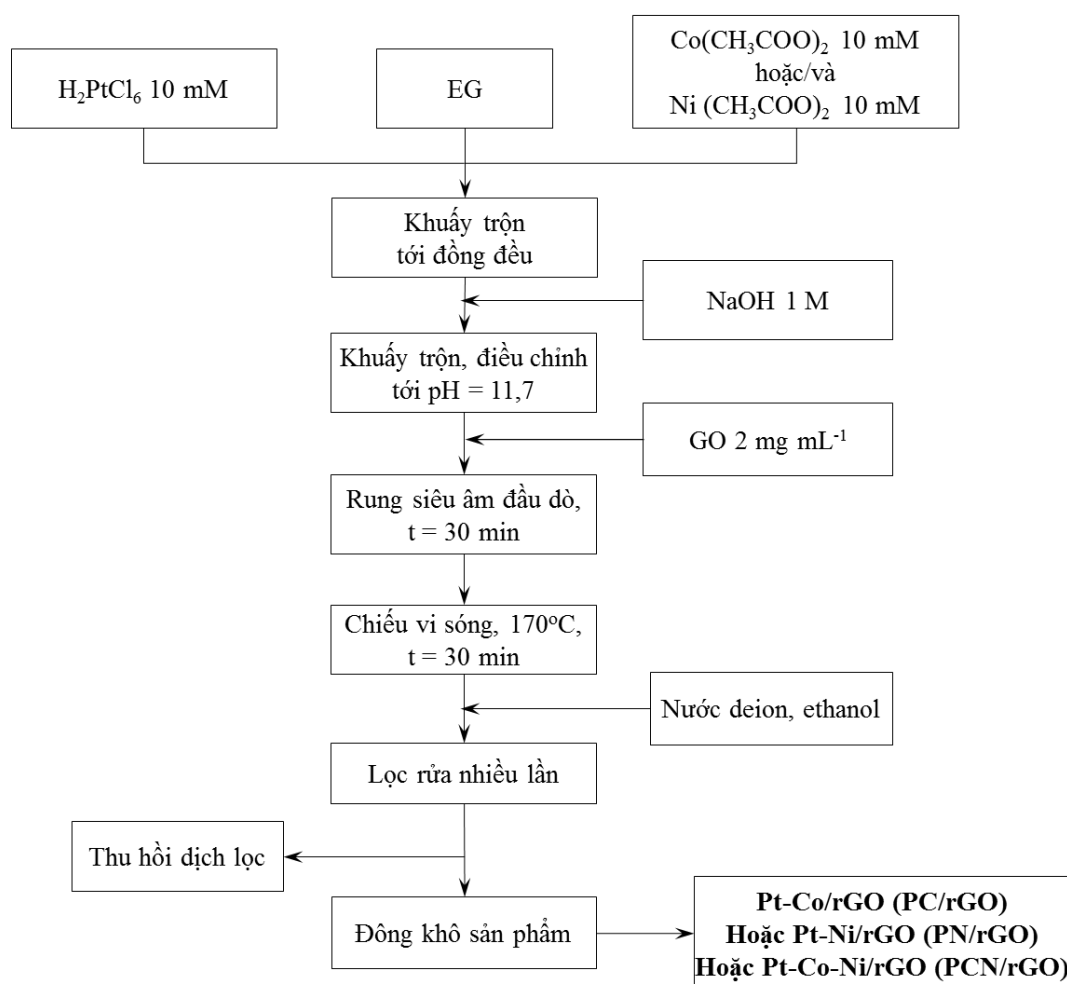
**Hình 2.6. Quy trình tổng hợp xúc tác PS/rGO**

## 2.6. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Co hoặc/và Ni mang trên graphene

Thực nghiệm tổng hợp xúc tác Pt-M/rGO (M = Ni, Co, Ni-Co) được tiến hành bằng phương pháp chiếu vi sóng như mô tả trong [152] và hình 2.7. Trước tiên, hỗn hợp gồm 1,28 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  10 mM và 17 mL dung dịch  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  10 mM được phân tán trong 30 mL dung dịch EG. Sử dụng dung dịch NaOH 1 M để điều chỉnh pH của hỗn hợp tới giá trị 11,7. Thêm tiếp 50 mg huyền phù GO ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) vào hỗn hợp và phân tán bằng

thiết bị rung siêu âm trong 30 phút. Sau quá trình đồng nhất, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào thiết bị vi sóng. Tại đây, phản ứng diễn ra trong điều kiện chiếu vi sóng ở nhiệt độ 170°C trong 30 phút. Kết thúc phản ứng, xúc tác được lọc rửa bằng nước DI và ethanol trước khi sấy đông khô. Xúc tác thu hồi được kí hiệu là PC/rGO có chứa Pt và Co với tỉ lệ khối lượng lần lượt tương ứng là 5%, 20% kl. (theo tính toán lí thuyết so với rGO).

Xúc tác Pt-Ni/rGO (kí hiệu là PN/rGO) có chứa 5% Pt và 20% Ni (tỉ lệ khối lượng theo tính toán lí thuyết so với rGO) được tổng hợp tương tự như trên, sử dụng tiền chất kim loại là Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.



**Hình 2.7. Quy trình tổng hợp xúc tác Pt-M/rGO (M=Co, Ni, Co-Ni)**

Xúc tác Pt-Co-Ni/rGO (kí hiệu là PCN/rGO) có chứa 20% Pt và 30% mỗi kim loại Co-Ni (tỉ lệ khối lượng theo tính toán lí thuyết so với rGO) được

tổng hợp tương tự như trên, sử dụng đồng thời cả hai tiền chất kim loại là  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  và  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

### 2.7. Tổng hợp xúc tác chứa Pd mang trên graphene

Các xúc tác có thành phần Pd/rGO, Pd-Al/rGO, Pd-Si/rGO và Pd-Al-Si/rGO được kí hiệu lần lượt là Pd/rGO, PdA/rGO, PdS/rGO và PdAS/rGO. Các xúc tác này được tổng hợp tương tự như các xúc tác chứa Pt tương ứng lần lượt như: Pt/rGO, PA/rGO, PS/rGO và PAS/rGO theo các qui trình như đã mô tả ở trên; chỉ thay tiền chất  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bằng tiền chất  $\text{PdCl}_2$ ; tỉ lệ khối lượng của pha hoạt tính (theo tính toán lí thuyết so với rGO) đều được giữ nguyên không thay đổi.

Để thuận tiện cho việc theo dõi, danh mục kí hiệu các xúc tác đã tổng hợp trong luận án được tóm tắt trong bảng 2.3.

**Bảng 2.3. Danh mục kí hiệu các xúc tác được tổng hợp trong luận án**

STT	Xúc tác	Kí hiệu
1	rGO được khử bởi tác nhân EG	rGO-E
2	rGO được khử bởi acid shikimic	rGO-S
3	Pt/rGO	Pt/rGO
4	Pt-Si/rGO	PS/rGO
5	Pt-Al/rGO	PA/rGO
6	Pt-Al-Si/rGO	PAS/rGO
7	Pt-Co/rGO	PC/rGO
8	Pt-Ni/rGO	PN/rGO
9	Pt-Co-Ni/rGO	PCN/rGO
10	Pd/rGO	Pd/rGO
11	Pd-Si/rGO	PdS/rGO

STT	Xúc tác	Kí hiệu
12	Pd-Al/rGO	PdA/rGO
13	Pd-Al-Si/rGO	PdAS/rGO

## 2.8. Phương pháp đặc trưng tính chất xúc tác

- Giảm độ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker) với góc quét  $2\theta$  từ  $5-70^\circ$ , sử dụng bức xạ  $K\alpha$  của anode Cu có  $\lambda = 0,154056$  nm tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự Nhiên Hà Nội.
- Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng:
  - Phương pháp TEM, trên máy Philips Tecnai 10 microscope của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương;
  - Phương pháp SEM, trên máy Field Emission Scanning Electron S – 4800 của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.
- Giảm độ phân tích nhiệt được đo trên máy Diamond TG/DTA Perkin Elmer của Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.
- Thành phần bề mặt của mẫu được đặc trưng bằng phương pháp XPS trên máy KRATOS Axis Ultra DLD, nguồn tia X đơn sắc Al  $K\alpha$  ( $E = 1486,6$  eV).
- Phổ Raman được đo ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị Horiba HR 800, sử dụng tia laser ion  $Ar^+$  ở bước sóng 532 nm tại Khoa Vật lí, trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.
- Hàm lượng Pt và một số nguyên tố kim loại khác trong các mẫu xúc tác được đánh giá bằng phương pháp ICP-OES trên thiết bị ICP-OES ACTIVA (Jobin Yvon), tại Viện nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường, Cộng hòa Pháp và trên thiết bị ICPOES - iCAP 7000 (Thermo Scientific) tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu.

## 2.9. 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 2.8), tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu. Điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (điện cực GC), được phủ 10  $\mu\text{L}$  dung dịch phủ và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực đối là điện cực platin và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Các giá trị thế sử dụng là giá trị so với điện cực so sánh.



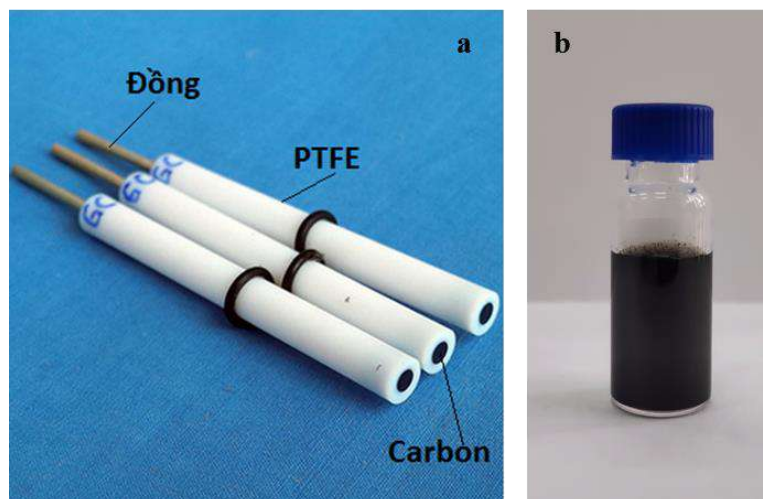
**Hình 2.8. Hệ thiết bị điện hóa PGS-ioc-HH12 và CPA-ioc-HH5B Potentiostat/Galvanostat**

### 2.9.1. Chuẩn bị điện cực và dung dịch làm việc

Điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GCE) có đường kính bề mặt làm việc 5 mm. Trước khi phủ xúc tác, điện cực GC cần được làm sạch qua nhiều bước khác nhau. Đầu tiên, điện cực GC được mài bằng giấy nhám có độ mịn  $\sim 5000$  rồi rửa sạch bằng nước cất và ethanol trong bể rung siêu âm. Tiếp theo điện cực được đánh bóng bề mặt bằng cách mài với bột nhôm siêu mịn (0,05  $\mu\text{m}$ ) rồi rửa sạch bằng nước cất và tráng lại bằng ethanol trong bể rung siêu âm và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Sau mỗi thí nghiệm, điện cực GC được tái sử dụng bằng cách tia mạnh nước cất để loại bỏ phần



lớn lớp xúc tác trên bề mặt, sau đó thực hiện các bước làm sạch bằng giấy nhám và bột nhôm như đã nêu trên để thu được điện cực bề mặt sạch cho phép đo tiếp theo.



**Hình 2.9. a- Cấu tạo điện cực làm việc (GCE), b- Dung dịch phủ điện cực**

Dung dịch phủ điện cực (hay còn gọi là mực xúc tác) được chuẩn bị bằng cách phân tán 2 mg bột xúc tác vào dung dịch chứa 0,9 mL nước DI và 0,3 mL dung dịch nafion 1% rồi rung siêu âm trong 30 phút. Dùng micropipet hút 10  $\mu$ L mực xúc tác, nhẹ nhàng phủ lên bề mặt sạch, khô của điện cực GC. Để bề mặt điện cực khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Tất cả các dung dịch làm việc đều được sục bão hòa  $N_2$  nhằm loại bỏ  $O_2$  dư trước khi thực hiện các phép đo điện hóa.

### **2.9.2. Các phép đo điện hóa**

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 von-ampe tuần hoàn (CV), ở nhiệt độ phòng lần lượt trong hai môi trường điện li  $H_2SO_4$  0,5 M và NaOH 0,5 M với tốc độ quét 50  $mV s^{-1}$ .

Trong môi trường acid, ECSA ( $m^2 g^{-1}_{Pt}$ ) của các xúc tác được xác định bằng phép đo điện lượng thu hồi ( $Q_H, C m^{-2}$ ) trong quá trình hấp phụ/nhả hấp phụ  $H_2$  trên bề mặt điện cực, dựa trên biểu thức sau [153]:

$$ECSA = Q_H / (2,1 \times [Pt]) \quad [\text{Eq. 1}]$$

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

Trong môi trường base, 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 [153]:

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

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

Các giá trị  $Q_H$  và  $Q_{\text{PtO-red}}$  được tính toán tự động trên phần mềm điện hóa và tổng hợp lại trong bảng A phần phụ lục.

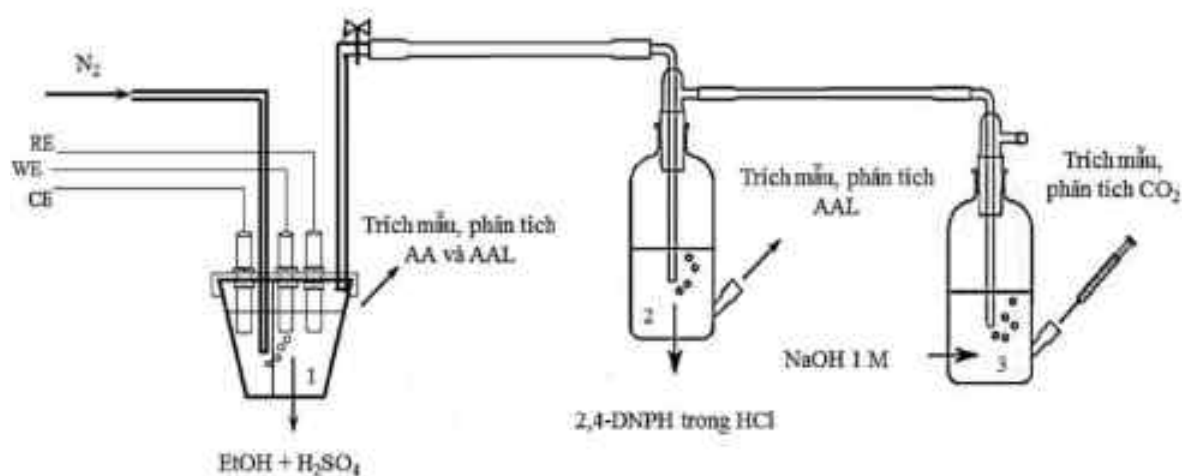
Hoạt tính điện hóa trong phản ứng oxy hóa điện hóa methanol và ethanol được đánh giá bằng đường quét CV lần lượt trong hai môi trường:

- Trong môi trường acid (dung dịch điện li tương ứng là  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), khoảng thế từ -0,2 đến 1 V với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Độ bền xúc tác được đánh giá bằng đường quét dòng theo thời gian (CA) tại thế không đổi 0,7 V.
- Trong môi trường base (dung dịch điện li tương ứng là  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M +  $\text{NaOH}$  0,5 M), khoảng thế từ -1 đến 0,5 V với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Độ bền xúc tác được đánh giá bằng đường quét dòng theo thời gian (CA) tại thế không đổi -0,2 V.

### 2.9.3. Xác định thành phần sản phẩm EOR bằng phương pháp HPLC

Để xác định thành phần sản phẩm EOR, các phép đo CA được thực hiện trong cả hai môi trường acid và base. Hình 2.10 mô tả sơ đồ lắp đặt các bẫy sản phẩm đầu ra trước khi đưa vào phân tích HPLC tương tự như phương

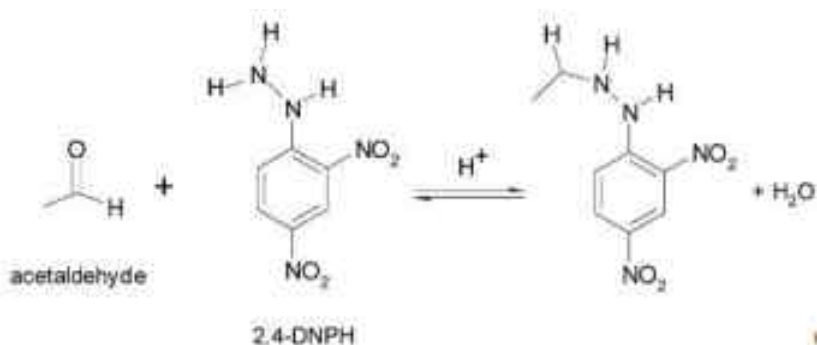
pháp được mô tả trong [25, 27]. Kết thúc các phép đo điện hóa (CA), các hợp chất dễ bay hơi được dẫn đi bởi dòng khí N<sub>2</sub>.



**Hình 2.10. Sơ đồ bẫy sản phẩm phản ứng đầu ra của EOR trước khi phân tích HPLC**

Đối với EOR trong môi trường acid, kết thúc phép đo CA, trong bình phản ứng (1), hỗn hợp sản phẩm bao gồm ethanol, acid acetic và acetaldehyde bị giữ lại trong dung dịch có thể được phân tích trực tiếp bởi cột HPX-87H, detector UV-Vis (bước sóng 240 nm) sử dụng dung môi pha động H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M với tốc độ dòng 0,6 mL/phút.

Dòng N<sub>2</sub> thổi qua bình phản ứng (1) sẽ mang theo hỗn hợp sản phẩm không tan gồm CO<sub>2</sub> và một phần acetaldehyde bay hơi. Tại đây, phần AAL bay hơi sẽ phản ứng với lượng dư của thuốc thử 2,4-DNPH trong bình phản ứng (2) theo phương trình phản ứng sau:



Kết tủa màu cam thu được đem hòa tan trở lại trong ethyl acetate và phân tích bởi cột sắc kí C<sub>18</sub>-NH<sub>2</sub>, detector RID, sử dụng dung môi pha động là hỗn hợp CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (60:40 v/v), tốc độ dòng 0,6 mL/phút.

Sản phẩm CO<sub>2</sub> được mang tiếp đi bởi dòng khí N<sub>2</sub> đến bình bẫy (3) chứa NaOH 1 M dư tạo thành Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sản phẩm được phân tích bởi cột sắc kí HPX-87H, detector RID sử dụng dung môi pha động H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M với tốc độ dòng 0,6 mL/phút.

Quá trình phân tích thành phần sản phẩm EOR trong môi trường base cũng tương tự như vậy. Khi đó bầu phản ứng sẽ chứa dung dịch điện li bao gồm ethanol và NaOH, sau khi kết thúc phản ứng điện hóa cần thêm một lượng dư H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M vào hỗn hợp sản phẩm trong bình (1) để giải phóng toàn bộ CO<sub>2</sub> sinh ra trong quá trình EOR và các sản phẩm bay hơi cũng được mang đi bởi dòng N<sub>2</sub> tới các bình bẫy tiếp theo.

Từ kết quả HPLC tính toán được nồng độ ethanol còn lại trong hỗn hợp sau phản ứng ( $[\text{EtOH}]_{\text{đầu ra}} - \text{mmol L}^{-1}$ ) và nồng độ của các chất sản phẩm AA, AAL và CO<sub>2</sub>. Các phương trình phản ứng dưới đây được sử dụng để tính toán lượng ethanol đã tiêu thụ và tỉ lệ thành phần sản phẩm phản ứng.

$$[\text{EtOH}]_{\text{tiêu thụ}} = [\text{EtOH}]_{\text{ban đầu}} - [\text{EtOH}]_{\text{đầu ra}} \text{ (mM)} \quad [\mathbf{Eq. 3}]$$

$$X_i = \frac{[X_i] \times 100}{[\text{EtOH}]_{\text{tiêu thụ}}} (\%) \quad [\mathbf{Eq. 4}]$$

Trong đó:

- X<sub>i</sub>: Tỉ lệ thành phần sản phẩm thứ i của EOR (acid acetic, acetaldehyde, CO<sub>2</sub>), %
- [X<sub>i</sub>]: Nồng độ mol của sản phẩm i, mmol L<sup>-1</sup>
- [EtOH]<sub>tiêu thụ</sub>: Nồng độ EtOH đã tham gia phản ứng oxi hóa, mmol L<sup>-1</sup>

#### **2.9.4.Đánh giá độ ổn định hoạt tính xúc tác**

Độ ổn định hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol hoặc ethanol được đánh giá qua số vòng quét liên tiếp của phép đo CV trong hai môi trường acid và base với các thông số kỹ thuật sau:

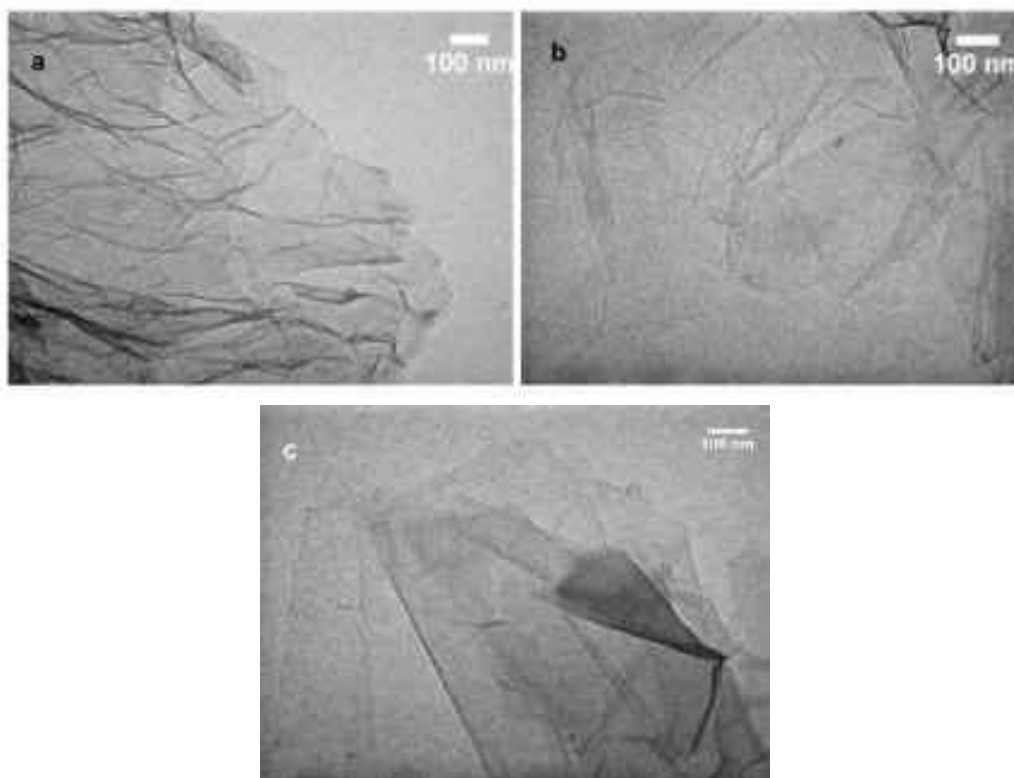
Trong môi trường acid (dung dịch điện li tương ứng là  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) khoảng thế từ -0,2 đến 1 V với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Số lần quét n (repeat number) = 30. Sau mỗi 300 vòng quét CV, thay dung dịch điện hóa mới trong khi vẫn giữ nguyên điện cực làm việc và các thông số kỹ thuật. Lặp lại qui trình đo như trên đến 300 hoặc 1200 vòng quét CV tùy thuộc vào xúc tác.

Trong môi trường base (dung dịch điện li tương ứng là  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M +  $\text{NaOH}$  0,5 M) khoảng thế từ -1 đến 0,5 V với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Số lần quét n (repeat number) = 30. Sau mỗi 300 vòng 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 qui trình đo như trên đến 300 hoặc 500 vòng quét CV tùy thuộc vào xúc tác.

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của chất mang graphene

Hình 3.1 cho thấy GO có cấu trúc tế vi là các màng rộng (nanosheets) với kích thước cỡ micromet, mỏng và có nhiều nếp gấp; chúng giống như các tấm lụa gợn sóng và mắc vào nhau. Trong khi đó, cả rGO-S và rGO-E đều thể hiện cấu trúc nanosheets với số “nếp nhăn” ít hơn và nhiều chỗ mỏng đến độ gần như trong suốt khi quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM.

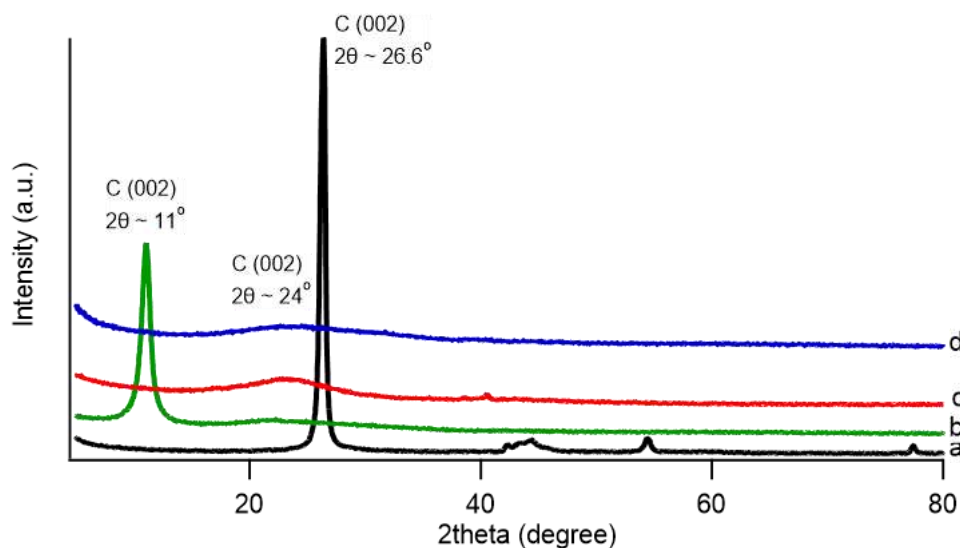


**Hình 3.1. Ảnh TEM của (a) GO, (b) rGO-S và (c) rGO-E**

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc của graphite tróc nở và graphene oxide bằng phương pháp XRD được trình bày trong hình 3.2. Quan sát hình 3.2 nhận thấy trên giản đồ nhiễu xạ của graphite thể hiện một pic có cường độ cao ở góc  $2\theta = 26^\circ$ , tương ứng với mặt phản xạ (002) của các tấm graphene sắp xếp có trật tự và hai pic đặc trưng khác của graphite có cường độ thấp hơn ở khoảng  $2\theta = 45^\circ$  và  $55^\circ$ . Tất cả các pic này không còn quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ của graphene oxide mà trên đó chỉ quan sát thấy một pic sắc

nhọn ở  $\sim 11^\circ$ , tương ứng với khoảng cách giữa các mặt mạng là  $\sim 8,5 \text{ \AA}$ , hoàn toàn tương đồng với các kết quả đã công bố. Thật vậy, trong các tài liệu tham khảo, khoảng cách giữa các lớp trong vật liệu graphene oxide thay đổi từ  $6,35 \div 11,6 \text{ \AA}$  tùy thuộc vào trạng thái khô hay ướt (trong dung dịch) của nó [154]. Khoảng cách này lớn hơn khoảng cách giữa các lớp trong graphite nguyên liệu là  $3,4 \text{ \AA}$  thể hiện đã có sự xen kẽ của các nhóm chức oxi hóa giữa các tấm graphene. Như vậy, kết quả XRD đã chứng minh rằng các tinh thể graphite đã được chuyển hóa hoàn toàn thành graphene oxide.

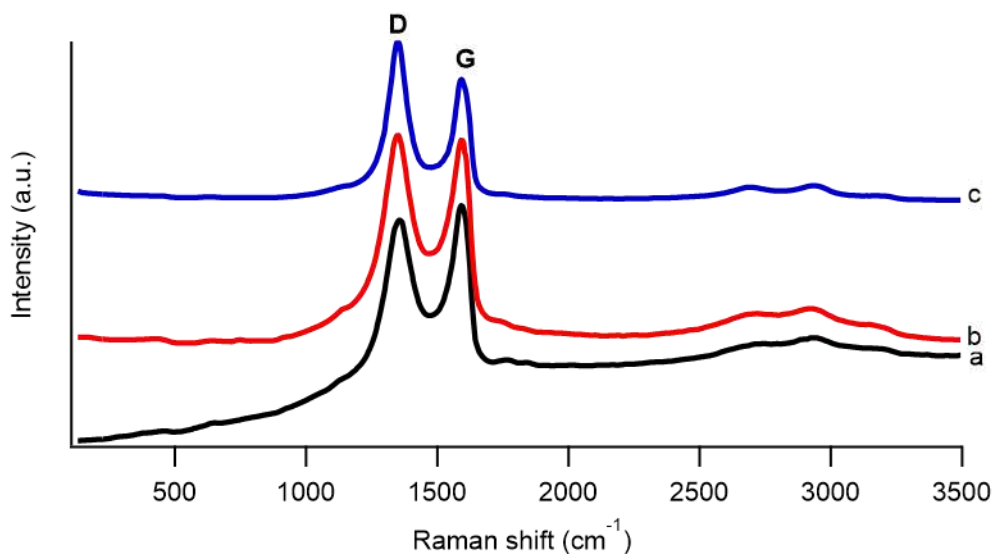
Tuy nhiên, sau quá trình khử, không còn thấy xuất hiện pic đặc trưng cho GO tại  $2\theta = 11^\circ$  trên kết quả XRD của rGO-E và rGO-S mà chỉ xuất hiện pic tù rộng, cường độ thấp, đặc trưng cho mặt phản xạ (002) của vật liệu graphene nằm giữa góc  $2\theta = 24^\circ$  và  $26^\circ$ . Theo các kết quả đã công bố [155] chứng tỏ quá trình khử hóa GO thành rGO bằng cả hai tác nhân khử shikimic và EG đã thành công.



**Hình 3.2. Giải đồ XRD của (a) graphite, (b) GO, (c) rGO-E và (d) rGO-S**

Kết quả đặc trưng tính chất bằng phương pháp Raman của GO trước và sau khi khử được trình bày trong hình 3.3. Phổ Raman của vật liệu trên cơ sở graphene có hai dải phổ đặc trưng chính bao gồm dải G ở vị trí xấp xỉ  $1600 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với các dao động của mức  $E_{2g}$  có trong các nguyên tử carbon

lai hóa  $sp^2$  trong cấu tạo lục lăng của graphene. Pic này thường bị tác động mạnh (bị giảm cường độ) do các khuyết tật, biến tính dị thể, hoặc các tấm graphene xếp chồng nhiều lớp. Một dải đặc trưng khác là dải D ở vị trí xấp xỉ  $1350\text{ cm}^{-1}$ , cường độ dải D tương quan trực tiếp với số lượng các liên kết  $sp^3$  có mặt trong graphene cũng như các khuyết tật trong mạng lưới các nguyên tử carbon  $sp^2$ .

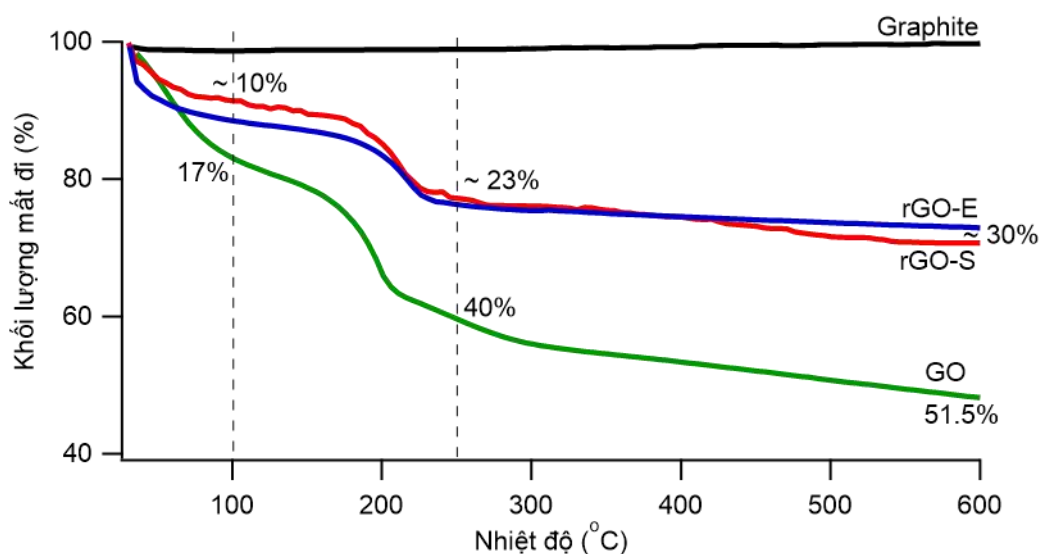


**Hình 3.3. Phổ Raman của (a) GO, (b) rGO-S và (c) rGO-E**

Quan sát hình 3.3 có thể thấy, GO cho cường độ dải D thấp hơn so với cường độ dải G do đó tỉ lệ  $I_D/I_G$  nhỏ hơn 1. Đây là dấu hiệu cho thấy sự sụt giảm về kích thước trung bình của miền  $sp^2$ . Ngược lại, phổ Raman của rGO-E và rGO-S đều cho tỉ lệ cường độ  $I_D/I_G > 1$ . Điều đó chứng tỏ có sự xuất hiện của nhiều khuyết tật mạng (C  $sp^3$ ) sau quá trình khử. Thông thường, graphene được điều chế bằng phương pháp hóa học cho thấy tín hiệu dải D mạnh trên phổ Raman (tương ứng với tỉ lệ cường độ  $I_D/I_G > 1$ ) do cấu trúc tinh thể bị rối loạn một phần của các tấm graphene [156, 157]. Ở đây cần lưu ý rằng tỉ lệ  $I_D/I_G$  của rGO-E lớn hơn của rGO-S, cho thấy rằng rGO-E đã tổng hợp có hàm lượng khuyết tật cao hơn so với rGO-S hay tác nhân khử EG mạnh hơn so với acid shikimic.



Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của graphite, GO, rGO-S và rGO-E trong môi trường khí trơ ( $N_2$ ) được trình bày trên hình 3.4. Không có sự suy giảm khối lượng nào của graphite diễn ra trước  $600^\circ C$ , trong khi đó, GO mất khoảng 51,5% khối lượng khi gia nhiệt tới  $600^\circ C$ . Ở vùng nhiệt độ  $< 100^\circ C$ , GO suy giảm 17% khối lượng do sự bay hơi vật lí của nước.



**Hình 3.4. Giải đồ TGA của graphite, GO, rGO-S và rGO-E**

Tiếp tục tăng nhiệt độ tới  $250^\circ C$ , GO thể hiện sự giảm khối lượng nhanh chóng, giảm thêm tới 23% do sự phân hủy của các nhóm chức chứa oxi [113]. Đối với cả hai loại rGO, tổng khối lượng mất đi khi gia nhiệt tới  $600^\circ C$  là ~ 30% (29,3% đối với rGO-S và 27,6% đối với rGO-E), thấp hơn so với GO, cho thấy sự suy giảm đáng kể các nhóm chức trên bề mặt vật liệu trong quá trình khử. Hay nói cách khác, GO đã bị khử thành công thành rGO bởi tác nhân shikimic và EG. Giải đồ phân tích nhiệt của rGO-E và rGO-S cũng hoàn toàn tương đồng nhau về biến thiên khối lượng và khoảng nhiệt độ phân hủy, cho thấy tính chất đặc trưng của chúng tương tự nhau.

Dù nguồn nguyên liệu sẵn có dồi dào nhưng chi phí của qui trình tinh chế acid shikimic còn cao, chưa phù hợp với mục tiêu của qui trình tổng hợp xúc tác mà luận án hướng tới. Trong khi đó, các kết quả đặc trưng cho thấy cả

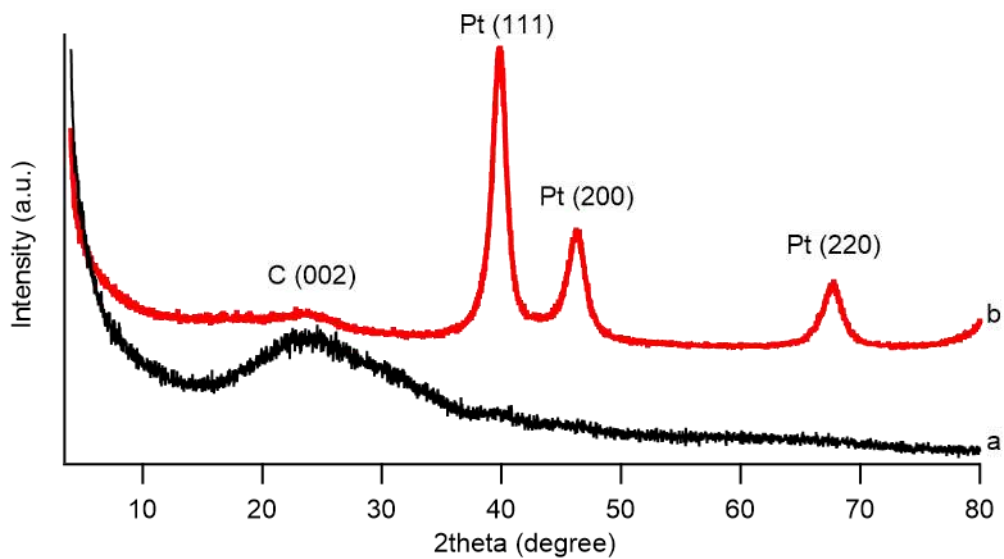
hai loại graphene là rGO-S và rGO-E hoàn toàn tương đồng nhau về tính chất hóa lí và cấu trúc tế vi, cả hai sản phẩm graphene đều có thể ứng dụng làm chất mang xúc tác. Do đó, tác nhân khử ethylen glycol được chọn sử dụng cho những thực nghiệm tổng hợp xúc tác kim loại/graphene tiếp theo đây bởi sự đáp ứng sẵn có của hóa chất tại phòng thí nghiệm. Từ đây trở về sau, các thực nghiệm liên quan đến rGO làm mẫu đối chứng đều sử dụng rGO-E và được viết tắt là rGO cho ngắn gọn.

Mặc dù vậy, các kết quả nghiên cứu về shikimic cho phép nhận định: đây là cách tiếp cận thân thiện với môi trường, quá trình thực nghiệm đơn giản, an toàn, không có chất thải nguy hại được hình thành trong quá trình khử. Quy trình phản ứng không đòi hỏi nhiệt độ cao, quy trình phân tách và lọc sản phẩm đơn giản. Đặc biệt so với các tác nhân khử có nguồn gốc thiên nhiên khác như đậu xanh, carrot, vitamin C, đường... quy trình tổng hợp rGO-S không tiêu thụ sản phẩm lương thực nào. Các kết quả nghiên cứu thăm dò trong việc sử dụng acid shikimic làm tác nhân khử đã có những đóng góp về mặt học thuật và thực tiễn, góp phần vào việc đa dạng hóa các tác nhân khử trong điều chế graphene, phù hợp với xu hướng nghiên cứu gần đây trong việc tích hợp các nguyên tắc hóa học xanh vào tổng hợp vật liệu nano. Kết quả này cũng mở ra hướng tổng hợp không sử dụng hóa chất độc hại, sử dụng dung môi thân thiện với môi trường để tránh những tác dụng phụ độc hại khi nhu cầu ứng dụng vật liệu nano nói chung, và graphene nói riêng trong y sinh học ngày càng gia tăng. Việc tối ưu hóa quá trình tổng hợp acid shikimic và cải tiến phương pháp khử hóa học sử dụng tác nhân khử này cần được nghiên cứu chuyên sâu hơn để mở rộng ứng dụng của acid shikimic trong việc điều chế xúc tác “xanh”.

## 3.2. Xúc tác Pt/graphene (Pt/rGO)

### 3.2.1. Đặc trưng tính chất của xúc tác Pt/rGO

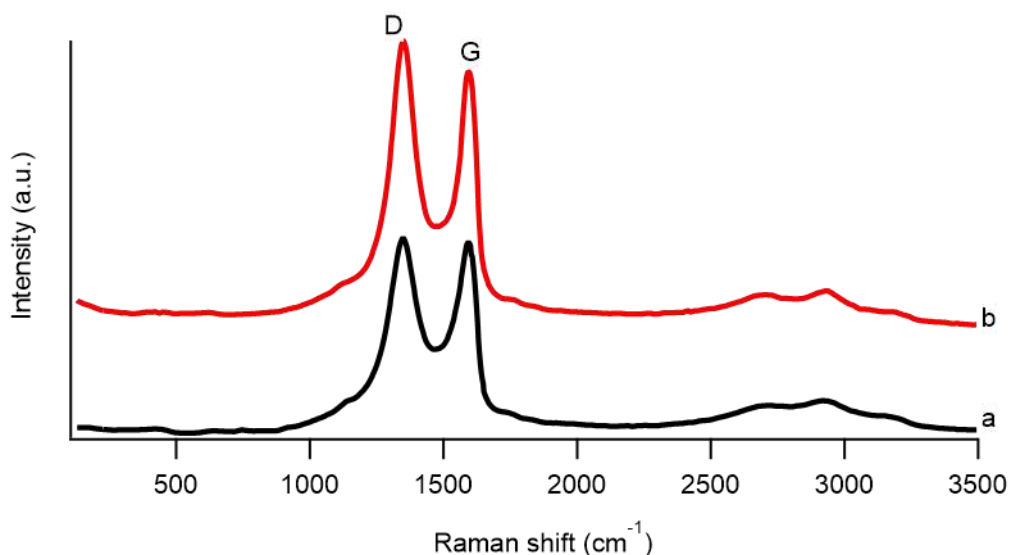
Giản đồ nhiễu xạ XRD của rGO và Pt/rGO được trình bày trong hình 3.5. Trên giản đồ nhiễu xạ của rGO thấy pic đặc trưng C(002) của rGO ở vị trí góc  $2\theta \sim 26^\circ$ , trong khi trên giản đồ XRD của Pt/rGO (hình 3.5b) không xuất hiện pic nhiễu xạ nào ở góc  $2\theta$  dưới  $20^\circ$  chứng tỏ cấu trúc graphene oxide không còn tồn tại nữa, thay vào đó là pic tín hiệu thấp, chân pic tù rộng tương ứng với C(002) của rGO. Mặt khác, so sánh với thẻ chuẩn JCPDS (No. 04-0802) dễ dàng quan sát thấy các tín hiệu đặc trưng tương ứng với các mặt phản xạ của Pt(111), Pt(200) và Pt(220) lần lượt xuất hiện ở các vị trí góc  $2\theta \sim 39,8^\circ, 46,5^\circ$  và  $68,7^\circ$  trên giản đồ của xúc tác Pt/rGO.



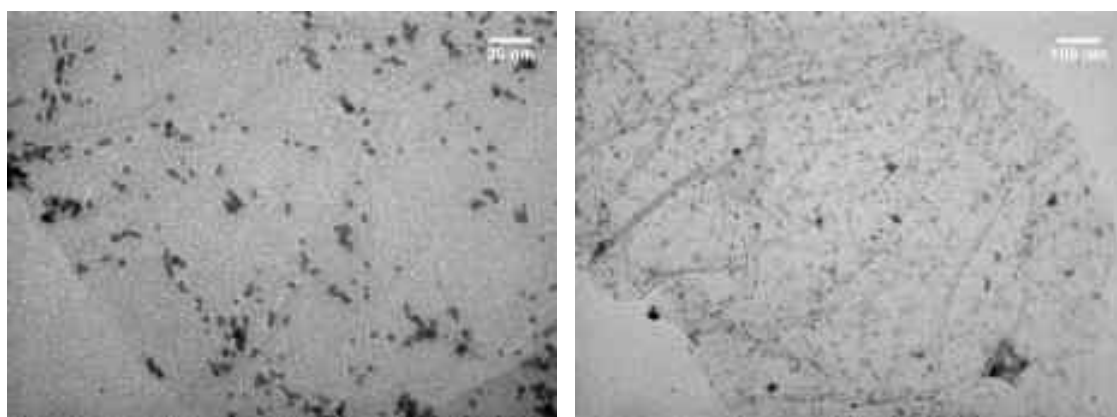
**Hình 3.5. Giản đồ XRD của xúc tác (a) rGO và (b) Pt/rGO**

Phổ Raman của rGO và Pt/rGO được chỉ ra trên hình 3.6 xuất hiện các dải đặc trưng D và G ở các vị trí  $1350\text{ cm}^{-1}$  và  $1575\text{ cm}^{-1}$ , phù hợp với đặc trưng của các vật liệu trên cơ sở graphene. Bên cạnh đó, các dải bội của đỉnh D và G cũng xuất hiện ở giá trị số sóng cao (dải 2D ở  $2730\text{ cm}^{-1}$ , dải D-D' ở  $2950\text{ cm}^{-1}$  và dải 2D' ở  $3230\text{ cm}^{-1}$ ). Hình dáng phổ Raman của rGO và Pt/rGO hầu như tương đồng nhau, sự khác nhau rõ rệt nhất đến từ tỉ lệ cường độ tín

hiệu  $I_D/I_G$ . Tỷ lệ  $I_D/I_G$  của xúc tác Pt/rGO (1,36) cao hơn đáng kể so với tỷ lệ  $I_D/I_G$  của rGO (1,09). Điều này có thể được giải thích là do sự xuất hiện của nhiều khuyết tật mạng ( $C sp^3$ ) sau quá trình khử hoặc do sự có mặt của các hạt nano Pt trên bề mặt graphene [143, 167].



**Hình 3.6. Phổ Raman của (a) rGO và (b) Pt/rGO**

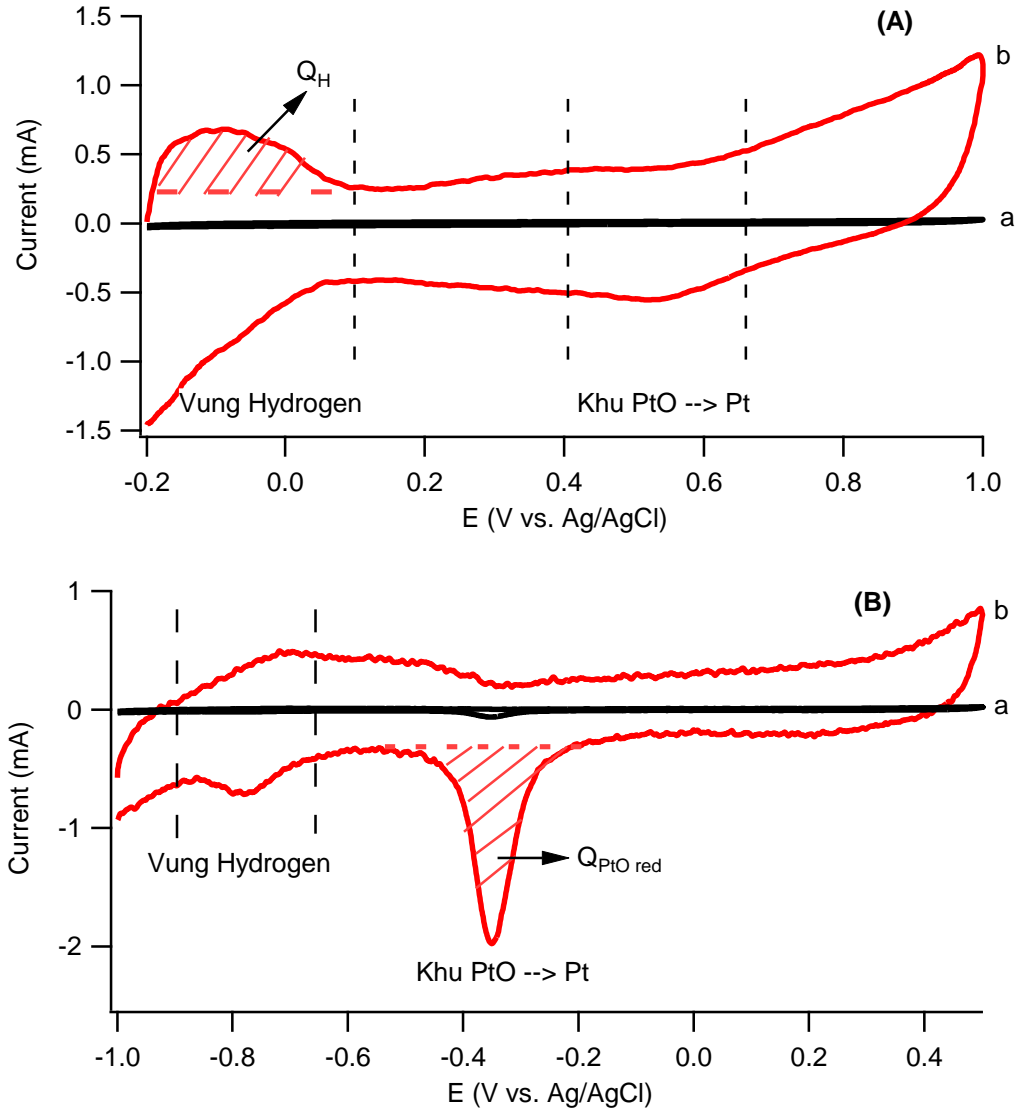


**Hình 3.7. Ảnh TEM của Pt/rGO ở các độ phân giải khác nhau**

Cấu trúc tế vi, kích thước hạt và sự phân tán của Pt trong xúc tác Pt/rGO được đặc trưng bằng phương pháp TEM thể hiện trên hình 3.7. Ảnh TEM của xúc tác Pt/rGO cho thấy, các tiểu phân Pt có kích thước nhỏ ( $2 \div 10$  nm) nhưng chủ yếu phân bố trong dải kích thước  $2 \div 5$  nm, phân tán rải rác trên bề mặt chất nền rGO. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với xu hướng khử tiền chất Pt [37], nghiên cứu này cho rằng với chất khử ethylen glycol thì các

tiểu phân Pt tạo thành có kích thước hạt nhỏ, đồng đều, ít co cụm hơn so với tác nhân khử  $\text{NaBH}_4$ .

### 3.2.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR và EOR



**Hình 3.8. Đường CV của các xúc tác (a) rGO với (b) Pt/rGO dung dịch điện li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (hình A) và  $\text{NaOH}$  0,5 M (hình B) tốc độ dòng quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$**

Đường von-ampe tuần hoàn (đường CV) của rGO và Pt/rGO trong hai môi trường điện li acid và base được thể hiện trên hình 3.8 và bảng 3.1. Dễ dàng nhận thấy, đối với rGO, hầu như không thấy tín hiệu pic đặc trưng nào

của quá trình hấp phụ/nhả hấp phụ hydro trong cả hai môi trường khảo sát. Do đó, giá trị diện tích hoạt động điện hóa (ECSA) đối với rGO là rất khó đánh giá.

**Bảng 3.1. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR và EOR ở các môi trường phản ứng khác nhau**

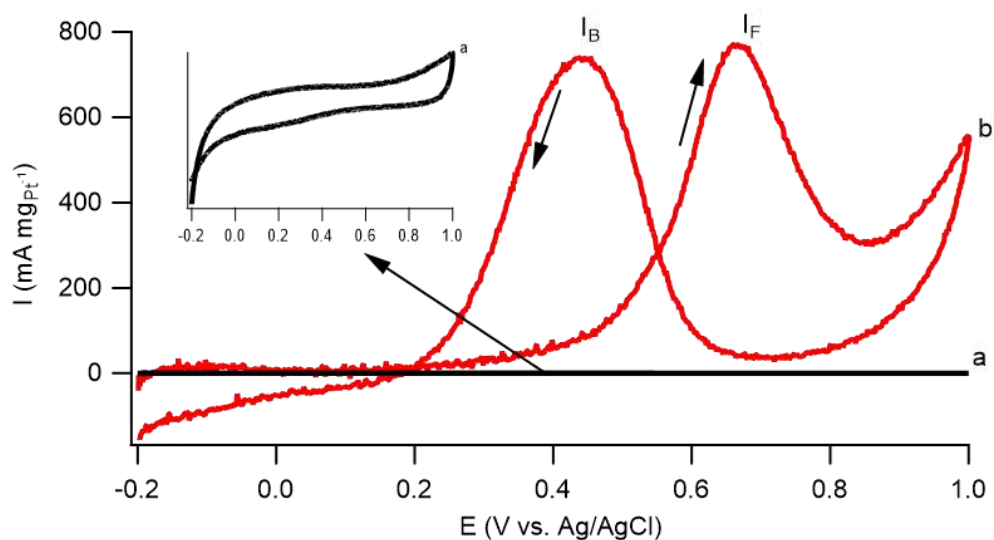
<b>Mật độ dòng cực đại <math>I_F</math> (<math>\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}</math>)</b>			
<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M + MeOH 1 M</b>	<b>NaOH 0,5 M + MeOH 1 M</b>	<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M + EtOH 1 M</b>	<b>NaOH 0,5 M + EtOH 1 M</b>
765	5348	328	2293
<b>Diện tích hoạt động điện hóa ECSA (<math>\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}</math>)</b>			
<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M</b>		<b>NaOH 0,5 M</b>	
34,88		103,64	

Ngược lại, trong môi trường acid, xúc tác Pt/rGO thể hiện pic đặc trưng cho quá trình hấp phụ/nhả hấp phụ  $\text{H}_2$  ở cả hai chiều quét thế tại khoảng thế  $\sim -0,2 \div 0,1$  V khá rõ rệt. Tương ứng với vùng diện tích pic hấp phụ/nhả hấp phụ hydrogen này, giá trị ECSA của xúc tác Pt/rGO trong môi trường acid đạt  $34,88 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Đồng thời theo chiều phân cực âm, quan sát thấy một pic cường độ yếu xuất hiện trong môi trường acid ở khoảng thế  $0,65 \div 0,4$  V, nhưng cường độ rất mạnh trong môi trường base ở khoảng thế  $-0,2 \div -0,6$  V; các pic này đặc trưng cho quá trình khử Pt(II) oxide thành Pt kim loại. Trong môi trường base tín hiệu pic vùng hydrogen ( $-0,9 \div 0,6$  V) của xúc tác Pt/rGO khá yếu và không rõ rệt, do đó trong môi trường base ECSA của xúc tác Pt/rGO được tính toán bởi công thức [Eq. 2] dựa trên tín hiệu pic khử PtO trên chiều phân cực âm nói trên [153]. Kết quả thu được cho thấy trong môi trường base diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của Pt/rGO tăng đáng kể ( $103,64 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) cao gấp 3 lần trong acid ( $34,88 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Đặc biệt, khi so sánh với xúc tác thương mại 40%Pt/C, ở cùng các điều kiện thực nghiệm, xúc

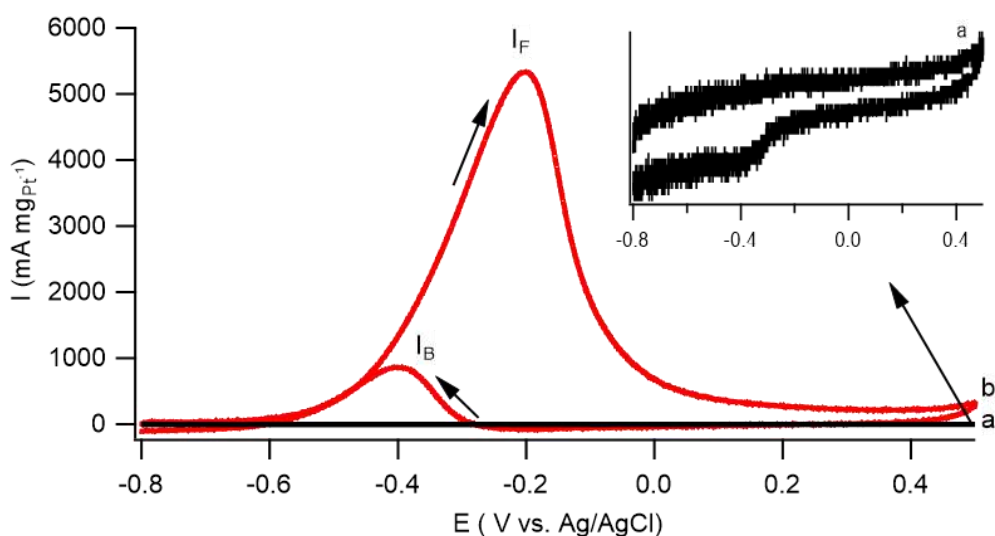
tác Pt/rGO đã tổng hợp cho giá trị ECSA trong môi trường base gấp ~ 2,6 lần [158] và gấp 1,25 lần [159] trong môi trường acid.

Ngoài ra, quan sát hình 3.8 cho thấy, theo chiều phân cực dương, khoảng thế từ 0,4 ÷ 0,7 V (trong acid) và từ 0 ÷ 0,35 V (trong base) tương ứng với quá trình oxi hóa Pt kim loại trên bề mặt xúc tác thành Pt(II) oxide.

### 3.2.2.1. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR



**Hình 3.9. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch CH<sub>3</sub>OH 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ dòng quét 50 mV s<sup>-1</sup>**



**Hình 3.10. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch CH<sub>3</sub>OH 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ dòng quét 50 mV s<sup>-1</sup>**

Nhận thấy, trong cả hai môi trường phản ứng là acid (hình 3.9) và base (hình 3.10), xúc tác Pt/rGO đều thể hiện hoạt tính điện hóa tốt trong MOR, các pic trên đường quét thế thuận ( $I_F$ ) biểu diễn quá trình oxi hóa methanol có cường độ tín hiệu cao, sắc nét và rõ ràng. Các pic trên đường quét thế nghịch ( $I_B$ ) biểu diễn quá trình oxi hóa các hợp chất trung gian sinh ra từ phản ứng oxi hóa methanol (các hợp chất trung gian khi phản ứng oxi hóa thường sinh ra  $CO_{ads}$  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  $I_F$ .

Điều này có thể quan sát thấy rõ hơn trên các đường CV tại hình 3.9 và 3.10. Quá trình oxi hóa methanol với xúc tác Pt/rGO diễn ra trong khoảng thế từ  $0,5 \div 0,9$  V đối với môi trường acid và từ  $-0,6 \div 0,1$  V trong môi trường base. Tuy nhiên dễ dàng nhận thấy hoạt tính điện hóa của Pt/rGO trong môi trường base ( $5348 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ ) cao hơn đáng kể so với trong môi trường acid ( $765 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ ). Khi so sánh với xúc tác 40%Pt/C thương mại (JM company) trong cùng điều kiện phản ứng (bảng 3.2) có thể thấy xúc tác Pt/rGO đã chế tạo có hoạt tính điện hóa cao hơn gấp nhiều lần trong cả hai môi trường.

**Bảng 3.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO và xúc tác 40%Pt/C thương mại trong MOR với hai môi trường phản ứng khác nhau**

Xúc tác	Thế bắt đầu (V)	Thế xuất hiện pic anode (V)	$I_F/I_B$	Mật độ dòng cực đại $I_F$ ( $\text{mA mg}_{Pt}^{-1}$ )
<b><math>H_2SO_4</math> 0,5 M + <math>CH_3OH</math> 1,0 M</b>				
<b>Pt/rGO</b>	0,20	0,67	1,04	765
<b>40%Pt/C</b>	0,18	0,73	0,74	270,71 [160]
<b><math>NaOH</math> 0,5 M + <math>CH_3OH</math> 1,0 M</b>				
<b>Pt/rGO</b>	-0,60	-0,20	5,98	5348
<b>40%Pt/C</b>	-0,45	-0,22	9,28	336 [159]

Kết quả này có thể được lí giải nhờ các đặc điểm hình thái cấu trúc của chất mang rGO đã giúp tăng độ phân tán của các tiểu phân nano kim loại hay



nói cách khác làm tăng số lượng tâm hoạt tính hiệu dụng Pt so với carbon thường, do đó giúp cải thiện hoạt tính điện hóa. Điều này cũng cho thấy việc sử dụng graphene oxide đã khử là hoàn toàn phù hợp làm chất mang phân tán các hạt nano kim loại ứng dụng trong MOR, mở ra tiềm năng ứng dụng trong chế tạo pin DMFC.

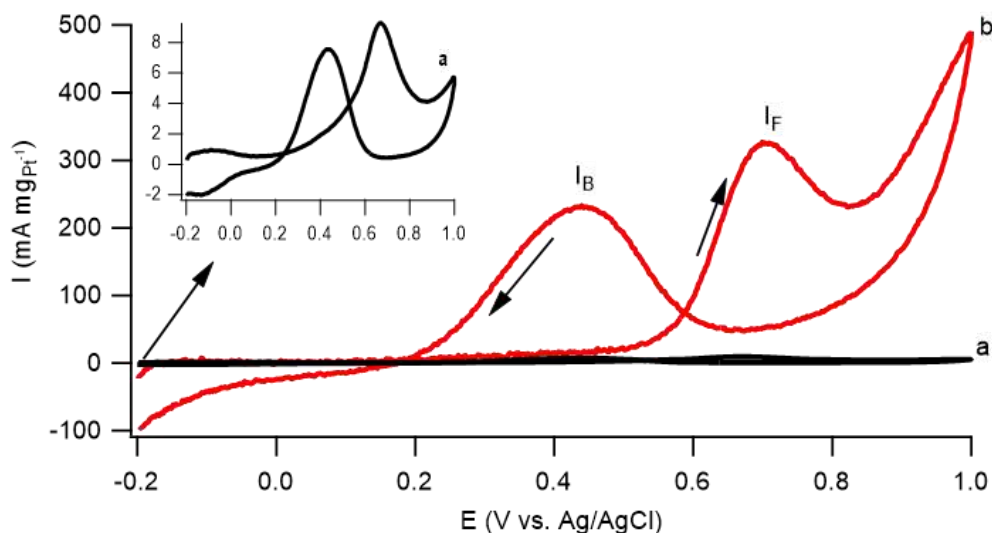
### 3.2.2.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong EOR

Kết quả đường von-ampe tuần hoàn trong EOR của xúc tác Pt/rGO được trình bày trong hình 3.11 và 3.12 và so sánh với các xúc tác thương mại trong bảng 3.3. Tương tự như đối với MOR, xúc tác không biến tính kim loại rGO cho hoạt tính điện hóa trong EOR cực thấp trong môi trường acid (~ 8 mA – hình 3.11a) và hầu như không có hoạt tính trong môi trường base (hình 3.12a). Trong môi trường acid, khi so sánh với xúc tác thương mại 40%Pt/C [161], xúc tác Pt/rGO đã tổng hợp cho hoạt tính cao hơn rõ rệt gấp ~ 4,6 lần. Ngoài ra, thế đỉnh pic anode  $I_F$  của xúc tác Pt/rGO cũng thấp hơn đáng kể so với xúc tác thương mại mặc dù thế bắt đầu của cả hai xúc tác là như nhau ở khoảng ~ 0,2 V.

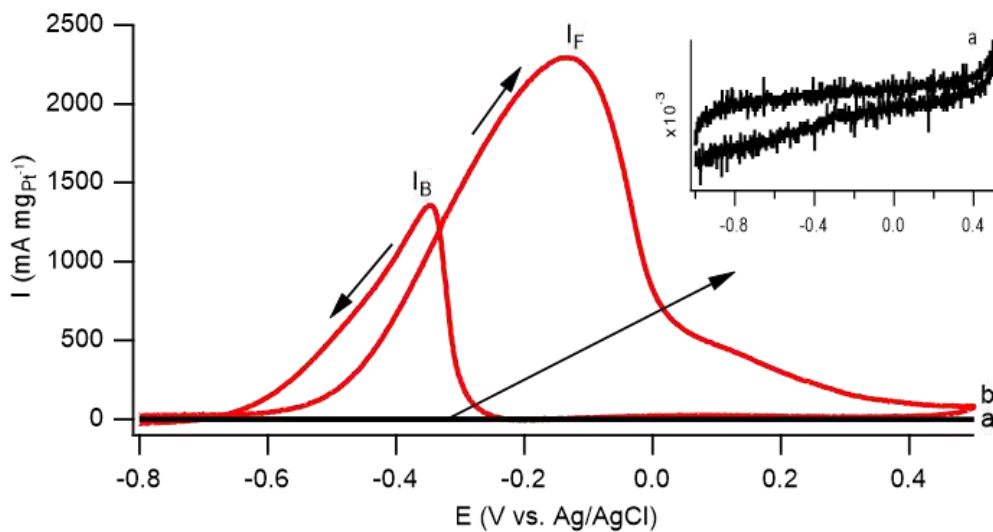
**Bảng 3.3. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO và xúc tác 40%Pt/C thương mại trong EOR với hai môi trường phản ứng khác nhau**

Xúc tác	Thế bắt đầu (V)	Thế xuất hiện pic anode (V)	$I_F/I_B$	Mật độ dòng cực đại $I_F$ ( $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
<b><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M + <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math> 1,0 M</b>				
<b>Pt/rGO</b>	0,20	0,70	1,40	328
<b>40%Pt/C</b>	0,20	0,79	-	70,6 [161]
<b><math>\text{NaOH}</math> 0,5 M + <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math> 1,0 M</b>				
<b>Pt/rGO</b>	-0,65	-0,18	1,69	2293
<b>40%Pt/C</b>	-0,51	-0,20	1,72	53 [159]

Trong môi trường base, hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO cao hơn so với môi trường acid và gấp tới ~ 43 lần so với xúc tác thương mại 40%Pt/C [159] ở cùng điều kiện thực nghiệm. Nhưng đáng chú ý là thế bắt đầu oxi hóa ethanol của xúc tác Pt/rGO dịch chuyển về phía âm hơn đáng kể (0,14 V) mặc dù thế đỉnh pic anode  $I_F$  xấp xỉ so với xúc tác thương mại. Sự dịch chuyển này giúp xúc tác Pt/rGO có khả năng giảm quá thế trong EOR tốt hơn so với xúc tác 40%Pt/C thương mại. Điều này có thể được lí giải bởi sự có mặt của các nhóm chức chứa oxy trên các tấm nano graphene vì nó có liên quan đến các khuyết tật sinh ra trong quá trình tổng hợp rGO [159]. Các kết quả thu được cho thấy xúc tác chứa Pt mang trên graphene cho hoạt tính điện hóa cao hơn so với xúc tác không biến tính rGO, và cao hơn rõ rệt so với xúc tác thương mại trong cùng điều kiện so sánh. Hiện tượng này được giải thích nhờ các nhóm chức có chứa oxy trên bề mặt chất mang rGO hoạt động như các vị trí cho các hạt nano Pt neo bám vào, bề mặt tấm nano rộng tạo điều kiện cho quá trình tạo mầm, phát triển tinh thể các tiểu phân nano Pt tốt hơn, đồng đều hơn.



**Hình 3.11. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch  $C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M, tốc độ dòng quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$**



**Hình 3.12. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO**

**trong dung dịch  $C_2H_5OH$  1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ dòng quét  $50\text{ mV s}^{-1}$**

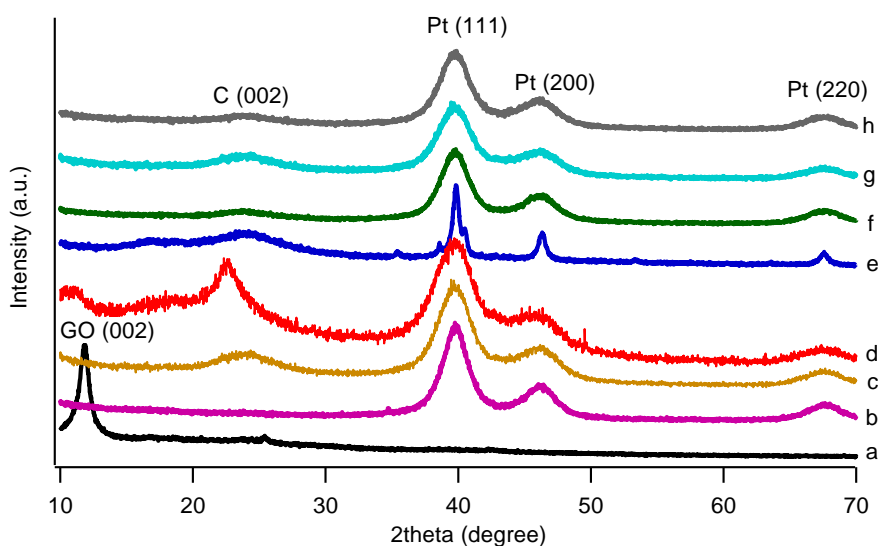
Rất nhiều nghiên cứu đã được báo cáo liên quan đến phân bố kích thước hạt và kích thước, hình thái và hoạt tính điện hóa của xúc tác chứa Pt mang trên graphene, cho thấy sự cải thiện lớn về hiệu suất pin nhiên liệu so với các loại chất mang carbon khác như đã đề cập và thảo luận ở trên [162-164].

### **3.3. Biến tính xúc tác Pt/rGO (Pt-M/rGO, M= Al, Si, Al-Si, Co, Ni, Co-Ni)**

#### **3.3.1. Đặc trưng tính chất của xúc tác Pt/rGO biến tính**

Hình 3.13 trình bày kết quả XRD của GO và các xúc tác trên cơ sở Pt/rGO và Pt/rGO được biến tính bởi các kim loại khác nhau. Hình 3.13b – 3.13h là kết quả XRD của các xúc tác biến tính trên cơ sở Pt/rGO. Quan sát các giản đồ này không còn thấy đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO ở vị trí  $2\theta \sim 10,8^\circ$  nữa (hình 3.13a) mà xuất hiện pic hơi tù, chân rộng, có cường độ thấp ở vị trí góc  $2\theta \sim 22^\circ \div 26^\circ$ , vị trí này được cho là tương ứng với mặt (002) trong cấu trúc của các tấm nano graphene, chứng tỏ đã khử hóa thành công GO thành rGO. Trên giản đồ nhiễu xạ của các mẫu xúc tác lai PAS/rGO và PS/rGO (hình 3.13c – d), cũng tại vị trí góc  $2\theta \sim 24^\circ \div 26^\circ$  có sự chồng chập tín hiệu của một đỉnh pic khác được qui gán cho tín hiệu của vật liệu silica vô

định hình [165] làm cho cường độ của tín hiệu này cao hơn rõ rệt so với xúc tác Pt/rGO. Đáng chú ý là, không quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng của Al trong các kết quả trên hình 3.13c và 3.13e, chứng tỏ Al trong pha biến tính (tồn tại dưới dạng AlOOH) có thể thuộc một trong hai trạng thái hoặc vô định hình hoặc tạo thành các hạt tinh thể nano trong cấu trúc của vật liệu lai [144]. Ngoài ra, có thể quan sát thấy các pic nhiễu xạ tại các góc  $2\theta \approx 39,5^\circ$ ,  $46,8^\circ$  và  $68^\circ$  trên kết quả XRD trong hình 3.13b, tương ứng lần lượt với các mặt phẳng đặc trưng (111), (200) và (220) trong cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt của Pt (theo thẻ chuẩn JCPDS số 04-0802).



**Hình 3.13. Giải đồ XRD của các xúc tác khác nhau:**

**(a) GO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/ rGO, (d) PS/ rGO, (e) PA/ rGO, (f) PCN/ rGO, (g) PC/ rGO và (h) PN/ rGO**

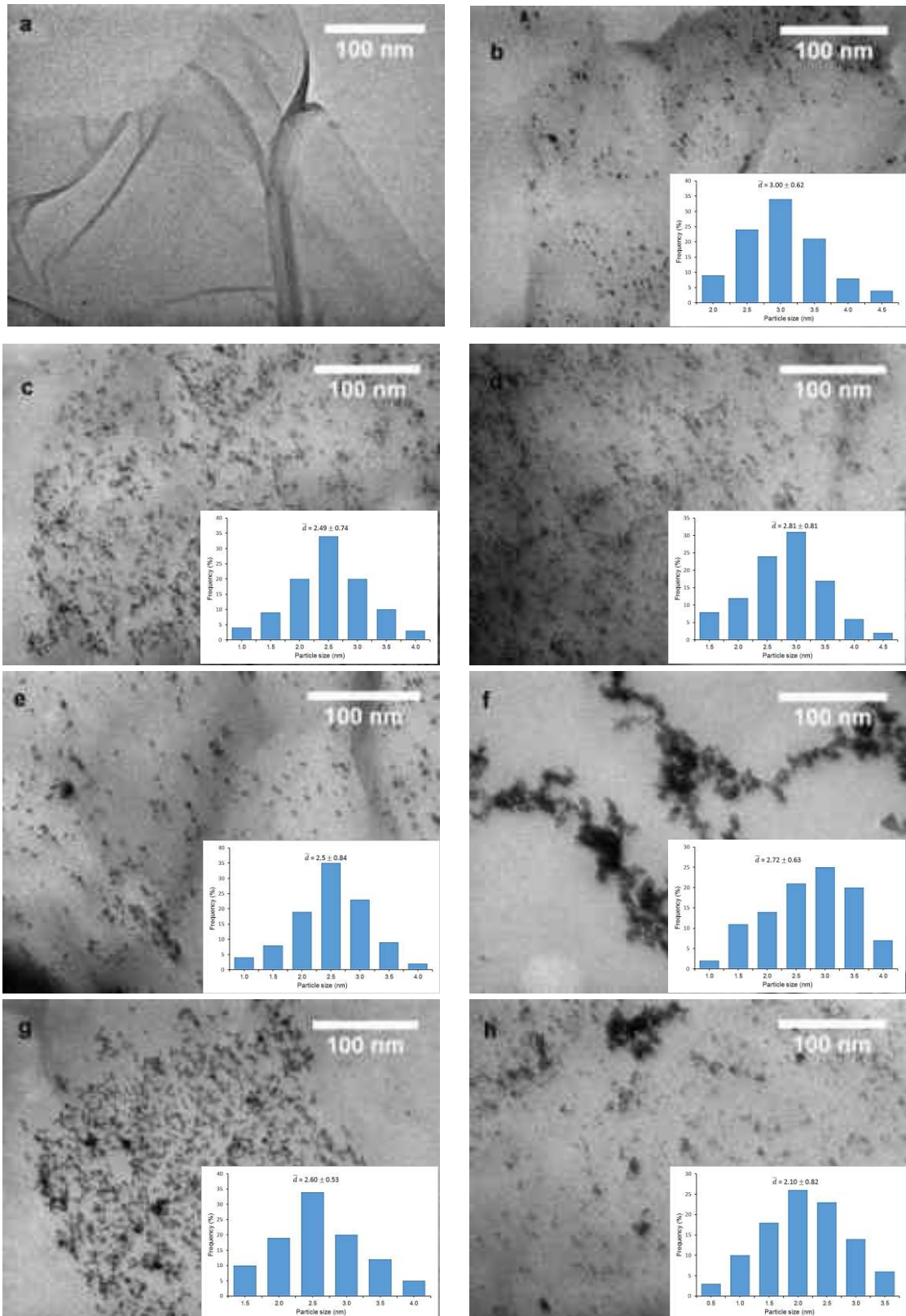
So với Pt/rGO, dễ dàng nhận thấy trên giải đồ XRD của tất cả các mẫu Pt-M/rGO (hình 3.13c - h) các pic này đều dịch chuyển về phía góc  $2\theta$  cao hơn một chút, chứng tỏ sự có mặt của pha biến tính (M) đã thay đổi cấu trúc tinh thể. Thật vậy, giải đồ XRD của các mẫu có chứa Co và/hoặc Ni (hình 3.13f -h) xuất hiện các pic nhiễu xạ tại các góc  $2\theta \approx 40,2^\circ$ ,  $47,1^\circ$  và  $68,5^\circ$  lần lượt được qui gán cho các mặt phẳng (111), (200) và (220) của các hợp kim PtCo và PtNi. Mặt khác, không xuất hiện bất kì đỉnh đặc trưng nào của các

dẫn xuất oxide/hydroxide của chúng chứng tỏ các hạt nano Co, Ni tồn tại dưới dạng hợp kim PtCo, PtNi [166].

Hình thái, kích thước và mật độ phân bố kích thước hạt của các chất xúc tác trên cơ sở Pt/rGO được đặc trưng bằng phương pháp TEM và trình bày trên hình 3.14. Hình 3.14a thể hiện cấu trúc dạng màng mỏng rộng của chất mang rGO. Dễ dàng nhận thấy các xúc tác Pt/rGO, PAS/rGO và PS/rGO (hình 3.14b-d) có cấu trúc tế vi và kích thước các tiểu phân Pt tương tự nhau, chỉ khác nhau về độ phân tán. Các tiểu phân Pt của xúc tác Pt/rGO có kích thước hạt trung bình khoảng 3 nm, với mật độ phân bố tương đối thưa (hình 3.14b). Trong khi đó, các xúc tác PAS/rGO và PS/rGO thể hiện sự phân tán đồng đều và dày đặc của các tiểu phân nano kim loại, với kích thước hạt trung bình từ 2,5 ÷ 2,8 nm (hình 3.14c-d). Đối với xúc tác PA/rGO (hình 3.14e), các tiểu phân nano Pt cũng có kích thước trung bình khoảng 2,5 nm, phân bố đồng đều, nhưng có mật độ thấp hơn so với hai xúc tác PAS/rGO và PS/rGO. Điều này được giải thích là do hàm lượng Pt (theo tính toán lý thuyết) của xúc tác PA/rGO chỉ bằng một nửa so với giá trị tương ứng của hai xúc tác PAS/rGO và PS/rGO.

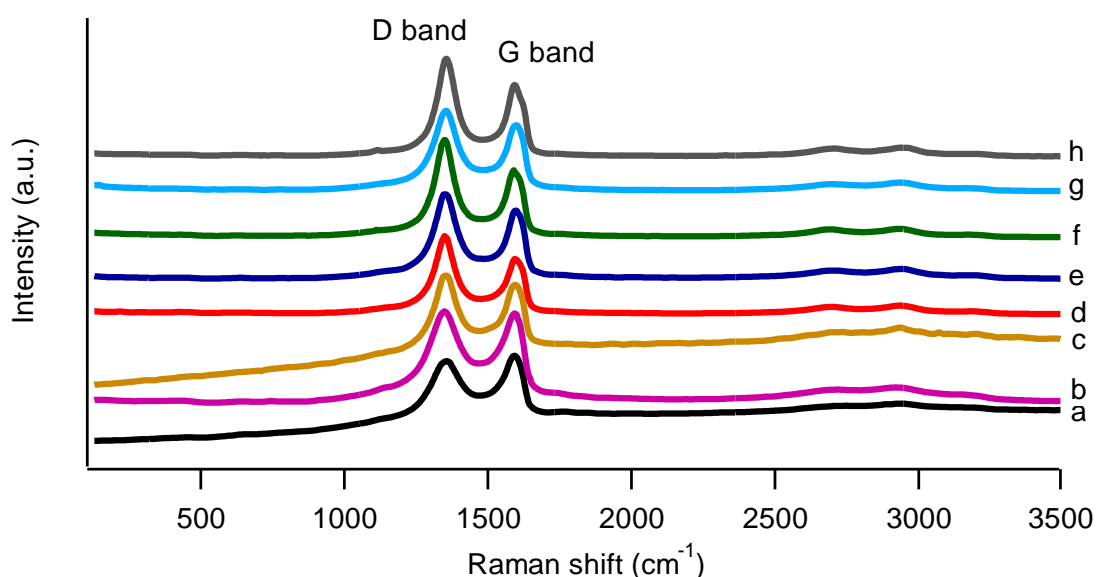
**Bảng 3.4. Kích thước hạt trung bình và thành phần của các xúc tác**

Xúc tác	Kích thước trung bình của các tiểu phân (nm)	Thành phần (% kl.) xác định bởi ICP-OES	
		Pt	Kim loại
Pt/rGO	3,0	21,0	-
PAS/rGO	2,5	22,1	0,3 (Al); 3,6 (Si)
PS/rGO	2,8	30,1	6,1 (Si)
PA/rGO	2,5	11,5	12,7 (Al)
PCN/rGO	2,7	7,7	13,7 (Ni); 5,1 (Co)
PC/rGO	2,6	2,5	10,8 (Co)
PN/rGO	2,1	2,4	11,1 (Ni)



**Hình 3.14. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt (ảnh nhỏ) của:**  
**(a) rGO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PS/rGO, (e) PA/rGO,**  
**(f) PCN/rGO, (g) PC/rGO và (h) PN/rGO**

Đối với xúc tác PCN/rGO (hình 3.14f), có hàm lượng Pt, Co, Ni (tính toán theo lý thuyết) tương ứng là 20%, 30%, 30%, các tiểu phân kim loại không phân tán đồng đều mà co cụm lại với nhau thành từng chuỗi, và các chuỗi này lại chồng chập lên nhau tạo thành cấu trúc dạng “rễ cây”. Đối với mẫu PC/rGO (hình 3.14g), có hàm lượng Pt và Co (tính toán theo lý thuyết) tương ứng là 5% và 20%, sự phân tán của các tiểu phân nano kim loại được cải thiện đáng kể. Quan sát trên hình 3.14g nhận thấy bên cạnh các đơn hạt, có khá nhiều các cụm hạt có hình “zigzag”, được tạo thành từ sự co cụm của 3 đến 4 tiểu phân đơn lẻ. Ngược lại, trên bề mặt của xúc tác PN/rGO có sự xuất hiện của các tiểu phân kim loại, với kích thước trung bình khoảng 2,1 nm, phân bố khá rời rạc bên cạnh các cụm hạt có kích thước từ vài chục đến vài trăm nm (hình 3.14h). Hàm lượng Pt và thành phần các pha hoạt tính khác nhau được phân tích bởi ICP-OES và tóm tắt trong bảng 3.4. Dễ dàng nhận thấy hàm lượng Pt trong hầu hết các xúc tác đều chiếm khoảng 50% khối lượng đưa vào ban đầu, mặc dù hàm lượng tính toán theo lý thuyết dao động trong khoảng 5 ÷ 40%.



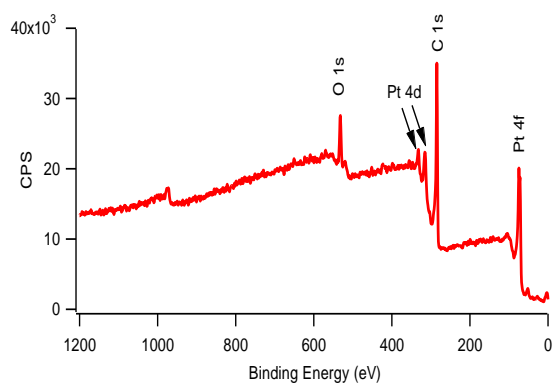
**Hình 3.15. Phổ Raman của các xúc tác (a) GO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PS/rGO, (e) PA/rGO, (f) PCN/rGO, (g) PC/rGO và (h) PN/rGO**

Phổ Raman của GO và các mẫu xúc tác trên cơ sở Pt được trình bày trong hình 3.15. Trên phổ đồ, cường độ pic của dải G ở vị trí  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho cấu trúc của các nguyên tử carbon lai hoá  $sp^2$  trong mạng lục lăng của các vật liệu dạng graphite. Dải D ở vị trí  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nguyên tử carbon  $sp^3$  của các tấm graphene sắp xếp mất trật tự. Trên hình 3.15a, phổ Raman của graphene oxide thể hiện sự chênh lệch nhẹ giữa cường độ của dải D so với dải G. Tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  của GO là 0,92 ( $< 1$ ), điều này hoàn toàn phù hợp với các tài liệu đã công bố [156, 157].

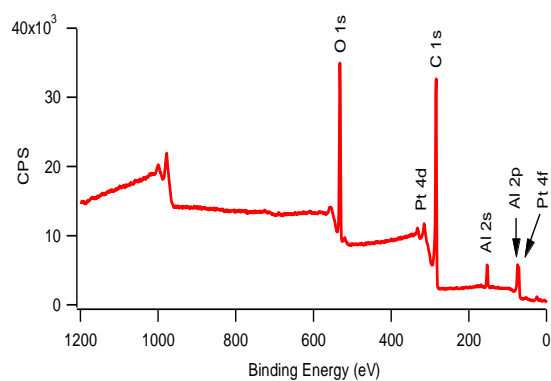
Trong khi đó, phổ Raman của xúc tác Pt/rGO cũng như của các xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene có các đặc trưng tương tự nhau (phổ đồ 3.15b-h), tín hiệu dải D cao hơn rõ rệt so với dải G. Tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  của các xúc tác chứa Pt lần lượt là: Pt/rGO (1,02)  $<$  PC/rGO (1,05)  $<$  PAS/rGO (1,07)  $<$  PN/rGO = PA/rGO (1,08)  $<$  PCN/rGO (1,12)  $<$  PS/rGO (1,14). Có thể quan sát rất rõ các dải D và G của các xúc tác ở các vị trí  $1350 \text{ cm}^{-1}$  và  $1590 \text{ cm}^{-1}$  và tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  lớn hơn 1 là do sự có mặt của các khuyết tật cũng như các tiểu phân Pt và tiểu phân kim loại hoặc oxide kim loại trên graphene. Rõ ràng, tỷ lệ  $I_D/I_G$  tăng lên sau quá trình khử, điều này cho thấy rằng dưới tác dụng của các tác nhân khử, các xúc tác biến tính có nhiều khuyết tật hơn trong cấu trúc mạng, do đó làm giảm kích thước của các miền cấu trúc graphite [157, 167].

Thành phần bề mặt và trạng thái oxi hóa của các xúc tác được đặc trưng bởi phương pháp XPS. Phổ XPS của hai xúc tác Pt/rGO và PA/rGO được trình bày trong hình 3.22, năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s được chỉ ra trong bảng 3.5. So với xúc tác Pt/rGO (hình 3.16a), trên phổ XPS tổng quát của xúc tác PA/rGO (hình 3.16b), bên cạnh sự xuất hiện các pic đặc trưng như C 1s, O 1s và Pt 4f còn xuất hiện hai pic đặc trưng của Al 2s và Al 2p lần lượt ở vị trí năng lượng liên kết 118,5 và 75,3 eV (hình 3.16b).

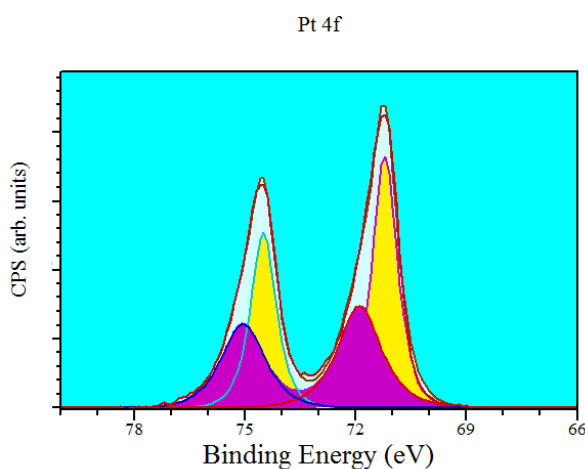




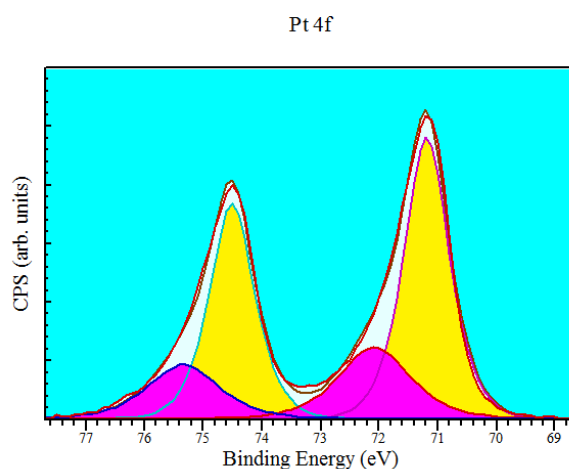
(a)



(b)



(c)



(d)

**Hình 3.16. Phổ XPS của các xúc tác (a) Pt/rGO; (b) PA/rGO; và phổ XPS của Pt 4f của xúc tác (c) Pt/rGO và (d) PA/rGO**

Để dàng nhận ra năng lượng liên kết của Pt (0) và Pt (II) của xúc tác Pt/rGO thấp hơn một chút so với của xúc tác PA/rGO, điều này cho thấy khả năng tương tác của các dạng Pt với chất mang mạnh hơn khi có mặt Al. Sự dịch chuyển năng lượng liên kết Pt lên vùng năng lượng cao hơn có thể là lí do chính giúp cải thiện hoạt tính điện hóa và độ ổn định của các xúc tác biến tính [168]. Thật vậy, mặc dù không có sự khác biệt đáng kể nào giữa cường độ tương đối của Pt (0) trong Pt/rGO (57,7%) và PA/rGO (57,9%) nhưng hoạt tính điện hóa của PA/rGO lại tăng rõ rệt. Sự thay đổi này có thể do tác động từ sự xuất hiện của pha AlOOH (thể hiện qua pic Al 2p ở vị trí 75,3 eV [\*])

trong thành phần xúc tác PA/rGO, hoàn toàn tương đồng với nghiên cứu đã công bố [144].

**Bảng 3.5. Năng lượng liên kết và cường độ tương đối trên phổ XPS của Pt 4f và C 1s trong các xúc tác Pt/rGO và PA/rGO**

Xúc tác	Pha tồn tại [*]	Năng lượng liên kết (eV)	Cường độ tương đối (%)
<b>Pt/rGO</b>	Pt (0)	71,17; 74,52	57,7
	Pt (II)	71,89; 75,26	42,3
	C-C	284,4	62,4
	C-O	285,5	25,7
	C=O	287,0	3,4
	C(O)OH	288,7	8,6
<b>PA/rGO</b>	Pt (0)	71,20; 74,58	57,9
	Pt (II)	72,15; 75,34	42,1
	C-C	284,5	71,4
	C-O	285,9	17,3
	C=O	287,1	2,1
	C(O)OH	288,5	9,2

[\*] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages (<http://www.xpsfitting.com>)

### **3.3.2. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO biến tính**

#### **3.3.2.1. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO biến tính trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol**

Diện tích hoạt động điện hóa trong EOR của các xúc tác trên cơ sở Pt được tính toán theo phương trình (**Eq. 1** - mục 2.9.2) và chỉ ra trong bảng 3.6. Rõ ràng, trong cả hai môi trường phản ứng, các xúc tác biến tính Pt-M/rGO

cho giá trị ECSA cao hơn so với xúc tác đơn kim loại Pt/rGO. Hơn nữa, tất cả các chất xúc tác cho ECSA trong môi trường base cao hơn trong môi trường acid. Việc các tiểu phân nano kim loại của pha biến tính phân tán nhiều hơn trên bề mặt tấm graphene sẽ giúp ngăn chặn sự kết tụ giữa các tấm nano graphene, giữ được độ “tơi xốp” của chất mang; chính điều này hỗ trợ ngược lại trong việc phân bố và tiếp cận các tâm hoạt tính hiệu dụng Pt được tốt hơn. Kết quả là giá trị ECSA của các chất xúc tác đa kim loại thu được lớn hơn so với xúc tác không biến tính Pt/rGO [169].

**Bảng 3.6. Bảng tóm tắt giá trị ECSA của các xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene trong cả hai môi trường phản ứng**

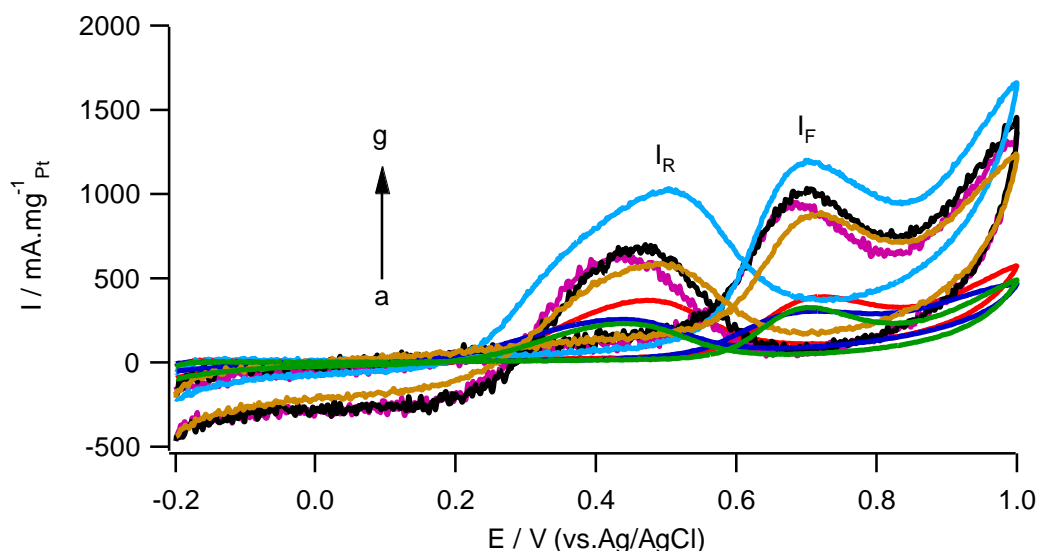
Xúc tác	ECSA trong acid ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ )	ECSA trong base ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ )
<b>Pt/rGO</b>	34,88	103,64
<b>PS/rGO</b>	40,77	112,82
<b>PAS/rGO</b>	66,09	165,13
<b>PA/rGO</b>	<b>121,20</b>	<b>188,48</b>
<b>PCN/rGO</b>	60,64	94,67
<b>PC/rGO</b>	79,73	126,53
<b>PN/rGO</b>	94,77	159,35

Giản đồ biểu diễn đường von-ampe tuần hoàn của các chất xúc tác với thành phần pha biến tính khác nhau, trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol ở hai môi trường acid và base được trình bày trên hình 3.17 và hình 3.18. Các kết quả hoạt tính điện hóa tương ứng được trình bày trong bảng 3.7. Dễ dàng nhận thấy, trong cả hai môi trường phản ứng acid và base, xúc tác trên cơ sở Pt không biến tính bởi kim loại khác (Pt/rGO) đều cho hoạt tính oxi hóa điện hóa ethanol kém hơn rõ rệt so với các xúc tác được biến tính. Cụ thể, trong môi trường base, hoạt tính của các xúc tác (tính theo  $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: PCN/rGO (2257) < Pt/rGO (2293) < PS/rGO (2299) < PC/rGO (2550) < PN/rGO (2966) < PAS/rGO (3518) < PA/rGO

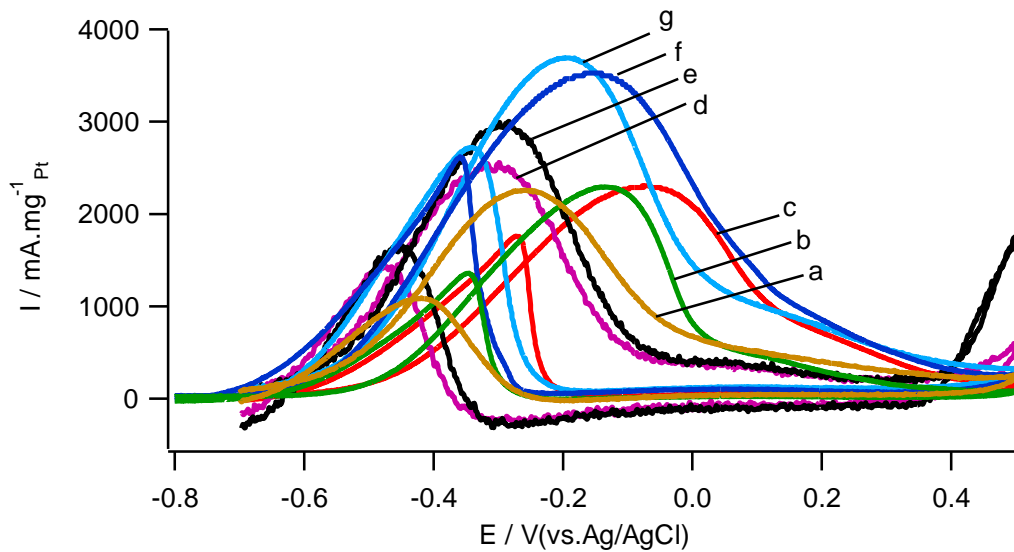
(3691). Trong môi trường acid hoạt tính của các xúc tác (tính theo  $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt/rGO (328) < PS/rGO (391) < PAS/rGO (872) < PCN/rGO (878) < PC/rGO (959) < PN/rGO (1054) < PA/rGO (1194).

**Bảng 3.7. Kết quả quét CV của các xúc tác mang trên graphene được biến tính bởi Pt và Pt-M trong hai môi trường điện li (25°C)**

Xúc tác	Mật độ dòng cực đại $I_F$ ( $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ )	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M + Ethanol 1 M	NaOH 0,5 M + Ethanol 1 M
<b>Pt/rGO</b>	328	2293
<b>PS/rGO</b>	391	2299
<b>PAS/rGO</b>	872	3518
<b>PA/rGO</b>	<b>1194</b>	<b>3691</b>
<b>PCN/rGO</b>	878	2257
<b>PC/rGO</b>	959	2550
<b>PN/rGO</b>	1054	2966



**Hình 3.17. Đường CV của các xúc tác: (a) Pt/rGO, (b) PS/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PCN/rGO, (e) PC/rGO, (f) PN/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**



**Hình 3.18. Đường CV của các xúc tác: (a) PCN/rGO, (b) Pr/rGO, (c) PS/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

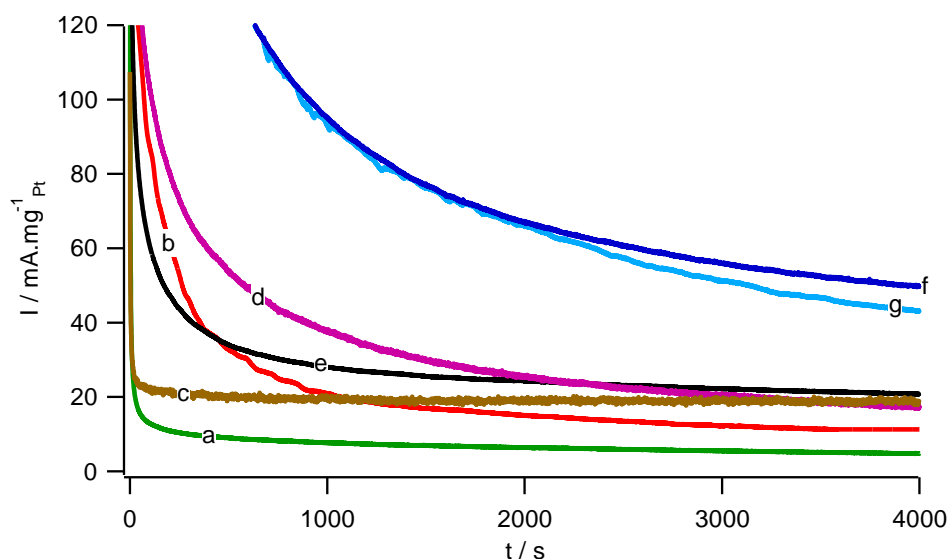
Trong môi trường base, pha biến tính có thành phần là tổ hợp vật liệu lai Al-Si thể hiện được hiệu ứng hiệp trợ với Pt, giúp cải thiện đáng kể hoạt tính của xúc tác PAS/rGO. Tuy nhiên, trong môi trường acid, vai trò của pha biến tính này không được thể hiện rõ rệt như trong trường hợp phản ứng oxi hóa điện hóa methanol [144]. Thông thường, hầu hết các nghiên cứu về hoạt động của chất xúc tác Pt-Co và Pt-Ni mang trên graphene trong EOR đều được thực hiện trong môi trường base. Tuy nhiên, điều thú vị là trong môi trường acid, khi so sánh với xúc tác Pt/rGO, các xúc tác PC/rGO và PN/rGO cải thiện hoạt tính điện hóa hiệu quả hơn so với trong môi trường base, mặc dù hàm lượng Pt sử dụng giảm xuống rất thấp (5% khối lượng, tính toán theo lí thuyết). Xu hướng này cũng hoàn toàn phù hợp với các kết quả công bố [170-172] đối với phản ứng oxi hóa điện hóa methanol trong môi trường acid.

Đáng chú ý là ở cả hai môi trường phản ứng, xúc tác PA/rGO có hoạt tính điện hóa cao hơn cả trong số các xúc tác khảo sát. Hoạt tính điện hóa của PA/rGO cao hơn so với xúc tác Pt/rGO biến tính [173] có giá trị tương ứng đạt 3480 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> [173] và đặc biệt, cao hơn gấp nhiều lần so với xúc tác

thương mại Pt/C ( $3,44 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  trong acid) [174] hay trong môi trường base ( $36 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) [175] ở cùng các điều kiện thực nghiệm. Điều này có thể được lí giải bởi sự có mặt của Al (dưới dạng AlOOH) đã làm tăng khả năng neo giữ của các tiểu phân nano kim loại trên bề mặt chất mang rGO. Thật vậy, bằng cách so sánh tỉ lệ  $\%Pt_d/\%Pt_i$  ( $\%Pt_d$  là hàm lượng Pt lắng đọng trên rGO, theo kết quả phân tích hàm lượng bằng phương pháp ICP-OES,  $\%Pt_i$  là hàm lượng Pt theo tính toán lí thuyết) của hai xúc tác Pt/rGO và PA/rGO, dễ dàng nhận thấy xúc tác PA/rGO cho tỉ lệ  $\%Pt_d/\%Pt_i$  (80,5%) cao hơn đáng kể so với xúc tác Pt/rGO (73,5%). Hơn nữa, sự có mặt của Al còn giúp cải thiện khả năng phân tán của các tiểu phân nano Pt trên bề mặt chất mang tạo điều kiện cho các tâm hoạt tính điện hóa hoạt động, như đã thể hiện bởi kết quả đặc trưng TEM và tương đồng với các kết quả XPS đã nêu trước đó.

Độ bền hoạt tính của các xúc tác chứa Pt trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol ở cả hai môi trường acid và base, được đánh giá bởi các đường quét dòng theo thời gian (CA), được trình bày trên hình 3.19 và hình 3.20. Tất cả các xúc tác khảo sát đều có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian ban đầu do hiện tượng ngộ độc xúc tác gây ra bởi các lớp oxide trên bề mặt và các hợp chất trung gian chứa carbon sinh ra trong quá trình oxi hóa ethanol. Tuy nhiên, trong số này hai xúc tác PA/rGO và PAS/rGO đều thể hiện độ ổn định hoạt tính tốt hơn cả trong cả hai môi trường. Trong môi trường acid (hình 3.19), mặc dù xúc tác PAS/rGO thể hiện hoạt tính điện hóa ở mức vừa phải (chỉ cao hơn hoạt tính của xúc tác Pt/rGO) nhưng hoạt tính này giữ ổn định trong thời gian dài. Sau 4000 s làm việc, mật độ dòng còn lại của xúc tác này là  $49,8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , tương đương với giá trị thu được trên xúc tác PA/rGO ( $43,0 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) và lần lượt cao gấp  $\sim 10$  và  $\sim 9$  lần so với giá trị tương ứng trên xúc tác Pt/rGO ( $4,8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Điều này có thể được lí giải bởi sự có mặt của  $\text{SiO}_2$  – oxide duy nhất có thể tự hình thành các nhóm hydroxyl bề mặt ( $-\text{OH}_{\text{ads}}$ ) ngay cả trong môi trường acid, không giống như các

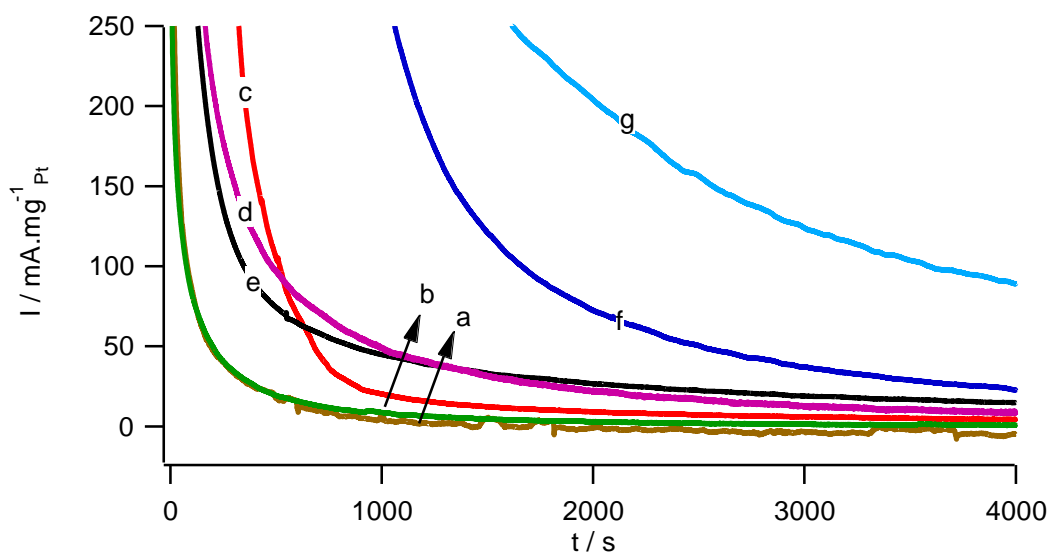
oxide kim loại khác hầu như chỉ có thể tạo thành trong môi trường base [176]. Các nhóm  $-OH_{ads}$  này sẽ phản ứng với  $CO_{ads}$  trên bề mặt Pt thông qua cơ chế Langmuir-Hinshelwood [82], từ đó giảm thiểu ngộ độc xúc tác.



**Hình 3.19. Đường CA của các xúc tác: (a) Pt/rGO, (b) PS/rGO, (c) PCN/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch  $H_2SO_4$  0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M, ở thế 0,7 V)**

Trong môi trường base (hình 3.19), xu hướng thay đổi độ ổn định hoạt tính theo thời gian quét của các xúc tác được khảo sát cũng tương tự như trong môi trường acid. Các xúc tác Pt được biến tính bởi Co, Ni đều cho mật độ dòng sau khi quét 4000 s xấp xỉ nhau, lần lượt là  $38,3 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$  và  $36,2 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ , cao hơn đáng kể so với xúc tác Pt/rGO ( $13,4 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ ). Điều này có thể được giải thích là do sự có mặt của các kim loại chuyển tiếp 3d tạo điều kiện thuận lợi cho việc giảm thiểu sự che phủ của các hợp chất trung gian gây ngộ độc lên các tâm hoạt tính Pt [177, 178], dẫn đến tăng khả năng tương tác giữa chất phản ứng ethanol và các tâm hoạt tính của xúc tác, do đó cải thiện hiệu quả phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol. Quan sát hình 3.20 nhận thấy hai xúc tác PA/rGO và PAS/rGO thể hiện mật độ dòng oxi hóa ban đầu cao nhất; giảm tương đối ít trong khoảng 1000 s đầu; sau đó giảm chậm dần. Sau 4000

s, mật độ dòng còn lại của xúc tác PA/rGO đạt  $89,1 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (cao gấp  $\sim 7$  lần so với xúc tác Pt/rGO) và của xúc tác PAS/rGO đạt  $22,8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ .



**Hình 3.20. Đường CA của các xúc tác: (a) PCN/rGO, (b) Pt/rGO, (c) PS/rGO, (d) PC/rGO, (e) PN/rGO, (f) PAS/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M, ở thế -0,2 V)**

Như vậy, trong từng môi trường phản ứng, có thể thấy khi so sánh với xúc tác đơn kim loại Pt/rGO, các xúc tác lai đặc biệt là xúc tác PA/rGO có hoạt tính điện hóa và khả năng chống chịu ngộ độc bởi các hợp chất trung gian được tăng cường đáng kể. Tuy nhiên, trường hợp của xúc tác PS/rGO cũng chứa SiO<sub>2</sub> nhưng mật độ dòng vẫn suy giảm khá nhanh trong cả hai môi trường acid và base khi so sánh với các xúc tác còn lại, đặc biệt khi so sánh với xúc tác PA/rGO. Như vậy, có thể sự có mặt của Al trong thành phần xúc tác được xem như tác nhân “kích hoạt” hiệu ứng hiệp trợ giữa Al-Si và/hoặc tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các nhóm  $-\text{OH}_{\text{ads}}$  của SiO<sub>2</sub>; từ đó mang lại hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện độ bền xúc tác. Tuy nhiên, để xác nhận chính xác vai trò của AlOOH và đánh giá tính ổn định của xúc tác PA/rGO cần thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu hơn nữa.

Mặt khác, khi so sánh kết quả phép đo CA của hai xúc tác PA/rGO và PAS/rGO trong hai môi trường điện li khác nhau là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và NaOH cũng dễ



dòng nhận thấy trong môi trường base, 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 acid. Điều này đã được công bố trong tài liệu trước đây và có thể quy gán cho hiện tượng hấp phụ anion [179]. Trong môi trường acid, khi (bi)sulfate hấp phụ lên bề mặt điện cực Pt gây ức chế sự hấp phụ MeOH dẫn đến làm giảm dòng điện nói chung, nhưng đồng thời nó cũng ức chế sự hấp phụ và ngăn chặn sự hình thành  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , dẫn đến sự suy giảm mật độ dòng điện chậm hơn so với môi trường base. Còn trong môi trường base, việc hấp phụ  $\text{OH}^-$  tạo điều kiện hình thành oxide  $\text{Pt}-(\text{OH})_{\text{ads}}$ , tùy thuộc vào độ bao phủ của nó mà  $\text{Pt}-(\text{OH})_{\text{ads}}$  có thể hoạt động như một chất phản ứng tạo PtO và trên quá trình phân cực cathode oxide này bị khử về Pt tiếp tục tham gia quá trình oxi hóa MeOH; hoặc bề mặt có thể được bao phủ bởi một lớp oxide/hydroxide ngăn chặn sự tiếp cận của MeOH và khi đó  $\text{Pt}-(\text{OH})_{\text{ads}}$  hoạt động như một chất cản trở, gây ngộ độc xúc tác.

Bảng 3.8 trình bày kết quả phân tích thành phần dung dịch điện phân thu được sau khi kết thúc các phép đo CA nhằm đánh giá độ chọn lọc của sản phẩm phản ứng. Từ bảng kết quả thu được dễ dàng nhận thấy, sản phẩm phản ứng xác định được bằng HPLC bao gồm acid acetic (kí hiệu AA, tồn tại dưới dạng muối acetate khi ở trong môi trường điện li base), acetaldehyde (AAL) và  $\text{CO}_2$  (tồn tại dưới dạng muối carbonat khi ở trong môi trường điện li base) với các tỉ lệ thành phần khác nhau tùy thuộc vào xúc tác và môi trường điện li khảo sát. Trong môi trường acid, đối với tất cả các xúc tác, sản phẩm chính thu được là AAL và tỉ lệ thành phần giữa AAL và AA có sự chênh lệch đáng kể, trong khi đó chỉ phát hiện một lượng nhỏ  $\text{CO}_2$  (< 3%). Các kết quả này hoàn toàn tương đồng với các báo trước đó [180-182]. Trong môi trường base, tỉ lệ thành phần giữa AAL và AA hầu như không có sự khác biệt. Đáng chú ý hơn cả, hàm lượng  $\text{CO}_2$  – sản phẩm cuối cùng của quá trình EOR tăng lên rõ

riệt so với trong môi trường acid. Điều này chỉ ra rằng sự hình thành CO<sub>2</sub> có thể xảy ra thuận lợi và dễ dàng hơn trong môi trường base [181-185].

**Bảng 3.8. Kết quả phân tích HPLC xác định thành phần sản phẩm EOR trên các loại xúc tác khác nhau trong cả hai môi trường phản ứng**

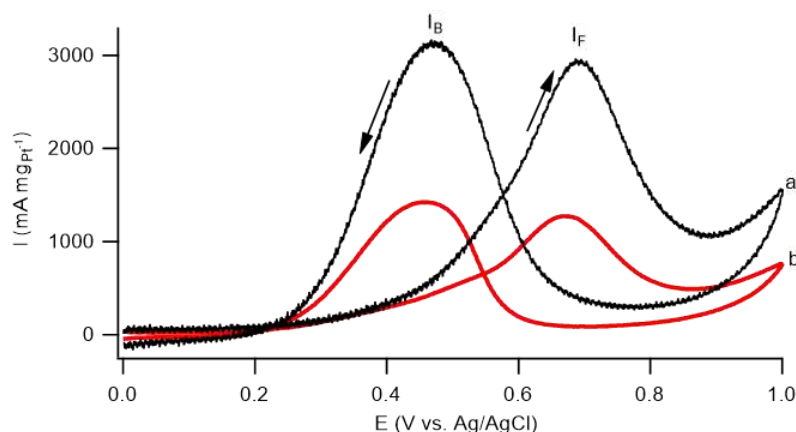
<b>Xúc tác trong môi trường acid*</b>	<b>Ethanol tiêu thụ (mM)</b>	<b>Acid Acetic (AA - %)</b>	<b>Acetaldehyde (AAL - %)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Tổng thành phần sản phẩm (%)</b>
Pt/rGO	3,3	34,3	60,4	1,8	96,5
PS/rGO	5,1	26,1	70,9	1,9	98,9
PAS/rGO	6,8	14,7	80,3	2,4	97,4
PA/rGO	7,7	11,9	83,7	2,6	98,2
PCN/rGO	6,2	22,3	72,6	2,2	97,1
PC/rGO	6,9	23,4	70,3	2,3	96,0
PN/rGO	7,1	25,6	69,7	2,1	97,4
* Tổng thời gian phản ứng = 3 h; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + Ethanol 1 M tại thế 0,7 V (vs. SCE)					
<b>Xúc tác trong môi trường base**</b>	<b>Ethanol tiêu thụ (mM)</b>	<b>Acid Acetic (AA - %)</b>	<b>Acetaldehyde (AAL - %)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Tổng thành phần sản phẩm (%)</b>
Pt/rGO	5,7	41,5	39,5	9,1	90,1
PS/rGO	6,2	42,1	44,3	11,2	97,6
PAS/rGO	8,5	34,2	50,1	15,1	99,4
PA/rGO	8,7	28,9	52,1	18,0	99,0
PCN/rGO	5,6	38,1	41,6	11,6	91,3
PC/rGO	7,0	39,4	40,5	13,4	93,3
PN/rGO	7,8	40,5	42,3	14,8	97,6
** Tổng thời gian phản ứng = 3 h; NaOH 0,5 M + Ethanol 1 M tại thế -0,2 V (vs. SCE)					

Hơn nữa, dựa trên các kết quả điện hóa thu được, có thể nói rằng thành phần xúc tác đóng vai trò chính trong việc chuyển hóa ethanol. Có một thực tế

là, đối với cả hai môi trường phản ứng, sự có mặt của các pha xúc tiến giúp tốc độ chuyển hóa ethanol của các xúc tác Pt-M/rGO tăng lên so với xúc tác chỉ chứa Pt. Lượng ethanol chuyển hóa khi dùng xúc tác PA/rGO cao gấp 2,3 và 1,5 lần so với Pt/rGO tương ứng lần lượt trong môi trường acid và base.

### 3.3.2.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác PA/rGO và PAS/rGO trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol

Từ các kết quả nghiên cứu trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol nhận thấy hai xúc tác PAS/rGO và PA/rGO có nhiều triển vọng ứng dụng làm xúc tác phủ điện cực anode hơn cả (cả về hoạt tính và độ bền), do đó hai xúc tác này được lựa chọn để tiếp tục nghiên cứu trong phản ứng oxi hóa điện hóa methanol với mục đích khảo sát khả năng ứng dụng trong pin DMFC.

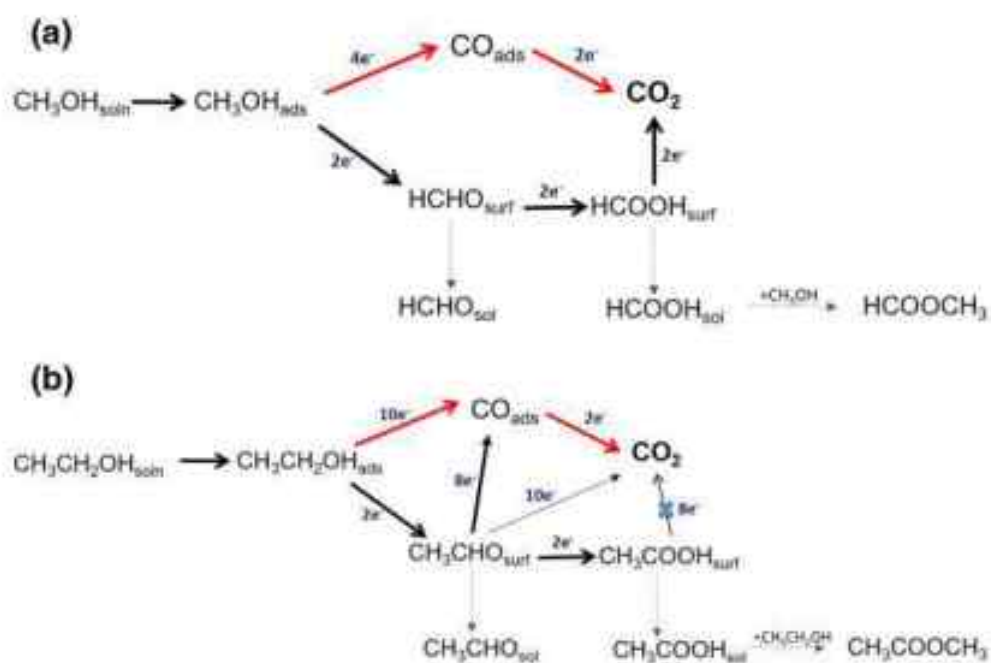


**Hình 3.21. Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO (dung dịch CH<sub>3</sub>OH 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

Kết quả quét CV trong MOR ở môi trường acid và môi trường base được trình bày tương ứng lần lượt với hình 3.21 và hình 3.23. Ở cùng môi trường phản ứng, trong MOR, xúc tác PA/rGO thể hiện hoạt tính điện hóa (2924 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> - trong acid và 9682 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> - trong base) cao hơn tương ứng lần lượt gấp ~2,5 lần và 2,6 lần so với trong EOR.

Trong môi trường acid, xúc tác PA/rGO cho hoạt tính điện hóa (2924 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) cao gấp 2,3 lần so với xúc tác PAS/rGO (1248 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) mặc dù thể bắt đầu và thể đỉnh pic anode là hoàn toàn tương đương nhau. Đáng chú ý

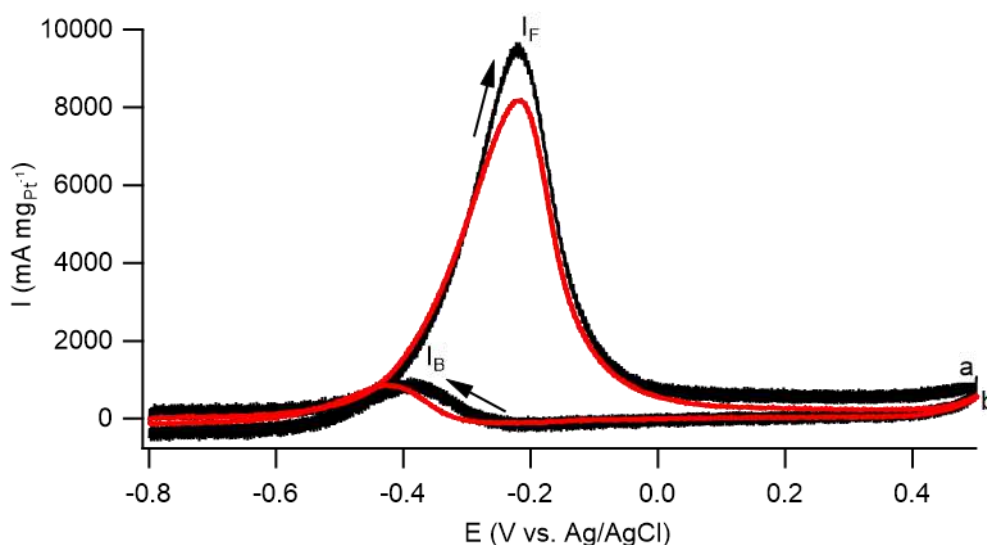
là, trong môi trường acid, mặc dù hình dáng của đường quét CV của các xúc tác khảo sát ở cả hai phản ứng là giống nhau, nhưng các giá trị thế bắt đầu và thế đỉnh pic anode trong EOR đều có sự dịch chuyển về phía dương hơn so với trong MOR ( $E_{\text{onset}}$  từ 0,20 V sang 0,22 V, thế đỉnh pic anode từ 0,665 V sang 0,704 V). Điều này hoàn toàn phù hợp với các giả thiết về cơ chế phản ứng oxi hóa điện hóa các alcohol đã được công bố trước đó [186, 187].



**Hình 3.22. Sơ đồ cơ chế phản ứng oxi hóa điện hóa methanol (a) và ethanol (b) trong môi trường acid khi sử dụng xúc tác trên cơ sở Pt [186]**

Thật vậy, cơ chế phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol cũng tương tự như methanol ở chỗ nó cũng tuân theo cơ chế đường dẫn kép (hình 3.22) [188]. Tuy nhiên, nó phức tạp hơn nhiều so với MOR, do sự có mặt của liên kết C-C đòi hỏi năng lượng cao hơn để phá vỡ. Ethanol chủ yếu trải qua quá trình oxi hóa một phần ở mức thế thấp hơn tạo thành các sản phẩm hòa tan khác nhau như  $\text{CH}_3\text{CHO}$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cùng với một lượng nhỏ  $\text{CO}_2$  [189, 190]. Các sản phẩm trung gian hòa tan được tạo thành có thể tiếp tục được oxi hóa để tạo thành  $\text{CO}_2$  ở bề mặt xúc tác hoặc có thể hòa tan trong môi trường điện li (sơ đồ hình 3.22).

Tương tự phản ứng oxi hóa ethanol với môi trường base, trong MOR các xúc tác PA/rGO và PAS/rGO (hình 3.23) cũng cho hoạt tính điện hóa cao gấp nhiều lần so với môi trường acid và không có sự chênh lệch đáng kể nào giữa  $E_{\text{onset}}$  và thế đỉnh pic anode của chúng trong MOR. Đáng chú ý là, EOR trong môi trường base cho tỉ lệ cường độ  $I_F/I_B$  không quá lớn ( $< 2$ ) nhưng với MOR trong base, mật độ dòng cực đại khi phân cực anode ( $I_F$ ) lớn hơn rất nhiều so với mật độ dòng cực đại khi phân cực cathode ( $I_B$ ).



**Hình 3.23. Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO (dung dịch  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M +  $\text{NaOH}$  0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

Hiện tượng này cũng hoàn toàn trái ngược so với những gì quan sát được với MOR trong môi trường acid nhưng tương đồng với nhiều kết quả công bố trước đó [190, 191]. Theo kết quả đã công bố, các nhóm nghiên cứu suy đoán rằng (bi)carbonat hấp phụ được coi là một trong những yếu tố gây ra sự giảm thiểu dòng oxi hóa MeOH trong quá trình quét cathode trong môi trường điện li NaOH. Các tác giả giải thích rằng (bi)carbonate sinh ra ở các vùng thế cao có thể ngăn chặn sự hình thành của một lớp oxide bề mặt hoàn chỉnh. Trong quá trình phân cực cathode đồng thời xảy ra quá trình khử oxide PtO thành Pt, nhưng (bi)carbonat vẫn bị hấp phụ trên bề mặt Pt. Như vậy, số lượng các tâm hoạt tính trên bề mặt điện cực sẵn sàng cho sự hấp phụ MeOH

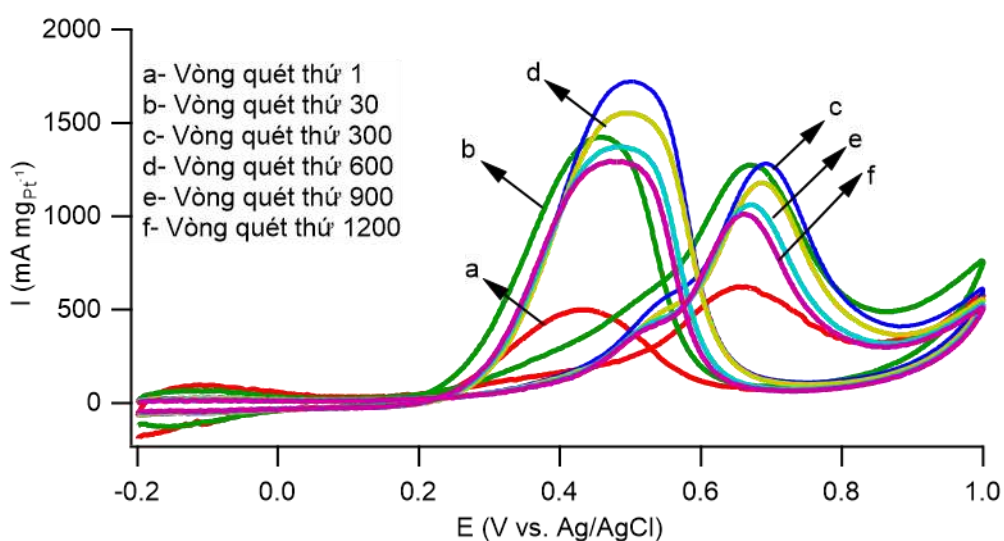
của chiều quét cathode ít hơn đáng kể so với chiều quét anode, nên quan sát thấy sự suy giảm rõ rệt mật độ dòng  $I_B$  so với  $I_F$  trong MOR.

### 3.3.3. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của các xúc tác PAS/rGO và PA/rGO

#### 3.3.3.1. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của xúc tác PAS/rGO

##### a. Độ bền PAS/rGO trong MOR ở cả hai môi trường

Hình 3.24 và 3.25 kết hợp cùng bảng 3.9 trình bày kết quả khảo sát độ ổn định hoạt tính của PAS/rGO trong MOR lần lượt với môi trường acid và base được đánh giá thông qua đường quét CV ở nhiều vòng quét liên tục.



**Hình 3.24. Đường quét CV, với 1200 vòng quét, của xúc tác PAS/rGO (dung dịch methanol 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

Trong môi trường acid, ở vòng quét đầu tiên, mật độ dòng quét đi cực đại ( $I_F$ ) là 619 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> và tỉ lệ dòng  $I_F/I_B$  là 1,24. Sau 30 vòng quét giá trị mật độ dòng tăng lên 1248 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> nhưng tỉ lệ  $I_F/I_B$  lại giảm còn 0,88. Điều này được giải thích là do trong khoảng 30 vòng quét đầu tiên, xúc tác được hoạt hóa. Trong thời gian đó, hoạt tính xúc tác tăng dần và đạt cực đại ở vòng quét thứ 300, lúc này giá trị  $I_F$  đạt 1280 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> và bắt đầu có hiện tượng suy giảm. Hiện tượng này giống với mô tả trong tài liệu tham khảo [192] khi nồng độ methanol giảm. Để loại bỏ yếu tố ảnh hưởng của nồng độ methanol, dung dịch điện li chứa methanol được thay mới sau mỗi chu kì 300 vòng quét

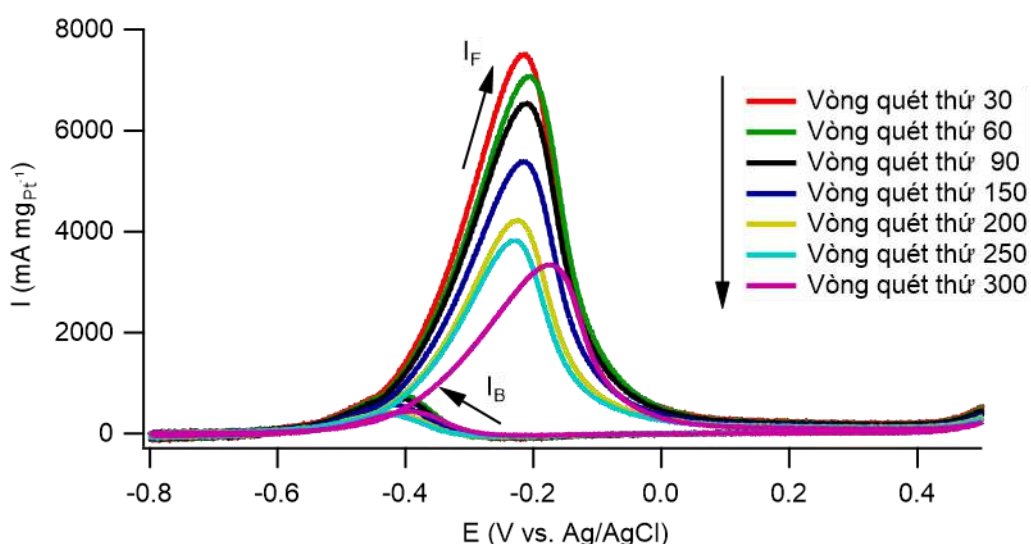
và giá trị mật độ dòng thu được của các lần quét tiếp theo được so sánh với giá trị thu được của lần quét thứ 30 (được coi là  $I_F^0$ ). Lần lượt sau 600 vòng, 900 vòng quét nhận thấy độ ổn định hoạt tính của xúc tác vẫn chưa sụt giảm quá nhiều nên mở rộng phép đo đến 1200 vòng quét. Sau 1200 vòng quét, mật độ dòng cực đại  $I_F$  và  $I_B$  giảm tương ứng 19% và 9%. Tỷ lệ  $I_F/I_B$  giảm từ 0,88 xuống 0,78. Tỷ lệ này phản ánh khả năng chịu ảnh hưởng của các hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình oxi hóa điện hóa. Giá trị này càng cao chứng tỏ sự chịu đựng của xúc tác càng lớn [155]. Các kết quả này cho thấy, sau 1200 vòng quét, hoạt tính xúc tác cũng như khả năng chịu ngộ độc của xúc tác giảm đi nhưng không nhiều. Điều đó chứng tỏ xúc tác PAS/rGO ổn định hoạt tính trong phản ứng oxi hóa methanol trong môi trường acid.

**Bảng 3.9. Giá trị mật độ dòng cực đại chiều quét đi và về của xúc tác PAS/rGO trong MOR ở cả hai môi trường acid và base**

<i>Methanol 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup></i>							
Số vòng quét	1	30	300	600	900	1200	
$I_F$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	619	1248	1280	1179	1061	1009	
$I_B$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	500	1423	1721	1551	1368	1290	
$I_F/I_B$	1,24	0,88	0,74	0,76	0,78	0,78	
<i>Methanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup></i>							
Số vòng quét	30	60	90	150	200	250	300
$I_F$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	7547	7035	6597	5391	4221	3783	3321
$I_B$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	796	796	718	586	420	387	437
$I_F/I_B$	9,48	8,84	9,19	9,20	10,05	9,78	7,60

Trong môi trường base, hoạt tính điện hóa của PAS/rGO tuy cao hơn đáng kể so với môi trường acid nhưng độ ổn định hoạt tính lại kém hơn rõ rệt. Thật vậy, chỉ sau 300 vòng quét CV (hình 3.25) hoạt tính xúc tác PAS/rGO dù còn rất cao (3321 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) nhưng giá trị qui đổi tương ứng đã giảm đến

~ 56% hoạt tính ban đầu. 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 [179, 190]. Theo Cohen [190] trong trường hợp oxy hóa MeOH, vấn đề hấp phụ anion chủ yếu phát sinh khi sử dụng acid sunfuric làm dung môi điện li. Sự hấp phụ của (bi)sulfate trong môi trường acid đã được ghi nhận là nguyên nhân làm giảm dòng tổng thể thu được bởi nó làm ức chế quá trình hấp phụ MeOH; nhưng đồng thời nó cũng ngăn chặn cả sự hấp phụ  $\text{CO}_{\text{ads}}$  do đó làm tốc độ suy giảm mật độ dòng chậm hơn so với trong môi trường base.



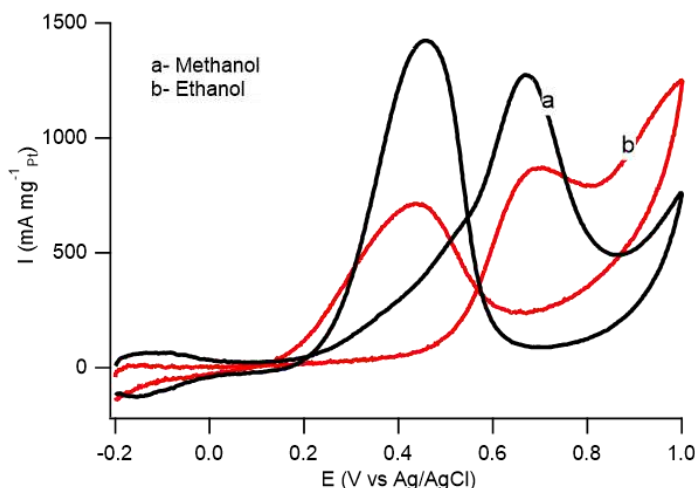
**Hình 3.25. Đường quét CV, với 300 vòng quét, của xúc tác PAS/rGO (dung dịch methanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

**b. Độ bền PAS/rGO trong EOR ở cả hai môi trường**

Các kết quả đánh giá CV cho thấy xúc tác PAS/rGO có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa methanol và ethanol, tuy nhiên khi so sánh cùng nhau trong môi trường acid (hình 3.26) nhận thấy, hoạt tính điện hóa của PAS/rGO trong phản ứng oxy hóa điện hóa của methanol cao gấp 1,43 lần so với hoạt tính của xúc tác đối với phản ứng oxy hóa điện hóa của ethanol. Đồng thời, thế điện hóa  $I_F$  cũng dịch chuyển 0,049 V, từ 0,665 V - trong trường hợp của methanol đến 0,704 V - trong trường hợp của ethanol. Điều này được giải



thích là do ethanol có thêm một liên kết C-C trong phân tử, khó bị oxi hóa điện hóa hơn nên dòng đo được thấp hơn và thế điện hóa dịch chuyển về phía dương hơn.

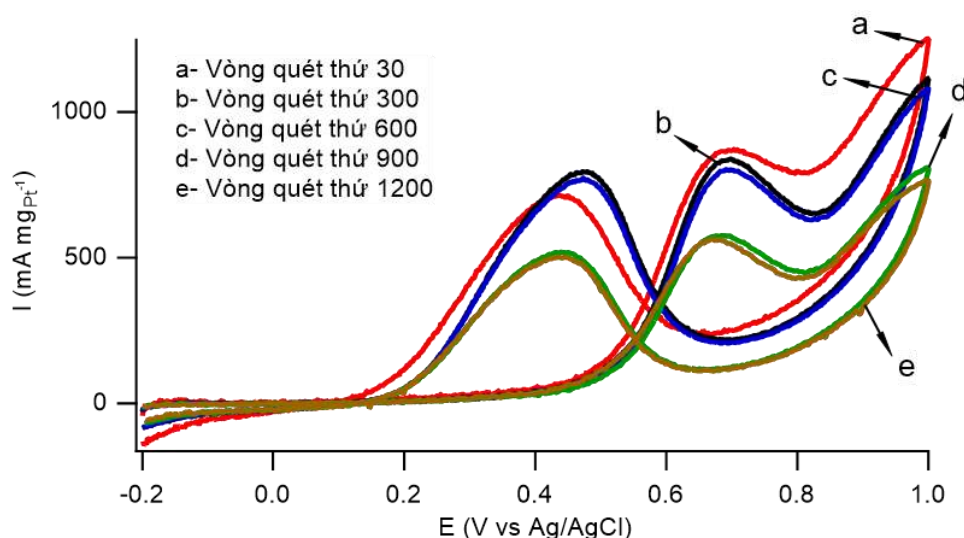


**Hình 3.26. Hoạt tính điện hóa của PAS/rGO trong phản ứng (a) MOR và (b) EOR (môi trường  $H_2SO_4$  0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

**Bảng 3.10. Giá trị mật độ dòng cực đại chiều quét đi và về của xúc tác PAS/rGO trong EOR ở cả hai môi trường acid và base**

<i>Ethanol 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, tốc độ quét <math>50 \text{ mV s}^{-1}</math></i>				
Số vòng quét	30	600	900	1200
$I_F$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	872	837	576	563
$I_B$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	717	692	520	502
$I_F/I_B$	1,22	1,21	1,10	1,12
<i>Ethanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét <math>50 \text{ mV s}^{-1}</math></i>				
Số vòng quét	30	100	300	500
$I_F$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	3518	3015	1491	1322
$I_B$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	2622	1721	809	706
$I_F/I_B$	1,34	1,75	1,84	1,87

Xúc tác PAS/rGO được kiểm tra độ ổn định hoạt tính bằng cách quét CV trong 1200 vòng quét liên tiếp với tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , trong khoảng thế từ  $-0,2 \div 1 \text{ V}$  trong môi trường acid và từ  $-1 \div 0,5 \text{ V}$  trong môi trường base. Giá trị mật độ dòng cực đại chiều quét đi và về của xúc tác PAS/rGO trong EOR ở cả hai môi trường acid và base được chỉ ra trong bảng 3.10, hình 3.27 và hình 3.28.

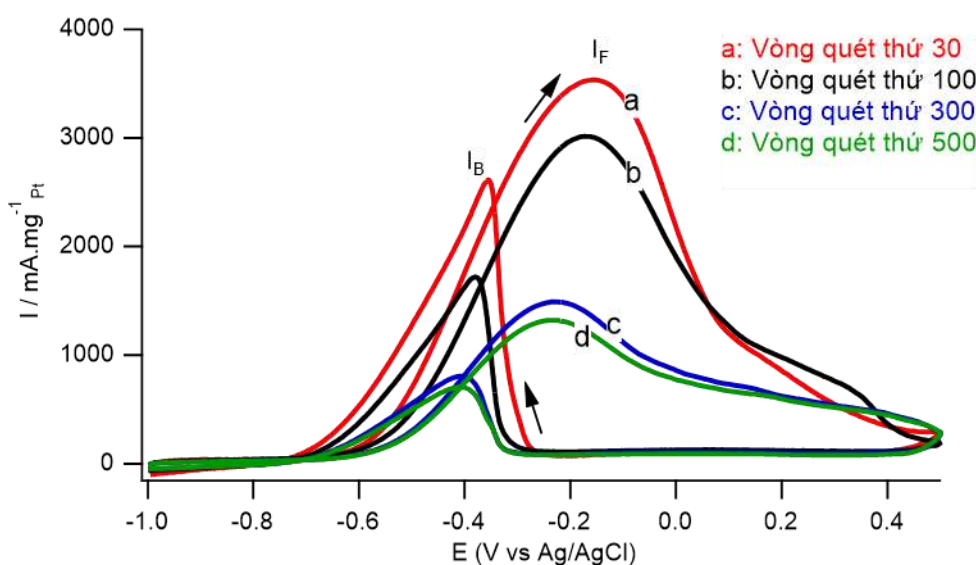


**Hình 3.27. Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 1200 vòng quét, (dung dịch ethanol 1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

Cũng giống như trường hợp trong methanol đã nêu trên, xúc tác PAS/rGO có độ ổn định hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol trong môi trường acid (hình 3.27). Mật độ dòng cực đại trên đường quét đi và về, ở vòng quét thứ 30, tương ứng lần lượt là  $872 \text{ mA mgPt}^{-1}$  và  $717 \text{ mA mgPt}^{-1}$ . 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 4%). Tỉ số  $I_F/I_B$  không thay đổi, dao động quanh giá trị 1,22. Từ vòng quét thứ 600 đến 900, hoạt tính điện hóa có xu hướng giảm với tốc độ nhanh hơn. Tại vòng quét thứ 900, giá trị mật độ dòng cực đại trên chiều quét đi và về tương ứng đạt  $576 \text{ mA mgPt}^{-1}$  và  $520 \text{ mA mgPt}^{-1}$ . Lúc này, tỉ số  $I_F/I_B$  đạt 1,1 - đặc trưng cho khả năng chống ngộ độc bởi sự hấp phụ của các chất trung gian - của xúc tác giảm dần. Sau

1200 vòng quét, các đại lượng này giảm xuống tương ứng còn  $563 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và  $502 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , tức là giảm khoảng 35%.

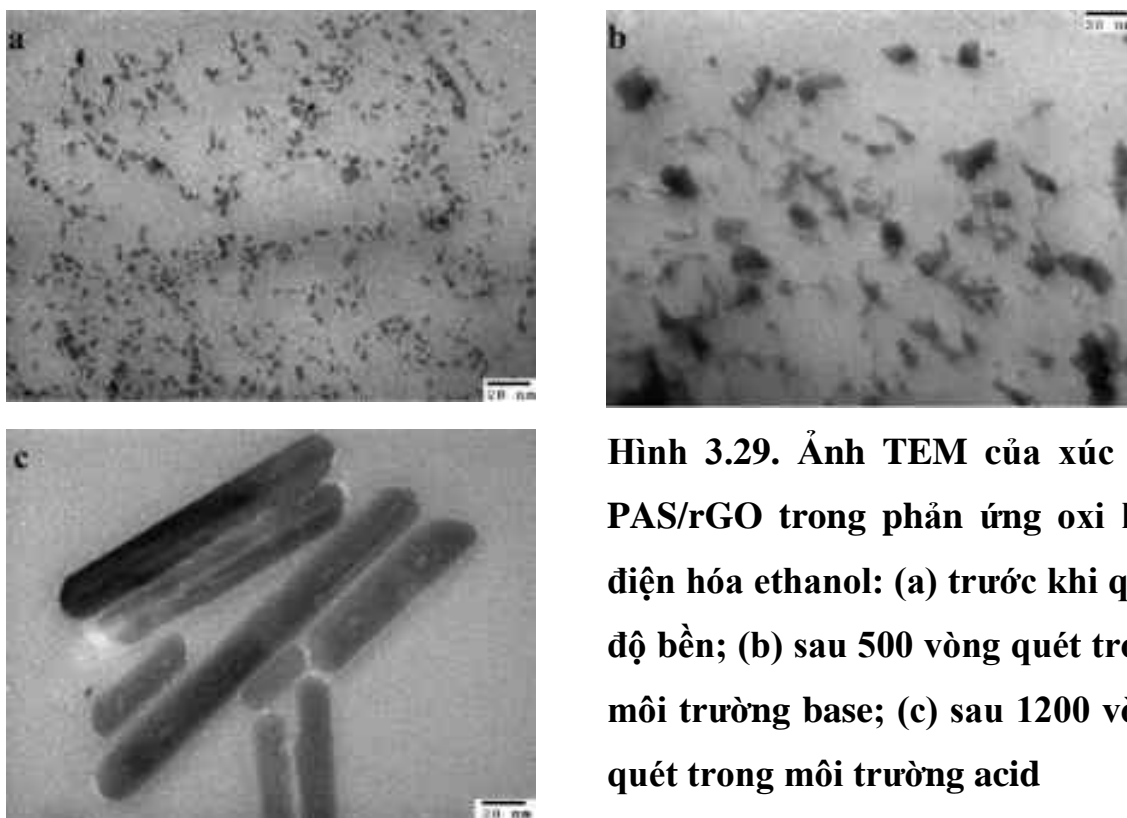
Tuy nhiên, trong môi trường base (hình 3.28), xúc tác tỏ ra kém bền hơn trong môi trường acid. Sau 300 vòng, hoạt tính xúc tác giảm 57,6%. Sau 500 vòng quét, mật độ dòng cực đại chiều quét đi và chiều quét về giảm tương ứng còn  $1322 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và  $706 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  tương đương mức giảm khoảng 62%.



**Hình 3.28. Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 500 vòng quét (dung dịch ethanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của xúc tác PAS/rGO phủ trên điện cực trước và sau khi quét CV được ghi lại bằng phương pháp TEM (hình 3.29) cho thấy sau 500 vòng quét trong môi trường base, các tiểu phân trên bề mặt rGO 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 acid các tiểu phân trên bề mặt rGO kết tụ lại thành cấu trúc dạng thanh (nanorod dài từ  $70 \div 200 \text{ nm}$  và chiều ngang  $\sim 25 \text{ nm}$ ) phân bố thành các cụm riêng biệt trên bề mặt rGO. Các kết quả thu được cho thấy đã có sự thay đổi đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi và kích thước của các tiểu phân của xúc tác PAS/rGO trong quá trình oxi hóa điện hóa của ethanol trong các môi trường base và

acid. Sự kết tụ của các tiểu phân nano Pt có thể là nguyên nhân làm giảm hoạt tính điện hóa của xúc tác. Để có thể xác định nguyên nhân giảm hoạt tính xúc tác sau thời gian làm việc lâu dài đòi hỏi những nghiên cứu một cách hệ thống và chuyên sâu hơn về sự rửa trôi pha hoạt tính hoặc pha xúc tiến cần được tiến hành.



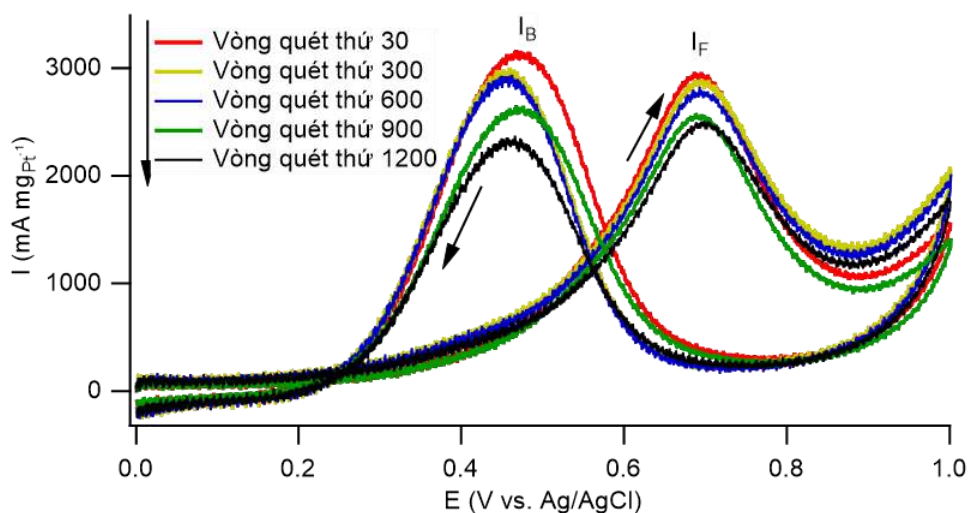
**Hình 3.29. Ảnh TEM của xúc tác PAS/rGO trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol: (a) trước khi quét độ bền; (b) sau 500 vòng quét trong môi trường base; (c) sau 1200 vòng quét trong môi trường acid**

### 3.3.3.2. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của xúc tác PA/rGO

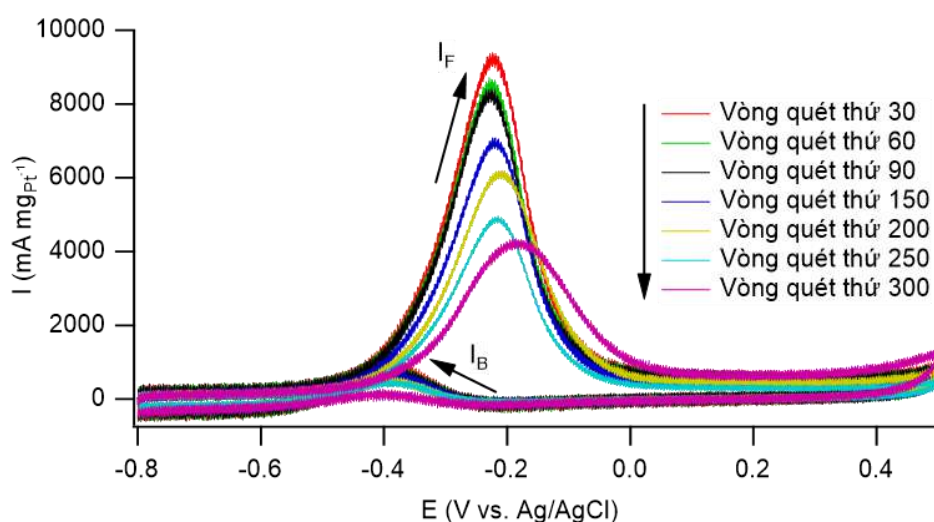
#### a. Độ bền xúc tác PA/rGO trong MOR trong hai môi trường

Tương tự xúc tác PAS/rGO, để nghiên cứu độ bền hoạt tính của xúc tác PA/rGO, tiến hành quét CV liên tiếp 300 chu kì trong khoảng thế từ  $-0,2 \div 1$  V trong acid và từ  $-1 \div 0,5$  V trong môi trường base. Hình 3.30 và 3.31 biểu diễn sự thay đổi tương ứng của cường độ dòng quét thế tuần hoàn của PA/rGO trong cả hai môi trường. Xu hướng phản ứng vẫn giống như PAS/rGO, trong môi trường base sự sụt giảm hoạt tính diễn ra nhanh và sâu hơn so với trong môi trường acid. Hiện tượng này vẫn được lí giải bởi cùng

nguyên nhân với PAS/rGO là do trong môi trường acid, bề mặt điện cực bị ảnh hưởng bởi quá trình hấp phụ anion (bi)sulfate nên nó ức chế sự hấp phụ MeOH, dẫn đến dòng ban đầu thấp hơn trong môi trường base. Nhưng mặt khác (bi)sulfate đồng thời cũng ức chế sự hấp phụ  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , dẫn đến sự phân rã dòng điện chậm hơn.



**Hình 3.30. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 1200 vòng quét (dung dịch methanol 1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

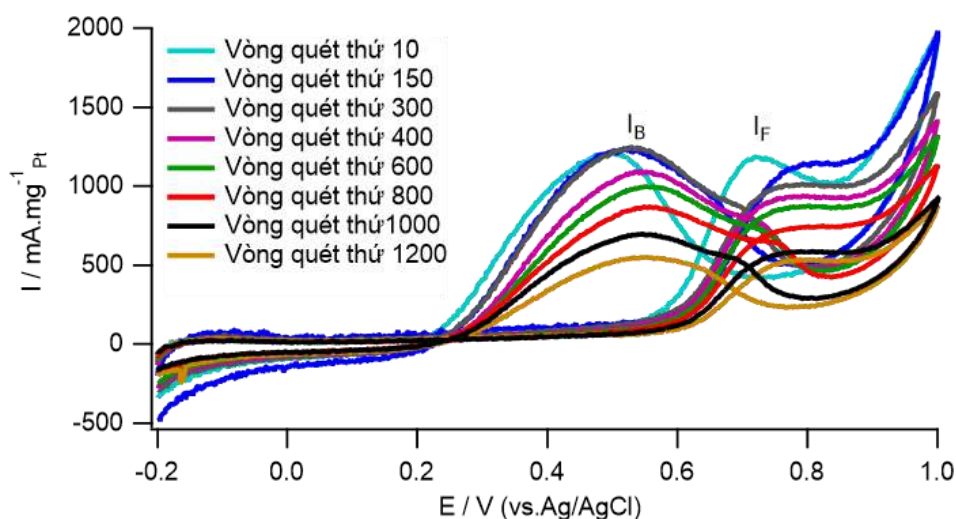


**Hình 3.31. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 300 vòng quét (dung dịch methanol 1 M +  $\text{NaOH}$  0,5 M, tốc độ quét  $50 \text{ mV s}^{-1}$ )**

Ngược lại, trong môi trường base, sự hấp phụ hydroxide tạo thành Pt-(OH)<sub>ads</sub> và sự khử oxide PtO trùng với quá trình oxi hóa MeOH trên quá trình quét cathode. Do đó, một khi oxide đã được khử hình thành lên bề mặt điện cực Pt “sạch sẽ”, cung cấp nhiều diện tích bề mặt hoạt động điện hóa hơn cho sự hấp phụ MeOH, từ đó cho giá trị mật độ dòng điện tổng thể cao hơn. Tuy nhiên điều này cũng đồng nghĩa với việc làm tăng CO<sub>ads</sub>, khiến cho mật độ dòng giảm nhanh hơn [190].

### b. Độ bền xúc tác PA/rGO trong EOR trong hai môi trường

Hình 3.32 và 3.33 biểu diễn sự thay đổi tương ứng của cường độ dòng quét thể tuần hoàn của xúc tác PA/rGO trong EOR ở cả hai môi trường. Hoạt tính xúc tác PA/rGO được hoạt hóa và đi tới ổn định sau khoảng 10 chu kỳ. Coi cường độ dòng quét thể tuần hoàn tại chu kỳ thứ 10 như giá trị mốc để so sánh ( $I_F^0$ ), sau 300 chu kỳ, cường độ dòng quét thể tuần hoàn có sự giảm nhẹ trong môi trường acid (giảm 15%, hình 3.32) so với độ giảm nhanh tới 49% trong môi trường base (hình 3.33).

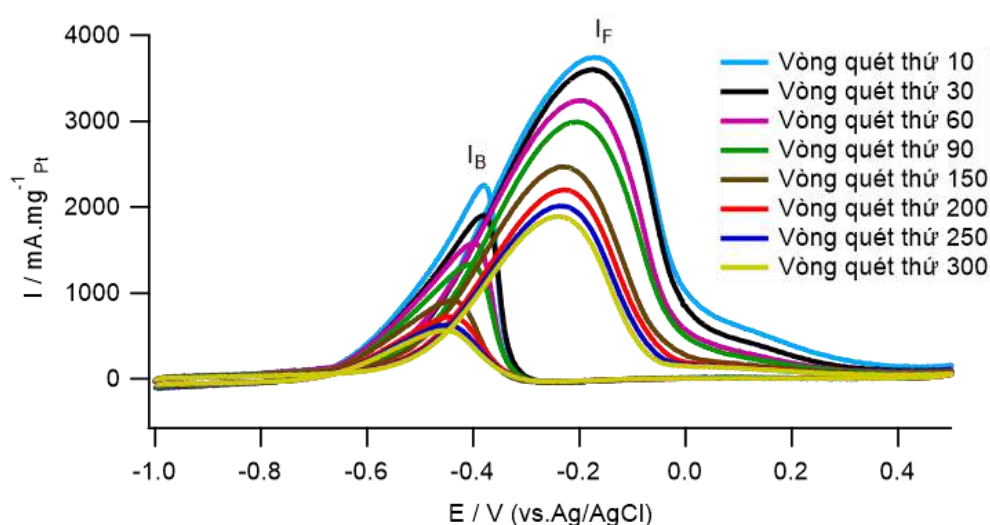


**Hình 3.32. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO  
(dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

Nhận thấy trong môi trường acid (hình 3.32), sau 300 vòng quét, cường độ dòng chỉ suy giảm ở mức thấp nên thực nghiệm xác định tuổi thọ của xúc



tác tiếp tục được kéo dài đến 1200 vòng. Kết quả thu được cho thấy sau 1000 và 1200 vòng, mật độ dòng quét thể tuần hoàn của xúc tác PA/rGO giảm tương ứng 51,0% và 55,0% so với cường độ dòng ban đầu. Mức độ suy giảm cường độ dòng này thấp hơn rõ rệt so với giá trị được công bố đối với xúc tác PtRu/3DGF, giảm 67,5% sau 900 vòng quét, trong môi trường acid [193]. Điều này cho thấy độ ổn định hoạt tính cao của xúc tác PA/rGO và thực tế này được khẳng định một lần nữa bởi việc không hề quan sát thấy có sự xê dịch nào của thế bắt đầu (onset potential) trên giản đồ quét CV.



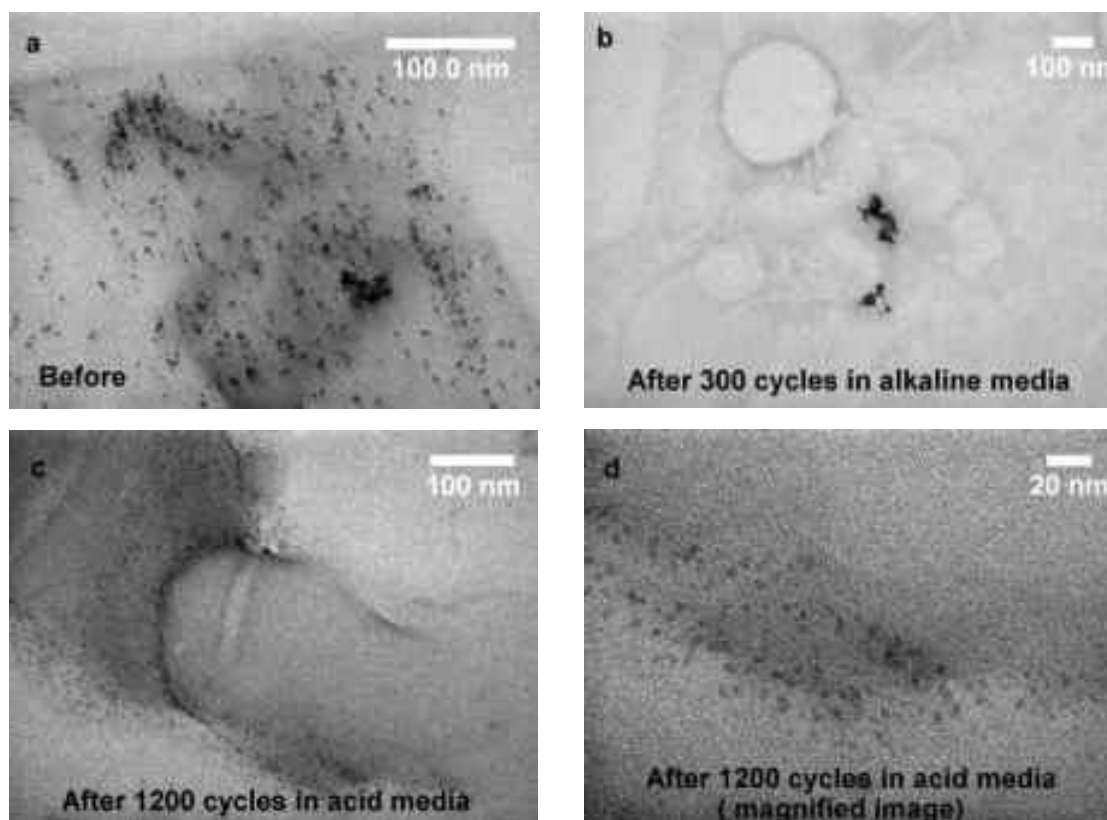
**Hình 3.33. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO**

**(dung dịch NaOH 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

Kết quả chụp TEM với xúc tác PA/rGO trước và sau khi quét độ ổn định hoạt tính của xúc tác, được trình bày trong hình 3.34. Trong môi trường base, sau 300 vòng quét, quan sát thấy các hạt nano Pt bị co lại thành các cụm hạt có kích thước cỡ ~ 100 nm (hình 3.34b). Kết quả này tương thích với sự giảm đáng kể về hoạt tính xúc tác sau 300 chu kỳ quét dòng thể tuần hoàn.

Trong môi trường acid, sau 1200 vòng quét, hình dạng và kích thước của các hạt Pt trong xúc tác PA/rGO có sự thay đổi nhẹ, từ 2,5 tăng lên 3,8 nm và mật độ các tiểu phân nano Pt trên bề mặt giảm đi trong khi mật độ các tiểu phân ở rìa tấm graphene tăng lên (hình 3.34 c-d); nguyên nhân là do sự

xuất hiện các khuyết tật hóa học trong các nếp gấp và rìa của các lớp graphene. Các kết quả điện hóa thu được khẳng định xúc tác PA/rGO có độ bền cao và độ ổn định tốt, điều này có thể được giải thích bởi sự có mặt của AlOOH trong cấu trúc xúc tác, hình thành liên kết Pt-AlOOH giúp cải thiện độ phân tán của pha xúc tiến, giảm sự kết tụ các hạt nano Pt và tăng cường sự tương tác giữa các tâm hoạt tính Pt và các phân tử chất phản ứng.



**Hình 3.34. Ảnh TEM của xúc tác PA/rGO trước (a) và sau thực nghiệm đánh giá tuổi thọ của xúc tác: (b) trong môi trường base với 300 vòng quét và (c, d) trong môi trường acid với 1200 vòng quét**

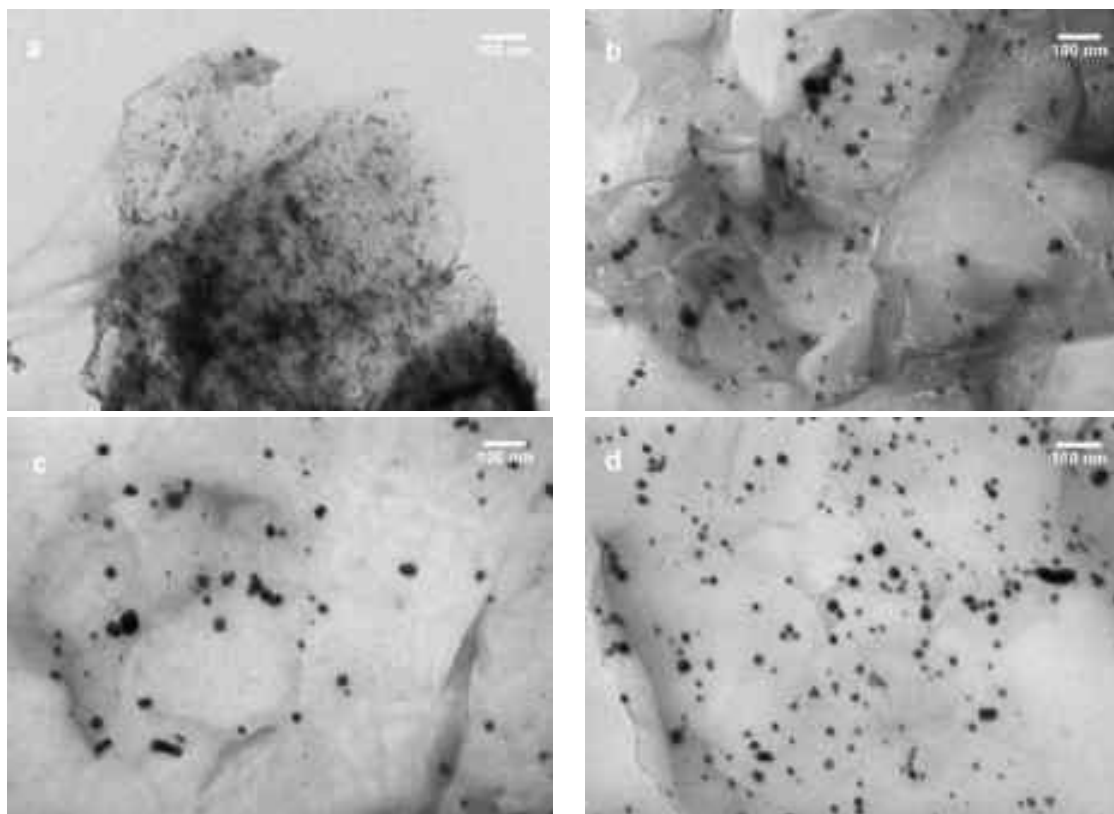
Tóm lại, sự cải thiện hoạt tính điện hóa và độ bền của các xúc tác biến tính Pt-M/rGO được lí giải bởi giả thiết về sự kết hợp của hai cơ chế chính làm thay đổi tính chất hóa học của bề mặt các nguyên tử Pt. Đầu tiên, do hiệu ứng sức căng, có sự chênh lệch giữa độ dài liên kết trung bình giữa các nguyên tử kim loại của các nguyên tố khác nhau. Thứ hai, các tương tác liên kết dị kim loại (heterometallic) giữa các nguyên tử kim loại bề mặt và kim



loại biến tính (thường được gọi là hiệu ứng phối tử) sẽ làm thay đổi tính chất hóa học bề mặt do quá trình biến đổi cấu trúc điện tử của vật liệu [194, 195]. Ngoài ra, trong các hệ thống dị kim, các kim loại với các mức năng lượng Fermi khác nhau được kết hợp và các điện tích từ mức Fermi cao hơn sẽ phân bố lại về mức thấp hơn, làm thay đổi chức năng làm việc của kim loại và tăng cường hoạt tính xúc tác bằng cách liên kết mạnh mẽ với chất nền như methanol hoặc ethanol và tăng cường quá trình oxi hóa chúng [194, 196]. Hơn nữa, với sự có mặt của các oxide kim loại như  $\text{SiO}_2$  giúp tăng cường khả năng tự sinh  $-\text{OH}_{\text{ads}}$  bề mặt góp phần oxi hóa  $\text{CO}_{\text{ads}}$  thành  $\text{CO}_2$ , thúc đẩy việc loại bỏ các hợp chất trung gian gây ngộ độc [81].

### **3.4. Nghiên cứu thăm dò xúc tác chứa Pd mang trên graphene cho quá trình oxi hóa điện hóa ethanol**

Hình 3.35 trình bày kết quả chụp TEM của các xúc tác mang trên graphene biến tính trên cơ sở Pd. Kết quả thu được cho thấy cả bốn loại xúc tác đều thể hiện cấu trúc tế vi dạng màng rộng, nhiều nếp gấp của rGO; tuy nhiên mật độ phân bố và kích thước tiểu phân kim loại đối với mỗi xúc tác là khác nhau. Xúc tác đơn kim loại Pd/rGO cho thấy các hạt nano Pd kích thước nhỏ, đồng đều  $\sim 2 \div 2,5$  nm nhưng nằm che phủ dày đặc, nhiều chỗ kết tụ thành các cụm hạt; đặc biệt ở các chỗ nhiều nếp gấp, có nhiều tấm graphene chồng chập lên nhau thì mật độ phân bố càng dày. Các xúc tác Pd-M/G còn lại thì cho mật độ phân bố các tiểu phân thưa hơn, các hạt nano kim loại nằm rải rác trên bề mặt chất mang, không co cụm và kích thước tiểu phân khá tương đồng nhau ( $\sim 2,3 \div 2,8$  nm). Cấu trúc tế vi của màng rGO trong các xúc tác đa kim loại ít còn chồng chập lên nhau, riêng xúc tác PdA/rGO trên bề mặt chất mang còn xuất hiện các “vết rạn”.



**Hình 3.35. Ảnh TEM của các xúc tác:**

**(a) Pd/rGO, (b) PdA/rGO, (c) PdS/rGO và (d) PdAS/rGO**

**Bảng 3.11. Kết quả phân tích ICP-OES của các xúc tác biến tính trên cơ sở Pd mang trên graphene**

Xúc tác	Tỉ lệ khối lượng nguyên tố theo ICP-OES		Tỉ lệ khối lượng nguyên tố theo lí thuyết	
	Pd (%)	Kim loại khác (%)	Pd (%)	Kim loại khác (%)
Pd/rGO	8,53	-	28,57	-
PdA/rGO	8,03	2,33 (Al)	14,28	14,28 (Al)
PdS/rGO	7,86	2,54 (Si)	27,59	3,45 (Si)
PdAS/rGO	8,34	0,34 (Al); 2,15 (Si)	27,20	1,36 (Al); 3,40 (Si)

Hàm lượng các nguyên tố xác định bằng phương pháp phân tích ICP-OES được chỉ ra trong bảng 3.11. Đáng chú ý là, tỉ lệ khối lượng của Pd đo được trong hầu hết các xúc tác xấp xỉ ~ 8%, so với tỉ lệ lí thuyết đưa vào dao

động trong khoảng  $14 \div 28\%$ , trong khi tỉ lệ khối lượng của các kim loại khác đo được từ 0,34 đến 2,54%.

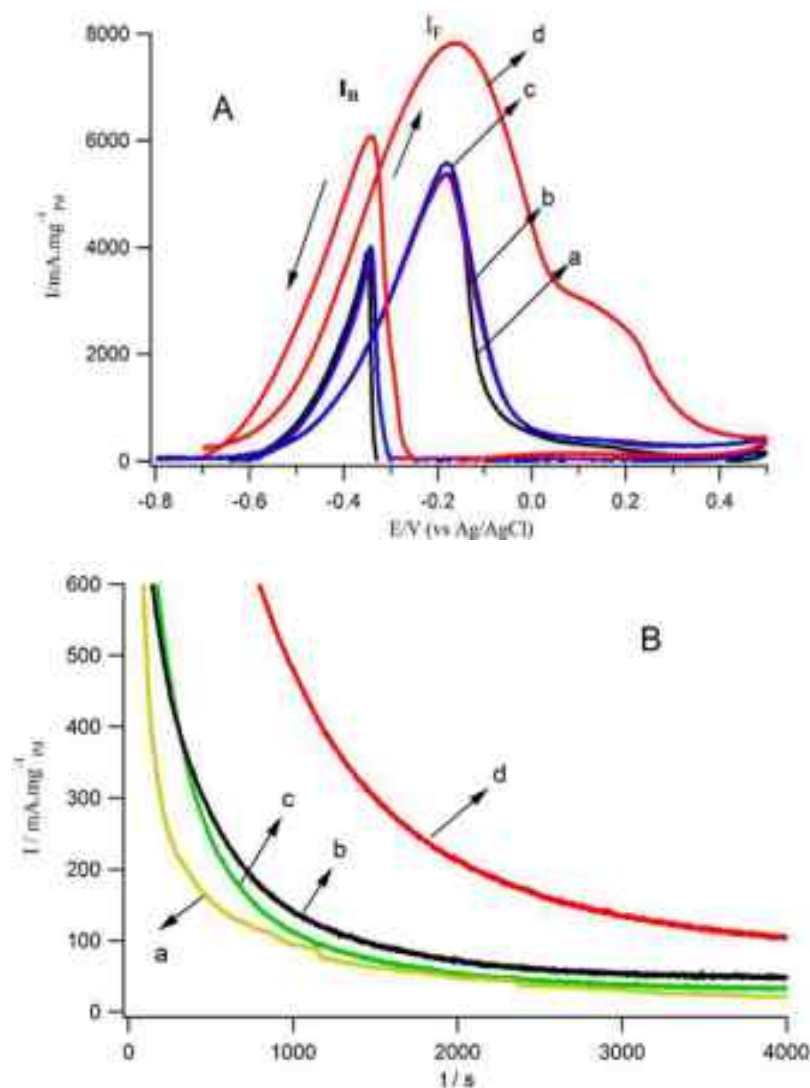
Từ các khảo sát sơ bộ trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol nhận thấy các xúc tác chứa Pd hầu như chỉ thể hiện hoạt tính điện hóa trong môi trường base. Ngoài ra, quá trình tổng quan tài liệu cho thấy một số chất đồng xúc tác sử dụng Pd đòi hỏi pH của môi trường phản ứng phải lớn hơn 8 để Pd có thể hoạt động tốt nhất [197-199]. Cui và đồng nghiệp [196] đã nghiên cứu dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), cùng với một số kết quả thí nghiệm, giải thích nguồn gốc của hiệu ứng pH trong giai đoạn đầu tiên của quá trình oxi hóa điện hóa ethanol dẫn đến sự hình thành acetaldehyde. Thông qua các tính toán DFT, họ nhận thấy rằng rất khó để khử hydro liên tục của ethanol trong môi trường acid do thiếu các hợp chất -OH để loại bỏ hydro ngay lập tức, do đó gây ức chế quá trình oxi hóa điện hóa ethanol. Ngược lại, trong môi trường base, cả ethanol và một lượng đủ -OH có thể hấp phụ trên các tâm hoạt tính Pd, dẫn đến quá trình oxi hóa điện hóa ethanol được diễn ra liên tục. Do vậy nội dung nghiên cứu này chỉ quan tâm và đánh giá hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pd-M/rGO trong môi trường base.

**Bảng 3.12. Hoạt tính điện hóa của các xúc tác trên cơ sở Pd mang trên graphene trong dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M**

Xúc tác	$I_F / \text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	$I_B / \text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	$I_F/I_B$
Pd/rGO	5369	3915	1,37
PdA/rGO	5374	3799	1,41
PdS/rGO	5574	4010	1,39
PdAS/rGO	7822	6111	1,28

Đường von-ampe tuần hoàn và đường quét thế-thời trong dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M của các xúc tác chứa Pd-M/rGO được trình bày

trong bảng 3.12 và hình 3.36. Kết quả điện hóa thu được cho thấy xúc tác PdG đơn kim loại cho hoạt tính điện hóa thấp hơn rõ rệt so với các xúc tác được biến tính khác (hình 3.36A). Cụ thể với EOR trong môi trường base, hoạt tính điện hóa của các chất xúc tác tăng dần theo thứ tự: Pd/rGO (5369 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) < PdA/rGO (5374 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) ≈ PdS/rGO (5574 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) < PdAS/rGO (7822 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) (bảng 3.11).



**Hình 3.36. Kết quả quét dòng thế tuần hoàn CV (hình A) và quét thế-thời CA (hình B) của các xúc tác: (a) Pd/rGO, (b) PdA/rGO, (c) PdS/rGO và (d) PdAS/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 M, tốc độ dòng quét 50 mV s<sup>-1</sup>)**

Tỉ lệ  $I_F/I_B$  càng cao thể hiện quá trình oxi hóa điện hóa ethanol trên bề mặt điện cực xảy ra càng triệt để hơn [200]. Quan sát bảng 3.12 cho thấy, so với xúc tác PdG các xúc tác biến tính bởi đơn kim loại như Al hoặc Si giúp cải thiện giá trị mật độ dòng không đáng kể. Trong khi đó xúc tác PdAS/rGO cho mật độ dòng cao gấp ~1,5 lần so với Pd/rGO, tuy nhiên khi giá trị  $I_F$  tăng nhanh các hợp chất trung gian cũng sinh ra nhiều hơn do đó mật độ dòng quét về  $I_B$  cũng tăng theo đáng kể. Do đó, tuy hoạt tính điện hóa tăng rõ rệt nhưng tỉ lệ  $I_F/I_B$  hầu như không thay đổi.

Đường cong quét thế - thời cho thấy trong khoảng 1000 s đầu tiên của phép đo giá trị mật độ dòng giảm nhanh và đột ngột vì đây là thời điểm các hợp chất trung gian như  $CHO_{ads}$  và  $CO_{ads}$ ... sinh ra nhiều và bám trên bề mặt điện cực gây ngộ độc xúc tác. Cùng xu hướng với các xúc tác chứa Pt được biến tính mang trên graphene, sau 4000 s phản ứng, xúc tác PdAS/rGO duy trì mật độ dòng tốt hơn cả còn  $104,4 \text{ mA mg}_{Pd}^{-1}$ . Cùng chung xu hướng phản ứng với xúc tác PAS/rGO, có thể quy gán việc cải thiện hoạt tính cũng như độ bền của xúc tác lai PdAS/rGO là do sự có mặt đồng thời của hai thành phần xúc tiến là  $AlOOH-SiO_2$ . Tổ hợp pha xúc tiến này không chỉ giúp quá trình phân tán tiểu phân nano Pd tốt hơn, giảm sự che phủ bởi các sản phẩm trung gian, từ đó tăng cường khả năng tiếp xúc giữa các tâm hiệu dụng với phân tử ethanol phản ứng mà còn làm nổi bật vai trò tự sinh  $-OH_{ads}$  giúp giảm thiểu tác động của  $CO_{ads}$  đến xúc tác.

Như vậy, trong môi trường base, cả hai dòng xúc tác chứa Pt và Pd được biến tính bởi Al-Si mang trên graphene đều thể hiện hoạt tính điện hóa trong EOR nổi trội hơn nhiều so với xúc tác không biến tính. Đáng chú ý là xúc tác PdAS/rGO cho hoạt tính cao hơn rõ rệt (gấp 2,1 lần) so với xúc tác PA/rGO và gấp 2,2 lần so với xúc tác PAS/rGO. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với các xu hướng nghiên cứu trước đó, thậm chí một số nghiên cứu đã cho rằng Pd là ứng cử viên phù hợp nhất để thay thế Pt trong DEFC.

Thật vậy, khi so sánh giữa xúc tác chứa Pt và Pd, các nhóm nghiên cứu khác nhau [201-203] đều đồng ý rằng cả hai loại xúc tác đều thể hiện tính chất độc đáo tùy thuộc vào môi trường phản ứng. Xúc tác chứa Pt được đánh giá là một ứng viên xuất sắc trong EOR ở cả hai môi trường acid và base. Trong khi đó, ngược lại với Pt, người ta thấy rằng xúc tác chứa Pd khá trơ trong môi trường acid và hầu như không có phản ứng khi được sử dụng làm xúc tác phủ điện cực anode ở vùng giá trị pH thấp. Tuy nhiên, trong môi trường base, xúc tác chứa Pd thể hiện hoạt tính điện hóa vượt trội so với xúc tác chứa Pt [204]. Công bố của Zhang và cộng sự [205] cho thấy xúc tác chứa Pd cho giá trị mật độ dòng gấp 4 lần so với xúc tác chứa Pt ở cùng điều kiện thực nghiệm. Santasalo và đồng nghiệp [203] đã khảo sát các loại nhiên liệu khác nhau như methanol, ethanol và iso-propanol trên cả hai loại xúc tác chứa Pt và xúc tác chứa Pd ở cùng các điều kiện phản ứng. Kết quả thu được cho thấy xúc tác Pt thể hiện hoạt tính điện hóa tốt hơn trong MOR trong khi xúc tác chứa Pd cho thấy quá trình oxi hóa điện hóa ethanol trong môi trường base tốt hơn đáng kể. Các kết quả này đã giúp khẳng định một lần nữa các kết quả nghiên cứu của nhóm Zhang nói trên. Ngoài ra trong nghiên cứu của mình [202], Ma và cộng sự cũng chỉ ra giá trị mật độ dòng tính theo khối lượng kim loại quý của xúc tác Pd cao gấp 3 lần so với xúc tác Pt trong cùng điều kiện quét CV.

Tóm lại, hai dòng xúc tác chứa Pt và Pd trên cơ sở chất mang graphene có những điểm tương đồng trong quá trình EOR như: các đặc tính của một xúc tác điện hóa cơ bản, các thông số ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng, xu hướng phản ứng khi biến tính bởi các pha xúc tiến (kim loại/oxide kim loại khác). Các kết quả này mở ra hướng nghiên cứu tiếp theo, phát triển các xúc tác bimetallic, trimetallic chứa Pd ở khía cạnh hiệu suất, hiệu quả kinh tế, tiến tới thay thế việc sử dụng Pt.

## KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống phương pháp điều chế graphene từ GO bằng cách sử dụng tác nhân khử khác nhau là ethylene glycol và acid shikimic. Kết quả thu được cho thấy, chất lượng sản phẩm graphene rGO-E và rGO-S có các tính chất hóa lý hoàn toàn tương đương nhau, đều có thể được sử dụng làm chất mang tổng hợp xúc tác điện hóa. Mặt khác, các kết quả nghiên cứu trên acid shikimic giúp đa dạng hóa các tác nhân khử trong điều chế graphene, đồng thời mở ra hướng tổng hợp không sử dụng hóa chất độc hại, thân thiện với môi trường, phù hợp với nhu cầu ứng dụng vật liệu graphene trong lĩnh vực y sinh học;
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống các xúc tác biến tính trên cơ sở Pt/rGO bằng các hợp chất của Al, Si, Al-Si, Co, Ni và Co-Ni trong quá trình oxy hóa điện hóa ethanol, ở cả hai môi trường phản ứng acid và base. Kết quả cho thấy, trong cả hai môi trường khảo sát, xúc tác được biến tính bởi Al (xúc tác PA/rGO) và tổ hợp Al-Si (xúc tác PAS/rGO) cho hoạt tính điện hóa và độ bền hoạt tính cao hơn cả, đặc biệt:
  - Xúc tác được biến tính bởi Al (tồn tại dưới dạng AlOOH) cho hoạt tính điện hóa cao nhất, tương ứng với  $1194 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (trong môi trường acid) và  $3691 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (trong môi trường base). Mặt khác, về độ bền hoạt tính, xúc tác PA/rGO thể hiện độ bền hoạt tính cao gấp  $\sim 9$  lần (trong acid) và  $\sim 7$  lần (trong base) so với giá trị tương ứng trên xúc tác Pt/rGO. Việc biến tính bởi các hợp chất của Al hoặc tổ hợp Al-Si không chỉ giúp cải thiện độ phân tán mà còn tăng khả năng neo giữ các tiểu phân nano Pt trên bề mặt chất mang graphene, do đó tăng cường sự tương tác giữa các tâm hoạt tính Pt với các phân tử chất phản ứng, dẫn đến cải thiện đáng kể hoạt tính và độ bền của xúc tác;

- Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính cho thấy, trong môi trường base, sự sụt giảm hoạt tính của xúc tác PA/rGO diễn ra nhanh hơn so với môi trường acid, ứng với độ suy giảm cường độ dòng thể tuần hoàn là 55% sau 1200 vòng quét trong môi trường acid và 49% chỉ sau 300 vòng quét trong môi trường base. Sự thay đổi hình thái cấu trúc xúc tác sau phép đo đánh giá độ bền được ghi nhận bởi phương pháp TEM.
- Đã nghiên cứu biến tính xúc tác Pt/rGO bằng các hợp chất của Al, tổ hợp Al-Si có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxi hóa methanol trong cả hai môi trường acid và base;
  - Trong cả hai môi trường acid và base, xúc tác PA/rGO đều thể hiện hoạt tính điện hóa cao hơn so với xúc tác PAS/rGO;
  - Ở cùng môi trường phản ứng, trong MOR, xúc tác PA/rGO thể hiện hoạt tính điện hóa ( $2924 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  - trong acid và  $9682 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  - trong base) cao hơn tương ứng lần lượt gấp ~2,5 lần và 2,6 lần so với trong EOR.
- Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác biến tính trên cơ sở Pd/rGO bằng các kim loại khác như Al, Si, tổ hợp Al-Si và xác định được xúc tác PdAS/rGO cho hoạt tính điện hóa cao nhất ( $7822 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ), cao hơn xúc tác PA/rGO trong EOR với môi trường base. Độ bền hoạt tính được thể hiện sau 4000 s phép đo dòng - thời gian, xúc tác PdAS/rGO duy trì mật độ dòng còn  $104,4 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  – gấp 1,1 lần so với xúc tác PA/rGO ở cùng điều kiện thực nghiệm.



## CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

- ✓ Đã khảo sát một cách hệ thống các xúc tác Pt/rGO được biến tính bởi các hợp chất của các kim loại khác nhau (M=Al, Si, Al-Si, Co, Ni, Co-Ni) trong phản ứng oxi hóa ethanol trong môi trường acid và base. Đã tổng hợp thành công các chất xúc tác PAS/rGO và PA/rGO có hoạt tính điện hóa cao và bền hoạt tính trong cả hai môi trường acid và base. Trong EOR, hoạt tính của PA/rGO cao hơn gấp ~ 3,6 lần (trong acid) và ~ 1,6 lần (trong base), độ bền hoạt tính cao gấp ~ 9 lần (trong acid) và ~ 7 lần (trong base) so với xúc tác không biến tính Pt/rGO.
- ✓ Đã tổng hợp thành công PdAS/rGO biến tính bởi tổ hợp Al-Si, cho hoạt tính điện hóa cao ( $7822 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ) trong EOR với môi trường base. Xúc tác PdAS/rGO cũng thể hiện độ bền hoạt tính nhờ duy trì mật độ dòng còn  $104,4 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  sau 4000 s quét độ bền - gấp 1,1 lần so với xúc tác PA/rGO ở cùng điều kiện thực nghiệm. Việc biến tính thành công xúc tác Pt/rGO và Pd/graphene bằng các kim loại phổ biến và rẻ tiền nói chung và Al, Si nói riêng 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 giá thành của pin DAFC.
- ✓ Nghiên cứu một cách hệ thống phương pháp điều chế graphene bằng cách khử hóa GO bởi hai tác nhân khử ethylene glycol và acid shikimic. Kết quả nghiên cứu trên chất khử có nguồn gốc thực vật - acid shikimic - đóng góp vào việc đa dạng hóa các tác nhân khử trong tổng hợp graphene. Mặt khác, kết quả này mở ra hướng tổng hợp không sử dụng hóa chất độc hại, thân thiện với môi trường, phù hợp với nhu cầu ứng dụng vật liệu graphene trong lĩnh vực y sinh học và các mục đích đặc biệt khác.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Tuấn Anh, **Trần Thị Liên**, Nguyễn Quang Minh. *Nghiên cứu độ ổn định hoạt tính oxi hóa điện hóa methanol và ethanol của xúc tác Pt- $AlOOH-SiO_2/rGO$* ; Tạp chí Xúc tác Hấp phụ, Tập 5, Số 4, trang 3-8 (2016).
2. Thu Ha Thi Vu, **Lien Tran Thi**, Léa Vilcocq, Luis Cardenas, Thanh Thuy Thi Tran, Francisco J. Cadete Santos Aires, Bui Ngoc Quynh, Nadine Essayem. *Influence of platinum precursor on electrocatalytic activity of Pt/rGO catalyst for methanol oxidation*. Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, Tập 5, số 2, trang 128-134 (2016).
3. Vũ Thị Thu Hà, **Trần Thị Liên**, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Quang Minh, Nguyễn Thị Thảo, Vũ Tuấn Anh. *Tổng hợp xúc tác PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxi hóa ethanol*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Tập 16, số 5, trang 12-16 (2017).
4. **Tran L. T.**, Nguyen Q. M., Nguyen M. D., Thi Le H. N., Nguyen T. T., & Thi Vu T. H. *Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media*. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 43, Issue 45, Pages 20563-20572 (2018).
5. **Tran LT**, Tran TTT, Le HNT, Nguyen QM, Nguyen MD, Vu TTH. *Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide Nanosheets using Shikimic Acid for Supercapacitors*. J Chem Sci Eng, 2(1): 45-52 (2019).
6. Minh Dang Nguyen, **Lien Thi Tran**, Quang Minh Nguyen, Thao Thi Nguyen, and Thu Ha Thi Vu. *Enhancing Activity of Pd-Based/rGO Catalysts by Al-Si-Na Addition in Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium*. Journal of Chemistry, Vol. 2019, Article ID 6842849, 13 pages (2019).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. Andre, K. S. Novoselov (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666-669.
2. Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48, 2127–2150
3. P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1-3), 56-59.
4. Terasawa, T., & Saiki, K. (2012). Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 50(3), 869–874.
5. Dasari, B. L., Nouri, J. M., Brabazon, D., & Naher, S. (2017). Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, 140, 766–778.
6. Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9–28.
7. Gong JM, Zhou T, Song DD, Zhang LZ (2010). Monodispersed Au nanoparticles decorated graphen as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II). *Sensor Actuat B Chem* 150(2), 491-497.
8. Li ZJ, Xia QF (2012). Recent advances on synthesis and application of graphen as novel sensing materials in analytical chemistry. *Rev Anal Chem* 31(1), 57-81.
9. Yi Huang, Jiajie Liang, and Yongsheng Chen (2012). An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors, *J. Small* 8(12), 1805–1834.
10. T. Cassagneau, J. Fendler (1999). Preparation and Layer-by-Layer Self-Assembly of Silver Nanoparticles Capped by Graphite Oxide Nanosheets. *J. Phys. Chem. B*, 103(11), 1789–1793.
11. Kakaei, K., Esrafil, M.D., & Ehsani, A. (2019). Chapter 7: Alcohol oxidation and hydrogen evolution. *Graphen Surface – Particles and Catalysts*:253-301.
12. Srinivasan, S.; Dave, B.B.; Murugesamoorthi, K.A.; Parthasarathy, A. (1993). Appleby, A.J. Overview of Fuel Cell Technology. In *Fuel cell Systems*; Plenum Press: New York, NY, USA.
13. Katikawong P, Ratana T, Veerasai W (2009) Temperature dependence studies on the electro-oxidation of aliphatic alcohols with modified platinum electrodes. *J Chem Sci* 121(3):329–337.
14. Raskó, J.; Dömök, M.; Baán, K.; Erdöhelyi, A. (2006). FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol-water with oxide-supported platinum catalysts. *Appl. Catal. A* 299, 202–211

15. Christensen, P.A.; Jones, S.W.M.; Hamnett, A. (2012). In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. *J. Phys. Chem. C* 116, 26109–26109.
16. Christensen, P.A.; Jones, S.W.; Hamnett, A. (2013). An in situ FTIR spectroscopic study of the electrochemical oxidation of ethanol at a Pb-modified polycrystalline Pt electrode immersed in aqueous KOH. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 17268–17276
17. Figueiredo, M.C.; Aran-Ais, R.M.; Feliu, J.M.; Kontturi, K.; Kallio, T. (2014). Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media. *J. Catal.* 312, 78–86.
18. Sun, S.; Halseid, M.C.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R.J. (2009). Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. *J. Power Sources* 190, 2–13.
19. Belgsir, E.M.; Bouhier, E.; Yei, H.E.; Kokoh, K.B.; Beden, B.; Huser, H.; Leger, J.M.; Lamy, C. (1991). Electrosynthesis in aqueous medium: A kinetic study of the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules. *Electrochim. Acta* 36, 1157–1164.
20. Tarnowski, D.J.; Korzeniewski, C. (1997). Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. *J. Phys. Chem. B* 101, 253–258.
21. Hitmi, H.; Belgsir, E.; Léger, J.-M.; Lamy, C.; Lezna, R. (1994). A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochim. Acta* 39, 407–415.
22. Planes GA, García G, Pastor E (2007) High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochem Commun* 9(4):839–844.
23. Gao, P.; Chang, S.C.; Zhou, Z.H.; Weaver, M.J. (1998). Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* 272, 161–178.
24. Mostafa E, Abd-El-Latif A-E-AA., Ilsley R, Attard G, Baltruschat H (2012) Quantitative DEMS study of ethanol oxidation: effect of surface structure and Sn surface modification. *Phys Chem Chem Phys* 14(46), 16115–16129.
25. Cunha, E. M., Ribeiro, J., Kokoh, K. B., & de Andrade, A. R. (2011). Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(17), 11034–11042.
26. Ribeiro, J., dos Anjos, D. M., Léger, J.-M., Hahn, F., Olivi, P., de Andrade, A. R., Kokoh, K. B. (2008). Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. *Journal of Applied Electrochemistry* 38(5), 653–662.

27. Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C., & Léger, J.-M. (2006). Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources* 158(1), 18–24.
28. Simões, F. C., dos Anjos, D. M., Vigier, F., Léger, J.-M., Hahn, F., Coutanceau, C., Kokoh, K. B. (2007). Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources* 167(1), 1–10.
29. B.D. Guo, L. Fang, B.H. Zhang, J.R. Gong (2011). Graphene doping: A review. *Insciences J.* 1, 80-89.
30. Y.N. Tang, Z.X. Yang, X.Q. Dai (2012). A theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(48), 16566-16572.
31. G.Q. He, Y. Song, K. Liu, A. Walter, S. Chen, S.W. Chen (2013). Oxygen Reduction Catalyzed by Platinum Nanoparticles Supported on Graphene Quantum Dots. *ACS Catal.* 3, 831-838.
32. N.F. Zhuang, C.C. Liu, L.N. Jia, L. Wei, J.D. Cai, Y.L. Guo, Y.F. Zhang, X.L. Hu, J.Z. Chen, X.D. Chen, Y.X. Tang (2013). Clean unzipping by steam etching to synthesize graphene nanoribbons. *Nanotechnology* 24, 325604.
33. H.D. Jang, S.K. Kim, H. Chang, J.H. Choi, B.G. Cho, E.H. Jo, J.W. Choi, J.X. Huang (2015). Three-dimensional crumpled graphene-based platinum-gold alloy nanoparticle composites as superior electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon* 93, 869-877.
34. L. Zhao, X.L. Sui, J.L. Li, J.J. Zhang, L.M. Zhang, Z.B. Wang (2016). Ultra-fine Pt nanoparticles supported on 3D porous N-doped graphene aerogel as a promising electro-catalyst for methanol electrooxidation. *Cat. Commun.* 86, 46-50.
35. Liu, J., Choi, H. J., & Meng, L.-Y. (2018). A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, 1–15.
36. Shuhui Sun, Gaixia Zhang, Nicolas Gauquelin, Ning Chen, Jiguang Zhou, Songlan Yang, Weifeng Chen, Xiangbo Wmeng, Dongshen Geng, Mohammad N. Banis, Ruying Li, Siyu Ye, Shanna Knights, Gianlugi A. Botton, Tsun-Kong Sham, and Xueling Sun (2013). Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition. *Sci. Rep.* 3:1775, 1-9.
37. Li F, Guo Y, Wu T, Liu Y, Wang W, Gao J. (2013). Platinum nano-catalysts deposited on reduced graphene oxides for alcohol oxidation. *Electrochim Acta* 111(30), 614–620.
38. Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen, Minh Dang Nguyen, Bui Ngoc Quynh (2016). Synthesis of Pt/rGO

- catalysts with two different reducing agents and their methanol electrooxidation activity. *Mater Res Bull* 73, 197–203.
39. Ynuns Yildiz, Sultan Kuzu, Betul Sen, Aysun Savk, Suleyman Akocak, Fatih Sen (2017). Different ligand based monodispersed Pt nanoparticles decorated with rGO as highly active and reusable catalysts for the methanol oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 42(18), 13061–13069.
  40. K.J. Ju, L. Liu, J.J. Feng, Q.L. Zhang, J. Wei, A.J. Wang (2016). Bio-directed one-pot synthesis of Pt-Pd alloyed nanoflowers supported on reduced graphene oxide with enhanced catalytic activity for ethylene glycol oxidation. *Electrochim. Acta* 188, 696–673.
  41. L.T. Sun, H.J. Wang, K. Eid, S.M. Alshehri, V. Malgras, Y. Yamauchi, L. Wang (2016). One-Step Synthesis of Dendritic Bimetallic PtPd Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and Its Electrocatalytic Properties. *Electrochim. Acta* 188, 845–851.
  42. J.T. Zhong, D. Bin, F.F. Ren, C.Q. Wang, C.Y. Zhai, P. Yang, Y.K. Du (2016). Graphene nanosheet-supported Pd nano-leaves with highly efficient electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Colloids Surf. A* 488, 1–6.
  43. Y. Shen, B. Gong, K.J. Xiao, L. Wang (2017). In Situ Assembly of Ultrathin PtRh Nanowires to Graphene Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalysts for the Oxidation of Ethanol, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(4), 3535–3543.
  44. Y.Z. Lu, Y.Y. Jiang, H.B. Wu, W. Chen (2013). Nano-PtPd Cubes on Graphene Exhibit Enhanced Activity and Durability in Methanol Electrooxidation after CO Stripping–Cleaning. *J. Phys. Chem. C* 117, 2926–2938.
  45. H.J. Huang, L.L. Ma, C.S. Tiwary, Q.G. Jiang, K.B. Yin, W. Zhou, P.M. Ajayan (2017). Worm-Shape Pt Nanocrystals Grown on Nitrogen-Doped Low-Defect Graphene Sheets: Highly Efficient Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. *Small* 13(10), 1603013.
  46. Wang M, Song X, Yang Q, Hua H, Dai S, Hu C, Wei D (2015). Pt nanoparticles supported on graphene three-dimensional network structure for effective methanol and ethanol oxidation. *J Power Sources* 273, 624–630.
  47. Huang H, Yang S, Vajtai R, Wang X, Ajayan PM (2014). Pt-decorated 3D architectures built from graphene and graphitic carbon nitride nanosheets as efficient methanol oxidation catalysts. *Adv Mater* 26, 5160–5165.
  48. Baronia R., Goel J., Tiwari S., Singh P., Singh D., Sing P.S., Singhal S.K. (2014). Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC. *Int J Hydrogen Energy* 42, 10238–10247.

49. F.H.B. Lima, W.H. Lizcano-Valbuena, E. Teixeira-Neto, F.C. Nart, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli (2006). Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH electrolytes. *Electrochim. Acta* 52, 385-393.
50. Ren F, Zhai C, Zhu M, Wang C, Wang H, Bin D, Guo J, Yang P, Du Y (2015). Facile synthesis of PtAu nanoparticles supported on polydopamine reduced and modified graphene oxide as a highly active catalyst for methanol oxidation. *Electrochim Acta* 153, 175–183.
51. Yang L, Ding Y, Chen L, Luo S, Tang Y, Liu C (2017). Hierarchical reduced graphene oxide supported dealloyed platinum–copper nanoparticles for highly efficient methanol electrooxidation. *Int J Hydrogen Energy* 42(10), 6705–6712.
52. Wang X, Lan Q, Li Y, Liu S (2017). Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanosheets promoted PtCu/graphene nanocomposites with superior electrocatalytic activity toward methanol oxidation. *Mater Lett* 198, 148–151.
53. Reddy GV, Raghavendra P, Ankamwar B, Sri Chandana P, Senthil Kumar S.M., Subramanyam Sarma L. (2017). Ultrafine Pt–Ru bimetallic nanoparticles anchored on reduced graphene oxide sheets as highly active electrocatalysts for methanol oxidation. *Mater Chem Front* 1(4),757–766.
54. Bo Z, Hu D, Kong J, Yan J, Cen K (2015). Performance of vertically oriented graphene supported platinum-ruthenium bimetallic catalyst for methanol oxidation. *J Power Sources* 273, 530–537.
55. Yan X, Liu T, Jin J, Devar (2016). Well dispersed Pt–Pd bimetallic nanoparticles on functionalized graphene as excellent electro-catalyst towards electrooxidation of methanol. *J Electroanal Chem* 770, 33–38.
56. Ran X, Yang L, Qu Q, Li S, Chen Y, Zuo, Li L (2017). Synthesis of well-dispersive 2.0 nm Pd–Pt bimetallic nanoclusters supported on b-cyclodextrin functionalized graphene with excellent electrocatalytic activity. *RSC Adv* 7,1947–1955.
57. Xu S, Li Z, Lei F, Wang Y, Xie Y, Lin S (2017). Facile synthesis of hydrangea-like core-shell Pd@ Pt/graphene composite as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Appl Surf Sci* 426(31), 351–359.
58. Kepeniene V, Tamašauskaite L, Tamašiunaite L, Jablonskiene J, Semasko M, Vaiciuniene J, Vaitkus (2016). One-pot synthesis of graphene supported platinum–cobalt nanoparticles as electrocatalysts for methanol oxidation. *Mater Chem Phys* 171, 145–152.
59. Cao, J., Chen, H., Zhang, X., Zhang, Y., & Liu, X. (2018). Graphene-supported platinum/nickel phosphide electrocatalyst with improved activity and stability for methanol oxidation. *RSC Advances*, 8(15), 8228–8232.

60. Ali, S., Khan, I., Khan, S. A., Sohail, M., Ahmed, R., Rehman, A. ur, ... Morsy, M. A. (2017). Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 795, 17–25.
61. A.B. Yousaf, M. Imran, A. Zeb, T. Wen, X. Xie, Y.F. Jiang, C.Z. Yuan, A.W. Xu (2016). Single Phase PtAg Bimetallic Alloy Nanoparticles Highly Dispersed on Reduced Graphene Oxide for Electrocatalytic. Application of Methanol Oxidation Reaction *Electrochim. Acta* 197, 117-125.
62. Y.P. Yang, P. Cheng, S.P. Huag (2016). Unraveling the roles of iron in stabilizing the defective graphene-supported PtFe bimetallic nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 688, 1172-1180.
63. Chao L, Qin Y, He J, Ding D, Chu F (2017). Robust three dimensional N-doped graphene supported Pd nanocomposite as efficient electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *Int J Hydrogen Energy* 42(22), 15107–15114.
64. Chen X, Cai Z, Chen X, Oyama M (2014). Synthesis of bimetallic PtPd nanocubes on graphene with N,N-dimethylformamide and their direct use for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon* 66, 387–394.
65. M. Martins, B. Šljukić, Ö. Metin, M. Sevim, C.A.C. Sequeira, T. Şener, D.M.F. Santos (2017). Bimetallic PdM (M = Fe, Ag, Au) alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as catalysts for direct borohydride fuel cells. *J. Alloys Compd.* 718 (2017) 204-214.
66. Awasthi R, Singh RN (2013). Graphene-supported Pd–Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity. *Carbon* 51, 282–289
67. Li L, Chen M, Huang G, Yang N, Zhang L, Wang H, Liu Y, Wang W, Gao J (2014). A green method to prepare Pd–Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide and their electrochemical catalysis of methanol and ethanol oxidation. *J Power Sources* 263, 13–21.
68. Zhang L, Wang H, Li X, Xia F, Liu Y, Xu X, Gao J, Xing F (2015). One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol. *Electrochim Acta* 172, 42–51.
69. Chen A, Ostrom C (2015). Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical application. *Chem Rev* 115, 11999–2044.
70. Jin Y, Han D, Jia W, Li F, Li R, Gao W, Han D, Huang G, Chen X, Zheng M (2017). BN codoped graphene as a novel support for Pd catalyst with enhanced catalysis for ethanol electrooxidation in alkaline medium. *J Electrochem Soc* 164(6), F638–F644.



71. Fan Y, Zhao Y, Chen D, Wang X, Peng X, Tian J (2015). Synthesis of Pd nanoparticles supported on PDDA functionalized graphene for ethanol electrooxidation. *Int J Hydrogen Energy* 40, 322–329.
72. Ahmed, M. S., & Jeon, S. (2014). Highly Active Graphene-Supported Ni<sub>x</sub>Pd<sub>100-x</sub> Binary Alloyed Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in an Alkaline Media. *ACS Catalysis*, 4(6), 1830–1837.
73. Zhang H, Shang Y, Zhao J, Wang J (2017). Enhanced electrocatalytic activity of ethanol oxidation reaction on palladium-silver nanoparticles via removable surface ligands. *ACS Appl Mater Interfaces* 9(19), 16635–16643.
74. Zhang H, Han X, Zhao Y (2017). Pd-TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on reduced graphene oxide: green synthesis and improved electrocatalytic performance for methanol oxidation. *J Electroanal Chem* 799, 84–91.
75. Hu Y, Mei T, Li J, Wang J, Wang X (2017). Porous SnO<sub>2</sub> hexagonal prism-attached Pd/rGO with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation. *RSC Adv* 7(47), 29909–29915.
76. H. Huang, Q. Chen, M. He, X. Sun, X. Wang, A ternary Pt/MnO<sub>2</sub>/graphene nanohybrid with an ultrahigh electrocatalytic activity toward methanol oxidation, *J. Power Sources* 239 (2013) 189–195.
77. S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, Graphene-Based nanosheets with a sandwich structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4795-4799.
78. D.C. Lee, H.N. Yang, S.H. Park, K.W. Park, W.J. Kim (2015). Self-humidifying Pt-graphene/SiO<sub>2</sub> composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Membr. Sci.* 474, 254–262.
79. Seger, B.; Kongkanand, A.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. (2008). Platinum Dispersed on Silica Nanoparticle as Electrocatalyst for PEM Fuel Cell. *J. Electroanal. Chem.* 621, 198- 204.
80. Sahu, A. K.; Selvarani, G.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Shukla, A. K. (2007). A Sol-Gel Modified Alternative Nafion-Silica Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 154, B123-B132.
81. Liu, B.; Chen, J. H.; Zhong, X. X.; Cui, K. Z.; Zhou, H. H.; Kuang, Y. F (2007). Preparation and Electrocatalytic Properties of Pt-SiO<sub>2</sub> Nanocatalysts for Ethanol Electrooxidation. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 139-144.
82. Melvin, A. A., Joshi, V. S., Poudyal, D. C., Khushalani, D., & Haram, S. K. (2015). Electrocatalyst on Insulating Support: Hollow Silica Spheres Loaded with Pt Nanoparticles for Methanol Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(12), 6590–6595.

83. S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, J. Cui, H. Zheng, Y. Li (2014), SiO<sub>2</sub> promoted Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1-propanediol, *Appl. Catal. B* 158–159, 391–399.
84. S. Guo, Y. Du, X. Yang, S. Dong, E. Wang (2011). Solid-State Label-Free Integrated Aptasensor Based on Graphene-Mesoporous Silica–Gold Nanoparticle Hybrids and Silver Microspheres, *Anal. Chem.* 83, 8035–8040.
85. BURGI, T. (2005). Combined in situ attenuated total reflection infrared and UV–vis spectroscopic study of alcohol oxidation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 229(1), 55–63.
86. Verma LK (2000) Studies on methanol fuel cell. *J Power Sources* 86:464–468.
87. X. Zhang, B. Zhang, D.Y. Liu, J.L. Qiao (2015). One-pot synthesis of ternary alloy CuFePt nanoparticles anchored on reduced graphene oxide and their enhanced electrocatalytic activity for both methanol and formic acid oxidation reactions, *Electrochim. Acta* 177, 93-99.
88. Q.Q. Xia, L.Y. Zhang, Z.L. Zhao, C.M. Li (2017). Growing Platinum-Ruthenium-Tin ternary alloy nanoparticles on reduced graphene oxide for strong ligand effect toward enhanced ethanol oxidation reaction. *J. Colloid Interface Sci.* 506, 135-143.
89. Y. Kim, Y. Noh, E.J. Lim, S. Lee, S.M. Choi, W.B. Kim (2014) Star-shaped Pd@Pt core–shell catalysts supported on reduced graphene oxide with superior electrocatalytic performance, *J. Mater. Chem. A* 2(19), 6976-6986.
90. R.G. Chaudhuri, S. Paria (2012). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 112(4), 2373-2433.
91. Q.Liu, Y. R. Xu, A.J. Wang, J.J. Feng (2016). A single-step route for large-scale synthesis of core–shell palladium@platinum dendritic nanocrystals/reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties. *J. Power Sources* 302, 394-401.
92. Feng JX, Zhang QL, Wang AJ, Wei J, Chen JR, Feng JJ (2014). Caffeine-assisted facile synthesis of platinum@palladium core-shell nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Electrochim Acta* 142, 343–350.
93. Li SS, Lv JJ, Hu YY, Zheng JN, Chen JR, Wang AJ, Feng JJ (2014). Facile synthesis of porous Pt–Pd nanospheres supported on reduced graphene oxide nanosheets for enhanced methanol electrooxidation. *J Power Sources* 247, 213–218.
94. K.Y. Cho, Y.S. Yeom, H.Y. Seo, P. Kumar, A.S. Lee, K.Y. Baek, H.G. Yoon (2017). Molybdenum-Doped PdPt@Pt Core-Shell Octahedra Supported by Ionic Block Copolymer-Functionalized Graphene as a Highly Active and Durable Oxygen Reduction Electrocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(2), 1524-1535.

95. D.N. Li, A.J. Wang, J. Wei, Q.L. Zhang, J.J. Feng (2018). Dendritic platinum-palladium/palladium core-shell nanocrystals/reduced graphene oxide: One-pot synthesis and excellent electrocatalytic performances. *J. Colloid Interf.Sci.* 514, 93-101.
96. J.J. Feng, S.S. Chen, X.L. Chen, X.F. Zhang, A.J. Wang (2018). One-pot fabrication of reduced graphene oxide supported dendritic core-shell gold@gold-palladium nanoflowers for glycerol oxidation *J Colloid Interf. Sci.* 509, 73-81.
97. T.D. Thanh, N.D. Chuong, H.V. Hien, N.H. Kim, J.H. Lee (2018). CuAg@Ag Core-shell Nanostructure Encapsulated by N-Doped Graphene as a High Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater.Interfaces*, 10(5), 4672-4681.
98. R. Ojani, R. Valiollahi, J.B. Raof (2014). , The environmental performance of current and future passenger vehicles: Life cycle assessment based on a novel scenario analysis framework. *Energy* 74 (2014) 871-883.
99. S.S.Li, J.Y. Yu, Y.Y. Hu, A.J. Wang, J.R. Chen, J.J. Feng (2014). Simple synthesis of hollow Pt–Pd nanospheres supported on reduced graphene oxide for enhanced methanol electrooxidation. *J. Power Sources* 254, 119-125.
100. Y.Q. Jiang, X.L. Fan, X.Z. Xiao, T. Qin, L.T. Zhang, F.L. Jiang, M. Li, S.Q. Li, H.W. Ge, L.X. Chen (2016). Novel AgPd hollow spheres anchored on graphene as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature. *J. Mater. Chem. A* 4(2), 657-666.
101. Xia, X., Wang, Y., Ruditskiy, A., & Xia, Y. (2013). 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties. *Advanced Materials*, 25(44), 6313–6333.
102. Julkapli NM, Bagheri S (2015). Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. *Int J Hydrogen Energy* 40, 948–979.
103. T. Kuila, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee (2013). Recent advances in efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials, *Nanoscale* 5, 52–71.
104. S. Pei, H.M. Cheng (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50(9), 3210–3228.
105. Zhang W, Yao Q, Wu X, Fu Y, Deng K, Wang X (2016). Intimately coupled hybrid of graphitic carbon nitride nanoflakelets with reduced graphene oxide for supporting Pd nanoparticles: a stable nanocatalyst with high catalytic activity towards formic acid and methanol electrooxidation. *Electrochim Acta* 200, 131–41.
106. Jana, M., Saha, S., Khanra, P., Murmu, N. C., Srivastava, S. K., Kuila, T., & Lee, J. H. (2014). Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung

- beans (*Phaseolus aureus* L.) and its application as energy storage electrode material. *Materials Science and Engineering: B*, 186, 33–40.
107. Zhu C, Guo S, Fang Y, Dong S (2010) Reducing sugar: New functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano* 4: 2429-2437.
  108. Akhavan O, Ghaderi E, Aghayee S, Fereydoonia Y, Talebi A (2012) The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *J Mater Chem* 27, 13773-13781.
  109. Zhang J, Yang H, Shen G, Cheng P, Zhang J, et al. (2010) Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem Commun* 46, 1112-1114.
  110. Fernández-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, VillarRodil S, Fernandez PS, et al. (2010) Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 114, 6426-6432.
  111. Gao J, Liu F, Liu Y, Ma N, Wang Z, et al. (2010) Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem Mater* 22, 2213-2218.
  112. Xing B, Yuan R, Zhang C, Huang G, Guo H, et al. (2017) Facile synthesis of graphene nanosheets from humic acid for supercapacitors. *Fuel Process Technol* 65: 112-122.
  113. T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee (2012). A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* 50(3), 914–921
  114. Vu THT, Tran TTT, Le HNT, Nguyen PHT, Bui NQ, et al. (2015) A new green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using caffeine. *Bull Mater Sci* 38, 667-671.
  115. Akhavan O, Kalae M, Alavi ZS, Esfandiar A, Ghiasi SMA (2012) Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide. *Carbon* 50, 3015-3025.
  116. Akhavan O, Ghaderi E (2010) *Escherichia coli* bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon* 50, 1853-1860.
  117. Salas EC, Sun Z, Luttge A, Tour JM (2010) Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS Nano* 4, 852-4856.
  118. Rawat G, Tripathi P, Saxena RK (2013) Expanding horizons of shikimic acid. Recent progresses in production and its endless frontiers in application and market trends. *Appl Microbiol Biotechnol* 97, 4277- 4287.
  119. Nguyễn Quyết Chiến, Đoàn Thị Mai Hương, Phạm Văn Cường, Trần Thu Thủy, Lê Anh Tuấn, Phạm Xuân Vũ và Nguyễn Văn Hùng (2006) Phân lập Axít Shikimic từ quả hồi Việt Nam (*Illicium Verum* Hook. f - Illiciaceae) *Hóa học số* 6, 745-748.

120. Sun Y, Du C, An M, Du L, Tan Q, Liu C, Gao Y, Yun G (2015). Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction. *J Power Sources* 300, 245–253.
121. Shown I, Hsu HC, Chang YC, Lin CH, Roy PK, Ganguly A, Wang CH, Chang JK, Wu C, Chen LC, Chen KH (2014). Highly efficient visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels by Cunanoparticle decorated graphene oxide. *Nano Lett* 14(11), 6097–6103.
122. Du S, Lu Y, Steinberger-Wilckens R (2014). PtPd nanowire arrays supported on reduced graphene oxide as advanced electrocatalysts for methanol oxidation. *Carbon* 79, 346–353.
123. Chen X, Wu G, Chen J, Chen X, Xie Z, Wang X (2011). Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *J Am Chem Soc* 133, 3693–3695.
124. Li D, Xu H, Zhang L, Leung DY, Vilela F, Wang H, Xuan J (2016). Boosting the performance of formic acid microfluidic fuel cell: oxygen annealing enhanced Pd@graphene electrocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 41(24), 10249–10254.
125. Zhang LY, Zhao ZL, Yuan W, Li CM (2016). Facile one-pot surfactant-free synthesis of uniform Pd<sub>6</sub>Co nanocrystals on 3D graphene as an efficient electrocatalyst toward formic acid oxidation. *Nanoscale* 8, 1905–1909.
126. Zhang X, Zhu J, Tiwary CS, Ma Z, Huang H, Zhang J, Lu Z, Huan W, Wu Y (2016). Palladium nanoparticles supported on nitrogen and sulfur dual-doped graphene as highly active electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces* 8(17), 10858–10865.
127. Zhang LY, Zhao ZL, Li CM (2015). Formic acid-reduced ultrasmall Pd nanocrystals on graphene to provide superior electrocatalytic activity and fuel cell toward formic acid oxidation. *Nano Energy* 11, 71–77.
128. Niu T, Liu GL, Liu Y (2014). Preparation of Ru/graphen-meso-macroporous SiO<sub>2</sub> composite and their application to the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>- rich gases. *Appl Catal B: Environ* 154, 82–92.
129. Primo A, Esteve-Adell I, Coman SN, Candu N, Parvulescu VI, Garcia H (2016). One-step pyrolysis preparation of 1.1.1 oriented gold nanoplatelets supported on graphene and six orders of magnitude enhancement of the resulting catalytic activity. *Angew Chem Int Ed* 55, 607–612.
130. Candu N, Dhakshinamoorthy A, Apostol N (2017). Oriented Au nanoplatelets on graphene promote Suzuki-Miyaura coupling with higher efficiency and different reactivity pattern than supported palladium. *J Catal* 352, 59–66.

- 131.** Yang L, Yan D, Liu C, Song H, Tang Y, Luo S, Lu M (2015). Vertically oriented reduced graphene oxide supported dealloyed palladium-copper nanoparticles for methanol electrooxidation. *J Power Sources* 278, 725–732.
- 132.** Navaee A, Salimi A (2016). Anodic platinum dissolution, entrapping by amine functionalized-reduced graphene oxide: a simple approach to derive the uniform distribution of platinum nanoparticles with efficient electrocatalytic activity for durable hydrogen evolution and ethanol oxidation. *Electrochim Acta* 211, 322–330.
- 133.** Zhong X, Yu H, Wang X, Liu L, Jiang Y, Wang L, Zhuang G, Chu Y, Li X, Wang J (2014). Pt@Au nanorods uniformly decorated on pyridyne cycloaddition graphene as a highly effective electrocatalyst for oxygen reduction. *ACS Appl Mater Interfaces* 6, 13448–13454.
- 134.** Zheng JN, Li SS, Ma X, Chen FY, Wang AJ, Chen JR, Feng JJ (2014). Green synthesis of core-shell gold-palladium@palladium nanocrystals dispersed on graphene with enhanced catalytic activity toward oxygen reduction and methanol oxidation in alkaline media. *J Power Sources* 262, 270–278.
- 135.** Yousaf AB, Imran M, Zeb A, Xie X, Liang K, Zhou X, Yuan CZ, Xu AW (2016). Synergistic effect of graphene and multi-walled carbon nanotubes composite supported Pd nanocubes on enhancing catalytic activity for electro-oxidation of formic acid. *Catal Sci Technol* 6(13), 4794–4801.
- 136.** Xu GR, Hui JJ, Huang T, Chen Y, Lee JM (2015). Platinum nanocuboids supported on reduced graphene oxide as efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *J Power Sources* 285, 393–399.
- 137.** P. Raghavendra, G.V. Reddy, R. Sivasubramanian, P.S. Chandana, L.S. Sarma (2017). Facile Fabrication of Pt-Ru Nanoparticles Immobilized on Reduced Graphene Oxide Support for the Electrooxidation of Methanol and Ethanol. *ChemistrySelect* 2(35), 11762-11770.
- 138.** K. Gopalsamy, J. Balamurugan, T.D. Thanh, N.H. Kim, D. Hui, J.H. Lee (2017). Surfactant-free synthesis of NiPd nanoalloy/graphene bifunctional nanocomposite for fuel cell. *Compos Part B* 114, 319-327.
- 139.** Fan Y, Zhao Y, Chen D, Wang X, Peng X, Tian J (2015). Synthesis of Pd nanoparticles supported on PDDA functionalized graphene for ethanol electrooxidation. *Int J Hydrogen Energy* 40, 322–329.
- 140.** Yue R, Wang H, Bin D, Xu J, Du Y, Lu W, Guo J (2015). Facile one-pot synthesis of Pd-PEDOT/graphene nanocomposites with hierarchical structure and high electrocatalytic performance for ethanol oxidation. *J Mater Chem A* 3, 1077–1088.

- 141.** Kumar VB, Sanetuntikul J, Ganesan P, Porat ZE, Shanmugam S, Gedanken A (2016). Sonochemical formation of Ga-Pt intermetallic nanoparticles embedded in graphene and its potential use as an electrocatalyst. *Electrochim Acta* 190, 659–667.
- 142.** Nguyễn Thị Phương Thoa (2015), Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng, mã số ĐT.NCCB-ĐHUĐ.2011-G11, TP Hồ Chí Minh.
- 143.** 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 graphene ứng dụng trong pin nhiên liệu”, Mã số 101/2013/HD-NDT.
- 144.** Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen (2015). Nadine Essayem; Pt-AlOOH-SiO<sub>2</sub>/graphene hybrid nanomaterial with very high electrocatalytic performance for methanol oxydation. *Journal of Power Sources* 276, 340-346.
- 145.** Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen, Hung Tran Nguyen, Ngoc Quynh Bui (2015). Solvothermal synthesis of Pt-SiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxydation. *Electrochimica Acta* 161, 335–342.
- 146.** Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Văn Chúc, Nguyễn Thị Phương Hòa, Trần Thị Liên, Nguyễn Thanh Bình, Vũ Thị Thu Hà (2014). 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*, T.52 (6B), 46 - 49.
- 147.** Pham, V. V., Ta, V.-T., & Sunglae, C. (2017). Synthesis of NiPt alloy nanoparticles by galvanic replacement method for direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(18), 13192–13197.
- 148.** Đỗ Chí Linh (2018), “Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá tính chất vật liệu xúc tác Pt và hợp kim Pt có kích thước nano trên nền vật liệu carbon áp dụng làm điện cực trong pin nhiên liệu màng trao đổi ion", Luận án Tiến sĩ.
- 149.** Nguyễn Văn Thức, Nguyễn Xuân Hoàn, Nguyễn Sáu Quyên, Huỳnh Thị Lan Phương, Nguyễn Thị Cẩm Hà (2015). Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của xúc tác điện hóa có chứa Paladi cho quá trình oxi hóa glyxerol trong môi trường kiềm. *Tạp chí hóa học*, 53(4E1), 92-96.
- 150.** Lien Thi Tran, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Quang Minh Nguyen, Minh Dang Nguyen and Thu Ha Thi Vu (2019). Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide Nanosheets using Shikimic Acid for Supercapacitors. *J Chem Sci Eng*, 2(1), 45-52.
- 151.** Thu Ha Thi Vu, Léa Vilcocq, Lien Tran Thi, Luis Cardenas, Thanh Thuy Thi Tran, Francisco J. Cadete Santos Aires, Bui Ngoc Quynh, Nadine Essayem (2016).

- Influence of platinum precursor on electrocatalytic activity of Pt/rGO catalyst for methanol oxidation. *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, 5(2), 128-134.
152. V. Kepenienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, K. Antanavičiūtė, A. Balčiūnaitė, and E. Norkus (2015); Comparison of Electrocatalytic Properties of PtCo/Graphene Catalysts for Ethanol, Methanol and Borohydride Oxidation; *ECS Transactions* 69 (17), 785-794.
  153. Mahapatra, S. S., & Datta, J. (2011). Characterization of Pt-Pd/C Electrocatalyst for Methanol Oxidation in Alkaline Medium. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, 1–16.
  154. Ray, S. C. (2015). Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, 39–55
  155. Qui JD, Wang GC, Liang RP, Xia XH, Yu HW (2011). Controllable deposition of platinum nanoparticles on graphene as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Phys Chem* 115, 15639-15645.
  156. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* 97(18), 187401.
  157. E. K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car (2007). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters* 8, 36-41.
  158. Li, X. T., Lei, H., Yang, C., & Zhang, Q. B. (2018). Electrochemical fabrication of ultra-low loading Pt decorated porous nickel frameworks as efficient catalysts for methanol electrooxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources* 396, 64–72.
  159. Gnanaprakasam, P., Jeena, S. E., & Selvaraju, T. (2015). 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. *Journal of Materials Chemistry A* 3(35), 18010–18018.
  160. Ma, X.; Luo, L.; Zhu, L.; Yu, L.; Sheng, L.; An, K.; Ando, Y.; Zhao, X (2013). Pt–Fe catalyst nanoparticles supported on single-wall carbon nanotubes: Direct synthesis and electrochemical performance for methanol oxidation. *J. Power Sour* 241, 274–280.
  161. Tayal, J., Rawat, B., & Basu, S. (2011). Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(22), 14884–14897.
  162. Ramli, Z. A. C., & Kamarudin, S. K. (2018). Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a Review. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 410-435.



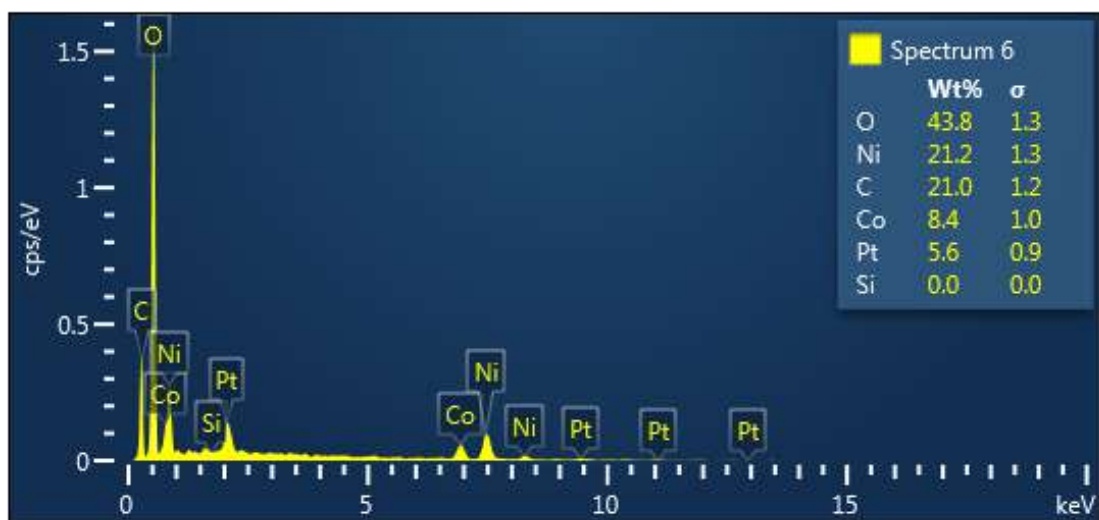
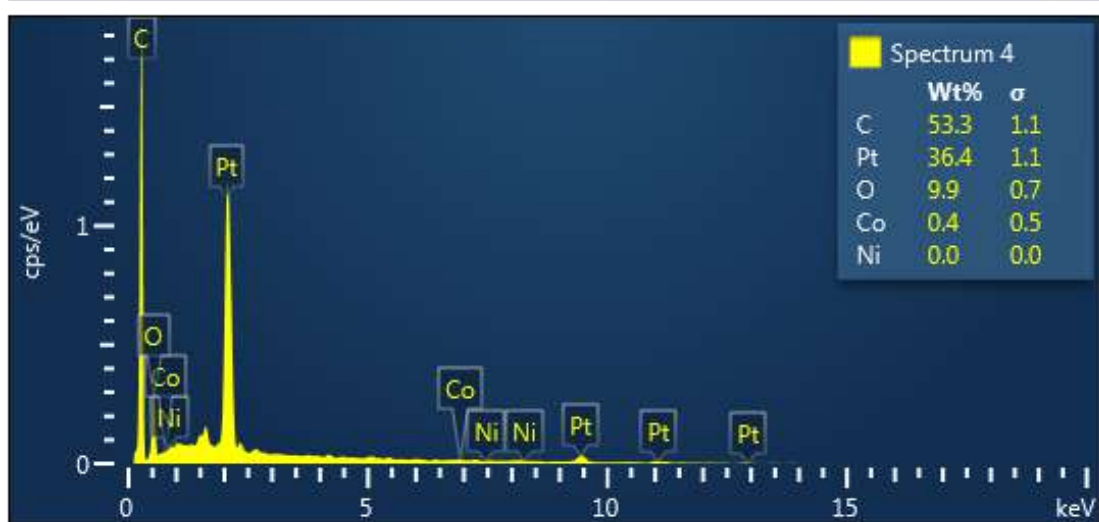
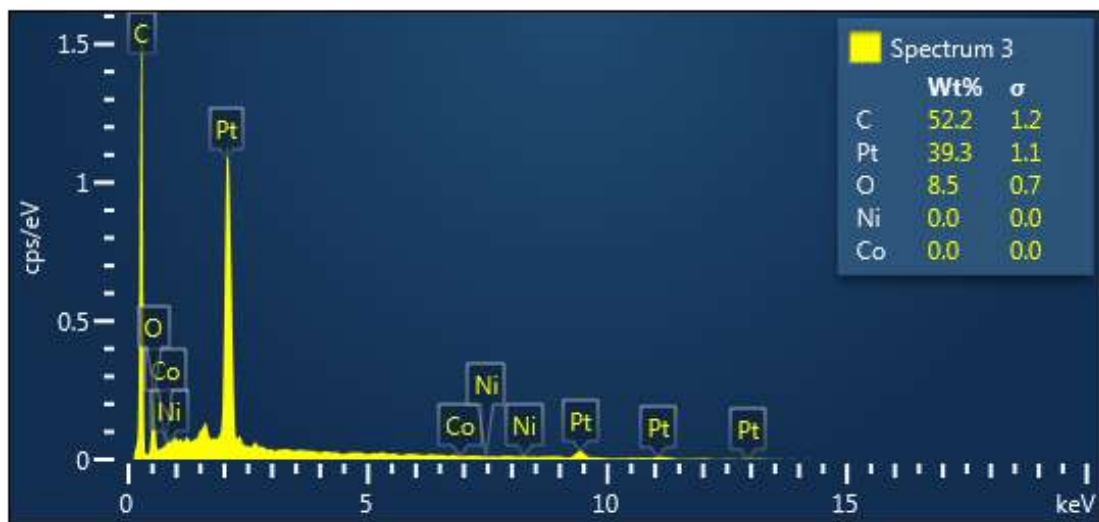
- 163.** Wang, X., Li, C., & Shi, G. (2014). A high-performance platinum electrocatalyst loaded on a graphene hydrogel for high-rate methanol oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(21), 10142.
- 164.** Arteaga, G., Rivera-Gavidia, L., Martínez, S., Rizo, R., Pastor, E., & García, G. (2019). Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts. *Surfaces* 2(1), 16–31.
- 165.** Karim Kakaei (2015). Decoration of graphene oxide with Platinum Tin nanoparticles for ethanol oxydation. *Electrochimica Acta* 165, 330-337.
- 166.** Li Jialiang, Fu Xinning, Mao Zhou, Yang Yushi, Qiu Tong, Wu Qingzhi (2016). Synthesis of PtM (M<sup>1/4</sup>Co,Ni)/Reduced graphene oxide nanocomposites as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale Res Lett* 11:3.
- 167.** Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammers A, Jia YY, Wu Y, Nguyen T. Son Binh, Ruoff RS S (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45(7), 1558-1565
- 168.** Zhou Y, Holme T, Berry J, Ohno TR, Ginley D, O'Hayre R (2009). Dopant-induced electronic structure modification of HOPT/RGO surfaces: implications for high activity fuel cell catalysts. *J Phys Chem C* 114, 506-515
- 169.** Khadempir Sara, Ahmadpour Ali, Mosavian Mohammad T Hamed, Ashraf Narges, Bamoharram Fatemeh F, Mitchelld Scott G and Jesus M. de la Fuente (2015). A polyoxometalate-assisted approach for synthesis of Pd nanoparticles on graphene nanosheets: synergistic behaviour for enhanced electrocatalytic activity. *RSC Adv* 5, 24319-24326.
- 170.** Park KW, Choi JH, Kwon BK, Lee SA, Sung YE, Ha HY, Hong SA, Kim HS and Wieckowshi A (2002). Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *J Phys Chem B* 106, 1869-1877.
- 171.** Park KW, Choi JH, Sung YE (2003). Structural, chemical, and electronic properties of Pt/Ni thin film electrodes for methanol electrooxidation. *J Phys Chem B* 107, 5851-5856.
- 172.** Huang HJ, Sun DP, Wang X (2012). PtCo alloy nanoparticles supported on graphene nanosheets with high performance for methanol oxidation. *Chin Sci Bull* 57, 3071-3079.
- 173.** Sun Chia-Liang, Tang Jui-Shiang, Brazeau Nicolas, Wu JhingJhou, Ntais Spyridon, Yin Chung-Wei, Chou HL, Baranova EA (2015). Particle size effect of sulfonated graphene supported Pt nanoparticles on ethanol electrooxidation. *Electrochim Acta* 162, 282-289.

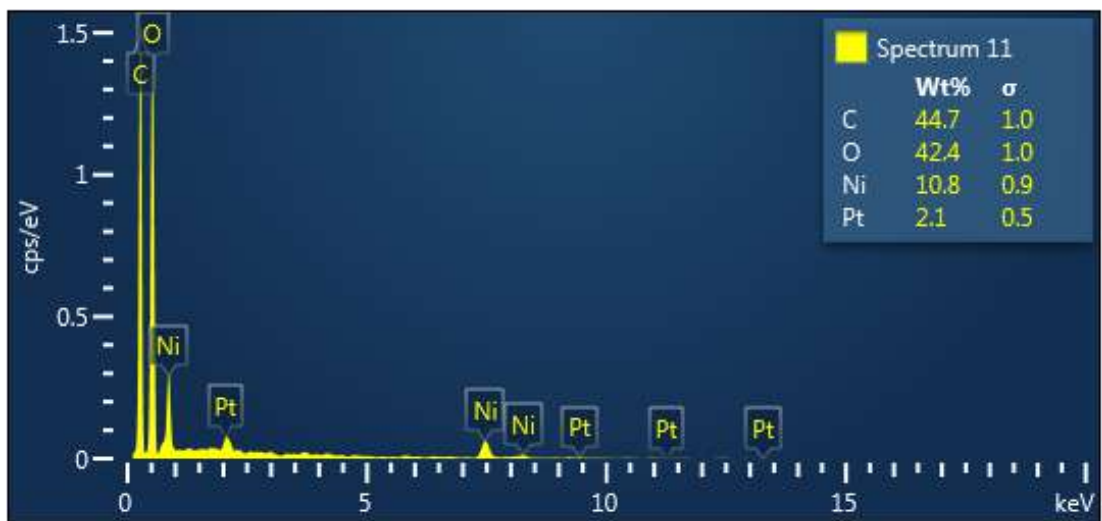
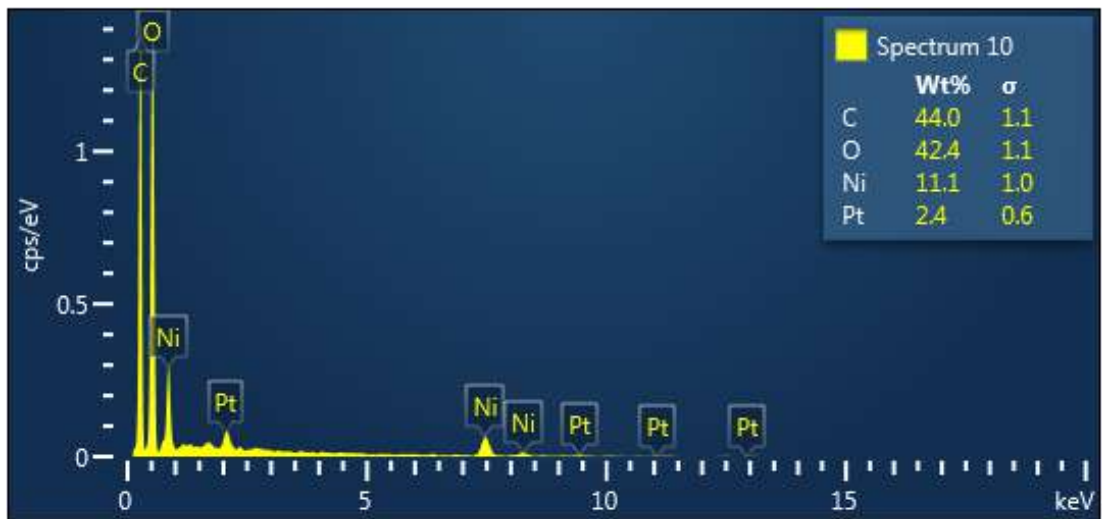
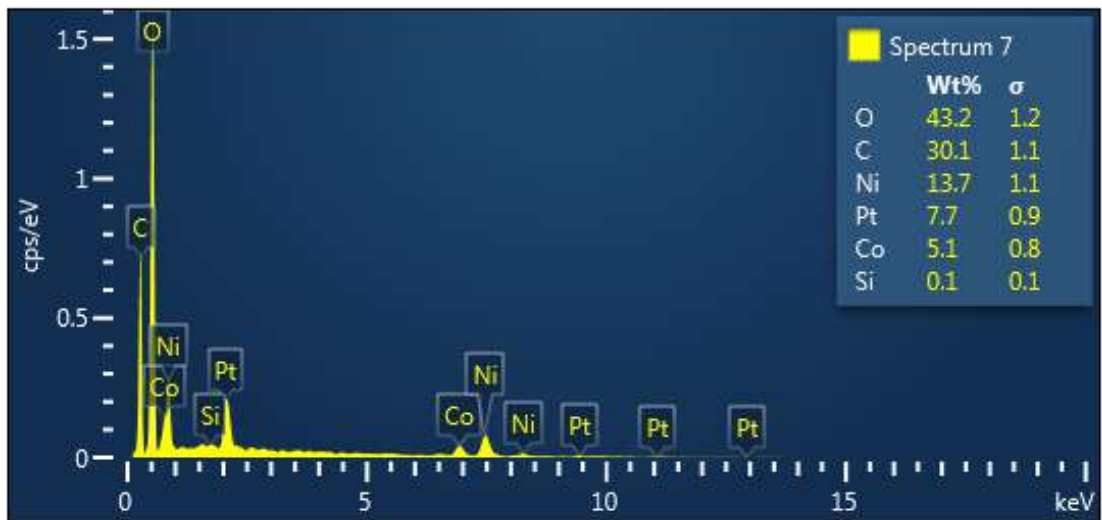
- 174.** Xie Yuhang, Zhang Hulin, Yao Guang, Khan Saeed Ahmed, Cui Xiaojing, Gao Min, Lin Yuan (2017). Highly efficient and stable electrooxidation of methanol and ethanol on 3D Pt catalyst by thermal decomposition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoshells. *J Energy Chem* 26(1), 193-199.
- 175.** Kepeniene V, Tamasauskaite-Tamasiunaite L, Vaiciuniene J, Pakstas V, Norkus E (2016). Pt-CeO<sub>2</sub>/C and Pt-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C as electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *CHEMIJA* 27, 31-36.
- 176.** Duval, Y.; Mielczarski, J. A.; Pokrovsky, O. S.; Mielczarski, E.; Ehrhardt, J. J. 2002 Evidence of the Existence of Three Types of Species at the Quartz - Aqueous Solution Interface at pH 0 - 10: XPS Surface Group Quantification and Surface Complexation Modeling. *J. Phys. Chem. B* 106, 2937-2945.
- 177.** Stamenkovic VR, Mun BS, Arenz M, Mayrhofer KJJ, Lucas CA, Wang G, Ross PN & Markovic NM (2007). Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat Mater* 6, 241-247.
- 178.** Stamenkovic V, Mun BS, Mayrhofer KJJ, Ross PN, Markovic NM, Rossmeisl J, Greeley J, Norskov JK (2006). Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew Chem Int Ed* 45, 2897-2990.
- 179.** E. Herrero, K. Franaszczuk and A. Wieckowski (1994). Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study, *J. Phys. Chem.*, 98(19), 5074–5083.
- 180.** Hussein Rostami, Abbas Ali Rostami and Abdollah Omrani (2016). An electrochemical method to prepare of Pd/Cu<sub>2</sub>O/MWCNTs nanostructure as an anodelectrocatalyst for alkaline direct ethanol fuel cells. *Electrochemical Acta* 194, 431-440.
- 181.** E. Tavakoliana, J. Tashkhouriana, Z. Razmia, H. Kazemib and M. Hosseini-Sarvari (2016). Ethanol Electroxydation at Carbon Paste Electrode Modified with Pd-ZnO Nanoparticles. *Sensors and Actuators B* 230, 87-93.
- 182.** Yue Feng, Duan Bin, Ke Zhang, Fangfang Ren, Jin Wang and Yukou Du (2016). One-step synthesis of nitrogen-doped graphene supported PdSn bimetallic catalysts for ethanol oxydation in alkaline media. *RSC Adv* 6, 19314-19321.
- 183.** Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R (2010). Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *Int J Hydrogen Energy* 35, 365-372.
- 184.** Lai SCS, Koper MTM (2009). Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 11, 10446-10456.

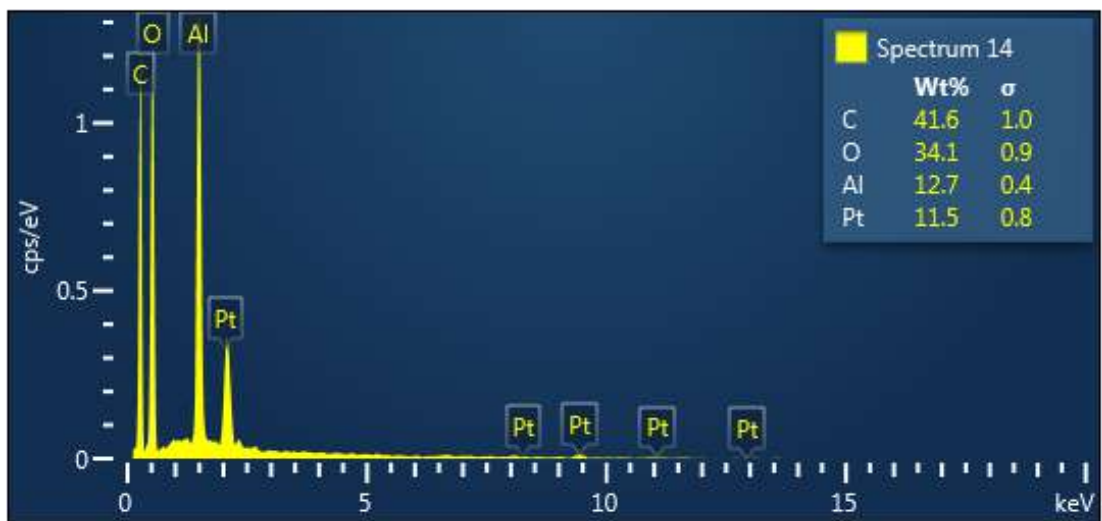
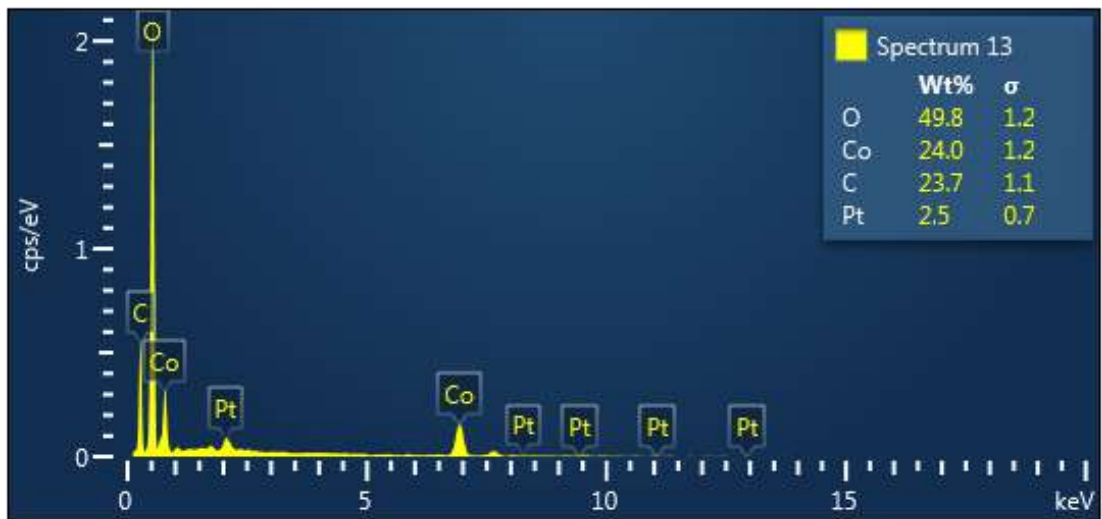
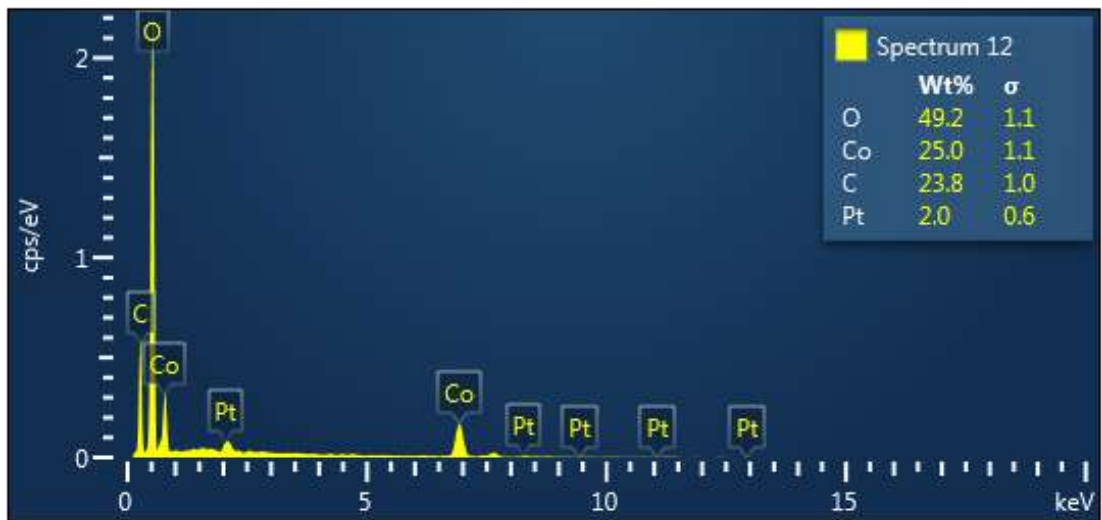
- 185.** Kwon Y, Lai SCS, Rodriguez P, Koper MTM (2011). Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: base or gold catalysis. *J Am Chem Soc* 133, 6914-6917.
- 186.** Bayer D, Berenger S, Joos M, Cremers C, Tu̇bke J (2010). Electrochemical oxidation of C<sub>2</sub> alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. *Int J Hydrogen Energy* 35, 12660-12667.
- 187.** Gojković SaL (2004). Mass transfer effect in electrochemical oxidation of methanol at platinum electrocatalysts. *J Electroanal Chem* 573(2), 271–276.
- 188.** Camara GA, Iwasita T (2005) Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. *J Electroanal Chem* 578(2), 315–321.
- 189.** Vinod Kumar Puthiyapura, Wen-Feng Lin, Andrea E. Russell, Dan J. L. Brett and Christopher Hardacre (2018). Effect of Mass Transport on the Electrochemical Oxidation of Alcohols Over Electrodeposited Film and Carbon-Supported Pt Electrodes. *Topics in Catalysis* 61, 240–253.
- 190.** Cohen, J.L., Volpe, D.J., Abruña, H.D. (2007). Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9(1), 49–77.
- 191.** K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka and Z. Ogumi (2005). Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. *Electrochim. Acta* 51(6), 1085–1090.
- 192.** Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Thị Phương Hòa, Lê Hồng Ngân, Trần Thị Liên, Vũ Thị Thu Hà (2015). Ảnh hưởng của môi trường phản ứng đến hoạt tính oxy hóa điện hóa methanol của xúc tác lai Pt-AlOOH-SiO<sub>2</sub>/graphen. Hội nghị xúc tác hấp phụ toàn quốc lần thứ 8.
- 193.** Kung Chih-Chien, Lin Po-Yuan, Xue Yuhua, Akolkar Rohan, Dai Liming, Yu Xiong, Chung-Chiun Liu (2014). Three dimensional graphene foam supported platinum-ruthenium bimetallic nanocatalysts for direct methanol and direct ethanol fuel cell applications. *J Power Sources* 256, 329-335.
- 194.** M. Schrunner, M. Baullaff, Y. Talmon, Y. Kauffmann, J. Thun, M. Moller and J. Breu (2009). Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys. *Science* 323(5914), 617-620.
- 195.** C. Wang, F. Ren, C. Zhai, K. Zhang, B. Yang, D. Bin, H. Wang, P. Yang and Y. Du (2014). Au–Cu–Pt ternary catalyst fabricated by electrodeposition and galvanic replacement with superior methanol electrooxidation activity. *RSC Adv.* 4(101), 57600-57607.

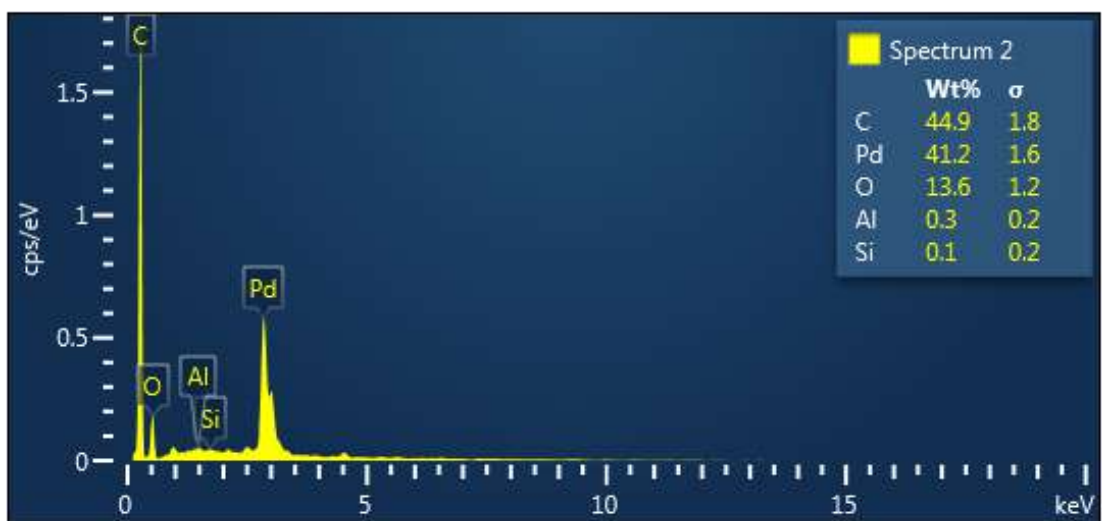
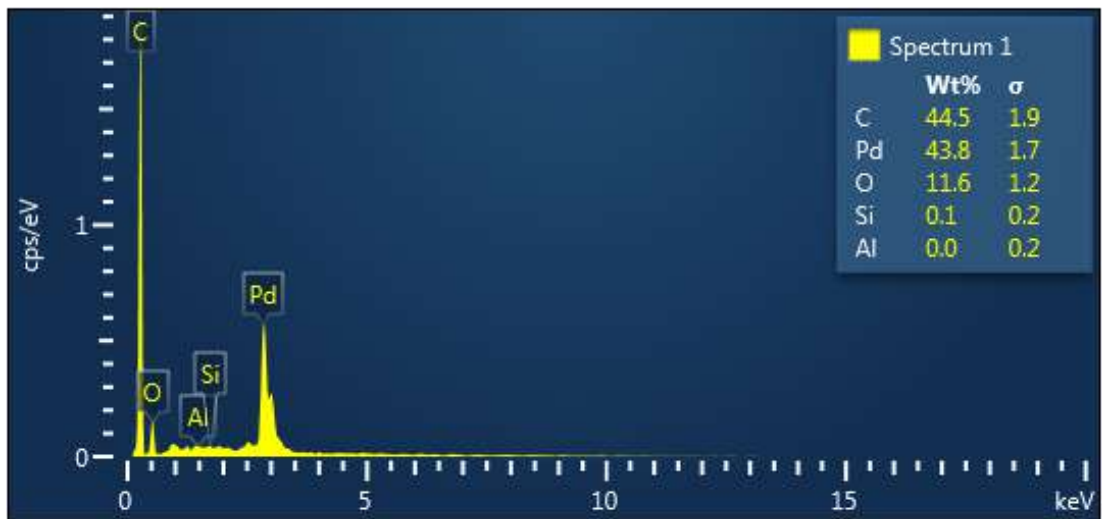
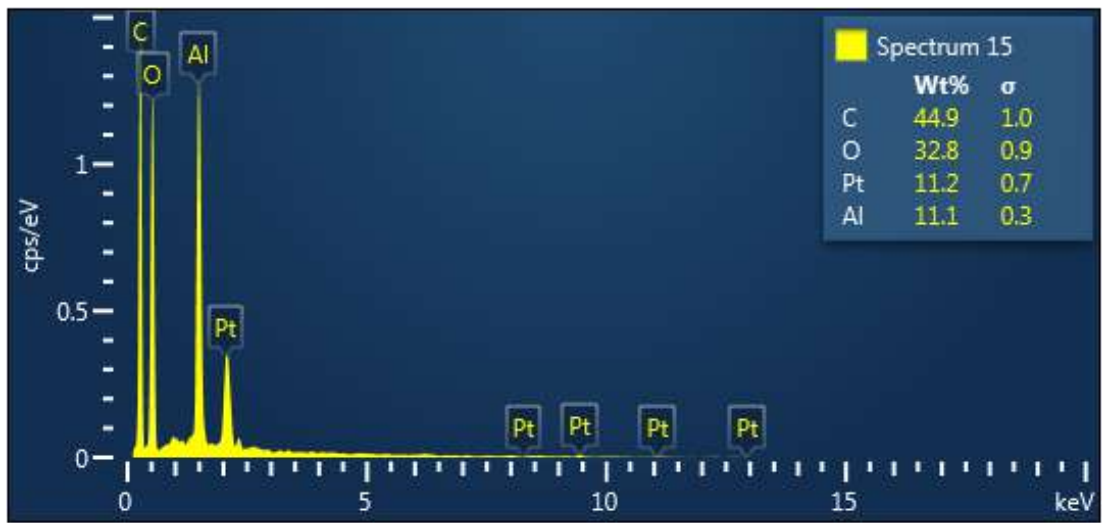
196. T. Bligaard, J.K. Nørskov (2007). Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochimica Acta* 52(18), 5512-5516.
197. Cui, G., Song, S., Shen, P. K., Kowal, A., & Bianchini, C. (2009). First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(35), 15639–15642.
198. Su P.C, Chen H.S, Cen T.Y, Liu C.W, Lee C.H, Lee J.F, Chan T.S, Wang K.W (2013). Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. *Int J Hydrogen Energy* 38(11), 4474-4482.
199. Geraldes AN, Silva DF, Pinto ES, Silva JCM, Souza RFB, Hammer P, Spinace EV, Neto AO, Linardi M, Santos MC (2013). Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochim Acta* 111, 455-465.
200. Y. Zhao, X. Li, J.M. Schechter, Y. Yang (2016). Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes. *RSC Adv.* 6, 5384-5390.
201. Sun S, Jusys Z, Behm RJ (2013). Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions. *J Power Sources* 231, 122-133.
202. Ma L, Chu D, Chen R (2012). Comparison of ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 37(15), 11185-11194.
203. Santasalo-Aarnio A, Kwon YK, Ahlberg E, Kontturi K, Kallio T, Koper Marc TM (2011). Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. *Electrochem Commun* 13(5), 466-469.
204. Akhairi M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(7), 4214–4228.
205. Zhiyong Zhang, Le Xin, Kai Sun, Wenzhen Li (2011). Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 36(20), 12686-12697.

# PHỤ LỤC



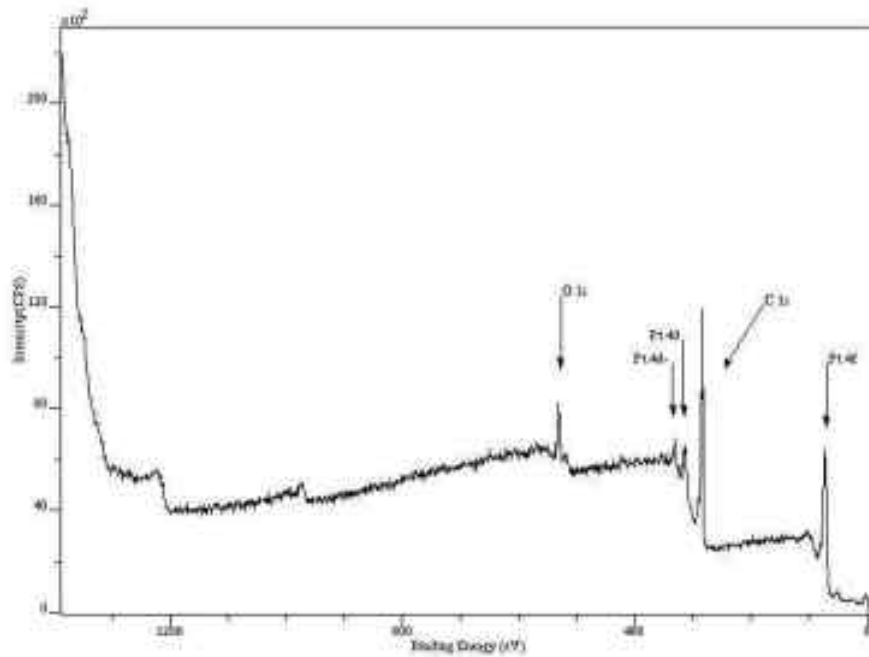




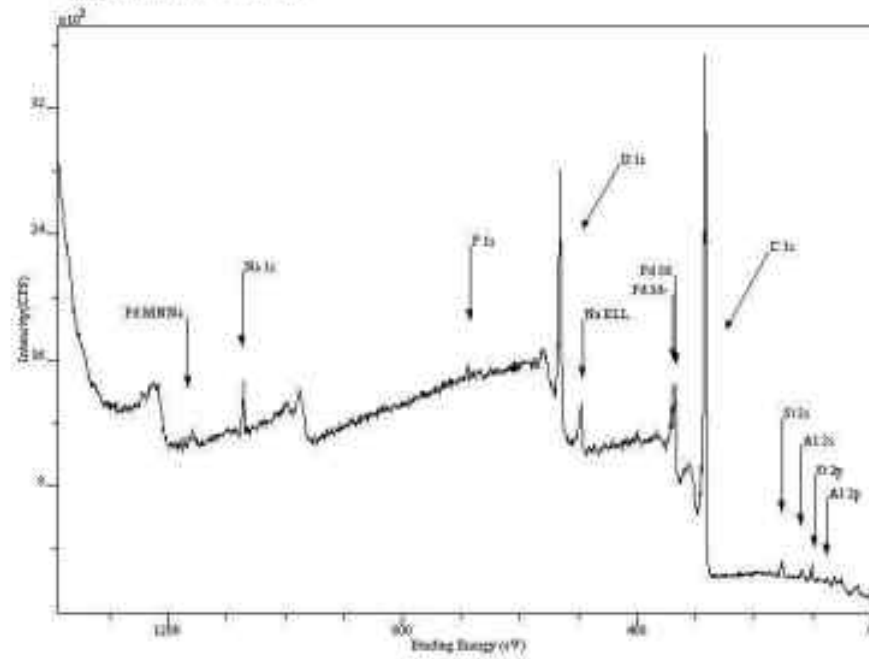


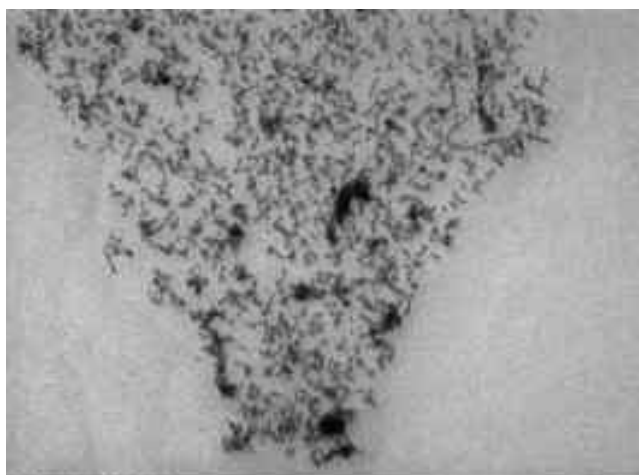


DL02 17 57(2004.11.04)  
 Lens Mode:Field of View 1. Survey Resolution:Pass energy 100.0 eV(Aperture:10e4)(SPECTRUM ELIT)  
 Anode Mode:Al (Mono)(150 W) Filp(mA):1000.0 Draw(mA):200 Steps:3 Acquisition Time(s):400  
 Acquired On: 20/11/04 13:38:20 C.O. CH



DL02 20 48(2004.11.04)  
 Lens Mode:Field of View 1. Survey Resolution:Pass energy 100.0 eV(Aperture:10e4)(SPECTRUM ELIT)  
 Anode Mode:Al (Mono)(150 W) Filp(mA):1000.0 Draw(mA):200 Steps:3 Acquisition Time(s):400  
 Acquired On: 20/11/04 14:27:59 C.O. CH





DCN-02-07.006

Print Mag: 125000x @ 51 mm

4:04:57 p 10/04/16

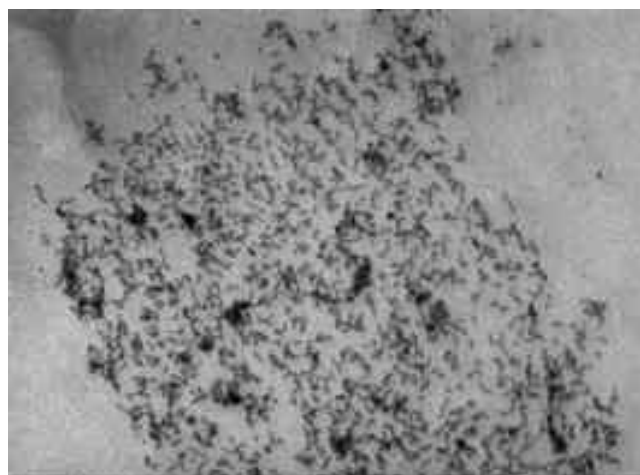
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 60000x

EMLab-NIH02



DCN-02-07.007

Print Mag: 125000x @ 51 mm

4:05:41 p 10/04/16

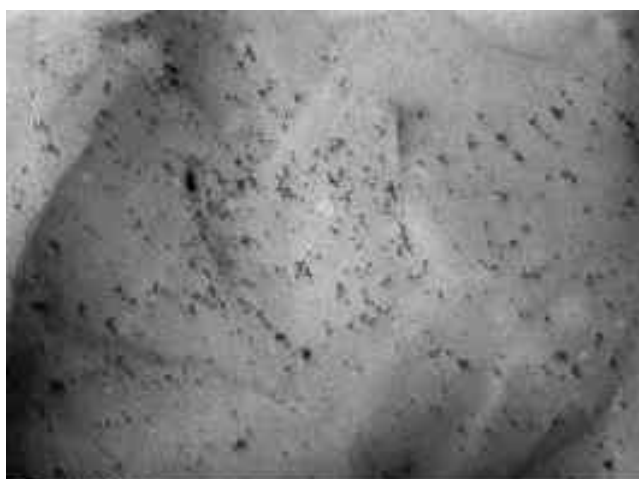
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 60000x

EMLab-NIH02



DCN-02-07.009

Print Mag: 80400x @ 51 mm

4:07:32 p 10/04/16

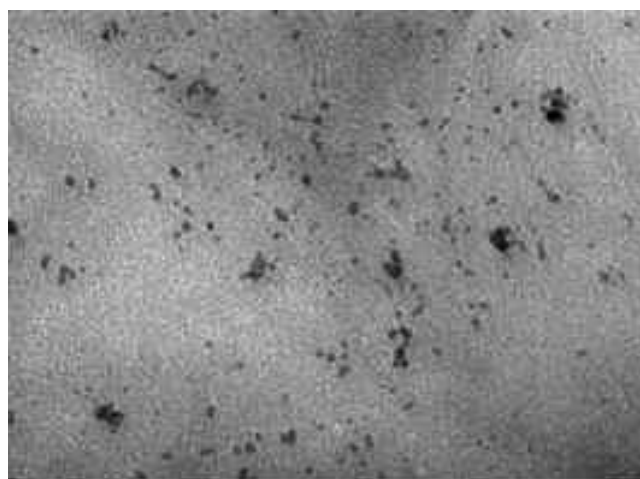
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 40000x

EMLab-NIH02



DCN-02-07.003

Print Mag: 100000x @ 51 mm

4:01:33 p 10/04/16

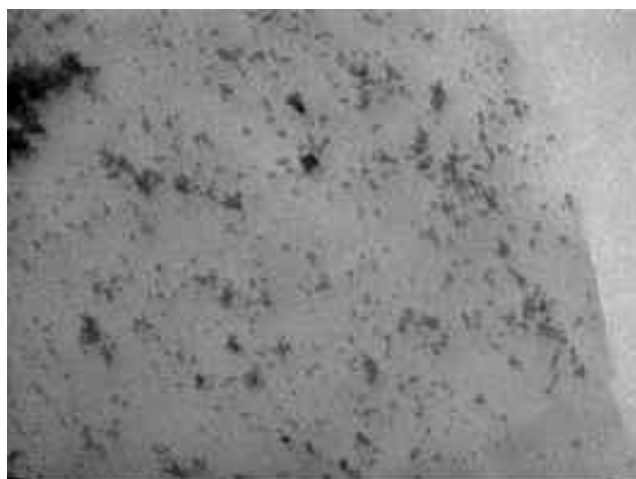
TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 100000x

EMLab-NIH02



DCN-03-001.006

Print Mag: 167000x @ 51 mm

3:45:17 p 10/04/16

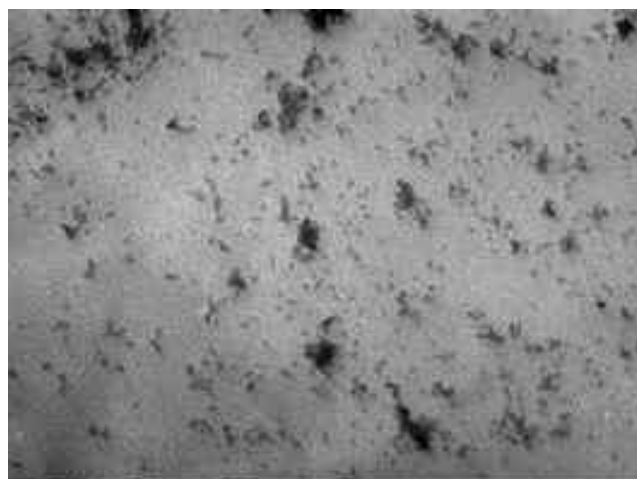
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 80000x

EMLab-NIH



DCN-03-001.007

Print Mag: 167000x @ 51 mm

3:46:19 p 10/04/16

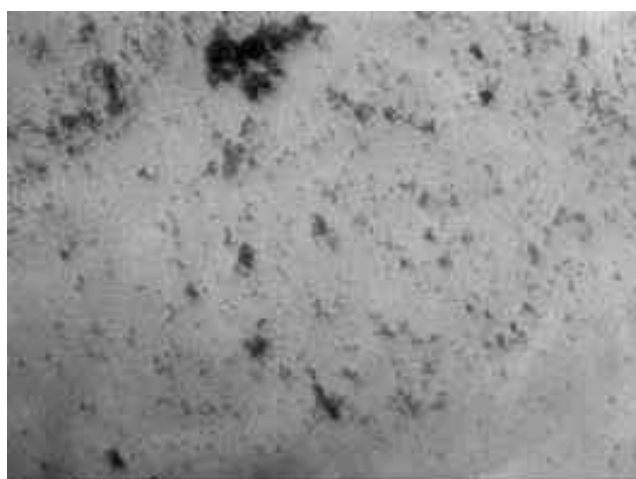
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 80000x

EMLab-NIH



DCN-03-001.008

Print Mag: 125000x @ 51 mm

3:46:44 p 10/04/16

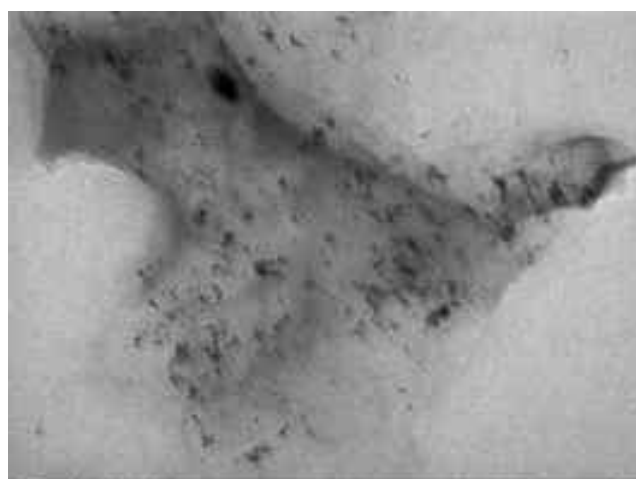
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 60000x

EMLab-NIH



DCN-03-001.010

Print Mag: 80400x @ 51 mm

3:49:47 p 10/04/16

TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 40000x

EMLab-NIH



DE-01-01.001

Print Mag: 80400x @ 51 mm

8:08:32 p 07/22/16

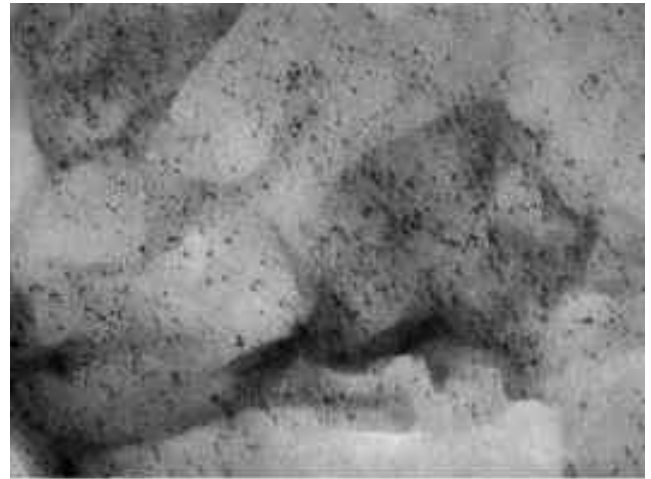
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 40000x

EMLab-NIH



DE-01-01.002

Print Mag: 80400x @ 51 mm

8:10:31 p 07/22/16

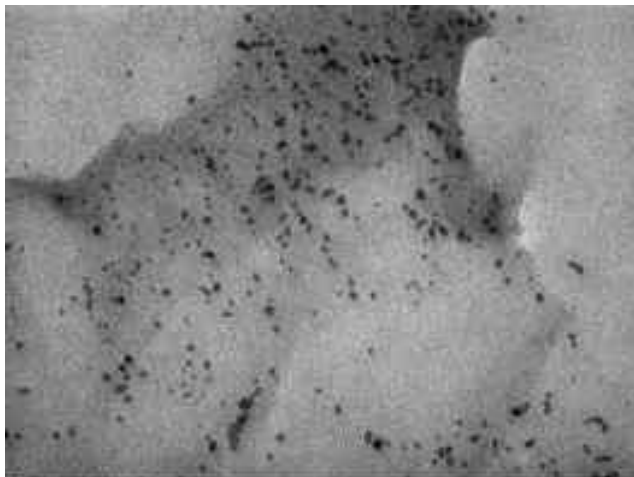
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 40000x

EMLab-NIH



DE-01-01.007

Print Mag: 167000x @ 51 mm

8:15:08 p 07/22/16

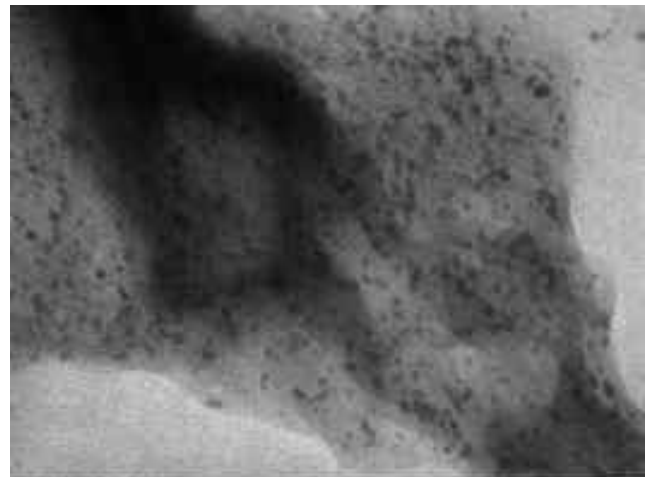
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 80000x

EMLab-NIH



DE-01-01.005

Print Mag: 308000x @ 51 mm

8:13:22 p 07/22/16

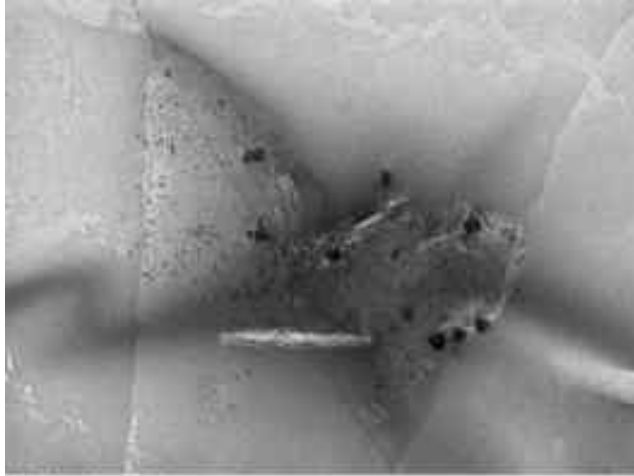
TEM Mode: Imaging

30 nm

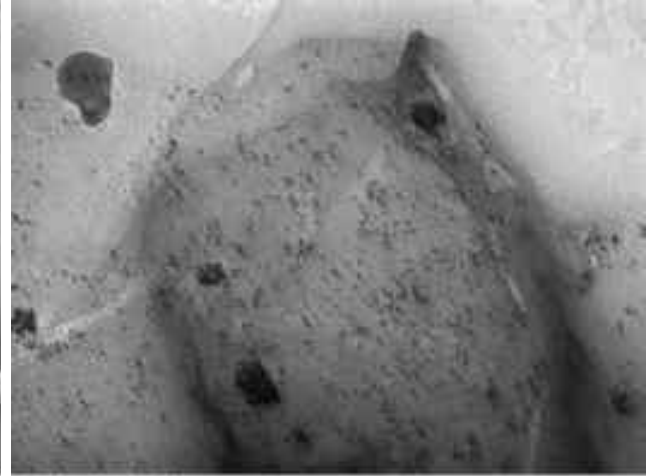
HV=80.0kV

Direct Mag: 100000x

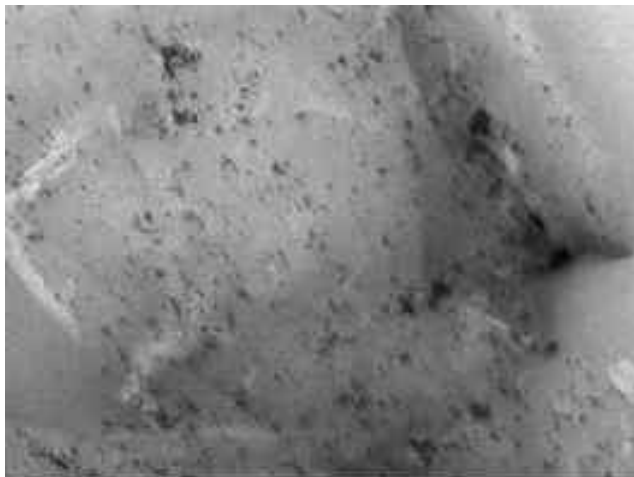
EMLab-NIH



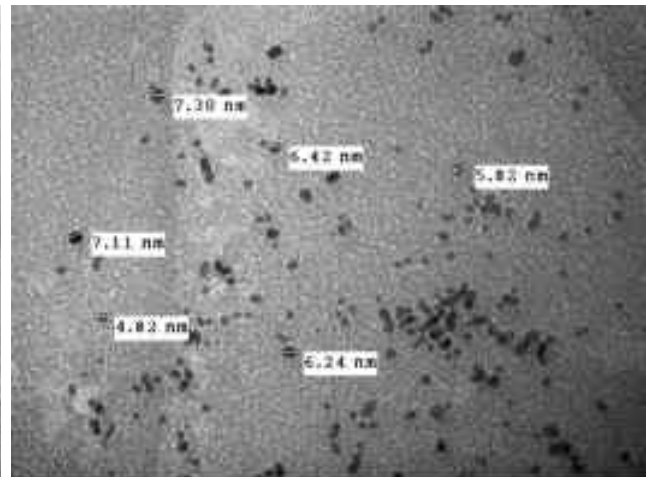
DE-02-12-4m.004  
Print Mag: 20000x @ 51 mm  
10:25:36 a 11/10/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



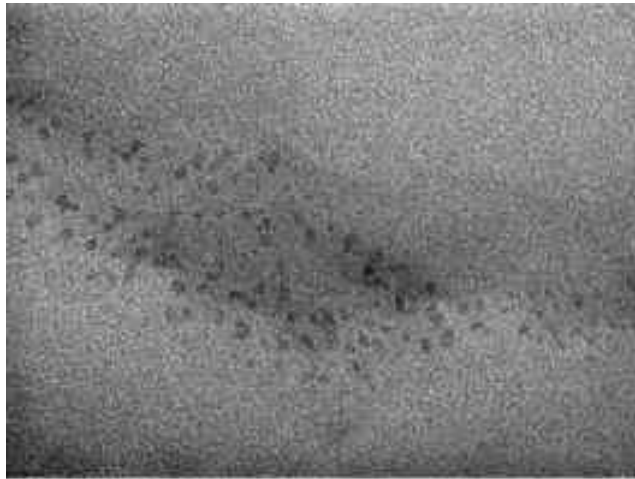
DE-02-12-4m.002  
Print Mag: 40400x @ 51 mm  
10:24:23 a 11/10/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



DE-02-12-4m.009  
Print Mag: 40400x @ 51 mm  
10:39:15 a 11/10/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



DE-02-12-4m.006  
Print Mag: 100000x @ 51 mm  
10:26:44 a 11/10/16  
TEM Mode: Imaging  
20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



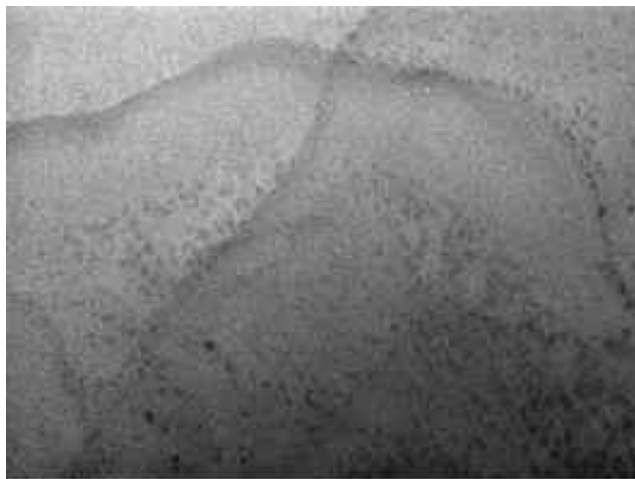
MIA-02.12.002  
Print Mag: 200000x @ 51 mm  
2:46:38 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging

30 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



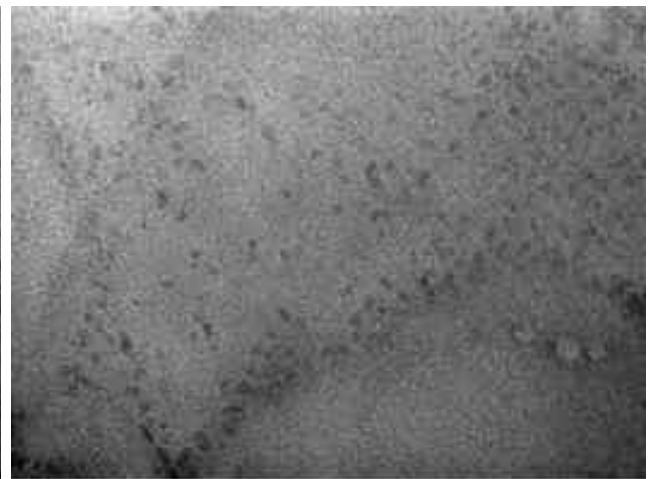
MIA-02.12.003  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
2:47:11 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



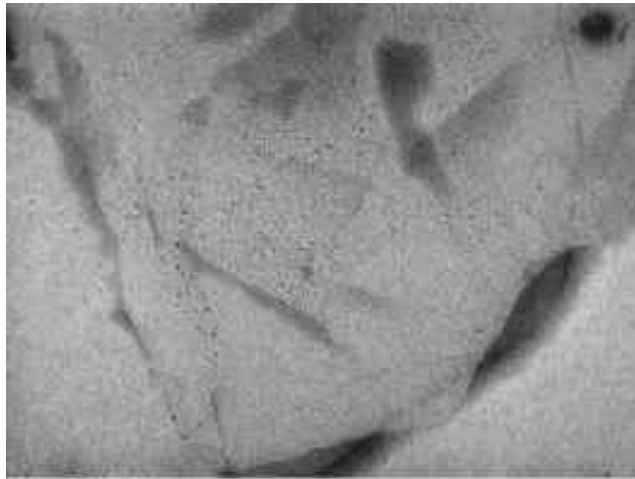
MIA-02.12.005  
Print Mag: 125000x @ 51 mm  
2:48:47 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 60000x  
EMLab-NIH

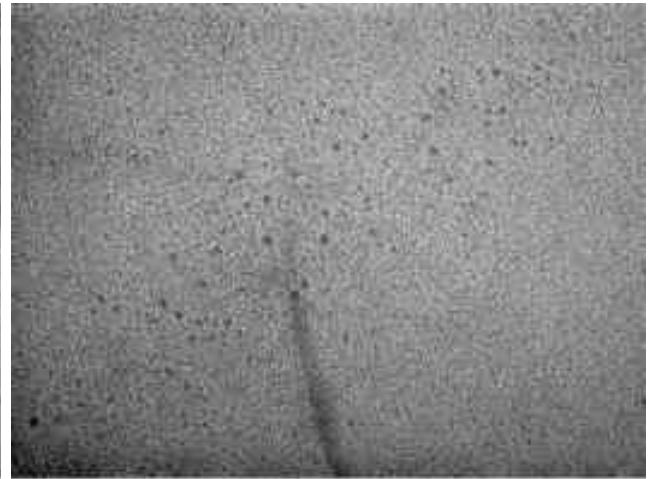


MIA-02.12.007  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
2:49:54 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH



M2A- 02.12.002  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
3:58:47 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



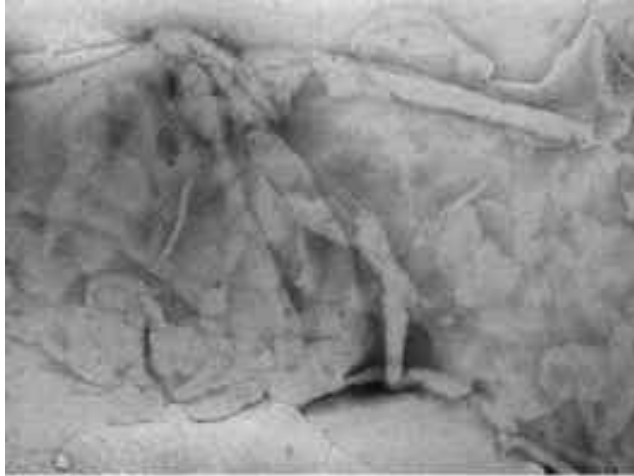
M2A- 02.12.004  
Print Mag: 208000x @ 51 mm  
3:04:08 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging  
20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



M2A- 02.12.005  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
3:05:07 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH

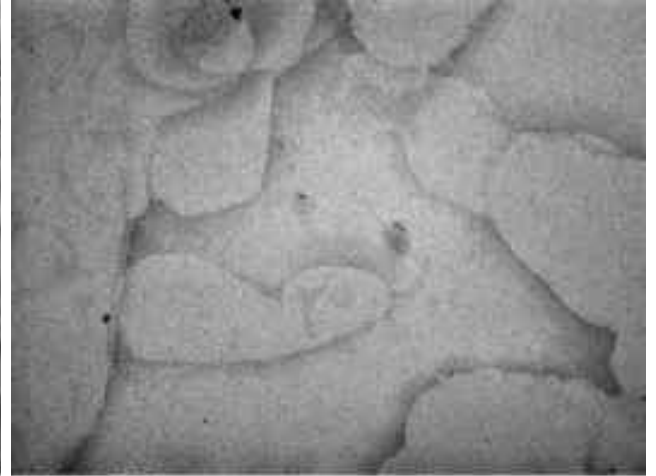


M2A- 02.12.010  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
3:13:20 p 11/24/16  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



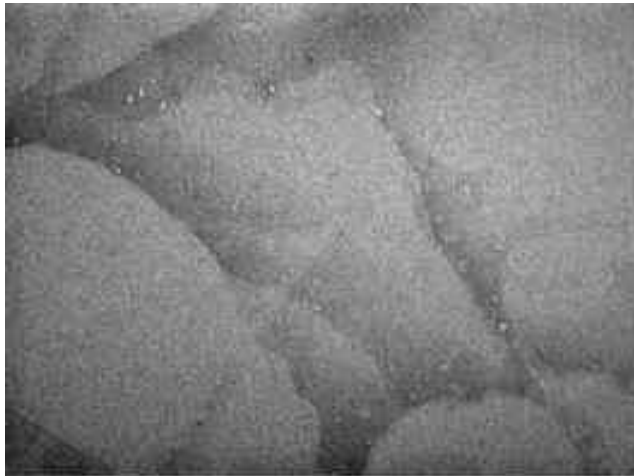
MA-02-12.007  
Print Mag: 10600x @ 51 mm  
9:57:29 a 11/16/16  
TEM Mode: Imaging

500 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 5000x  
EMLab-NIHK



MA-02-12.001  
Print Mag: 31200x @ 51 mm  
9:51:47 a 11/16/16  
TEM Mode: Imaging

500 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 15000x  
EMLab-NIHK



MA-02-12.003  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:54:32 a 11/16/16  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIHK



MA-02-12.005  
Print Mag: 125000x @ 51 mm  
9:56:12 a 11/16/16  
TEM Mode: Imaging

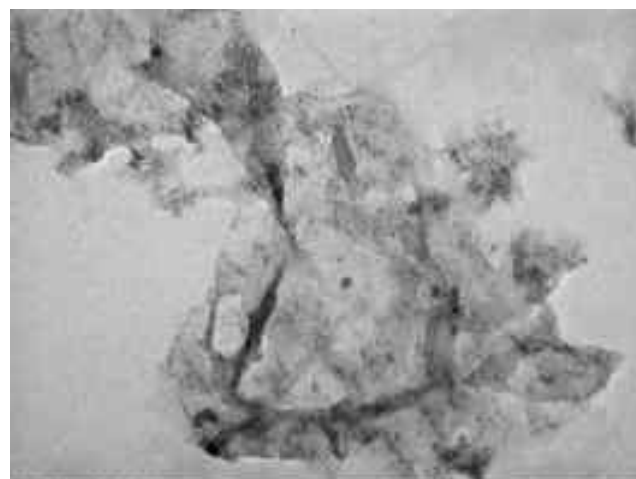
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 60000x  
EMLab-NIHK





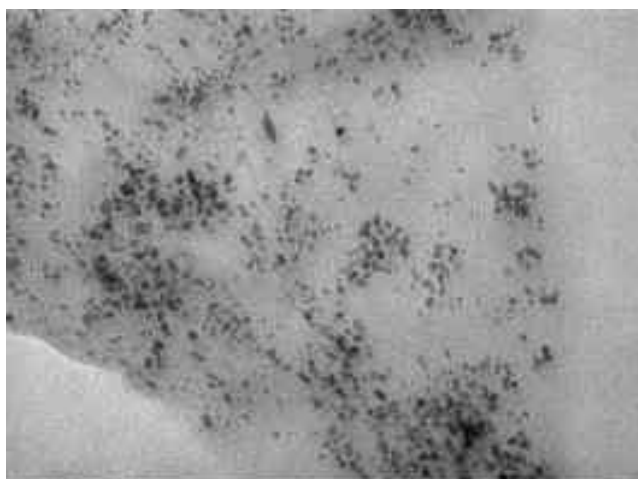
DE-02-13.002  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:01:19 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



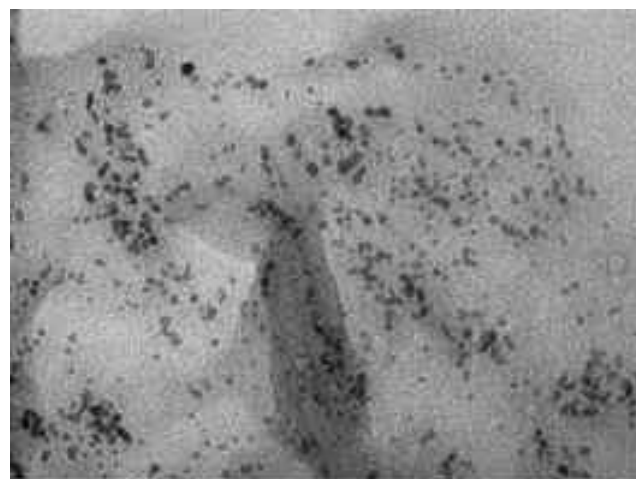
DE-02-13.004  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
9:02:43 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



DE-02-13.007  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
9:05:17 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH



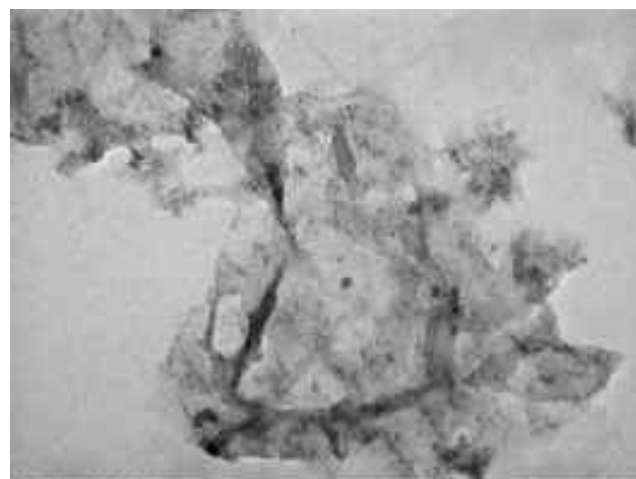
DE-02-13.006  
Print Mag: 208000x @ 51 mm  
9:04:16 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



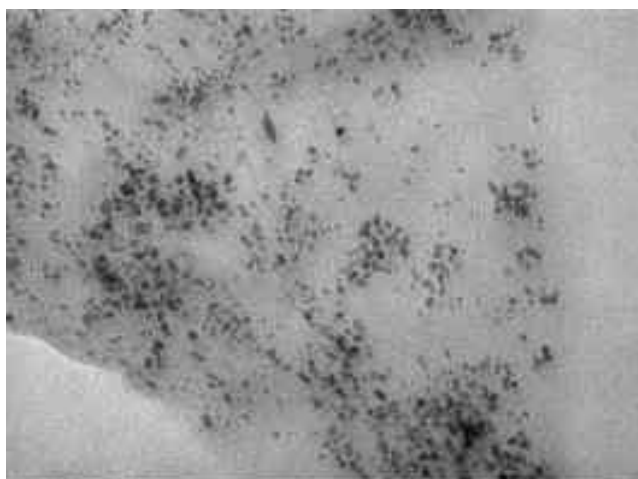
DE-02-13.002  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:01:19 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



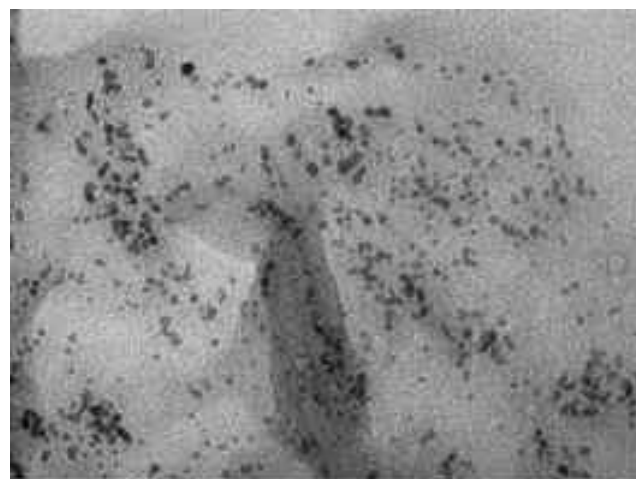
DE-02-13.004  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
9:02:43 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



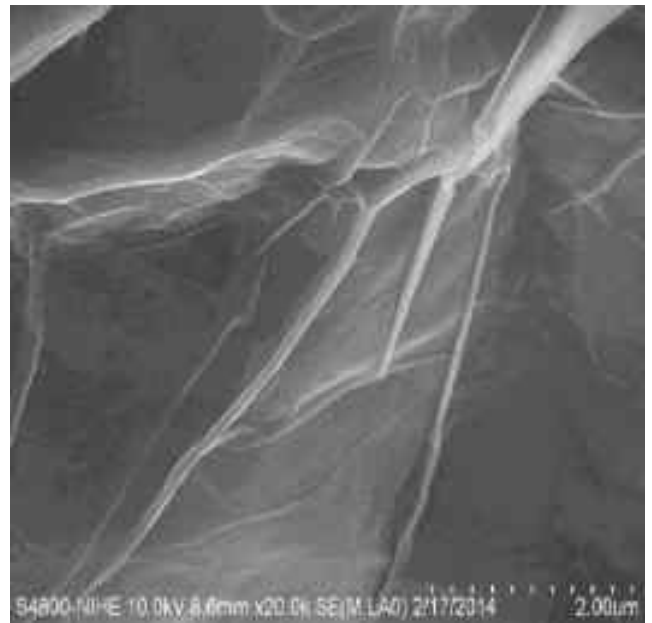
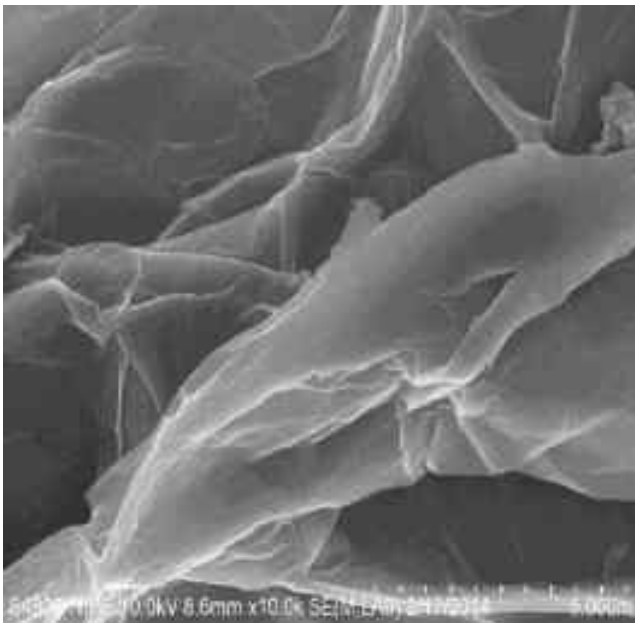
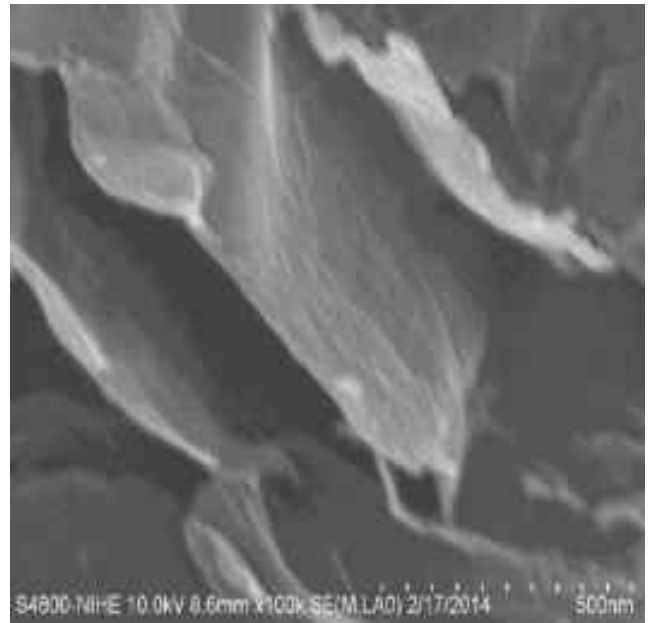
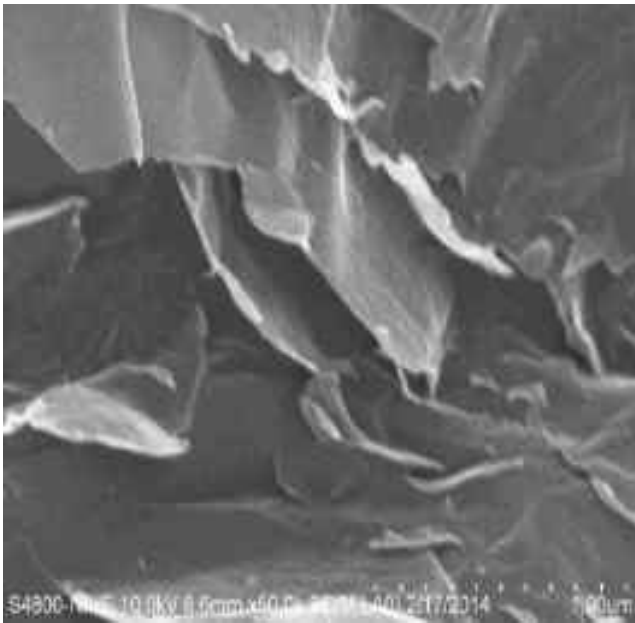
DE-02-13.007  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
9:05:17 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

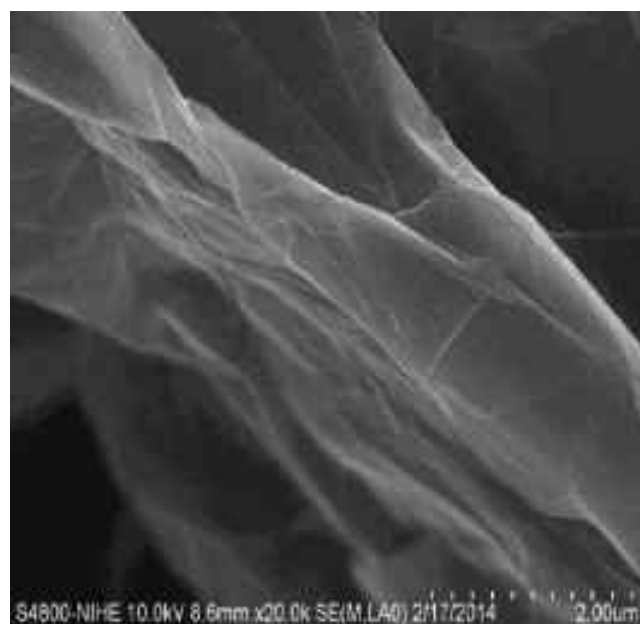
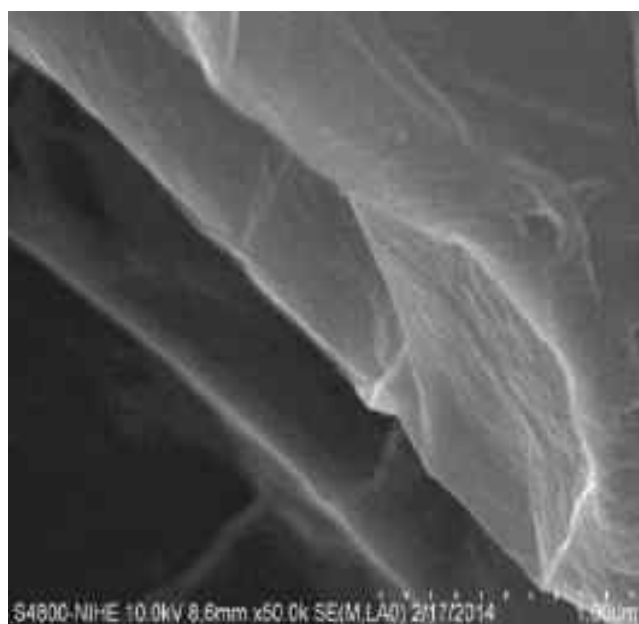
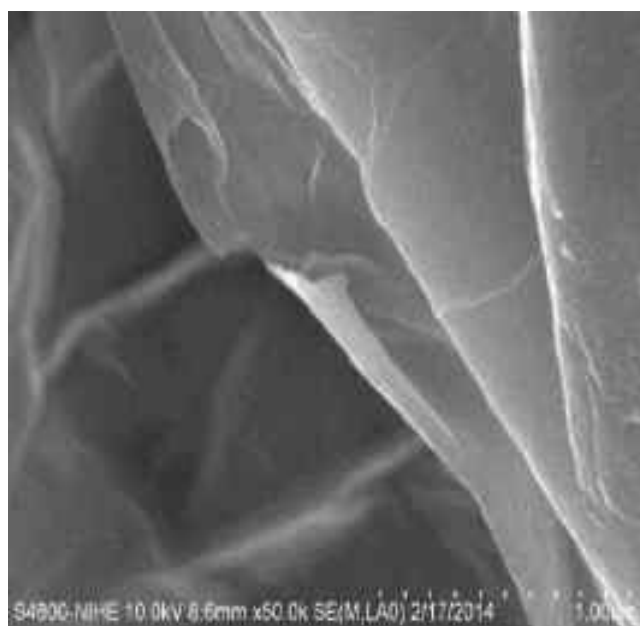
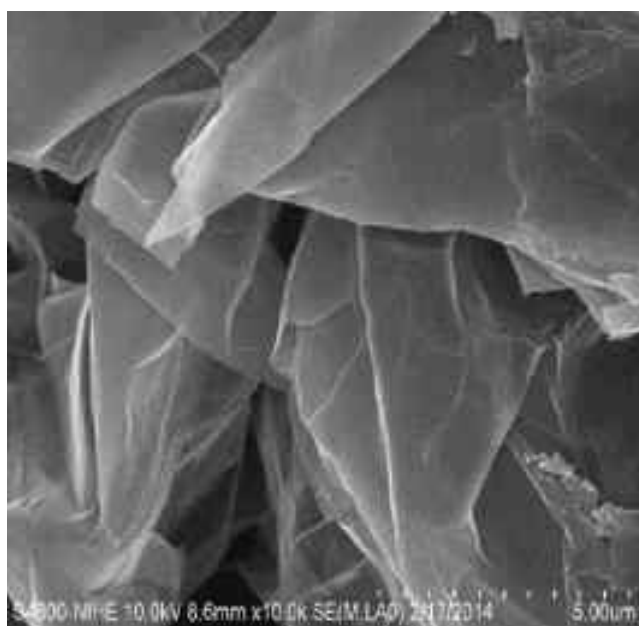
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH

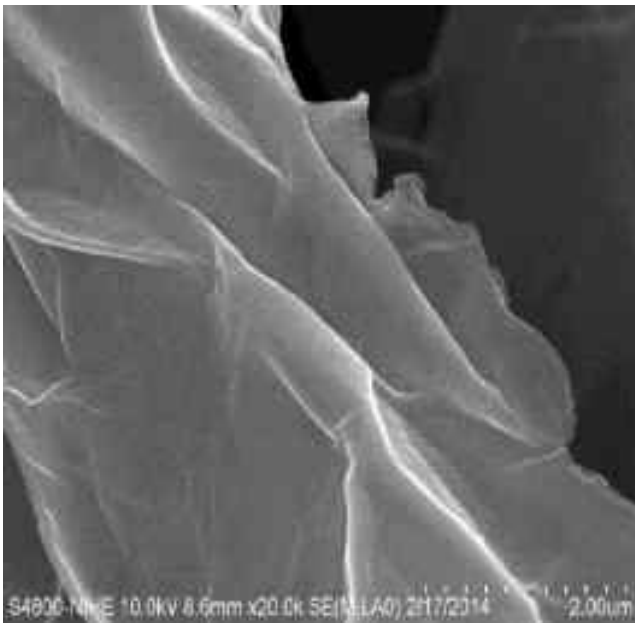
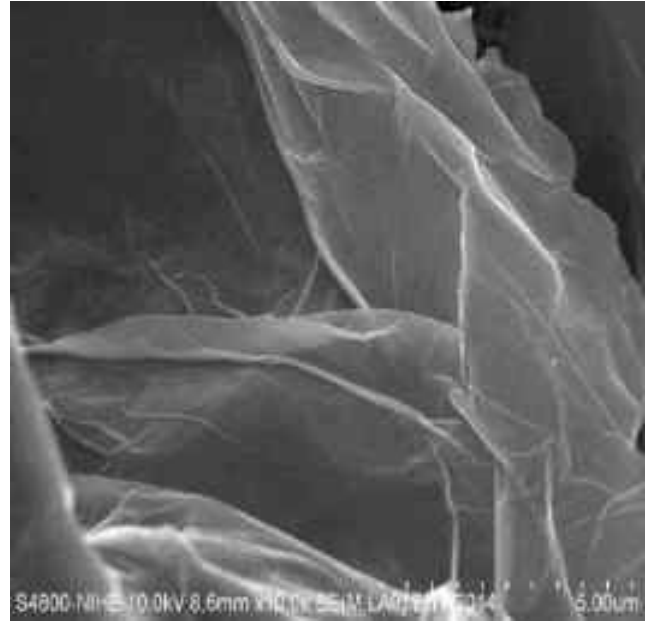
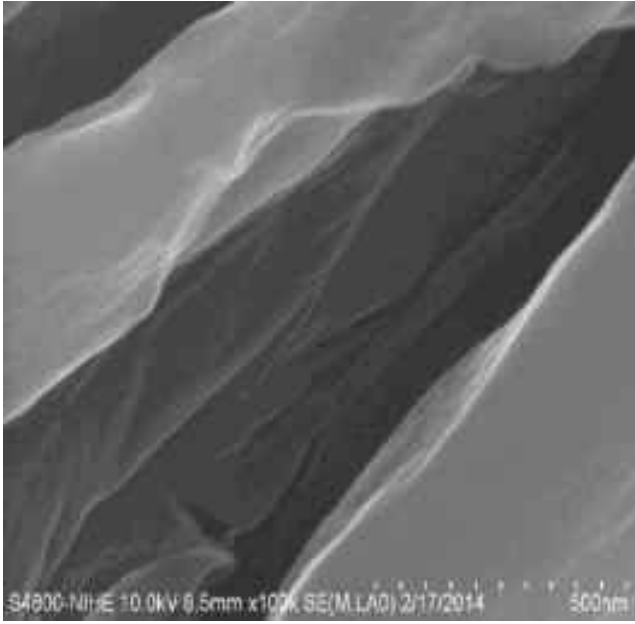


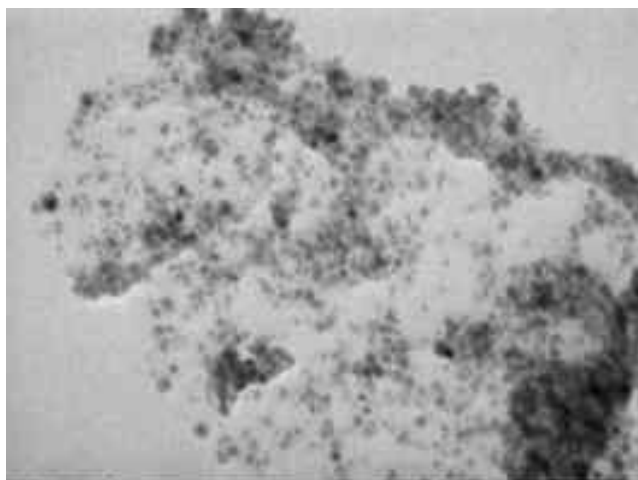
DE-02-13.006  
Print Mag: 208000x @ 51 mm  
9:04:16 p 07/22/14  
TEM Mode: Imaging

20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



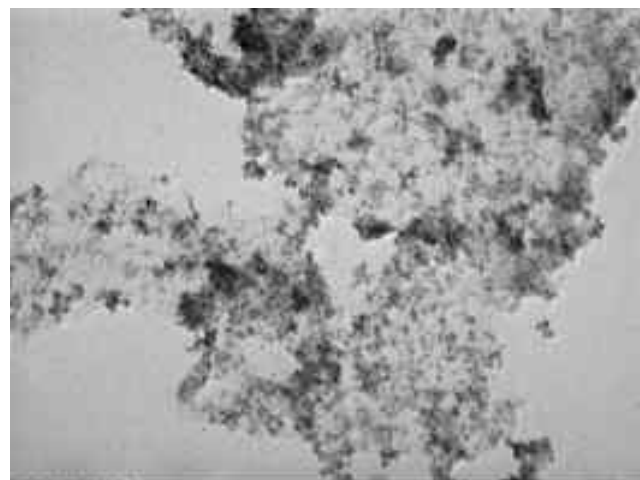






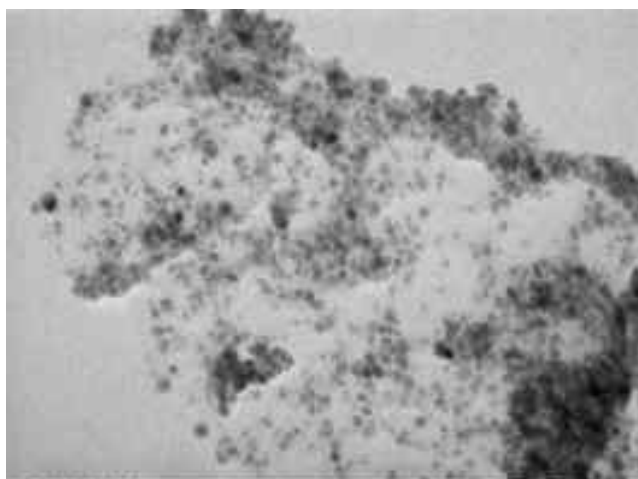
TN 02-2.009  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:47:21 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



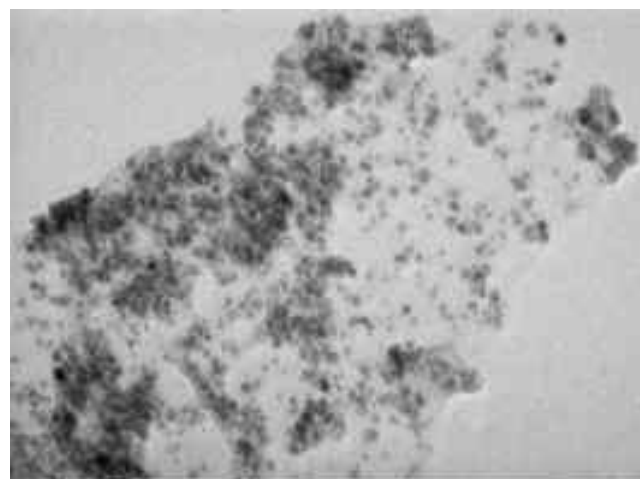
TN 01-2.010  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
9:48:17 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



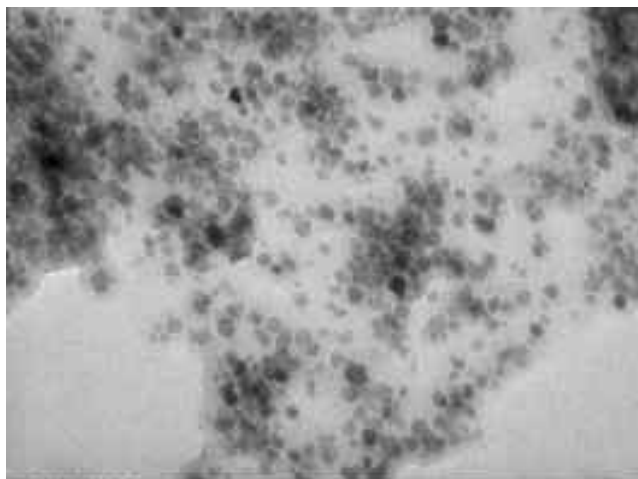
TN 01-2.009  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:47:31 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH

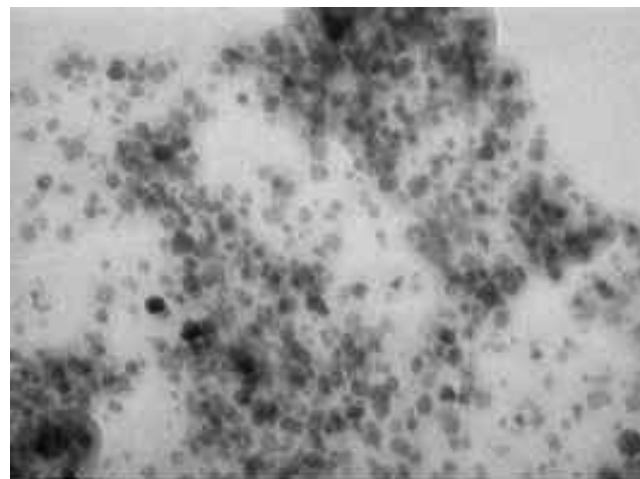


TN 01-2.008  
Print Mag: 80400x @ 51 mm  
9:46:40 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging

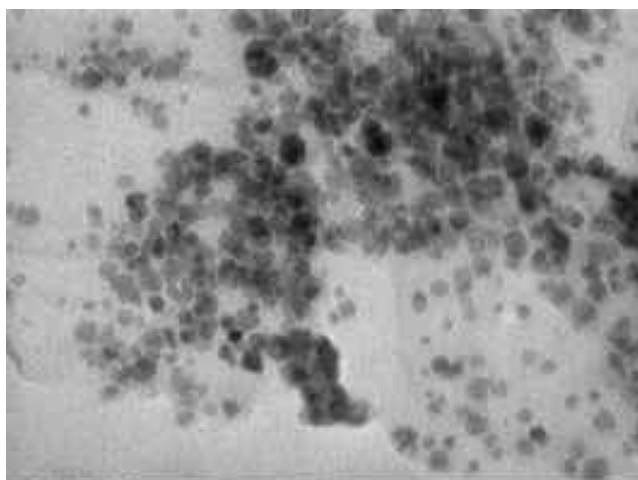
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 40000x  
EMLab-NIH



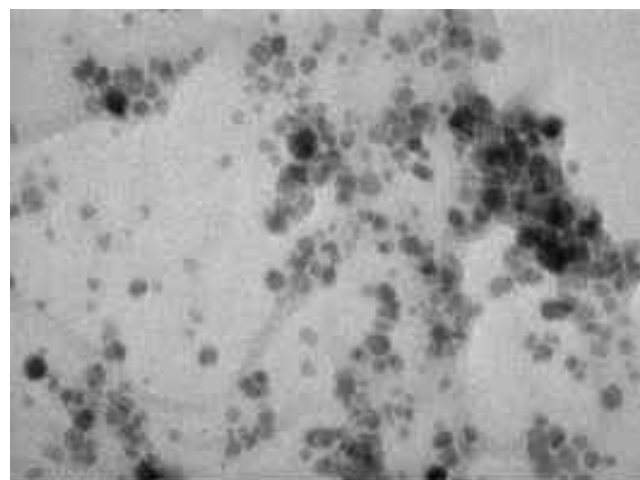
TN 01-2.007  
Print Mag: 125000x @ 51 mm  
9:45:53 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 60000x  
EMLab-NIH



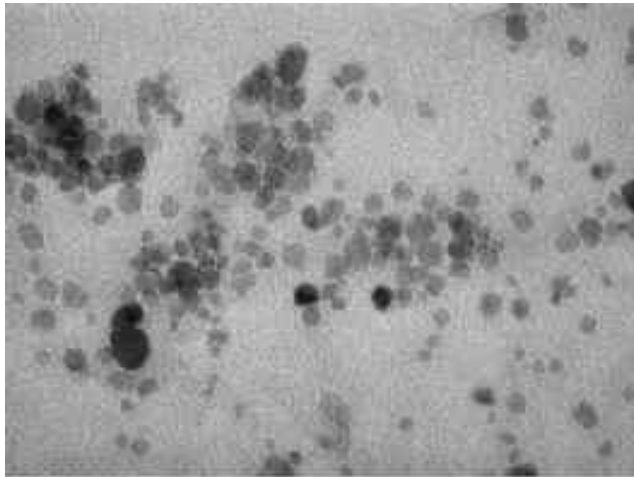
TN 01-2.004  
Print Mag: 125000x @ 51 mm  
9:45:21 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 60000x  
EMLab-NIH



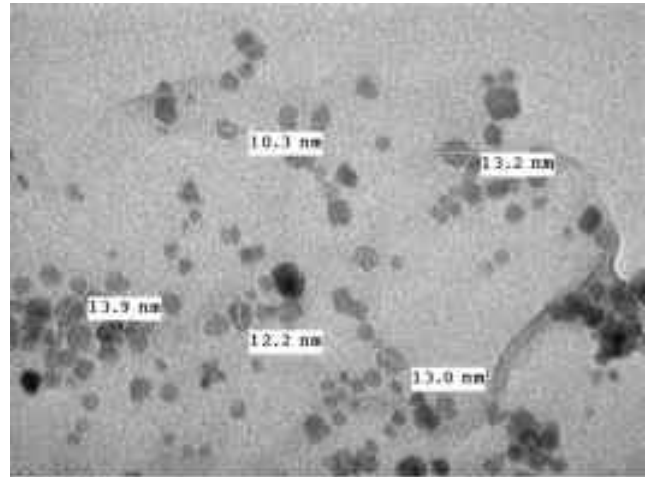
TN 01-2.005  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
9:44:34 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH



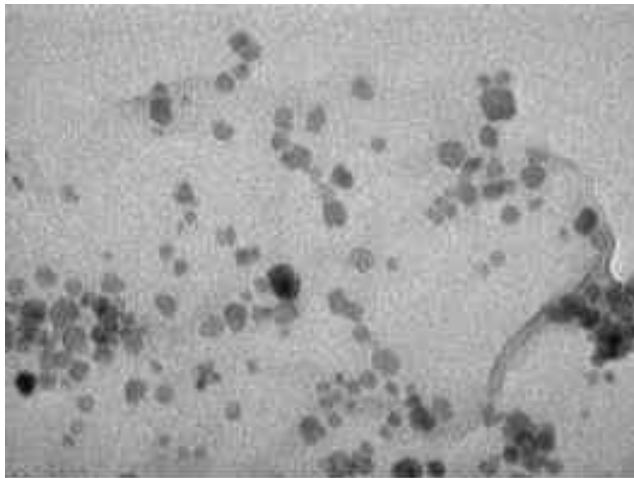
TN 01-2.004  
Print Mag: 167000x @ 51 mm  
9:43:59 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 80000x  
EMLab-NIH



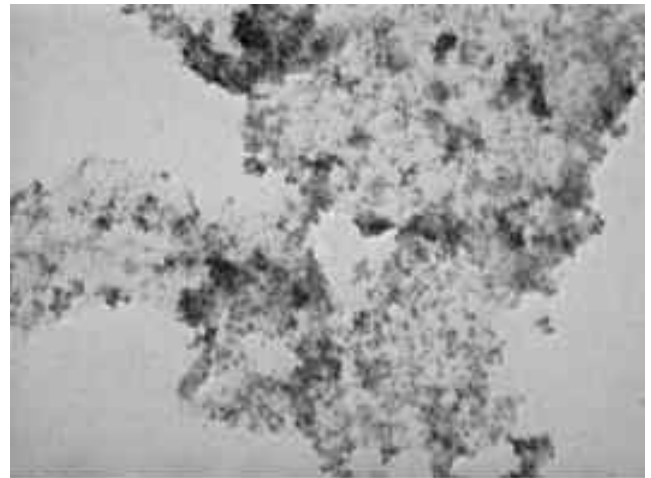
TN 01-2.003  
Print Mag: 200000x @ 51 mm  
9:43:32 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



TN 01-2.002  
Print Mag: 200000x @ 51 mm  
9:41:03 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



TN 01-2.001  
Print Mag: 200000x @ 51 mm  
9:41:03 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
20 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 100000x  
EMLab-NIH



TN 02-2.010  
Print Mag: 39000x @ 51 mm  
9:48:17 a 05/11/17  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIH



**Bảng A. Dữ liệu điện hóa liên quan đến phép đo ECSA của các xúc tác chứa Pt**

<b>Xúc tác</b>	<b>%Pt (% kl.)</b>	<b>[Pt] (g m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Q<sub>H</sub> (mC cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>ECSA-acid (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sub>Pt</sub>)</b>	<b>Q<sub>PtO-red</sub> (mC cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>ECSA-kiềm (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sub>Pt</sub>)</b>
<b>Pt/rGO</b>	21,0	0,1783	1,306	34,88	7,763	103,64
<b>PS/rGO</b>	30,1	0,2556	2,189	40,77	12,113	112,82
<b>PA/rGO</b>	11,5	0,0977	2,486	121,2	7,731	188,48
<b>PAS/rGO</b>	22,1	0,1877	2,605	66,09	13,017	165,13
<b>PC/rGO</b>	2,5	0,0212	0,355	79,73	1,128	126,53
<b>PN/rGO</b>	2,4	0,0204	0,406	94,77	1,364	159,35
<b>PCN/rGO</b>	7,7	0,0654	0,833	60,64	2,600	94,67