

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

---

**TÓM TẮT**  
**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**  
**Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý**  
**Mã số: 9.44.01.19**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH XÚC TÁC**  
**OXI HÓA ĐIỆN HÓA ETHANOL Pt/rGO VÀ Pd/rGO,**  
**ỨNG DỤNG CHẾ TẠO MỰC XÚC TÁC**  
**TRONG PIN NHIÊN LIỆU DEFC**

**NGUYỄN MINH ĐĂNG**

**Người hướng dẫn khoa học:**

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

**HÀ NỘI - 2021**

## A- GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol – DEFC là một trong những loại pin nhiên liệu đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu hiện nay. DEFC có thể hoạt động ở nhiệt độ thường, mật độ công suất theo lý thuyết cao. Mặt khác, nhiên liệu ethanol ít độc, thân thiện với môi trường hơn methanol, dễ tổng hợp từ sinh khối. Tuy nhiên, việc cắt mạch C-C trong phân tử ethanol diễn ra khó khăn hơn so với methanol, đòi hỏi hoạt tính cao và khả năng kháng độc tốt bởi các hợp chất trung gian của xúc tác trong pin.

Trong những năm gần đây, các nghiên cứu về xúc tác cho phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol trên cơ sở Pt và Pd mang trên chất mang graphene được các nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam quan tâm nghiên cứu. Nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố về các loại xúc tác này và biến tính của chúng với các nguyên tố kim loại và oxit kim loại như Sn, Ru, Rh, Ni, Co, CeO<sub>2</sub>,...

Không nằm ngoài xu hướng chung của thế giới, từ năm 2012, Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (KEYLAB PRT) dưới sự hướng dẫn của GS.TS Vũ Thị Thu Hà đã bắt đầu thực hiện định hướng chiến lược về phát triển công nghệ chế tạo và ứng dụng vật liệu nano trên cơ sở Pt/rGO biến tính trong pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp. Tính đến nay, KEYLAB PRT đã và đang thực hiện được 5 đề tài khoa học công nghệ và công bố nhiều công trình trên các tạp chí chuyên ngành ở trong nước và trên thế giới.

### 2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án

Nằm trong khuôn khổ các hướng nghiên cứu của KEYLAB PRT, mục tiêu chính của luận án là “**Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác oxi hóa điện hóa ethanol Pt/rGO và Pd/rGO, ứng dụng chế tạo mục xúc tác cho anode trong pin nhiên liệu DEFC**”.

Luận án này được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà và GS.TS. Lê Quốc Hùng.

Để đạt mục tiêu, luận án đã thực hiện các nội dung như sau:

- ✓ Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất chất mang graphene oxide;
- ✓ Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác oxi hóa điện hóa ethanol, Pt/rGO và Pd/rGO, bằng tác nhân Al-Si;

- ✓ Nghiên cứu tổng hợp mực xúc tác, nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần pha mực đến hoạt tính điện hóa của xúc tác, ảnh hưởng đến tính chất lớp phủ và hoạt động của điện cực trong mô hình pin DEFC.

### **3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án**

Về mặt khoa học, luận án đã có những đóng góp nhất định trong việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng xúc tác điện hóa trên cơ sở kim loại quý (Pt, Pd) biến tính mang trên graphene oxide trong pin nhiên liệu trực tiếp ethanol (DEFC). Nổi bật trong các kết quả đó là đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của tác nhân biến tính Al-Si-Na và tác nhân khử đến đặc trưng tính chất và hoạt tính điện hóa của xúc tác. Luận án cũng có đóng góp khoa học trong nghiên cứu, tổng hợp mực xúc tác, chế tạo điện cực anode và pin DEFC.

Các kết quả đã đạt được của luận án có ý nghĩa thực tiễn trong việc tăng hiệu quả của xúc tác điện hóa trên cơ sở Pt, Pd. Đồng thời việc chế tạo và ứng dụng pin nhiên liệu vào thực tế như một nguồn năng lượng mới, giảm sự phụ thuộc vào các nguồn nguyên liệu hóa thạch trở nên khả thi và có thể áp dụng trong tương lai.

### **4. Đóng góp mới của luận án**

- ✓ Tổng hợp được xúc tác Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na (Pd-Al-Si-Na/rGO), có hoạt tính cao cho phản ứng oxy hoá điện hoá ethanol trong môi trường kiềm. với  $I_F$  đạt 16138 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, cao hơn các giá trị hoạt tính xúc tác trên cơ sở Pd trong các công trình đã được công bố. Làm rõ được vai trò của Na trong việc tăng độ bền hoạt tính và khả năng chống ngộ của xúc tác Pd/rGO biến tính (thể hiện ở giá trị  $I_F$  sau 500 vòng quét thế-dòng tuần hoàn giảm khoảng 32%), là do sự tạo thành pha lập phương NaPd<sub>3</sub>O<sub>4</sub> khi có mặt của Na có độ hoạt động và độ bền cao, dẫn tới tăng độ liên kết giữa Pd và chất mang rGO.
- ✓ Xác định được ethanol là dung môi thích hợp nhất trong số các dung môi được khảo sát (nước, n-butylacetate, isopropanol và ethanol) để pha chế mực xúc tác CI-Pt-Al/rGO, phủ trên điện cực anode của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol (DEFC), cho phép xúc tác thể hiện hoạt tính cao nhất trong phản ứng oxy hoá điện hoá ethanol trong cả môi trường

acid ( $I_F$  đạt  $1.793 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) và kiềm ( $I_F$  đạt  $4.751 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Không quan sát thấy sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt điện cực sau khi phủ mực xúc tác. Mật độ công suất cực đại của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol - màng trao đổi proton (PEM-DEFC) và màng trao đổi anion (AEM-DEFC), với anode phủ mực CI-Pt-Al/rGO, đạt giá trị cao nhất, tương ứng  $19,10 \text{ mW cm}^{-2}$  và  $27,07 \text{ mW cm}^{-2}$ .

- ✓ Chế tạo được anode phủ mực xúc tác CI-Pd-Al-Si-Na/rGO, ứng dụng trong AEM-DEFC. Không quan sát thấy các vết nứt trên bề mặt điện cực sau khi phủ mực xúc tác. Mật độ công suất cực đại của DEFC đạt  $43,0 \text{ mW cm}^{-2}$ . Hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt  $7,83\%$  sau hơn 7 giờ làm việc với điện thế ổn định ở khoảng  $0,5$  đến  $0,6 \text{ V}$ , cao hơn so với công trình đã được công bố về pin AEM-DEFC với xúc tác trên cơ sở Pd.

## 5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 136 trang, 12 bảng, 66 hình vẽ và đồ thị, được phân bố thành các phần gồm: Mở đầu (2 trang); Tổng quan lý thuyết (46 trang); Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu (14 trang); Kết quả và thảo luận (48 trang); Kết luận (2 trang); Các đóng góp mới của luận án (1 trang); Danh mục các công trình khoa học đã công bố (2 trang); Tài liệu tham khảo (16 trang) bao gồm 143 tài liệu tham khảo.

\*\*\*

## B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

### Chương 1: TỔNG QUAN

Nhiên liệu ethanol, ít độc hại, thân thiện với môi trường hơn so với methanol. Mặt khác, mật độ công suất lý thuyết của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol (DEFC) cao, tính theo số lượng electron chuyển hóa ( $12 e^-$ ) trên một mol chất phản ứng. Pin DEFC được chia làm 3 loại chính bao gồm pin acid PEM-DEFC, pin kiềm AEM-DEFC và pin kiềm-acid CEM-DEFC tùy thuộc vào bản chất của màng trao đổi ion tương ứng trong pin. Mặt khác, mật độ công suất của pin kiềm thường cao hơn so với pin acid do động học của phản ứng oxi hóa ethanol (EOR) trong môi trường kiềm cao hơn so với môi trường acid. Các sản phẩm của hai loại pin này cũng khác nhau nhưng chủ yếu bao gồm acid acetic (hoặc dạng muối acetate),

acetaldehyde và CO<sub>2</sub>. Tỷ lệ các sản phẩm tùy thuộc vào loại xúc tác và môi trường phản ứng;

Xúc tác được sử dụng trong pin DEFC thường trên cơ sở kim loại quý như Pt, Pd, có hoạt tính cao trong phản ứng cắt mạch C-C trong phân tử ethanol. Các nghiên cứu tập trung tổng hợp và biến tính xúc tác bằng các tác nhân đơn kim loại, tổ hợp kim loại hoặc oxide như Sn (SnO<sub>2</sub>), Ru, Co, Ni,... nhằm nâng cao hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác trong phản ứng EOR, ở cả hai môi trường acid và kiềm. Ngoài ra, một số nghiên cứu gần đây về dòng xúc tác không chứa kim loại quý cũng đạt được các kết quả khả quan. Tuy nhiên, giá thành cao cũng như độ bền hoạt tính của xúc tác Pt và Pd là một trong những khó khăn chủ yếu để ứng dụng các xúc tác này trong pin. Mặt khác, chưa có nghiên cứu về việc chế tạo mực anode cho pin DEFC, chứa các xúc tác oxi hóa điện hóa ethanol Pt/rGO và Pd/rGO biến tính.

Graphene oxide (GO) tỏ ra là một loại chất mang xúc tác điện hóa có hiệu quả cao trong pin DEFC. Bên cạnh đó, quá trình tổng hợp GO theo phương pháp Hummer gần như đã được chuẩn hóa. Theo đó, các nghiên cứu gần đây chủ yếu tập trung tổng hợp xúc tác Pt, Pd biến tính trên chất mang graphene oxide đã khử (rGO), có hoạt tính và độ bền hoạt tính cao trong phản ứng EOR trong cả môi trường acid và kiềm. Ngoài ra, các loại xúc tác này còn được ứng dụng trong pin DEFC, có mật độ công suất cao.

Các nghiên cứu về chế tạo mực xúc tác cũng được quan tâm nghiên cứu trên thế giới, trong đó chủ yếu là các nghiên cứu về dung môi, tỷ lệ nafion trong thành phần mực xúc tác, và ảnh hưởng của các yếu tố này đến tính chất của lớp xúc tác cũng như hoạt động của điện cực.

Ở Việt Nam, một số nhóm nghiên cứu về chế tạo xúc tác cho pin nhiên liệu màng trao đổi proton trên cơ sở kim loại mang trên nano carbon (không phải graphene) đạt được những kết quả khả quan. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu của KEYLAB PRT dưới sự hướng dẫn của GS. TS. Vũ Thị Thu Hà, đã và đang nghiên cứu về vật liệu graphene và họ xúc tác trên cơ sở Pt/rGO và Pd/rGO biến tính, cho kết quả hoạt tính cao và độ bền hoạt tính cao trong phản ứng oxi

hóa điện hóa methanol và ethanol. Các kết quả này là tiền đề để mở rộng ứng dụng của họ xúc tác này trong pin nhiên liệu DEFC.

## **Chương 2: THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị**

Các hóa chất, vật tư có nguồn gốc từ Sigma Aldrich, Merk, FuelcellStore (Mỹ), Trung Quốc và Việt Nam. Luận án sử dụng các thiết bị chuyên dụng như thiết bị rung siêu âm đầu dò, thiết bị phủ quay màng mỏng, hệ thiết bị phân tích điện hóa,...

### **2.2. Tổng hợp xúc tác**

#### **2.2.1. Tổng hợp chất mang graphene oxide**

Qui trình tổng hợp GO được thừa hưởng từ kết quả của các đề tài đã tiến hành của KEYLAB PRT, trên cơ sở phương pháp Hummer cải tiến từ bột graphit tróc nở. GO được phân tán trong nước với hàm lượng 5 mg.mL<sup>-1</sup>.

#### **2.2.2. Tổng hợp xúc tác anode PtAG**

Qui trình tổng hợp xúc tác Pt-Al/rGO (PtAG) bằng phương pháp tẩm ướt, từ các tiền chất như Al-isopropoxide, dung dịch huyền phù GO, dung dịch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 0,01 M và sử dụng chất khử ethylen glycol (EG). Thực hiện phản ứng khử trong 24 giờ ở 110°C.

#### **2.2.3. Tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na**

Xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na từ các tiền chất như: dung dịch PdCl<sub>2</sub> 0,01 M, dung dịch huyền phù GO, Al-isopropoxide, tetra-ethyl orthor-silicate (TEOS) và CH<sub>3</sub>COONa. Hai chất khử cùng với điều kiện tổng hợp tương ứng: NaBH<sub>4</sub> ở nhiệt độ thường trong 15 giờ; EG ở 110°C trong 24 giờ.

#### **2.2.4. Tổng hợp mực xúc tác**

Mực xúc tác bao gồm các thành phần như hỗn dịch huyền phù chứa xúc tác, dung môi và dung dịch naifon được đồng nhất bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò. Các loại dung môi được sử dụng trong mực này bao gồm n-butyl acetate (NBA), isopropyl alcohol (IPA) và ethanol (EtOH).

### **2.3. Phủ mực xúc tác và chế tạo điện cực anot trong pin DEFC**

#### **2.3.1. Phủ xúc tác và chế tạo điện cực anode cho pin DEFC**

Mực xúc tác được phủ lên bề mặt vải carbon bằng thiết bị phủ quay màng mỏng. Diện tích điện cực 10 cm<sup>2</sup>, mật độ phủ được cố

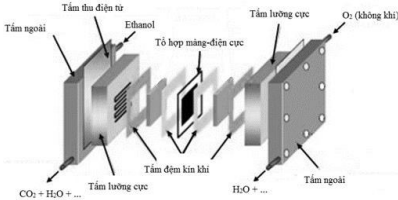
định ở giá trị  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  (tính theo lượng xúc tác rắn)

### 2.3.2. Xử lý bề mặt màng trao đổi ion

Màng trao đổi ion được sử dụng ở đây bao gồm 2 loại, màng trao đổi cation - màng nafion và màng trao đổi anion. Cả hai loại màng cần được xử lý bề mặt bằng các dung dịch tương ứng tại nhiệt độ sôi: dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M được dùng cho màng nafion, dung dịch  $\text{NaOH}$  1 M dùng cho màng trao đổi anion.

### 2.3.3. Chế tạo tổ hợp điện cực màng (MEA) và lắp ghép pin DEFC

Tổ hợp màng điện cực (MEA) được chế tạo bằng cách ép nóng lực ép 5 Mpa ở  $135^\circ\text{C}$ , trong 3 phút từ cathode thương mại (Pt đen/vải carbon  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ), màng trao đổi ion và điện cực anode.



**Hình 2.1. Sơ đồ lắp đặt pin DEFC**

Pin DEFC là một khối chắc chắn được lắp ghép theo thứ tự như hình 2.1. Bulong, đai ốc có tác dụng cố định các bộ phận để tạo ra mô hình pin. Siết chặt ốc vít vừa phải, đủ làm kín các khoang của pin, tạo một khối pin chắc chắn.

## 2.4. Phương pháp đặc trưng tính chất hóa lý của vật liệu

Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác được xác định bằng các phương pháp như XRD, FT-IR, SEM, TEM, XPS, ICP-OES, EDX và Raman.

## 2.5. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác và mực xúc tác

Các phép đo điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat với hệ ba điện cực, tại PTNTĐ.

Đường quét dòng thế tuần hoàn (CV) được thực hiện với tốc độ quét  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ : khoảng thế từ 0 đến 1 V với môi trường acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hoặc từ -0,8 đến 0,5 V với môi trường kiềm ( $\text{NaOH}$ ). Độ ổn định hoạt tính xúc tác trong các môi trường được đánh giá thông qua sự giảm mật độ dòng theo số vòng quét CV trong dung dịch điện hóa tương ứng. Độ bền xúc tác được đánh giá bằng đường quét dòng theo thời gian (CA) tại thế không đổi.

## 2.6. Phương pháp điện hóa đánh giá khả năng hoạt động của pin DEFC

Mật độ công suất của mô hình pin DEFC được xác định bằng phép đo đường quét dòng tại 50°C. Ở điện cực anode, với PEM-DEFC, nhiên liệu được sử dụng là dung dịch ethanol 2 M; với AEM-DEFC là dung dịch ethanol 2 M + NaOH 1 M, tốc độ nạp nhiên liệu là 10 mL/phút. Ở điện cực cathode, nạp dòng khí O<sub>2</sub> ở áp suất 1 bar được ẩm hóa bằng cách sục qua nước cất.

Hiệu suất chuyển hóa năng lượng thành điện năng của pin DEFC được xác định thông qua sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian tại mật độ dòng cố định, ở 25°C được tính toán theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{I \int_{t_0}^{t_t} V dt}{\Delta H_{complete}^0 M_{TOT}^F} \quad (1)$$

Trong đó:  $\varepsilon$ : hiệu suất chuyển hóa, %;  $I = 300$  mA;  $V(t) dt$ : hàm số của điện thế theo thời gian;  $t$ : thời gian đo, giây, được tính từ thời điểm khi điện thế của pin bắt đầu ở giá trị ổn định, khi điện thế giảm khoảng 20% so với giá trị điện thế tại  $t = 0$ , quá trình đo kết thúc;  $\Delta H_{complete}^0 = -1326$  kJ mol<sup>-1</sup>: enthalpy của phản ứng oxi hóa hoàn toàn ethanol;  $M_{TOT}^F$ : tổng số mol của ethanol đã bị tiêu thụ trong thời gian khảo sát, mol, xác định bằng phương pháp sắc ký khí trên detector dẫn nhiệt.

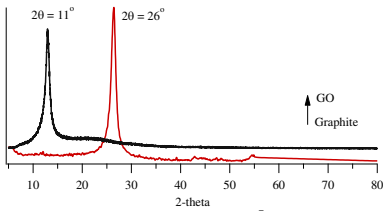
## Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của GO

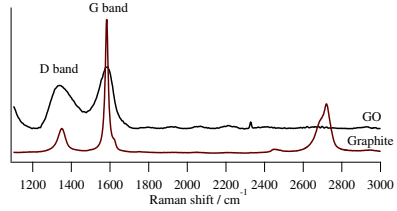
Trên giản đồ của graphite tróc nở và GO (hình 3.1) có sự dịch chuyển từ vị trí  $2\theta \approx 26^\circ$ , về vị trí  $2\theta \approx 11^\circ$ . Sự dịch chuyển này tương ứng với khoảng cách giữa các lớp tăng lên từ khoảng 4 Å trong graphite tróc nở đến khoảng 8 Å trong cấu trúc của GO. Kết quả này chứng tỏ đã có sự tạo ra các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt lớp graphite và xen chèn vào khoảng giữa các lớp, dẫn tới khoảng cách giữa các lớp được nới rộng hơn.

Phổ Raman của mẫu GO (Hình 3.2) thu được từ graphite tróc nở thể hiện các dải D và G đặc trưng ở vị trí tương ứng là 1350 cm<sup>-1</sup> và 1575 cm<sup>-1</sup>. Tỷ lệ cường độ của các dải D/G khoảng 0,6, tương thích với phổ Raman của GO theo các tài liệu đã công bố.





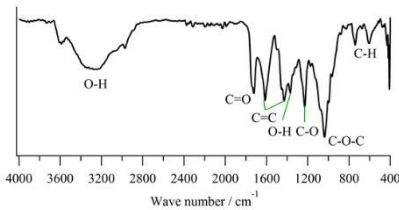
**Hình 3.1. Giải đồ XRD**



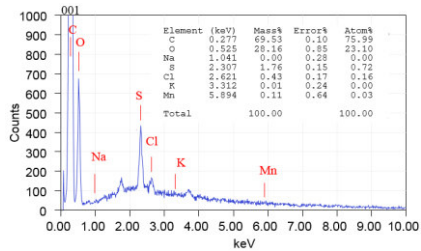
**Hình 3.2. Giải đồ Raman**

Quan sát phổ FT-IR của GO (hình 3.3) cho thấy, dao động kéo của liên kết O-H, dao động biến dạng của liên kết O-H, dao động kéo của C=O (carboxylic, aldehyde), dao động kéo của khung C=C (vòng thơm) (2, 3 đám phổ). Ở vùng số sóng thấp hơn, xuất hiện đặc trưng của các dao động kéo của C-O, C-O-C, và dao động biến dạng của liên kết C-H.

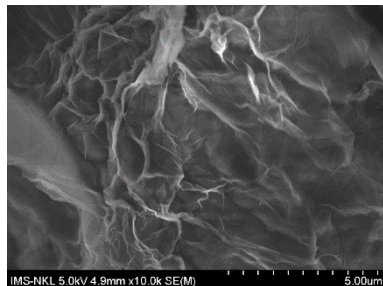
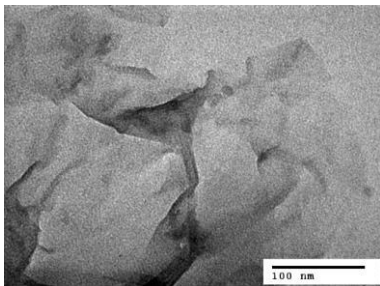
Kết quả phân tích thành phần nguyên tố trong cấu trúc của GO cho thấy C và O chiếm phần lớn trong cấu trúc của GO (hình 3.4). Tỷ lệ C/O có giá trị khoảng 3,3 theo nguyên tử và khoảng 2,47 theo khối lượng, nằm trong khoảng từ 2,1 đến 2,9, đặc trưng của vật liệu graphene oxide.



**Hình 3.3. Giải đồ FT-IR**



**Hình 3.4. Giải đồ EDX**



**Hình 3.5. Ảnh TEM và SEM của GO**

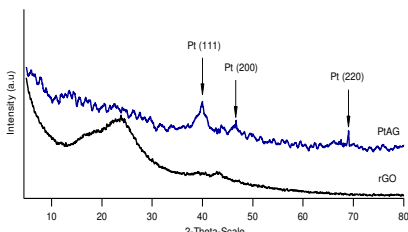
Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của GO bằng phương pháp TEM

và SEM (hình 3.5) cho thấy các tấm GO rộng, kích thước trên 5  $\mu\text{m}$ , gần như trong suốt, có các nếp gấp.

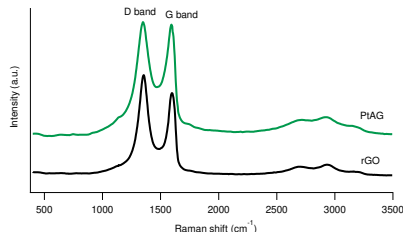
**Như vậy**, có thể nhận định rằng, các kết quả đặc trưng được trình bày trên đây cho thấy GO đã được điều chế thành công từ graphite tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến.

### 3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác anode PtAG

Kết quả giản đồ XRD của rGO (hình 3.6) chỉ xuất hiện một peak tù có chân peak rộng, với đỉnh peak tại góc quét  $2\theta = 26^\circ$ , cường độ thấp, đặc trưng cho vật liệu rGO. Trong khi đó, có thể quan sát thấy các peak ở các góc quét  $2\theta = 39^\circ$ ;  $46^\circ$  và  $69^\circ$ , tương ứng với các mặt phản xạ Pt (111), Pt (200) và Pt (220). Mặt khác, không thấy sự xuất hiện peak đặc trưng của pha biến tính Al, có thể do Al tồn tại ở dạng vô định hình và không thể xác định được bằng phổ XRD.

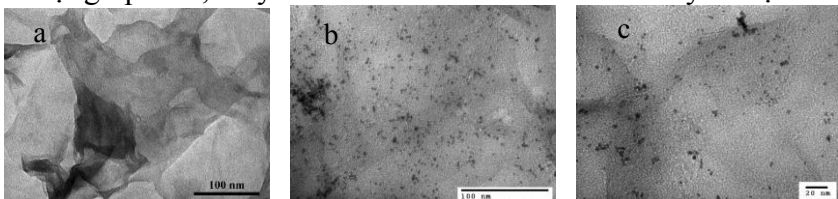


**Hình 3.6. Giản đồ XRD**



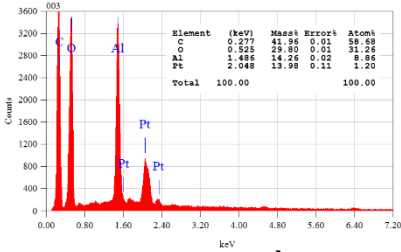
**Hình 3.7. Giản đồ Raman**

Kết quả phổ Raman (hình 3.7) cho thấy, có sự xuất hiện peak dải G ( $I_G$ ) của liên kết C-C các vật liệu dạng graphite và peak dải D ( $I_D$ ) trong cấu trúc 2 chiều của các tấm graphene sắp xếp mất trật tự. Tuy nhiên, tỷ lệ  $I_D/I_G$  khác nhau theo thứ tự: PtAG (1,07) < rGO (1,42) các giá trị này đều lớn hơn so với của GO (0,73). Nguyên nhân do sau khi khử các nhóm chức chứa oxy, dẫn tới cường độ dải D tăng nhanh, cao hơn cường độ dải G, đặc biệt với rGO. Trong khi đó, đối với xúc tác PtAG, cường độ dải D cũng được tăng lên nhưng không bằng so với rGO do sự xuất hiện của các tiểu phân Pt, Al trên bề mặt graphene, thay thế cho các nhóm chức chứa oxy đã bị khử.



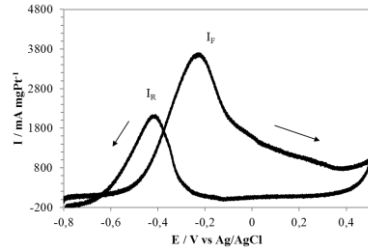
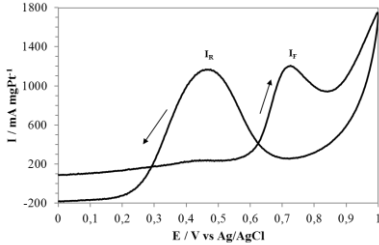
**Hình 3.8. Ảnh TEM của rGO (a) và xúc tác PtAG (b, c)**

Ảnh TEM của rGO và xúc tác PtAG cho thấy cấu trúc dạng màng mỏng, rộng có nhiều lớp chồng lên nhau trên ảnh TEM của rGO (hình 3.8a). Mặt khác, có thể quan sát thấy các tiểu phân hoạt tính phân bố thành từng đám nhỏ, trên các tấm chất mang graphene, tập trung ở các nếp gấp với kích thước trung bình của các tiểu phân trong khoảng từ 2 nm đến 5 nm.



**Hình 3.9. Giải đồ EDX**

Kết quả EDX của PtAG (hình 3.9) cho thấy hàm lượng Pt và Al có giá trị lần lượt là 13,98% và 14,26%, tức là tỷ lệ Pt/Al xấp xỉ 1/1, tương đồng với giá trị khoảng 14,3% so với lý thuyết.



**$H_2SO_4$  0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M (NaOH 0,5 M +  $C_2H_5OH$  1 M)**

**Hình 3.10. Hoạt tính điện hóa của xúc tác PtAG**

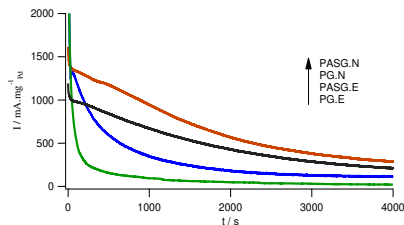
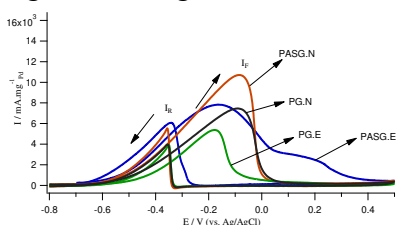
Các kết quả hình 3.10 cho thấy, hoạt tính điện hoá của xúc tác PtAG có giá trị cao. Cụ thể, trong môi trường acid, giá trị  $I_F = 1200 \text{ mA mgPt}^{-1}$ ; giá trị  $I_B = 1136 \text{ mA mgPt}^{-1}$ , tương ứng tỷ lệ  $I_F/I_B = 1,03$ . Tương tự, trong môi trường kiềm, giá trị  $I_F = 3674 \text{ mA mgPt}^{-1}$ ; giá trị  $I_B = 2060 \text{ mA mgPt}^{-1}$ , tương ứng tỷ lệ  $I_F/I_B = 1,78$ . Như vậy, xúc tác PtAG trong môi trường kiềm có hoạt tính cao hơn trong môi trường acid.

### 3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác anode Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na

#### 3.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân khử đến tính chất của xúc tác Pd/rGO biến tính

Hoạt tính điện hóa của các mẫu xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si, sử dụng hai loại chất khử khác nhau: ethylene glycol (PG.E và PASG.E) và  $NaBH_4$  (PASG.N) (hình 3.11 và bảng

3.1) cho thấy, xúc tác đơn (không biến tính) có hoạt tính thấp hơn so với xúc tác biến tính bằng tổ hợp Al-Si (thấp hơn 45,7%). Các kết quả cũng cho thấy, quá trình khử bằng tác nhân  $\text{NaBH}_4$  thu được xúc tác có hoạt tính cao hơn so với quá trình khử bằng tác nhân EG, tăng lên khoảng 36,8%.



**Hình 3.11. Đường quét CV**

**Hình 3.12. Đường quét CA**

Kết quả phép đo dòng theo thời gian ở thế cố định  $-0,25\text{ V}$  (hình 3.12) cho thấy cho thấy xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được biến tính bằng hệ Al-Si có hoạt tính và khả năng chống ngộ độc cao hơn so với xúc tác không biến tính. Ngoài ra, khi thay thế tác nhân khử EG bằng  $\text{NaBH}_4$ , tính chất chống ngộ độc của hệ xúc tác cũng được tăng lên.

**Bảng 3.1. Kết quả giá trị đỉnh peak trên đường quét thế-dòng tuần hoàn của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO**

Xúc tác	$I_F / \text{mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$	$I_B / \text{mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$	$I_F/I_B$
PG.E	5369	3915	1,37
PASG.E	7822	6111	1,28
PG.N	7457	3967	1,88
PASG.N	10705	5531	1,94

Kết quả ICP-OES của các xúc tác (bảng 3.2) cho thấy, hàm lượng pha biến tính Pd trong thành phần của xúc tác có giá trị gần bằng 1/3 hàm lượng Pd theo lý thuyết. Hàm lượng các pha biến tính xác định được lần lượt là Al khoảng 0,34% và Si khoảng hơn 2 % khối lượng. Đặc biệt, có thể thấy được sự xuất hiện của Na, hàm lượng chỉ khoảng 0,12 đến 0,15% đối với các xúc tác được khử bằng tác nhân  $\text{NaBH}_4$ . Nguyên nhân có thể do Na đi vào sâu trong cấu trúc xúc tác và chưa được loại bỏ trong quá trình rửa. Kết quả cũng cho thấy, tác nhân khử  $\text{NaBH}_4$  làm tăng hàm lượng Pd trong thành phần của xúc tác khi so sánh với EG, tương ứng 9,71% và 8,78%

trong PG.N và PASG.N so với 8,83% và 8,34% trong PG.E và PASG.E.

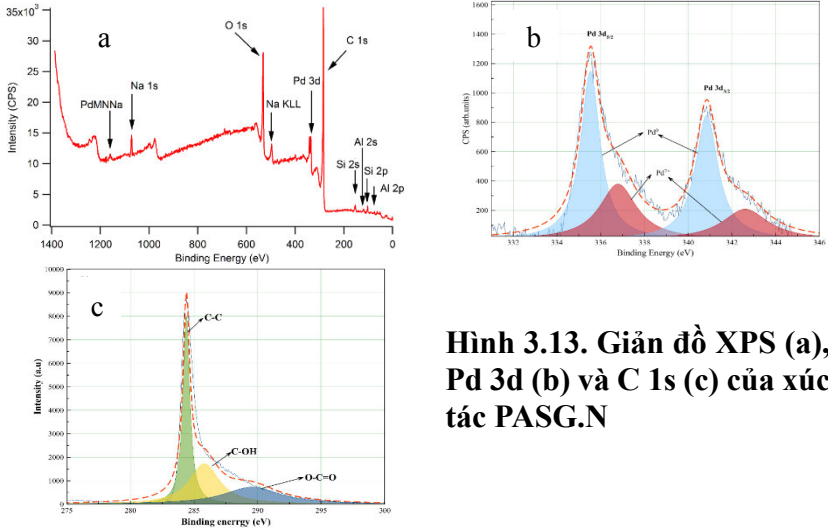
**Bảng 3.2. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác Pd/rGO bằng phương pháp ICP-OES**

Xúc tác	Hàm lượng khối lượng theo lý thuyết		Hàm lượng khối lượng theo ICP-OES	
	Pd / %	Pha biến tính / %	Pd / %	Pha biến tính / %
PG.E	28,57	-	8,53	-
PASG.E	27,20	1,36 (Al); 3,42 (Si)	8,34	0,34 (Al); 2,15 (Si)
PG.N	28,57	-	9,71	0,15 (Na)
PASG.N	27,20	1,36 (Al); 3,42 (Si)	8,78	0,34 (Al); 2,41 (Si); 0,12 (Na)

Trên giản đồ hình 3.13a cho thấy Al và Si tồn tại ở dạng giả boehmite (AlOOH) và silica vô định hình (SiO<sub>2</sub>). Ngoài ra có thể quan sát thấy rõ ràng peak đặc trưng của Pd 3d trên giản đồ và sự xuất hiện của Na, kết quả này tương đồng với kết quả bảng 3.2.

Hình 3.13b thể hiện giản đồ chi tiết mức năng lượng của Pd 3d, có thể thấy rõ sự xen phủ spin-orbitan của các trạng thái lai hóa 3d<sub>5/2</sub> và 3d<sub>3/2</sub>. Điều này cho thấy quá trình khử Pd (II) về Pd (0) đã diễn ra thành công. Theo tính toán, tỷ lệ Pd (0)/Pd (II) = 1,41 trong tổng hàm lượng Pd trong xúc tác PASG.N. Hơn nữa, tổng hàm lượng Pd trong xúc tác nằm trong khoảng 8,23%, hàm lượng các pha biến tính như Al, Si, Na tương ứng 0,38%, 2,44% và 0,19%. Các kết quả này tương đồng với kết quả ICP-OES đã trình bày ở trên. Điều này có nghĩa là, pha hoạt tính Pd được phân bố đồng đều trên cả khối và bề mặt xúc tác trong khi pha biến tính Al-Si-Na phân bố chủ yếu ở ngoài bề mặt của xúc tác.

Sau quá trình giải phổ (hình 3.13c), có thể nhận thấy sự xuất hiện của các peak đặc trưng của trạng thái lai hóa sp<sup>2</sup> trong liên kết C=C, tương ứng với liên kết của C trong các lớp graphite; trạng thái lai hóa sp<sup>3</sup> C-O, tương ứng với các liên kết trong nhóm hydroxyl và nhóm epoxy trong cấu trúc mạng của GO.



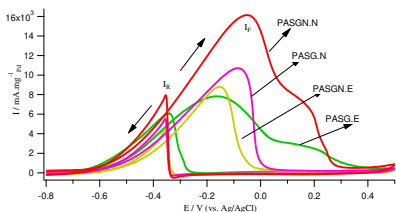
**Hình 3.13. Giải đồ XPS (a), Pd 3d (b) và C 1s (c) của xúc tác PASG.N**

### 3.3.2. Kết quả ảnh hưởng của tác nhân biến tính Na đến tính chất của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính

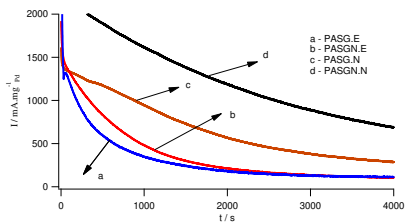
Kết quả hoạt tính xúc tác (hình 3.15 và 3.15) cho thấy vai trò của Na hoàn toàn độc lập với sự ảnh hưởng của tác nhân khử. Hai yếu tố này có sự tương hỗ lẫn nhau trong việc làm tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác.

Cụ thể, trong trường hợp sử dụng chất khử EG, hoạt tính xúc tác tính theo  $I_F$  được tăng lên khi thêm pha biến tính Na. Khi thay thế bằng chất khử  $\text{NaBH}_4$ , hoạt tính của các dòng xúc tác này được tăng lên hơn rất nhiều, đặc biệt giá trị  $I_F$  của PASGN.N ( $16.138 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$ ) cao hơn gấp xấp xỉ 2 lần so với giá trị  $I_F$  của PASGN.E ( $8.800 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$ ), cao nhất trong các công trình đã được công bố về xúc tác trên cơ sở Pd. Mặt khác, tỷ lệ  $I_F/I_B$  của các xúc tác được biến tính bằng Na kết hợp cùng tác nhân khử  $\text{NaBH}_4$  cao hơn so với các xúc tác sử dụng EG là chất khử. Theo đó, quá trình oxi hóa điện hóa ethanol trên xúc tác biến tính bằng Na kết hợp khử bằng  $\text{NaBH}_4$  được diễn ra hoàn toàn hơn.

Kết quả hình 3.15 cho thấy, độ bền và khả năng chống ngộ độc từ các hợp chất trung gian trong phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol trong môi trường kiềm của hệ xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được cải thiện dưới sự có mặt của Na thể hiện qua độ dốc của phổ CA của xúc tác PASGN.N là thấp nhất.



**Hình 3.14. Phổ CV của xúc tác Pd/rGO biến tính**



**Hình 3.15. Phổ CA của xúc tác Pd/rGO biến tính**

**Bảng 3.3. Giá trị  $I_F$  và  $I_R$  của xúc tác Pd/rGO biến tính**

Xúc tác	$I_F$ , mA mg <sup>-1</sup> Pd	$I_R$ , mA mg <sup>-1</sup> Pd	$I_F/I_R$
PG.E	5369	3915	1,37
PNG.E	6988	5273	1,33
PASG.E	7822	6111	1,28
PASGN.E	8800	4367	2,02
PG.N	7457	3967	1,88
PNG.N	8357	4687	1,78
PASG.N	10705	5531	1,94
PASGN.N	16138	7949	2,03

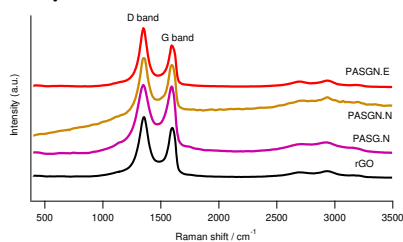
**Bảng 3.4. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác Pd/rGO**

Xúc tác	Hàm lượng khối lượng theo lý thuyết		Hàm lượng khối lượng ICP-OES	
	Pd / %	Pha biến tính / %	Pd / %	Pha biến tính / %
PNG.E	26,40	7,61 (Na)	7,51	2,52 (Na)
PASGN.E	25,23	7,25 (Na); 1,26 (Al); 3,15 (Si)	7,57	2,40 (Na); 0,27 (Al); 2,30 (Si)
PNG.N	26,40	7,61 (Na)	9,21	2,72 (Na)
PASGN.N	25,23	7,25 (Na); 1,26 (Al); 3,15 (Si)	8,54	2,62 (Na); 0,29 (Al); 1,83 (Si)

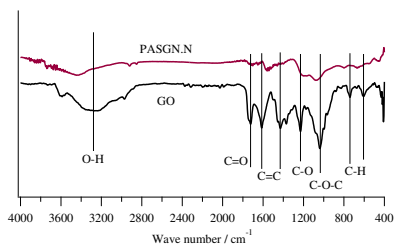
Kết quả bảng 3.4 cho thấy, hàm lượng các nguyên tố trong thành phần xúc tác chỉ bằng khoảng 1/3 so với hàm lượng theo lý thuyết và đối với các mẫu xúc tác được khử bằng NaBH<sub>4</sub> luôn có hàm lượng Pd cao hơn so với các xúc tác được khử bằng EG.

Kết quả giải đồ phổ Raman (Hình 3.16) cho thấy, có sự xuất hiện peak dải G ( $I_G$ ) có giá trị xấp xỉ  $1600\text{ cm}^{-1}$  và peak dải D ( $I_D$ ) tại  $1350\text{ cm}^{-1}$  trên giản đồ của rGO và các xúc tác. Kết quả cũng cho thấy, phổ Raman của các xúc tác và rGO có hình dạng tương tự nhau, nhưng chúng khác nhau ở tỷ lệ  $I_D/I_G$  theo thứ tự: PASG.N ( $1,02$ ) < PASGN.N ( $1,10$ ) < rGO ( $1,42$ ) < PASG.E ( $1,98$ ).

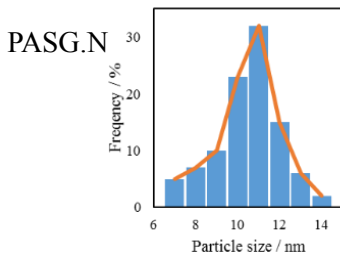
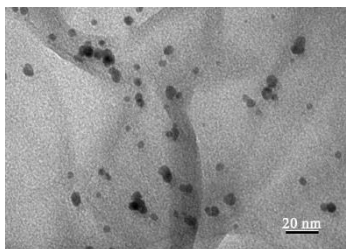
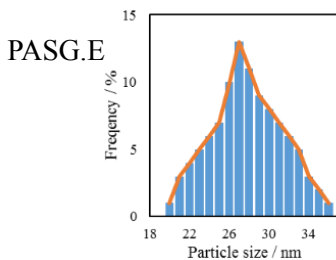
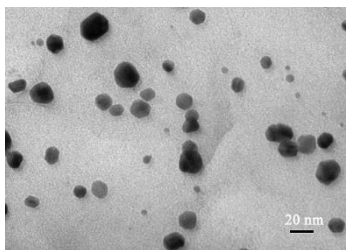
Trên phổ FT-IR của xúc tác PASGN.N (hình 3.17), các peak đặc trưng cho GO đã giảm đi rõ rệt thậm chí không xuất hiện. Hơn nữa, sự xuất hiện của peak khoảng  $1600\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động C=C trên giản đồ hồng ngoại của xúc tác, chứng tỏ quá trình khử từ GO tạo thành rGO đã diễn ra thành công.



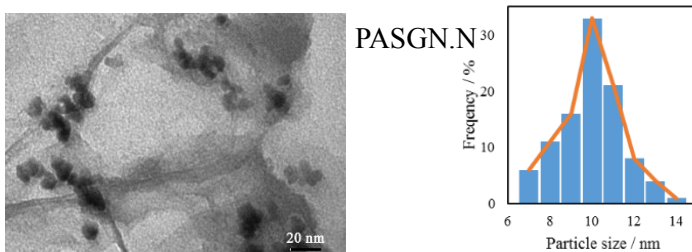
**Hình 3.16. Phổ Raman của rGO và các xúc tác**



**Hình 3.17. Giản đồ FTIR của GO và xúc tác**







**Hình 3.18. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của các xúc tác**

Kết quả ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt (hình 3.18) cho thấy sự phân tán thưa thớt của các tiểu phân nano kim loại trên bề mặt của các xúc tác. Ngoài ra, tác nhân khử  $\text{NaBH}_4$  làm tăng nhất định sự phân bố của các tiểu phân nano kim loại trên bề mặt chất mang graphene. Mặt khác, các tiểu phân nano kim loại của PASGN.N (thêm Na) được giãn với mật độ phân bố cao hơn so với xúc tác PASG.N (không có Na), kết quả này giải thích sự tăng các tâm hoạt động trên bề mặt graphene dẫn tới tăng hoạt tính của xúc tác trong phản ứng oxy hóa điện hóa ethanol.

**Bảng 3.5. Giá trị EASA và kích thước hạt trung bình của các xúc tác Pd/rGO biến tính**

Xúc tác	Kích thước hạt trung bình / nm	Q / mC	EASA / $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}_{\text{Pd}}$
PASG.E	28,07	$1,902 \times 10^{-3}$	1502
PASG.N	10,49	$2,583 \times 10^{-3}$	1937
PASGN.N	9,97	$2,693 \times 10^{-3}$	2076

Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (EASA) của điện cực chứa xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được xác định bởi đương lượng điện sử dụng trong phản ứng khử PdO tạo thành kim loại Pd và được tính theo công thức:

$$EASA = \frac{Q}{S \times m_{Pd}}$$

Trong đó:

$Q$  : đương lượng điện Coulombic (đơn vị mC), xác định bằng phép đo điện hóa;

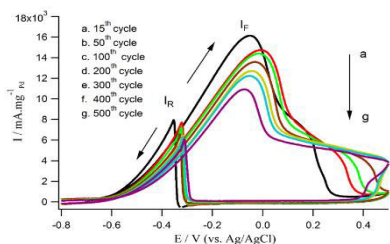
$m_{Pd}$  : khối lượng Pd trong xúc tác (đơn vị  $\text{mg}_{\text{Pd}}$ ) trên bề mặt điện cực, xác định bằng phương pháp ICP-OES

$S$  : hằng số được lấy bằng  $0,405 \text{ mC.cm}^{-2}$ , là giá trị đương lượng điện Coulombic tính cho một đơn vị diện tích 1 lớp PdO để chuyển hóa hoàn toàn tạo thành kim loại Pd

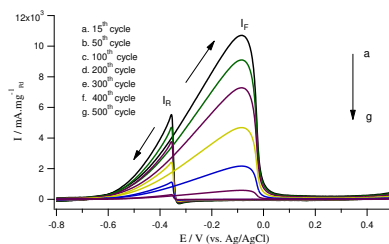
Giá trị EASA và kích thước hạt trung bình  $d_n$  (bảng 3.5) tương đồng với kết quả ảnh TEM (hình 3.18) và kết quả kích thước hạt trung bình  $d_n$ . Kích thước hạt càng lớn, diện tích hoạt động điện hóa càng nhỏ.

**Bảng 3.6. Giá trị  $I_F$  của xúc tác PASGN.N và PASG.N sau 500 vòng quét CV**

Xúc tác	Mật độ dòng quét thuận - $I_F / \text{mA mg}^{-1}\text{Pd}$							
	$I_F$ 15 <sup>th</sup>	$I_F$ 100 <sup>th</sup>	$I_F$ 200 <sup>th</sup>	$I_F$ 200 <sup>th</sup> / $I_F$ 15 <sup>th</sup>	$I_F$ 300 <sup>th</sup>	$I_F$ 400 <sup>th</sup>	$I_F$ 500 <sup>th</sup>	$I_F$ 500 <sup>th</sup> / $I_F$ 15 <sup>th</sup>
PASGN.N	16138	14175	13816	0,84	12751	12342	10864	0,68
PASG.N	10705	9100	8565	0,80	6884	4956	2884	0,27



**Hình 3.19. Phổ CV của xúc tác PASGN.N sau 500 vòng quét**



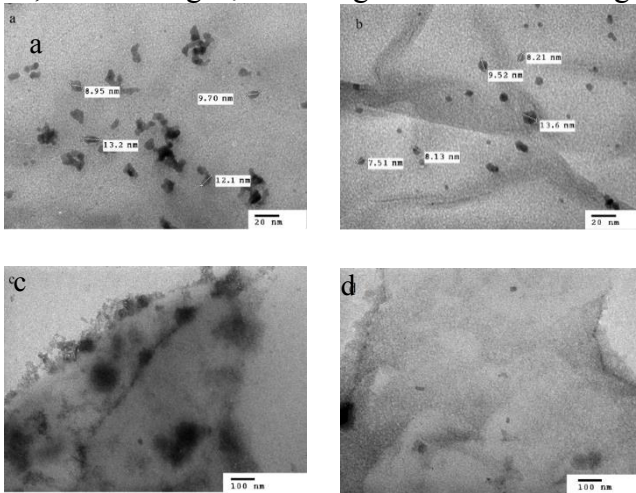
**Hình 3.20. Phổ CV của xúc tác PASG.N sau 500 vòng quét**

Xét trên một phương diện khác, pha biến tính Na cũng đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện độ ổn định hoạt tính của xúc tác (bảng 3.6, hình 3.19 và 3.20). Sau 200 vòng quét, hoạt tính điện hóa của xúc tác PASGN.N (thêm Na) giảm chậm, bằng khoảng 84% so với giá trị so sánh. Tốc độ giảm được không thay đổi nhiều sau 500 vòng quét, giá trị  $I_F$  500<sup>th</sup> bằng khoảng 68% giá trị so sánh.

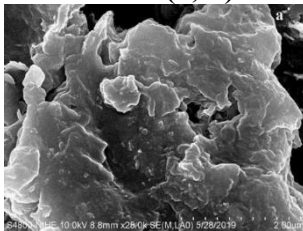
Theo cách tương tự, hoạt tính xúc tác PASG.N (không thêm Na) cũng giảm dần khi tăng số vòng quét. Tuy nhiên, tốc độ giảm của xúc tác này nhanh hơn so với PASGN.N. Tương ứng, sau 500 vòng quét, giá trị  $I_F$  500<sup>th</sup> chỉ còn khoảng 27% so với giá trị so sánh.

Mặt khác, sự bám dính của pha hoạt động (tiểu phân nano Pd) trên bề mặt của chất mang graphene có thể được ổn định hơn dưới

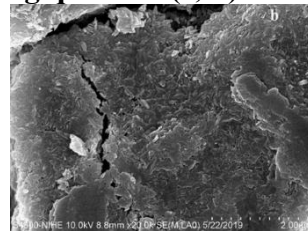
sự xuất hiện của tổ hợp pha biến tính Al-Si-Na. Sau 500 vòng quét, trong trường hợp của xúc tác PASGN.N các tiểu phân kim loại có xu hướng kết tụ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn, và tạo thành từng khu vực riêng biệt (khu vực màu đen trên nền xám – hình 3.21c) và mật độ phân bố có xu hướng tăng lên ở các rìa ngoài hoặc các nếp gấp của các tấm graphene. Tuy nhiên, trong trường hợp của xúc tác PASG.N, gần như không quan sát thấy các tiểu phân kim loại trên bề mặt chất mang graphene. Nguyên nhân có thể do sự tạo thành tinh thể dạng lập phương  $\text{NaPd}_3\text{O}_4$ , có độ hoạt động và độ bền cao, dẫn tới tăng độ liên kết giữa Pd và chất mang rGO.



**Hình 3.21. Ảnh TEM của xúc tác PASGN.N và PASG.N trước (a, b) và sau 500 vòng quét CV (c, d)**



Trước khi đo CV

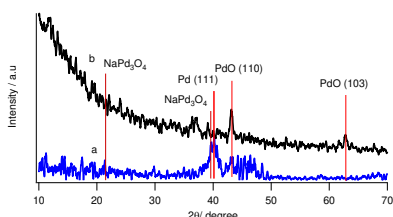


Sau 500 vòng quét CV

**Hình 3.22. Ảnh SEM của xúc tác PASGN.N**

Kết quả ảnh SEM (hình 3.22) cho thấy, lớp xúc tác tạo thành các “khối” đồng nhất, tuy nhiên, các khối này bị vỡ ra thành nhiều mảnh nhỏ sau phản ứng. Hơn nữa, trên hình 3.22b còn quan sát thấy một

số lượng các hạt có dạng hình thanh dài, xen lẫn nhau. Đây dường như là các pha hoạt động Pd có thể bị tách khỏi bề mặt graphene và kết tụ lại với nhau, sau hàng trăm vòng quét CV liên tục.



**Hình 3.23. Giải đồ XRD của xúc tác PASGN.N (a) trước và (b) sau 500 vòng quét CV**

Có thể quan sát thấy peak đặc trưng ở góc quét  $2\theta = 40,1^\circ$  tương ứng với Pd (111), peak ở  $2\theta \approx 21^\circ, 39,5^\circ$  tương ứng với tinh thể NaPd<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trên giản đồ XRD của xúc tác trước phản ứng. Trong khi xuất hiện 2 peak đặc trưng của PdO (110) and PdO (103) trên giản đồ của xúc tác sau phản ứng chứng tỏ tinh thể PdO được hình thành trong quá trình phản ứng.

### 3.4. Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của mực xúc tác PtAG cho anode trong pin DEFC

Với tiêu chí về độ phổ biến, độ an toàn và khả năng phân tán của xúc tác và nafion trong dung môi, ba loại dung môi được lựa chọn bao gồm: ethanol, isopropanol và n-butylacetate. Nước được sử dụng như một loại dung môi so sánh.

Một số tính chất vật lý của dung môi được trình bày ở bảng 3.7.

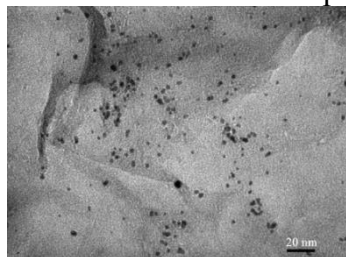
**Bảng 3.7. Một số tính chất vật lý của dung môi**

Dung môi	Điểm sôi / °C ở 760 mmHg	Độ nhớt ở 25°C, cP	Khả năng trộn lẫn trong nước / g trong 100 mL (20°C)
Nước	100,2	0,56	-
n-Butylacetate	126,1	0,68	0,68
Isopropanol	82,6	1,96	Trộn lẫn hoàn toàn
Ethanol	78,2	1,07	Trộn lẫn hoàn toàn

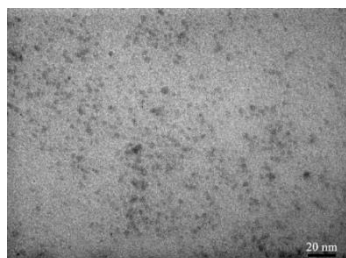
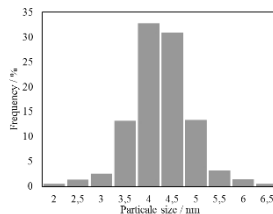
Mặt khác, các kết quả thu được từ quá trình khảo sát sơ bộ, luận án lựa chọn các tỉ lệ giữa dịch xúc tác và dung môi nghiên cứu bao gồm: 1/2, 1/1 và 2/1 (tính theo thể tích).

### 3.4.1. Ảnh hưởng của dung môi và tỉ lệ pha mực đến tính chất điện cực anode

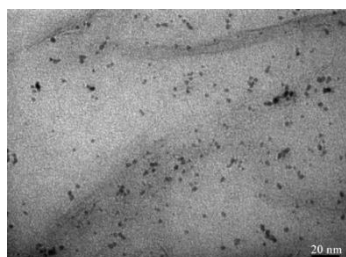
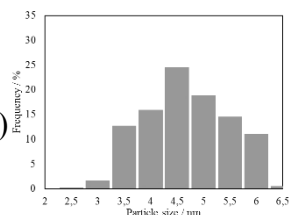
Quan sát ảnh TEM (hình 3.24) cho thấy, các dung dịch mực xúc tác đều có sự phân bố đồng đều các tiểu phân Pt trên các tấm màng mỏng rGO. Quá trình pha mực không ảnh hưởng nhiều đến sự phân bố và kích thước các tiểu phân kim loại trên bề mặt chất mang.



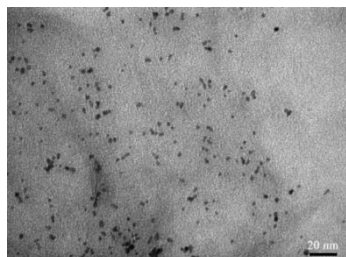
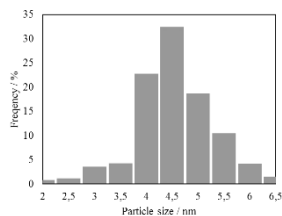
CI-WATER



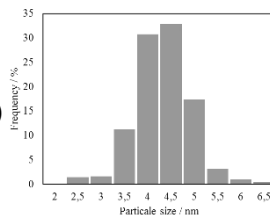
CI-NBA(1/1)



CI-IPA(1/1)

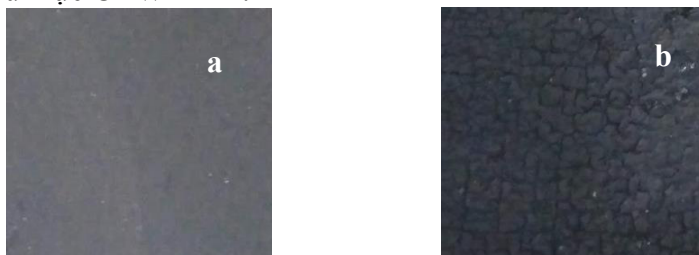


CI-EtOH(1/1)

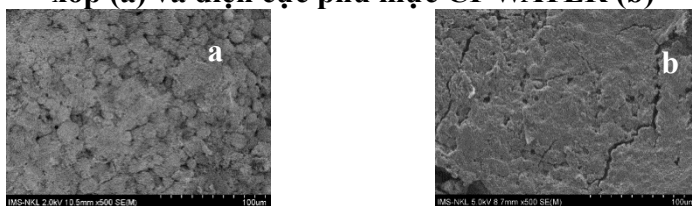


**Hình 3.24. Ảnh TEM và phân bố kích thước của mực xúc tác**

Quan sát hình ảnh bề mặt ở hình 3.25 và ảnh SEM hình 3.26 cho thấy bề mặt nhẵn, mịn của đế vải carbon. Trong khi đó, xuất hiện các vết nứt dạng chữ I và các lỗ hổng trên bề mặt của lớp xúc tác phủ mực CI-WATER.

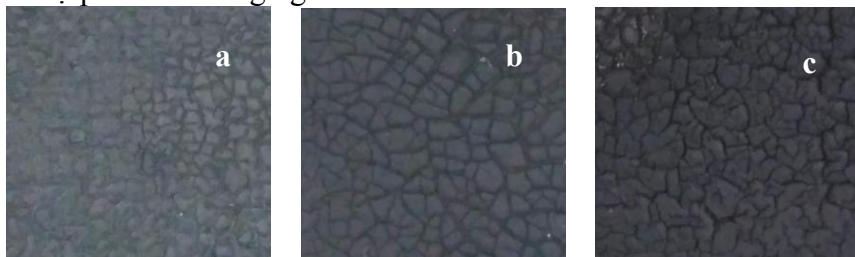


**Hình 3.25. Hình ảnh bề mặt của đế vải carbon phủ lớp carbon xốp (a) và điện cực phủ mực CI-WATER (b)**



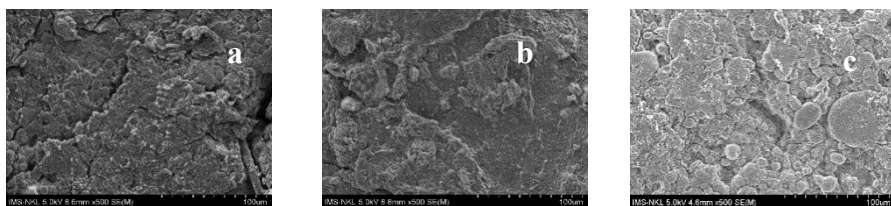
**Hình 3.26. Ảnh SEM của đế vải carbon phủ lớp carbon xốp (a) và điện cực phủ mực CI-WATER (b)**

Hình ảnh bề mặt (hình 3.27) và ảnh SEM (hình 3.28) điện cực phủ mực CI-NBA cho thấy sự xuất hiện của các vết nứt có dạng chữ I và các vết nứt thứ cấp dạng chữ T và Y với mật độ lớn. Hơn nữa, bề mặt của lớp xúc tác không bằng phẳng, hạt xúc tác hoặc nafion ở dạng riêng rẽ, không có hoặc liên kết kém và bề mặt lớp xúc tác có sự phân tách và gồ ghề cao.



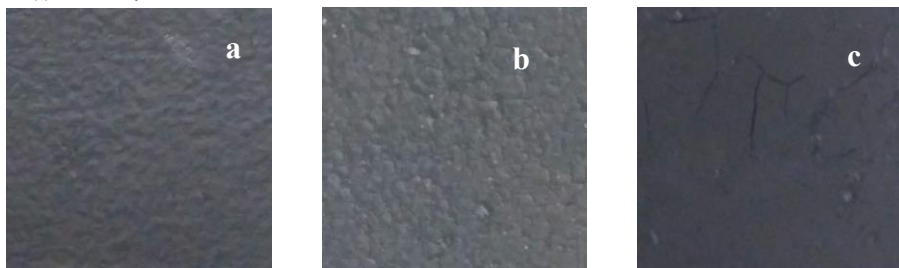
**Hình 3.27. Hình ảnh bề mặt của điện cực phủ mực CI-NBA(1/1) (a), CI-NBA(1/0,5) (b) và CI-NBA(1/2) (c)**



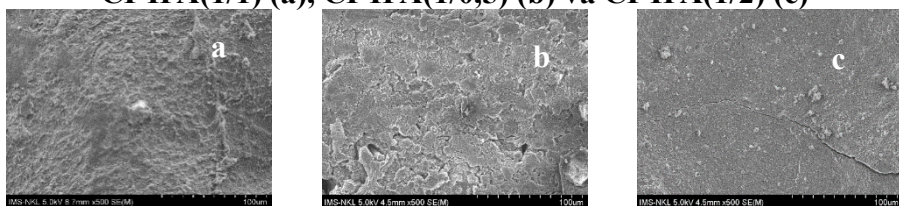


**Hình 3.28. Ảnh SEM của điện cực phủ mực CI-NBA(1/1) (a), CI-NBA(1/0,5) (b) và CI-NBA(1/2)**

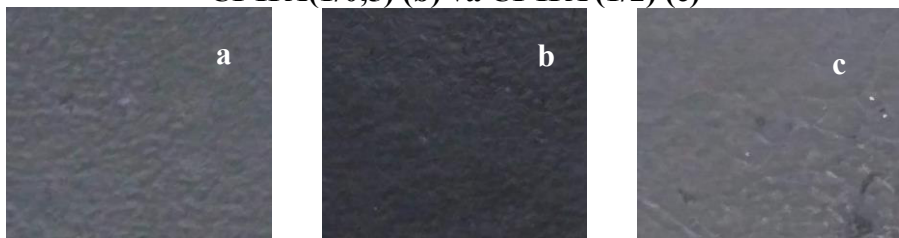
Hình 3.29 cho thấy, bề mặt của các điện cực phủ mực CI-IPA khá bằng phẳng, đồng đều hơn so với điện cực phủ mực CI-NBA và CI-WATER.



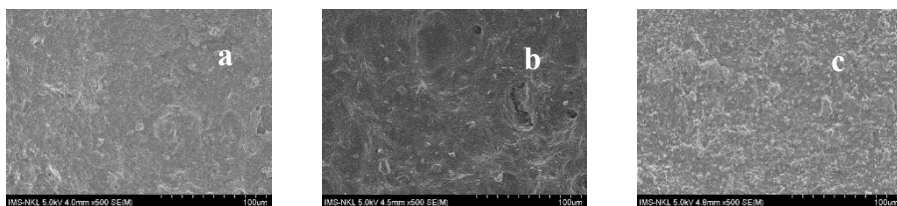
**Hình 3.29. Hình ảnh bề mặt của điện cực phủ mực CI-IPA(1/1) (a), CI-IPA(1/0,5) (b) và CI-IPA(1/2) (c)**



**Hình 3.30. Ảnh SEM của điện cực phủ mực CI-IPA(1/1) (a), CI-IPA(1/0,5) (b) và CI-IPA (1/2) (c)**



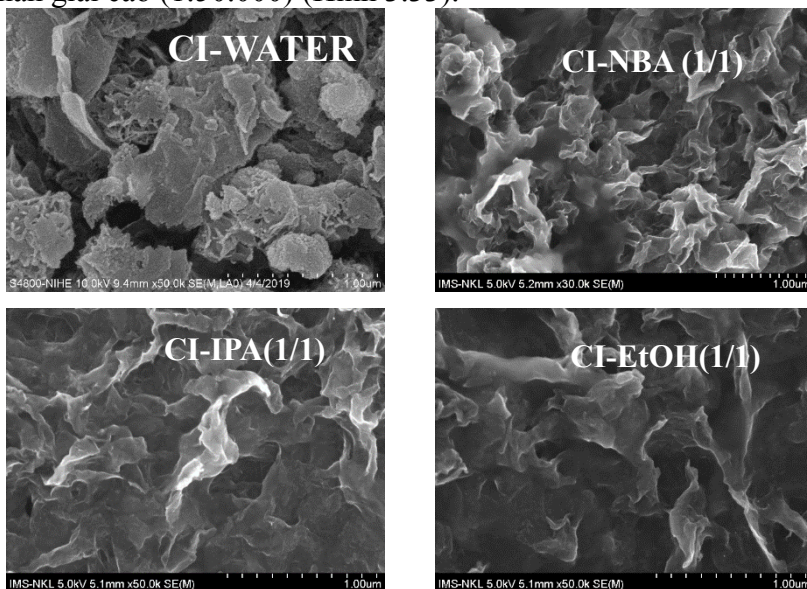
**Hình 3.31. Hình ảnh bề mặt của điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) (a), CI-EtOH(1/0,5) (b) và CI-EtOH(1/2) (c)**



**Hình 3.32. Ảnh SEM của điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) (a), CI-EtOH(1/0,5) (b) và CI-EtOH(1/2) (c)**

Hình 3.31 cho thấy, bề mặt lớp xúc tác phủ dòng mực CI-EtOH bằng phẳng và mịn hơn so với lớp xúc tác từ các dòng mực trước đó với dung môi nước, NBA và IPA. Thêm vào đó, không quan sát thấy vết nứt trên lớp xúc tác CI-EtOH đối với cả 3 hỗn hợp mực có tỷ lệ khác nhau. Ảnh SEM (hình 3.32a) cho thấy, lớp xúc tác CI-EtOH(1/1) có bề mặt bằng phẳng và đồng đều cao nhất. So sánh với mực CI-IPA(1/1), bề mặt điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) cho thấy sự bằng phẳng và đồng đều hơn.

Các luận điểm trên được khẳng định rõ hơn trên ảnh SEM ở độ phân giải cao (1:50.000) (Hình 3.33).



**Hình 3.33. Ảnh SEM của các điện cực ở độ phân giải 1:50.000**

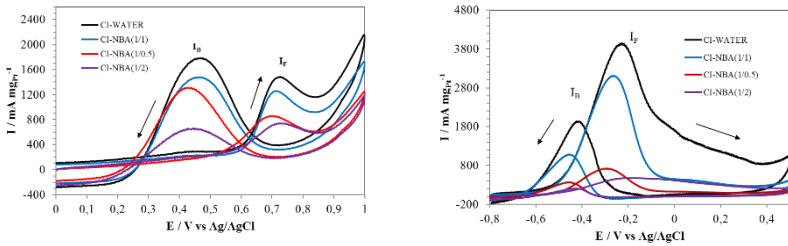
Như vậy, từ các kết quả thu được, mực xúc tác CI-EtOH(1/1) được xác định là loại mực phù hợp nhất để phủ lên để vải cacbon



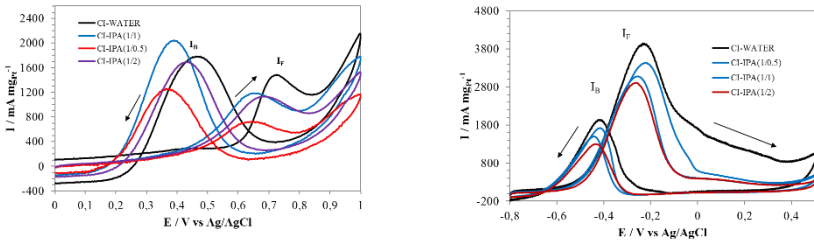
tạo thành điện cực có bề mặt phẳng và đồng đều cao. Theo đó, dung môi ethanol cùng với tỷ lệ thể tích giữa dịch xúc tác trên dung môi là 1/1 trong thành phần mực xúc tác được sử dụng cho dòng mực tiếp theo.

**3.4.2. Ảnh hưởng của dung môi và tỉ lệ pha mực đến hoạt tính điện hoá của mực xúc tác**

Trước hết, hoạt tính điện hoá của tất cả mực xúc tác trong EOR môi trường kiềm đều cao hơn so với môi trường acid, kết quả này tương đồng với các nghiên cứu đã công bố về xúc tác điện hoá cho EOR, trong cả hai môi trường acid và kiềm.



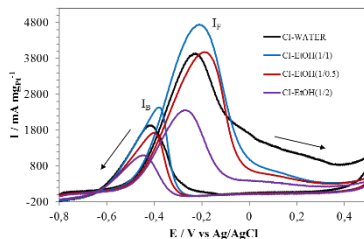
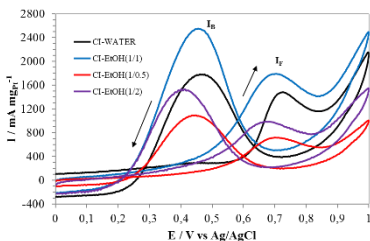
**$C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M       $C_2H_5OH$  1 M +  $NaOH$  0,5 M**  
**Hình 3.34. Giảm đồ CV của mực xúc tác CI-NBA**  
**(tốc độ quét 50  $mV s^{-1}$ )**



**$C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M       $C_2H_5OH$  1 M +  $NaOH$  0,5 M**  
**Hình 3.35. Giảm đồ CV của mực xúc tác CI-IPA**  
**(tốc độ quét 50  $mV s^{-1}$ )**

Ngoài ra, hoạt tính điện hoá trong EOR của mực xúc tác CI-NBA thấp hơn so với mực xúc tác CI-WATER, trong cả hai môi trường (hình 3.34 và bảng 3.8).

Hoạt tính điện hoá trong EOR của mực CI-IPA có sự cải thiện so với mực CI-NBA (hình 3.35 và bảng 3.8), tuy nhiên vẫn thấp hơn so với hoạt tính điện hoá của mực CI-WATER, trong cả hai môi trường.



$C_2H_5OH$  1 M +  $H_2SO_4$  0,5 M       $C_2H_5OH$  1 M +  $NaOH$  0,5 M

**Hình 3.36. Giảm đồ CV của mực xúc tác CI-EtOH**

*(tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)*

Quan sát giảm đồ CV hình 3.36 và bảng 3.8, chỉ duy nhất mẫu mực xúc tác CI-EtOH(1/1) có hoạt tính điện hóa cao hơn so với mực xúc tác CI-WATER. Các kết quả này tương ứng với kết quả đặc trưng tính chất hình thái học của mực CI-EtOH đã trình bày ở mục 3.4.1. Điều này có nghĩa là, ethanol là dung môi thích hợp nhất để điều chế mực phủ điện cực anode từ xúc tác Pt-Al/rGO, khi đó, sự liên kết giữa nafion và hạt xúc tác trở nên tốt nhất. Kết quả là, phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol diễn ra dễ dàng hơn.

**Bảng 3.8. Giá trị I<sub>F</sub> và I<sub>B</sub> của mực xúc tác PAG trong EOR**

*(tốc độ quét 50 mV s<sup>-1</sup>)*

Mực xúc tác	Trong môi trường acid			Trong môi trường kiềm		
	I <sub>F</sub> , mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>B</sub> , mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>	I <sub>F</sub> , mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>B</sub> , mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	I <sub>F</sub> /I <sub>B</sub>
CI-WATER	1.486	1.784	0,83	3.951	1.894	2,09
CI-NBA(1/1)	1.257	1.478	0,85	3.114	1.182	2,63
CI-NBA(1/0,5)	857	1.310	0,65	721	364	1,98
CI-NBA(1/2)	742	661	1,12	476	220	2,17
CI-IPA(1/1)	1.187	2.046	0,58	3.435	1.724	1,99
CI-IPA(1/0,5)	723	1.261	0,57	3.080	1.496	2,06
CI-IPA(1/2)	1.133	1.693	0,67	2.911	1.298	2,24
CI-EtOH(1/1)	1.793	2.553	0,70	4.751	2.438	1,95
CI-EtOH(1/0,5)	719	1.095	0,66	3.980	1.726	2,31
CI-EtOH(1/2)	987	1.532	0,64	2.364	1.103	2,14

### 3.4.3. Mật độ công suất pin DEFC sử dụng điện cực anode phủ mực xúc tác CI-PtAG

Nhìn chung, điện thế mở của pin AEM-DEFC có giá trị cao hơn so với pin PEM-DEFC (bảng 3.9). Kết quả này dẫn đến mật độ công suất của pin AEM-DEFC luôn cao hơn so với pin PEM-DEFC ở cùng điều kiện.

**Bảng 3.9. Mật độ công suất cực đại của pin DEFC, sử dụng điện cực anode được phủ các loại mực xúc tác khác nhau**

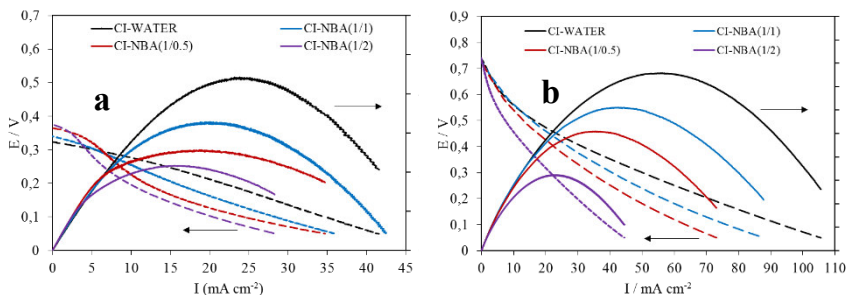
Mực xúc tác phủ	Mật độ công suất cực đại, mW cm <sup>-2</sup>	
	PEM-DEFC	AEM-DEFC
CI-WATER	4,42	15,17
CI-NBA(1/1)	3,29	12,23
CI-NBA(1/0.5)	2,57	10,19
CI-NBA(1/2)	2,17	6,48
CI-IPA(1/1)	13,86	14,21
CI-IPA(1/0.5)	6,60	11,35
CI-IPA(1/2)	11,09	12,72
CI-EtOH(1/1)	19,10	27,07
CI-EtOH(1/0.5)	15,29	19,61
CI-EtOH(1/2)	17,38	21,99

Trong trường hợp dung môi NBA, anode CI-NBA có mật độ công suất thấp hơn so với anode CI-WATER (mẫu so sánh) (hình 3.37).

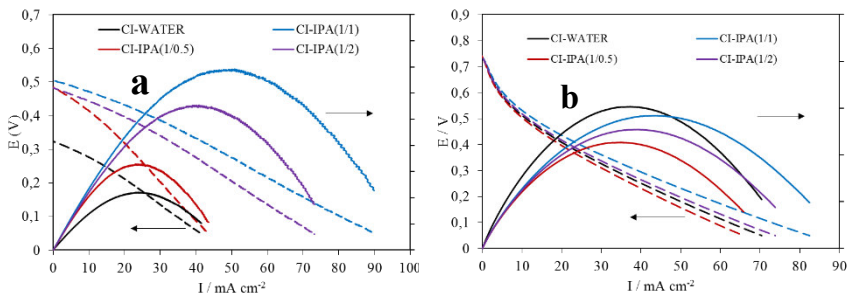
Trong PEM-DEFC (hình 3.38), mật độ công suất của điện cực anode CI-IPA đạt cao hơn so với mẫu so sánh (CI-WATER). Tuy nhiên với AEM-DEFC, mật độ công suất của điện cực CI-IPA đạt giá trị thấp hơn giá trị so sánh.

Bên cạnh đó, giảm đồ quét dòng và mật độ công suất của DEFC sử dụng anode phủ mực CI-EtOH (hình 3.39) một lần nữa chứng minh dung môi thích hợp nhất để chế tạo mực xúc tác PtAl/rGO,

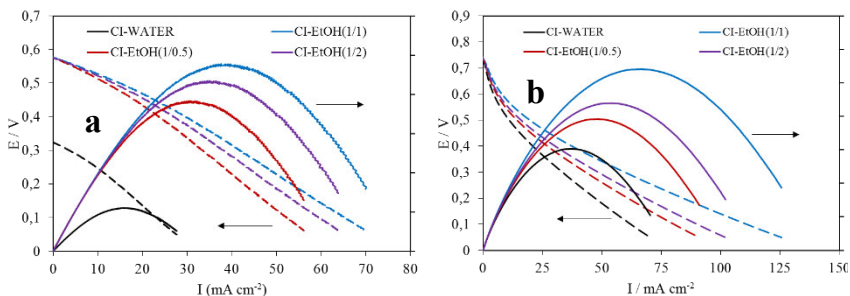
trong pin DEFC là ethanol. Mật độ công suất của PEM-DEFC sử dụng điện cực CI-EtOH cao gấp gần 4 lần giá trị so sánh, tương ứng đạt từ  $15,29 \text{ mW cm}^{-2}$  với điện cực CI-EtOH (1/0,5) đến  $19,10 \text{ mW cm}^{-2}$  với điện cực CI-EtOH(1/1), so sánh với giá trị 4,42 của anode CI-WATER. Các kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả hoạt tính điện hoá đã trình bày ở trên.



**Hình 3.37. Giảm đồ quét dòng và mật độ công suất của pin PEM-DEFC (a), AEM-DEFC (b) sử dụng điện cực anode phủ mực CI-NBA;**



**Hình 3.38. Giảm đồ quét dòng và mật độ công suất của pin PEM-DEFC (a), AEM-DEFC (b) sử dụng điện cực anode phủ mực CI-IPA;**



**Hình 3.39. Giảm đồ quét dòng và mật độ công suất của pin PEM-DEFC (a), AEM-DEFC (b) sử dụng điện cực anode phủ mực CI-EtOH;**

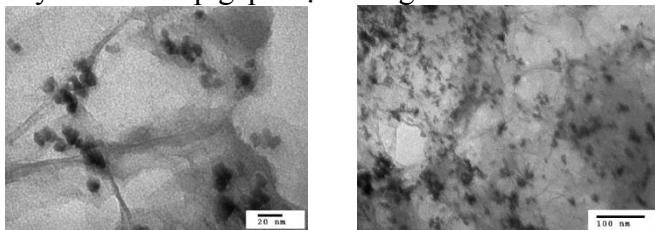
Như vậy, ethanol với tỷ lệ dung môi 1/1 không chỉ mang đến hoạt tính điện hoá cao nhất cho mực xúc tác trong phản ứng EOR ở cả hai môi trường axit và kiềm mà các điện cực phủ mực xúc tác CI-ETOH(1/1) còn có mật độ công suất lớn nhất với cả trong PEM-DEFC và AEM-DEFC.

Từ các kết quả thu được, luận án lựa chọn dung môi ethanol để chế tạo mực xúc tác trong các nghiên cứu tiếp theo

### **3.5. Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất mực xúc tác Pd/rGO cho điện cực anode trong pin DEFC**

Trong nghiên cứu này, xúc tác PASGN.N được sử dụng để pha mực, ứng dụng trong phủ điện cực anode cho AEM-DEFC.

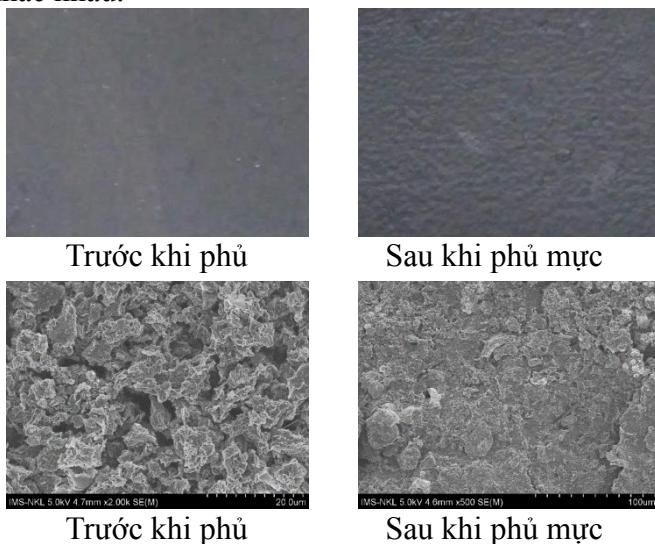
Kết quả ảnh TEM (hình 3.40) cho thấy các tiểu phân hoạt tính Pd phân bố khá đồng đều trên tấm màng mỏng graphene và tập trung chủ yếu ở các nếp gấp hoặc rìa ngoài.



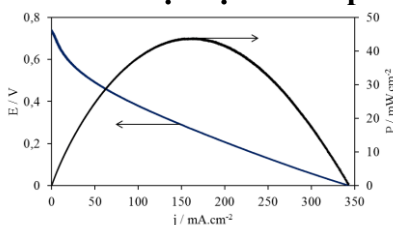
**Hình 3.40. Ảnh TEM của mực xúc tác CI-Pd/rGO**

Hình 3.41 trình bày hình ảnh bề mặt và ảnh SEM của điện cực anode mực xúc tác CI-Pd/rGO. Lớp xúc tác được phân bố đồng đều trên mọi vị trí của lớp vải và không thấy sự xuất hiện của các vết nứt. Tuy nhiên khi quan sát trên ảnh SEM ở các độ phân giải khác

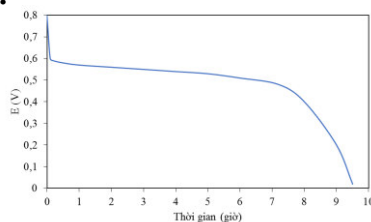
nhau cho thấy có sự chồng lên nhau của các lớp xúc tác với độ dày mỏng khác nhau.



**Hình 3.41. Hình ảnh bề mặt (trên) và ảnh SEM (dưới) của điện cực anode phủ mực xúc tác CI-Pd/rGO**



**Hình 3.42. Mật độ công suất của AEM-DEFC sử dụng anode phủ mực CI-Pd/rGO**



**Hình 3.43. Giảm độ biểu diễn sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian ở mật độ dòng cố định**

Kết quả hình 3.42 cho thấy, mật độ công suất cực đại của mô hình pin đạt khoảng  $43,0 \text{ mW cm}^{-2}$  ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$  tại điện thế khoảng  $0,25 \text{ V}$ .

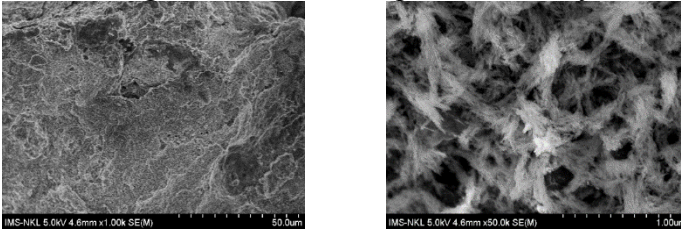
Kết quả hình 3.43 cho thấy điện thế của pin DEFC giảm dần theo thời gian và được chia làm 3 giai đoạn, trong đó, Điện thế của pin ở trong khoảng ổn định khoảng từ  $0,5$  đến  $0,6 \text{ V}$  trong khoảng hơn 7 giờ.

Với các thông số thu được như:  $I = 300 \text{ mA}$ ; giá trị tích phân được xác định trong khoảng thời gian của giai đoạn 2:

$$\int_{t_0}^{t_t} V dt = 27687 \text{ V.s}$$

tổng số mol ethanol đã phản ứng trong giai đoạn này khoảng 0,80 mol. Áp dụng công thức (1) ở mục 2.3.4, hiệu suất chuyển hóa năng lượng của pin đạt khoảng 7,83%.

Ảnh SEM, hình 3.44, cho thấy các tiểu phân Pd có thể đã kết tụ thành dạng hạt dài, tạo thành từng đám như các sợi chằng chéo lên nhau. Nguyên nhân có thể do quá trình oxi hóa tâm hoạt tính Pd chuyển thành dạng PdO như các kết quả đã trình bày ở trên.



**Hình 3.44. Ảnh SEM của anode phủ mực CI-Pd/rGO sau khi chạy bền, ở các độ phóng đại khác nhau**

### KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công chất mang graphene oxide bằng phương pháp Hummer cải tiến từ graphite tróc nở.
2. Đã tổng hợp thành công xúc tác Pt-Al/rGO, có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng EOR trong cả hai môi trường acid và kiềm, tương ứng giá trị mật độ dòng  $I_F$  đạt  $1200 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$  và  $3674 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ . Xúc tác có độ bền hoạt tính cao trong cả hai môi trường.
3. Đã tổng hợp thành công xúc tác Pd-Al-Si/rGO, có hoạt tính cao trong phản ứng EOR, môi trường kiềm, cao hơn khoảng 45,7% so với xúc tác không biến tính, Pd/rGO. Trên cùng một hệ xúc tác, tác nhân khử  $\text{NaBH}_4$  tỏ ra hiệu quả hơn so với tác nhân khử EG, kích thước tiểu phân Pd nhỏ hơn khoảng 3 lần, hoạt tính xúc tác tăng khoảng 36,8%.
4. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân biến tính Na đến hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác Pd/rGO. Đặc biệt, xúc tác

Pd-Al-Si-Na/rGO, khử bằng  $\text{NaBH}_4$ , có giá trị  $I_F$  đạt 16138 mA  $\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ , cao nhất trong các công trình đã được công bố về xúc tác trên cơ sở Pd. Ngoài ra, Na làm tăng đáng kể độ bền hoạt tính và khả năng chống ngộ của xúc tác Pd/rGO, trong phản ứng EOR với giá trị  $I_F$  500<sup>th</sup> giảm 32%.

5. Đã nghiên cứu và tổng hợp thành công mực xúc tác Pt-Al/rGO, ứng dụng trong pin DEFC. Đã xác định được ethanol là dung môi thích hợp nhất để pha mực. Không quan sát thấy sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt điện cực phủ mực CI-EtOH, hoạt tính trong phản ứng EOR, ở cả hai môi trường acid và kiềm đều có giá trị cao nhất, tương ứng  $I_F$  đạt 1456 mA  $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  và 4376 mA  $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , mật độ công suất cực đại của pin PEM-DEFC và AEM-DEFC sử dụng anode phủ mực CI-EtOH, đạt giá trị cao nhất, tương ứng 19,10  $\text{mW cm}^{-2}$  và 27,07  $\text{mW cm}^{-2}$ .
6. Đã nghiên cứu và chế tạo thành công mực xúc tác CI-Pd-Al-Si-Na/rGO với dung môi ethanol, ứng dụng cho anode trong pin AEM-DEFC. Không quan sát thấy các vết nứt trên bề mặt điện cực, mật độ công suất cực đại của pin DEFC đạt 43,0  $\text{mW cm}^{-2}$ . Hiệu suất chuyển hóa năng lượng đạt 7,89% sau hơn 7 giờ làm việc với điện thế ổn định ở khoảng 0,5 đến 0,6 V.

\*\*\*

## C- DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

### • Công trình công bố trên tạp chí khoa học trong nước

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 metanol và etanol của xúc tác Pt-AlOOH-SiO<sub>2</sub>/rGO*,” Tạp chí Xúc tác Hấp phụ, tập 5, số 4, trang 3–8, 2016.
2. Vũ Thị Thu Hà, Trần Thị Liên, **Nguyễn Minh Đăng**, Nguyễn Quang Minh, “*Tổng hợp xúc tác PtMe / rGO ( Me = Ni , Co , Al , Al-Si ) có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxi hóa etanol*,” Tạp chí Khoa học Công nghệ Việt Nam, tập 16, số 5, trang 12–16, 2017.
3. Vũ Thị Thu Hà, **Nguyễn Minh Đăng**, Mai Ngọc Anh Tuấn, “*Ứng dụng xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính chế tạo điện*



*cực anode trong pin nhiên liệu ethanol kiềm,*” Tạp chí Hóa học Ứng dụng, Số Chuyên đề 3, 2020.

- **Công trình công bố trên tạp chí khoa học quốc tế**

1. L. T. Tran, Q. M. Nguyen, **M. D. Nguyen**, H. N. Thi Le, T. T. Nguyen, and T. H. Thi Vu, “*Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media,*” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 43, no. 45, pp. 20563–20572, 2018.
2. T. H. T. Vu, M. H. Nguyen, and **M. D. Nguyen**, “*Synthesis of acidic heterogeneous catalysts with high stability based on graphene oxide/activated carbon composites for the esterification of lactic acid,*” J. Chem., vol. 2019, , Article ID 7815697, 7 pages, 2019.
3. **M. D. Nguyen**, L. T. Tran, Q. M. Nguyen, T. T. Nguyen, and T. H. T. Vu, “*Enhancing Activity of Pd-Based/rGO Catalysts by Al-Si-Na Addition in Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium,*” J. Chem., vol. 2019, Article ID 6842849, 13 pages, 2019.

- **Hội thảo khoa học**

1. T. H. T. Vu, **M. D. Nguyen**, L. T. Tran, T. T. Lam, Q. M. Nguyen, “*New results for direct alcohol fuel cell anode catalysts,*” Conference on Advanced Separation Science and Engineering – CASSE 2018, 18<sup>th</sup> – 21<sup>st</sup> December 2018, Hanoi, Vietnam.
2. T. H. T. Vu, **M. D. Nguyen**, L. T. Tran, T. T. Lam, Q. M. Nguyen, “*Enhancing Activity of Pd-based/rGO Catalysts by Al-Si-Na Addition in Ethanol Electrooxidation in AlkalineMedium,*” The International Conference on Advanced Nanomaterials for Green Growth – ADMAT 2019, 5<sup>th</sup> – 7<sup>th</sup> April 2019, Hanoi, Vietnam.