

A- GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của đề tài

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 oxy 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 oxy 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 cần 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 oxy 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 biên 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 CO_{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, nội dung 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.

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

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 lý) 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.

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

Đóng góp về kiến thức tổng hợp graphene và xúc tác trên cơ sở kim loại quý (Pt, Pd) mang trên graphene có hiệu quả cao, ứng dụng trong pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (DAFC) nói chung và pin DMFC, DEFC nói riêng.

Đề tài luận án đáp ứng được nhu cầu thực tiễn về việc tăng cường hiệu quả xúc tác điện hóa đồng thời giảm thiểu sử dụng kim loại quý Pt, góp phần phát triển nguồn năng lượng tái tạo – pin nhiên liệu.

4. Đóng góp 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 ethylen

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.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 140 trang, 16 bảng, 54 hình vẽ và đồ thị, được phân bố thành các phần gồm: Mở đầu - 2 trang; Tổng quan lý thuyết - 47 trang; Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu - 20 trang; Kết quả và thảo luận - 49 trang; Kết luận - 2 trang; Tính mới của luận án - 1 trang; Danh mục các công trình đã công bố 1 trang; Tài liệu tham khảo - 17 trang; (205 tài liệu tham khảo).

B- NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan về cấu tạo, tính chất và các phương pháp tổng hợp vật liệu graphene. Giới thiệu về pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (DAFC) và các dạng xúc tác anode cơ bản trên cơ sở graphene ứng dụng trong pin DAFC nói chung và pin DMFC, DEFC nói riêng. Tổng quan cũng trình bày các phương pháp tổng hợp, phương pháp biến tính xúc tác trên cơ sở chất mang graphene ứng dụng cho pin nhiên liệu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp graphene

Đầu tiên graphene oxide (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến. Sau đó graphene (rGO) được tổng hợp bằng cách khử hóa GO với sự có mặt của chất khử ethylen glycol hoặc acid shikimic.

2.2. Tổng hợp xúc tác Pt mang trên graphene

Xúc tác Pt/rGO được tổng hợp bằng phương pháp khử hồi lưu từ các tiền chất $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ và GO với sự có mặt của tác nhân khử EG, ở $120^\circ C$ trong 24 h. Sản phẩm sau quá trình khử được lọc rửa và sấy khô qua đêm ở $60^\circ C$. Xúc tác Pt/rGO có tỉ lệ khối lượng (theo tính toán lý thuyết so với rGO) lần lượt tương ứng là 40%Pt.

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

Xúc tác PAS/rGO được tổng hợp bằng cách phân tán 8,2 mg Al-isopropoxide trong 2 mL 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 mg mL^{-1}), khuấy đều trong 1 h. Tiếp theo, một lượng chính xác TEOS được thêm vào cùng điều kiện sao cho tổng % kl. nguyên tố Al+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 H_2PtCl_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°C . Kết thúc phản ứng, sản phẩm được lọc rửa và sấy khô qua đêm ở 60°C .

Xúc tác Pt-Al/rGO (kí hiệu là PAS/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.

2.4. Tổng hợp xúc tác Pt biến tính bởi Si mang trên graphene

Xúc tác PS/rGO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GO, TEOS, ở 130°C trong 5 h. Sản phẩm sau quá trình khử được lọc rửa và sấy khô qua đêm ở 60°C . Xúc tác PAS/rGO có chứa tỉ lệ khối lượng (theo tính toán lí thuyết so với rGO) lần lượt tương ứng là 40% Pt, 5% Si.

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

Xúc tác PC/rGO, PN/rGO và PCN/rGO được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học dưới sự hỗ trợ của vi sóng, từ các tiền chất tương ứng H_2PtCl_6 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ và tác nhân khử EG. Xúc tác PC/rGO hoặc PN/rGO có chứa 5% Pt và 20% kl. Co hoặc Ni (theo tính toán lí thuyết so với rGO). Xúc tác Pt-Co-Ni/rGO có chứa 20% Pt và 30% mỗi kim loại Co-Ni (tỉ lệ khối lượng theo tính toán lí thuyết so với rGO).

2.6. Tổng hợp xúc tác chứa Pd mang trên graphene

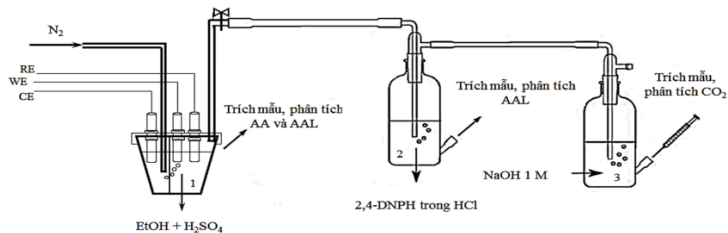
Các xúc tác có thành phần Pd/rGO, Pd-Al/rGO, Pd-Si/rGO và Pd-Al-Si/rGO được kí hiệu lần lượt là Pd/rGO, PdA/rGO, PdS/rGO và PdAS/rGO. Các xúc tác này được tổng hợp tương tự như các xúc tác chứa Pt tương ứng lần lượt như: Pt/rGO, PA/rGO, PS/rGO và PAS/rGO theo các qui trình như đã mô tả ở trên; chỉ thay tiền chất H_2PtCl_6 bằng tiền chất 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.

2.7. Phương pháp đặc trưng tính chất xúc tác

Sử dụng những phương pháp phân tích hiện đại như TGA, XRD, SEM, TEM, Raman, ICP-OES, XPS.

2.8. Đánh giá hoạt tính điện hóa xúc tác

- ❖ Hoạt tính điện hóa của xúc tác được đánh giá bằng phép đo CV:
 - Trong môi trường acid (dung dịch điện li tương ứng là CH_3OH 1 M hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M), khoảng thế từ -0,2 đến 1 V với tốc độ quét 50 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 CH_3OH 1 M hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M), khoảng thế từ -1 đến 0,5 V với tốc độ quét 50 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.
- ❖ Độ ổn định hoạt tính xúc tác 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 CH_3OH 1 M hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M) khoảng thế từ -0,2 đến 1 V với tốc độ quét 50 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 tùy thuộc vào xúc tác.
 - Trong môi trường base (dung dịch điện li tương ứng là CH_3OH 1 M hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M) khoảng thế từ -1 đến 0,5 V với tốc độ quét 50 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 tùy thuộc vào xúc tác.
- ❖ Để xác định thành phần sản phẩm EOR, các phép đo CA được thực hiện trong cả hai môi trường acid và base, sau đó sản phẩm phản ứng được trích mẫu ra phân tích bằng HPLC theo sơ đồ lấy sản phẩm như hình minh họa (hình 2.1).

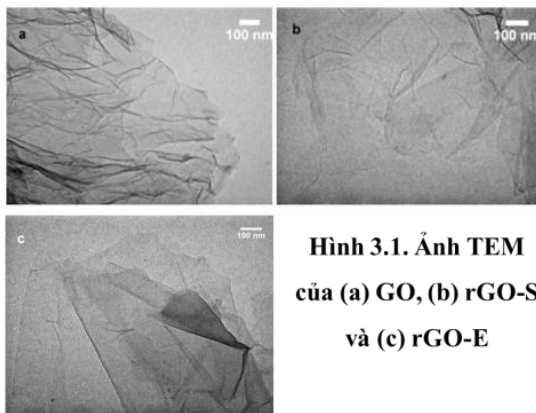


Hình 2.1. Sơ đồ bẫy sản phẩm phản ứng đầu ra của EOR trước khi phân tích HPLC

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

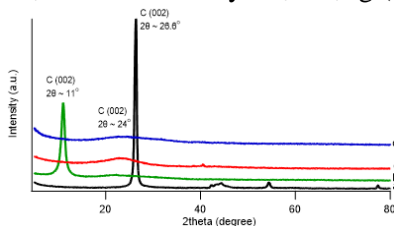
Ảnh TEM (hình 3.1) cho thấy GO có cấu trúc là các màng rộng (nanosheets) kích cỡ micromet, mỏng và có nhiều nếp gấp; chúng giống như các tấm lụa gợn sóng và mắc vào nhau. Trong khi đó, cả rGO-S và rGO-E đều thể hiện cấu trúc nanosheets với số “nếp nhăn” ít hơn và nhiều chỗ mỏng đến độ gần như trong suốt.



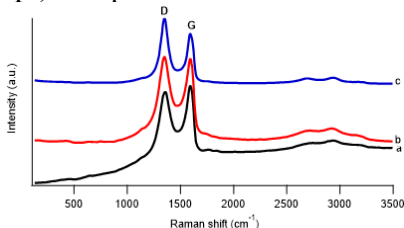
Hình 3.1. Ảnh TEM của (a) GO, (b) rGO-S và (c) rGO-E

Nhận thấy 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 (hình 3.2) 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° . Điều này chứng tỏ quá trình khử hóa GO thành rGO bằng cả hai tác nhân khử shikimic và EG đã thành công. Mặt khác, phổ Raman (hình

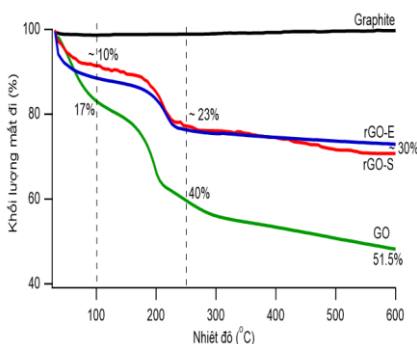
3.3) của GO có cường độ dải D thấp hơn so với cường độ dải G do đó tỉ lệ I_D/I_G nhỏ hơn 1. Đây là dấu hiệu cho thấy sự sụt giảm về kích thước trung bình của miền sp^2 . Ngược lại, phổ Raman của rGO-E và rGO-S đều cho tỉ lệ cường độ $I_D/I_G > 1$, điều này chứng tỏ có sự xuất hiện của nhiều khuyết tật mạng ($C sp^3$) sau quá trình khử.



Hình 3.2: Giải đồ XRD của a-graphite, b-GO, c- rGO-E và d- rGO-S



Hình 3.3: Phổ Raman của a- GO, b-rGO-E và c- rGO-S



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

Quan sát giải đồ TGA hình 3.4 nhận thấy, đối với cả hai loại rGO, tổng khối lượng mất đi khi gia nhiệt tới $600^\circ C$ là $\sim 30\%$ ($29,3\%$ 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.

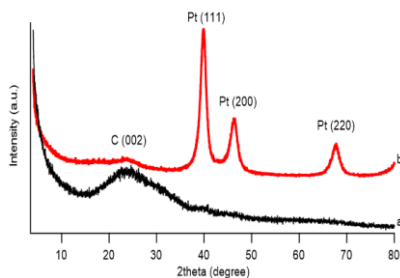
Do chi phí của qui trình tinh chế acid shikimic còn cao, chưa phù hợp mục tiêu của qui trình tổng hợp xúc tác mà luận án hướng tới. Trong khi đó, các kết quả đặc trưng cho thấy cả hai loại graphene là rGO-S và rGO-E hoàn toàn tương đồng nhau về tính chất hóa lí và cấu trúc tế vi, cả hai sản phẩm graphene đều có thể ứng dụng làm chất mang xúc tác. Do đó, tác nhân khử EG được chọn sử dụng cho những

thực nghiệm tiếp theo đây bởi sự đáp ứng sẵn có của hóa chất tại phòng thí nghiệm.

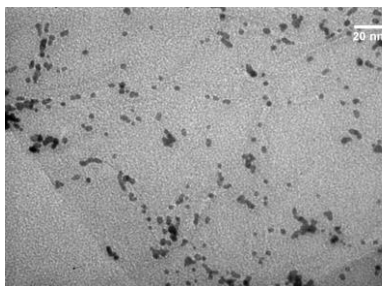
3.2. Xúc tác Pt/graphene (Pt/rGO)

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

Ảnh TEM (hình 3.6) của 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. Sự có mặt của các tiểu phân Pt cũng được chứng minh bởi giản đồ XRD (hình 3.5) với sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho Pt ở các vị trí $2\theta \sim 39,8^\circ$, $46,5^\circ$ và $68,7^\circ$. Hơn nữa giản đồ XRD của Pt/rGO không xuất hiện pic nhiễu xạ nào ở góc $2\theta \sim 11^\circ$ 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 ở $\sim 26^\circ$.



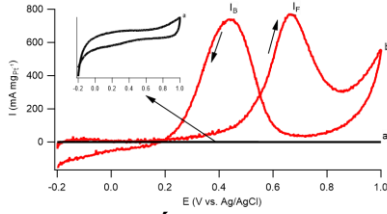
Hình 3.5. Giản đồ XRD của xúc tác (a) rGO và (b) Pt/rGO



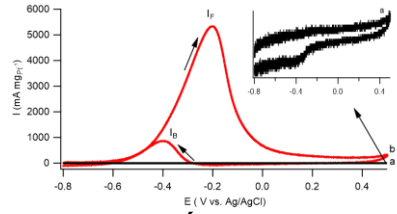
Hình 3.6. Ảnh TEM của Pt/rGO

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

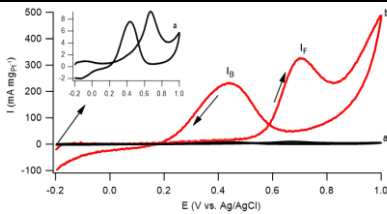
Quan sát hình 3.7, 3.8, 3.9 và 3.10 cho thấy, trong cả MOR và EOR, xúc tác Pt/rGO đều thể hiện chung một xu hướng phản ứng là hoạt tính điện hóa trong môi trường base cao hơn gấp nhiều lần so với môi trường acid, thể hiện qua giá trị mật độ dòng I_F và ECSA được chỉ ra trong bảng 3.1. Ngoài ra, có thể thấy xúc tác Pt/rGO đã chế tạo có hoạt tính điện hóa cao hơn gấp nhiều lần khi so sánh với xúc tác thương mại 40%Pt/C trong cùng điều kiện phản ứng.



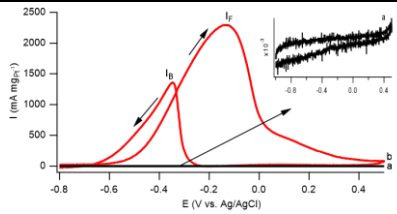
Hình 3.7. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch CH₃OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹



Hình 3.8. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong CH₃OH 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹



Hình 3.9. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch C₂H₅OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹



Hình 3.10. Kết quả quét CV của (a) rGO và (b) Pt/rGO trong dung dịch C₂H₅OH 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹

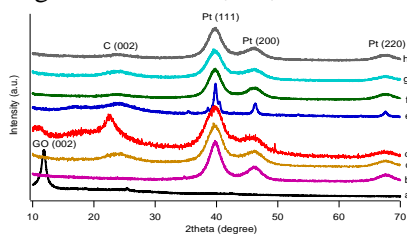
Bảng 3.1. Hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong MOR và EOR ở các môi trường phản ứng khác nhau

<i>Mật độ dòng cực đại I_F (mA mg_{Pt}⁻¹)</i>			
<i>H₂SO₄ 0,5 M + MeOH 1 M</i>	<i>NaOH 0,5 M + MeOH 1 M</i>	<i>H₂SO₄ 0,5 M + EtOH 1 M</i>	<i>NaOH 0,5 M + EtOH 1 M</i>
765	5348	328	2293
<i>Diện tích hoạt động điện hóa ECSA (m² g_{Pt}⁻¹)</i>		<i>Diện tích hoạt động điện hóa ECSA (m² g_{Pt}⁻¹)</i>	
<i>H₂SO₄ 0,5 M</i>		<i>NaOH 0,5 M</i>	
34,88		103,64	

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

Quan sát hình 3.11b không còn thấy đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO ở vị trí $2\theta \sim 10,8^\circ$ nữa (hình 3.11a) 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 C(002) trong cấu trúc của graphene. Trên giản đồ XRD của các mẫu xúc tác lai PAS/rGO và PS/rGO (hình 3.11c-d), cũng tại vị trí góc $2\theta \sim 24 \div 26^\circ$ có sự chồng chập tín hiệu của một đỉnh pic khác được qui gán cho tín hiệu của vật liệu silica vô định hình 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 3.11c-e, 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 với lượng cực nhỏ trong cấu trúc của vật liệu.

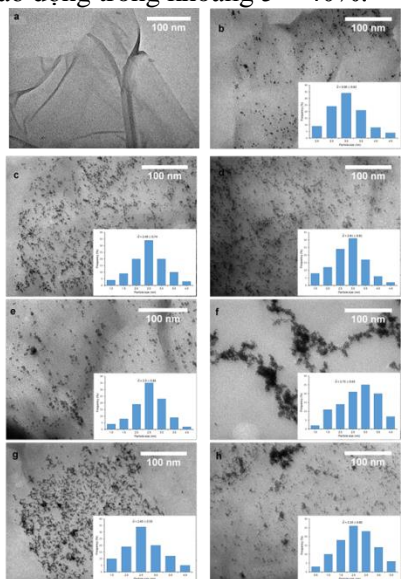


Hình 3.11. Giản đồ XRD của các xúc tác: (a) GO, (b) Pt/rGO, (c) PAS/ rGO, (d) PS/ rGO, (e) PA/ rGO, (f) PCN/ rGO, (g) PC/ rGO và (e) PN/ rGO

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° trên kết quả XRD trong hình 3.11b, 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). So với Pt/rGO, dễ dàng nhận thấy trên giản đồ XRD của tất cả các mẫu Pt-M/rGO (hình 3.11c - h) các pic này đều dịch chuyển về phía góc 2θ cao hơn một chút, chứng tỏ sự có mặt của pha biến tính (M) đã thay đổi cấu trúc tinh thể. Thật vậy, giản đồ XRD của các mẫu có chứa Co và/hoặc Ni (hình 3.11f -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.

Ảnh TEM cho thấy chất mang rGO có cấu trúc màng mỏng, trải rộng, nhiều nếp gấp. Các xúc tác Pt/rGO, PAS/rGO và PS/rGO (hình 3.12b-d) có cấu trúc tế vi và kích thước các tiểu phân Pt tương tự nhau,

chỉ khác nhau về độ phân tán. Các hạt nano Pt có kích thước trung bình từ $2,5 \div 3$ nm; xúc tác PA/rGO có các tiểu phân nano Pt phân bố đồng đều nhưng mật độ thấp hơn so với 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. Đối với xúc tác PCN/rGO (hình 3.12f), có các tiểu phân kim loại không phân tán đồng đều mà co cụm lại với nhau thành từng chuỗi, các chuỗi này lại chồng chập lên nhau tạo thành cấu trúc dạng “rễ cây”. Đối với mẫu PC/rGO (hình 3.12g), 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 PN/rGO có sự xuất hiện của các tiểu phân kim loại, với kích thước trung bình $\sim 2,1$ nm, phân bố khá rời rạc bên cạnh các cụm hạt có kích thước từ vài chục đến vài trăm nm (hình 3.12h). Hàm lượng Pt và thành phần các pha hoạt tính khác nhau được phân tích bởi ICP-OES cho 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 này dao động trong khoảng $5 \div 40\%$.



Hình 3.12. 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

Ngoài ra, các kết quả đặc trưng XPS cho thấy so với xúc tác Pt/rGO, 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 ở vị trí ~ 120 và 75 eV trên phổ XPS tổng quát của xúc tác PA/rGO. Mặt khác, 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.

Tóm lại các kết quả đặc trưng hóa lí đều cho thấy khi có mặt pha biến tính, đặc biệt là Al giúp cải thiện đáng kể khả năng phân tán và khả năng tương tác của các tiểu phân nano Pt trên bề mặt chất mang.

3.3.2. Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác biến tính Pt-M/rGO

3.3.2.1. Hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt-M/rGO trong EOR

Từ kết quả thu được trong bảng 3.2 nhận thấy, trong cả hai môi trường phản ứng, các chất xúc tác biến tính Pt-M/G 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 lại quay lại hỗ trợ 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.

Bảng 3.2. Bảng tóm tắt giá trị ECSA của 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 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$)
Pt/rGO	34,88	103,64
PS/rGO	40,77	112,82
PAS/rGO	66,09	165,13
PA/rGO	121,20	188,48
PCN/rGO	60,64	94,67
PC/rGO	79,73	126,53
PN/rGO	94,77	159,35

Đễ 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 oxy hóa điện hóa ethanol kém hơn rõ rệt so với các xúc tác được biến tính (hình 3.13, 3.14 và bảng 3.3). Đáng chú ý là ở

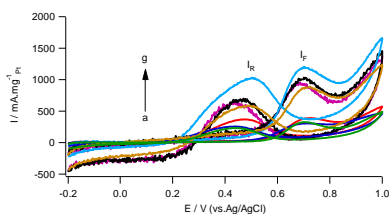
cả hai môi trường phản ứng, xúc tác PA/rGO có hoạt tính điện hóa cao hơn cả trong số các xúc tác khảo sát. Hoạt tính điện hóa của PA/rGO cao hơn giá trị tương ứng của xúc tác Pt/rGO biến tính đạt 3480 mA mg_{Pt}⁻¹ và đặc biệt, cao hơn gấp nhiều lần so với xúc tác thương mại Pt/C (3,44 mA mg_{Pt}⁻¹ trong acid) hay trong môi trường base (36 mA mg_{Pt}⁻¹) ở cùng các điều kiện thực nghiệm. Điều này có thể được lí giải bởi sự có mặt của Al 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_t} (%Pt_d là hàm lượng Pt lắng đọng trên rGO, theo kết quả phân tích hàm lượng bằng phương pháp ICP-OES, %Pt_t 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_t} (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.

Bảng 3.3. Kết quả quét CV của các xúc tác mang trên rGO được biến tính bởi Pt và Pt-M trong hai môi trường điện li

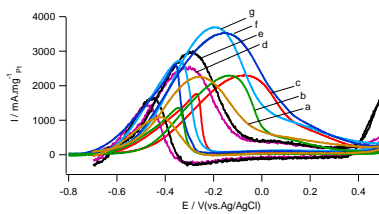
Xúc tác	Mật độ dòng cực đại I _F (mA mg _{Pt} ⁻¹)	
	H ₂ SO ₄ 0,5 M + Ethanol 1 M	NaOH 0,5 M + Ethanol 1 M
Pt/rGO	328	2293
PS/rGO	391	2299
PAS/rGO	872	3518
PA/rGO	1194	3691
PCN/rGO	878	2257
PC/rGO	959	2550
PN/rGO	1054	2966

Trong số các xúc tác khảo sát thì 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 3.15), 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 mA mg_{Pt}⁻¹, tương đương với giá trị thu được trên xúc tác PA/rGO (43,0 mA mg_{Pt}⁻¹

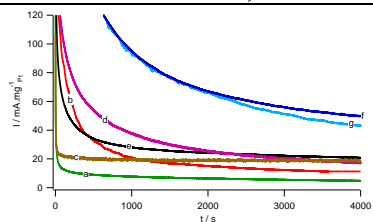
1) và lần lượt cao gấp ~10 và ~9 lần so với giá trị tương ứng trên xúc tác Pt/rGO (4,8 mA mg_{Pt}⁻¹). Điều này có thể được lí giải bởi sự có mặt của SiO₂ – oxide duy nhất có thể tự hình thành các nhóm hydroxyl bề mặt (-OH_{ads}) ngay cả trong môi trường acid. Các nhóm -OH_{ads} này sẽ phản ứng với CO_{ads} trên bề mặt Pt thông qua cơ chế Langmuir-Hinshelwood, từ đó giảm thiểu ngộ độc xúc tác.



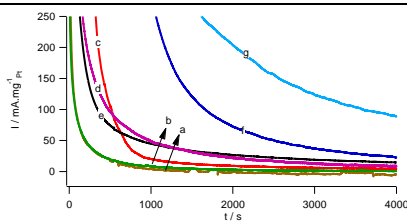
Hình 3.13. Đường CV của các xúc tác: (a) Pt/rGO, (b) PS/rGO, (c) PAS/rGO, (d) PCN/rGO, (e) PC/rGO, (f) PN/rGO và (g) PA/rGO (dung dịch H₂SO₄ 0,5 M + C₂H₅OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.14. 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 + C₂H₅OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.15. 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 H₂SO₄ 0,5 M + C₂H₅OH 1 M, ở thế 0,7 V)



Hình 3.16. 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 + C₂H₅OH 1 M, ở thế -0,2 V)

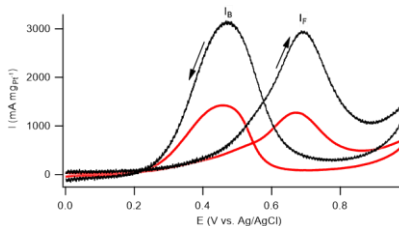
Trong môi trường base, sau 4000 s, mật độ dòng còn lại của xúc tác PA/rGO đạt 89,1 mA mg_{Pt}⁻¹ (cao gấp ~7 lần so với xúc tác Pt/rGO) và của xúc tác PAS/rGO đạt 22,8 mA mg_{Pt}⁻¹ (hình 3.17). Mặt khác, khi so sánh kết quả phép đo CA của hai xúc tác PA/rGO và PAS/rGO trong hai môi trường điện li khác nhau là H₂SO₄ và NaOH cũng dễ dàng 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 cho hiện tượng hấp phụ anion.

Thành phần dung dịch điện phân thu được sau khi kết thúc các phép đo CA được phân tích bằng HPLC nhằm đánh giá độ chọn lọc của sản phẩm phản ứng. 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 CO₂ (< 3%). 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 CO₂ – sản phẩm cuối cùng của quá trình EOR tăng lên rõ rệt so với trong môi trường acid. 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/G 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 acid và base.

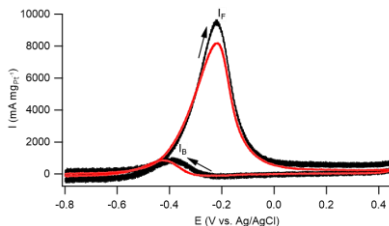
3.3.2.2. Hoạt tính điện hóa của xúc tác PA/rGO và PAS/rGO trong MOR

Ở cùng môi trường phản ứng, trong MOR, xúc tác PA/rGO thể hiện hoạt tính điện hóa (2924 mA mg_{Pt}⁻¹ - trong acid và 9682 mA mg_{Pt}⁻¹ - trong base) cao hơn tương ứng lần lượt gấp ~2,5 lần và 2,6 lần so với trong EOR. Trong môi trường acid, mặc dù hình dáng của đường quét CV của các xúc tác khảo sát trong MOR và EOR 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_{onset} từ 0,20 V sang 0,22 V, thế đỉnh pic anode từ 0,665 V sang 0,704 V). Điều này được lí giải do sự có mặt của liên kết C-C trong EOR đòi hỏi năng lượng để phá vỡ cao hơn so với trong MOR. Tương tự EOR trong môi trường base, trong MOR các xúc tác

PA/rGO và PAS/rGO (hình 3.18) cũng cho hoạt tính điện hóa cao gấp nhiều lần so với môi trường acid (hình 3.17).



Hình 3.17. Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO trong dung dịch CH₃OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹



Hình 3.18. Đường CV của các xúc tác (a) PA/rGO và (b) PAS/rGO trong dung dịch CH₃OH 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹

Tuy nhiên, trong EOR tỉ lệ cường độ I_F/I_B không quá lớn (< 2) nhưng trong MOR, tỉ lệ cường độ I_F/I_B tăng lên rất nhiều. Hiện tượng này được giải thích bởi sự hấp phụ (bi)carbonat trong môi trường NaOH làm ngăn chặn sự hình thành lớp oxide PtO 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.

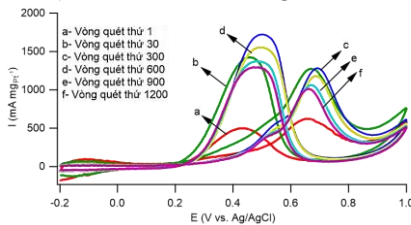
3.3.3. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của các xúc tác PAS/rGO và PA/rGO trong MOR và EOR

3.3.3.1. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của xúc tác PAS/rGO trong MOR và EOR

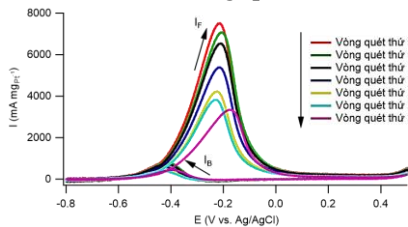
Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính trong MOR cho thấy, trong môi trường base (hình 3.20) chỉ sau 300 vòng quét hoạt tính xúc tác đã giảm 56%; ngược lại trong môi trường acid (hình 3.19) sau 1200 vòng quét hoạt tính điện hóa còn duy trì rất cao, chỉ giảm 19%, hoàn toàn tương đồng với kết quả đánh giá sơ bộ đã nêu trước đó.

Tương tự trường hợp của methanol, xúc tác PAS/rGO có độ ổn định hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa ethanol trong môi

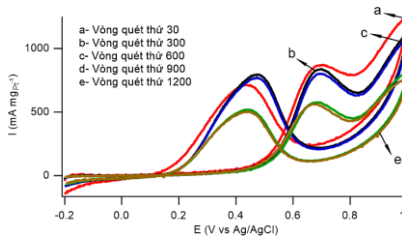
trường acid, ứng với độ suy giảm cường độ dòng thế tuần hoàn là 35% sau 1200 vòng quét (hình 3.21); trong khi đó ở môi trường base (hình 3.22) hoạt tính xúc tác giảm đến 62% chỉ sau 500 vòng quét.



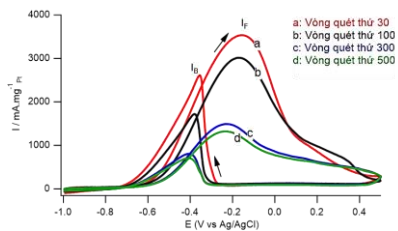
Hình 3.19. Đường quét CV, với 1200 vòng quét, của xúc tác PAS/rGO (dung dịch methanol 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.20. 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⁻¹)

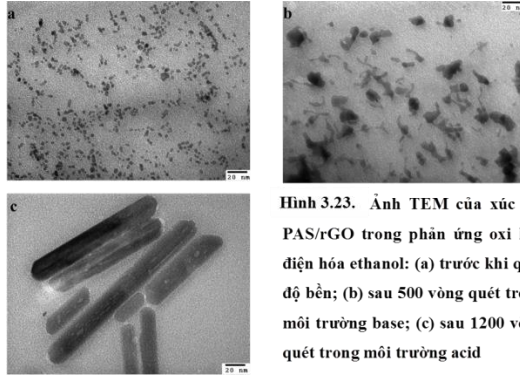


Hình 3.21. Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 1200 vòng quét, (trong dung dịch ethanol 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.22. Đường quét CV của xúc tác PAS/rGO với 500 vòng quét, (trong dung dịch ethanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

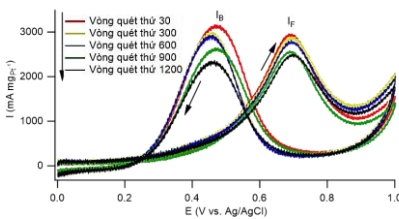
Ảnh TEM của xúc tác sau khi đo độ bền (hình 3.23) cho thấy sau 500 vòng quét trong môi trường base, các tiểu phân trên bề mặt rGO đã kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các cụm hạt kích thước lớn, phân bố rời rạc. Trong khi đó, sau 1200 vòng quét trong acid các tiểu phân trên bề mặt rGO kết tụ lại thành cấu trúc dạng thanh (dài từ 70 ÷ 200 nm và chiều ngang ~ 25 nm), phân bố thành các cụm riêng biệt trên bề mặt rGO.



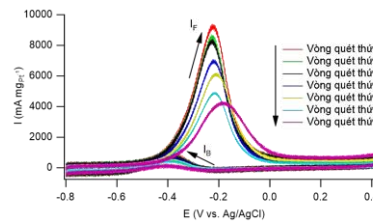
Hình 3.23. Ảnh TEM của xúc tác PAS/rGO trong phản ứng oxy hóa điện hóa ethanol: (a) trước khi quét độ bền; (b) sau 500 vòng quét trong môi trường base; (c) sau 1200 vòng quét trong môi trường base

3.3.3.2. Khảo sát độ ổn định hoạt tính của xúc tác PA/rGO trong MOR và EOR

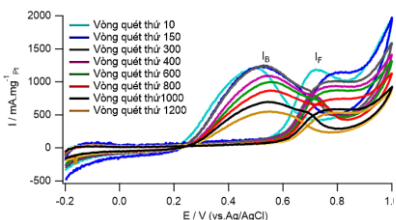
Xu hướng phản ứng vẫn giống như PAS/rGO, trong MOR (hình 3.24-25), ở môi trường base sự sụt giảm hoạt tính diễn ra nhanh và sâu hơn so với trong môi trường acid. Hiện tượng này vẫn được lí giải bởi cùng nguyên nhân với PAS/rGO là do trong môi trường acid, bề mặt điện cực bị ảnh hưởng bởi quá trình hấp phụ anion (bi)sulfate nên nó ức chế sự hấp phụ MeOH, dẫn đến dòng ban đầu thấp hơn trong base. Nhưng đồng thời (bi)sulfate cũng ức chế sự hấp phụ CO_{ads} , dẫn đến sự phân rã dòng điện chậm hơn.



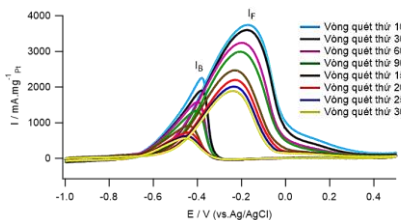
Hình 3.24. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 1200 vòng quét trong dung dịch methanol 1 M + H_2SO_4 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s^{-1}



Hình 3.25. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO với 300 vòng quét trong dung dịch methanol 1 M + NaOH 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s^{-1}



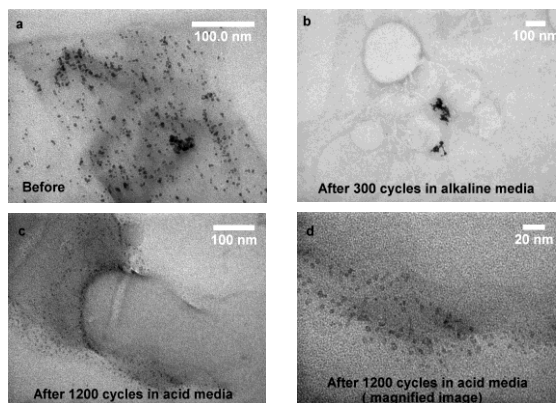
Hình 3.26. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO (dung dịch H_2SO_4 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s^{-1})



Hình 3.27. Đường quét CV của xúc tác PA/rGO (dung dịch NaOH 0,5 M + ethanol 1 M, tốc độ quét 50 mV s^{-1})

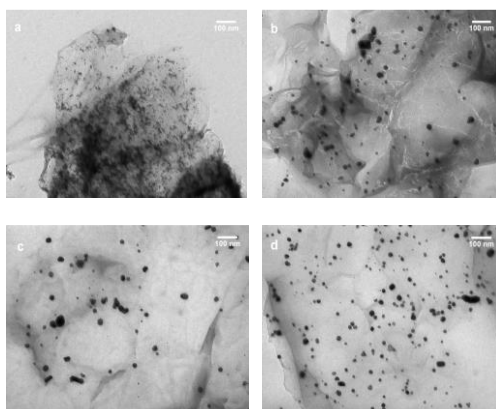
Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính trong EOR (hình 3.26-27) cho thấy, trong môi trường base, sự sụt giảm hoạt tính của xúc tác PA/rGO diễn ra nhanh hơn so với môi trường acid, ứng với độ suy giảm cường độ dòng thế tuần hoàn là 55% sau 1200 vòng quét trong môi trường acid và 49% chỉ sau 300 vòng quét trong môi trường base.

Ảnh TEM cho thấy, sau 300 vòng quét trong base, các hạt nano Pt bị co lại thành các cụm hạt có kích thước cỡ lớn $\sim 100 \text{ nm}$ (hình 3.28b). Trong môi trường acid, sau 1200 vòng quét, hình dạng và kích thước của các hạt Pt trong xúc tác PA/rGO chỉ thay đổi nhẹ, từ 2,5 tăng lên 3,8 nm nhưng 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 3.28c-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 3.28. 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

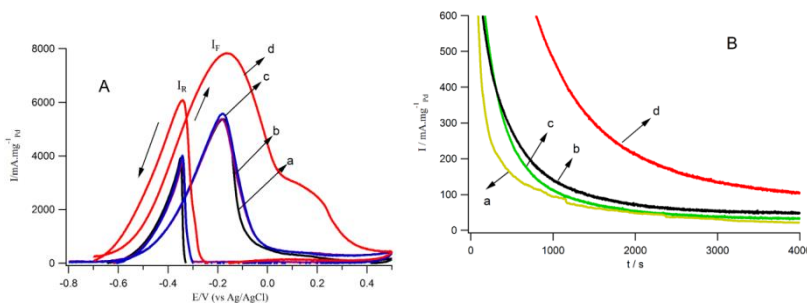
3.4. Nghiên cứu thăm dò xúc tác chứa Pd mang trên graphene cho quá trình oxi hóa điện hóa ethanol



Hình 3.29. Ảnh TEM của các xúc tác: a- Pd/rGO, b- PdA/rGO, c- PdS/rGO và d- PdAS/rGO

Xúc tác Pd/rGO cho 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 3.29).

Quan sát hình 3.30 và bảng 3.4 nhận thấy, trong số các xúc tác khảo sát thì PdAS/rGO cho giá trị mật độ dòng cao nhất tương ứng $7822 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$. Hơn nữa, sau 4000 s quét độ bền, xúc tác PdAS/rGO cũng duy trì mật độ dòng tốt hơn cả còn $104,4 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$. 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 $-\text{OH}_{\text{ads}}$ giúp giảm thiểu tác động của CO_{ads} đến xúc tác.



Hình 3.30. 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 trong NaOH 0,5 M + C₂H₅OH 1 M, tốc độ dòng quét 50 mV s⁻¹

Bảng 3.4. Hoạt tính điện hóa của xúc tác trên cơ sở Pd mang trên graphene trong dung dịch NaOH 0,5 M + C₂H₅OH 1 M

Xúc tác	I _F / mA mg _{Pd} ⁻¹	I _B / mA mg _{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

Tóm lại, hai dòng xúc tác trên cơ sở Pt và Pd mang trên 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 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

1. Đã nghiên cứu một cách hệ thống phương pháp điều chế graphene từ GO bằng cách sử dụng tác nhân khử khác nhau là ethylen 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 lí 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;
2. 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 phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol, ở cả hai môi trường acid và base. Kết quả cho thấy, trong cả hai môi trường khảo sát, xúc tác 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 mA mg_{Pt}⁻¹ (trong môi trường acid) và 3691 mA mg_{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 ~ 9 lần (trong acid) và ~ 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 ảnh TEM.
3. 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.
4. Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác biến tính trên cơ sở Pd/graphene 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.

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 C₁ VÀ C₂

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 9.44.01.19

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2020

Công trình được hoàn thành tại:

Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

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

Phản biện:

- 1. PGS.TS. Vũ Thị Thu Hà**
- 2. TS. Nguyễn Trần Hùng**
- 3. PGS.TS. Nguyễn Thị Cẩm Hà**

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-SiO₂/rGO*; Tạp chí Xúc tác Hấp phụ, Tập 5, Số 4 (2016).
2. Thu Ha Thi Vu, Léa Vilcoq, **Lien Tran Thi**, 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, T16, 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, et al. *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).