A-GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay, giá thành cao của hầu hết các chất xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC) vẫn đang là rào cản khiến cho loại pin này chưa được thương mại hóa một cách phổ biến. Các nghiên cứu về xúc tác trong DAFC cho thấy, các xúc tác trên cơ sở Pt cho hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa điện hóa alcohol và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Pt hiện đang được coi như một loại pha hoạt tính tiêu chuẩn cho phát triển dòng xúc tác mới có hoạt tính cao và bền. Nhiều công trình đã công bố nhận định, để cải thiện hoạt tính xúc tác trên cơ sở Pt, các hạt nano Pt thường được phân tán trên vật liệu carbon với độ dẫn điện và diện tích bề mặt cao như sợi carbon, giấy carbon, graphen, chấm lượng tử graphen (Graphene quantum dots-GQDs) …

Việc sử dụng chất mang trên cơ sở chất mang là GQDs mang lại tiềm năng để thúc đẩy hiệu suất của chất xúc tác đối với phản ứng điện hóa trong DAFC do GQDs chiếm ưu thế vượt trội so với các dạng chất mang truyền thống như carbon, graphen bởi các đặc tính về độ dẫn điện, tính không độc, diện tích bề mặt cao, các nhóm chức năng bề mặt có thể điều chỉnh được, độ dẫn điện tuyệt vời.

Trên cơ sở này, hướng nghiên cứu đang được quan tâm là tìm kiếm các phương pháp mới tổng hợp GQDs, chất mang trên cơ sở GQDs, xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt và GQDs, phân tán Pt ở cấp độ nano lên chất mang trên cơ sở GQDs, biến tính xúc tác trên cơ sở Pt và GQDs nhằm cải thiện tính chất, độ bền hoạt tính, độ chuyển hóa năng lượng, thân thiện với môi trường và giảm chi phí tổng hợp, tiến tới thương mại hóa xúc tác điện hóa nhằm ứng dụng trong DAFC.

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

Nằm trong khuôn khổ các hướng nghiên cứu của Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc-hóa dầu (PTNTĐ), mục tiêu chính của luận án là:" **Tổng hợp xúc tác oxi hoá điện hoá trên cơ sở Pt và chấm lượng tử graphen ứng dụng trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol**"

Luận án được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà.

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

✓ Nghiên cứu tổng hợp GQDs từ đệm carbon và sự ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình tổng hợp GQDs;

✓ Nghiên cứu tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt và GQDs ứng dụng trong phản ứng oxi hóa etanol (Ethanol Oxidation Reaction - EOR) và phản ứng oxi hóa metanol (Methanol Oxidation Reaction - MOR);

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 GQDs từ đệm carbon, khảo sát một cách có hệ thống các yếu tố ảnh hưởng tới chất lượng của sản phẩm GQDs tạo thành; đưa pha hoạt tính Pt lên GQDs và khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Pt tới hoạt tính của xúc tác. Đồng thời, luận án đóng góp khoa học trong chế tạo ra một loại chất mang mới tân tiến (GQDs-GO) không chỉ có phương pháp tổng hợp đơn giản mà còn có đặc tính tiêu biểu cho GQDs và GO, nghiên cứu đưa Pt lên chất mang mới này, khảo sát lượng Pt đưa lên. Nổi bật nữa, việc biến tính xúc tác Pt trên chất mang GQDs-GO đã được tổng hợp và đặc trưng tính chất và hoạt tính điện hóa.

Các kết quả đã đạt được của luận án có ý nghĩa thực tiễn trong việc chế tạo ra chất mang GQDs từ nguồn nguyên liệu mới và GQDs-GO bằng một phương pháp đơn giản. Đồng thời, việc tăng hiệu quả của các xúc tác điện hóa trên cơ sở Pt khi mang trên hai loại chất mang sau khi đã khảo sát hàm lượng Pt và biến tính, có ý nghĩa thực tế như một thế hệ xúc tác mới với hàm lượng pha hoạt tính thấp, giảm chi phí tổng hợp xúc tác và có thể áp dụng trong tương lai, tiến tới có thể thương mại hóa dòng xúc tác này, ứng dụng trong DAFC.

4. Đóng góp mới của luận án

✓ Đã điều chế thành công chất mang mới (GQDs-GO) trên cơ sở chất mang GQDs bằng phương pháp đơn giản, đi từ tiền chất rẻ tiền, sẵn có, dễ áp dụng trong sản xuất quy mô lớn. Chất mang GQDs được tổng hợp bằng phương pháp hóa học từ nguyên liệu đệm carbon, tại nhiệt độ phản ứng 120^{o}C, thời gian phản ứng 12 giờ, tinh chế trong điều kiện động trong thời gian 24 giờ;

✓ Đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của hàm lượng Pt (tính theo lý thuyết) tới hoạt tính của xúc tác Pt mang trên chất mang GQDs và GQDs-GO. Đối với chất mang GQDs, xúc tác chứa 3%Pt

(Pt-3(2.65)/GQDs) có hoạt tính điện hóa cao nhất trong cả hai môi trường axit và kiềm; hoạt tính của xúc tác cao hơn gấp 17,67 lần (axit, MOR), gấp 9,28 lần (kiềm, MOR), gấp 14,38 lần (axit, EOR) và 7,14 lần (kiềm, EOR) so với xúc tác Pt/rGO ở cùng điều kiện. Đối với chất mang GQDs-GO, xúc tác chứa 9%Pt (Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)) là xúc tác tốt nhất với hoạt tính điện hóa và độ bền hoạt tính cao tương đương so với xúc tác Pt/GQDs trong cả MOR và EOR. Đồng thời, các xúc tác cũng có độ ổn định và độ bền hoạt tính cao trong cả EOR và MOR;

- ✓ Đã biến tính thành công xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) bởi Au. So với xúc tác không biến tính, xúc tác sau biến tính (Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)) có hoạt tính cao gấp 2,5 lần (MOR, axit); 1,95 lần (MOR, kiềm); 1,2 lần (EOR, axit); 3,1 lần (EOR, kiềm). Độ bền hoạt tính xúc tác cũng tăng lên xấp xỉ 1,2 lần trong môi trường axit ở cả EOR và MOR. So với xúc tác Pt-11(9,81)/(GQDs-rGO) - tương đương về hàm lượng pha hoạt tính, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) làm tăng hoạt tính lên 3,6 lần và 7,16 lần trong môi trường axit; 4,13 lần và 3,3 lần trong môi trường kiềm tương ứng với các quá trình EOR và MOR. Điều này làm nổi bật vai trò của sự hiệp trợ giữa Pt và Au như đã được trình bày trước đó. Việc biến tính thành công xúc tác Pt mang trên GQDs-rGO bằng một lượng nhỏ Au (2% về khối lượng) đã góp phần tăng cường hiệu quả xúc tác điện hóa, đồng thời làm giảm đáng kể lượng kim loại quí sử dụng trong xúc tác, dẫn đến giảm chi phí tổng hợp xúc tác cho DAFC. Vai trò của Au là làm giảm thiểu sự hấp phụ của các hợp chất trung gian gây ngộ độc hoặc các sản phẩm phản ứng trên bề mặt của xúc tác, tác dụng hiệp đồng với Pt để làm giảm năng lượng quá trình phân cắt liên kết của các phân tử alcohol hấp phụ trên các tâm xúc tác. Ngoài ra, Au có thể thúc đẩy quá trình chuyển hóa CO thành CO_2 để tăng cường khả năng chịu ngộ độc CO của các tâm xúc tác. Hoạt tính xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) được đánh giá trong mô hình DAFC với vai trò là xúc tác điện cực anot. Mật độ công suất cực đại của cả hai mô hình DMFC và DEFC khi sử dụng AEM (lần lượt là 135,39 và 41,69 mW cm^{-2}), đều cao hơn khoảng 10% so với các công trình đã công bố về mô hình AEM-DMFC và AEM-DEFC về xúc tác thương mại Pt/C tại cùng điều kiện.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 167 trang, 22 bảng, 62 hình vẽ và đồ thị, được phân bố thành các phần gồm: Mở đầu (2 trang); Tổng quan lý thuyết (43 trang); Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu (15 trang); Kết quả và thảo luận (89 trang); Kết luận (2 trang); Các đóng góp mới của luận án (2 trang); Danh mục các công trình khoa học đã công bố (1 trang); Tài liệu tham khảo (14 trang) bao gồm 168 tài liệu tham khảo.

***

A-NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

Chương 1. TỔNG QUAN

Chấm lượng tử graphen (GQDs) là các đĩa graphen có kích thước trong khoảng 2-20 nm. GQDs không chỉ thể hiện tính chất vật lý và hóa học tương tự như của graphen, mà còn thể hiện các đặc điểm lý hóa đặc biệt của các chấm lượng tử, bao gồm hiệu ứng cạnh, độ rộng vùng cấm khác 0 và hiệu ứng giam giữ lượng tử, tức là GQDs có khả năng phát quang dựa theo bước sóng kích thích. Hơn nữa, so với các chấm lượng tử bán dẫn, GQDs cho thấy nhiều ưu điểm như sự trơ về mặt hóa học, tính tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp.

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu GQDs; bao gồm: phương pháp từ trên xuống, phương pháp từ dưới lên. Hai phương pháp này có thể được thực hiện bằng các quá trình vật lý, hóa học hoặc kết hợp hóa học–vật lý. Trong đó, phương pháp từ trên xuống sử dụng kỹ thuật hóa học được sử dụng rộng rãi do ưu điểm về tính đơn giản, hiệu quả và có thể được sử dụng trong sản xuất quy mô lớn.

Xúc tác trên cơ sở Pt được sử dụng khá rộng rãi và phổ biến trong ứng dụng chế tạo vật liệu xúc tác điện cực anot của DAFC do Pt được coi như một pha xúc tác tiêu chuẩn để phát triển dòng xúc tác mới có hoạt tính cao và bền. Trong đó, bốn loại chất xúc tác được tập trung nghiên cứu và ứng dụng cho pin nhiên liệu bao gồm: xúc tác Pt phân tán trên chất mang, xúc tác hợp kim với sự có mặt của các kim loại quí khác Pt hoặc kim loại chuyển tiếp, xúc tác phi kim loại, xúc tác có sự điều chỉnh hình dạng và kích thước. Song, các xúc tác đã công bố nói chung vẫn còn sử dụng hàm lượng lớn Pt, xúc tác trên cơ sở Pt và GQDs nói riêng chưa thực sự được tập trung phát triển trong ứng dụng ứng dụng tiềm năng này. Đa số các xúc tác sử dụng

GQDs hiện nay mới dừng lại ở các ứng dụng trong pin nhiên liệu hydro, DMFC hoặc được lựa chọn làm chất mang cho hệ xúc tác của phản ứng khử hóa oxy (Oxygen Reduction Reaction - ORR), ứng dụng trong chế tạo catot của DAFC. Hầu như chưa có công trình nào công bố kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt mang trên chất mang trên cơ sở GQDs tại hàm lượng Pt thấp, ứng dụng làm điện cực anot trong DAFC.

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

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1 Dụng cụ, hóa chất 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, hệ thiết bị phân tích điện hóa,…

2.2 Phương pháp tổng hợp chất mang và xúc tác

2.2.1 Tổng hợp chất mang GQDs

Phương pháp tổng hợp GQDs được tiến hành bằng phản ứng oxi hóa cắt mạch bột đệm carbon, sử dụng hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc ở 120^{o}C, 12 giờ. Sau quá trình tinh chế bằng màng thẩm tách. Dung dịch GQDs được đông khô rồi phân tán lại trong nước DI với nồng độ 1 mg/mL và bảo quản trong tủ đựng mẫu trong điều kiện tránh ánh sáng.

2.2.2 Tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/GQDs

Quá trình tổng hợp Pt mang trên chất mang GQDs (Pt/GQDs) được tiến hành bằng phương pháp hóa học sử dụng tác nhân khử là $NaBH_4$ để đưa Pt lên chất mang GQDs, tại nhiệt độ 55^{o}C, trong thời

gian 3 giờ. Xúc tác được phân tán trong nước deion với hàm lượng 0,5 mg.mL^{-1}. Xúc tác được lý hiệu: **Pt-x(y)/GQDs** (x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết, y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp phân tích ICP-MS).

2.2.3 Tổng hợp chất mang GQDs-GO

Hỗn hợp phản ứng bao gồm bột đệm carbon, HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc sau khi phản ứng tại 120ºC trong 12 giờ. Sản phẩm sau trung hòa để loại axit dư, kết tinh loại muối thu được GQDs-GO. Dung dịch GQDs-GO được đông khô rồi phân tán lại trong nước DI với nồng độ 2 mg/mL.

2.2.4 Tổng hợp xúc tác Pt/GQDs-rGO

Phương pháp tổng hợp Pt mang trên chất mang GQDs-GO được thực hiện tương tự như đối với phương pháp đưa Pt lên chất mang GQDs. Xúc tác được phân tán trong nước deion có hàm lượng 0,5 mg.mL^{-1}. Xúc tác được ký hiệu là **Pt-x(y)/(GQDs-rGO)** (x là hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết, y là hàm lượng Pt xác định theo phương pháp phân tích ICP-MS).

2.2.5 Phương pháp biến tính xúc tác trên cơ sở xúc tác Pt/(GQDs-rGO)

Kim loại quý Au được lựa chọn để biến tính cho xúc tác Pt/(GQDs-rGO). Hàm lượng Au đưa lên theo lí thuyết là 2% so với chất mang GQDs-GO, sử dụng tác nhân khử là EG, sản phẩm rắn cuối cùng có hàm lượng 0,5 mg.mL^{-1}. Xúc tác sau biến tính được ký hiệu là **Pt-x(y)-Au/(GQDs-rGO).**

2.3. Các phương pháp hóa lí đặc trưng tính chất của xúc tác

Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác được xác định bằng các phương pháp như UV-Vis, PL, FT-IR, TEM, HAADF-STEM, XPS, ICP-MS, EDX và Raman.

2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính của 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. Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA) của các xúc tác trong hai môi trường phản ứng được xác định dựa trên phép đo dòng thế tuần hoàn (CV), ở nhiệt độ phòng lần lượt trong hai môi trường điện li H_2SO_4 0,5 M và NaOH 0,5 M, với tốc độ quét 50 mV.s^{-1}.

Hoạt tính điện hóa trong EOR và MOR được đánh giá bằng đường quét dòng thế tuần hoàn (CV) trong hai môi trường với tốc độ quét thế 50 $mV.s^{-1}$: trong môi trường axit (C_2H_5OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M) khoảng thế từ 0 đến 1 V. Trong môi trường kiềm (C_2H_5OH 1 M +NaOH 0,5 M) khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V. Độ bền xúc tác được đánh giá bằng phép đo CA tại thế không đổi.

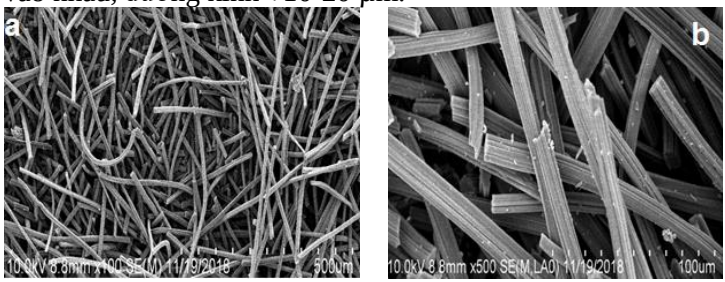
Độ ổn định hoạt tính xúc tác được đánh giá qua độ giảm mật độ dòng theo số vòng quét CV trong dung dịch điện hóa tương ứng. Phép đo được lặp lại 1200 vòng trong môi trường axit và 400 vòng trong môi trường kiềm.

Hoạt tính của xúc tác được chọn trong số các xúc tác khảo sát, được đánh giá hoạt tính thông qua giá trị mật độ công suất của mô hình DAFC diện tích điện cực 10 cm^2 (3,3 × 3,3 cm), bằng phép đo đường phân cực tại 50^oC, sử dụng 2 loại màng trao đổi ion bao gồm: màng trao đổi proton (PEM) và màng trao đổi anion (AEM). Trong đó, catot được sử dụng là catot thương mại có thành phần là Pt/Carbon black phủ trên vải carbon, mật độ 4 $mg_{Pt}.cm^{-2}$, nạp dòng khí O_2 ở áp suất 1 bar. Điện cực anot phủ xúc tác được chọn với mật độ xúc tác là 1,0 $mg_{Pt.}cm^{-2}$.

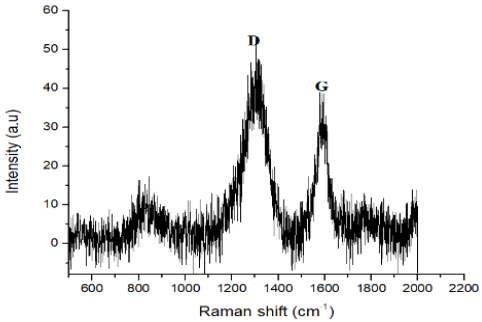
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Nghiên cứu tổng hợp chấm lượng tử graphen từ nguyên liệu đệm carbon

Kết quả chụp SEM của mẫu nguyên liệu đệm carbon (Hình 3.1) cho thấy, đệm carbon có cấu trúc dạng sợi dài, mảnh, đan xen dày đặc vào nhau, đường kính ~10-20 µm.



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



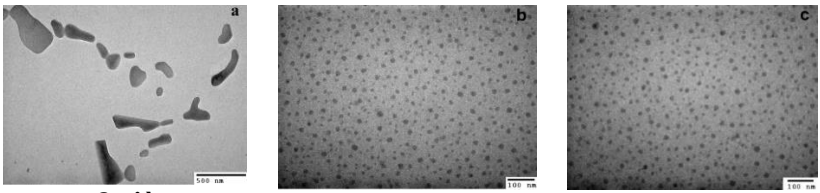
Hình 3.2. Phổ Raman của đệm carbon

Kết quả phổ Raman của nguyên liệu đệm carbon (Hình 3.2) thấy xuất hiện 2 dải D và dải G tương ứng tại các vị trí ≈ 1300 cm^{-1} và 1600 cm^{-1}. Tỉ lệ $I_D/I_G > 1$ đặc trưng cho cấu trúc không trật tự điển hình của vật liệu graphit.

3.1.1 Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp GQDs

3.1.1.1 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

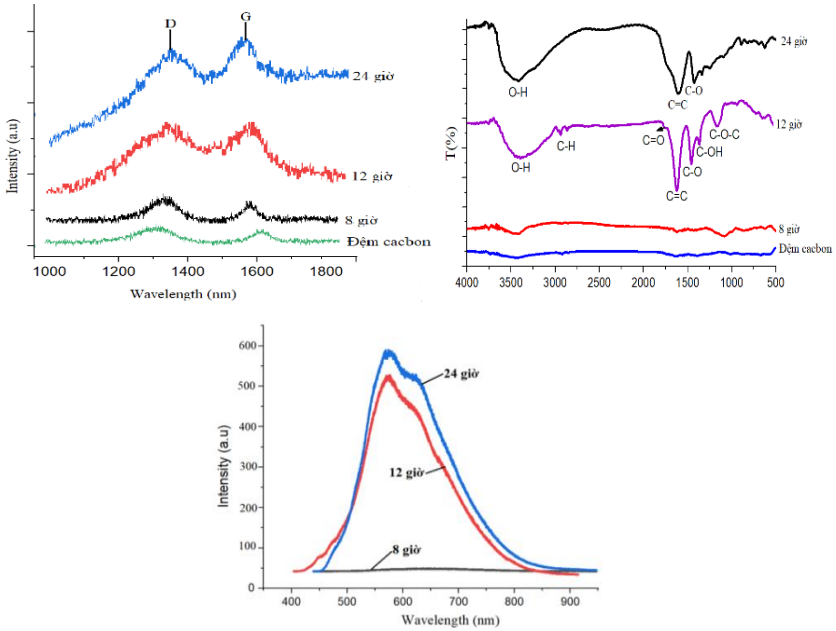
Ảnh TEM (Hình 3.3) cho thấy, thời gian phản ứng 8 giờ không đủ để oxi hóa đệm carbon thành GQDs. Trong khi với thời gian phản ứng 12 giờ và 24 giờ đều tạo thành các hạt tinh thể GQDs với kích thước trong khoảng khoảng 7-15 nm.



8 giờ ***12 giờ*** ***24 giờ***

Hình 3.3. Ảnh TEM của GQDs tại các thời gian

Trên phổ Raman, mẫu tổng hợp tại thời gian phản ứng 8 giờ có pic đặc trưng cho graphen khá thấp, trong khi cường độ các pic này đối với các mẫu còn lại cao hơn nhiều.



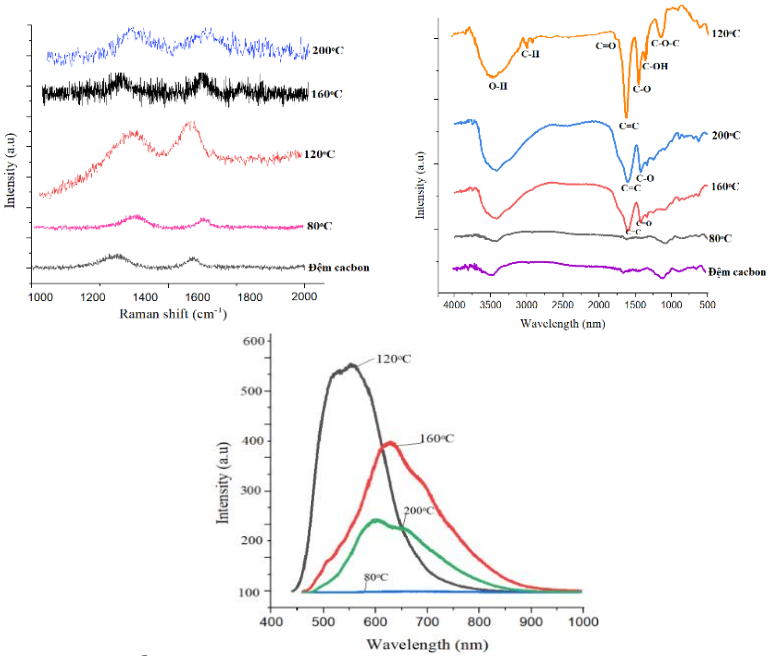
Hình 3.4. Phổ Raman, IR, PL của GQDs tại các thời gian phản ứng khác nhau *(nhiệt độ phản ứng 120^{o}C)*

Tương tự, phổ IR của mẫu này không quan sát thấy các dao động đặc trưng cho các nhóm chức tiêu biểu của GQDs, quá trình phản ứng oxi hóa chưa diễn ra đủ mạnh để tạo thành vật liệu graphen. Kết quả IR của mẫu 12 giờ và mẫu 24 giờ không nhiều khác biệt. Kết quả này cũng tương tự khi so sánh kết quả huỳnh quang của các mẫu ở 8 giờ, 12 giờ và 24 giờ.

Như vậy, thời gian phản ứng 12 giờ là phù hợp để quá trình oxi hóa cắt mạch nguyên liệu đệm carbon hình thành GQDs và tiết kiệm được chi phí tổng hợp vật liệu.

3.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

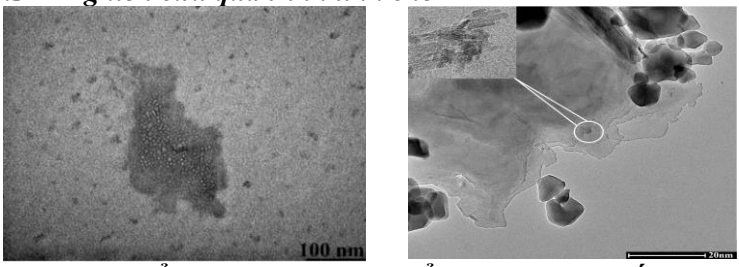
Phổ Raman của mẫu được điều chế ở nhiệt độ phản ứng 120^{o}C cho thấy sự xuất hiện của các dải D và G có cường độ khá cao. Ở nhiệt độ này, mẫu thu được có chứa các dao động đặc trưng (phổ IR), với cường độ cao, rõ nét của các nhóm chức đặc trưng có trong cấu trúc GQDs. Mật độ huỳnh quang của mẫu tổng hợp ở 120^{o}C đạt giá trị cao nhất (Hình 3.5).



Hình 3.5. Phổ Raman, IR, PL của GQDs ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau *(thời gian phản ứng 12 giờ)*

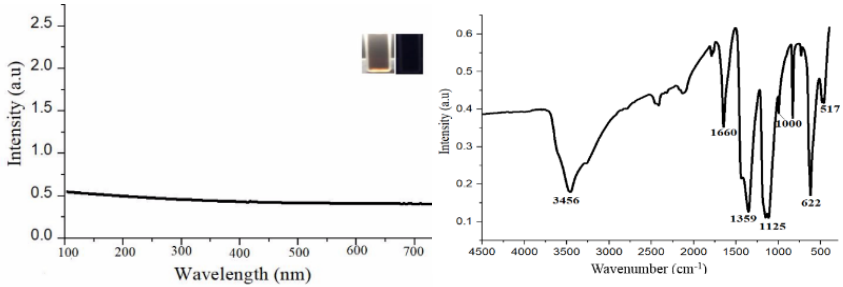
Như vậy, nhiệt độ cho quá trình tổng hợp GQDs là 120°C.

3.1.3 Nghiên cứu quá trình tinh chế



Hình 3.6. Ảnh TEM của sản phẩm trước tinh chế (SP1)

Quan sát các ảnh TEM của SP1 thấy xuất hiện các tinh thể hình cầu có kích thước khá nhỏ, dưới 20 nm, các vật liệu dạng tấm mỏng, ít lớp nằm chồng chập lên nhau, các vật liệu dạng tinh thể hình kim với kích thước khá nhỏ, cỡ vài nm.



Hình 3.7. Phổ UV-Vis, IR của sản phẩm SP1

Sản phẩm SP1 là hỗn hợp của nhiều dạng sản phẩm graphen khác nhau, có thể gồm: graphen oxit, GQDs, đệm carbon chưa phản ứng hết, muối tạo ra từ phản ứng trung hòa HNO_3 và H_2SO_4 dư.... Hỗn hợp này cần tiến hành tinh chế để thu hồi sản phẩm GQDs.

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

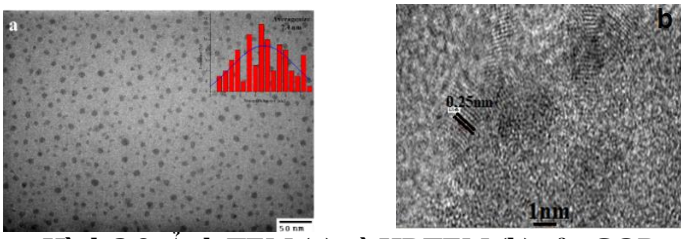
Thời gian (h)	Khả năng phát quang khi tinh chế tĩnh	Khả năng phát quang khi tinh chế động
12	Không	Không
24	Không	Phát quang (GQDs-1)
48	Không	Phát quang
72	Không	Phát quang
96	Phát quang	Phát quang
120	Phát quang (GQDs-5)	Phát quang

Bảng 3.1 cho thấy, với thời gian tinh chế động trong 24 giờ (GQDs-1) có khả năng phát quang tương đương mẫu GQDs-5 khi tinh chế bằng phương pháp tĩnh trong 120 giờ (GQDs-5).

Như vậy, điều kiện tổng hợp GQDs bao gồm:

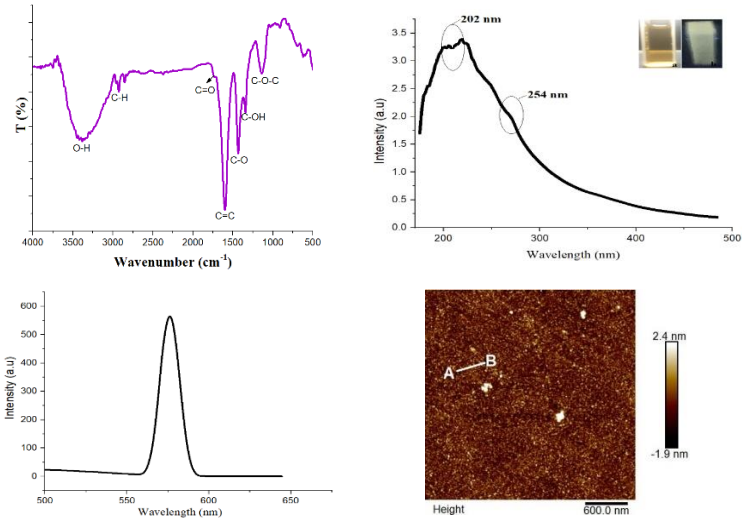
- Nguyên liệu sử dụng: đệm carbon;
- Nhiệt độ phản ứng oxi hóa: 120^oC;
- Thời gian phản ứng oxi hóa: 12 giờ;
- Điều kiện tinh chế: động, 24 giờ;

Kết quả đặc trưng tính chất của sản phẩm GQDs ở điều kiện tổng hợp đã lựa chọn (Hình 3.8, Hình 3.9)



Hình 3.8. Ảnh TEM (a) và HRTEM (b) của GQDs

GQDs có dạng hình tròn, kích thước trung bình đạt 7,4 nm, được phân bố khá đồng đều trong dung môi nước, sự xuất hiện của các lớp vật liệu có độ dày tương ứng giữa 2 lớp d = 0,25 nm.



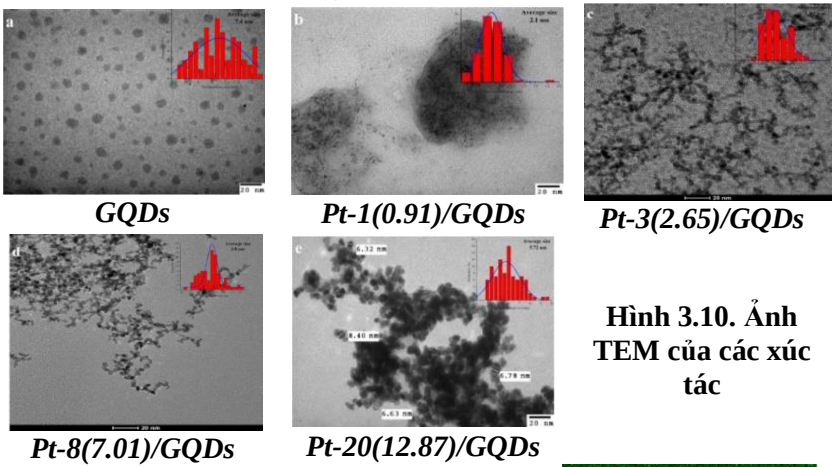
Hình 3.9. Phổ hồng ngoại IR, UV-Vis, PL, AFM của GQDs

Sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng của vật liệu GQDs được thể hiện khá rõ nét trên giản đồ IR: 3500 cm^{-1} (O-H), 1590 cm^{-1} (nhóm cacboxyl), 1350 cm^{-1} (C-O trong liên kết C-OH) và 1135 cm^{-1} (C-O-C trong cấu trúc epoxit). GQDs dưới sự chiếu xạ của đèn UV tại bước sóng kích thích 365 nm GQDs có màu vàng. GQDs đạt đỉnh huỳnh quang cực đại tại bước sóng ≈ 575 nm. Bằng phương pháp AFM, GQDs có số lớp graphen dao động từ 2-3 lớp. Do đó, GQDs đã được tổng hợp thành công từ đệm carbon.

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

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

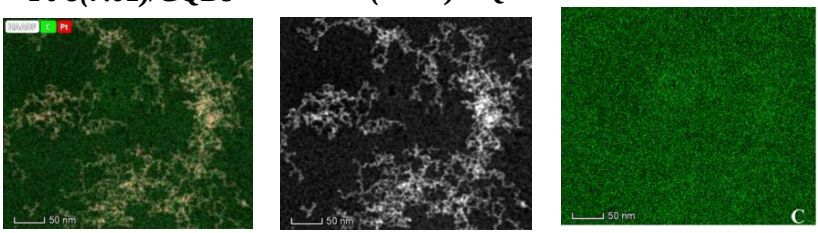
Tại hàm lượng 3%Pt và 8%Pt theo lý thuyết, các tiểu phân Pt được mang lên chất mang với mật độ cao và phân bố khá đồng đều hơn so với các xúc tác còn lại.



GQDs *Pt-1(0.91)/GQDs* *Pt-3(2.65)/GQDs*

Pt-8(7.01)/GQDs *Pt-20(12.87)/GQDs*

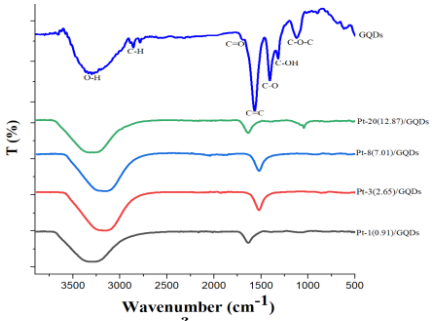
Hình 3.10. Ảnh TEM của các xúc tác



Hình 3.11. HAADF-STEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs

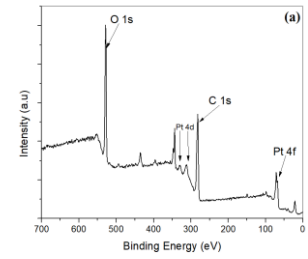
Hình 3.10 cho thấy các tiểu phân Pt phân tán khá đồng đều trên bề mặt chất mang GQDs (phù hợp với ảnh TEM Hình 3.10c).

Trên phổ IR, hai xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-8(7.01)/GQDs, xuất hiện các pic dao động tại số sóng gần như giống hoàn toàn với các dao động xuất hiện trên phổ IR của GQDs, biểu thị rằng điều kiện phản ứng và pha hoạt tính Pt không làm thay đổi cấu trúc chất mang GQDs (Hình 3.12).

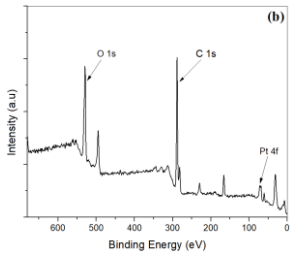


Hình 3.12. Phổ IR của các xúc tác

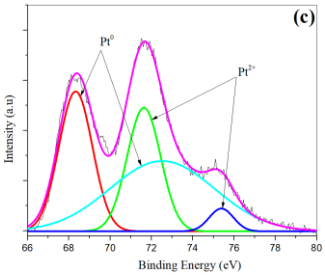
Hình 3.13 trình bày kết quả phân tích XPS của hai loại xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs và Pt-8(7.01)/GQDs.



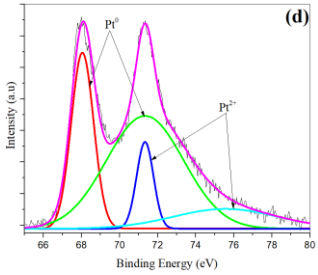
Pt-8(7.01)/GQDs: survey



Pt-3(2.65)/GQDs: survey



Pt-8(7.01)/GQDs: Pt 4f



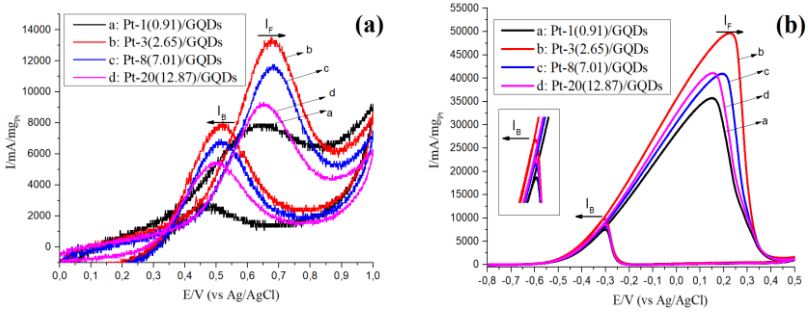
Pt-3(2.65)/GQDs: Pt 4f

Hình 3.13. Kết quả XPS của xúc tác

Phổ XPS thu được trên Hình 3.13 a,b cho thấy không có sự xuất hiện của các nguyên tố lạ. Cường độ tương đối của Pt (0) trong xúc tác tại hàm lượng Pt 8% này là 52,80%, của Pt (II) là 47,20%. Phổ XPS Pt 4f của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs (Hình 3.13d) đối với Pt được phân tách thành hai pic chính tại 68,04 và 71,33 eV đặc trưng cho trạng thái tồn tại của Pt (0), chiếm 78,22%; Pt (II) có cường độ

21,78%. Kết quả này dự đoán về hoạt tính điện hóa cao hơn của xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa đối với mẫu xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs so với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs.

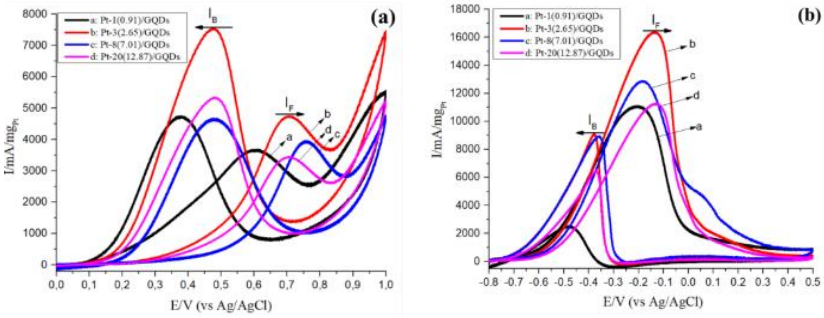
3.2.2 Kết quả hoạt tính điện hóa của các xúc tác Pt/GQDs với các hàm lượng Pt khác nhau



H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 1 M ***NaOH 0,5 M + CH_3OH 1 M***

Hình 3.14. Đường CV của các xúc tác

Hoạt tính điện hóa của Pt-3(2.65)/GQDs có hoạt tính điện hóa cao hơn nhiều lần các xúc tác khác trong cả hai môi trường phản ứng. Cao hơn 1,16 lần so với xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs; 1,4 lần so với xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs và gần 1,7 lần xúc tác Pt-1(0.91)/GQDs (môi trường axit) và tương ứng 1,21; 1,17 và 1,4 lần trong môi trường kiềm.



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

Hình 3.15. Đường CV của các xúc tác

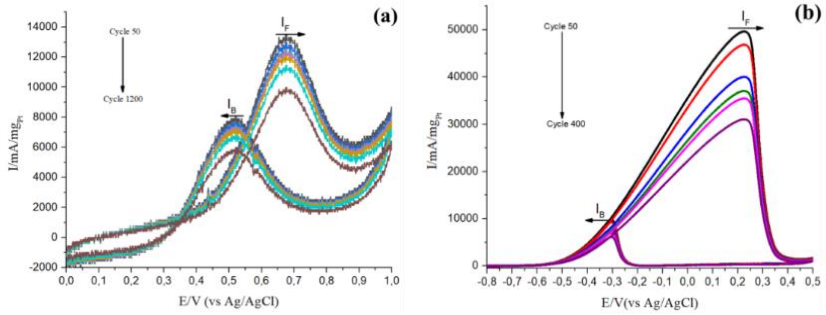
Tương tự đối với MOR, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs cũng thể hiện hoạt tính cao vượt trội so với các xúc tác ở cùng điều kiện trong phản ứng EOR. Trong môi trường axit, giá trị mật độ dòng của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs đạt 4717, cao hơn 1,2 lần xúc tác Pt-8(7.01)/GQDs và gần 1,3 lần xúc tác Pt-20(12.87)/GQDs và Pt-1(0.91)/GQDs. Trong môi trường kiềm, giá trị mật độ dòng được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-8(7.01)/GQDs < Pt-1(0.91)/GQDs < Pt-20(12.87)/GQDs < Pt-3(2.65)/GQDs, và đặc biệt, cao hơn gấp nhiều lần so với xúc tác thương mại Pt/C.

Như vậy, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs có mật độ dòng và độ bền hoạt tính cao nhất trong cả 2 môi trường của EOR và MOR.

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

Tiến hành liên tục nhiều lần phép đo đường quét thế dòng tuần hoàn để đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs.

3.2.3.1 Đánh giá độ ổn định trong MOR



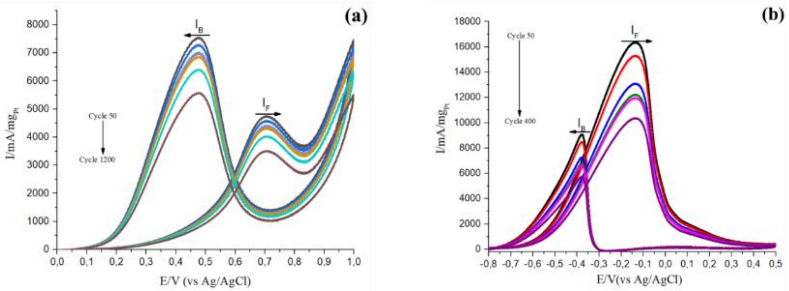
H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M ***NaOH 0,5 M + MeOH 1 M***

Hình 3.16. Đường CV của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs

Sau 1200 vòng quét, hoạt tính xúc tác cũng như khả năng chịu ngộ độc của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs giảm đi song không nhiều trong môi trường axit. Trong môi trường kiềm, giá trị độ suy giảm là 52,78 % sau 400 vòng quét liên tục (Hình 3.16).

3.2.3.2 Đánh giá độ ổn định trong EOR

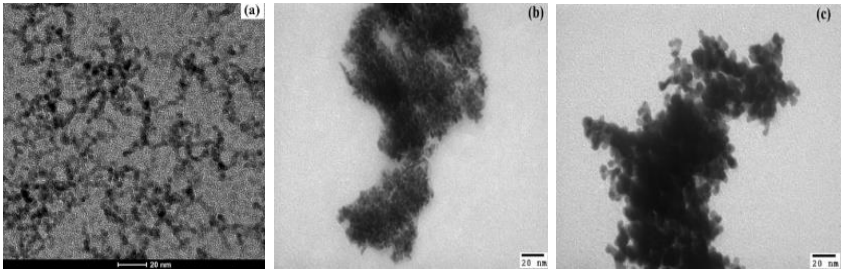
Trong môi trường axit: sau 1200 vòng, xúc tác giữ được 74,23 % hoạt tính. Trong môi trường kiềm, xúc tác giữ được 49,30 % hoạt tính so với mật độ dòng cực đại tại vòng quét thứ 50.



H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M *NaOH 0,5 M + EtOH 1 M*

Hình 3.17. Giản đồ CV của Pt-3(2.65)/GQDs

Cấu trúc tế vi của lớp xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs phủ trên điện cực trước và sau khi quét CV được đặc trưng bằng kết quả chụp TEM (Hình 3.18). Sau 1200 vòng quét trong môi trường axit hay sau 400 vòng quét CV trong môi trường kiềm (Hình 3.18b), hầu hết các tiểu phân kim loại Pt đều có xu hướng co cụm, kết tụ. Sự kết tụ của các hạt xúc tác có thể là nguyên nhân làm giảm hoạt tính điện hóa của xúc tác.



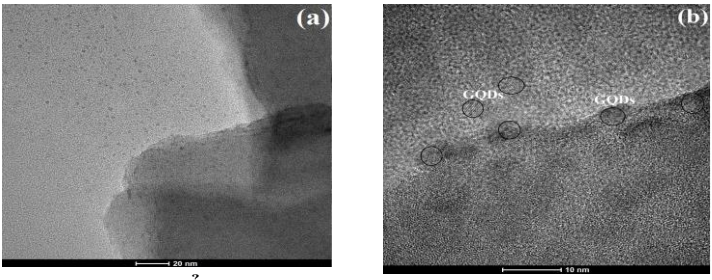
Trước khi quét CV *Sau 1200 vòng quét* *Sau 400 vòng quét*

Hình 3.18. Ảnh TEM của xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs

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

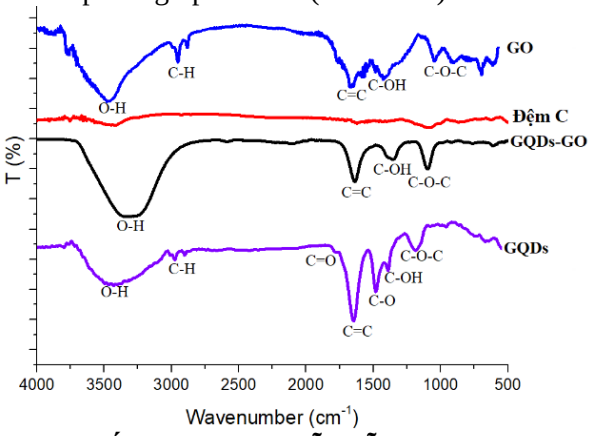
3.3.1 Kết quả đặc trưng vật liệu GQDs-GO

Ảnh TEM có thể thấy rõ các tấm màng, mảng nằm chồng chập lên nhau. Đây được coi là các tấm graphen oxit hình thành từ quá trình oxi hóa nguyên liệu đệm carbon. Ngoài ra, có thể quan sát được các vật liệu dạng hình cầu được cho là GQDs (Hình 3.19).



Hình 3.19. Ảnh TEM (a) và HRTEM (b) của GQDs-GO

So sánh kết quả IR của GQDs-GO so với đệm carbon, GQDs và vật liệu GO, có thể nhận thấy sự xuất hiện rõ nét của các dao động đặc trưng cho các liên kết O-H, C=O và C-O của GQDs-GO so với chỉ thuần liên kết C-C trong cấu trúc đệm carbon. GQDs-GO xuất hiện liên kết –OH tại số sóng 3323 cm^{-1}, C=C tại 1642 cm^{-1}, C-O (liên kết trong nhóm C-OH) tại 1351 cm^{-1} và C-O-C (liên kết không đối xứng trong cấu trúc epoxi), tại 1095 cm^{-1}. Các dao động đặc trưng này của GQDs-GO trùng lặp với kết quả IR thu được trước đó của GQDs và sản phẩm graphen oxit (Hình 3.20).

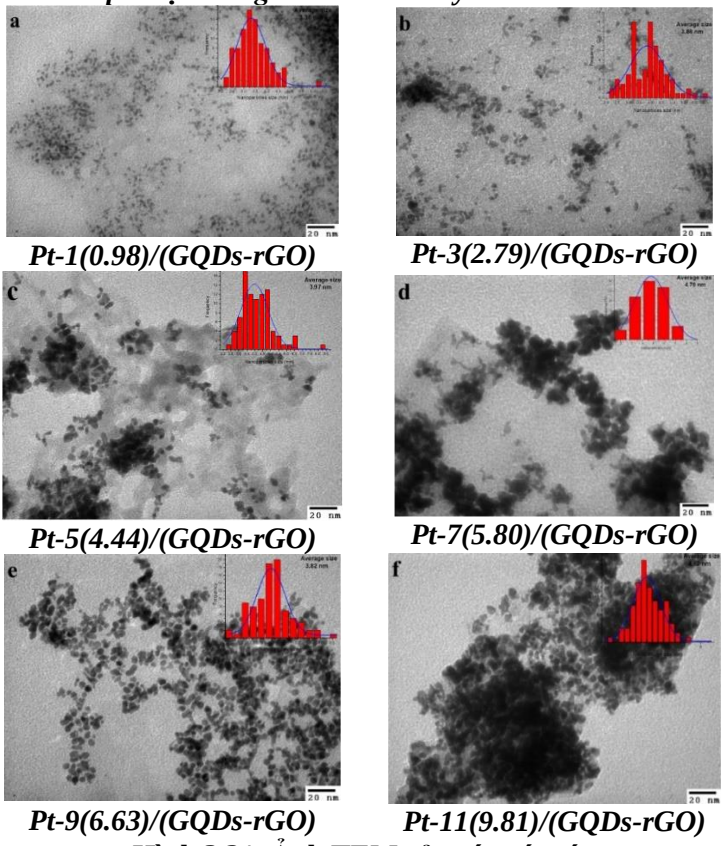


Hình 3.20. Kết quả IR của mẫu hỗn hợp GQ so với đệm carbon, GQDs và graphen oxit (GO)

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

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

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



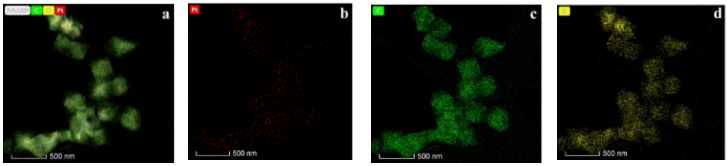
Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) ***Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)***

Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) ***Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)***

Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) ***Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)***

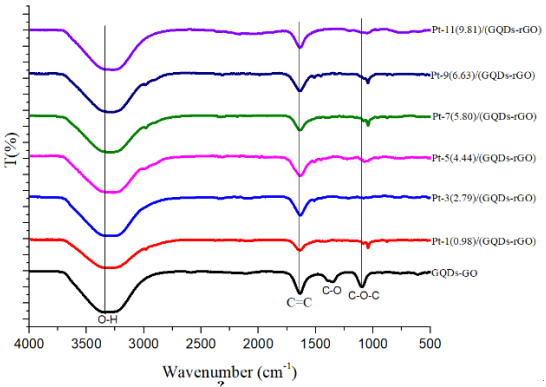
Hình 3.21. Ảnh TEM của các xúc tác

Các hạt tiểu phân nano Pt xuất hiện tương đối thưa thớt tại hàm lượng 0,98 % và 2,79 % Pt (Hình 3.21). Ảnh TEM đại diện cho xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) lại cho thấy, Pt được phân tán với mật độ cao và tương đối đồng đều trên chất mang GQDs-GO, phần lớn các hạt nano Pt nằm trong phạm vi 2– 4 nm. Hình 3.22 cho thấy, sự phân tán của các tiểu phân Pt khá đồng đều trên bề mặt chất mang. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ ảnh TEM (Hình 3.21d).



Hình 3.22. HAADF-STEM của Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO): Pt (b), C (c), O (d).

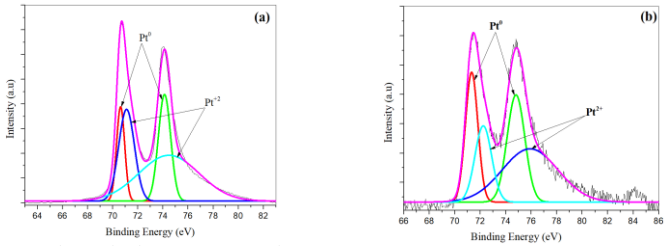
Phổ IR cho phép xác định phần nào các nhóm chức có trong cấu trúc chất mang và xúc tác Pt/(GQDs-rGO) tại các hàm lượng Pt khác nhau. Từ kết quả ghép phổ IR cho thấy, các dải hấp thụ của GQDs-GO và các loại xúc tác Pt/(GQDs-rGO) ở 3300-3500 cm^{-1} đại diện cho dao động kéo dài của liên kết O-H.



Hình 3.23. Phổ IR của các xúc tác

Trên phổ IR của các xúc tác, không xuất hiện các dao động O-H (tại 1350 cm^{-1}) và C-O-C (tại 1135 cm^{-1}) so với GQDs-GO. Chứng tỏ, quá trình khử Pt đã loại bỏ phần nào các nhóm chức năng này trên bề mặt của vật liệu thu được sau quá trình tổng hợp xúc tác.

Để hiểu rõ hơn về trạng thái tồn tại của Pt trong các loại xúc tác, bốn loại xúc tác tiêu biểu được phân tích XPS (Hình 3.24). Phổ XPS của Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) hầu như chỉ cho thấy sự xuất hiện trạng thái số oxi hóa Pt^0 (chiếm 77,73%) của Pt trong xúc tác này (Pt^{4+} chỉ chiếm 22,27%), cao hơn 55,46% so với hàm lượng Pt^0 trong xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO). Kết quả này dự đoán về hoạt tính điện hóa cao của xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa đối với mẫu xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

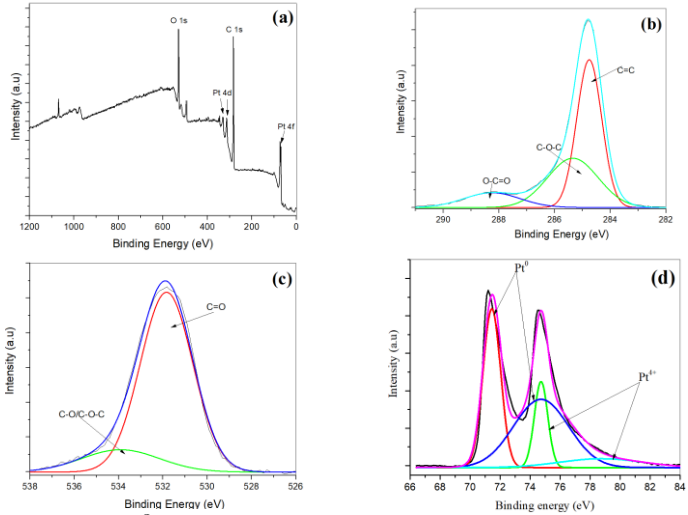


Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ***Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)***

Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) ***Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)***

Hình 3.24. Phổ XPS Pt của mẫu xúc tác

Hình 3.25 trình bày chi tiết hơn về các trạng thái của C, O, Pt tồn tại trong xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO).

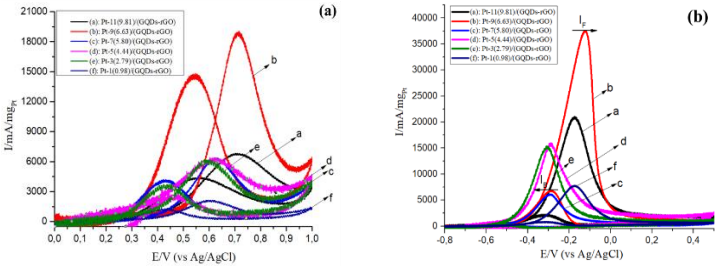


Hình 3.25. Phổ XPS survey (a), C 1s (b), O 1s (c), Pt 4f (d) của Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)

Kết quả có được từ Hình 3.25(b), C1s được chia thành ba đỉnh tương ứng với C= C (284,75 eV), C-O-C (285,34 eV) và O-C= O (288,55 eV). Hình 3.25(c) O1s được phân tách thành hai đỉnh riêng biệt lần lượt tại 531eV (C=O) và 533eV (C-O/C-O-C). Kết quả này phù hợp với kết quả có được trước đó từ phổ IR (Hình 3.23).

3.3.3 Đánh giá hoạt tính điện hóa của các xúc tác

Đối với phản ứng oxy hóa điện hóa của methanol và ethanol, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) cũng cho hoạt tính, tính theo một đơn vị khối lượng pha hoạt tính Pt, cao hơn khá nhiều so với các xúc tác còn lại trong cả hai môi trường.

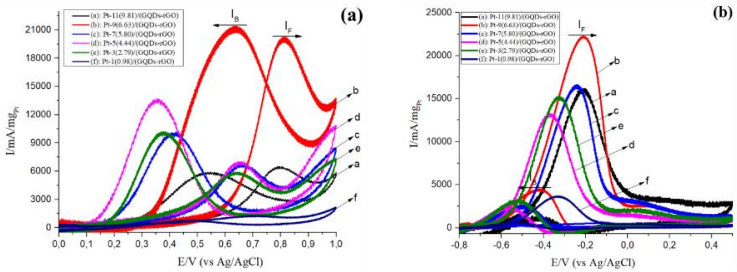


H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M ***NaOH 0,5 M + MeOH 1 M***

Hình 3.26. Đường quét CV của các xúc tác

Cụ thể, đối với MOR, trong môi trường kiềm, hoạt tính của các xúc tác được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau: Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (7964) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (15701) < Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (16108) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (20264) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (21337) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (36041 mA.mg$_{Pt}^{-1}$). Trong môi trường axit, Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (2260) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (6360) < Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO) (6590) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (6968) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (6596) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (18920).

Tương tự với trong MOR, trong EOR, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) thể hiện hoạt tính điện hóa vượt trội khi giá trị I_F đạt tới 22046 mA.mg$_{Pt}^{-1}$, cao gần gấp 6 lần hoạt tính của xúc tác Pt-1(0.98)/(GQDs-rGO) (3836 mA.mg$_{Pt}^{-1}$), 1,8 lần xúc tác Pt-5(4.44)/(GQDs-rGO), 1,3 lần Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) và gấp gần 1,4 lần xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (16537 mA.mg$_{Pt}^{-1}$). Kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả TEM đã trình bày trước đó (Hình 3.21).



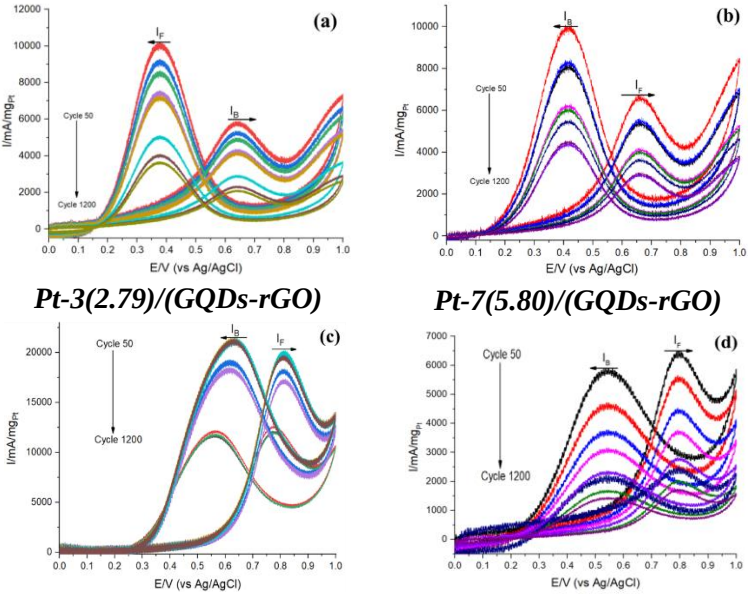
H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M ***NaOH 0,5 M + EtOH 1 M***

Hình 3.27. Đường quét CV của các xúc tác

3.3.4 Đánh giá độ ổn định hoạt tính của các xúc tác

Nhận thấy, trong cả 4 môi trường phản ứng, hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) luôn cao nhất trong các xúc tác, ngoài ra, độ ổn định hoạt tính cũng tốt nhất. Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính được thể hiện từ Hình 3.28 đến Hình 3.31.

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



Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ***Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)***

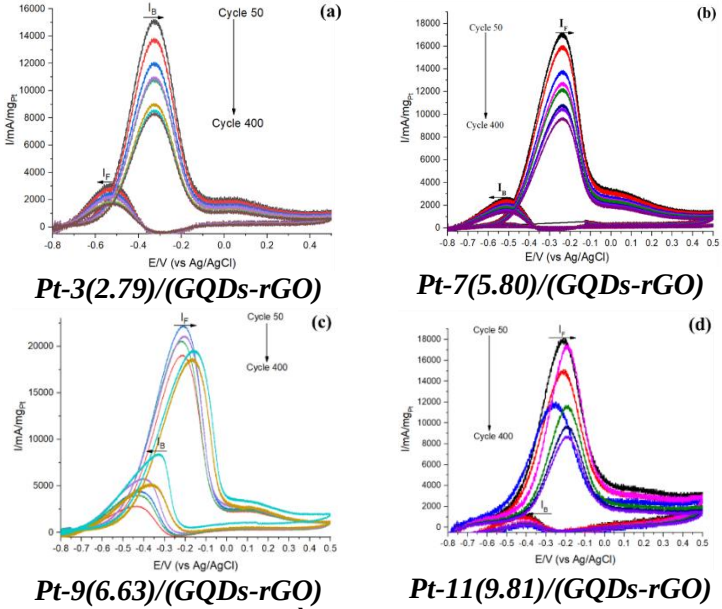
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) ***Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)***

Hình 3.28. Độ ổn định hoạt tính của các xúc tác

Xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) hoạt tính gần như không bị sụt giảm nhiều sau nhiều chu kỳ phản ứng.

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

Nhận thấy, sau 400 s, mật độ dòng còn lại của xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) đạt 18564 $mA.mg_{Pt}^{-1}$; gấp 2,16 lần so với xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (8582 $mA.mg_{Pt}^{-1}$); 2,65 lần xúc tác Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (8582 $mA.mg_{Pt}^{-1}$); 2,2 lần xúc tác Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (8268 $mA.mg_{Pt}^{-1}$).



Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ***Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)***

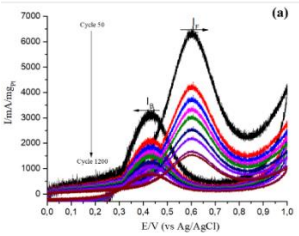
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) ***Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)***

Hình 3.29. Độ bền hoạt tính của các xúc tác

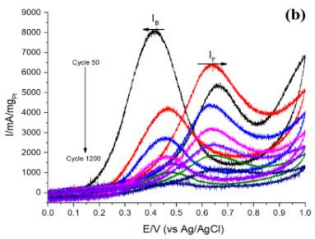
c. Trong môi trường H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M

Tương tự như trong EOR, trong điều kiện quét liên tục 1200 vòng tại môi trường axit, mật độ dòng của các xúc tác còn lại được sắp xếp theo chiều tăng dần như nhau: Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (24,26%) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (28,55%) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (30,23%) < Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (60,92%).

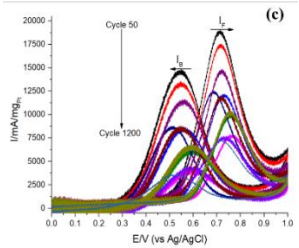
Kết quả phân tích độ bền sau 1200 vòng quét được thể hiện qua Hình 3.30.



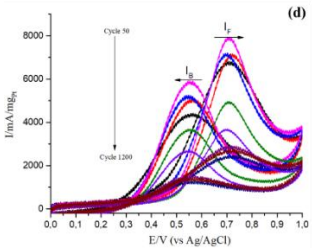
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)



Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)



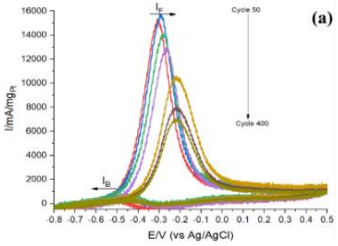
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)



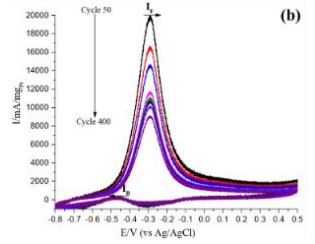
Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)

Hình 3.30. Độ bền hoạt tính của các xúc tác

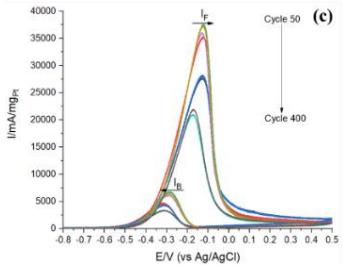
d. *Trong môi trường NaOH 0,5 M + MeOH 1 M*



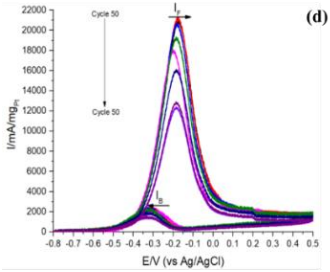
Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO)



Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO)



Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)

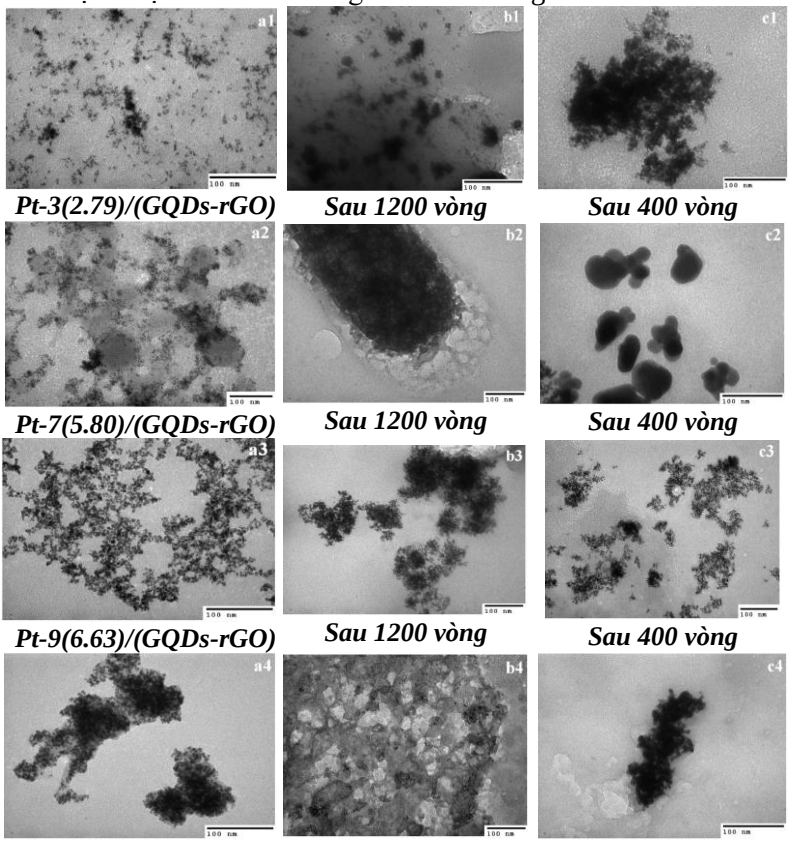


Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO)

Hình 3.31. Độ bền hoạt tính của các xúc tác

Độ giảm mật độ dòng còn lại sau 400 chu kỳ quét liên tục của xúc tác (Hình 3.31) được sắp xếp theo chiều tăng dần như sau: Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) (42,01%) < Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) (42,57%) < Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) (44,45%) < Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) (55,88%).

Do đó, để lý giải cho các kết quả độ bền thu được ở trên, bốn chất xúc tác được chụp lại ảnh TEM (Hình 3.32). Riêng với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO), không có sự thay đổi đáng kể về hình thái cấu trúc tế vi và kích thước (như các xúc tác còn lại), mà chỉ xảy ra hiện tượng kết tụ xúc tác. Do đó, xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) có hoạt tính và độ ổn định cao nhất trong hai môi trường ở cả EOR và MOR



Pt-3(2.79)/(GQDs-rGO) ***Sau 1200 vòng*** ***Sau 400 vòng***

Pt-7(5.80)/(GQDs-rGO) ***Sau 1200 vòng*** ***Sau 400 vòng***

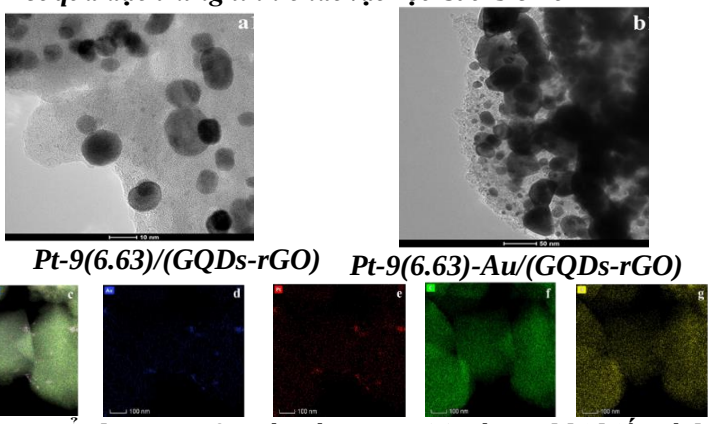
Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) ***Sau 1200 vòng*** ***Sau 400 vòng***

Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) ***Sau 1200 vòng*** ***Sau 400 vòng***

Hình 3.32. Ảnh TEM của các xúc tác sau nhiều chu kì phản ứng

3.3.5 Nghiên cứu biến tính xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)

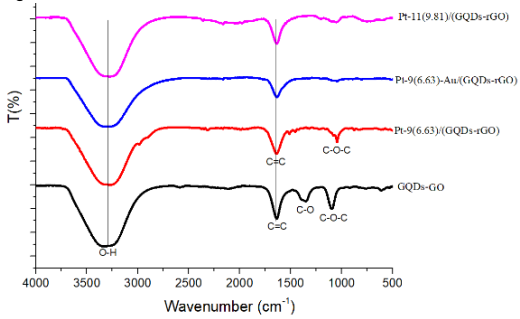
3.3.5.1 Kết quả đặc trưng tính chất vật liệu sau biến tính



Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) *Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)*

Hình 3.33. Ảnh TEM của xúc tác trước (a) và sau khi biến tính (b); HAADF-STEM elemental mapping images của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) (c,d,e,f,g)

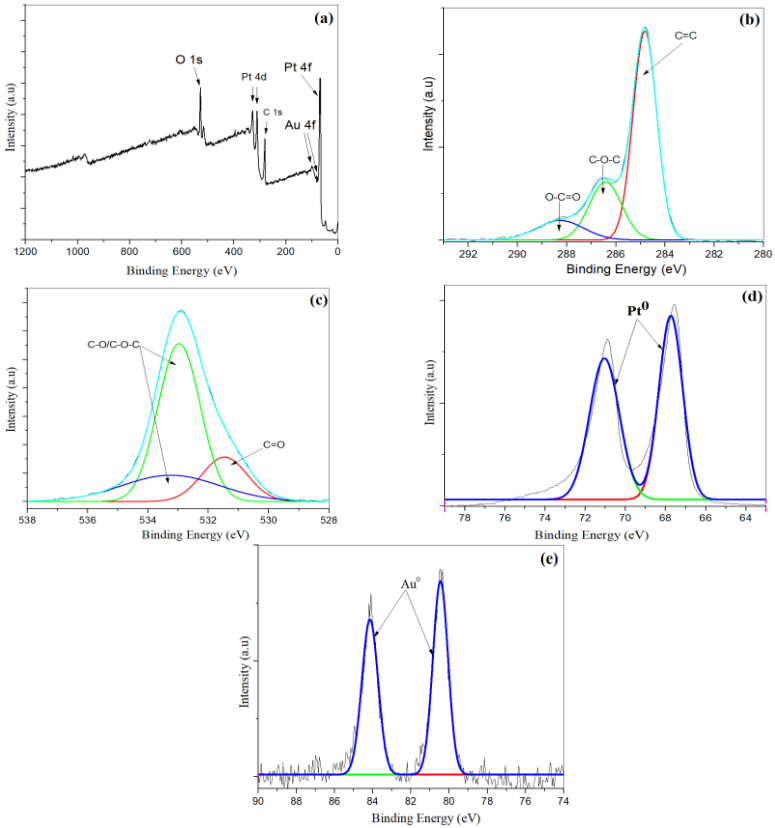
Sự phân tán của các tiểu phân Au, Pt lên chất mang của xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) được làm rõ trong Hình 3.33 c,d,e,f,g cho thấy các tiểu phân Au và Pt phân tán khá đồng đều trên bề mặt chất mang GQDs-GO.



Hình 3.34. Phổ IR của các xúc tác

Phổ IR cho thấy quá trình biến tính đã giữ được cấu trúc cơ bản của chất mang khi quan sát thấy số sóng xuất hiện trên xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) gần như trùng khớp với số sóng xuất hiện dao động tương ứng trên chất mang GQDs-GO và xúc tác Pt-9(6.63/(GQDs-rGQ).

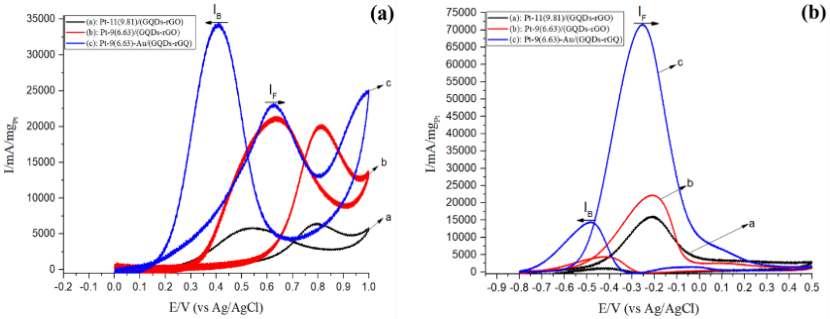
Kết quả về trạng thái tồn tại của các nguyên tố có trong xúc tác sau biến tính được làm rõ qua kết quả phân tích XPS. Phổ survey (Hình 3.35a) không có sự xuất hiện của các nguyên tố lạ có trong thành phần của xúc tác. Pt tồn tại ở hai trạng thái số oxi hóa Pt (0) (Hình 3.35d). Xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) không có sự biến đổi đáng kể về trạng thái tồn tại của C và O trong cấu trúc xúc tác. Cụ thể, Hình 3.35b và Hình 3.35d cho thấy C1s được chia thành ba nhóm chức năng, được gán cho C = C (284 eV), C – O (286 eV) và O – C = O (289 eV). O1s được chia thành hai đỉnh khác nhau, tương ứng với C = O (532,3 eV) và C – O/C – O – C (533 eV) tương tự như trạng thái tồn tại trong Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) trước biến tính.



Hình 3.35. Kết quả XPS survey (a), XPS C 1s (b) và O1s (c), Pt 4f (d), Au 4f (e) của Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ).

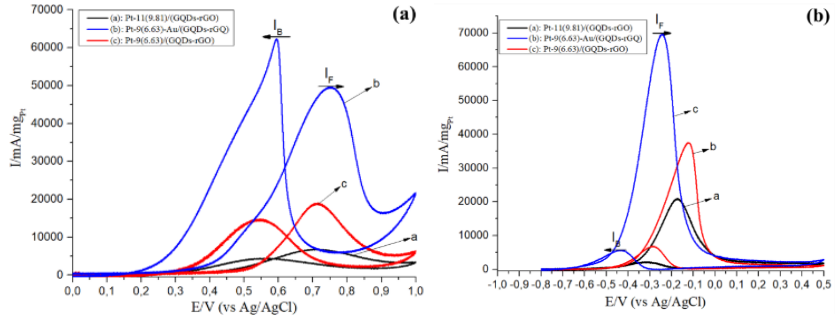
3.3.6 Kết quả đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác sau biến tính

Trong EOR, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) có tổng hàm lượng pha hoạt tính Pt và Au (theo kết quả phân tích ICP là 8,2%) thể hiện hoạt tính cao hơn 3,6 lần trong môi trường axit và 10 lần trong môi trường kiềm khi so sánh với xúc tác Pt-11(9.81)/(GQDs-rGO) chứa 9,81%Pt. Chưa kể, chỉ với 2% Au (về khối lượng) biến tính, hoạt tính xúc tác điện hoá etanol tăng 1,2 lần với xúc tác chưa biến tính trong môi trường axit và 3,1 lần trong môi trường kiềm.



H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M ***NaOH 0,5 M + EtOH 1 M***

Hình 3.36. Đường quét CV của các xúc tác



H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M ***NaOH 0,5 M + MeOH 1 M***

Hình 3.37. Đường quét CV của các xúc tác

Cũng giống như trường hợp của etanol (Hình 3.36), xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) có hoạt tính cao hơn 2,6 lần so với xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGQ) trong môi trường axit và 1,9 lần trong môi trường kiềm (đối với MOR).

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

Tại môi trường axit, sau 1200 vòng quét, các đại lượng này giảm xuống tương ứng còn 17245 $mA.mg_{Pt-Au}^{-1}$ và 35166 $mA.mg_{Pt-Au}^{-1}$, tức là giảm khoảng 29 % (Bảng 3.2).

Bảng 3.2. Kết quả điện hóa của Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) ***sau 1200 vòng quét trong môi trường axit***

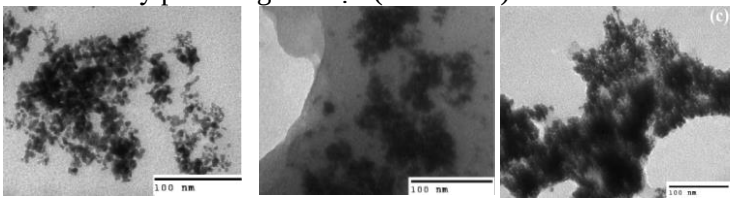
Chu kỳ	I_F ($mA.mg_{Pt-Au}^{-1}$)		I_F/I_B		% I_{Fx} so với I_{Fmax}	
	EtOH	**MeOH**	**EtOH**	**MeOH**	**EtOH**	**MeOH**
10	8937	41264	0,99	8,73	89,35	82,69
50	***24159***	***49902***	***0,89***	***0,80***	***100,00***	***100,00***
100	21654	47996	0,94	0,80	89,63	96,18
200	21171	47806	0,10	0,83	87,63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

Bảng 3.3. Kết quả điện hóa của Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) sau 400 vòng quét trong môi trường kiềm

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

Trong môi trường kiềm (Bảng 3.3), sau 400 vòng quét, mật độ dòng cực đại chiều quét đi giảm tương ứng còn 34507 $mA.mg_{Pt-Au}^{-1}$ và 35487 $mA.mg_{Pt-Au}^{-1}$ tương đương mức giảm khoảng 49,53 và 49,57%.

Ngoài ra, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) cũng được đánh giá kết quả và giải thích về độ ổn định thông qua kết quả đặc trưng TEM sau nhiều chu kỳ phản ứng liên tục (Hình 3.38).



Trước khi quét *Sau 1200 vòng* *Sau 400 vòng*

Hình 3.38. Ảnh TEM của xúc tác sau nhiều chu kỳ quét

Sau 400 vòng quét trong môi trường kiềm hay sau 1200 vòng quét trong môi trường axit các tiểu phân pha hoạt tính đều không bị biến đổi về hình thái cấu trúc mà chỉ xảy ra hiện tượng kết tụ.

3.3.6.2 Ứng dụng xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) làm xúc tác điện cực anot trong mô hình DAFC

Bảng 3.4. So sánh mật độ công suất cực đại của hai mô hình pin sử dụng Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGQ) làm xúc tác điện cực anot

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

Giá trị mật độ công suất cực đại cao hơn khoảng 10% so với kết quả đã công bố trên cùng AEM-DMFC về xúc tác Pt/C.

***

KẾT LUẬN

✓ Đã nghiên cứu một cách hệ thống các yếu tố ảnh hưởng tới phương pháp tổng hợp vật liệu GQDs bao gồm: nhiệt độ, thời gian phản ứng, điều kiện tinh chế. Sản phẩm GQDs tổng hợp được có kích thước chủ yếu trong khoảng 7-15 nm, bao gồm từ 2-3 lớp graphen, phát quang màu vàng dưới sự chiếu xạ UV tại bước sóng kích thích 365 nm. Điều kiện để chế tạo GQDs từ nguyên liệu đệm carbon: nhiệt độ phản ứng tại 120^{o}C, thời gian phản ứng là 12 giờ, tinh chế trong điều kiện động trong thời gian 24 giờ.

✓ Đã tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác trên cơ sở kim loại quí Pt mang trên chất mang GQDs chứa 1%, 3%, 8% và 20%Pt theo lý thuyết. Đồng thời, khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Pt tới hoạt tính của các xúc tác, sử dụng cho MOR và EOR. Theo đó, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs (chứa 3%Pt) có hoạt tính cao nhất trong cả 2 môi trường axit và kiềm. Trong môi trường axit, giá trị mật độ dòng (I_F) tương ứng trong MOR và EOR của xúc tác đạt 13512 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ và đạt 4717 $mA.mg_{Pt}^{-1}$, thấp hơn trong môi trường kiềm, đạt tương ứng 49670 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ và 16363 $mA.mg_{Pt}^{-1}$. Không chỉ có hoạt tính cao hơn 14,38 lần (trong môi trường axit) và 7,14 lần (trong môi trường kiềm) so với xúc tác Pt/rGO, xúc tác Pt-3(2.65)/GQDs còn thể hiện độ ổn định và độ bền hoạt tính tốt trong MOR và EOR.

✓ Đặc biệt, dòng chất mang tân tiến (GQDs-GO), chứa đồng thời GQDs và GO, được tổng hợp theo phương pháp đơn giản, tiền chất sử dụng có giá thành rẻ, sẵn có, có khả năng nâng cao quy mô tổng hợp một cách dễ dàng. Trên dòng chất mang này, ảnh hưởng của hàm lượng Pt tới hoạt tính của chất xúc tác đã được nghiên cứu một cách hệ thống. Hàm lượng lý tưởng để đưa Pt lên GQDs-GO là 9% (tính toán theo lí thuyết, Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO)), cho hiệu quả cao trong EOR và MOR tại hai môi trường phản ứng. Trong EOR, xúc tác có I_F đạt 19822 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ (môi trường axit), 22046 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ (môi trường kiềm). Trong MOR, xúc tác có I_F đạt 19920 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ (môi trường axit), 36041 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ (môi trường kiềm). Hơn nữa, xúc tác đều giữ được hoạt tính trên 50% sau 1200 vòng quét trong môi trường axit và 400 vòng quét trong môi trường kiềm; cao tương đương với xúc tác Pt/GQDs về cả độ bền lẫn hoạt tính.

✓ Đã biến tính thành công xúc tác Pt-9(6.63)/(GQDs-rGO) bởi Au (Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO)). So với xúc tác không biến tính, xúc tác sau biến tính có hoạt tính cao gấp 2,5 lần (MOR, axit); 1,95 lần (MOR, kiềm); 1,2 lần (EOR, axit); 3,1 lần (EOR, kiềm). Khảo sát độ ổn định hoạt tính điện hóa, xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) duy trì được mật độ dòng I_F đạt 71,38 % (EOR) và 70,47 % (MOR) so với cực đại, sau 1200 vòng quét CV trong môi trường axit. Sau 400 vòng quét CV tại môi trường kiềm, xúc tác này còn duy trì được giá trị mật độ dòng đạt 50,47 % (EOR), 50,43 % (MOR), so với cực đại. Xúc tác Pt-9(6.63)-Au/(GQDs-rGO) được đánh giá hoạt tính trong mô hình DAFC với vai trò là xúc tác điện cực anot. Khi sử

dụng màng trao đổi cation (PEM), mật độ công suất cực đại của DMFC và DEFC đạt tương ứng là 102,55 $mW.cm^{-2}$ và 30,56 $mW.cm^{-2}$. Khi sử dụng màng trao đổi anion (AEM), mô hình DMFC có công suất cực đại 135,39 $mW.cm^{-2}$, pin DEFC đạt 41,69 $mW.cm^{-2}$, cao hơn khoảng 10% so với các công trình đã công bố về mô hình AEM-DMFC và AEM-DEFC về xúc tác thương mại Pt/C.

***

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

- **Công trình công bố trong nước**

1. Lâm Thị Tho, Nguyễn Quang Minh, Vũ Thị Thu Hà, Tổng hợp graphene chấm lượng tử từ đệm carbon ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa điện hóa etanol, Tạp chí Hóa học, 57(2e1,2), 31-35.
2. Vũ Thị Thu Hà, Lâm Thị Tho, Nguyễn Bích Ngọc, Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình tổng hợp và tinh chế graphene chấm lượng tử từ đệm carbon, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, 8(4), 2019, 95-100.
3. Lâm Thị Tho, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Thị Thu Hà, Ứng dụng xúc tác anode trên cơ sở Pt biến tính trên chấm lượng tử graphen trong pin nhiên liệu DMFC và DEFC, Tạp chí Hóa học và ứng dụng, 4(59), 2021.

- **Sáng chế khoa học**

1. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Quang Minh, Lâm Thị Tho, Nguyễn Thị Thảo, Nguyễn Bích Ngọc, Sáng chế: "Phương pháp điều chế chất xúc tác chứa bạch kim phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphene dùng cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp rượu (alcohol) và chất xúc tác thu được bằng phương pháp này", số đơn 1-2019-01994 ngày 22/04/2019. Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 40467/QĐ-SHTT ngày 22/05/2019.
2. Thu Ha Thi Vu, Quang Minh Nguyen, Tho Thi Lam, Thao Thi Nguyen, Sáng chế: "Method of preparing catalyst based on Platium dispersed on carrier containing mixture of reduced graphene oxide and graphene quantum dot for direct alcohol fuel cell and catalyst obtained by this method", đơn đăng ký sáng chế tại Cơ quan Sáng chế và Nhãn hiệu Hoa Kỳ, số đơn 16856022, ngày 23/04/2019.