

**TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

NGUYỄN THỊ PHƯƠNG HÒA

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, BIẾN TÍNH VÀ
ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC Pt/GRAPHEN
ỨNG DỤNG TRONG PIN NHIÊN LIỆU DMFC**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 62.44.01.19

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội, 2015

Công trình được hoàn thành tại:

Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Vũ Thị Thu Hà
2. PGS.TS. Nguyễn Đình Lâm

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

**Luận án sẽ được bảo vệ tại hội chấm luận án Tiến sĩ cấp Viện họp
tại Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam**

Vào hồi : giờ ngày..... tháng năm 2015

Có thể tìm hiểu luận án tại:

Thư viện Quốc gia

A – GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Graphen, một lớp đơn nguyên tử carbon, là loại vật liệu kết tinh hai chiều (2D) theo cấu trúc hình lục giác tuần hoàn thành lớp mỏng với độ dày của một nguyên tử carbon, khoảng 1 - 1,6 nm. Đây là một loại vật liệu siêu mỏng, siêu phẳng, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt và có độ bền cao.

Với những tính chất khác thường đó, graphen có tiềm năng ứng dụng rộng lớn trong nhiều lĩnh vực khác nhau: lưu trữ năng lượng, sản xuất năng lượng, công nghệ sinh học, y sinh học, vật liệu, ... Riêng trong lĩnh vực xúc tác, graphen cũng là dạng nguyên liệu hấp dẫn đầy hứa hẹn, đặc biệt là xúc tác trong các phản ứng oxi hóa và điện hóa.

Trong bối cảnh nguồn năng lượng hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt, thế giới sẽ phải đối mặt với cuộc khủng hoảng năng lượng đang diễn ra với quy mô toàn cầu. Hiện nay, các nước phát triển như Canada, Pháp, Mỹ,... đã chế tạo các dạng pin nhiên liệu khác nhau nhằm đảm bảo nguồn năng lượng phục vụ các lĩnh vực như công nghệ thông tin, giao thông vận tải, khoa học vũ trụ... Tuy nhiên ở nước ta, pin nhiên liệu vẫn đang là một dạng năng lượng còn khá mới mẻ. Do đó, hướng nghiên cứu phát triển hệ xúc tác mới để chuyển hóa năng lượng thành điện năng ứng dụng cho pin nhiên liệu là một hướng đi đúng đắn trong chiến lược phát triển ngành năng lượng của Việt Nam.

Theo các kết quả nghiên cứu đã được công bố, các xúc tác kim loại quý, trong đó có Pt, mang trên chất mang graphen (Pt/G) thể hiện vai trò ưu việt hơn hẳn so với xúc tác Pt khối truyền thống hoặc xúc tác Pt mang trên các chất mang như carbon đen, ống nano carbon. Trên cơ sở này, các hướng nghiên cứu đang được quan tâm là tìm kiếm các phương pháp mới tổng hợp graphen, chức hóa graphen, phân tán Pt ở cấp độ nano lên graphen, biến tính xúc tác Pt/G nhằm cải thiện tính chất và độ bền hoạt tính của xúc tác điện hóa ứng dụng trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp metanol (DMFC).

2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu thành công qui trình chế tạo xúc tác kim loại quý mang trên graphen (loại vật liệu mới siêu mỏng, siêu phẳng, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt và có độ bền cao), ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa metanol trong pin nhiên liệu DMFC.

Để đạt được mục tiêu này các nội dung nghiên cứu chính của luận án bao gồm:

- Nghiên cứu tổng hợp graphen và xúc tác trên cơ sở Pt/rGO (rGO - graphen tổng hợp bằng phương pháp hóa học: graphen oxit đã được khử) bằng các phương pháp khác nhau;
- Nghiên cứu biến tính xúc tác trên cơ sở Pt/rGO bởi các chất biến tính khác nhau từ đó lựa chọn xúc tác phù hợp và nghiên cứu phủ vật liệu xúc tác lên bề mặt điện cực;
- Khảo sát ảnh hưởng của môi trường làm việc đến hiệu quả làm việc và độ bền của điện cực phủ xúc tác;
- Bước đầu thử nghiệm mô hình pin DMFC.

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

Luận án đã nghiên cứu tổng hợp được nhiều xúc tác khác nhau, trong đó nổi bật là xúc tác Pt-7%ASG (xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphen biến tính bởi tổ hợp oxit AlOOH và SiO₂). Xúc tác này có hoạt tính cao và đặc biệt là bền hoạt tính trong phản ứng oxi hóa điện hóa metanol, thích hợp làm xúc tác trong pin nhiên liệu DMFC giúp làm giảm đáng kể lượng kim loại quý sử dụng trong xúc tác, dẫn đến giảm giá thành của pin DMFC.

4. Những đóng góp mới của luận án

- Đã khảo sát một cách hệ thống các chất hoạt động bề mặt (chất HĐBM) khác nhau để tổng hợp graphen ít lớp (FLG) bằng phương pháp tách lớp cơ học. Kết quả khảo sát cho thấy chất HĐBM CTAB và SDBS là hai chất HĐBM có hiệu quả cao trong quá trình tổng hợp và phân tán FLG, trong đó SDBS là chất HĐBM có hiệu quả cao nhất.
- Đã thành công trong nghiên cứu sử dụng tác nhân khử “xanh” - caffein, nguồn gốc thực vật trong tổng hợp rGO;
- Đã khảo sát một cách hệ thống phương pháp tổng hợp xúc tác Pt/rGO từ các nguồn tiền chất Pt khác nhau: H₂PtCl₆, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ và chứng minh được với tiền chất H₂PtCl₆, xúc tác tổng hợp được có hoạt tính điện hóa cao nhất và bền hoạt tính hơn đối với phản ứng oxi hóa điện hóa của metanol.
- Đã tổng hợp thành công các chất xúc tác Pt-SiO₂/rGO và Pt-7%ASG có hoạt tính rất cao và đặc biệt là bền hoạt tính. So với xúc tác Pt/rGO không

chứa Al và Si, hoạt tính đối với phản ứng oxy hoá điện hoá metanol của xúc tác này cao hơn gấp 4,8 lần, tính bền đối với phản ứng oxy hoá điện hoá tăng gấp 1,3 lần và thời gian chịu đựng được ngộ độc kéo dài hơn gấp 6,3 lần. Việc biến tính thành công xúc tác Pt/rGO bằng tổ hợp oxit AlOOH và SiO₂ đã góp phần làm giảm đáng kể lượng kim loại quý sử dụng trong xúc tác, dẫn đến giảm giá thành của pin DMFC;

- Đã thử nghiệm thành công mô hình pin DMFC sử dụng xúc tác Pt-7%ASG, với mật độ phủ Pt là 1 mg/cm², pin có công suất đạt giá trị 153 mW, có hiệu suất chuyển hóa hóa năng thành điện năng 35,3%.

Các kết quả nghiên cứu đã được đăng tải trong 8 bài báo trên các tạp chí chuyên ngành quốc tế ISI và tạp chí trong nước.

4. Cấu trúc của luận án

Luận án dài 111 trang (không kể phụ lục và tài liệu tham khảo) được chia thành các phần như sau: mở đầu 2 trang, chương 1 tổng quan 26 trang, chương 2 thực nghiệm 13 trang, chương 3 kết quả và thảo luận 68 trang, kết luận 2 trang. Có 7 bảng, 72 hình vẽ và đồ thị, 126 tài liệu tham khảo.

B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan về pin nhiên liệu, pin nhiên liệu DMFC, chất mang graphen, xúc tác Pt/Graphen, xúc tác Pt biến tính bởi các kim loại khác nhau mang trên graphen ứng dụng trong pin nhiên liệu DMFC.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Thực nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu – Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

2.1. Điều chế xúc tác

- ❖ **Tổng hợp graphen:** Vật liệu graphen được tổng hợp bằng phương pháp tách lớp cơ học sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau trong kết hợp rung siêu âm và phương pháp hóa học theo phương pháp Hummers cải tiến.
- ❖ **Tổng hợp xúc tác Pt/rGO:** các dung dịch muối Pt khác nhau được trộn đều với huyền phù GO (graphen oxit), rung siêu âm, gia nhiệt hồi lưu, rửa sạch sau đó được phân tán trong nước cất.

- ❖ **Tổng hợp xúc tác Pt-M/rGO:** Phương pháp thực hiện tương tự như xúc tác Pt/rGO nhưng có bổ sung thêm muối của một số kim loại.
- ❖ **Tổng hợp xúc tác Pt-SiO₂/rGO:** Nguồn nguyên liệu sử dụng muối H₂PtCl₆, TEOS khuấy đều với huyền phù GO sau đó già hóa trong teflon ở 130⁰C. Hỗn hợp thu được lọc rửa với nước cất, cùn, sấy khô thu được sản phẩm xúc tác.
- ❖ **Tổng hợp xúc tác Pt-AlOOH-SiO₂/rGO:** phương pháp tổng hợp tương tự như với xúc tác Pt-SiO₂/rGO nhưng có bổ sung nguồn nhôm tri – isopropoxit phân tán trong dung môi isopropyl alcol.

2.2. Các phương pháp hóa lý đặc trưng xúc tác

Các mẫu xúc tác được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử quét kết hợp với tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDX), hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HRTEM), phân tích nhiệt trọng lượng - nhiệt vi sai (TG/DTA), Phổ quang điện tử tia X (XPS), hiển vi lực nguyên tử (AFM), Raman, quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (ICP-OES).

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat, với hệ ba điện cực tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.

2.4. Bước đầu thử nghiệm mô hình pin DMFC

Thực nghiệm chế tạo mô hình pin DMFC được thực hiện tại Phòng Ăn mòn và Bảo vệ kim loại, Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

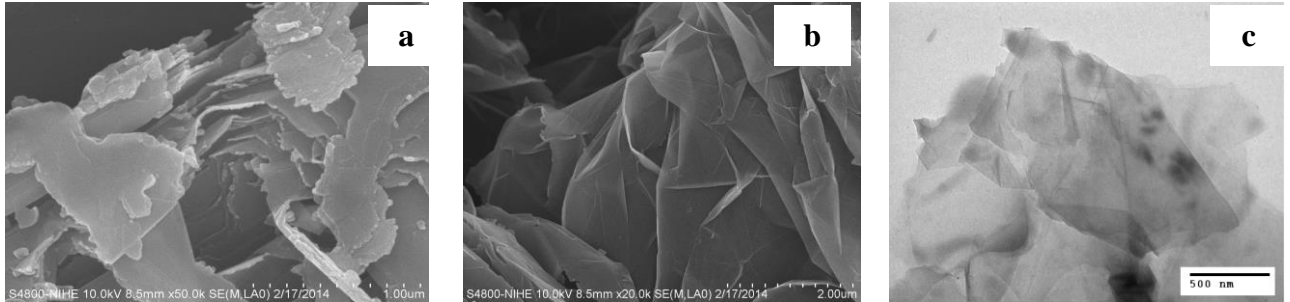
Tiến hành chạy thử bước đầu trên mô hình pin DMFC với kích thước 7 cm x 7 cm; điện cực catot được sử dụng là catot thương mại có thành phần là Pt/Carbon black phủ trên vải carbon, mật độ 4 mgPt.cm⁻²; điện cực anot sử dụng xúc tác Pt-7%ASG phủ trên vải carbon với mật độ xúc tác: 1mgPt.cm⁻².

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

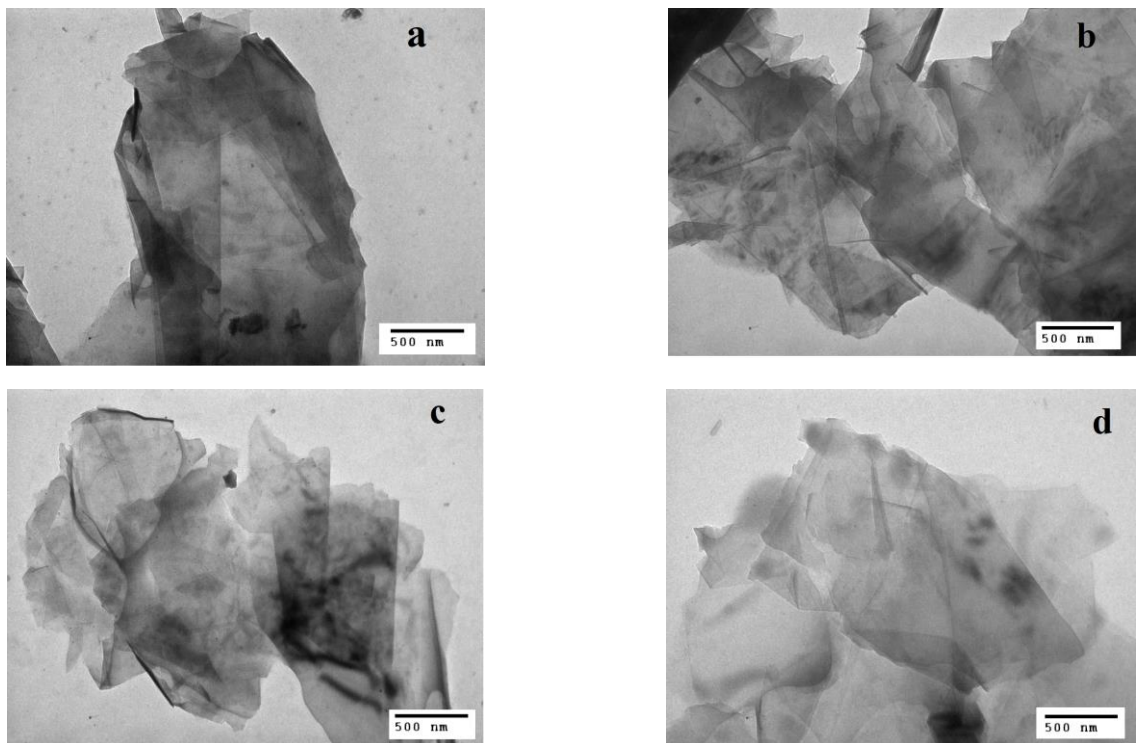
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của Graphen

3.1.1. Graphen tổng hợp bằng phương pháp bóc tách cơ học

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc tế vi của graphit tróc nở và graphen tổng hợp từ graphit tróc nở bằng phương pháp tách lớp cơ học (siêu âm) cho thấy bột graphit tróc nở có cấu trúc dạng lớp với nhiều tấm graphit xếp chồng lên nhau (hình 3.1a). Các tấm này có kích thước khá lớn với nhiều nếp gấp trên bề mặt (hình 3.1b). Dưới tác dụng của sóng siêu âm, các lớp graphit này bong tróc dần ra, tạo thành graphen ít lớp (FLG) (hình 3.1c).



Hình 3.1. Ảnh SEM của bột graphit tróc nở (a), (b) và ảnh TEM của FLG (c)



Hình 3.2. Ảnh TEM của mẫu FLG tổng hợp trong môi trường: nước (a), NP-9 trong nước (b), CTAB trong nước (c) và SDBS trong nước (d)

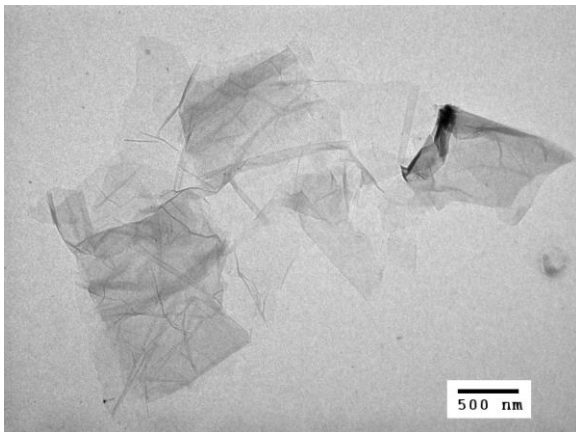
Ảnh TEM của các mẫu FLG tổng hợp có sử dụng sóng siêu âm và các chất HDBM khác nhau cho thể thấy mức độ bong tróc của bột graphit tăng dần và bề dày của tấm FLG giảm dần khi sử dụng nước (hình 3.2a), NP-9 trong nước (hình 3.2b), CTAB trong nước (hình 3.2c) và SDBS trong nước

(hình 3.2d). Như vậy, các mẫu FLG rung siêu âm trong nước có chứa CTAB và SDBS cho kết quả tốt hơn so với các mẫu tổng hợp trong nước không chứa chất HĐBM và trong nước chứa NP-9. Đồng thời chứng tỏ mức độ bong tróc của các mẫu trong cùng điều kiện rung siêu âm phụ thuộc vào môi trường phân tán. Ngoài ra, môi trường phân tán cũng có ảnh hưởng lớn đến mật độ phân tán và độ bền phân tán của FLG trong nước.

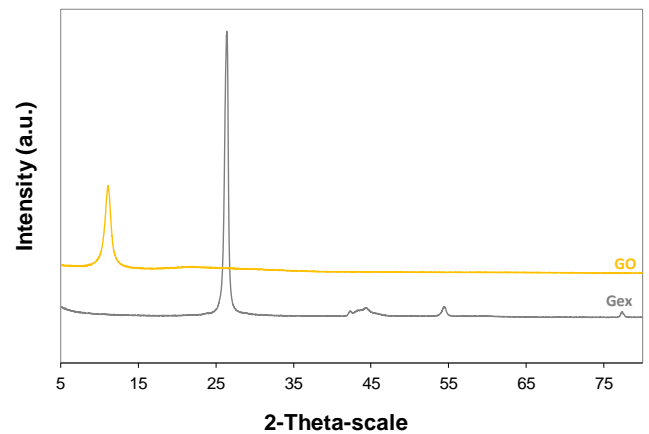
3.1.2. Graphen tổng hợp bằng phương pháp hóa học

3.1.2.1. Đặc trưng tính chất của graphen tổng hợp bằng phương pháp hóa học

Hình 3.4 cho thấy rGO có cấu trúc tế vi là các màng rộng và mỏng đến độ gần như trong suốt khi quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM.



Hình 3.4. Ảnh TEM của rGO

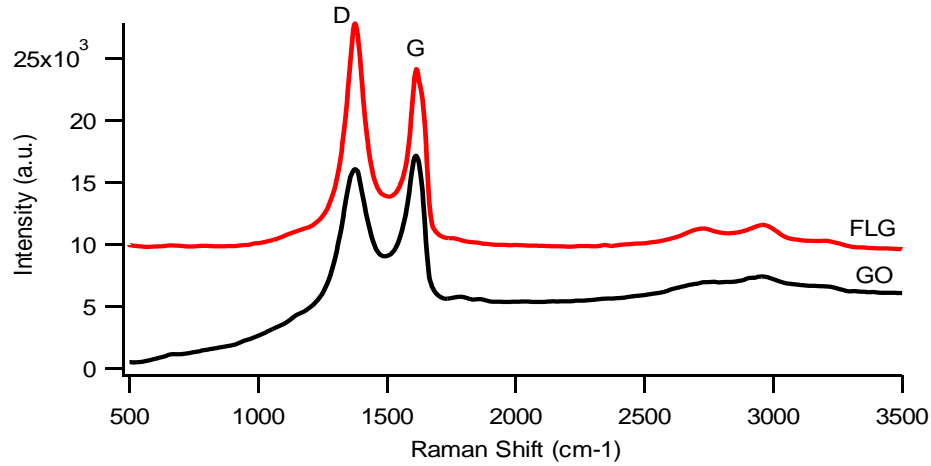


Hình 3.5. Giải đồ XRD của graphit tróc nở (Gex) và graphen oxit (GO)

Quan sát kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc của graphit tróc nở và graphen oxit bằng phương pháp XRD trong hình 3.5 cho thấy, trên giản đồ XRD của graphen oxit không còn các pic đặc trưng của graphit tróc nở ở các góc $2\theta = 26^\circ$, 45° và 55° mà chỉ thấy một đỉnh pic ở 11° , tương ứng với khoảng cách giữa các mặt mạng là 8\AA , thể hiện đã có các nhóm chức oxi hóa chèn vào giữa các tấm graphen. Như vậy, kết quả XRD đã chứng minh rằng các tinh thể graphit tróc nở đã được chuyển hóa hoàn toàn thành graphen oxit.

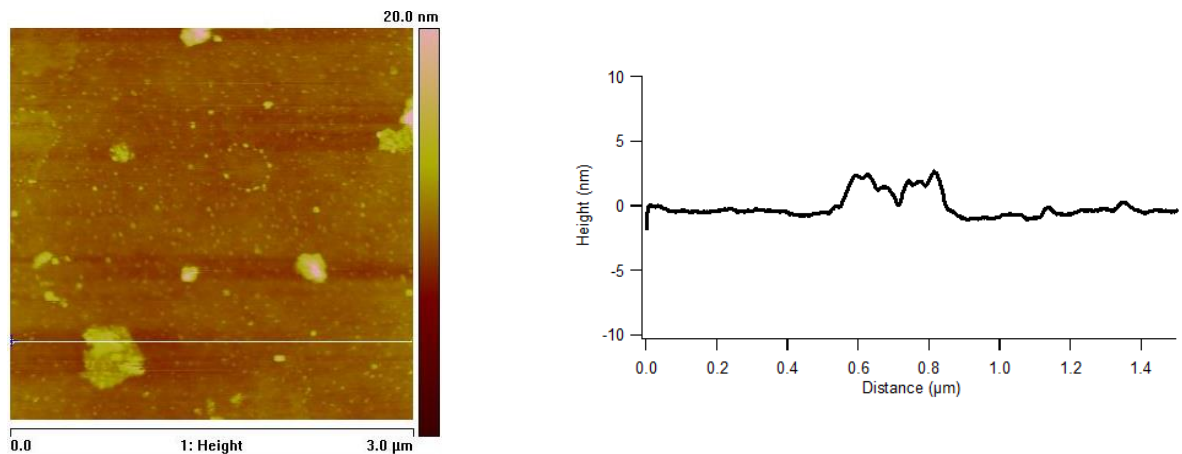
Kết quả đặc trưng tính chất bằng phương pháp Raman của GO sau khi khử trong hình 3.6 cho thấy, GO cho cường độ dải D thấp hơn nhiều so với cường độ dải G do đó tỉ lệ D/G nhỏ hơn 1. Đây là dấu hiệu cho thấy sự sụt giảm về kích thước trung bình của miền sp^2 . Ngược lại, phổ Raman của vật

liệu rGO cho thấy các dải D và G, ở vị trí lần lượt 1350 và 1575 cm^{-1} , có tỉ lệ về cường độ D/G lớn hơn 1. Điều đó chứng tỏ có sự xuất hiện của nhiều khuyết tật mạng (Csp^3) sau quá trình khử, tức đã tổng hợp được rGO bằng phương pháp hóa học.



Hình 3.6. Phổ Raman của rGO

Quan sát kết quả xác định số lớp trung bình của rGO bằng phương pháp AFM trong hình 3.7 có thể thấy, tấm graphen nằm trên đế SiO_2 có bề dày trung bình khoảng $2,4\text{ nm}$ (được tính toán từ chênh lệch độ cao giữa bề mặt tấm graphen và bề mặt đế SiO_2). Được biết, bề dày trung bình của graphen đơn lớp vào khoảng $0,4\text{ nm}$. Vậy số lớp trung bình của mẫu rGO điều chế được là 6 lớp.

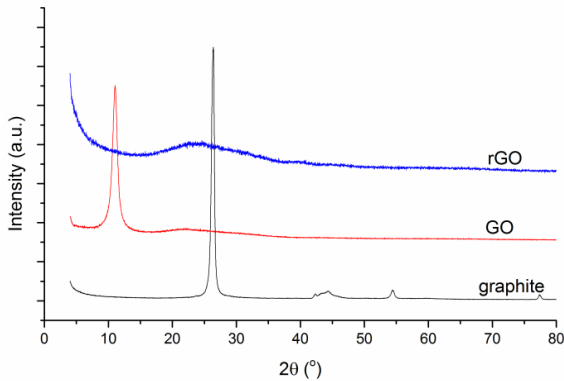


Hình 3.7. Ảnh AFM và profile chiều cao tương ứng của mẫu rGO

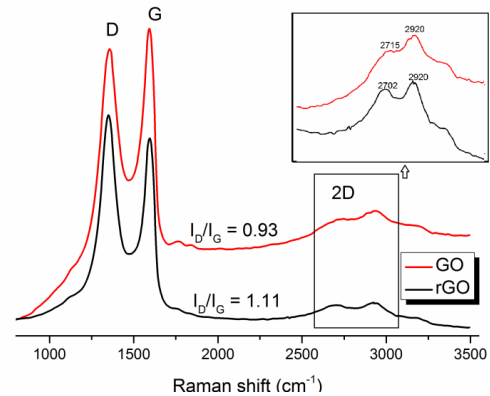
3.1.2.2. Nghiên cứu sử dụng tác nhân khử “xanh” trong tổng hợp rGO

Tác nhân khử “xanh” được đề cập đến trong nghiên cứu này là caffeine. Hình 3.8 chỉ ra giản đồ nhiễu xạ XRD của graphit, GO và rGO. Sự chuyển hóa hoàn toàn từ GO thành rGO được chứng minh một cách rõ ràng bởi sự

biến mất hoàn toàn của pic nhiễu xạ ở góc $2\theta = 11^\circ$ đặc trưng cho mặt (002) của GO trên giản đồ nhiễu xạ của rGO.

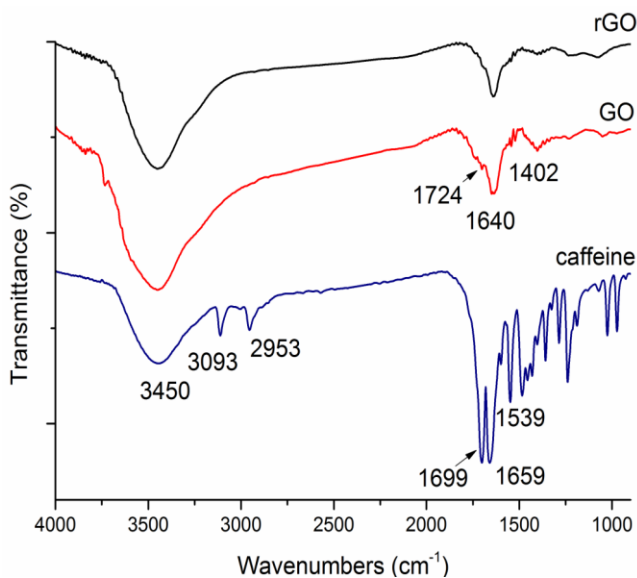


Hình 3.8. Giản đồ XRD của graphit, GO và rGO



Hình 3.9. Phổ Raman của GO và rGO

Hình 3.9 trình bày phổ Raman của các vật liệu trước và sau khi khử bằng caffein. Tỷ lệ cường độ của dải D và dải G của GO (I_D/I_G) sau khi khử bằng caffein tăng từ 0,93 đến 1,11 cho thấy có sự tăng các khuyết tật trong các vùng không trật tự trong quá trình khử của GO. Sự thay đổi này của giá trị I_D/I_G rất phù hợp với những quan sát đã được công bố đối với quá trình khử GO bằng hydrazin và các tác nhân khử hóa học khác. Hơn nữa, có thể nhận thấy dải 2D của rGO dịch chuyển đến vị trí 2702 cm^{-1} so với vị trí dải 2D của GO quan sát thấy ở $\sim 2715\text{ cm}^{-1}$. Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh rằng phản ứng khử ưu tiên sự chuyển hóa của GO nhiều lớp thành graphen đơn lớp hoặc ít lớp. Dải có vị trí $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ được coi là dải đặc trưng cho sự khuyết tật.



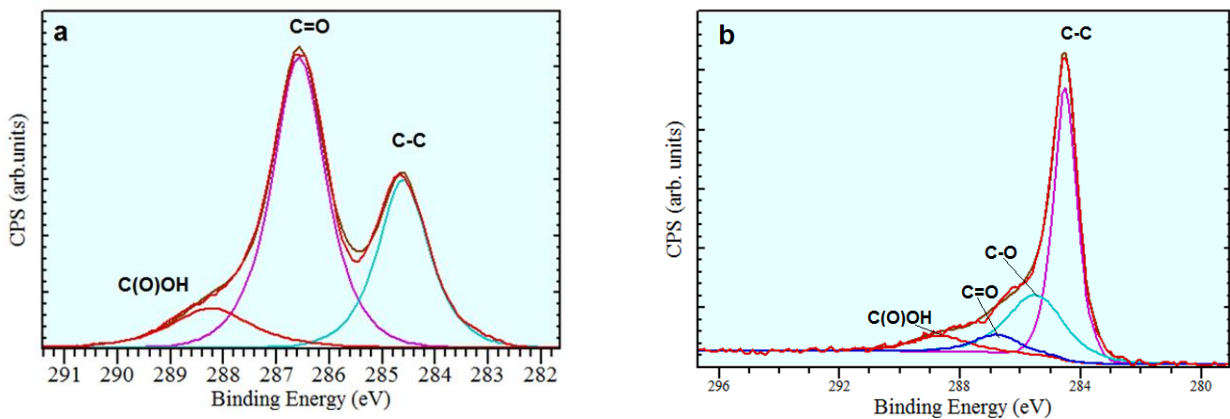
Hình 3.10. Phổ FT-IR của caffein, GO và rGO

Phổ FT-IR của caffein, GO và rGO được trình bày trong hình 3.10, phổ của GO và rGO gần như tương tự nhau. Tuy nhiên, cường độ của tất cả các pic tương ứng với các nhóm chức chứa oxi của rGO giảm đáng kể. Ngoài ra, các hấp thụ đặc trưng của caffein không hề quan sát thấy trên phổ FT-IR của rGO thể hiện rằng caffein đã được loại hoàn toàn khỏi rGO.

Những quan sát này khẳng định rằng hầu hết các nhóm chức có chứa oxi

trong các tấm nano GO đã được loại bỏ trong quá trình khử sử dụng caffein làm tác nhân khử.

Để khẳng định thêm về hiệu quả quá trình khử GO bằng caffein, phổ XPS của C 1s của GO và rGO được sử dụng để chứng minh việc loại các nhóm chức chứa oxi (hình 3.11). So với GO, phổ XPS C 1s của rGO thể hiện sự giảm đáng kể của cường độ pic C=O và C(O)OH và xuất hiện pic đặc trưng của C-O thể hiện quá trình loại oxi hiệu quả của GO sau quá trình khử hóa học. Ngoài ra, sau quá trình khử, tỷ lệ nguyên tử C/O bề mặt tăng từ 1,96 (GO) lên 6,5 (rGO). Kết quả này chỉ ra rằng việc loại các nhóm chức chứa oxi của GO bằng cách sử dụng caffein làm tác nhân khử đã được tiến hành thành công.



Hình 3.11. Phổ XPS C 1s của GO (a) và rGO (b)

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, sau quá trình khử, rGO mất khối lượng hoàn toàn (28% khối lượng) ít hơn so với GO (55% khối lượng) chứng tỏ sự giảm rõ rệt lượng nhóm chức chứa oxi và sự khử sâu của GO bởi caffein. Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi bằng phương pháp TEM cho thấy ở phần tấm graphen thể hiện cấu trúc tế vi tương đối phẳng với độ tương phản thấp chứng tỏ bề dày của tấm chỉ gồm vài lớp graphen. Như vậy, việc sử dụng tác nhân khử “xanh” để khử GO bước đầu cho kết quả khả quan.

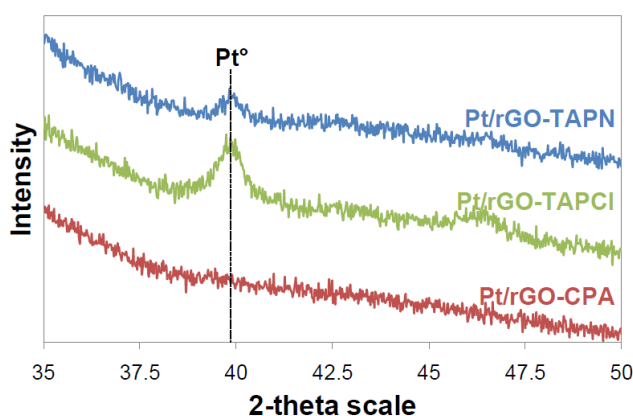
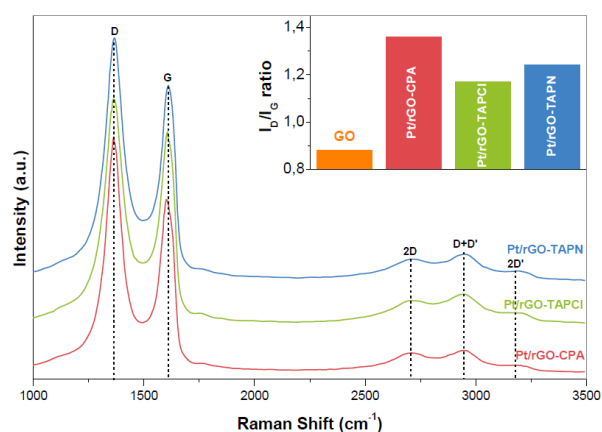
3.2. Xúc tác Pt/rGO

3.2.1. Ảnh hưởng của các tiền chất Pt khác nhau

Kết quả phân tích hàm lượng Pt, trong các xúc tác tổng hợp từ các tiền chất khác nhau, bằng phương pháp ICP-OES trong bảng 3.1 chỉ ra rằng, sự trao đổi anion giữa PtCl_4^{2-} và bề mặt graphen oxit tích điện dương, phân tán huyền phù trong dung dịch axit cloroplatinic, có thể là con đường hiệu quả nhất để gắn Pt lên bề mặt của graphen oxit.

Bảng 3.1. Hàm lượng Pt trong các mẫu xúc tác

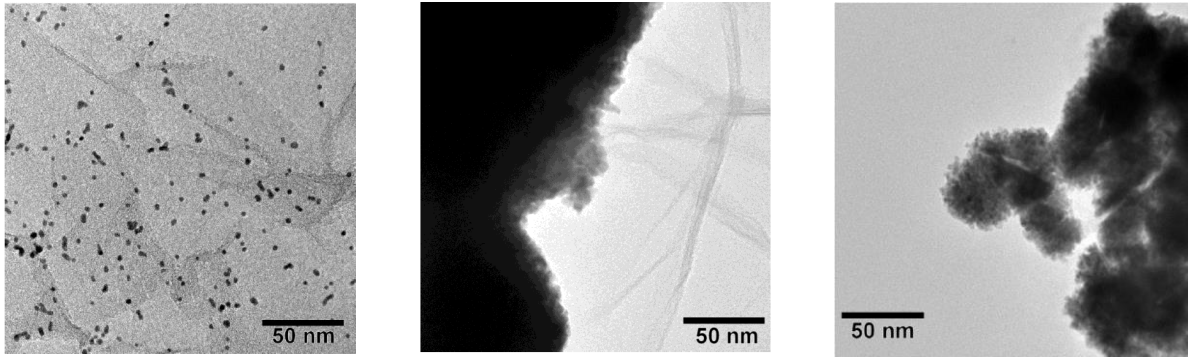
Tiền chất Pt	Nồng độ Pt của dung dịch trao đổi (mol.g^{-1})	Hàm lượng Pt trong xúc tác (% khối lượng)
CPA (H_2PtCl_6)	0,008	21,7
TAPCl ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$)	0,015	10,5
TAPN($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$)	0,008	10,5

**Hình 3.14. Giải đồ XRD của các xúc tác Pt/rGO****Hình 3.15. Phổ Raman của các xúc tác Pt/rGO**

Từ dữ liệu XRD (hình 3.14) có thể phân loại kích thước trung bình của các tinh thể Pt phụ thuộc vào tiền chất Pt sử dụng, theo thứ tự $\text{Pt/rGO-CPA} < \text{Pt/rGO-TAPN} < \text{Pt/rGO-TAPCl}$.

Phổ Raman của các xúc tác Pt/rGO-TAPN, Pt/rGO-TAPCl và Pt/rGO-CPA (hình 3.15) có mặt các dải đặc trưng D và G ở các vị trí 1350 cm^{-1} và 1575 cm^{-1} , phù hợp với đặc trưng của các vật liệu trên cơ sở graphen.

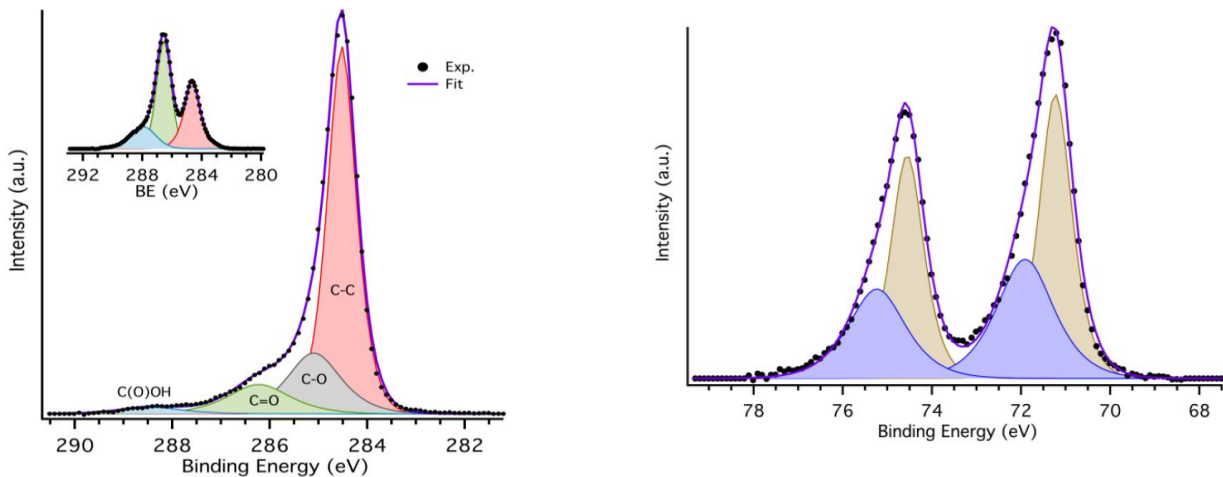
Các ảnh TEM (hình 3.16) của ba xúc tác Pt/rGO cho thấy rõ ràng có hai kiểu cấu trúc tế vi khác nhau phụ thuộc bản chất của tiền chất Pt. Khi tiền chất CPA được sử dụng, các tiểu phân Pt có kích thước nhỏ (2 - 5 nm), phân tán đồng đều trên bề mặt rGO. Khi tiền chất platin tetraamin được sử dụng, các tiểu phân Pt kết tụ thành từng đám lớn, có kích thước đến 100 nm và hơn thế và có vẻ có liên kết yếu với bề mặt rGO. Hơn nữa, trong môi trường phản ứng với chất khử etylen glycol, tiền chất Pt có trạng thái oxi hóa cao (+4) như CPA có thể bị khử tốt hơn các tiền chất khác và ngăn ngừa được sự tạo thành các tiểu phân Pt có kích thước lớn.



Hình 3.16. Ảnh TEM của Pt/rGO tổng hợp từ các tiền chất Pt khác nhau

Từ trái sang phải: CPA; TAPCl; TAPN

Phổ XPS của Pt 4f (hình 3.17b) gồm pic đặc trưng cho Pt⁰ (60%) và Pt bị oxi hóa một phần Pt-OH (40%). Kết quả này chứng tỏ quá trình khử bằng EG là hiệu quả để khử Pt/GO. Ngoài ra, việc phân tích chi tiết tín hiệu của C-OH và C(O)OH cho thấy các nhóm chức này che phủ khoảng 23% bề mặt so với 10% đối với rGO. Do đó, những kết quả này chứng minh rằng các nguyên tử carbon liên hợp trong mạng lưới graphen đã được khử trong quá trình tổng hợp Pt/rGO như đã được chứng minh từ những kết quả đặc trưng bởi XRD và Raman.

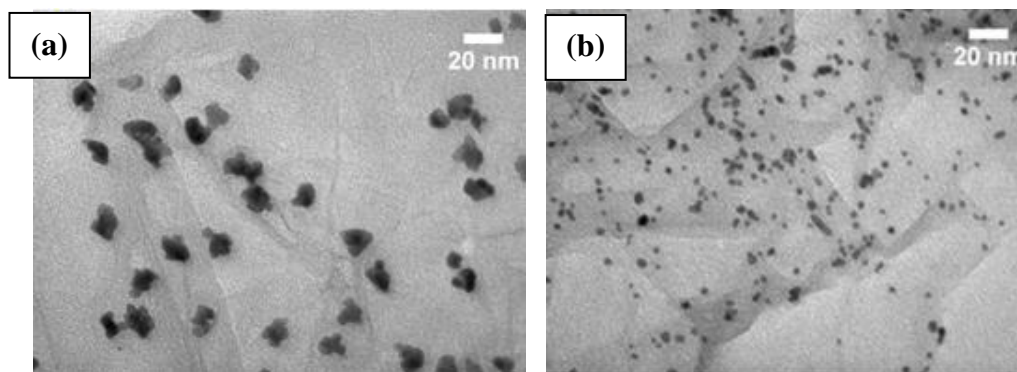


Hình 3.17. Phổ XPS của xúc tác Pt/rGO-CPA: C(1s) (a) và Pt (4f) (b)

Các kết quả đánh giá hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa metanol củng cố kết luận rằng tiền chất CPA với trạng thái oxi hóa cao (+4) bị khử tốt hơn các tiền chất khác có trạng thái oxi hóa thấp hơn chứng tỏ rằng bước oxi hóa khử là bước quan trọng nhất trong quá trình tổng hợp xúc tác Pt/rGO. Tiền chất CPA được lựa chọn để tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pt/rGO bằng phương pháp “tâm ướt” trong các nghiên cứu tiếp theo.

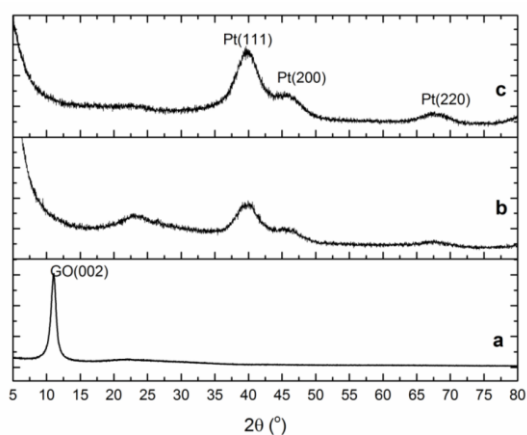
3.2.2. Ảnh hưởng của các tác nhân khử khác nhau

Kết quả khảo sát sơ bộ cho thấy mẫu xúc tác Pt/rGO được tổng hợp với tác nhân khử hydrazin hydrat có hoạt tính thấp hơn nhiều so với mẫu được tổng hợp với các tác nhân NaBH_4 và EG. Do đó, mẫu xúc tác này không được nghiên cứu sâu hơn.

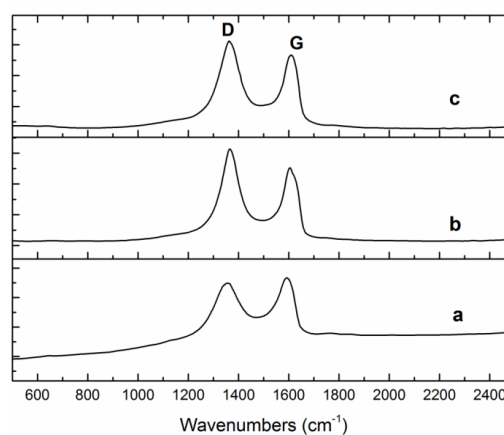


Hình 3.21. Ảnh TEM của các mẫu (a) Pt/rGO-(NaBH_4) và (b) Pt/rGO-(EG)

Quan sát cấu trúc tế vi của các mẫu xúc tác được điều chế bằng cách sử dụng các tác nhân khử NaBH_4 và EG trong hình 3.21 có thể thấy, với cả hai chất xúc tác, cấu trúc đặc trưng của GO là dạng tấm mỏng có kích thước khá lớn, gần như trong suốt, với các nếp gấp dạng gợn sóng. Đối với xúc tác Pt/rGO-(EG) (hình 3.21b) có thể thấy các tiểu phân Pt phân tán khá đồng đều theo dạng đơn hạt trên graphen, với kích thước nằm trong khoảng từ 2 - 7 nm, trong đó chủ yếu là các hạt khoảng 2 nm, rất ít vị trí mà ở đó các hạt bị kết tụ lại thành “cụm” hình que dài khoảng 7 nm. Trong khi đó, các tiểu phân Pt trong mẫu xúc tác Pt/rGO-(NaBH_4) tồn tại hầu hết dưới dạng các “cụm” gồm vài hạt có kích thước từ 3-8 nm (hình 3.21a). Các “cụm” hạt Pt này phân bố tương đối đồng đều trên tấm graphen.

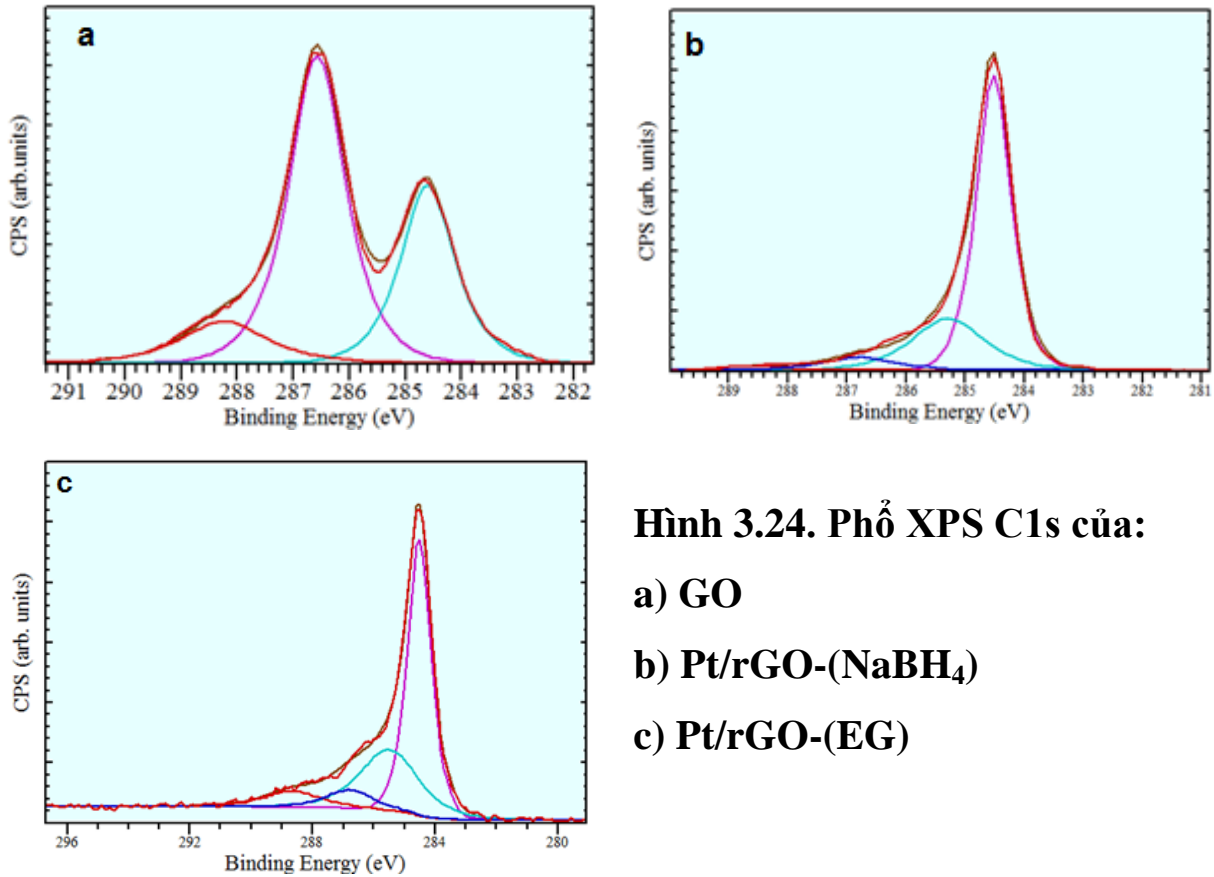


Hình 3.22. Giải đồ XRD: (a) GO, (b) Pt/rGO-(EG) và (c) Pt/rGO-(NaBH_4)



Hình 3.23. Phổ Raman: (a) GO, (b) Pt/rGO-(NaBH_4) và (c) Pt/rGO-(EG)

Giải đồ nhiễu xạ tia X trên hình 3.22a có thể thấy một cách rõ ràng sự tồn tại của pic nhiễu xạ ở góc $2\theta = 11^\circ$ tương ứng với mặt phản xạ 002, đặc trưng cho cấu trúc của GO. Sau quá trình khử, pic này hoàn toàn biến mất, thay vào đó là sự xuất hiện một pic có cường độ thấp, chân pic rộng, ở góc $2\theta = 24 - 26^\circ$ (hình 3.22b và 3.22c). Điều này cho thấy, graphen oxit đã được khử thành công. So sánh hình 3.22b và 3.22c nhận thấy, cường độ các pic nhiễu xạ của Pt trong mẫu Pt/rGO-(NaBH₄) cao hơn so với cường độ các pic nhiễu xạ của Pt trong mẫu Pt/rGO-(EG), chứng tỏ kích thước các tinh thể Pt trong mẫu Pt/rGO-(NaBH₄) lớn hơn so với kích thước các tinh thể Pt trong mẫu Pt/rGO-(EG). Kết quả này rất tương thích với các kết quả nghiên cứu cấu trúc tế vi của hai mẫu xúc tác đã trình bày ở trên.



Hình 3.24. Phổ XPS C1s của:

a) GO

b) Pt/rGO-(NaBH₄)

c) Pt/rGO-(EG)

Phổ Raman của các mẫu GO, Pt/rGO-(NaBH₄) and Pt/rGO-(EG) được trình bày trong hình 3.23. Quan sát hình 3.23a có thể thấy, cường độ dải D của GO thấp hơn nhiều so với cường độ của dải G, nên tỷ lệ cường độ I_D/I_G nhỏ hơn 1. Điều này phù hợp với các kết quả đã công bố trong tài liệu. Đây là dấu hiệu cho thấy sự sụt giảm về kích thước trung bình của miền sp^2 . Phổ Raman của cả hai mẫu Pt/rGO (hình 3.23b và 3.23c) đều có các đặc điểm tương tự nhau, đó là: dải phổ D và dải G tương ứng ở các vị trí 1350, 1595 cm^{-1} đều có thể quan sát thấy một cách rõ ràng và tỉ lệ về cường độ I_D/I_G lớn

hơn 1. Điều đó có thể được giải thích là do sự xuất hiện của nhiều khuyết tật mạng ($C sp^3$) sau quá trình khử hoặc do sự có mặt của các hạt nano Pt trên bề mặt graphen.

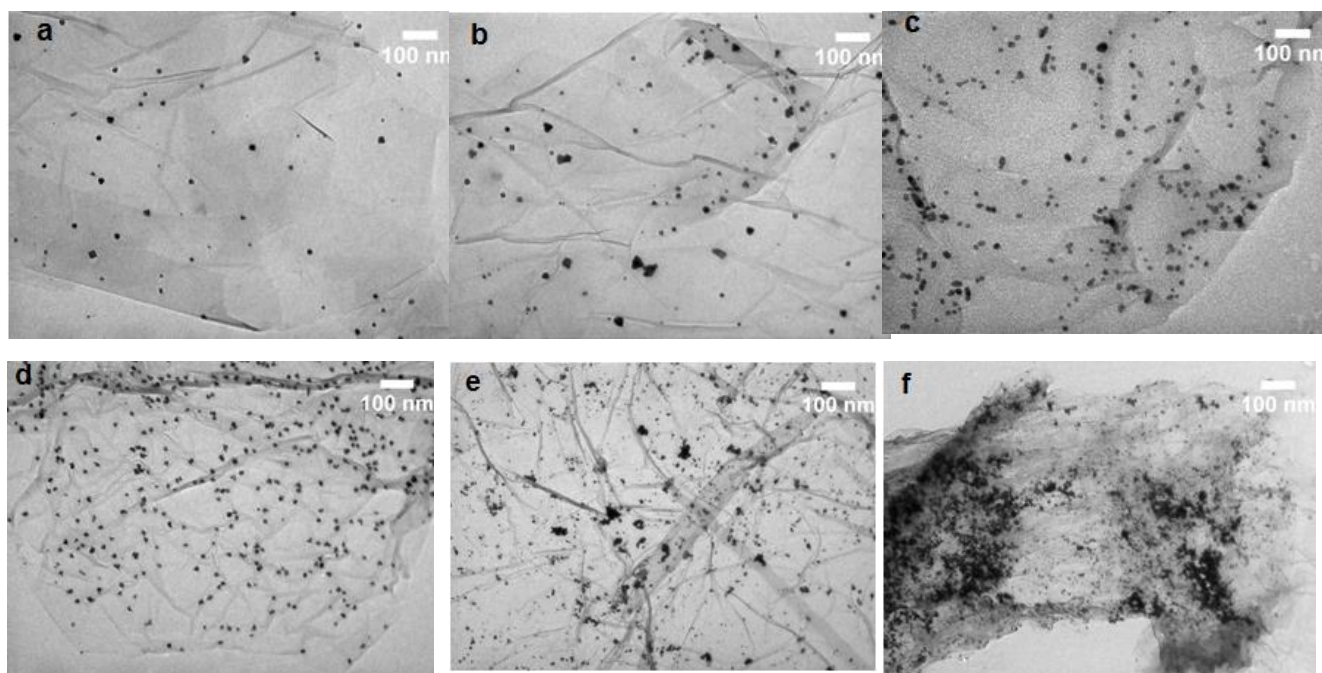
Phổ XPS của các mẫu GO, Pt/rGO-(NaBH₄) và Pt/rGO-(EG) trong hình 3.24 cho thấy, tỷ lệ cường độ của các pic I_{C-C}/I_{C-O} trong các mẫu xúc tác Pt/rGO-(NaBH₄) và Pt/rGO-(EG) cao hơn khá nhiều so với mẫu GO. Điều đó cho thấy, các nhóm chức chứa oxi trong mẫu GO đã bị loại bỏ trong quá trình khử.

Các kết quả đánh giá hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa metanol cho thấy, mặc dù xúc tác Pt/rGO-(EG) có các tiểu phân Pt phân tán đồng đều và có kích thước nhỏ hơn so với kích thước các tiểu phân Pt trên bề mặt xúc tác Pt/rGO-(NaBH₄), hoạt tính điện hóa và độ bền hoạt tính của xúc tác Pt/rGO-(NaBH₄) vẫn cao hơn so với xúc tác Pt/rGO-(EG) là do hàm lượng Pt tổng cũng như hàm lượng Pt(0) trên bề mặt của xúc tác Pt/rGO-(NaBH₄) cao hơn so với xúc tác Pt/rGO-(EG). Có vẻ như tác nhân khử EG có khả năng phân tán tốt các tiểu phân Pt với kích thước nhỏ còn tác nhân khử NaBH₄ có hiệu quả hơn EG trong việc đưa được nhiều Pt lên bề mặt rGO và đặc biệt là khử tiền chất Pt thành Pt⁰.

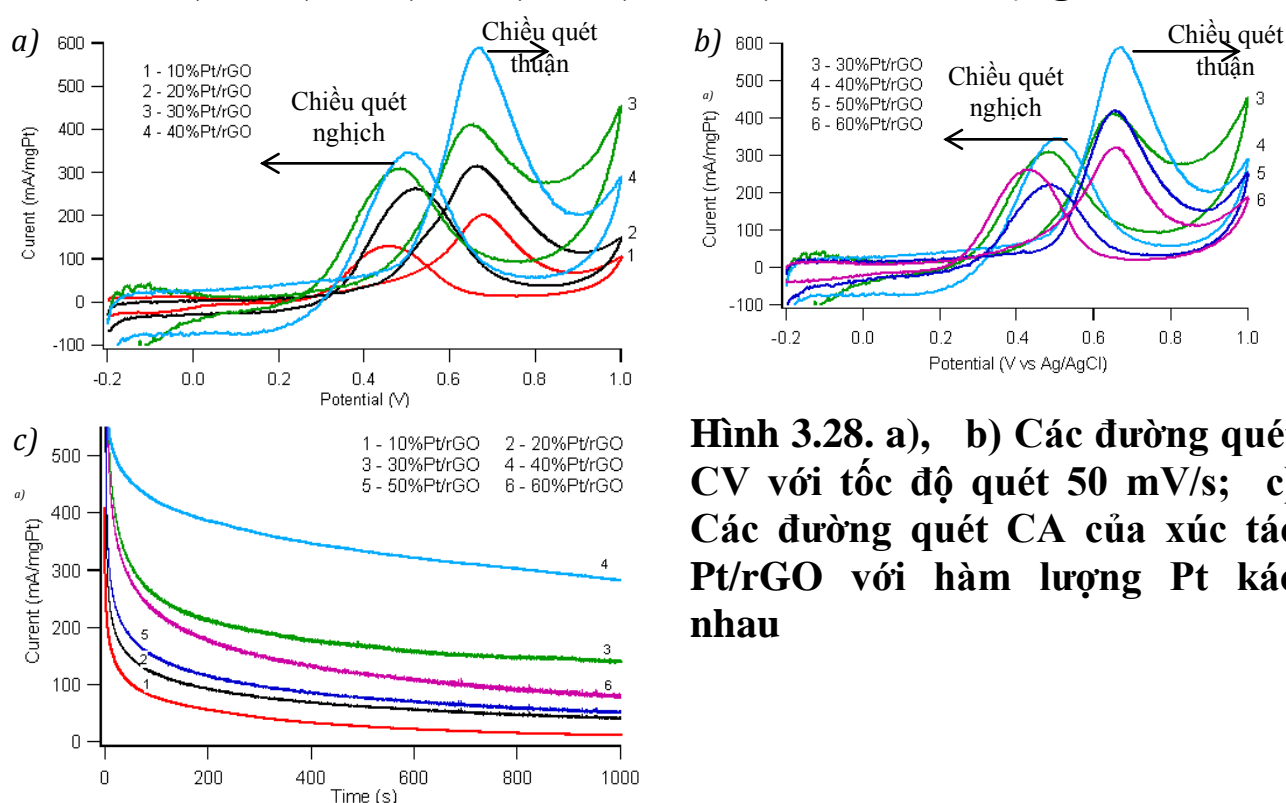
Vì những lý do đó, tác nhân khử NaBH₄ đã được sử dụng cho những thực nghiệm tiếp theo, liên quan đến nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Pt đến hình thái học và hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO trong phản ứng oxi hóa điện hóa của metanol.

3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng Pt lý thuyết

Các kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi (hình 3.27) và kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa (hình 3.28) cho thấy, mẫu 40% Pt/rGO là mẫu xúc tác có kích thước trung bình của các tiểu phân Pt khá thấp và các tiểu phân này phân tán đồng đều trên bề mặt graphen với độ phân tán tốt nhất, do đó có hoạt tính và độ bền hoạt tính cao nhất trong các mẫu xúc tác đã được khảo sát.



**Hình 3.27. Ảnh TEM của các mẫu Pt/rGO với hàm lượng Pt khác nhau
a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 và f) 60% khối lượng**

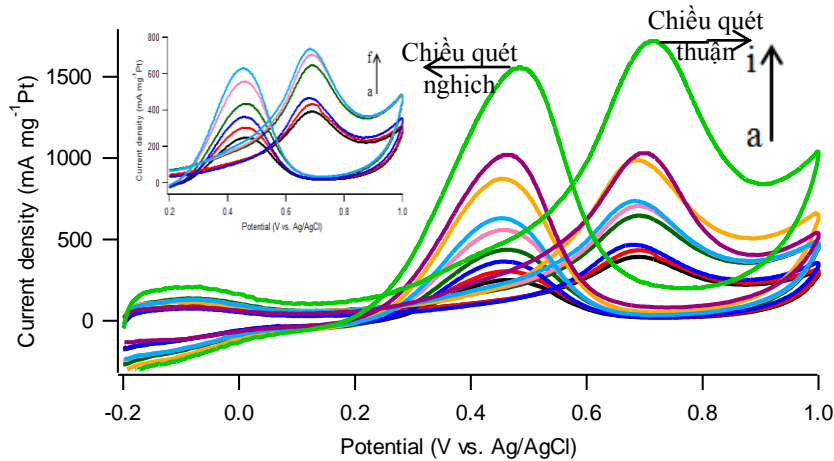


Hình 3.28. a), b) Các đường quét CV với tốc độ quét 50 mV/s; c) Các đường quét CA của xúc tác Pt/rGO với hàm lượng Pt khác nhau

3.3. Biến tính xúc tác Pt/rGO

Các kết quả khảo sát sơ bộ hoạt tính của các xúc tác Pt/rGO được biến tính bằng các kim loại (Pd, Au, Ni, Rh, Sn, Ru), tổ hợp kim loại (Pd-Au), oxit SiO_2 , tổ hợp oxit Al-Si trong phản ứng oxi hóa điện hóa của metanol (hình 3.29) cho thấy, hầu hết, các chất xúc tác biến tính đều có hoạt tính, khả

năng chống ngộ độc và độ bền ít nhiều cao hơn hoạt tính của xúc tác Pt/rGO không biến tính. Đặc biệt, các chất xúc tác Pt/rGO được biến tính bởi Ni hoặc Ru có hoạt tính và độ bền cao, còn các chất xúc tác được biến tính bởi oxit Si hoặc tổ hợp oxit Si-Al có hoạt tính và độ bền siêu cao, hơn hẳn so với các xúc tác đã được công bố cho đến thời điểm này. Chính vì những kết quả lý thú đó, các chất xúc tác Pt/rGO được biến tính bằng Ni, Ru, oxit Si hoặc tổ hợp oxit Al-Si sẽ được nghiên cứu một cách chi tiết.



Hình 3.29. Đường CV với tốc độ quét 50 mV/s của: a) Pt-Au/rGO, b) Pt-Pd/rGO, c) Pt-Au-Pd/rGO, d) Pt-Sn/rGO, e) Pt-Ni/rGO, f) Pt-Rh/rGO, g) Pt-Ru/rGO, h) Pt-SiO₂/rGO2 và i) Pt-7%ASG

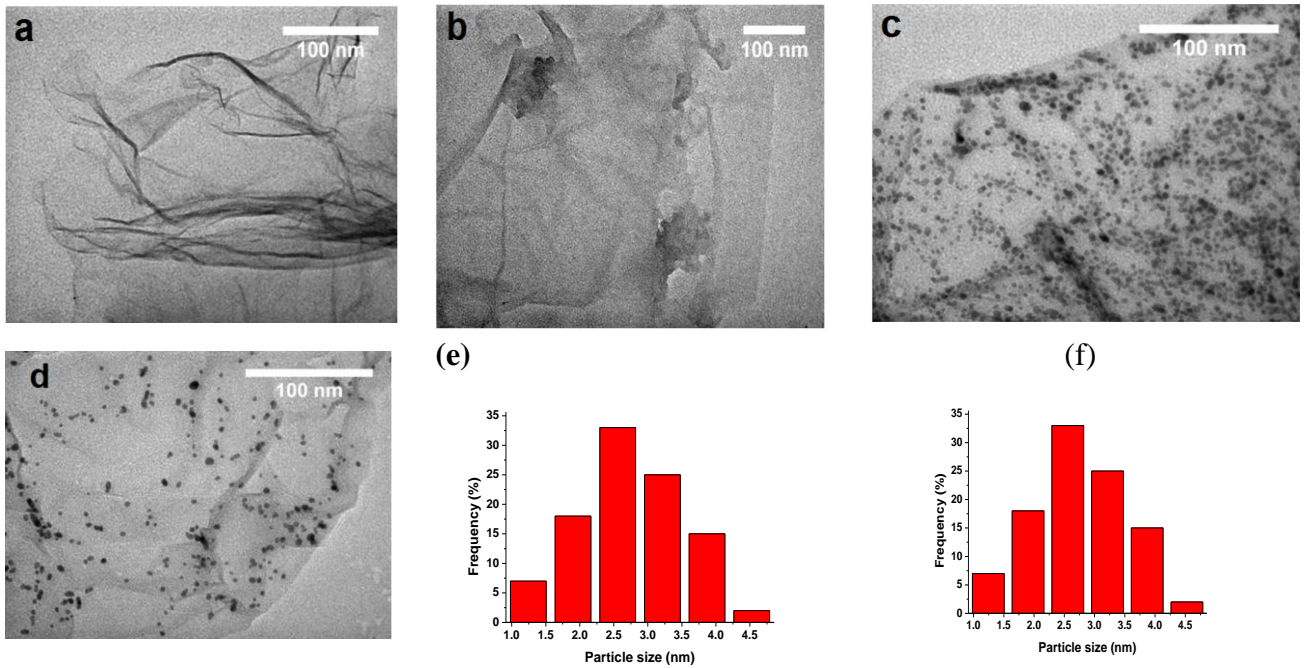
3.3.1. Biến tính bởi Ni và bởi Ru

Các kết quả đặc trưng cấu trúc và đánh giá hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa metanol chứng minh sự ảnh hưởng tích cực của pha xúc tiến M (Ru, Ni) đối với xúc tác Pt/rGO.

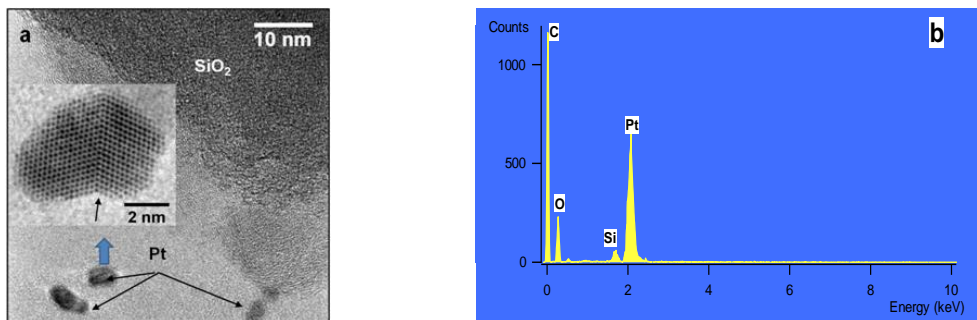
3.3.2. Biến tính bởi Si

Để đánh giá vai trò của chất biến tính SiO₂, trong nội dung này các xúc tác Pt/rGO được biến tính bằng SiO₂ với hàm lượng khác nhau (tính toán theo lí thuyết) lần lượt là 7%, 11% và 17%. Để ngắn gọn trong việc trình bày, các xúc tác này lần lượt được kí hiệu là: Pt-SiO₂/rGO1, Pt-SiO₂/rGO2 và Pt-SiO₂/rGO3.

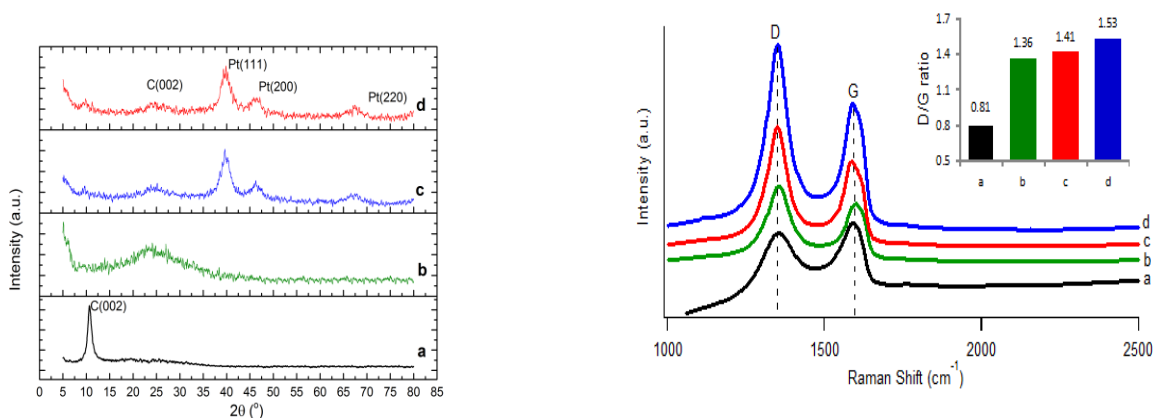
Đặc trưng cấu trúc của các mẫu GO, SiO₂/rGO, Pt/rGO và Pt-SiO₂/rGO2 được trình bày trong các hình 3.37, 3.38, 3.39 và 3.40. Hoạt tính xúc tác điện hóa của các xúc tác được tổng hợp trong bảng 3.5.



Hình 3.37. Ảnh TEM của a) GO, b) SiO₂/rGO, c) Pt-SiO₂/rGO₂, d) Pt/rGO và mật độ phân bố kích thước hạt Pt của xúc tác: e) Pt-SiO₂/rGO₂, f) Pt/rGO



Hình 3.38. a) Ảnh HR-TEM và b) phổ EDS của xúc tác Pt-SiO₂/rGO₂



Hình 3.39. Giải đồ XRD của a) GO, b) SiO₂/rGO, c) Pt-SiO₂/rGO₂ và d) Pt/rGO

Hình 3.40. Phổ Raman của a) GO, b) SiO₂/rGO, c) Pt/rGO và d) Pt-SiO₂/rGO₂

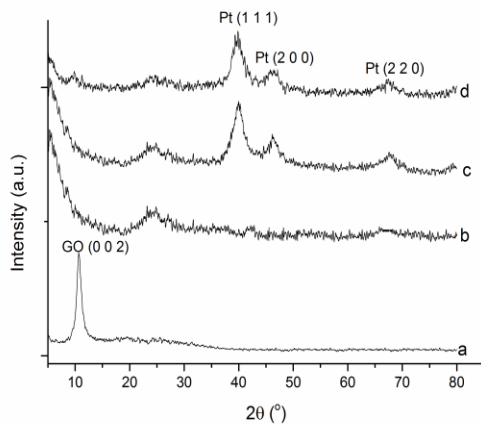
Bảng 3.5. So sánh hoạt tính điện hóa của các xúc tác biến tính bởi SiO₂

Xúc tác	ECSA (m ² /g)	I _F (mA.mg ⁻¹ _{Pt})	I _R (mA.mg ⁻¹ _{Pt})	I _F /I _R
Pt-SiO ₂ /rGO2	87,19	1047	1010	1,04
Pt-SiO ₂ /rGO1	62,53	520	483	1,08
Pt-SiO ₂ /rGO3	51,30	320	313	1,02
Pt/rGO	41,19	248	225	1,10
SiO ₂ /rGO	-	-	-	-

Những kết quả này chứng tỏ nano composit Pt-SiO₂/rGO2 có hoạt tính xúc tác điện hoá và khả năng chống ngộ độc tốt nhất trong số các xúc tác Pt-SiO₂/rGO.

3.3.3. Biến tính bởi Si-Al

Quan sát thấy giản đồ nhiễu xạ của GO thể hiện pic phản xạ đặc trưng cho mặt C (002) của GO ở vị trí $2\theta = 10,6^\circ$ (hình 3.48a). Như được thể hiện trên hình 3.48b-d, sau các phản ứng khử, không còn quan sát thấy tín hiệu pic của graphen oxit, đồng thời trên giản đồ XRD xuất hiện một pic tại vị trí $2\theta = 24^\circ$, đặc trưng cho mặt C (002) của graphen.

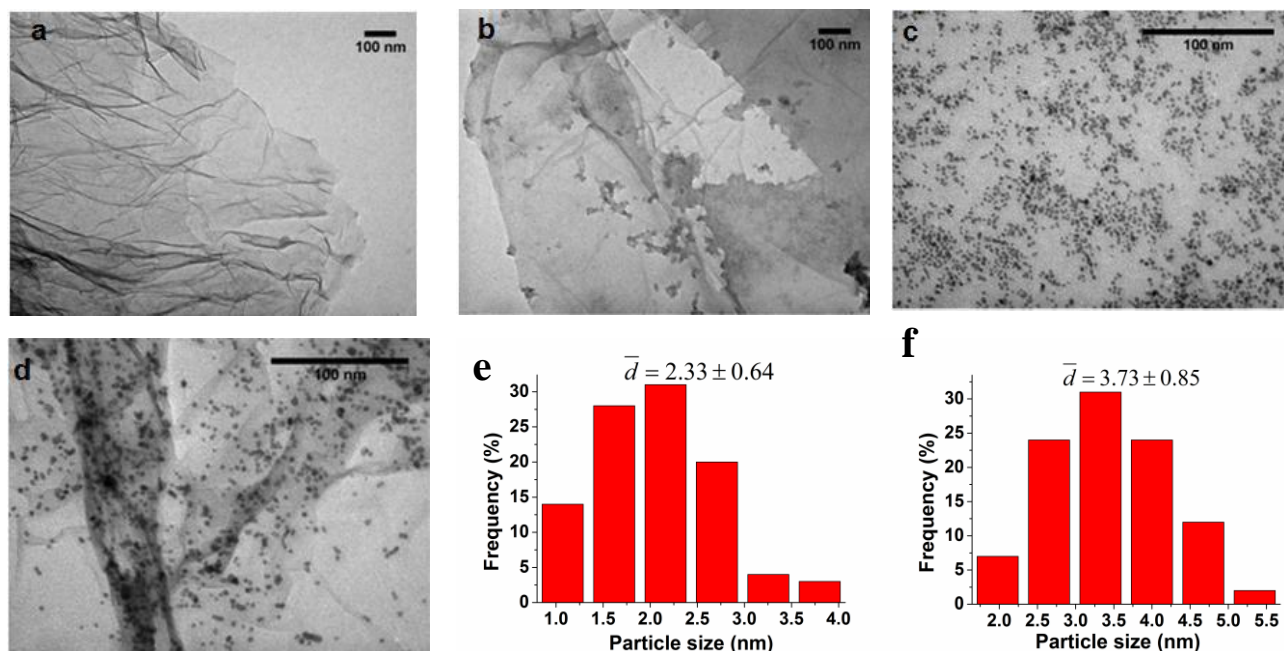


Hình 3.48. Giản đồ XRD của xúc tác: a) GO, b) ASG, c) Pt-7%ASG và d) Pt/rGO

Mặt khác, có thể thấy trên giản đồ XRD của ASG và Pt-7%ASG, cường độ tín hiệu ở vị trí $2\theta = 24-26^\circ$ cho tín hiệu cao hơn cường độ tín hiệu tương ứng của mẫu Pt/rGO. Pic tại vị trí 2θ này được gán cho tín hiệu của silica vô định hình. Cũng cần lưu ý rằng không hề quan sát thấy tín hiệu ứng với các hợp chất của Al xuất hiện trên hình 3.48b và 3.48c; điều này chứng tỏ AlOOH tồn tại hoặc ở dạng vô định hình hoặc dưới dạng các hạt nano tinh thể trong các vật liệu lai.

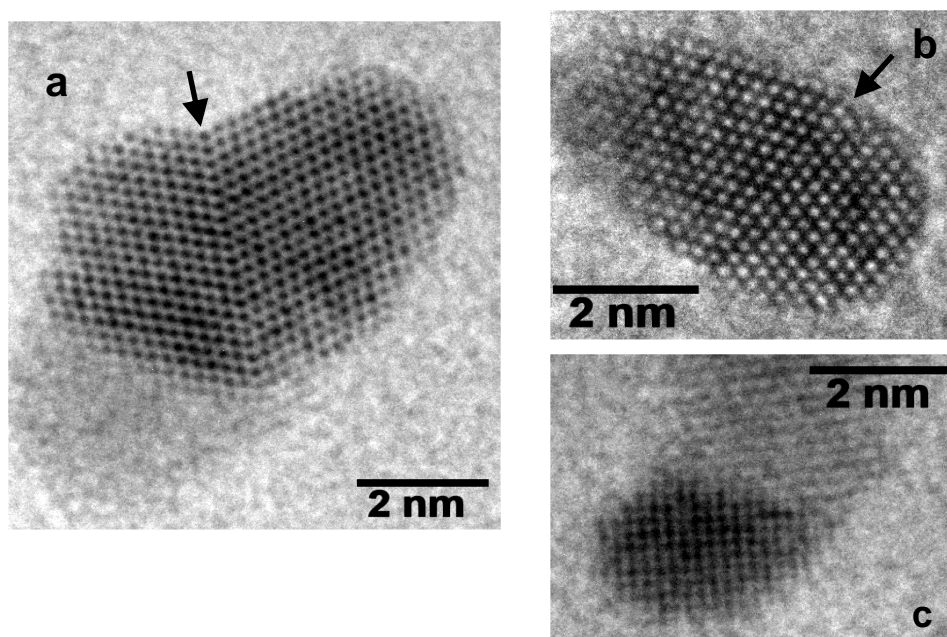
Cấu trúc tế vi, kích thước và sự phân tán của các xúc tác chứa Pt được nghiên cứu bằng phương pháp TEM và HRTEM (hình 3.49 và 3.50).

Để xác định lượng Al và Si tối ưu mang lên graphen đối với phản ứng oxi hoá của metanol, các phép đo điện hoá được tiến hành trên các xúc tác với tổng hàm lượng của Al và Si lần lượt là 4%, 7% và 10% với cùng hàm lượng 40% kl Pt (các tỉ lệ theo tính toán lí thuyết, so với khối lượng rGO).



Hình 3.49. Ảnh TEM của a) GO, b) ASG, c) Pt-7%ASG, d) Pt/rGO và giản đồ phân bố kích thước hạt Pt của e) Pt-7%ASG, f) Pt/rGO

Các phân tích TEM và HRTEM đã cho thấy sự cải thiện rõ rệt độ phân tán của các hạt nano Pt trên tấm graphen của xúc tác Pt-7% ASG.



Hình 3.50. Ảnh HR-TEM của xúc tác Pt-7%ASG định hướng theo các mặt khác nhau: a-b) mặt (110) và c) mặt (001)

Kết quả quét thế vòng (CV) của các chất xúc tác với lượng kim loại hoạt tính khác nhau trong dung dịch 0,5 M H₂SO₄ cho thấy, vật liệu ASG không có hoạt tính xúc tác. Đường CV của Pt/rGO và Pt-ASG với các tổng hàm lượng Al, Si khác nhau thể hiện pic hấp phụ/nhả hấp phụ H₂ rõ ràng hơn trong khoảng thế từ -0,2 đến 0,1 V (so với điện cực Ag/AgCl). Các kết quả tính toán được đưa ra trong bảng 3.7.

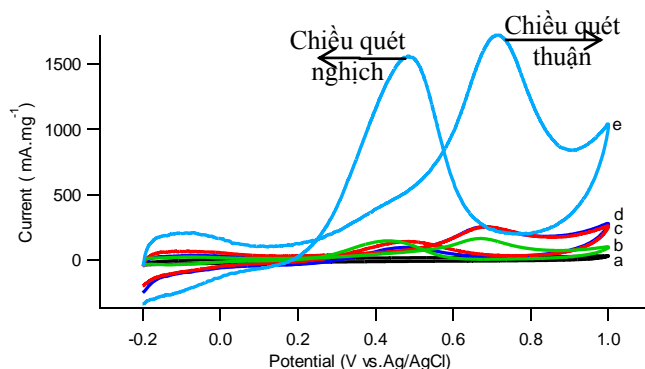
Dễ dàng nhận thấy ECSA của xúc tác Pt-ASG tăng theo chiều tăng của hàm lượng Al, Si cho đến 7%. Ở hàm lượng tối ưu này, giá trị ECSA là lớn nhất, đạt 116,3 m².g⁻¹, cao hơn 2,6 lần so với giá trị ECSA của Pt/rGO (44,0 m².g⁻¹). Tương tự, giá trị này cao hơn các giá trị đo được đối với các xúc tác trên cơ sở Pt khác, bao gồm Pt/graphen (53,9 m².g⁻¹), Pt-CeO₂/GN (66,4 m².g⁻¹), Pt/MnO₂/GS (103,2 m².g⁻¹), Pt/TiO₂/graphen (96,7 m².g⁻¹).

Bảng 3.7. So sánh hoạt tính điện hóa của các xúc tác biến tính bởi tổ hợp oxit Al và Si

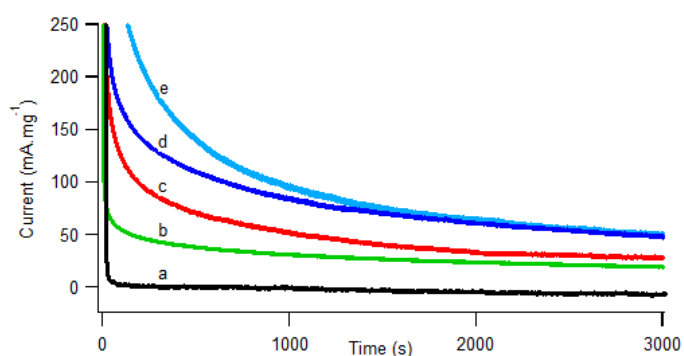
Xúc tác	ECSA (m ² .g ⁻¹)	I _F (mA.mg _{Pt} ⁻¹)	I _R (mA.mg _{Pt} ⁻¹)	I _F /I _R
Pt-7% ASG	116,31	1720	1560	1,10
Pt-4% ASG	81,80	259	101	2,56
Pt/rGO	44,00	250	208	1,20
Pt-10% ASG	41,50	161	143	1,12
ASG	-	-	-	

Trong nghiên cứu này, các giá trị ECSA khác nhau của các xúc tác với cùng hàm lượng Pt được giải thích là do ảnh hưởng của các hàm lượng AlOOH, SiO₂ khác nhau đến sự phân tán Pt và tính dẫn điện của chất mang. Với sự tăng của hàm lượng Al, Si đến 7%, các tiểu phân Pt được phân tán đồng đều với kích thước nhỏ hơn dẫn đến làm tăng ECSA. Trong khi đó, khi tổng hàm lượng Al, Si là 10%, tính dẫn điện của chất mang bị ảnh hưởng mạnh làm ECSA bị giảm đi. Vì vậy, tổng hàm lượng Al, Si phù hợp nhất để mang lên graphen là 7%.

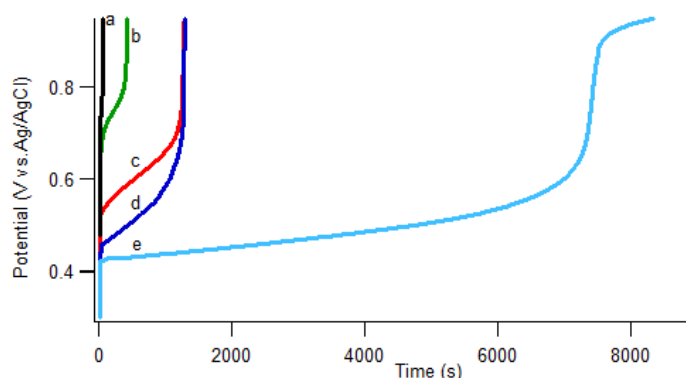
Các kết quả đánh giá hoạt tính điện hóa của các xúc tác trong phản ứng oxy hóa metanol (hình 3.53, 3.54, 3.55) khẳng định, xúc tác lai Pt-7%ASG có tính chất xúc tác điện hoá và khả năng chống chịu ngộ độc tốt nhất trong số bốn xúc tác khảo sát.



Hình 3.53. Đường CV của các xúc tác khác nhau với tốc độ quét 50 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 1 M: a) ASG, b) Pt-10%ASG, c) Pt/rGO, d) Pt-4%ASG, e) Pt-7%ASG



Hình 3.54. Đường CA của các xúc tác khác nhau ở thế 0,7 V: a) ASG, b) Pt-10%ASG, c) Pt/rGO, d) Pt-4%ASG và e) Pt-7%ASG



Hình 3.55. Đường CP của các xúc tác, với dòng không đổi ở $1,1 \text{ mA.cm}^{-2}$: a) ASG, b) Pt-10%ASG, c) Pt/rGO, d) Pt-4%ASG và e) Pt-7%ASG

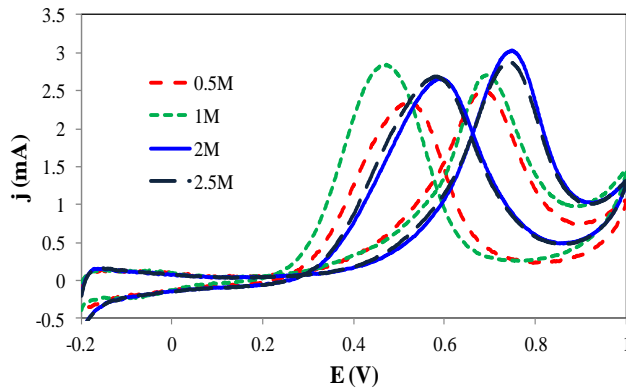
Như vậy, các chất xúc tác điện hoá Pt-ASG đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp một bước. Các tiểu phân Pt phân tán rất đồng đều trên bề mặt của các tấm graphen với kích thước trung bình cỡ 2,3 nm so với 3,7 nm đối với xúc tác Pt/rGO không được biến tính bằng tổ hợp oxit Al và Si. Đặc biệt, vật liệu lai chứa 7% (tổng hàm lượng) Al và Si thể hiện hoạt tính xúc tác điện hoá vượt trội, khả năng chịu ngộ độc tốt và độ bền hoạt tính đặc biệt cao. So với xúc tác Pt/rGO không chứa Al và Si, hoạt tính đối với phản ứng oxi hoá điện hoá metanol của xúc tác này cao hơn gấp 4,8 lần, tính bền đối với phản ứng oxi hoá điện hoá tăng gấp 1,3 lần và thời gian chịu đựng được ngộ độc kéo dài hơn gấp 6,3 lần. Rõ ràng rằng, chất xúc tác lai Pt- $AlOOH-SiO_2$ /graphen (Pt-ASG) có thể được sử dụng làm chất xúc tác hiệu quả cho pin DMFC. Xúc tác Pt-7%ASG được lựa chọn làm xúc tác chế tạo pin DMFC.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của môi trường điện hóa

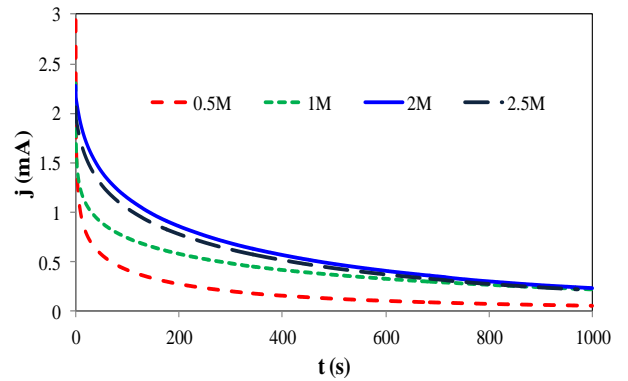
Ảnh hưởng của môi trường điện hóa được thực hiện trên điện cực glassy carbon với xúc tác Pt-7%ASG.

3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ metanol

Kết quả khảo sát cho thấy, nồng độ metanol 2 M là thích hợp trong phản ứng oxi hóa điện hóa metanol trên xúc tác đã lựa chọn.



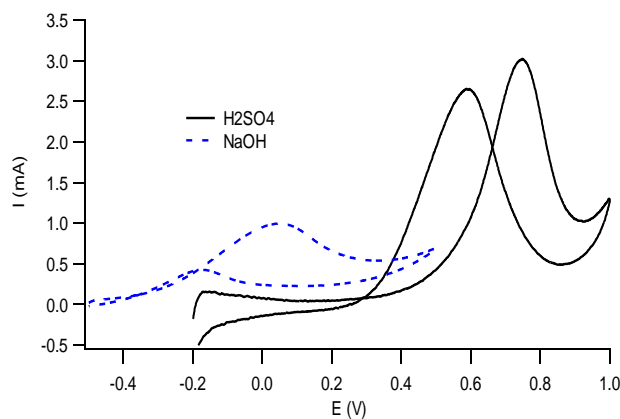
Hình 3.56. Đường quét CV với tốc độ quét 50 mV/s ở các nồng độ metanol khác nhau



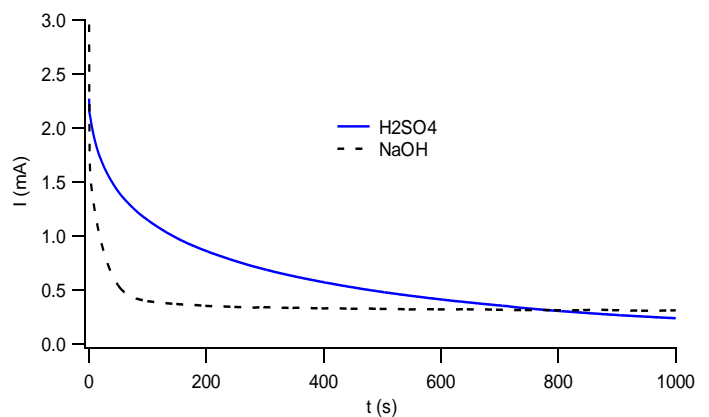
Hình 3.57. Đường quét dòng theo thời gian ở các nồng độ metanol khác nhau

3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của môi trường điện ly

Kết quả khảo sát chứng tỏ, môi trường phù hợp cho phản ứng oxi hóa điện hóa metanol là môi trường axit.



Hình 3.58. Đường quét thế dòng tuần hoàn với tốc độ quét 50 mV/s trong các môi trường điện li khác nhau

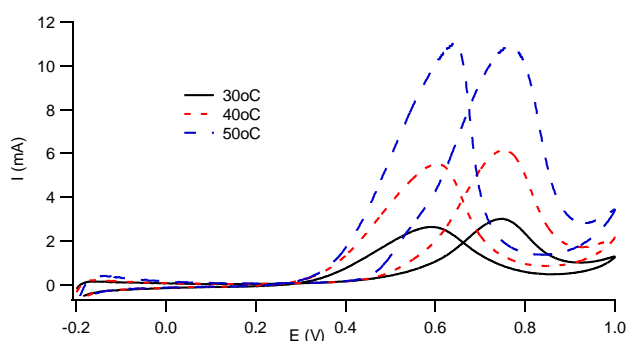


Hình 3.59. Đường quét dòng theo thời gian trong môi trường điện li khác nhau

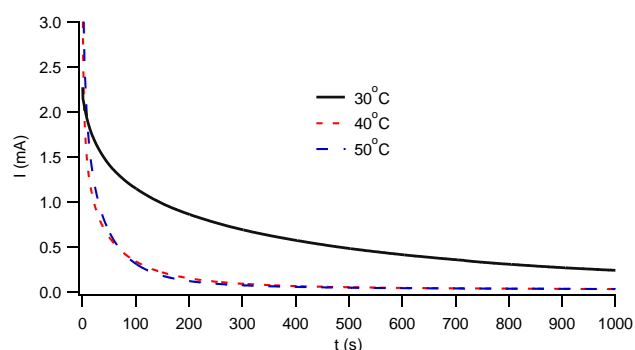
Áp dụng kết quả này vào chế tạo mô hình pin, chất điện ly rắn mang tính axit, chỉ vận chuyển proton H^+ , đã được lựa chọn để làm môi trường điện li trong pin DMFC.

3.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ cho thấy, nhiệt độ môi trường được lựa chọn là nhiệt độ hoạt động của mô hình pin DMFC.



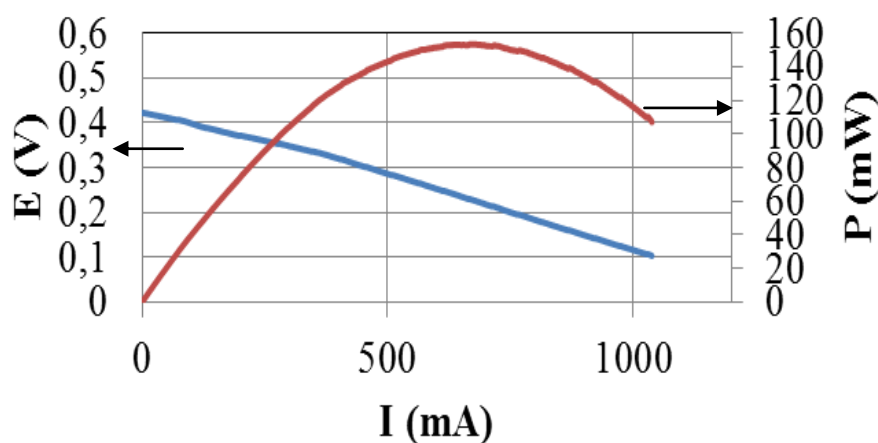
Hình 3.60. Đường quét CV với tốc độ quét 50 mV/s tại các nhiệt độ khác nhau



Hình 3.61. Đường quét dòng theo thời gian tại các nhiệt độ khác nhau

3.5. Bước đầu thử nghiệm mô hình pin DMFC

Công suất lý thuyết của mô hình 7 cm x 7 cm (điện cực anot sử dụng xúc tác Pt-7%ASG phủ trên vải carbon với mật độ xúc tác: $1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$) là 158 mW. Giá trị công suất đo được trên mô hình rất gần với giá trị lý thuyết, đạt khoảng 153 mW (hình 3.62).



Hình 3.62. Đường cong thế dòng và đường cong công suất của mô hình pin 7 cm x 7 cm

Kết quả đo đương lượng điện của mô hình pin 7 cm x 7 cm tại điện thế 0,3V sau thời gian 4h cho kết quả tổng đương lượng điện thực tế của pin tại điện thế 0,3V là 1652247 (mC) hay 1652247 (mA.s).

Kết quả tính toán cho thấy hiệu suất chuyển hóa hóa năng thành điện năng của pin là 35,3%.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công graphen bằng hai phương pháp khác nhau: phương pháp tách lớp cơ học và phương pháp tách lớp hóa học. Cả hai phương pháp đều cho phép điều chế được graphen ít lớp (dưới 10 lớp);
2. Đã thành công trong nghiên cứu sử dụng tác nhân khử “xanh”, nguồn gốc thực vật trong tổng hợp rGO;
3. Đã khảo sát một cách hệ thống phương pháp tổng hợp xúc tác Pt/rGO từ các nguồn tiền chất Pt khác nhau: H_2PtCl_6 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ và chứng minh được với tiền chất H_2PtCl_6 có trạng thái oxi hóa cao (+4) bị khử tốt hơn các tiền chất khác có trạng thái oxi hóa thấp hơn chứng tỏ rằng bước oxi hóa khử là bước quan trọng nhất trong quá trình tổng hợp xúc tác Pt/rGO; đồng thời ngăn ngừa được sự tạo thành các tiểu phân Pt có kích thước lớn nên xúc tác tổng hợp được có hoạt tính điện hóa cao nhất và bền hoạt tính hơn đối với phản ứng oxi hóa điện hóa của metanol.
4. Đã nghiên cứu một cách hệ thống phương pháp “tắm ướt” để điều chế xúc tác Pt/graphen và xác định được các điều kiện thích hợp để thu được xúc tác có hàm lượng Pt 22,10% khối lượng, với kích thước các tiểu phân Pt trong khoảng 10 - 13 nm đó là: xúc tác Pt/rGO được tổng hợp từ tiền chất H_2PtCl_6 với hàm lượng Pt theo lý thuyết là 40%, sử dụng quá trình khử một bước với chất khử là NaBH_4 .
5. Đã nghiên cứu biến tính xúc tác Pt/rGO bằng các kim loại Au, Pd, Sn, Rh, Ru, Ni, Si, Si-Al và đã xác định được xúc tác trên cơ sở Pt biến tính bằng AlOOH và SiO_2 (Pt-7%ASG) cho hoạt tính rất cao và đặc biệt là bền hoạt tính. Việc biến tính bằng AlOOH và SiO_2 một mặt cải thiện độ phân tán của các tiểu phân Pt trên các tấm graphen dẫn tới làm tăng tỷ lệ Pt tiếp cận được với oxi; mặt khác, việc biến tính này có thể tạo nên một môi trường ưu tiên cho sự hấp phụ của metanol trên bề mặt của xúc tác, dẫn đến hiệu ứng hiệp trợ hiệu quả với Pt để xúc tiến cho phản ứng. So với xúc tác Pt/rGO không chứa Al và Si, hoạt tính đối với phản ứng oxi hoá điện hoá metanol của xúc tác này cao hơn gấp 4,8 lần, tính bền đối với phản ứng oxi hoá điện hoá tăng gấp 1,3 lần và thời gian chịu đựng được ngộ độc kéo dài hơn gấp 6,3 lần.
6. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng của môi trường điện hóa đến hoạt tính của xúc tác như: nồng độ metanol, môi trường điện ly và nhiệt độ cho thấy: nồng độ metanol 2M; môi trường điện ly H_2SO_4 0,5M và nhiệt độ 30°C là những điều kiện thích hợp trong phản ứng oxi hóa metanol trên xúc tác đã lựa chọn;
7. Đã bước đầu thử nghiệm mô hình pin DMFC, sử dụng xúc tác Pt-7%ASG, với mật độ phủ Pt là $1\text{mg}/\text{cm}^2$, kích thước điện cực 7 cm x 7 cm; pin có công suất đạt giá trị 153 mW, có hiệu suất chuyển hóa hóa năng thành điện năng 35,3%.

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

1. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Văn Chúc, Nguyễn Thị Phương Hòa, Trần Thị Liên, Nguyễn Thanh Bình, Vũ Thị Thu Hà (2014). Ảnh hưởng của Ru, Ni như chất xúc tiến đến hoạt tính điện hóa của xúc tác Pt/rGO đối với phản ứng oxi hóa metanol. *Tạp chí Hóa học*, 52(6B), 46-49.
2. Nguyen Thi Phuong Hoa, Nguyen Minh Dang, Tran Thi Lien, Le Thi Hong Ngan, Vu Thi Thu Ha, Tran Thi Thanh Thuy and Vu Thi Thu Ha* (November 17-19, 2014). “Facile and efficient single-step preparation of Pt/graphen catalysts with improved methanol electrooxidation activity”. *The Second International Workshop on Nano Materials for Energy Conversion, Ho Chi Minh City, Vietnam*.
3. Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen, Nadine Essayem (2015). Pt-AlOOH-SiO₂/graphen hybrid nanomaterial with very high electrocatalytic performance for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 276, 340-346.
4. Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen, Hung Tran Nguyen, Ngoc Quynh Bui (2015). Solvothermal synthesis of Pt-SiO₂/graphen nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 161, 335–342.
5. Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Tran, Hong Ngan Thi Le, Phuong Hoa Thi Nguyen, Ngoc Quynh Bui, Nadine Essayem (2015). A new green approach for the reduction of graphen oxide nanosheets using caffeine. *Bulletin of Material Science*, Vol. 38, No. 3, 667-671.
6. Lê Thị Hồng Ngân, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Phương Hòa, Trần Thị Thanh Thủy, Nguyễn Minh Đăng (2015). Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phân tán trong quá trình điều chế graphen ít lớp (FLG) bằng phương pháp rung siêu âm. *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 1(29), 60-62 và 80;
7. Nguyen Thi Phuong Hoa, Nguyen Minh Dang, Tran Thi Lien, Le Thi Hong Ngan, Vu Thi Thu Ha, Tran Thi Thanh Thuy and Vu Thi Thu Ha (2016). Synthesis of Pt/rGO catalysts with various reducing agents and their methanol electrooxidation activity. *Materials Research Bulletin* 73, 197-203.
8. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Thị Phương Hòa, Lê Thị Hồng Ngân, Trần Thị Thanh Thủy, Trần Thị Liên (2015). Khảo sát hoạt tính oxi hóa điện hóa metanol của xúc tác Pt/rGO biến tính, ứng dụng cho pin DMFC. *Tạp chí Hóa học* (Đã được chấp nhận đăng).