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

VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

LUẬN ÁN TIẾN SỸ HÓA HỌC

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý Mã số: 9.44.01.19

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

NGUYỄN MINH ĐĂNG

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TS. Vũ Thị Thu Hà

2. GS.TS. Lê Quốc Hùng

HÀ NỘI – 2021

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS. TS. Vũ Thị Thu Hà và GS. TS. Lê Quốc Hùng. Một số kết quả đã được công bố trong bài báo chuyên ngành và đã được sự xác nhận của các đồng tác giả dưới dạng văn bản, cho phép tôi được sử dụng các kết quả này trong luận án.

> Hà Nội, ngày tháng năm 2021 Tác giả

> > Nguyễn Minh Đăng

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến GS. TS. Vũ Thị Thu Hà và GS. TS. Lê Quốc Hùng đã tận tình chỉ bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của Cô và Thầy.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh, chị, em đồng nghiệp Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu đã tạo điều kiện tốt nhất, giúp đỡ tôi tìm kiếm tài liệu để tôi hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh và luận án tiến sĩ.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu và Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Công Thương, Bộ Khoa học Công nghệ, Ban quản lý dự án "Đẩy mạnh đổi mới sáng tạo thông qua nghiên cứu khoa học và công nghệ" - FIRST đã cấp kinh phí thực hiện các nhiệm vụ nghiên cứu Khoa học mà luận án nằm trong khuôn khổ.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, đặc biệt là vợ và các con luôn bên cạnh quan tâm và là động lực cho tôi trên con đường khoa học này.

Xin chân thành cảm ơn!

Nguyễn Minh Đăng

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AEM	Anion Exchange Membrane	Màng trao đổi anion
AEM-DEFC	Anion Exchange Membrane -	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
	Direct Ethanol Fuel Cell	ethanol với màng trao đổi
		anion
СА	Chronoamperometry	Phép đo quét dòng theo thời
		gian tại thế cố định
ССМ	Catalyst Coated Membrane	Màng phủ xúc tác
CCS	Catalyst Coated Substrate	Đế phủ xúc tác
СЕ	Counter Electrode	Điện cực đối
CEM	Cation Exchange Membrane	Màng trao đổi cation
CEM-DEFC	Cation Exchange Membrane -	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
	Direct Ethanol Fuel Cell	ethanol với màng trao đổi
		cation
CNT	Carbon nanotube	Ông nano carbon
CV	Cyclic Voltammetry	Phép đo quét thế-dòng tuần
		hoàn
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
		alcohol
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
		ethanol
DFT	Density Functional Theory	Lý thuyết hàm mật độ
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
		methanol
DNA	Deoxyribonucleic acid	
EASA	Electrochemical Active	Diện tích bề mặt hoạt động
	Surface Area	điện hoá

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt		
EDX	Energy dispersive X-ray	Phổ tán xạ năng lượng tia X		
	Spectroscopy			
EG	Ethylene Glycol			
EOR	Ethanol Oxidation Reaction	Phản ứng oxi hoá ethanol		
EtOH	Ethanol			
ExG	Exfoliated Graphite	Graphite tróc nở		
FG	Functionalized Graphene	Graphene được chức hoá		
FLG	Few layer Graphene	Graphene ít lớp		
FTIR	Fourier-transform Infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi		
	Spectroscopy	Fourier		
GDL	Gas Diffusion Layer	Tấm khuếch tán khí		
GNR	Graphene Nanoribbon	Dåi nano Graphene		
GO	Graphene Oxide			
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma	Quang phổ phát xạ plasma kết		
	Optical Emission	hợp cảm ứng		
	Spectroscopy			
I _D	The peak intensity of the D	Cường độ peak dải D trong phổ		
	band in Raman spectra	Ranman		
I _B	Backward Current Density	Mật độ dòng quét nghịch trong		
		phổ thế-dòng tuần hoàn		
I _F	Forward Current Density in	Mật độ dòng quét thuận trong		
	cyclic voltammetry curves	phổ thế-dòng tuần hoàn		
I _F 15 th	Forward current density of	Mật độ dòng quét thuận ở vòng		
	the 15 th cycle	quét thứ 15		
I _F 200 th	Forward current density of	Mật độ dòng quét thuận ở vòng		
	the 200 th cycle	quét thứ 200		
I _F 500 th	Forward current density of	Mật độ dòng quét thuận ở vòng		
	the 500 th cycle	quét thứ 500		

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
I _G	The peak intensity of the G	Cường độ peak dải D trong phổ
	band in Raman spectra	Ranman
IPA	Isopropyl Alcohol	
PTNTĐ	Key Laboratory of	Phòng thí nghiệm Trọng điểm
	Petrochemistry and Refinery	Công nghệ lọc, hoá dầu
	Techologies	
MEA	Membrance Electrode	Tổ hợp điện cực màng
	Assembly	
МеОН	Methanol	
MWCNT	Multi-Wall Carbon Nano	Ông nano carbon đa thành
	Tube	
NBA	n-Butyl acetate	
PEM	Proton Exchange Membrane	Màng trao đổi proton
PEM-DEFC	Proton Exchange Membrane-	Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp
	Direct ethanol fuel cell	ethanol với màng trao đổi
		proton
PTFE	Polytetrafluoroethylene	
PtAG		Xúc tác Pt-Al/rGO, khử bằng
1 / 10		EG
PG.E		Xúc tác Pd/rGO, khử bằng EG
PG N		Xúc tác Pd/rGO, khử bằng
10.11		NaBH ₄
PASGE		Xúc tác Pd-Al-Si/rGO, khử
INSO.L		bằng EG
PASGN		Xúc tác Pd-Al-Si/rGO, khử
1100.11		bằng NaBH₄
PNG E		Xúc tác Pd-Na/rGO, khử bằng
		EG

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt		
DNC N		Xúc tác Pd-Na/rGO, khử		
I NO.N		bằng NaBH4		
PASGN F		Xúc tác Pd-Al-Si-Na, khử		
		bằng EG		
PASGN N		Xúc tác Pd-Al-Si-Na/rGO, khử		
1115011.11		bằng NaBH4		
RE	Reference Electrode	Điện cực so sánh		
rGO	Reduced Graphene Oxide	Graphene oxide đã khử		
SEM	Scanning Electron	Hiển vi điện tử quét		
	Microscope			
SRGO	Sulfonated Reduced	Graphene oxide sulfo hoá đã		
	Graphene Oxide	khử		
TCD	Thermal Conductivity	Detector dẫn nhiệt		
	Dectector			
TEM	Transmission Electron	Hiển vi điện tử truyền qua		
	Microscope			
TEOS	Tetraethyl Orthor Silicate			
WE	Working Electrode	Điện cực làm việc		
XPS	X-ray Photoelectron	Phổ quang điện tử tia X		
	Spectroscopy			
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X		

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Danh mục nguyên vật liệu, hoá chất sử dụng trong luận án 50
Bảng 2.2. Danh mục ký hiệu và thành phần xúc tác theo lý thuyết 56
Bảng 2.3. Danh mục ký hiệu và thành phần mực xúc tác 58
Bảng 3.1. Giá trị I_F và I_B của các xúc tác với các tác nhân khử khác nhau 74
Bảng 3.2. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO 76
Bảng 3.3. Giá trị I _F và I _B của xúc tác Pd/rGO biến tính
Bảng 3.4. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác Pd/rGO 82
Bång 3.5. Giá trị EASA và kích thước hạt trung bình của các xúc Pd/rGO 86
Bång 3.6. Giá trị I _F của xúc tác PASGN.N và PASG.N sau 500 vòng quét CV.88
Bảng 3.7. Một số tính chất vật lý của dung môi91
Bång 3.8. Giá trị I_F và I_B của mực xúc tác PAG trong EOR101
Bảng 3.9. Mật độ công suất cực đại của DEFC, sử dụng điện cực anode được phủ
các loại mực xúc tác khác nhau105

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu PEM-DEFC	4
Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý hoạt động AEM-DEFC	7
Hình 1.3. So sánh sự hoạt động của PEM-DEFC (°) và AEM-DEFC (•)	7
Hình 1.4. Giá trị điện thế lý thuyết của các loại DEFC	8
Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý của pin CEM-DEFC	9
Hình 1.6. Các bộ phận trong một cell của DEFC1	2
Hình 1.7. Các bộ phận hợp thành tổ hợp điện cực- màng1	3
Hình 1.8. Sơ đồ quá trình chế tạo MEA theo phương pháp CCM1	4
Hình 1.9. Sơ đồ quá trình chế tạo MEA theo phương pháp CCS1	5
Hình 1.10. Hình ảnh mô phỏng cấu trúc của nafion1	6
Hình 1.11. Sơ đồ phản ứng tại ranh giới 3 pha của hạt xúc tác 1	6
Hình 1.13. Cấu trúc đề xuất của graphene oxide4	4
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp GO theo phương pháp Hummers cải tiến5	3
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp xúc tác PtAG54	4
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si	i-
Na sử dụng chất khử EG (a) hoặc NaBH ₄ (b)5	5
Hình 2.4. Sơ đồ phương pháp tổng hợp mực xúc tác5	7
Hình 2.5. Sơ đồ phương pháp phủ mực xúc tác5	9
Hình 2.6. Sơ đồ lắp đặt DEFC6	0
Hình 2.7. Hệ thiết bị điện hoá PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat6	2
Hình 2.8. DEFC, diện tích điện cực 10 cm ² (3,3 cm \times 3,3 cm)	3
Hình 2.9. Sơ đồ nguyên lý kết nối DEFC và thiết bị đo điện hoá	3
Hình 3.1. Giản đồ XRD của ExG và GO6	5
Hình 3.2. Giản đồ Raman của GO và nguyên liệu ExG6	6
Hình 3.3. Phổ FTIR của GO6	6
Hình 3.4. Ảnh TEM (a) và SEM (b) của GO6	7
Hình 3.5. Giản đồ EDX của graphene oxide6	8
Hình 3.6. Giản đồ XRD của rGO và xúc tác PtAG6	9
Hình 3.7. Phổ Raman của rGO và xúc tác PtAG7	0

Hình 3.8. Giản đồ EDX và thành phần nguyên tố của xúc tác PtAG
Hình 3.9. Ảnh TEM của rGO (a) và xúc tác PtAG (b, c) tại các độ phân giải khác
nhau71
Hình 3.10. Phổ CV của xúc tác PtAG trong EOR72
Hình 3.11. Phổ CV của xúc tác Pd/rGO biến tính74
Hình 3.12. Phổ CA của xúc tác Pd/rGO biến tính75
Hình 3.13. Giản đồ XPS (a), Pd 3d (b) và C 1s (c) của xúc tác PASG.N
Hình 3.14. Phổ CV của xúc tác Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si (Na)80
Hình 3.15. Phổ CA của xúc tác Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si (Na)81
Hình 3.16. Phổ Raman của rGO và các xúc tác83
Hình 3.17. Phổ hấp thụ FTIR của (a) GO và (b) xúc tác PASGN.N
Hình 3.18. Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các xúc tác PASG.E
(a) PASG.N (b) và PASGN.N (c) với các độ phân giải khác nhau
Hình 3.19. Phổ CV của xúc tác PASGN.N sau 500 vòng quét
Hình 3.20. Phổ CV của xúc tác PASG.N sau 500 vòng quét
Hình 3.21. Ảnh TEM của xúc tác PASGN.N và PASG.N
Hình 3.22. Ảnh SEM của xúc tác PASGN.N
Hình 3.23. Giản đồ XRD của xúc tác PASGN.N90
Hình 3.24. Ảnh TEM và phân bố kích thước của mực CI-WATER (a);93
Hình 3.25. Hình ảnh bề mặt của đế vải carbon phủ lớp carbon xốp (a)94
Hình 3.26. Ảnh SEM đế vải carbon phủ lớp carbon xốp (a) và điện cực phủ mực
CI-WATER (b)
Hình 3.27. Hình ảnh bề mặt điện cực phủ mực CI-NBA(1/1) (a), CI-NBA(1/0,5)
(b) và CI-NBA(1/2) (c)
Hình 3.28. Ảnh SEM điện cực phủ mực CI-NBA(1/1) (a), CI-NBA(1/0,5) (b) và
CI-NBA(1/2) (c)
Hình 3.29. Hình ảnh bề mặt điện cực phủ mực CI-IPA(1/1) (a), CI-IPA(1/0,5) (b)
và CI-IPA(1/2) (c)
Hình 3.30. Ảnh SEM điện cực phủ mực CI-IPA(1/1) (a),

Hình 3.31. Hình ảnh bề mặt điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) (a), CI-
EtOH(1/0,5) (b) và CI-EtOH(1/2) (c)
Hình 3.32. Ảnh SEM điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) (a), CI-EtOH(1/0,5) (b) và
CI-EtOH(1/2) (c)
Hình 3.33. Ảnh SEM điện cực phủ mực CI-WATER (a), CI-NBA (1/1) (b), CI-
IPA(1/1) (c) và CI-EtOH(1/1) (d) ở độ phân giải 1:50.000
Hình 3.34. Phổ CV của mực xúc tác CI-NBA trong EOR100
Hình 3.35. Giản đồ CV của mực xúc tác CI-IPA trong EOR102
Hình 3.36. Giản đồ CV của mực xúc tác CI-EtOH103
Hình 3.37. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC (a), AEM-
DEFC (b)
Hình 3.38. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC (a), AEM-
DEFC (b)
Hình 3.39. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC (a), AEM-
DEFC (b)
Hình 3.40. Ảnh TEM của mực CI-Pd/rGO ở các độ phóng đại khác nhau 110
Hình 3.41. Hình ảnh bề mặt trước (a), sau (b) và ảnh SEM (c, d) của điện
cực anode phủ mực CI-Pd/rGO, ở các độ phân giải khác nhau 111
Hình 3.42. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của AEM-DEFC, sử dụng
điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO112
Hình 3.43. Giản đồ sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian ở mật độ dòng cố
định của AEM-DEFC, sử dụng điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO112
Hình 3.44. Ảnh SEM của điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO, sau khi
chạy bền (khoảng hơn 9 giờ) ở các độ phân giải khác nhau 114

MỤC LỤC

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮTi	ii
DANH MỤC BẢNGv	ii
DANH MỤC HÌNHvi	ii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	3
1.1. Tổng quan các nghiên cứu về pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol	3
1.1.1. Giới thiệu chung về pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol	3
1.1.2. Các nghiên cứu pha chế mực xúc tác và chế tạo điện cực anode cho pi	'n
nhiên liệu1	5
1.2. Tình hình nghiên cứu về xúc tác anode trong DEFC trên thế giới2	2
1.2.1. Xúc tác anode trong DEFC trên cơ sở kim loại quí Pt2	3
1.2.2. Xúc tác anode trong DEFC trên cơ sở kim loại quí Pd	3
1.2.3.Các xúc tác anode khác3	9
1.2.4. Giới thiệu về chất mang graphene oxide4	2
1.3. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam 4	5
1.4. Những kết luận rút ra từ tổng quan tài liệu4	7
1.5. Mục tiêu và nội dung chính của luận án4	9
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM5	0
2.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị5	0
2.2. Phương pháp tổng hợp xúc tác và mực xúc tác 5	2
2.2.1. Phương pháp tổng hợp GO và rGO5	2
2.2.2. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Al (PtAG) 5	3
2.2.3. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pd/rGO biến tính bằng Al, Si, Na 5	4
2.2.4. Phương pháp chế tạo mực xúc tác5	7
2.3. Phương pháp phủ mực xúc tác, chế tạo điện cực anode và lắp ghé	р
DEFC	8
2.3.1. Phương pháp phủ mực xúc tác, chế tạo điện cực anode cho DEFC 5	8
2.3.2. Phương pháp xử lý bề mặt màng trao đổi ion5	9
2.3.3. Chế tạo MEA và lắp ghép mô hình DEFC6	0

2.4. Các phương pháp xác định đặc trưng tính chất
2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính điện hoá của xúc tác và mực xúc tác 62
2.6. Phương pháp điện hoá đánh giá khả năng hoạt động của DEFC 63
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 65
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của GO65
3.2. Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác anode PtAG 68
3.3. Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác anode Pd/rGO biến tính bằng tổ
hợp Al-Si-Na
3.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân khử đến tính chất của xúc tác trên
cơ sở Pd/rGO biến tính
3.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân biến tính Na đến tính chất của xúc
tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính79
3.4. Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của mực xúc tác PtAG cho anode
trong DEFC
3.4.1. Ånh hưởng của dung môi và tỷ lệ pha chế mực xúc tác đến tính chất
điện cực anode92
3.4.2. Ånh hưởng của dung môi và tỷ lệ pha chế mực xúc tác đến hoạt tính
điện hoá của mực xúc tác99
3.4.3. Mật độ công suất DEFC sử dụng điện cực anode phủ mực CI-PtAG
3.5. Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất mực xúc tác CI-Pd/rGO phủ
anode trong DEFC
KÉT LUẬN 115
CÁC ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN 117
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ 118
TÀI LIỆU THAM KHẢO120

MỞ ĐẦU

Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol (Direct ethanol fuel cell - DEFC), một loại thiết bị chuyển đổi trực tiếp hoá năng thành điện năng. Một số ưu điểm của DEFC như: hoạt động ở nhiệt độ thấp, mật độ công suất lý thuyết cao theo số lượng eletron trao đổi (12 e⁻) tính trên một mol nhiên liệu ở phản ứng oxi hoá hoàn toàn. Mặt khác, nhiên liệu ethanol ít độc, thân thiện với môi trường, dễ tồn chứa và bảo quản hơn so với nhiên liệu khác như hydro. Tuy nhiên, mật độ công suất và hiệu suất chuyển hoá năng lượng của DEFC còn thấp do một số nguyên nhân như: Khả năng oxi hoá hoàn toàn ethanol trong pin còn thấp, trở kháng của lớp xúc tác còn cao dẫn tới giảm điện thế của pin, hiện tượng thẩm thấu ethanol từ anode sang cathode làm giảm tốc độ phản ứng, v.v.

Các xúc tác trên cơ sở kim loại quí như Pt, Pd có khả năng xúc tiến cho phản ứng oxi hoá hoàn toàn ethanol. Chất mang trên cơ sở vật liệu carbon, đặc biệt là graphene được sử dụng để tăng độ phân tán và hoạt tính của các xúc tác này. Tuy nhiên, hoạt tính oxi hoá điện hoá ethanol của Pt và Pd ở kích thước nano giảm do sự ngộ độc từ các hợp chất trung gian như CHO_{ads}, CO_{ads}, acetaldehyde, v.v sinh ra trong quá trình phản ứng. Trong thời gian gần đây, nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố về biến tính các loại xúc tác này với các nguyên tố kim loại và oxide kim loại như Sn, Ru, Al, Si, CeO₂, CuO, v.v. nhằm cải thiện độ bền và độ ổn định hoạt tính của hệ xúc tác.

Một trong những bước quan trọng để có thể ứng dụng xúc tác trong pin nhiên liệu đó là chế tạo mực xúc tác, một hỗn hợp bao gồm xúc tác cùng chất kết dính phân tán trong dung môi dễ bay hơi, trước khi được phủ lên điện cực (anode hoặc cathode) trong pin nhiên liệu. Tính chất và thành phần của mực xúc tác có ảnh hưởng rất lớn đến đặc tính của lớp xúc tác và hiệu quả hoạt động của pin. Hiện nay, có nhiều công bố trên thế giới về chế tạo mực xúc tác, ảnh hưởng của các thành phần trong mực đến tính chất lớp xúc tác, hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Tuy nhiên hầu hết các công trình đều tập trung nghiên cứu trên hệ mực xúc tác Pt hoặc PtRu dạng khối và hợp kim, có hoặc không mang trên chất mang carbon, ứng dụng cho pin nhiên liệu màng trao đổi proton.

Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu (PTNTĐ) đã nghiên cứu và có những bước tiến nhất định trong việc phát triển xúc tác oxi hoá điện hoá methanol trên cơ sở Pt biến tính bằng Al và Si mang trên graphene oxide đã khử, có hoạt tính và độ bền hoạt tính cao, đã được thử nghiệm trong mô hình pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp methanol. Hơn nữa, PTNTĐ đã và đang tiếp tục hướng nghiên cứu này và ứng dụng trong phản ứng oxi hoá diện hoá ethanol.

Trên cơ sở các luận điểm trên, luận án: "*Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác oxi hoá điện hoá ethanol Pt/rGO và Pd/rGO, ứng dụng chế tạo mực xúc tác cho anode trong pin nhiên liệu DEFC*" hướng tới các mục tiêu sau:

- Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác oxi hoá điện hoá ethanol Pt, Pd mang trên graphene oxide đã khử, bằng tác nhân Al và Si;
- Nghiên cứu chế tạo mực xúc tác cho anode trong pin nhiên liệu DEFC.

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

Luận án nằm trong khuôn khổ các hướng nghiên cứu của Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu. Đây là hướng nghiên cứu mới, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Kết quả của luận án được kỳ vọng sẽ góp phần thúc đẩy hướng nghiên cứu phát triển DEFC và ứng dụng hệ pin này trong thực tiễn tại Việt Nam.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan các nghiên cứu về pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol 1.1.1. Giới thiệu chung về pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol

Trong số các loại pin nhiên liệu, pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (ethanol, methanol, ethylene glycol, 2-propanol) (Direct alcohol fuel cell – DAFC) được quan tâm nhiều trong những năm gần đây. Nhiên liệu sử dụng cho DAFC là dung dịch alcohol trong nước ở dạng lỏng nên không gặp phải vấn đề tồn chứa và an toàn nghiêm ngặt như pin nhiên liệu hydro. Tuy nhiên, nhược điểm chính DAFC là mật độ công suất chưa cao và hiệu suất chuyển hoá năng lượng còn thấp, chỉ khoảng 5% đến 15% [1].

Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol có mật độ năng lượng lý thuyết cực đại cao theo số lượng electron trao đổi $(12 e^{-})$ tính trên một mol chất phản ứng oxi hoá hoàn toàn. Mặt khác nguyên liệu sử dụng là ethanol có thể thu được từ quá trình lên men sinh khối lignocellulose nên ít độc hại và thân thiện với môi trường.

Giống như các loại pin khác, DEFC bao gồm hai điện cực anode và cathode. Giữa hai điện cực là một môi trường dẫn ion, thường sử dụng là màng polymer trao đổi ion. Tuy nhiên, điểm khác là, các điện cực trong DEFC là các lớp xúc tác có độ xốp và độ dẫn điện nhất định. Khi pin hoạt động, phản ứng oxi hoá ethanol (Ethanol Oxidation Reaction – EOR) xảy ra tại lớp xúc tác anode, phản ứng khử hóa oxy xảy ra tại lớp xúc tác cathode. Xúc tác trong DEFC thường trên cơ sở kim loại quí trong đó Pt, Ru, Ag, Au và Pd được sử dụng trong anode và Pt dạng khối hoặc mang trên vật liệu carbon được sử dụng trong cathode [1]. Các kim loại này có hoạt tính cao trong các phản ứng oxi hoá-khử và cắt mạch. DEFC hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp, từ nhiệt độ thường đến khoảng 90°C.

Hiện nay có một số hãng sản xuất pin trên thế giới cũng đã ứng dụng và chế tạo pin nhiên liệu ethanol ở mức độ trình diễn. Công ty NDC Power [2] đã chế tạo DEFC sử dụng xúc tác không chứa platinum (Pt-free), mô hình này có thể hoạt động được trên máy tính xách tay, điện thoại đi động. Công suất của pin có thể đạt từ 1 W đến 250 W, thời gian làm việc lớn hơn 3700 giờ, nhiệt độ làm việc từ -10 đến 80°C. Điện thế của pin đạt từ 1 đến 21 V với dòng làm việc từ 1 đến 8,9

Nhóm nghiên cứu của trường đại học Offerburg [3] đã phát triển DEFC sử dụng cho phương tiện giao thông ở mức độ thử nghiệm, sử dụng xúc tác platinumfree HYPERMECTM. DEFC gồm 60 bản điện cực với kích thước 18 x 18 cm, điện thế và công suất tối đa của pin có thể đạt 40 V và 2 kW.

Công ty Horizon Education [4] đã thương mại hoá bộ sản phẩm DEFC với diện tích hoạt động của điện cực khoảng 10 cm² dưới dạng thiết bị giáo dục khoa học. Số lượng cell trong pin thường khoảng từ 1 đến 5, công suất của pin trong khoảng từ 0,2 W đến 1 W, điện thế từ 0,8 V đến 4,0 V. Xúc tác anode được sử dụng là Pt-Ru black dạng khối, diện tích hoạt động của điện cực khoảng 10 cm².

> Phân loại DEFC

Pin nhiên liệu DEFC được phân loại theo loại màng trao đổi ion: Pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton (PEM-DEFC), pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi anion (AEM-DEFC) và pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi cation (CEM-DEFC).

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu PEM-DEFC được biểu diễn ở hình 1.1. Theo đó, tại anode, ethanol bị oxi hoá, tạo thành các sản phẩm như acetic acid, CO_2 , acetaldehyde. Proton H⁺ đi qua màng trao đổi từ anode sang cathode, tham gia phản ứng khử hoá oxy tạo thành nước.





Các phản ứng xảy ra trong PEM-DEFC[5]:

A.

✓ Tại anode:

$CH_{3}CH_{2}OH+3H_{2}O$	\rightarrow	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	(1)
CH ₃ CH ₂ OH	\rightarrow	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e^-$	(2)
$CH_3CHO + H_2O$	\rightarrow	$CH_{3}COOH + 2H^{+} + 2e^{-}$	(3)
$CH_3CH_2OH + H_2O$	\rightarrow	$CH_3COOH + 4H^+ + 4e^-$	(4)

✓ Tại cathode:

 $3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$

✓ Phản ứng tổng quát:

 $CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

Sản phẩm tạo thành trong pin PME-DEFC sẽ tùy thuộc vào số lượng electron trao đổi. Sản phẩm oxi hoá không hoàn toàn, acetic acid, được tạo thành gián tiếp qua acetaldehyde, thông qua phản ứng (2) và (3) hoặc trực tiếp qua phản ứng (4). Số lượng electron trao đổi tương ứng là 2 và 4 e⁻. Sản phẩm oxi hoá hoàn toàn, CO₂, được tạo thành khi số electron trao đổi là 12, thông qua phản ứng (1).

Antoniassi và các đồng sự [5] đã xác định sản phẩm tạo thành của EOR trong DEFC bằng phân tích sắc ký khí: Với xúc tác Pt/C, sản phẩm của phản ứng chủ yếu là acetandehyde (86%), acid acetic và CO_2 là các sản phẩm phụ với độ chọn lọc bằng nhau và bằng 7%; mặt khác, với xúc tác $Pt_3(SnO_2)/C$, acid acetic được sinh ra nhiều hơn (48%) và không thấy xuất hiện CO_2 . Điều này chứng tỏ, các electron được vận chuyển nhiều hơn giúp tăng công suất của pin. Cũng trong nghiên cứu này, tác giả đã kết luận rằng khi thêm một lượng acetandehyde vào dung dịch ethanol sẽ làm giảm công suất và độ bền của DEFC, trong khi acetic acid được thêm vào không làm ảnh hưởng tới công suất của pin.

Tuy sản phẩm CO_2 có thể dễ dàng bị loại bỏ khỏi môi trường phản ứng ở khoang anode nhưng các sản phẩm phụ khác như acetic acid hoặc acetaldehyde sẽ đi vào trong dung dịch, các chất này gây ngộ độc xúc tác, làm giảm vận tốc phản ứng, dẫn tới giảm hiệu suất của pin. Đây là một rào cản lớn mà các nhà nghiên cứu cần vượt qua khi chế tạo và ứng dụng loại pin này. Vấn đề này cũng khó có thể giải quyết bằng cách sử dụng xúc tác Pt.

Không giống như phản ứng trong môi trường acid, EOR trong môi trường

kiềm thường diễn ra nhanh hơn, do đó AEM-DEFC thường cho mật độ dòng điện cao hơn so với PEM-DEFC [6–10]. Loại pin này có thể sử dụng cả các loại xúc tác rẻ tiền hơn Pt như Ag, Pd hoặc các xúc tác không phải kim loại quí như Ni, Co, hoặc kết hợp Ni-Co.

Li và cộng sự [10] đã phát triển và thử nghiệm AEM-DEFC có điện thế đạt 0,9 V và mật độ công suất cực đại đạt 60 mW cm⁻² ở nhiệt độ 40°C. Trong môi trường kiềm, hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hoá alcohol của Pt cao hơn trong môi trường acid. Hơn nữa, việc sử dụng chất điện ly kiềm sẽ giúp tăng khả năng ứng dụng của các xúc tác không phải kim loại quí hoặc ít kim loại quí, có giả thành rẻ hơn. Bên cạnh đó, tốc độ thẩm thấu của alcohol qua màng điện ly cũng giảm đi do sự đảo chiều của dòng anion OH⁻ so với chiều của dòng cation H⁺ trong hệ thống màng trao đổi proton [11].

Khác với PEM-DEFC, nhiên liệu trong AEM-DEFC là hỗn hợp ethanol và NaOH (hoặc KOH) ở anode, oxy hoặc không khí ẩm ở cathode (hình 1.2).

Các phản ứng xảy ra trong AEM-DEFC như sau [12]:

✓ Tại anode:

NaOH	\rightarrow	$Na^+ + OH^-$	
$CH_3CH_2OH + 12OH^-$	\rightarrow	$2CO_2 + 9H_2O + 12e^{-1}$	(5)
$CH_3CH_2OH + 4OH^-$	\rightarrow	$CH_3COOH + 3H_2O + 4e^{-1}$	(6)
$CH_3COOH + Na^+ + OH$	I⁻ →	CH ₃ COONa + H ₂ O	(7)

✓ Tại cathode:

 $3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-$

✓ Phản ứng tổng quát:

$$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$
 (8)

Hoặc:

$$CH_3CH_2OH + O_2 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$
 (9)



Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý hoạt động AEM-DEFC

Tuy nhiên, tùy vào từng loại xúc tác và trạng thái của xúc tác anode, phản ứng oxi hoá hoàn toàn thành CO₂ thông qua phản ứng (5) hoặc sản phẩm acetic acid theo phản ứng (6). Trong hệ AEM-DEFC, để tăng tốc độ phản ứng oxi hoá ethanol và độ dẫn ion của màng AEM, một lượng kiềm nhỏ được thêm vào trong nhiên liệu ethanol. Khi đó, sản phẩm acetic acid sẽ phản ứng với kiềm này, tạo thành sodium acetate, thông qua phản ứng (7). Thực tế, nhiên liệu ethanol rất khó bị bẻ gẫy liên kết C-C trong phân tử để tạo thành sản phẩm CO₂ theo phản ứng (8). Do vậy, hầu hết các phản ứng tổng quát trong hệ AEM-DEFC thường được viết theo phản ứng (9).



Hình 1.3. So sánh sự hoạt động của PEM-DEFC (°) và AEM-DEFC (•)

Zhao và các đồng sự [11] đã so sánh sự hoạt động của PEM-DEFC và AEM-DEFC. Kết quả cho thấy, mật độ công suất của PEM-DEFC thấp hơn so với AEM- DEFC, sự khác nhau này thể hiện rõ ràng nhất khi sử dụng nhiên liệu alcohol có 2 nguyên tử carbon trở lên như ethanol hoặc ethylene glycol. Hình 1.3 cho thấy mật độ công suất cực đại của pin tăng từ 6 lên 58 mW cm⁻², khi thay đổi tương ứng với PEM-DEFC và AEM-DEFC.

Mặc dù có nhiều tiềm năng nhưng hoạt động của AEM-DEFC cần được cải thiện rất nhiều trước khi tiến hành sản xuất thương mại một cách rộng rãi. AEM-DEFC phải đối mặt với những thách thức liên quan đến hoạt tính thấp của xúc tác điện hoá, đặc biệt khi hoạt động ở nhiệt độ thấp, xúc tác có thể bị ngộ độc bởi các hợp chất trung gian như aldehyde, CO. Hơn thế, hạn chế lớn nhất của loại pin này chính là các tính chất hoá, lý của AEM. Tuy rằng AEM có khả năng chống thẩm thấu ethanol cao hơn PEM nhưng độ bền nhiệt của AEM thấp làm hẹp khoảng nhiệt độ hoạt động của pin [13].

So sánh giá trị điện thế lý thuyết của các loại DEFC khác nhau [14] (hình 1.4) có thể nhận thấy cả hai loại PEM-DEFC và AEM-DEFC sử dụng chất oxi hoá O_2 đều cho điện thế thấp (1,14 V) nhưng giá trị thế anode và cathode của AEM-DEFC âm hơn, chứng tỏ tốc độ phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol và phản ứng khử O_2 trong pin này diễn ra dễ dàng hơn so với PEM-DEFC.



Hình 1.4. Giá trị điện thế lý thuyết của các loại DEFC

Khi thay thế tác nhân oxi hoá là H_2O_2 , thế anode của cả hai loại pin trên vẫn giữ nguyên trong khi thế cathode của của PEM-DEFC và AEM-DEFC đều tăng lần lượt từ 1,23 V lên 1,78 V và từ 0,40 V lên 0,87 V [14]. Kết quả là, điện thế lý

thuyết của các pin này tăng lên, đạt 1,69 V (PEM-DEFC) và 1,61 V (AEM-DEFC). Điều đáng chú ý là, thế anode của AEM-DEFC luôn thấp hơn so với thế anode của PEM-DEFC, và thế cathode của PEM-DEFC luôn cao hơn thế cathode của AEM-DEFC. Các kết quả này chứng tỏ với môi trường kiềm và tác nhân oxi hoá H_2O_2 , pin có giá trị điện thế lý thuyết cao hơn và tốc độ phản ứng oxi hoá ethanol (EOR) lớn hơn.

Từ ý tưởng này, pin CEM-DEFC dạng acid-kiềm được chế tạo [14], sử dụng chất oxi hoá H₂O₂, (hình 1.5) với điện thế lý thuyết 2,52 V, điện áp của mạch hở đạt 1,60 V và mật độ công suất cực đại đạt 240 mW cm⁻² ở 60°C. Xúc tác anode được dùng là PdNiC, xúc tác cathode là bọt Ni. Theo đó, anode sẽ hoạt động trong môi trường kiềm và cathode sẽ hoạt động trong môi trường acid. Loại màng trao đổi ion được dùng trong pin này là màng trao đổi cation, trao đổi Na⁺.



Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý của pin CEM-DEFC

Các phản ứng trong CEM-DEFC hoạt động trong môi trường kiềm-acid:

✓ Phản ứng tại anode:

4NaOH	\rightarrow	$4Na^{+} + 4OH^{-}$	(10)

$CH_3CH_2OH + 4OH^- + Na^+ \rightarrow$	$CH_3COONa + 3H_2O + 4e^{-1}$	(11)
---	-------------------------------	------

✓ Phản ứng tại cathode:

$2H_2SO_4$	\rightarrow	$4H^{+} + 2SO_{4}^{2}$	(12	!)

 $2H_2O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4H_2O$ (13)

$$4\mathrm{Na}^{+} + 2\mathrm{SO}_{4}^{2-} \rightarrow 2\mathrm{Na}_{2}\mathrm{SO}_{4}$$
(14)

✓ Phản ứng tổng quát:

$$CH_{3}CH_{2}OH + 4NaOH + 2H_{2}O_{2} + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow CH_{3}COONa + 7H_{2}O + 2Na_{2}SO_{4}$$

Sau quá trình phân ly NaOH ở phản ứng (10), ion Na⁺ sẽ được chuyển tới phía cathode qua màng trao đổi cation. Tại anode, CH_3COONa được hình thành do phản ứng (11). Tại cathode, Na_2SO_4 được tạo thành thông qua chuỗi phản ứng từ (12) đến (14).

Ưu điểm của loại pin này là sử dụng tác nhân oxi hoá H_2O_2 giúp tăng giá trị điện thế lý thuyết của pin, từ đó nâng cao công suất pin. Do sử dụng H_2O_2 nên pin có thể hoạt động trong môi trường thiếu oxy hoặc không có oxy như dưới nước hoặc ngoài không gian vũ trụ. Bên cạnh đó, việc sử dụng H_2O_2 cũng mang lại một số lợi thế so với việc sử dụng O_2 như giảm sự mất mát năng lượng của phản ứng khử.

> Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của DEFC

Hoạt động của DEFC bị ảnh hưởng của nhiều yếu tố như độ thẩm thấu nhiên liệu qua màng phân cách, nồng độ nhiên liệu, nhiệt độ làm việc, tính chất lớp xúc tác, v.v.

Sự thẩm thấu của nhiên liệu qua màng phân cách là một trong những yếu tố ảnh hưởng xấu tới công suất của DEFC. Ethanol thẩm thấu từ anode sang cathode và phản ứng trực tiếp với oxy để tạo thành các sản phẩm như acetic acid, CO₂, H₂O, CO, hiện tượng này sẽ làm giảm hiệu suất chuyển hoá và công suất của pin.

Kamarudin và các cộng sự [1] đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt động và nồng độ của nhiên liệun tới hiện tượng thẩm thấu ethanol qua màng phân cách. Kết quả cho thấy, tại cùng nhiệt độ phản ứng là 30°C, tốc độ thẩm thấu ethanol tăng lên gần 20 lần khi nồng độ tăng từ 1 M lên 4 M. Tại cùng một nồng độ ethanol 2 M, tốc độ thẩm thấu của ethanol tăng lên hơn hai lần khi nhiệt độ làm việc tăng từ 30°C lên 75°C. Mặt khác, sự tăng nhiệt độ và nồng độ ethanol đều làm tăng mật độ dòng, dẫn tới tăng công suất của DEFC, tuy nhiên sự ảnh hưởng của nhiệt độ diễn ra mạnh hơn. Do vậy, cần có những điều kiện thích hợp về nồng độ nhiên liệu, nhiệt độ hoạt động của pin để pin hoạt động hiệu quả với giá trị công suất cao và tránh được quá trình thẩm thấu của nhiên liệu.

Trong nghiên cứu của nhóm Marta C. Figueiredo và các cộng sự [15], ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt động trong DEFC được trình bày khá rõ nét. Kết quả cho

thấy mật độ công suất của pin tăng gần như tuyến tính theo sự tăng của nhiệt độ làm việc. Theo sự giải thích của tác giả, khi nhiệt độ hoạt động của DEFC tăng, điện trở chung của cả hệ giảm, trong khi hoạt tính của xúc tác, độ khuếch tán của nhiên liệu và sản phẩm trong quá trình phản ứng tăng, kết quả nhận được là mật độ công suất cực đại của pin tăng.

Adriana Napoleão Geraldes và các cộng sự [16] cũng nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt động đến mật độ công suất của DEFC. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ hoạt động tăng từ 60 đến 85°C, giá trị mật độ công suất cực đại tăng lên từ 18 mW cm⁻² đến 36 mW cm⁻², tức là tăng lên gấp đôi. Đồng thời, giá trị điện thế của pin tương ứng cũng tăng lên từ 0,5 V đến 0,9 V. Thêm vào đó, khi nhiệt độ hoạt động tăng lên 90°C, giá trị mật độ công suất không tăng, thậm chí còn giảm nhẹ xuống 33 mW cm⁻². Theo sự giải thích của tác giả, nhiệt độ hoạt động tăng lên giúp quá trình phản ứng diễn ra dễ dàng hơn, nhưng cũng làm tăng hiện tượng thẩm thấu của ethanol qua màng phân cách. Khi nhiệt độ lớn hơn 85°C, sự thẩm thấu của ethanol làm giảm đáng kể mật độ công suất của pin.

Tính chất của lớp xúc tác ảnh hưởng lớn đến sự khuếch tán của nhiên liệu đến các tâm hoạt tính dẫn tới ảnh hưởng đến công suất của DEFC. Trong khi đó, với mỗi phương pháp phủ khác nhau, tính chất lớp xúc tác sẽ khác nhau. Theo tính chất bắc cầu, phương pháp phủ có ảnh hưởng tới khả năng hoạt động hiệu quả của pin. Serdar Erkan và các đồng sự [17] đã công bố các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp phủ đến công suất của điện cực. Trong cùng điều kiện phủ, số lần phủ và lượng xúc tác, phương pháp phủ mực xúc tác lên đế (CCS) tỏ ra có nhiều ru thế hơn so với quá trình phủ lên màng (CCM). Các kết quả cho thấy, điện cực thu được từ phương pháp phủ CCM có mật độ công suất cực đại với giá trị 0,42 W cm⁻², tại điện thế 0,4 V. Trong khi điện cực từ phương pháp phủ CCS có giá trị tương ứng 0,5 W cm⁻², tại điện thế 0,5 V. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, mật độ công suất cực đại tăng khi lượng Pt được phủ lên điện cực tăng lên, tương ứng giá trị tăng từ 0,5 W cm⁻² lên 0,9 W cm⁻² khi hàm lượng xúc tác tăng từ 20% Pt/C lên 70% Pt/C. Tuy nhiên, nếu cùng một lượng Pt, số lần phủ khác nhau không làm ảnh hưởng nhiều tới mật độ công suất cực đại của điện cực.

Cấu tạo và các bộ phận chính của DEFC

Các bộ phận chính của một cell trong DEFC [18] bao gồm: Tấm lưỡng cực (Biopolar plate), gioăng làm kín khí (Gaskets), và tổ hợp điện cực-màng (Membrane Electrode Assembly – MEA) (hình 1.6). Thông thường, pin sẽ bao gồm nhiều cell ghép lại với nhau, ở ngoài cùng của pin là các tấm thu điện tử (current colector) và tấm ngoài (end plate). Tất cả các bộ phận được cố định bằng bu lông, đai ốc.

Tấm lưỡng cực thường được làm bằng vật liệu bền, dẫn điện và trơ hoá học như graphite. Trên tấm lưỡng cực được chế tạo các đường rãnh là nơi nhiên liệu và chất oxi hoá từ môi trường bên ngoài đi vào tổ hợp điện cực-màng để phản ứng. Các chất sau phản ứng cũng được dẫn từ các rãnh này đi ra ngoài môi trường. Hơn nữa, tấm lưỡng cực cũng đóng vai trò như một tấm thu điện tử và là bộ phận kết nối phần ngoài với tổ hợp màng điện cực.



Hình 1.6. Các bộ phận trong một cell của DEFC

Tổ hợp điện cực-màng (hình 1.7) có thể gọi là trái tim của pin nhiên liệu, đây là nơi xảy ra các quá trình phản ứng của pin. Đúng như tên gọi, MEA có cấu tạo bao gồm một màng trao đổi ion ở giữa hai lớp điện cực anode và cathode theo kiểu *"sandwich"*, lớp ngoài cùng là lớp khuếch tán khí (Gas Diffusion Layer – GDL) ở mỗi bên.



Hình 1.7. Các bộ phận hợp thành tổ hợp điện cực-màng

Màng trao đổi ion có hai tác dụng chính trong pin: thứ nhất, ngăn cách nhiên liệu và chất oxi hoá, hay ngăn cách điện cực anode và cathode; thứ hai, vận chuyển proton hoặc cation từ anode sang cathode để hoàn tất quá trình phản ứng đối với màng trao đổi proton và màng trao đổi cation, hoặc vận chuyển anion từ cathode sang anode đối với màng trao đổi anion. Yêu cầu chính với màng trao đổi ion này là độ bền cơ học, hoá học và độ ổn định điện hoá cao, ngoài ra độ dẫn ion của màng ảnh hưởng rất lớn tới công suất và hiệu suất làm việc của pin.

Lớp khuếch tán khí là một lớp xốp có hai tác dụng chính: Thứ nhất, khuếch tán chất phản ứng từ tấm lưỡng cực đến bề mặt của lớp điện cực chứa xúc tác và khuếch tán sản phẩm phản ứng; Thứ hai, giữ cho lớp điện cực chứa xúc tác không bị bong tróc khỏi màng trao đổi ion do sản phẩm khí thoát ra khi phản ứng. Lớp khuếch tán khí nằm giữ tấm lưỡng cực và điện cực nên cần phải có điện trở suất thấp. Vải carbon hoặc giấy carbon thường được sử dụng trong trường hợp này.

MEA có thể chia làm hai loại chính theo phương pháp chế tạo [19]: Quá trình phủ xúc tác lên màng trao đổi ion (CCM) gọi là CCM-MEA và phủ xúc tác lên tấm khuếch tán khí (CCS) gọi là CCS-MEA (hình 1.8 và hình 1.9). Phương pháp CCM có độ bám dính của xúc tác lên bề mặt màng trao đổi khá tốt. Tuy nhiên, phương pháp này phức tạp và thường sử dụng với loại mực dạng sền sệt, gặp khó khăn khi sử dụng mực dạng lỏng. Trong khi đó, phương pháp CCS đơn giản hơn và khả năng áp dụng cao hơn, phù hợp với cả mực dạng sệt và dạng lỏng.



Hình 1.8. Sơ đồ quá trình chế tạo MEA theo phương pháp CCM





1.1.2. Các nghiên cứu pha chế mực xúc tác và chế tạo điện cực anode cho pin nhiên liệu

Mực xúc tác là một hỗn hợp ở dạng lỏng, dạng bột nhão hoặc keo, gồm xúc tác, chất kết dính ion (thường là nafion), có hoặc không có tác nhân kị nước và được phân tán trong dung môi nhất định. Mực xúc tác là tiền chất dạng lỏng của lớp xúc tác. Các lớp xúc tác tương ứng trên điện cực anode và điện cực cathode là nơi các phản ứng xảy ra. Các lớp xúc tác này thường có cấu trúc xốp, có mao quản được phân tán trong một lớp keo liên kết phù hợp. Xúc tác có thể được đưa lên chất mang carbon để giảm lượng xúc tác đưa lên điện cực, tăng độ khuếch tán chất phản ứng đến vị trí của xúc tác và dễ dàng loại bỏ sản phẩm phản ứng. Hơn nữa, độ dẫn điện và dẫn ion tốt của chất mang carbon có thể làm tăng hiệu suất và công suất của pin [18]. Lớp xúc tác là phần quan trọng nhất của MEA. Các hạt xúc tác phải được kết nối với chất dẫn electron và ion (proton, cation hoặc anion). Chất dẫn electron thông thường là vật liệu carbon, titan xốp, kim loại xốp khác hoặc chính bản thân của xúc tác. Vật liệu dẫn ion thường là các monomer tương ứng, ví dụ như nafion.

Nafion là hợp chất tetrafluoroethylene đã sulfo hoá, được phát hiện vào cuối những năm 1960 bởi Walther Grot [20]. Nafion là một loại polymer tổng hợp có

tính chất ion nên còn được gọi là ionomer. Các đặc tính ion độc đáo của nafion là kết quả của việc kết hợp các nhóm ether perfluorovinyl kết thúc với các nhóm sulfo (-SO₃H), trên một khung tetrafluoroethylene (hình 1.10). Nafion được sử dụng như một chất dẫn proton trong các pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEM) nhờ tính ổn định nhiệt và cơ học tuyệt vời của nó. Proton trên nhóm sulfo (-SO₃H) có thể "nhảy" từ tâm acid này sang các tâm acid khác trên cấu trúc của nafion. Tính chất này cho phép nafion có thể vận chuyển proton hoặc cation nhưng không cho phép electron hoặc anion đi qua.



Hình 1.10. Hình ảnh mô phỏng cấu trúc của nafion

Hình 1.11 biểu diễn một sơ đồ mà phản ứng diễn ra trên ranh giới 3 pha với xúc tác Pt trong pin nhiên liệu PEM. Mặt khác, lớp xúc tác phải đủ xốp để khuếch tán chất phản ứng và sản phẩm trong quá trình phản ứng diễn ra [18]. Để đáp ứng các yêu cầu này, thành phần của mực xúc tác rất quan trọng và ảnh hưởng nhiều tới cấu trúc của lớp xúc tác cũng như công suất của pin nhiên liệu.



Hình 1.11. Sơ đồ phản ứng tại ranh giới 3 pha của hạt xúc tác

> Thành phần mực xúc tác

Khi chuẩn bị mực xúc tác, việc đầu tiên cần quan tâm là thành phần của mực, tiếp theo là tính đồng nhất và độ nhớt. Các thành phần trong mực xúc tác thường được trộn đều với nhau, hoặc sử dụng sóng siêu âm để đảm bảo kích thước nano của xúc tác và sự kết nối giữa các thành phần trong mực. Nếu độ nhớt quá thấp, mực xúc tác sẽ đi sâu vào trong cấu trúc xốp của tấm khuếch tán khí, gây thất thoát xúc tác. Mực xúc tác có độ nhớt quá cao sẽ gây khó khăn trong quá trình phân tán lớp xúc tác, làm tắc vòi phun phủ và lớp xúc tác tạo ra sẽ không đều.

Mực xúc tác sử dụng cho pin nhiên liệu gồm 3 loại chính [21]:

- Mực kị nước, là loại mực được sử dụng cho loại vật liệu nền có tính kị nước, thường được sử dụng trong chế tạo điện cực theo phương pháp phủ decal. Thành phần của loại mực này bao gồm xúc tác và tác nhân kị nước, thường là polytetraflouroethylene (PTFE), polyvinylidene flouride phân tán trong dung môi ethanol. Các tác nhân này có tác dụng ổn định các hạt xúc tác trên tấm điện cực và tạo hiệu ứng kị nước của bề mặt điện cực. Tuy nhiên, các tác nhân này làm giảm độ dẫn điện của điện cực nếu hàm lượng quá lớn. Thông thường, hàm lượng thích hợp của các tác nhân này vào khoảng từ 10% đến 40%;
- Mực ưa nước và mực keo: Trong loại mực xúc tác này, vật liệu kết dính lớp xúc tác được thay thế bằng tác nhân ưa nước, thường là perefluorosulfonate ionomer ưa nước, phổ biến nhất là nafion. Dung môi được sử dụng chủ yếu là ethanol hoặc isopropanol dạng mực lỏng và butyl acetate dạng mực keo. Hàm lượng chất kết dính là một trong những yếu tố then chốt trong quá trình chế tạo mực. Giá trị này được chọn phù hợp, đảm bảo sự liên kết tối đa của phân tử chất kết dính và hạt xúc tác, đồng thời giá trị trở kháng dẫn electron/chất phản ứng của lớp xúc tác là nhỏ nhất. Các vật liệu carbon như carbon black hay carbon Vucal 72 thường được trộn cùng theo tỉ lệ nhất định để cải thiện sự cân bằng này.
- Dung dịch mực ion Pt và bột Pt: Dạng mực này thường được sử dụng với xúc tác Pt/C dưới dạng dung dịch muối Pt²⁺ hoặc Pt⁴⁺ cùng chất kết dính phù hợp, thường là nafion hoặc PTFE. Quá trình khử từ ion Pt về Pt (0) được thực hiện sau khi phủ. Ngoài ra Pt dạng lá cũng được sử dụng như một nguồn xúc tác trong quá trình phun lắng đọng để chế tạo lớp xúc tác.

Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất lớp xúc tác sau phủ và hiệu quả hoạt động của DEFC

Hầu hết các nghiên cứu về mực xúc tác chủ yếu tập trung vào các ảnh hưởng của thành phần chất kết dính và dung môi đến hiệu quả làm việc của lớp xúc tác sau khi phủ. Các nghiên cứu này tập trung trên đối tượng pin nhiên liệu trao đổi proton. Trong thời gian gần đây có những nghiên cứu mới về mực xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol.

✓ Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo mực xúc tác

Shin và các đồng sự [22] đã nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp chế tạo mực đến cấu trúc, đặc tính và hiệu quả làm việc của lớp xúc tác 20% Pt/C (theo khối lượng). Các tác giả so sánh mực dạng dung dịch (dung môi isopropanol) và mực dạng keo (dung môi butyl acetate). Cả hai loại mực này đều được chế tạo theo phương pháp phân tán siêu âm, với chất kết dính là nafion và được phủ lên tấm giấy carbon bằng phương pháp phun phủ, sử dụng khí nén với cùng một lượng xúc tác, trên diện tích hoạt động của pin là 25 cm². Kết quả nghiên cứu cho thấy, mực dạng keo có kích thước hạt xúc tác đạt 736 nm, lớn hơn khoảng 180 nm so với mực dạng lỏng, tương ứng 550 nm. Ngoài ra, lớp xúc tác mực dạng keo cũng dày gấp đôi mực dạng lỏng sau khi phủ với kích thước mao quản trong lớp xúc tác trong khoảng từ 0,07 đến 1 µm. Về hiệu quả điện hoá, điện cực chế tạo từ mực dạng keo có diện tích hoạt động điện hoá tăng 30% và mật độ dòng tại 0,6 V tăng 20% so với điện cực từ mực dạng lỏng, tương ứng với giá trị 928 mA cm⁻². Theo sự giải thích của tác giả, nguyên nhân dẫn tới sự ưu việt của mực dạng keo so với dạng lỏng là do sự liên kết giữa chất kết dính và tâm hoạt động Pt, giúp cho trở kháng dẫn electron nhỏ hơn. Đồng thời lớp xúc tác từ mực keo có cấu trúc xốp hơn, tao điều kiên thuân lợi cho quá trình khuếch tán chất phản ứng và sản phẩm trong quá trình hoạt động của pin.

✓ Ánh hưởng của hàm lượng nafion trong mực

Hàm lượng của chất điện ly nafion có ảnh hưởng không nhỏ đến cấu trúc và hiệu quả làm việc của lớp xúc tác. Hàm lượng nafion quá nhỏ sẽ không đủ sự liên kết cần thiết với xúc tác, trong khi lượng nafion quá lớn có thể làm che tâm hoạt động của xúc tác. Các kết quả nghiên cứu của một số tác giả [23, 24] cho thấy hàm lượng nafion lớn hơn 35% làm giảm diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của xúc tác 20% Pt/C từ 110 m² g_{Pt}^{-1} xuống 71 m² g_{Pt}^{-1} và mật độ công suất của pin giảm. Hàm lượng Nafion thích hợp nằm khoảng 30% đến 35%.

Song và các cộng sự [25] sử dụng phương pháp thủy nhiệt trong autoclave để biến tính tính chất mao quản của mực xúc tác trên cơ sở Pt/C với các tỉ lệ nafion/C từ 0,5 đến 1. Kết quả cho thấy việc biến tính đã làm tăng hoạt tính gấp 1,4 lần, tương ứng đạt 42 A g⁻¹ tại tỉ lệ nafion/C = 0,7.

Một số tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu tạo mao quản được thêm vào trong quá trình chế tạo mực xúc tác như amoni carbonate, amoni oxalate, lithium carbonate, ethylene glycol [26–28] với hàm lượng dao động từ 27 đến 60% theo khối lượng. Các vật liệu này làm tăng độ xốp của lớp xúc tác, góp phần làm tăng độ hoạt động của lớp xúc tác.

Trong sáng chế US 2006/0110631A1 của Olmeijer và các cộng sự [29], loại mực xúc tác ứng dụng cho quá trình chế tạo điện cực, theo phương pháp phủ trực tiếp lên màng nafion đã được nghiên cứu. Thành phần của mực bao gồm xúc tác PtRu black, chất độn graphite, chất điện ly nafion trong dung môi hữu cơ dimethyl acetamine, với hàm lượng dung môi khoảng 50% theo khối lượng mực xúc tác. Mật độ dòng điện đạt 250 mA cm⁻², tại điện thế 0,4 V.

Một số tác giả khác [30–33] nghiên cứu tối ưu hoá hàm lượng của nafion trong mực xúc tác trên cơ sở Pt/C và lựa chọn loại dung môi thích hợp sử dụng cho mực khi chế tạo điện cực bằng phương pháp dán decal. Các kết quả nghiên cứu cho rằng, các alcohol như n-propanol, ethylene glycol thích hợp hơn so với nước trong vai trò dung môi của hệ mực xúc tác, nhờ các ưu điểm như diện tích hoạt động của tâm hoạt tính Pt cao, trở kháng dẫn electron thấp, lớp xúc tác có độ xốp, kích thước mao quản thích hợp, đồng đều hơn và không bị nứt gãy sau khi bay hơi dung môi. Theo đó, mật độ công suất của điện cực đi từ mực xúc tác với dung môi alcohol đạt giá trị cao hơn khoảng 50%. Mặt khác, các tỉ lệ dung môi:C và nafion:C có giá trị tương ứng 12:1 và 0,65:1 là các tỉ lệ tối ưu cho hỗn hợp mực xúc tác [32, 33], đảm bảo độ dẫn electron cao nhất thông qua diện tích hoạt động

điện hoá và mật độ công suất của điện cực chế tạo.

Shinichi Takahashi và các đồng sự [34] công bố công trình nghiên cứu cấu trúc nano của ionomer (nafion) và xúc tác trong mực xúc tác nhiệt độ rất thấp (trong môi trường ethane lỏng), bằng hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Thành phần mực bao gồm xúc tác trên cơ sở hạt nano Pt/C, nafion trong dung môi nước và n-propyl alcohol. Các kết quả cho thấy, nafion được phân tán đều với kích thước từ 2 đến 5 nm, trong hỗn hợp dung môi. Việc sử dụng thêm C và hạt nano Pt dẫn tới xuất hiện từng đám Pt/C phân tán cùng với nafion, với kích thước trung bình của các hạt khoảng 40 nm. Trên ảnh TEM cũng có thể quan sát thấy sự bao bọc của nafion quanh các hạt xúc tác Pt/C.

✓ Ảnh hưởng của các loại dung môi

Korawat Wuttikid và các cộng sự [35] cũng nghiên cứu ảnh hưởng của các loại dung môi khác nhau khi chế tạo mực xúc tác trên cơ sở 20% Pt/C (theo khối lượng). Dung môi được sử dụng lần lượt là isopropanol, tetrahydrofural và ethanol. Kết quả cho thấy, độ dày lớp xúc tác khác nhau với từng loại dung môi, tương ứng là 28, 22 và 18 µm. Mực xúc tác trong dung môi ethanol có mật độ dòng cao nhất và đạt 697,02 mA cm⁻², tại điện thế 0,6 V, với hàm lượng xúc tác là 0,3 mg.cm⁻². Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, hàm lượng nafion thích hợp nằm trong khoảng từ 20 % đến 30 % so với khối lượng xúc tác.

Hürter và các cộng sự [36] đã nghiên cứu chế tạo mực xúc tác trên cơ sở hợp kim PtRu/C (thành phần 60% PtRu) trong dung môi 1-hexanol ứng dụng trong DMFC. Kết quả nghiên cứu cho thấy, độ dày và độ đứt gẫy của lớp xúc tác sử dụng dung môi 1-hexanol sau khi phủ lớn hơn so với khi sử dụng dung môi isopropanol. Tuy nhiên, tại cùng một mật độ xúc tác, 2 mg cm⁻², mực xúc tác trong dung môi 1-hexanol có mật độ công suất cao hơn khoảng 1,5 lần, tại cùng một điện thế, đồng thời độ ổn định của mực cũng cao hơn. Loại mực này thích hợp cho các quá trình đòi hỏi thời gian phủ dài hơn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả cũng nghiên cứu ảnh hưởng của công suất của điện cực. Kết quả cho thấy, công suất phân tán siêu âm thích hợp là 50 W và thời gian phân tán lớn hơn 120

giây. Khi đó, kích thước trung bình của hạt xúc tác khoảng 10 μ m và mật độ công suất của DMFC đạt gần 100 mW cm⁻² tại nhiệt độ 70°C.

Tae-Hyun Kim và các đồng sự [37] đã nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến đặc trưng hình thái học của lớp xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton. Trong nghiên cứu này, các loại dung môi được sử dụng như isopropanol, dimethyl sulfoxide và n-methyl-2-pyrolidone. Tác giả sử dụng màng PTFE như một bước trung gian trong quá trình phủ mực xúc tác theo phương pháp CCM với 4 lần chuyển lớp xúc tác sang màng trao đổi proton. Các kết quả nghiên cứu cho thấy bản chất của dung môi ảnh hưởng lớn đến sự linh động của nafion, ảnh hưởng đến sự tích tụ của các các cụm hạt (bao gồm xúc tác ở trung tâm và các phân tử nafion ở phía ngoài) trong quá trình phủ mực xúc tác. Điều này tác động lớn đến mật độ công suất của pin và độ dày của lớp xúc tác. Theo đó, trong các dung môi nghiên cứu, N-methyl-2-pyrolidone được trình bày là loại dung môi thích hợp nhất với mật độ dòng đạt giá trị khoảng 0,925 A.cm⁻² tại điện thế 0,6 V và trở kháng thấp nhất ở giá trị 0,331 Ω .cm². Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cũng cho thấy, có ít các "*cluster*" nafion kết tụ trên bề mặt màng phân cách với nhánh chính của phân tử này liên kết với bề mặt của tâm hoạt tính Pt. Điều này dẫn tới hiệu quả hoạt hoá tâm xúc tác dễ dàng hơn ở mật độ dòng thấp.

Meichen An và các đồng sự [38] đã nghiên cứu hệ xúc tác Pt mang trên chất mang graphene và graphene biến tính bằng sulfur và phosphorous (SPG), ứng dụng trong phản ứng oxi hoá điện hoá methanol (Methanol Oxidation Reaction – MOR), môi trường acid H₂SO₄ 0,5 M. Mực xúc tác được nhóm tác giả chế tạo từ bột xúc tác khô và dung dịch nafion, trong hỗn hợp dung môi nước và isopropanol, tỉ lệ khối lượng nafion/xúc tác khoảng 30%. Kết quả cho thấy, hoạt tính điện hoá của xúc tác Pt/SPG đạt giá trị tốt nhất với mật độ dòng đạt 1127 mA mg_{Pt}⁻¹ và độ ổn định hoạt tính của xúc tác sau 1000 vòng quét đạt 59,3 %.

Jinfa Chang và các đồng sự [39] đã nghiên cứu xúc tác trên cơ sở 30%Pt/C biến tính ứng dụng trong DMFC, sử dụng màng nafion 117. Nhóm tác giả sử dung dung dịch nafion trong thành phần của mực xúc tác, tỉ lệ khoảng 30% khối lượng xúc tác. Kết quả cho thấy, các tiểu phân Pt phân tán đồng đều trên bề mặt điện cực

với kích thước trung bình từ 2 đến 2,5 nm. Mật độ công suất cực đạt giá trị 88,5 mW cm⁻², ở 70°C, với mật độ phủ xúc tác 1,2 mg cm⁻².

Figueiredo và các đồng sự [15] đã nghiên cứu chế tạo mực xúc tác trên cơ sở 40% Pt/C và nafion với tỉ lệ khối lượng 30 %, ứng dụng cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol với màng phân cách nafion 115. Các kết quả cho thấy, độ dày lớp xúc tác anode dao động từ 20 đến 22 μ m, với hàm lượng xúc tác 2,3 mg cm⁻². Mật độ công suất cực đại đạt 15,6 mW cm⁻² tại nhiệt độ 70°C.

✓ Ảnh hưởng của độ dày lớp xúc tác

Trong một công bố gần đây, nhóm tác giả Naomi Kumano và cộng sự [40] đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thành phần trong mực xúc tác Pt/C đến độ nứt của lớp xúc tác. Kết quả cho thấy, khi độ dày lớp xúc tác khoảng 8 µm, xuất hiện các vết nứt dạng chữ Y hay chữ T, số lượng các vết nứt tăng lên khi độ dày lớp xúc tác tăng. Nguyên nhân được đưa ra là do sự kết tụ các mảng xúc tác và nafion hình thành bởi sự bay hơi của dung môi trong quá trình khô. Kết quả ảnh SEM cho thấy, sự phân tán của nafion trong dung môi ethanol tốt hơn so với trong propanol thể hiện ở sự liên kết của nafion và hạt xúc tác Pt/C đồng đều hơn, không bị tách ra trong quá trình bay hơi dung môi.

Như vậy đến nay, hầu hết các công trình đều tập trung nghiên cứu xúc tác Pt hoặc PtRu dạng khối và hợp kim, có hoặc không mang trên chất mang C, ứng dụng cho pin nhiên liệu màng trao đổi proton. Theo hiểu biết của chúng tôi, đến nay hầu như chưa có công trình công bố kết quả nghiên cứu về mực xúc tác trên cơ sở xúc tác kim loại quí mang trên graphene, ứng dụng trong pin DAFC, màng trao đổi anion. Do vậy, luận án này tiến hành nghiên cứu chế tạo mực xúc tác Pt (Pd)/rGO biến tính. Trong đó, luận án sẽ tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi phân tán đến hoạt tính của mực trong EOR, đến tính chất lớp xúc tác trên điện cực anode sau khi phủ mực và hiệu quả hoạt động của DEFC.

1.2. Tình hình nghiên cứu về xúc tác anode trong DEFC trên thế giới

Như đã trình bày ở trên, xúc tác trên cơ sở kim loại quí như Pt, Pd thường được sử dụng trong điện cực anode trong DEFC. Các kim loại này có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hoá điện hóa ethanol. Tuy nhiên, có hai vấn đề cần phải

khắc phục với loại xúc tác này:

- Thứ nhất: Pt, Pd dễ bị ngộ độc bởi các hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình phản ứng như CHO_{ads}, CO_{ads}, CO, dẫn tới giảm hoạt tính, thậm chí mất hoạt tính. Do vậy, các loại xúc tác này thường được biến tính để tăng cường hoạt tính và độ bền hoạt tính, cũng như giảm giá thành của xúc tác.
- Thứ hai: Phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol diễn ra trong pha lỏng, do vậy, độ phân tán chất phản ứng và sản phẩm đóng vai trò rất quan trọng. Điều này phụ thuộc phần lớn vào độ phân tán pha hoạt tính trong xúc tác và độ xốp của lớp xúc tác. Để giải quyết vấn đề này, Pt và Pd thường được phân tán trên chất mang nano carbon có độ xốp và độ dẫn diện cao.

Sau đây là tổng quan các nghiên cứu về xúc tác oxi hoá điện hoá ethanol trên cơ sở kim loại quí (Pt, Pd) và các xúc tác khác.

1.2.1. Xúc tác anode trong DEFC trên cơ sở kim loại quí Pt

Xúc tác trên cơ sở kim loại quí Pt mang trên carbon là loại xúc tác được sử dụng phổ biến nhất trong DEFC. Rất nhiều nghiên cứu về phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trên xúc tác Pt và xúc tác Pt biến tính bởi các kim loại khác mang trên chất mang nano carbon đã được công bố.

> Vai trò của chất mang và pha biến tính trong xúc tác anode trên cơ sở Pt

Theo các nghiên cứu về xúc tác anode trên cơ sở Pt, các pha biến tính có tác dụng làm tăng hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác Pt trong khi chất mang nano carbon giúp phân tán Pt ở dạng kích thước nano, giúp tăng độ hoạt động của xúc tác và giảm lượng Pt hao phí.

R.M.Antoniassi và các đồng sự [5] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác trên cơ sở PtSn/C với các tỉ lệ Pt:Sn khác nhau, so sánh với nhau và xúc tác Pt/C, trên PEM-DEFC. Kết quả cho thấy, xúc tác Pt/C cho mật độ dòng cao nhất đạt 20 mA cm⁻² và mật độ công suất cực đại đạt 24 mW cm⁻², ở 100°C. Trong khi đó, khi bổ sung Sn, mật độ công suất cực đại của pin tăng lên 127 mW cm⁻², với xúc tác Pt₃(SnO₂)/C.

Weijiang Zhou và các đồng sự [41] đã nghiên cứu một cách hệ thống các xúc tác trên cơ sở Pt mang trên carbon (Vulcan XC-72R), ứng dụng trong pin nhiên
liệu PEM-DEFC như: PtRu/C, PtW/C, PtSn/C, PtPd/C, PtRuW/C và PtRuMo/C. Kết quả cho thấy, xúc tác PtSn/C cho kết quả tốt nhất với giá trị mật độ dòng đạt 56,2 mA cm⁻², tại điện thế 0,71 V. Ngoài ra, trong nghiên cứu này tỉ lệ giữa Pt và Sn được thay đổi nhằm cải thiện hoạt tính của xúc tác, dựa theo khả năng tạo ra hợp chất trung gian (OH_{ads}). Kết quả cho thấy, xúc tác Pt₂Sn₁/C có hoạt tính tốt nhất trong pin một cell, với giá trị mật độ công suất cực đại đạt 60 mW cm⁻², tại 90°C, điện thế 0,42 V.

Gonzalo García và các đồng sự [42] đã nghiên cứu tổng hợp hệ xúc tác biến tính đa kim loại, PtRuMo/C, nhằm cải thiện hoạt tính của xúc tác PtRu/C trong EOR, môi trường acid. Ngoài ra, tác giả cũng đã xác định các sản phẩm chính của phản ứng theo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Theo đó, khi cho thêm một lượng nhỏ Mo vào hệ xúc tác PtRu, cấu trúc lập phương tâm diện không thay đổi, thông số mạng khoảng 3,89 Å, kích thước hạt xúc tác theo ảnh TEM có giá trị từ 2,6 đến 2,7 nm. Tuy nhiên, xúc tác PtRuMo có hoạt tính điện hoá cao hơn xúc tác PtRu. Ngoài ra, sản phẩm của phản ứng thay đổi từ CO₂ sang acetandehyde và acid acetic, sự thay đổi rõ nhất khi hàm lượng Mo đạt 3% theo khối lượng.

Jyoti Tayal và các đồng sự [43] đã nghiên cứu ảnh hưởng của pha biến tính Rhenium (Re) đến hoạt tính điện hoá của hệ xúc tác Pt-Sn/C trong EOR, môi trường acid. Kết quả cho thấy, Re có thể làm tăng hoạt tính và độ bền của hệ xúc tác Pt-Sn ở tỉ lệ khối lượng kim loại Pt:Re:Sn là 20:5:10. Khi đó cường độ peak quét thuận trên đường cong thế-dòng tuần hoàn của EOR đạt 67,7 mA cm⁻², tại điện thế 0,78 V, cao hơn so với hệ xúc tác Pt-Sn/C và Pt-Re/C, tương ứng giá trị 44,5 mA cm⁻² và 10,8 mA cm⁻². Cũng trong nghiên cứu này, hệ xúc tác Pt-Sn-Re/C (20:15:5) được ứng dụng trong mô hình DEFC, kết quả mật độ công suất cực đại của pin đạt 30,5 mW cm⁻², tại 100°C.

Qi Wang và các đồng sự [44] đã nghiên cứu điều chỉnh tỉ lệ kim loại trong hệ xúc tác PtRuSn/C, ứng dụng trong PEM-DEFC. Kết quả cho thấy, xúc tác Pt_{2,6}Sn₁Ru_{0,4}/C, với tổng hàm lượng kim loại khoảng 60% theo khối lượng, có hoạt tính cao nhất với mật độ công suất cực đại lên tới 121 mW cm⁻², tại 90°C. Tác giả đã xác định được sản phẩm của phản ứng theo FTIR, trong đó sản phẩm

chính là acid acetic với hiệu suất đạt 90%. Để nâng cao hoạt tính điện hoá của xúc tác trên cơ sở Pt, việc lựa chọn chất mang thích hợp giúp các tiểu phân kim loại phân tán một cách đồng đều trên bề chất mang, tránh hiện tượng kết tụ các tiểu phân này, cũng là vấn đề quan trọng. Với các tính chất hoá lý ưu việt như diện tích bề mặt riêng cao, độ dẫn điện, dẫn nhiệt rất cao, độ bền cơ, nhiệt rất cao, graphene (G) đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của rất nhiều nhà khoa học như một loại chất mang xúc tác đầy tiềm năng. Hiện nay, xu hướng sử dụng xúc tác Pt/G trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol đang ngày càng được quan tâm.

Lifeng Dong và các đồng sự [45] đã nghiên cứu tổng hợp hệ xúc tác Pt-Ru trên chất mang rGO và C, sử dụng phương pháp tẩm ưới từ tiền chất của Pt, Ru và GO (hoặc C), với chất khử ethylene glycol, trong môi trường kiềm. Kết quả đường quét thế-dòng tuần hoàn trong EOR cho thấy, mật độ dòng quét thuận đạt 16,2 và 13,8 mA cm⁻², tương ứng với hệ xúc tác Pt-Ru/rGO và Pt-Ru/C. Tỷ số đỉnh peak quét thuận/nghịch (I_F/I_B) tương ứng với xúc tác trên hai chất mang đạt 3,66 và 0,9. Ngoài ra, hoạt tính điện hoá của xúc tác Pt-Ru/rGO trong MOR cũng được khảo sát, tương ứng đạt 19,1 mA cm⁻² với tỷ số I_F/I_B = 6,25. Theo đó, giá trị mật độ dòng trong EOR bằng khoảng 2/3 mật độ dòng trong MOR, trên cùng một hệ xúc tác .

Chih-Chien Kung và các đồng sự [46] đã nghiên cứu và tổng hợp hệ xúc tác Pt-Ru trên ba loại chất mang khác nhau: carbon (Vulcan XC-72R), graphene thương mại (Calverton, New York) và bọt graphene 3D thu được từ phương pháp ngưng tụ hoá học pha hơi khí metan trên nền niken. Kết quả cho thấy, xúc tác Pt-Ru trên chất mang bọt graphene 3D cho kết quả diện tích bề mặt hoạt động điện hoá cao nhất, đạt 186,2 m² g⁻¹. Hơn nữa, mật độ dòng của MOR, trong môi trường acid, đạt 109,3 mA cm⁻², giá trị này giảm khoảng 0,7% sau 900 vòng quét thế-dòng tuần hoàn. Mặt khác, trong EOR, các giá trị tương ứng đạt 78,6 mA cm⁻² và giảm 67,5%.

He và cộng sự [47] đã chứng minh rằng, các nhóm chức còn lại trên bề mặt graphene sau quá trình khử có thể làm tăng khả năng chống ngộ độc CO cho xúc tác Pt. Theo đó, các tâm khuyết tật chứa O trong tinh thể graphene có thể hấp phụ

nhóm OH, từ đó thúc đẩy quá trình oxi hoá CO_{ads} . Mặt khác, quá trình phân ly các phân tử nước hấp phụ trên GO sẽ tạo ra các nhóm (OH)_{ads} trên bền mặt graphene theo phản ứng (15) và (16). Hơn nữa, khi được thêm vào xúc tác Pt/GO, Sn còn ngăn cản tương tác giữa Pt và CO_{ads} để hình thành Pt- CO_{ads} , đồng thời, OH_{ads} cũng có thể dễ dàng được tạo ra trên bề mặt Sn khiến cho CO dễ bị oxi hoá hơn, theo phản ứng (17). Theo đó, cơ chế của phản ứng oxi hoá ethanol trên xúc tác Pt-Sn/GO có thể được mô tả như sau:

$$GO + H_2O \rightarrow GO-(OH)_{ads} + H^+ + e^-$$
(15)

$$Pt-CO + GO-(OH)_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + Pt + GO + e^-$$
(16)

$$Pt-CO_{ads} + Sn-OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^-$$
(17)

Tóm lại, Pt-Sn là hệ xúc tác có hiệu quả cao đối với phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol, việc thêm Sn vào pha hoạt tính Pt có thể làm tăng tốc độ quá trình EOR, dẫn tới tăng giá trị mật độ dòng cực đại. Tuy nhiên, các kết quả phổ *in situ* FTIR và phổ khối vi phân điện hoá cho thấy rằng, so với xúc tác Pt tinh khiết, xúc tác Pt-Sn không làm tăng nhiều độ chọn lọc đối với CO₂, acetaldehyde và acid acetic vẫn là các sản phẩm chủ yếu, trong EOR [48]. Như vậy, việc tăng hoạt tính xúc tác đồng thời tăng hiệu suất chuyển hoá ethanol thành CO₂ đang là vấn đề cần nghiên cứu thêm.

Một nhóm nghiên cứu khác [49] đã tổng hợp và so sánh hoạt tính của các xúc tác kim loại mang trên graphene ít lớp (FLG) như Pt/FLG, PtRu/FLG, PtNi/FLG và PtRuNi/FLG, trong MOR và EOR, môi trường acid (H₂SO₄). Kết quả cho thấy, xúc tác PtRuNi/FLG thể hiện hoạt tính cao nhất với mật độ dòng cực đại tương ứng đạt 1,31 và 1,08 A mg⁻¹. Mặt khác, sự khác biệt trong hoạt tính của các xúc tác được làm sáng tỏ nhờ hiệu ứng lưỡng chức, hiệu ứng phối tử và hiệu ứng biến dạng của Pt khi bổ sung Ru và Ni. Theo đó, xúc tác PtRuNi/FLG có hoạt tính cao được giải thích theo hiệu ứng liên hợp giữa các thành phần. Cụ thể, Pt đóng vai trò chính trong phản ứng dehydro hoá các phân tử alcol. Trong khi, Ni làm yếu các liên kết và hấp phụ các hợp chất trung gian trên bề mặt Pt bằng hiệu ứng hình học. Ru và Ni dưới dạng oxide cung cấp các hợp chất chứa oxy, hỗ trợ loại bỏ các hợp chất trung gian dựa trên cơ chế lưỡng chức.

Hossain và Park [50] đã tổng hợp xúc tác Pt-Pd/rGO, phân tán xúc tác này trên điện cực dạng màng mỏng và đánh giá hoạt tính của xúc tác trong EOR, môi trường kiềm. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy, xúc tác Pt-Pd/rGO thể hiện hoạt tính điện hóa cao hơn nhiều so với các xúc tác đơn kim loại Pt/rGO, Pd/rGO, giá trị I_F tương ứng đạt 120,2 mA cm⁻², 53,0 mA cm⁻² và 11,4 mA cm⁻².

Liu và cộng sự [51] đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Pd đến hoạt tính và khả năng chống ngộ độc CO của xúc tác PtPd/GNR trong EOR, môi trường kiềm. Các xúc tác Pt_xPd_{I-x}/GNR (x là tỷ lệ thể tích của dung dịch H₂PtCl₆ 1% và PdCl₂ 1%) được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng trong môi trường EG. Kết quả cho thấy, xúc tác dạng hợp kim Pt_{0,46}Pd_{0,54}/GNR có hoạt tính điện hoá cao nhất và cao hơn nhiều so với xúc tác đơn kim loại, tương ứng giá trị I_F đạt 192,3 mA cm⁻², cao gấp 1,9 lần so với xúc tác Pt/GNR, gấp 1,7 lần so với xúc tác Pd/GNR. Mặt khác, xúc tác Pt_{0,46}Pd_{0,54}/GNR có khả năng chống ngộ độc cao, thể hiện qua việc duy trì mật độ dòng ở giá trị cao (60 mA cm⁻²) sau 1000 giây trên đường quét dòng theo thời gian tại điện thế -0,2 V.

Gupta và các đồng sự [52] đã nghiên cứu các điều kiện cho phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol và methanol, với xúc tác anode Pt-Ru (30%: 15% theo khối lượng)/C thương mại, ứng dụng trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (hỗn hợp ethanol và methanol) trong môi trường kiềm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, mật độ dòng của phản ứng tăng theo sự tăng của hàm lượng xúc tác nhưng không tuyến tính, hàm lượng xúc tác thích hợp là 1 mg cm⁻² đối với cả methanol và ethanol. Nhóm tác giả nhận định rằng, cùng với dạng pin kiềm, đối với DMFC, nồng độ KOH thích hợp cao hơn gấp khoảng 3 lần so với DEFC, tương ứng là 6 M và 2 M. Khi kết hợp hai loại nhiên liệu này trong một mô hình pin, tác giả cũng đã tìm ra được tỉ lệ thích hợp nhất giữa methanol và ethanol là 1:3. Khi đó mật độ công suất pin đạt 1,98 mW cm⁻².

Xúc tác lai Pt-AlOOH-SiO₂/rGO đã được tổng hợp thành công bởi nhóm nghiên cứu của GS. TS. Vũ Thị Thu Hà [53–55] ứng dụng trong phản ứng oxi hoá điện hoá methanol trong môi trường acid. Các kết quả cho thấy, sự có mặt của Al-Si đã giúp sự phân tán của Pt tốt hơn thể hiện ở cấu trúc tế vi của xúc tác trên ảnh

TEM và kích thước tiểu phân Pt đạt từ 2,30 nm đến 3,70 nm. Mặt khác, hoạt tính điện hoá của xúc tác tăng 4,8 lần, độ bền hoạt tính gấp 1,6 lần so với xúc tác Pt/rGO, tương ứng I_F đạt 1720 mA mg_{Pt}⁻¹, cao nhất trong các xúc tác điện hoá trên cơ sở Pt tại thời điểm đó. Bên cạnh đó, xúc tác Pt-AlOOH-SiO₂/rGO có độ ổn định hoạt tính tốt với độ giảm hoạt tính sau 1200 vòng quét đạt khoảng 19% trong MOR và khoảng 35% trong EOR, môi trường acid. Các kết quả phân tích tính chất đặc trưng của xúc tác cho thấy, Al và Si tồn tại ở dạng AlOOH and SiO₂, có tác dụng vừa tăng độ phân tán của Pt, vừa hấp phụ cạnh tranh các hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình phản ứng, giúp làm giảm sự ngộ độc đối với tâm hoạt tính Pt. Kết quả là, hoạt tính điện hoá của xúc tác được cải thiện.

Ånh hưởng của phương pháp tổng hợp đến hoạt tính và độ bền hoạt tính điện hoá EOR của xúc tác anode Pt

Y. Wang và cộng sự [56] nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nước đến hoạt tính trong EOR của xúc tác Pt-Sn/G được tổng hợp bằng phương pháp khử hoá học với tác nhân EG. Tỷ lệ EG/nước được khảo sát là 100:0, 95:5, 90:10 và 80:20. Kết quả phân tích cấu trúc tế vi của các xúc tác cho thấy, hàm lượng Sn và sự kết tụ của các hạt xúc tác tăng lên khi hàm lượng nước tăng. Mặt khác, hoạt tính oxi hoá điện hoá ethanol của xúc tác tăng lên khi hàm lượng Sn tăng do cơ chế lưỡng chức của xúc tác và hiệu ứng phối tử. Hoạt tính của xúc tác đạt giá trị cao nhất khi hàm lượng nước đạt 5%. Khi hàm lượng nước tăng, diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của xúc tác giảm do bị ảnh hưởng bởi SnO₂ và các hạt xúc tác kết tụ lại, dẫn tới hoạt tính của xúc tác giảm.

Xúc tác Pt-Sn/G, là một trong những xúc tác có hoạt tính cao trong EOR, tuy nhiên hàm lượng kim loại mang trên chất mang thường thấp hơn rất nhiều so với hàm lượng lý thuyết. Trong một công trình khác, Y. Wang và cộng sự [57] đã tổng hợp thành công xúc tác Pt-Sn/G bằng phương pháp xử lý acid và khử trong môi trường rượu cao, kí hiệu Pt-Sn/G-A. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, so với xúc tác được tổng hợp trong điều kiện tương tự nhưng không xử lý acid (Pt-Sn/G), hàm lượng Pt-Sn mang trên graphene trong mẫu Pt-Sn/G-A tăng lên đáng kể, tương ứng là 18,5% - 1,2% và 41,3% - 2,7% (xấp xỉ hàm lượng trong hỗn hợp

ban đầu). Kết quả diện tích bề mặt hoạt động điện hoá trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹ cho thấy, xúc tác Pt-Sn/G-A có giá trị cao hơn so với xúc tác Pt-Sn/G, tương ứng là 42,2 m² g_{Pt}⁻¹ và 30,1 m² g_{Pt}⁻¹. Trong nghiên cứu này, tác giả nhận định kích thước hạt Pt không bị ảnh hưởng nhiều do xử lý acid. Do vậy, sự tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hoá có thể là kết quả của việc tăng lượng tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác và sự phân mảnh của các tấm graphene sau khi xử lý acid. Mặt khác, trong EOR, môi trường acid, xúc tác Pt-Sn/G-A có hoạt tính cao so với xúc tác Pt-Sn/G, tuy nhiên, tỉ lệ I_F/I_B của xúc tác này tương đương so với xúc tác Pt-Sn/G (lần lượt là 1,18 và 1,13), do tỉ lệ Pt:Sn của hai xúc tác tương đương nhau.

Karim Kakaei [58] đã tổng hợp xúc tác Pt₃Sn/rGO có hoạt tính cao trong EOR, môi trường acid. Trong nghiên cứu này, GO được tổng hợp từ điện cực graphite bằng phương pháp tróc nở điện hoá, sử dụng chất lỏng ion. Sau đó, xúc tác Pt₃Sn/rGO được khử một cách có kiểm soát bằng chất khử EG. Trong quá trình này, EG vừa đóng vai trò tác nhân khử, đồng thời cũng là tác nhân bền hoá, giúp các tiểu phân Pt và Sn phân tán đồng đều trên bề mặt chất mang. Mặt khác, GO chứa các nhóm chức ưa nước như -O-, OH, -COOH, có khả năng thu hút các proton, được tao thành thông qua mang lưới liên kết hydro của lớp màng H₂O hấp phụ trên bề mặt. Trong khi đó, rGO hoạt động như một chất mang xúc tác nhưng cũng đồng thời là lớp dẫn proton, được tạo ra bằng phương pháp điện hoá, nhằm thay thế dung dịch nafion trong lớp xúc tác của PEM-DEFC. Kết quả cho thấy, xúc tác Pt₃Sn/rGO có diện tích bề mặt hoạt động điện hoá cao hơn nhiều so với xúc tác Pt/rGO, Pt/G + nafion, giá trị diện tích bề mặt hoạt động điện hoá tương ứng đạt 66,2 so với 47,3 và 28,8 m² g⁻¹. Mặt khác, trong EOR, môi trường kiềm, xúc tác Pt₃Sn/GO không chỉ có hoat tính cao mà còn có khả năng chống ngô độc cao đối với các hợp chất trung gian, tương ứng tỷ số I_F/I_R đạt 2,8.

Kakaei và đồng sự [59] đã tổng hợp thành công xúc tác nano Pt-CeO₂ trên rGO được sulfo hoá, có hoạt tính cao trong EOR, môi trường acid. GO được tổng hợp theo phương pháp tróc nở điện hoá "*graphite rod*" trong môi trường điện ly, sau đó được sulfo hoá và khử hoá để tạo thành chất mang SRGO . Kết quả đánh

giá diện tích bề mặt hoạt động điện hoá cho thấy, xúc tác Pt-CeO₂/SRGO đạt giá trị cao nhất (71 m⁻² g⁻¹), cao hơn xúc tác Pt/SRGO và CeO₂/SRGO, tương ứng đạt 49,3 và 42,4 m⁻² g⁻¹. Điều này có thể được giải thích do ảnh hưởng của nhóm chức –SO₃H trên bề mặt graphene giúp các tiểu phân Pt, có kích thước nhỏ, phân tán đồng đều trên bề mặt chất mang. Đồng thời, hiệu ứng liên hợp giữa Pt và CeO₂ cũng là một nguyên nhân dẫn tới diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của xúc tác tăng lên. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, mặc dù CeO₂ không thể hiện hoạt tính trong EOR nhưng sự kết hợp giữa CeO₂ và Pt giúp hoạt tính của xúc tác này thấp hơn so với xúc tác Pt/SRGO, tương ứng giá trị 29,04 và 37,32 04 kJ mol⁻¹, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn. Ngoài ra, chất mang SRGO, với nhóm chức sulfo, có khả năng vận chuyển proton cao, tăng tốc độ EOR trong môi trường acid.

Chia-Liang Sun và cộng sự [60] đã nghiên cứu kích thước hạt Pt trên chất mang graphene sunfo hoá (Pt/s-G), ứng dụng trong EOR, môi trường kiềm. Kết quả cho thấy, quá trình sulfo hoá graphene làm tăng sự hấp phụ Pt và giúp Pt phân bố đồng đều trên bề mặt chất mang. Mặt khác, các kết quả tính toán lý thuyết đã chứng minh rằng, các nhóm chức sulfo hoá có thể vận chuyển điện tích cho Pt, giảm năng lượng hấp phụ CO trên Pt, giảm sự ngộ độc tâm hoạt tính. Các yếu tố tích cực này dẫn tới hoạt tính điện hoá và độ bền của xúc tác được tăng lên. Theo đó, xúc tác Pt/s-G với kích thước hạt Pt trung bình 2,5 nm, có hoạt tính cao nhất, đạt 3480 mA g_{Pt}^{-1} , cao hơn so với xúc tác Pt/C ở cùng kích thước hạt Pt, tương ứng đạt 1290 mA g_{Pt}^{-1} .

Cơ chế phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trên xúc tác Pt

Jonathan Flórez-Montaňo và các đồng sự [61] đã sử dụng các phương pháp điện hoá và phổ khối để phân tích sản phẩm, xác định cơ chế của phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol, với xúc tác trên cơ sở Pt, trong môi trường acid. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sản phẩm chủ yếu từ quá trình phản ứng bao gồm acetaldehyde, acetic acid, CO_2 và một phần nhỏ ester ethyl acetate, methane, ethylene. Từ các kết quả thu được, tác giả đã đề xuất cơ chế EOR trong môi trường acid với xúc tác Pt như sau: Dưới tác dụng của xúc tác Pt, nước bị phân tách tạo thành H⁺ theo phản ứng (18):

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons Pt-OH + H^+ + e^-$$
(18)

Ở tâm Pt khác, các phân tử ethanol được hấp phụ lên bề mặt, xảy ra phản ứng dehydro hoá từ nhóm hydroxyl (-OH), theo phản ứng (19), (20), (21) ở khoảng điện thế E > 0,05 V:

$$CH_3CH_2OH + Pt \rightleftharpoons Pt(CH_3CH_2OH)$$
 (19)

$$Pt(CH_{3}CH_{2}OH) \rightleftharpoons Pt-OCH_{2}CH_{3} + H^{+} + e^{-}$$
(20)

$$Pt(CH_3CH_2OH) \rightleftharpoons Pt-CHOHCH_3 + H^+ + e^-$$
(21)

Khi điện thế tăng dần đến 0,38 V, quá trình giải hấp xảy ra theo phản ứng (22) và (23), sản phẩm acetaldehyde được hình thành và giải phóng tâm Pt:

$$Pt-CHOHCH_3 \rightleftharpoons Pt(CHOCH_3) + H^+ + e^-$$
(22)

$$Pt(CHOCH_3) \rightleftharpoons Pt + CH_3CHO$$
(23)

 Khi điện thế tăng đến 0,6 V, sản phẩm acetic acid được hình thành từ phản ứng (24) nhờ sự kết hợp với OH_{ads} sinh ra từ phản ứng (18) và CHO_{ads} từ phản ứng (22):

 $Pt(CHOCH_3) + Pt-OH \rightleftharpoons 2Pt + CH_3COOH + H^+ + e^-$ (24)

 Lúc này, trong môi trường H⁺, một lượng nhỏ este ethylacetate được hình thành:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$
 (25)

 Bên cạnh đó, khi có tâm hoạt động Pt ở dạng tự do ở bên cạnh, phản ứng khác có thể xảy ra như sau:

$$Pt-CHOHCH_3 + Pt \rightleftharpoons Pt_2-COHCH_3 + H^+ + e^-$$
(26)

- Dạng hợp chất trung gian mới này sẽ được giải hấp để hình thành CO₂:

$$Pt_2$$
-COHCH₃ \rightleftharpoons Pt -CO + Pt -CH₃ + H⁺ + e⁻ (27)

 $Pt-CH_3 + 2Pt-OH \rightleftharpoons CO_2 + 3Pt + 5H^+ + 5e^-$ (28)

Một số sản phẩm khác như methane, ethane được hình thành trong quá trình quét về với chất trung gian H_{ads}:

$$Pt + H^+ + e^- \rightleftharpoons Pt - H$$
 (29)

$$Pt-CH_3 + Pt-H \rightleftharpoons CH_4 + 2Pt$$
 (30)

$$Pt_2-COHCH_3 + 4Pt-H \rightleftharpoons CH_3-CH_3 + 6Pt + H_2O$$
(31)

$$Pt-COHCH_3 + 4Pt-H \rightleftharpoons CH_3-CH_3 + 5Pt + H_2O$$
(32)

Như vậy, theo cơ chế này, các sản phẩm như acetaldehyde, acetic acid và CO_2 dễ dàng được tạo ra từ EOR trong môi trường acid, trong đó phản ứng oxi hoá hoàn toàn có khả năng xảy ra thấp nhất, chỉ khoảng 11% theo tỷ lệ sản phẩm.

Trong một số công bố khác [62, 63] cho rằng Rh có tiềm năng lớn trong việc cắt liên kết C-C trong phân tử ethanol. Hợp kim Pt-Rh dạng lập phương mang trên graphene (Pt_xRh_y/GN), với tỉ lệ nguyên tử Pt và Rh khác nhau lần đầu tiên được Lu Rao và đồng sự [64] tổng hợp thành công, sử dụng chất tạo cấu trúc chứa Br (tetramethyl ammonium bromide). Bên cạnh đó, tác giả cũng nhận định rằng, chất mang graphene là yếu tố quan trọng trong việc hình thành xúc tác PtRh dạng lập phương, hỗ trợ các tiểu phân nano PtRh phân tán một cách đồng đều. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, PtRh tồn tại ở dạng hợp kim đồng nhất, kiểu lập phương tâm mặt. Trong EOR, môi trường acid (HClO₄), các xúc tác Pt_xRh_y ở tất cả các tỉ lệ nguyên tử Pt, Rh đều thể hiện hoạt tính cao, đặc biệt, xúc tác với tỉ lệ Pt:Rh = 9:1 có hoạt tính cao nhất. Tuy nhiên, các kết quả phân tích sản phẩm trên phổ in situ FTIR đã cho thấy rằng, mặc dù độ chuyển hoá ethanol trên xúc tác với tỉ lệ Pt:Rh = 1:1 chưa cao nhưng xúc tác này có khả năng thúc đẩy việc bẻ gãy liên kết C-C cao nhất và độ chọn của xúc tác này đối với sản phẩm cuối CO_2 cao hơn so với các hợp kim có tỉ lệ nguyên tử Pt, Rh khác. Nguyên nhân được tác giả đưa ra là do hình thái đặc biệt của hợp kim, hiệu ứng liên hợp giữa hai kim loại và giữa kim loại với chất mang graphene.

Xiaolin Hu và cộng sự [65] đã tổng hợp xúc tác dạng hợp kim Pt-Au trên chất mang dải nano graphene (GNR) bằng phương pháp vi sóng dưới sự có mặt của hợp chất polyol. Trên ảnh TEM quan sát được các tiểu phân hợp kim nano PtAu với kích thước từ 4 nm đến 8 nm. Ngoài ra, hoạt tính điện hoá trong EOR, môi trường kiềm, của xúc tác lưỡng kim PtAu/GNR đạt 135,8 mA cm⁻², cao hơn nhiều

so với các xúc tác đơn kim loại như Pt/GNR (60,3 mA cm⁻²) và Au/GNR (18,8 mA cm⁻²). Mặt khác, tác giả nhận định rằng, tỷ số I_F/I_B của xúc tác PtAu/GNR và xúc tác Pt/GNR, tương ứng đạt 1,97 và 1,27, chứng tỏ khả năng oxi hoá hoàn toàn ethanol được cải thiện nhờ sự có mặt của Au. Thêm vào đó, pha biến tính Au thúc đẩy phản ứng oxi hoá cắt mạch C-C, phản ứng oxi hoá CO để tạo thành sản phẩm CO_2 và giải hấp khỏi bề mặt xúc tác, giảm thiểu sự ngộ độc tâm hoạt tính.

Như vậy, các nghiên cứu đã công bố về xúc tác Pt và Pt biến tính đã giải quyết hầu hết các khó khăn của dòng xúc tác này trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol, điển hình như nâng cao độ bền của xúc tác do ảnh hưởng của các hợp chất trung gian trong quá trình phản ứng. Tuy nhiên, các công trình thường mới dừng lại ở việc tổng hợp xúc tác và khảo sát hoạt tính điện hoá, chỉ có số ít các công trình ứng dụng các xúc tác này trong việc chế tạo mực anode cho DEFC. Mặt khác, giá thành cao của Pt cũng là một trong những khó khăn để ứng dụng nó vào trong thực tế. Do vậy, việc giảm hàm lượng Pt trong thành phần xúc tác, hoặc thay thế Pt bằng kim loại có hoạt tính tương đương nhưng giá thành thấp hơn như Pd, đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong thời gian gần đây.

1.2.2. Xúc tác anode trong DEFC trên cơ sở kim loại quí Pd

Xúc tác Pd có cấu trúc tương tự, giá thành thấp và tính hoạt cao tương đương Pt. Tuy nhiên, khác với Pt, Pd có hoạt tính rất thấp đối với phản ứng oxi hoá điện hoá alcohol, trong môi trường acid, do xúc tác bị thụ động trong môi trường này. Trong khi, với môi trường kiềm, kim loại này có độ hoạt động cao [66]–[68]. Thêm vào đó, Pd có thể kết hợp với đơn hoặc đa kim loại, cũng như oxide kim loại chuyển tiếp nhằm giảm thiểu hàm lượng Pd mà vẫn duy trì được hoạt tính điện hoá cao. Do vậy, các nghiên cứu tập trung chủ yếu biến tính Pd, thay thế chất mang và đánh giá hoạt tính điện hoá phản ứng oxi hoá ehtanol trong môi trường kiềm.

Cơ chế phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trên xúc tác Pd

Khác với xúc tác Pt trong môi trường acid, sản phẩm của EOR, trong môi trường kiềm, với xúc tác Pd chủ yếu là dạng muối acetate của kim loại kiềm. Cơ

chế phản ứng đã được đề xuất bởi Lianqin Wang và các đồng sự [69] như sau:

 Bước đầu tiên, các chất phản ứng được hấp phụ lên bề mặt của tâm hoạt tính Pd theo phản ứng (32) và (33):

$$Pd + OH^- \rightleftharpoons Pd - OH_{ads} + e^-$$
 (32)

$$Pd + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons Pd - (CH_3CH_2OH)_{ads}$$
 (33)

Tiếp theo, phản ứng xảy ra trên các tâm hoạt tính theo phản ứng (34) và (35):

$$Pd-(CH_3CH_2OH)_{ads} + OH^- \rightleftharpoons Pd-(COCH_3)_{ads} + 3H_2O + 3e^-$$
 (34)

$$Pd-(COCH_3)_{ads} + Pd-OH_{ads} \rightleftharpoons Pd-(CH_3COOH)_{ads} + Pd$$
 (35)

- Cuối cùng, sản phẩm được nhả hấp phụ theo phản ứng (36):

$$Pd-(CH_3COOH)_{ads} + OH^- \rightleftharpoons Pd + CH_3COO^- + H_2O$$
 (36)

Theo cơ chế trên, bước đầu tiên (phản ứng (32) và (33)) diễn ra chậm nhất và quyết định đến tốc độ của phản ứng. Vì vậy, các pha biến tính xúc tác Pd thường sử dụng ở dạng oxide của kim loại chuyển tiếp, có khả năng hấp phụ cao đối với các hợp chất chứa oxi, hoặc ion hydroxyl, giúp tăng tốc độ phản ứng chung. Mặt khác, hợp chất trung gian Pd-OH_{ads} là một trong những tác nhân gây giảm hoạt tính do Pd dễ biến đổi thành dạng oxide PdO có hoạt tính thấp trong EOR.

Vai trò của chất mang và pha biến tính trong xúc tác anode Pd

Obradovic và cộng sự [70] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác Pd/C và Pd-Ni/C ($n_{Ni}/n_{Pd} = 3:1$), sử dụng NaBH₄ làm chất khử ứng dụng trong EOR. Kết quả TEM cho thấy, các tiểu phân kim loại có kích thước hạt cỡ 3,3 nm. Mặt khác, kết quả điện hoá cho thấy, xúc tác Pd-Ni/C có hoạt tính điện hoá cao hơn xúc tác Pd/C, với mật độ dòng I_F = 1158 mA mg⁻¹, gấp 2 lần so với mật độ dòng của xúc tác Pd/C. Thêm vào đó, kết quả đánh giá thời gian hoạt động của xúc tác cho thấy, Ni giúp cải thiện độ bền hoạt tính của xúc tác. Cụ thể, sau 250 vòng quét CV, hoạt tính xúc tác Pd-Ni/C giảm khoảng 30%, trong khi, hoạt tính xúc tác Pd/C tương ứng giảm 40% giá trị.

Yang và các cộng sự [71] đã nghiên cứu hệ xúc tác trên cơ sở Pd-Ni (tỉ lệ $n_{Pd}:n_{Ni} = 1:1,12$) trên chất mang C và/hoặc carbon sulfo hoá (SC), sử dụng chất

khử NaBH₄. Kết quả ảnh TEM cho thấy, kích thước các tiểu phân kim loại trong khoảng từ 6,5 nm đến 11 nm. Mặt khác, kết quả hoạt tính điện hoá trong EOR cho thấy, xúc tác PdNi/SC có hoạt tính cao nhất với mật độ dòng quét thuận đạt 2350 mA mg_{Pd}^{-1} . Theo nhận định của tác giả, chất mang SC giúp tăng khả năng hấp phụ tác nhân OH⁻, làm tăng tốc độ EOR, dẫn tới tăng mật độ dòng.

Zesheng Li và cộng sự [72] đã tổng hợp xúc tác Pd trên vật liệu composite carbon nitrid-graphite carbon (Pd@g-C₃N₄/GC), theo phương pháp vi sóng, với hàm lượng Pd khoảng 25% theo khối lượng, chất khử ethylene glycol, ứng dụng trong EOR. Nhóm tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng giữa graphite và melamine thông qua quá trình tổng hợp vật liệu composite g-C₃N₄/GC, bằng phương pháp polymer hoá nhiệt, đến hoạt tính điện hoá của xúc tác. Kết quả cho thấy, xúc tác Pd@g-C₃N₄(0,065)/GC có hoạt tính điện hoá tốt nhất với mật độ dòng quét thuận I_F đạt 2156 mA mg_{Pd}⁻¹, độ ổn định hoạt tính cao, sau 200 vòng quét CV, mật độ dòng còn lại 88%. Theo tác giả, chất mang C₃N₄ là tác nhân chính làm tăng hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác Pd.

Feng và cộng sự [73] đã tiến hành tổng hợp xúc tác PdSn trên chất mang graphene, biến tính bằng nitơ (NG) với các tỉ lệ kim loại khác nhau, sử dụng NaBH₄ làm chất khử, ứng dụng trong EOR. Kết quả cho thấy, xúc tác Pd₃Sn₁/NG có hoạt tính tốt nhất, I_F đạt 2983,33 mA mg⁻¹, diện tích bề mặt hoạt động điện hoá đạt 562,01 cm² mg⁻¹. Kết quả quét độ bền cho thấy, trong thời gian đầu hoạt tính của các xúc tác suy giảm mạnh. Tiếp đó, sau 1800 giây, mật độ dòng bắt đầu ổn định và sau 3600 giây, mật độ dòng của xúc tác Pd₃Sn₁/NG còn lại khoảng 20,5%. Theo tác giả, vai trò của Sn và chất mang biến tính đã tăng cường hoạt tính điện hoá và độ ổn định của xúc tác Pd trong EOR.

Rostami và cộng sự [74] đã tiến hành tổng hợp xúc tác Pd-Cu₂O mang trên carbon nano tube đa thành (MWCNT), ứng dụng trong EOR. Kết quả cho thấy, pha biến tính Cu₂O làm tăng hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác. Cụ thể, xúc tác PdCu₂O/MWCNT có mật độ dòng I_F đạt 100 mA cm⁻², lớn gấp khoảng 2,2 lần so với mật độ dòng của xúc tác Pd/MWCNT. Thêm vào đó, kết quả quét CA cho thấy, sau 2000 giây hoạt động, mật độ dòng của xúc tác PdCu₂O/MWCNT còn lại

khoảng 37,5%, gấp khoảng 6 lần so với xúc tác Pd/MWCNT.

Tavakolian và cộng sự [75] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano composite Pd-ZnO, ứng dụng làm xúc tác trong quá trình EOR. Kết quả quét dòng thế tuần hoàn cho thấy, xúc tác Pd-ZnO có hoạt tính điện hoá tốt hơn, tương ứng mật độ dòng I_F đạt 2,4 mA, gấp 6 lần so với xúc tác Pd. Mặt khác, xúc tác Pd-ZnO có hoạt tính điện hoá trong EOR cao hơn so với trong MOR và oxy hoá isopropanol, trong cùng điều kiện.

Ahmed và cộng sự [76] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác $Pd_mMn_{1-m}O_x$ trên graphene ($Pd_mMn_{1-m}O_x/G$), ứng dụng trong EOR. Kết quả quét dòng thế tuần hoàn cho thấy, xúc tác $Pd_{0,5}Mn_{0,5}O_x/G$ có hoạt tính tốt nhất, với mật độ dòng I_F đạt 881 mA mg_{Pd}⁻¹ (tương đương 36,3 mA cm⁻²), tỷ lệ I_F/I_B đạt 2,5, diện tích bề mặt hoạt động điện hoá đạt 72,6 m² g_{Pd}⁻¹.

Krishna và cộng sự [77] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano Pd@Ni_xB/rGO, ứng dụng làm xúc tác trong EOR. Kết quả ảnh TEM cho thấy, kích thước các tiểu phân kim loại đạt từ 8 nm đến 12 nm. Ngoài ra, xúc tác Pd@Ni_xB/rGO có hoạt tính điện hoá cao, sau 50 vòng quét, mật độ dòng đạt 19,7 mA cm⁻². Mặt khác, xúc tác biến tính có độ bền cao hơn thể hiện ở phổ CA của Pd@Ni_xB/rGO cao hơn so với xúc tác không biến tính, sau 2000 giây hoạt động.

Ma và các đồng sự [78] đã phát triển loại xúc tác PdPtNi/DNA-rGO, với DNA là *Deoxyribonucleic acid*. Kết quả điện hoá cho thấy, xúc tác Ni₁Pd₁Pt₁/DNA-rGO có hoạt tính tốt nhất với I_f = 3400 mA/mg_{KL} tương ứng với 11516,54 mA mg_{Pd}⁻¹. Đây là một trong những kết quả hoạt tính cao nhất tính đến thời điểm hiện tại trong EOR, môi trường kiềm. Theo các kết quả đặc trưng hoá lý, DNA giúp tăng sự gắn kết giữa tâm kim loại hoạt tính và chất mang, cải thiện đáng kể sự phân bố và khả năng níu giữ tâm hoạt động trên bề mặt chất mang, dẫn tới, hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác tăng.

Wang và các đồng sự [79] đã tổng hợp xúc tác PdAu(Cu)/rGO-CNT 3D bằng phương pháp khử hoá học, sử dụng chất khử NaBH₄, môi trường ethanol (pH = 13), trong 4 giờ. Trong nghiên cứu này, tác giả khảo sát xúc tác được biến tính bởi Au và Cu, cũng như khảo sát hàm lượng kim loại trong thành phần xúc tác. Kết quả cho thấy, trong MOR, xúc tác Pd-Au-Cu (50%)/rGO-CNT, có hoạt tính cao nhất, I_F đạt 1046,72 mA mg_{Pd}^{-1} , cao hơn 1 số xúc tác như: Pd-Au-Ag (1:1:1)/rGO (968,9 mA mg_{Pd}^{-1}), Pd-Au (1:1)/rGO (808,8 mA mg_{Pd}^{-1}), PdSnCu/CNT (395,94 mA mg_{Pd}^{-1}). Tương tự, trong EOR, xúc tác Pd-Au-Cu (50%)/rGO-CNT cũng thể hiện hoạt tính cao nhất với I_F đạt 2347,97 mA mg_{Pd}^{-1} , cao hơn một số xúc tác khác như: Pd-Cu (1:1)/rGO (2105,4 mA mg_{Pd}^{-1}), Pd/rGO (2000 mA mg_{Pd}^{-1}), Pd-Au/CRG (1566 mA mg_{Pd}^{-1}), Pd-Au(1:1)/rGO (1218 mA mg_{Pd}^{-1}).

Saeed Shahrokhian và các đồng sự [80] đã tổng hợp hệ xúc tác Pd-Ni@MnO₂/rGO trên điện cực carbon thủy tinh, bằng phương pháp điện phân từ các dung dịch muối của các kim loại tương ứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, MnO₂ có sự tương hỗ với hỗn kim Pd-Ni trên chất mang rGO trong việc tăng hoạt tính xúc tác, khả năng chống ngộ độc. Kết quả xác định giá trị diện tích bề mặt điện hoá, thông qua phép đo điện hoá hấp phụ CO (CO stripping), của xúc tác Pd-Ni@MnO₂/rGO, đạt giá trị 53,7 m² g_{Pd}⁻¹. Tương ứng, hoạt tính điện hoá trong EOR, môi trường kiềm, đạt 115,2 mA cm⁻², tỷ số I_F/I_B = 2,2, cao nhất trong số các loại xúc tác được nghiên cứu. Ngoài ra, trong nghiên cứu này, tác giả cũng khảo sát tỷ lệ kim loại Pd và Ni trong thành phần xúc tác. Kết quả cho thấy, tỷ lệ mol Pd:Ni = 7:3 là tỷ lệ thích hợp nhất.

Ånh hưởng của phương pháp tổng hợp đến hoạt tính và độ bền hoạt tính điện hoá EOR của xúc tác anode Pd

Rajesh Kumar và các đồng sự [81] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác Pd/rGO theo phương pháp vi sóng, công suất 810 W, đồng thời khảo sát thời gian chiếu vi sóng khác nhau, từ 55 đến 120 giây, ứng dụng trong EOR. Kết quả cho thấy, sau quá trình tổng hợp vi sóng, Pd đã được khử về dạng kim loại và phân tán đều trên chất mang rGO với kích thước khoảng 20 đến 25 nm. Xúc tác Pd/rGO, thời gian chiếu vi sóng 90 giây, có hoạt tính điện hoá tốt nhất, đạt giá trị 10,23 mA cm⁻² (Pd). Theo nhận định của tác giả, khi thời gian chiếu vi sóng ngắn, các tiểu phân Pd chưa được khử hoàn toàn, vẫn tồn tại ở dạng oxide, có hoạt tính thấp. Trong khi đó, nếu thời gian chiếu vi sóng dài hơn, Pd sẽ nóng chảy và kết tụ lại thành các hạt lớn hơn, giảm diện tích hoạt động điện hoá, trở nên thụ động hơn dẫn tới

hoạt tính xúc tác giảm.

Tan và các đồng sự [82] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác nano Pd-Ni/rGO. Xúc tác được tổng hợp từ GO, các tiền chất Pd và Ni, chất khử NaBH₄, ứng dụng trong quá trình EOR, môi trường kiềm, tại nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Kết quả cho thấy, xúc tác PdNi/rGO có hoạt tính điện hoá cao nhất, cao hơn so với xúc tác PdNi/C và PdNi, giá trị I_F đạt tương ứng 770,6 mA mg_{Pd}^{-1} , 604,6 mA mg_{Pd}^{-1} và 250,5 mA mg_{Pd}^{-1} .

Jana và cộng sự [83] đã tiến hành tổng hợp các hạt nano dạng hoa (*flower-like nanocrystal*) Pd₃Pb bằng phương pháp polyol hoá và phương pháp thủy nhiệt, ứng dụng trong EOR. Kết quả cho thấy, xúc tác tổng hợp bằng phương pháp polyol hoá có hoạt tính điện hoá tốt hơn, đạt $I_F = 2,02$ mA cm⁻². Tương ứng, diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của xúc tác trong dung dịch KOH 0,5 M đạt 2,82 cm² và trong dung dịch HClO₄ 0,5 M đạt 1,7 cm².

Lingzhi Li và các đồng sự [84] đã phát triển hệ xúc tác Pd-Ag/rGO, ứng dụng cho MOR và EOR. Trong nghiên cứu này, tác giả tổng hợp xúc tác Pd-Ag/rGO, sử dụng phương pháp khử nhiệt (không sử dụng chất khử) ở 84°C, môi trường pH = 8, trong 3 giờ, từ tiền chất AgNO₃, K₂PdCl₄ và GO. Sau đó, tiếp tục được xử lý nhiệt ở 200°C, trong 24 giờ. Kết quả cho thấy, xúc tác Pd-Ag/rGO, với tỉ lệ mol tương ứng 1:1, có hoạt tính cao nhất, mật độ dòng I_F đạt 603 và 1601 mA mg Pd⁻¹ tương ứng với methanol và ethanol.

Hülya Öztürk Doğan [85] sử dụng phương pháp điện phân để tổng hợp xúc tác Pt@rGO trên điện cực Ni xốp. Kết quả cho thấy, xúc tác Pt@rGO/Ni xốp có hoạt tính rất cao trong EOR với giá trị $I_F = 130 \text{ mA cm}^{-2}$, gấp từ 6,5 đến 65 lần so với các dòng xúc tác tương tự theo cùng phương pháp điện phân như Pd-Ni trên graphene oxide tróc nở, xúc tác Pd/C, Pd-Ni/C,v.v. Nguyên nhân chính được Doğan đưa ra là nhờ cấu trúc của tấm Ni xốp giúp làm tăng diện tích hoạt động bề mặt điện hoá của xúc tác, đồng thời liên kết giữa Pd và rGO trở nên bền chắc hơn khi được ngưng tụ điện phân trên nền tấm Ni xốp. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu này cho thấy hoạt tính của xúc tác Pt@rGO/Ni xốp tỷ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng là ethanol và tốc độ quét thế với độ tuyến tính cao, đạt xấp xỉ 1,0.

Vai trò của pha biến tính Na trong dòng xúc tác Pd

Nicola Seriani [86] đã sử dụng các phép tính toán nhiệt động học để đánh giá vai trò của chất biến tính Na trong việc thay đổi trạng thái pha của xúc tác Pd. Theo kết quả tính toán mật độ hàm lý thuyết trong nghiên cứu này, sự có mặt của Na đã làm thay đổi trạng thái cấu trúc tinh thể của NaPd₃O₄ từ tinh thể dạng tứ diện sang dạng lập phương, trạng thái bền vững hơn. Kết quả cho thấy, tinh thể dạng lập phương NaPd₃O₄ có năng lượng tạo thành thấp nhất và có thể bền ở nhiệt độ khoảng 917°C. Theo nhận định của tác giả, việc thêm Na có hai tác dụng chính: Thứ nhất, Na giúp cho cấu trúc của oxide được ổn định, dẫn tới Pd tồn tại ở pha kim loại dạng lập phương tâm mặt. Thứ hai, nhờ khả năng cho electron của kim loại kiềm làm tăng sự hoạt động của xúc tác trong các phản ứng oxi hoá nói chung.

Như vậy, hầu hết các kết quả nghiên cứu trên về xúc tác điện hoá trên cơ sở kim loại quí Pd có chung nhận định rằng, dòng xúc tác này có hoạt tính cao trong EOR, trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, độ ổn định hoạt tính của xúc tác chưa cao là một trong những điểm yếu của dòng xúc tác này. Mặt khác, tương tự như với xúc tác Pt, giá thành của Pd còn khá cao, đây là một trong những trong việc áp dụng dòng xúc tác này trong pin nhiên liệu, ứng dụng vào thực tế.

1.2.3. Các xúc tác anode khác

Như đã trình bày ở trên, các chất xúc tác trên cơ sở kim loại quí như Pt và Pd có hoạt tính tốt trong quá trình oxi hoá điện hoá ethanol, thích hợp cho DEFC. Tuy nhiên, các kim loại quí này có giá thành đắt và bị hạn chế trong tự nhiên. Mặt khác, việc ứng dụng trong thực tiễn các pin nhiên liệu phụ thuộc chủ yếu vào giá thành, hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác điện hoá. Với mong muốn tăng hiệu quả sử dụng của DEFC nhưng không bị phụ thuộc vào xúc tác kim loại quí, các nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp các vật liệu nano trên cơ sở các kim loại chuyển tiếp hoặc oxide. Kết quả cho thấy, các xúc tác này có hoạt tính khá tốt trong EOR, đồng thời xúc tác cũng có tính kháng độc nhất định và độ ổn bền hoạt tính tốt.

Jayaseelan và cộng sự [87] đã nghiên cứu biến tính vật liệu nano composite aerogel trên cơ sở NiCo₂O₄ bằng ống nano carbon đa thành (MWCNT), ứng dụng

trong EOR, môi trường kiềm. Theo đó, các chất xúc tác với hàm lượng MWCNT từ 0 đến 15 mg đã được điều chế. Kết quả cho thấy, xúc tác có hàm lượng 15 mg MWCNT có hoạt tính điện hoá tốt nhất, với mật độ dòng quét thuận I_F đạt khoảng 56 mA cm⁻². Theo sự giải thích của tác giả, các hạt nano NiCo₂O₄ liên kết với nhau, đồng thời liên kết với MWCNT trên nền aerogel đã cải thiện khả năng khuếch tán của ethanol. Mặt khác, NiCo₂O₄ làm tăng tính dẫn electron của xúc tác. Các yếu tố này kết hợp giúp tăng đáng kể hoạt tính xúc tác trong EOR.

Kakaei và cộng sự [88] đã tổng hợp vật liệu Ni, Co và Ni-Co mang trên chất mang graphene oxide đã khử biến tính bởi nitơ (Ni/NrGO, Co/NrGO và Ni-Co/NrGO, tỷ số mol Co/Ni bằng 4), bằng phương pháp hồi lưu, ứng dụng trong EOR, môi trường kiềm. Kết quả cho thấy, xúc tác Ni-Co/NrGO có hoạt tính điện hoá tốt nhất với mật độ dòng I_F đạt 85 mA cm⁻². Nguyên nhân được đưa ra là nhờ sự kết hợp giữa Ni và Co tạo nên dạng hợp kim có tính hiệp trợ, làm tăng độ dẫn electron, dẫn tới tăng tốc độ EOR. Do đó, hoạt tính của xúc tác được cải thiện.

Nasser A. M. Barakat và cộng sự đã công bố một số công trình nghiên cứu về xúc tác trên cơ sở Ni, Ni-Co hay Cd-Co, ứng dụng trong EOR:

- Tác giả đã tổng hợp các xúc tác Ni/rGO, Ni/C và Ni/sợi nano carbon bằng phương pháp sol-gel [89], ứng dụng trong EOR, môi trường kiểm. Nhìn chung, chất mang C đã cải thiện được hiệu quả của xúc tác Ni thông qua khả năng hấp phụ ethanol và vận chuyển các chất phản ứng trên bề mặt xúc tác. Bên cạnh đó, xúc tác Ni/rGO có độ tăng hoạt tính tỷ lệ thuận với hàm lượng Ni, do khả năng phân tán của Ni trên bề mặt graphene oxide đã khử tăng lên, theo đó, hoạt tính đạt giá trị cao nhất tại hàm lượng Ni là 60% theo khối lượng, đạt 103,5 mA cm⁻². Mặt khác, chất mang rGO sẽ hấp phụ cạnh tranh các hợp chất trung gian như CHO_{ads}, CO_{ads}, v.v., tính chất này giúp cải thiện khả năng chống ngộ độc của xúc tác Ni khi nồng độ ethanol tăng lên, đồng nghĩa với việc hàm lượng chất độc cũng tăng lên tương ứng. Theo đó, xúc tác Ni/rGO có thể làm việc ở nồng độ ethanol 6 M, trong khi đối với các xúc tác Ni trên C hoặc sợi nano carbon chỉ có thể làm việc tốt với nồng độ ethanol thấp, khoảng từ 0,5 M đến 1 M;

- Trong một nghiên cứu khác, xúc tác Ni-Co-oxide trên rGO [90] được tổng hợp bằng cách tẩm ướt muối Ni, Co acetate trên chất mang rGO, dưới sự có mặt của chất khử hydrazine, sau đó khử ở 850°C, môi trường Ar, trong 2 giờ. Kết quả cho thấy, Co-Ni tồn tại dưới dạng hợp kim với kích thước các tiểu phân khoảng 68 nm. Mặt khác, tác giả cho rằng, chất mang graphene đóng vai trò quan trọng trong việc phân tán pha kim loại và làm tăng hoạt tính cũng như độ bền hoạt tính của xúc tác, thông qua giá trị E_{onset}, trên phổ CV trong EOR, giảm từ 390 mV xuống 90 mV. Kết quả cũng cho thấy xúc tác, Ni_{0,2}Co_{0,2}/rGO (với 0,2 là khối lượng muối ,tính theo g, tiền chất trên 300 mg GO) có hoạt tính cao nhất trong EOR, môi trường kiềm, giá trị I_F đạt khoảng 28 mA cm⁻²;
- Xúc tác Cd-Co/C được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, ứng dụng trong EOR trong môi trường kiềm. Kết quả cho thấy, xúc tác Cd-Co/C có hoạt tính tốt với mật độ dòng $I_F = 70$ mA cm⁻², tại điện thế 365 mV, giá trị này cao hơn so với xúc tác 40% Pt/C và Co/C ở cùng điều kiện phản ứng. Lời giải thích được đưa ra là do sự xuất hiện của Cd đã làm tăng độ dẫn electron của Co khi ở cõ hạt nanomet. Mặt khác, sự kết hợp Cd-Co cũng làm tăng khả năng oxi hoá tiếp hợp chất trung gian như CO trên bề mặt xúc tác. Do đó, hoạt tính xúc tác tăng lên và độ bền hoạt tính đạt kết quả khả quan. Dòng xúc tác này mở ra hướng nghiên cứu giảm giá thành của DEFC, ứng dụng trong thực tế.

W. Du và cộng sự [91] đã tiến hành tổng hợp xúc tác Ir_xRu_{100-x}/C bằng phương pháp tẩm ướt ở 170°C và khử hoá bằng H₂ ở 100°C, ứng dụng trong EOR, môi trường acid. Kết quả cho thấy các xúc tác chế tạo được có kích thước trong khoảng 2,9 nm đến 3,7 nm. Kết quả khảo sát tỷ lệ Ir và Ru cho thấy, xúc tác $Ir_{77}Ru_{23}/C$ có hoạt tính điện hoá tốt nhất, với mật độ dòng I_F đạt 72 mA mg⁻¹, cao hơn so với một số xúc tác có chứa kim loại quí Pt như Pt/C (thương mại) và Pt₅₀Ru₅₀/C. Dựa trên các kết quả nhận được, tác giả đã mô phỏng và tính toán được năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Theo đó, năng lượng hoạt hoá của EOR với xúc tác IrRu/C thấp hơn khoảng 1,5 lần so với sử dụng Pt/C thương mại.

L. Cao và cộng sự [92] đã tiến hành tổng hợp xúc tác Ir₃Sn/C và Pt₃Sn/C sử dụng NaBH₄ làm chất khử, ứng dụng trong EOR, môi trường acid. Kết quả cho thấy, xúc tác Ir₃Sn/C và xúc tác Pt₃Sn/C có hoạt tính điện hoá tương đương nhau. Tuy nhiên, xúc tác Ir₃Sn/C có độ bền cao hơn, cụ thể sau 1200 giây làm việc trên giản đổ CA, mật độ dòng còn lại khoảng 0,28 mA, cao hơn so với xúc tác Pt₃Sn/C ở cùng điều kiện (0,2 mA). Theo kết quả phân tích hồng ngoại sản phẩm, tác giả nhận thấy, sản phẩm của EOR của cả hai loại xúc tác đều bao gồm acid acetic, acetaldehyde. Tuy nhiên, sản phẩm andehyde có thể được hình thành trên bề mặt Ir, ở điện thế âm hơn so với xúc tác Pt. Mặt khác, động học của quá trình phân ly OH_{ads} với xúc tác Ir diễn ra nhanh hơn so với Pt do sự khác nhau về cấu trúc bề mặt của hai tâm hoạt động.

Như vậy, các nghiên cứu cho thấy, ngoài xúc tác truyền thống như Pt hoặc Pd, các xúc tác anode khác trong EOR, chủ yếu trên cơ sở các kim loại chuyển tiếp như Co, Ni, Ir, v.v. và dạng oxide của chúng cũng thể hiện thể hiện hoạt tính và độ bền hoạt tính trước tác động của các sản phẩm trung gian như carbon monoxide, aldehyde, acid acetic khá tốt. Các xúc tác này có thể được tổng hợp ở dạng đơn lẻ hoặc kết hợp với nhau, có thể được mang trên vật liệu carbon nhằm tăng độ phân tán của tâm hoạt tính. Một số kim loại chuyển tiếp như Ni, Co tuy rằng chưa có hoạt tính thật sự nổi bật nhưng chúng làm tăng độ bền hoạt tính khi kết hợp với Pt hoặc Pd. Điều này làm giảm giá thành tổng hợp xúc tác và nâng cao khả năng ứng dụng pin nhiên liệu trong thực tế.

1.2.4. Giới thiệu về chất mang graphene oxide

Graphene có cấu tạo là một đơn lớp carbon tinh khiết, liên kết chặt chẽ với nhau thành một mạng lưới lục giác hình tổ ong, nó là một dạng thù hình của carbon với cấu trúc phẳng (2D). Graphene là loại vật liệu được xem là mỏng nhất trong số tất cả các dạng vật liệu đã được biết đến từ trước tới nay, graphene có những tính chất rất đặc biệt như siêu mỏng, siêu phẳng, diện tích bề mặt riêng rất lớn, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt và có độ bền cơ học cao.

Năm 2010, graphene được bóc tách thành công và xác định các tính chất đặc trưng bởi Andrei Geim và Konstantin Sergeevich Novoselov [93]. Cho đến nay,

graphene luôn nhận được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới. Vật liệu này có thể được tổng hợp từ phương pháp vật lý đơn giản như bóc tách cơ học, hoặc sóng siêu âm, sóng viba, v.v., đến phương pháp phức tạp hơn, đòi hỏi kỹ thuật cao như phương pháp lắng đọng pha hơi phân tử, phương pháp lắp ghép phân tử, phương pháp tách lớp hoá học.

Phương pháp tách lớp hoá học còn được gọi là phương pháp "*uớt*" hay phương pháp chế tạo màng graphene từ dung dịch [94, 95], dựa trên quá trình solvate hoá dưới tác dụng khuấy trộn mạnh của sóng siêu âm; hoặc bằng điện phân trong dung môi thích hợp với nguyên liệu graphite tróc nở hoặc graphite vảy. Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện, tuy nhiên nhược điểm của nó là màng graphene tạo ra có chất lượng không đồng đều, hiệu suất thấp. Hơn nữa, khả năng ứng dụng của sản phẩm bị hạn chế do ảnh hưởng của môi trường phân tán. Sản phẩm chế tạo theo phương pháp này thường tạo ra graphene ít lớp.

Phương pháp điều chế graphene thông qua phản ứng oxi hoá khử là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay. Quá trình điều chế graphene từ graphite thực hiện qua ba giai đoạn.

Giai đoạn 1: Tách lớp graphite vảy bằng các phương pháp hoá học, vật lý, hoá lý hoặc kết hợp [96]. Sản phẩm của giai đoạn này được gọi là graphite tróc nở (ExG). Hiện nay, ExG đã được thương mại hoá nên có thể đi trực tiếp từ ExG thay vì graphite. Trong trường hợp đó, bước tách lớp graphite được bỏ qua.

Giai đoạn 2: Oxi hoá ExG bằng các chất oxi hoá mạnh, sẽ thu được graphene oxide (GO) có tỉ lệ C:O từ 2,1 đến 2,9 [97–99]. Bản thân GO cũng có nhiều ứng dụng, đặc biệt được dùng làm chất trung gian trong quá trình tổng hợp graphene, làm chất mang trong quá trình tổng hợp xúc tác điện hoá.

Cấu trúc và đặc tính của GO phụ thuộc vào từng phương pháp tổng hợp và mức độ oxi hoá. Nó vẫn giữ cấu trúc lớp đặc trưng của graphite ban đầu, nhưng các lớp này không bằng phẳng và khoảng cách giữa hai lớp (~7Å) lớn hơn khoảng hai lần so với trong graphite [99]. Nguyên nhân là do sự xuất hiện của các nhóm chức chứa oxy được đính trên bề mặt và ở mép của tấm graphene. Các nhóm chức chứa oxy phổ biến nhất mà thực nghiệm tìm thấy trên GO bao gồm: Nhóm epoxy

(C-O-C), nhóm carbonyl (=CO), nhóm hydroxyl (-OH) và nhóm carboxylic (-COOH) (hình 1.12).



Hình 1.12. Cấu trúc đề xuất của graphene oxide

Sự xuất hiện của các nhóm chức này làm bề mặt GO có mật độ điện tích âm lớn, dễ dàng tạo liên kết hydro với nước. Đây là nguyên nhân chính giúp GO phân tán tốt trong môi trường nước mà không bị kết lắng. Mặt khác, các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO là những trung tâm hoạt động, giúp bề mặt GO có hoá tính tốt trong nhiều phản ứng hoá học. Do vậy, GO dễ dàng thực hiện các quá trình biến tính nhờ sự kết hợp, hoặc bằng phản ứng hoá học giữa các nhóm chức chứa oxy của GO với các nhóm chức khác (liên kết cộng hoá trị), hoặc bằng lực ion, lực Van der Waals, lực hút tĩnh điện giữa các nhóm chức chứa oxy mang điện âm của GO với các phần tử mang điện dương của ion kim loại.

Phương pháp tổng hợp GO được ứng dụng phổ biến nhất hiện nay là phương pháp Hummers [97]. Phương pháp này có hiệu suất cao, đơn giản và gần như đã được chuẩn hóa. Mức độ oxi hóa đạt được thể hiện bởi tỷ số C:O giảm từ 4:1 (ExG) đến 2:1 (GO), thể hiện ở phần carbon lai hoá sp² giảm đi, thay thế bằng lai hoá sp³ khi liên kết với các nhóm chức chứa oxy.

Bên cạnh đó, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu cải tiến quá trình tổng hợp GO dựa theo phương pháp Hummers, tránh sự oxi hoá mạnh và giảm thiểu quá trình tạo ra các loại khí độc như NO_x , SO_x [100–103]. Các phương pháp này được gọi chung là phương pháp Hummers cải tiến.

Giai đoạn 3: Giai đoạn khử hoá GO thành graphene. Để thu được graphene cần phải khử hoá các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO [104], [105] bằng các tác nhân khử thường dùng như hydrazine, NaBH₄, ethylene glycol hoặc phương pháp khử nhiệt, phương pháp điện hoá, phương pháp quang, v.v.. Graphene thu được sau quá trình này được gọi là graphene oxide đã khử (rGO). Vật liệu này không hoàn toàn giống với graphene nguyên bản. Cấu trúc của rGO vẫn còn tồn tại các nhóm chức chứa oxy chưa bị khử hoá hết, do đó, đôi khi rGO còn được gọi là graphene chức hoá (FG).

Trong thực tế, phương pháp oxi hoá khử là phương pháp có thể sử dụng để tách được một lượng lớn graphene với hiệu suất cao. Giai đoạn được xem là quan trọng nhất của phương pháp là giai đoạn khử hoá GO, nhằm thu được rGO có tính chất gần với graphene nguyên gốc nhất. Nhược điểm là quá trình oxi hoá có thể phá hủy mạng graphene hay gây ra các khuyết tật. Dù rằng graphene có khuyết tật không thể đáp ứng những yêu cầu gần như tuyệt đối trong các ứng dụng điện tử, nhưng chúng có thể dùng trong việc gia cường bộ cảm ứng, tụ điện hay điện cực pin. Đặc biệt, phương pháp này rất thích hợp trong điều chế rGO cho các ứng dụng trong hoá học nói chung, đặc biệt làm chất mang xúc tác.

1.3. Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam

Không nằm ngoài xu hướng chung của thế giới, pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol cũng đang nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước [106–111]. Các công trình nghiên cứu đã được công bố chủ yếu tập trung vào:

- Nghiên cứu một số loại xúc tác trên cơ sở Pt/C biến tính, ứng dụng trong phản ứng oxi hoá điện hoá methanol và ethanol;
- Nghiên cứu chế tạo mô hình pin, sử dụng các điện cực dùng màng thẩm thấu carbon có độ dẫn điện cao và có thể cho chất khí đi qua;
- Nâng cao hiệu suất của pin bằng cách nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (nồng độ methanol, nhiệt độ của pin) đến hiệu suất của pin.

Một số công trình nghiên cứu về xúc tác điện hoá điển hình như nhóm nghiên cứu Thi Giang Huong Nguyen và các đồng sự [109] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano Pt/C, theo phương pháp khử vi sóng, chất khử ethylene glycol ở các giá trị pH khác nhau, ứng dụng trong phản ứng oxi hoá điện hoá alcohol. Kết quả cho thấy, kích thước tiểu phân Pt đạt khoảng 3 nm, diện tích bề mặt điện hoá đạt từ 12,90 đến 30,77 m² g⁻¹, cao nhất với xúc tác 20% Pt/C-9,5. Mặt khác, hoạt tính xúc tác trong môi trường kiềm, I_F, của xúc tác này giảm dần theo thứ tự nhiên liệu: Ethylene glycol (105,5 mA cm⁻²) > glycerol (30,49 mA cm⁻²) > MeOH (22,93 mA cm⁻²) > EtOH (7,07 mA cm⁻²).

Một số công trình khác của TS. Phạm Văn Vĩnh cùng các cộng sự [110, 111] đã nghiên cứu chế tạo xúc tác trên cơ sở hạt nano hợp kim CuPt và NiPt xốp, ứng dụng trong EOR, môi trường kiềm. Kết quả cho thấy, các pha biến tính Cu₂O và NiO thể hiện vai trò hỗ trợ trong quá trình oxi hoá các hợp chất trung gian. Theo đó, hoạt tính điện hoá theo I_F được cải thiện, tương ứng, gấp từ 10 đến 13 lần so với dây Pt không biến tính.

Từ năm 2012, nhóm nghiên cứu tại PTNTĐ [53–55, 112–118] dưới sự hướng dẫn của GS.TS Vũ Thị Thu Hà đã bắt đầu thực hiện định hướng chiến lược về phát triển công nghệ chế tạo và ứng dụng vật liệu nano graphene, xúc tác điện hoá Pt/rGO biến tính trong pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp.

Năm 2015, nhóm nghiên cứu đã hoàn thành đề tài nghiên cứu khoa học cấp quốc gia, công bố một số công trình trên các tạp chí trong nước và quốc tế, về tổng hợp và ứng dụng vật liệu graphene, xúc tác Pt/rGO biến tính bởi Al và Si có hoạt tính rất cao, bền hoạt tính, ứng dụng trong pin DMFC. Các kết quả có thể được tóm tắt như sau:

- Đã thiết lập được qui trình ổn định và tổng hợp thành công graphene ít lớp (dưới 10 lớp) bằng các phương pháp khác nhau, bao gồm phương pháp CVD, phương pháp tách lớp cơ học và phương pháp tách lớp hoá học thông qua chất trung gian là graphene oxide;
- Đã nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác Pt/G bằng các kim loại Au, Pd, Sn, Rh, Ru, Ni, Si, Si-Al theo phương pháp tẩm ướt. Theo đó, xác định được xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Si-Al (Pt-7%ASG) có hoạt tính và độ bền hoạt tính rất cao trong MOR, môi trường acid. Cụ thể, các tiểu phân Pt có kích thước khoảng từ 2 nm đến 5 nm, giá trị I_F đạt 1720 mA mg_{Pt}⁻¹, hoạt

tính giảm khoảng 35% sau 1200 vòng quét thế-dòng tuần hoàn;

Đã ứng dụng xúc tác Pt-7%ASG trong pin DMFC, màng nafion, diện tích điện cực 49 cm² (7 cm x 7 cm) với mật độ phủ 3,5 mg_{Pt} cm⁻², mật độ công suất cực đại đạt 104,9 mW cm⁻² (tại 60°C). Hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 35,3%.

Năm 2016, PTNTĐ đã hoàn thành đề tài cấp Bộ về nghiên cứu, tổng hợp xúc tác điện hoá xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Al và Si, có hoạt tính cao trong EOR trong cả hai môi trường acid và kiềm (đây là một trong các đề tài mà luận án nằm trong khuôn khổ).

Từ năm 2018 đến nay, PTNTĐ tiếp tục tiến hành các đề tài, dự án khoa học công nghệ về các loại vật liệu graphene như: Graphene aerogel, graphene chấm lượng tử, graphene ít lớp; vật liệu xúc tác điện hoá và mực xúc tác trên các loại chất mang này, ứng dụng trong pin nhiên liệu DMFC và DEFC. Các kết quả bước đầu cho thấy, xúc tác có hoạt tính cao hoặc rất cao trong MOR, EOR trong cả hai môi trường kiềm và acid.

1.4. Những kết luận rút ra từ tổng quan tài liệu

Qua tổng quan tài liệu, tác giả rút ra một số nhận xét sau:

- DEFC sử dụng nhiên liệu ethanol, ít độc hại, thân thiện với môi trường hơn so với methanol. Mặt khác, mật độ công suất lý thuyết của DEFC cao hơn DMFC, do số electron trao đổi tính trên một mol chất của phản ứng oxi hoá hoàn toàn ethanol cao hơn so với methanol. DEFC được chia làm 3 loại chính bao gồm pin acid PEM-DEFC, pin kiềm AEM-DEFC và pin kiềm-acid CEM-DEFC, tùy thuộc vào bản chất của màng trao đổi ion tương ứng trong pin. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, mật độ công suất của pin kiềm thường cao hơn so với pin acid do động học của EOR trong môi trường kiềm cao hơn so với môi trường acid. Các sản phẩm của hai loại pin này cũng khác nhau nhưng chủ yếu bao gồm acid acetic (hoặc dạng muối acetate), acetaldehyde và CO₂. Tỷ lệ các sản phẩm tùy thuộc vào loại xúc tác và môi trường phản ứng;
- Xúc tác được sử dụng trong DEFC thường trên cơ sở kim loại quí như Pt, Pd,
 có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol. Các nghiên cứu tập

trung tổng hợp và biến tính xúc tác bằng các tác nhân đơn kim loại, tổ hợp kim loại hoặc oxide như Sn (SnO₂), Ru, Co, Ni, v.v. nhằm nâng cao hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác trong EOR, ở cả hai môi trường acid và kiềm. Tuy nhiên, giá thành cao cũng như độ bền hoạt tính của xúc tác Pt và Pd là một trong những khó khăn chủ yếu để ứng dụng các xúc tác này trong pin. Ngoài ra, một số nghiên cứu gần đây về dòng xúc tác không chứa kim loại quí cũng đạt được các kết quả khả quan. Mặt khác, hướng nghiên cứu về việc chế tạo mực anode cho DEFC, chứa các xúc tác oxi hoá điện hoá ethanol Pt/rGO và Pd/rGO biến tính, còn mới, hầu như chưa có công trình công bố;

- Graphene oxide đã khử tỏ ra là một loại chất mang có hiệu quả cao trong xúc tác điện hoá cho DEFC. Các nghiên công bố gần đây, cho thấy, hệ xúc tác Pt, Pd biến tính trên chất mang rGO, có hoạt tính cao trong EOR trong cả môi trường acid và kiềm. Ngoài ra, các loại xúc tác này còn được ứng dụng trong DEFC, có mật độ công suất cao. Bên cạnh đó, quá trình tổng hợp GO theo phương pháp Hummers gần như đã được chuẩn hoá;
- Mực xúc tác cho pin nhiên liệu là hỗn hợp dạng lỏng hoặc bột nhão hoặc dạng keo bao gồm xúc tác, dung môi và chất kết dính ion (thường là nafion). Các công trình đã công bố về điều chế mực xúc tác chủ yếu nghiên cứu về dung môi, tỉ lệ dung môi, tỉ lệ nafion trong thành phần mực xúc tác và ảnh hưởng của các yếu tố này đến tính chất của lớp xúc tác cũng như hoạt động của điện cực. Bên cạnh đó, mỗi loại mực xúc tác sẽ tương ứng với phương pháp phủ điện cực phù hợp. Đến nay, các công trình đều tập trung tổng hợp mực xúc tác trên cơ sở Pt dạng bột hay hợp kim, có hoặc không mang trên chất mang C, ứng dụng trong pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton;
- Ở Việt Nam, một số nhóm nghiên cứu về chế tạo xúc tác cho pin nhiên liệu màng trao đổi proton trên cơ sở Pt trên carbon (không phải graphene) đạt được những kết quả khả quan. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu của PTNTĐ, đứng đầu là GS. TS Vũ Thị Thu Hà, đã và đang nghiên cứu về vật liệu graphene và hệ xúc tác trên cơ sở Pt/rGO và Pd/rGO biến tính bằng Al-Si, có hoạt tính và độ bền hoạt tính cao, trong MOR và EOR, ở cả hai môi trường acid và kiềm;

1.5. Mục tiêu và nội dung chính của luận án

Từ quá trình tổng quan tài liệu, luận án hướng tới mục tiêu và nội dung nghiên cứu như sau.

Mục tiêu của luận án: Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác Pt/rGO, Pd/rGO bằng Al và/hoặc Si trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol, nghiên cứu chế tạo mực xúc tác anode trong DEFC từ các xúc tác đã tổng hợp được.

Để đạt được mục tiêu này, luận án tiến hành thực hiện các nội dung sau:

- Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất graphene oxide;
- Nghiên cứu tổng hợp và biến tính xúc tác oxi hoá điện hoá ethanol, Pt/rGO và Pd/rGO, bằng tác nhân Al và/hoặc Si;
- Nghiên cứu điều chế mực xúc tác Pt, Pd/rGO biến tính, nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần pha mực đến hoạt tính điện hoá của xúc tác, tính chất lớp xúc tác trên bề mặt điện cực anode và hoạt động của DEFC.

Luận án nằm trong khuôn khổ các đề tài khoa học công nghệ của PTNTĐ đã và đang thực hiện liên quan đến xúc tác điện hoá trên cơ sở Pt, Pd/rGO biến tính trong phản ứng oxi hoá điện hoá alcohol. Do vậy, luận án kế thừa một số kết quả nghiên cứu từ các đề tài trước đó như: Phương pháp tổng hợp graphene oxide; phương pháp tổng hợp xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Al. Điểm mới định hướng chính cho luận án này là nghiên cứu biến tính xúc tác Pd/rGO bằng tác nhân Al và/hoặc Si trong EOR; nghiên cứu điều chế mực xúc tác Pt(Pd)/rGO biến tính, ứng dụng trong DEFC. Nội dung của luận án là kết quả nghiên cứu của các đề tài đang thực hiện tại PTNTĐ.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

Nguyên vật liệu, hoá chất sử dụng trong luận án được trình bày ở bảng 2.1.

СТТ	Nguyên vật liệu,			
511	hoá chất	Đặc tinn ky thuật	nguon goc, xuất xứ	
1	Graphit tróc nở	Hàm lượng C \geq 99,95% Thể tích tróc nở 100-300	Pháp	
		$cm^3 g^{-1}$	- T	
2	KMnO ₄	Tinh khiết phân tích \ge 99%	Sigma Aldrich	
3	Acid H ₂ SO ₄ đặc	Nồng độ ≥ 96%	Merck	
4	NaNO ₃	Tinh khiết phân tích \ge 99%	Sigma Aldrich	
5	Acid HCl đặc	Nồng độ 35-37%	Merck	
6	Dung dịch Nafion 117	Hàm lượng 5%, trong hỗn hợp lower aliphatic alcohols và nước	Sigma Aldrich	
7	NaBH ₄	Tinh khiết phân tích \ge 99%	Sigma Aldrich	
8	Ethylen Glycol C ₂ H ₆ O ₂	Tinh khiết phân tích 99,5 %	Merck	
9	Dung dịch H ₂ O ₂	Nồng độ 30% trong nước	Merck	
10	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Tinh khiết phân tích Hàm lượng Pt \ge 37,50%	Sigma Aldrich	
11	PdCl ₂	Tinh khiết phân tích \ge 99%	Sigma Aldrich	
12	Tetra orthosilicate	Tinh khiết phân tích 99,7%	Merck	

STT	Nguyên vật liệu, hoá chất	Đặc tính kỹ thuật	Nguồn gốc, xuất xứ
13	Al-isopropoxide	Tinh khiết phân tích 99,6%	Merck
14	Ethanol	Tinh khiết phân tích 99,7%	Merck
15	CH ₃ COONa	Tinh khiết phân tích ≥ 99,0%	Sigma Aldrich
16	n-Butyl acetate	Khan, tinh khiết \ge 99,0%	Sigma Aldrich
17	Isopropanol	Tinh khiết phân tích 99,95%	Merck
18	NaOH	Tinh khiết phân tích 99,95%	Sigma Aldrich
19	KCl	Tinh khiết phân tích \ge 99%	Sigma Aldrich
20	Våi carbon	Kích thước 20 x 20 cm Dầy 454 μm Phủ lớp C xốp	MTI Coporation, Mỹ
21	Màng nafion 117	Kích thước 30 x 30 cm Độ dày 183 μm	Fuelcell Store, Mỹ
22	Màng trao đổi anion FAA-3-PK-130	Kích thước 20 x 30 cm, độ dày 130 μm	Fuelcell Store, Mỹ
23	Cathode thương mại Pt/C	 Độ dày 410 μm Phủ Pt đen trên vải carbon mật độ 2 mg cm⁻² 	Fuelcell Store, Mỹ
24	Nước deion	Tinh khiết Độ dẫn < 0,055 μS cm ⁻¹	PTNTÐ

Các dụng cụ và thiết bị sử dụng trong luận án hầu hết là các dụng cụ và thí nghiệm cơ bản trong các phòng thí nghiệm như: cốc thí nghiệm, bình cầu thủy tinh, bếp khuấy từ có gia nhiệt, thiết bị lọc chân không, v.v..

Ngoài ra, luận án còn sử dụng một số các thiết bị đặc biệt khác như: Thiết bị rung siêu âm đầu dò công suất 750W (Ultrasonic, Ấn Độ), thiết bị điện hoá PGS HH12 (Việt Nam), thiết bị sấy đông khô (Mỹ), thiết bị phủ quay màng mỏng vật liệu nano (KW-4E, Mỹ), thiết bị ép điện cực bằng nén thủy lực (Trung Quốc) và hệ thiết bị chế tạo phần cứng mô hình pin (Việt Nam).

2.2. Phương pháp tổng hợp xúc tác và mực xúc tác

2.2.1. Phương pháp tổng hợp GO và rGO

Phương pháp tổng hợp GO được kế thừa từ đề tài nghiên cứu khoa học của PTNTĐ [115] [119], trên cơ sở phương pháp Hummers cải tiến, từ ExG.

Phương pháp tổng hợp GO được thực hiện như sau:

- Cho 5,0 g bột ExG vào cốc, dung tích 1000 mL, đã được làm lạnh bằng nước đá. Thêm 2,5g NaNO₃. Tiếp theo, thêm từ từ đến hết 300 mL acid sulfuric đặc, khuấy đều hỗn hợp trong 5 phút. Thêm từ từ 15 g KMnO₄ vào hỗn hợp (trong khoảng 10 phút);
- ➤ Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 38±2°C, giữ ổn định trong 2 giờ;
- Thêm 600 mL nước cất. Nâng nhiệt độ hệ phản ứng tăng dần đến 95°C. Giữ ổn nhiệt trong 2 giờ. Thêm 30 mL dung dịch H₂O₂ 5%. Khuấy đều trong 15 phút. Ngừng gia nhiệt và lấy hỗn hợp phản ứng ra khỏi bể điều nhiệt;
- Lọc ly tâm với tốc độ quay 5500 vòng/phút, trong 5 phút thu lấy chất rắn. Tiếp tục lọc rửa ly tâm chất rắn với 500 mL dung dịch HCl 3%, giữ nguyên tốc độ quay và thời gian.

Lọc, rửa chất rắn nhiều lần bằng ly tâm, với nước cất, ở tốc độ 6000 vòng/phút, trong 5 phút, cho đến khi dịch lọc có pH = 6 - 7. Chất rắn thu được là GO. Sấy đông khô GO trong 48 giờ sau đó phân tán trong nước deion với hàm lượng 5 mg mL⁻¹.

Sơ đồ quá trình tổng hợp GO được trình bày ở hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp GO theo phương pháp Hummers cải tiến

Chất mang rGO được tổng hợp từ GO thông qua quá trình khử, sử dụng chất khử ethylene glycol (EG) ở 110°C trong 24 giờ. Sau quá trình khử, rGO được rửa sạch bằng nước cất, sấy đông khô trong 48 giờ, trước khi tiến hành phân tích đánh giá đặc trưng tính chất hoá lý.

2.2.2. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Al (PtAG)

Phương pháp tổng hợp xúc tác PtAG bằng phương pháp tẩm ướt được thừa kế từ đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ của PTNTĐ [120]. Hàm lượng Pt và Al bằng nhau và bằng khoảng 14,3% so với tổng khối lượng xúc tác.

Sơ đồ tổng hợp xúc tác PtAG được trình bày ở hình 2.2.

Quá trình được thực hiện như sau: Cân chính xác 8,2 mg Al-isopropoxide phân

tán trong 2 mL isopropyl alcohol (IPA) và 15 mL nước cất, khuấy trộn trong 1 giờ. Tiếp tục bổ sung từ từ 10 mL dịch huyền phù GO (hàm lượng 5,0 mg mL⁻¹). Hỗn hợp được khuấy trộn trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Bổ sung thêm 10,25 mL dung dịch H₂PtCl₆ 0,01 M và 30 mL EG vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy đều trong 1 giờ. Hỗn hợp được gia nhiệt hồi lưu trong 24 giờ ở 110°C. Sản phẩm rắn sau phản ứng được lọc rửa bằng nước cất, trước khi sấy đông khô trong 48 giờ. Phân tán xúc tác trong nước cất với hàm lượng 5 mg mL⁻¹. Xúc tác Pt/rGO biến tính bằng Al được ký hiệu là PtAG.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp xúc tác PtAG

2.2.3. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pd/rGO biến tính bằng Al, Si, Na

Xúc tác Pd/rGO biến tính bằng Al, Si và Na được tổng hợp với các hàm lượng khối lượng theo lý thuyết và điều kiện thừa kế trên cơ sở dòng xúc tác Pt/rGO [53] do có sự tương đồng về cấu trúc của Pd so với Pt.

Sơ đồ quá trình tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na được trình bày ở hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na sử dụng chất khử EG (a) hoặc NaBH₄ (b)

Ví dụ mô tả về phương pháp tổng hợp xúc tác Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na với hai chất khử khác nhau NaBH₄ hoặc EG, như sau:

> 18,8 mL dung dịch PdCl₂ 0,01 M và 10 mL dung dịch huyền phù GO hàm lượng 5,0 mg mL⁻¹ được phân tán đều bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò, công suất 750 W, trong 2 phút. Thêm vào hỗn hợp 8,2 mg Al-isopropoxide, 2 mL IPA, 20 μL TEOS và 34 mg CH₃COONa sau đó đồng nhất lại bằng

thiết bị rung siêu âm đầu dò, trong 2 phút. Hỗn hợp phản ứng được khử theo hai cách, sử dụng tác nhân khác nhau, cùng điều kiện tương ứng:

+ Sử dụng chất khử NaBH₄: Thêm từ từ 20 mL dung dịch NaBH₄ 0,15 M vào hỗn hợp, trong khoảng 15 phút. Đồng nhất bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò, trong 2 phút. Thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thường trong 15 giờ;
+ Sử dụng chất khử ethylene glycol: Thêm 30 mL ethylene glycol vào hỗn hợp phản ứng, đồng nhất bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò, trong 2 phút. Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình cầu 3 cổ dung tích 100 mL, lắp sinh hàn hồi lưu. Thực hiện phản ứng ở 110°C trong 24 giờ;

Hỗn hợp sau phản ứng được lọc chân không, lấy chất rắn màu đen, rửa sạch bằng nước cất và sấy đông khô trong 48 giờ. Phân tán xúc tác trong nước cất, bằng rung siêu âm đầu dò trong 2 phút với hàm lượng 5,0 mg mL⁻¹.

Xúc tác Pd/rGO không/có biến tính bằng Al, Si hoặc Na được thực hiện tương tự với cả hai loại chất khử NaBH₄ và EG.

Danh mục ký hiệu các mẫu xúc tác trong luận án được trình bày ở bảng 2.2.

Bảng 2.2. Danh mục ký hiệu và thành phần	xúc tác theo lý thuyết
--	------------------------

STT	Ký hiệu	Loại xúc tác	Thành phần xúc tác theo lý thuyết
1	PtAG	Xúc tác Pt-Al/rGO, khử	14,30% Pt + 14,30% Al +
		bằng EG	71,40% GO
2	PG.E	Xúc tác Pd/rGO, khử	28 57% Pd + 71 /3% GO
		bằng EG	20,577010 + 71,457000
3	PG.N	Xúc tác Pd/rGO, khử	28 57% Pd + 71 /3% GO
		bằng NaBH₄	20,577010 + 71,457000
4	PASG.E	Xúc tác Pd-Al-Si/rGO,	27,21% Pd + 1,36% Al + 3,42%
		khử bằng EG	Si + 68,01% GO
5	PASG.N	Xúc tác Pd-Al-Si/rGO,	27,21% Pd + 1,36% Al + 3,42%
		khử bằng NaBH ₄	Si + 68,01% GO
6	PNG.E	Xúc tác Pd-Na/rGO, khử	26,40% Pd + 7,61 Na + 65,99%
		bằng EG	GO

STT	Ký hiệu	Loại xúc tác	Thành phần xúc tác theo lý thuyết
7	PNG.N	Xúc tác Pd-Na/rGO, khử bằng NaBH ₄	26,40% Pd + 7,61 Na + 65,99% GO
8	PASGN.E	Xúc tác Pd-Al-Si-Na, khử bằng EG	25,23% Pd + 1,26% Al + 3,15% Si + 7,27% Na + 63,08% GO
9	PASGN.N	Xúc tác Pd-Al-Si- Na/rGO, khử bằng NaBH ₄	25,23% Pd + 1,26% Al + 3,15% Si + 7,27% Na + 63,08% GO

2.2.4. Phương pháp chế tạo mực xúc tác

Mực xúc tác là hỗn hợp của dịch huyền phù xúc tác, dung môi và dung dịch nafion với tỉ lệ nhất định. Các loại dung môi được sử dụng bao gồm n-butyl acetate (NBA), isopropyl alcohol (IPA) và ethanol (EtOH). Dịch chứa xúc tác PtAG và dịch chứa xúc tác PASGN.N được gọi chung là dịch xúc tác.

Ví dụ về quá trình chế tạo mực xúc tác với dung môi NBA được thực hiện như sau: Một hỗn hợp bao gồm 15 mL dịch xúc tác, 15 mL dung môi, 550 µL dung dịch nafion được đồng nhất hoá bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò, công suất 750 W, trong 5 phút. Hỗn hợp sau đồng nhất được gọi mực xúc tác.

Sơ đồ phương pháp tổng hợp mực xúc tác được trình bày ở hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ phương pháp tổng hợp mực xúc tác

Danh mục ký hiệu mực xúc tác được trình bày ở bảng 2.3.

Bảng 2.3. Danh mục ký hiệu và thành phần mực xúc tác

STT	Ký hiệu	Thành phần
1	CI-WATER	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
		dung môi nước, tỉ lệ thể tích 1/1
2	CI-NBA(1/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
		dung môi n-butyl acetate, tỉ lệ thể tích 1/1
3	CI-NBA(2/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
3		dung môi n-butyl acetate, tỉ lệ thể tích 2/1
4	CI-NBA(1/2)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
		dung môi n-butyl acetate, tỉ lệ thể tích 1/2
5	CI-IPA(1/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
5		dung môi isopropyl alcohol, tỉ lệ thể tích 1/1
6	CI-IPA(2/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
0		dung môi isopropyl alcohol, tỉ lệ thể tích 2/1
7	CI-IPA(1/2)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
/		dung môi isopropyl alcohol, tỉ lệ thể tích 1/2
8	CI-EtOH(1/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
δ		dung môi ethanol, tỉ lệ thể tích 1/1
0	CI-EtOH(2/1)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
9		dung môi ethanol, tỉ lệ thể tích 2/1
10	CI-EtOH(1/2)	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PtAG và
		dung môi ethanol, tỉ lệ thể tích = $1/2$
11	CI-Pd/rGO	Mực xúc tác được điều chế từ dịch xúc tác PASGN.N
11		và dung môi ethanol, tỷ lệ thể tích 1/1

2.3. Phương pháp phủ mực xúc tác, chế tạo điện cực anode và lắp ghép DEFC

2.3.1. Phương pháp phủ mực xúc tác, chế tạo điện cực anode cho DEFC

Trong mục này, điện cực anode của DEFC được chế tạo bằng phương pháp CCS, tức là mực xúc tác được phủ lên bề mặt vải carbon theo phương pháp phủ quay.

Sơ đồ phương pháp phủ mực xúc tác được trình bày ở hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ phương pháp phủ mực xúc tác

Quá trình thực hiện cụ thể như sau:

- Vải carbon được cắt thành các mảnh có kích thước 3,3 cm x 3,3 cm, sau đó được đặt trên đế quay của thiết bị phủ quay màng mỏng;
- Thiết bị phủ quay làm việc ở tốc độ 150 vòng.phút⁻¹, thời gian 300 giây, môi trường chân không khoảng 0,2 bar;
- Phun, phủ mực xúc tác theo từng lớp bằng súng phun lên bề mặt vải carbon đến khi hết toàn bộ mực xúc tác. Mật độ phủ được cố định ở giá trị 2,5 mg.cm⁻² (tính theo lượng xúc tác rắn).
- > Tấm điện cực sau khi phủ được để khô tự nhiên trong ít nhất 5 giờ;
- > Bảo quản điện cực anode trong túi kín.

2.3.2. Phương pháp xử lý bề mặt màng trao đổi ion

Màng trao đổi ion được sử dụng ở đây bao gồm 2 loại, màng trao đổi proton (màng nafion 117) và màng trao đổi anion (FAA-3-PK-130). Cả hai loại màng cần được xử lý bề mặt trước khi tiến hành chế tạo. Phương pháp xử lý như sau:

Màng nafion được tiến hành xử lý với các dung dịch, lần lượt gồm: Nước deion, dung dịch H₂O₂ 3%, nước deion, dung dịch H₂SO₄ 1 M, nước deion.
 Mỗi loại dung dịch được tiến hành trong 30 phút, tại nhiệt độ sôi;
- Màng trao đổi anion được tiến hành xử lý bề mặt với các dung dịch, lần lượt gồm: Nước deion, dung dịch H₂O₂ 3%, nước deion, dung dịch NaOH 1 M, nước deion. Mỗi loại dung dịch được tiến hành trong 30 phút, tại nhiệt độ sôi;
- Cả hai loại màng trao đổi ion sau khi xử lý được bảo quản trong nước deion,
 tại nhiệt độ thường và được để khô tự nhiên trước khi chế tạo MEA

2.3.3. Chế tạo MEA và lắp ghép mô hình DEFC

Cathode thương mại được cắt thành từng mảnh theo kích thước 3,3 cm x 3,3 cm. Màng trao đổi ion được cắt thành các mảnh có kích thước 5,3 cm x 5,3 cm (bằng với kích thước của tấm lưỡng cực graphite).

Quá trình chế tạo MEA được tiến hành như sau: Sắp xếp theo thứ tự từ dưới lên trên để tạo thành một khối gồm: Tấm chịu nhiệt, điện cực anode, màng trao đổi ion, điện cực cathode, tấm chịu nhiệt. Đặt toàn bộ khối vào giữa khuôn ép điện cực, gồm hai tấm thép không gỉ, kích thước 23 cm x 23 cm x 5 cm. Gia nhiệt khuôn ép đến 135°C, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Tiến hành ép điện cực với lực ép 5 MPa, giữ nguyên trong 3 phút. Sau khi ép MEA được để nguội tự nhiên. Bảo quản MEA trong túi kín.



Hình 2.6. Sơ đồ lắp đặt DEFC

DEFC là một khối chắc chắn được lắp ghép theo thứ tự (hình 2.6): Tấm ngoài, tấm thu điện tử anode, tấm lưỡng cực, gioăng làm kín, MEA (anode-màngcathode), gioăng làm kín – tấm lưỡng cực – tấm thu điện tử cathode – tấm ngoài. Bulong, đai ốc có tác dụng cố định các bộ phận để tạo ra mô hình pin. Trong quá trình lắp đặt pin, chú ý vị trí chính xác của điện cực anode và cathode trên MEA tương ứng với đường vào nhiên liệu ethanol và không khí. Siết chặt ốc vít vừa phải, đủ làm kín các khoang của pin, tạo một khối pin chắc chắn.

2.4. Các phương pháp xác định đặc trưng tính chất

- Giản đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker) với góc quét 2θ từ 5 đến 80°, với bức xạ Kλ của anode Cu có λ = 0,154056 nm tại Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội;
- Phổ IR của các mẫu nghiên cứu (dạng rắn) được ghi trên vùng phổ từ 400 đến 4000 cm⁻¹, trên máy Nicolet 6700 FTIR spectrometer, tại Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội;
- Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp TEM, trên máy Philips Tecnai 10 Microscope, tại phòng Hiển vi điện tử, Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương;
- Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp SEM, trên máy Field Emission Scaning Electron S-4800, tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
- Thành phần các nguyên tố trên bề mặt của xúc tác được phân tích bởi phổ tán xạ tia X, trên thiết bị EDX (Genesis), tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
- Thành phần cơ bản, trạng thái hoá học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt của mẫu được đặc trưng bằng phương pháp XPS trên máy KRATOS Axis Ultra DLD, nguồn tia X đơn sắc Al kα (E = 1486,6 eV), tại Đại học Sungkyunkwan, Hàn Quốc;
- Phổ Raman được đo ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị Horiba HR 800, sử dụng tia laser ion Ar⁺ ở bước sóng 514 nm tại PTNTĐ;
- Hàm lượng Pt trong các mẫu xúc tác được phân tích bằng phương pháp ICP-OES trên thiết bị Icap 6000 (Thermo Fisher Scientific), tại Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và tại PTNTĐ;

 Hình ảnh bề mặt được chụp trên máy ảnh độ phân giải 16 mega pixel ở độ phóng đại là 1x.

2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính điện hoá của xúc tác và mực xúc tác

Các phép đo điện hoá được thực hiện ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat với hệ ba điện cực (hình 2.7), tại PTNTĐ. Điện cực làm việc (WE) là điện cực carbon thủy tinh (đường kính 5 mm). Điện cực đối (CE) là điện cực dây platin và điện cực so sánh (RE) là điện cực Ag/AgCl. Các giá trị điện thế được hiển thị là giá trị so với điện cực so sánh này.

Điện cực làm việc được phủ 10 µl hỗn hợp chứa xúc tác hoặc mực xúc tác và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp chứa xúc tác được chuẩn bị bằng cách phân tán 0,9 mL dịch xúc tác và 0,3 mL dung dịch nafion 1% bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò, công suất 750 W, trong 2 phút, trước khi phủ lên điện cực làm việc.



Hình 2.7. Hệ thiết bị điện hoá PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat

Hoạt tính điện hoá trong phản ứng oxi hoá ethanol được đánh giá thông qua phép đo thế-dòng tuần hoàn (CV) với tốc độ quét 50 mV s⁻¹, tại khoảng thế khác nhau tương ứng với hai môi trường:

+ Khoảng thế từ 0,0 đến +1,0 V, trong môi trường ethanol 1 M + H_2SO_4 0,5 M;

+ Khoảng thế từ -0,8 đến +0,5 V, trong môi trường ethanol 1 M + NaOH 0,5 M.

Dung dịch điện hoá được sục bão hòa N_2 nhằm loại bỏ O_2 , CO_2 trước khi thực hiện các phép đo.

Độ bền xúc tác được đánh giá bằng phép đo biến thiên mật độ dòng dòng theo

thời gian (CA) tại thế không đổi, tương ứng với từng môi trường acid hoặc kiềm.

Độ ổn định hoạt tính xúc tác trong các môi trường được đánh giá thông qua sự giảm mật độ dòng theo số vòng quét CV trong dung dịch điện hoá tương ứng.

2.6. Phương pháp điện hoá đánh giá khả năng hoạt động của DEFC

Hình ảnh DEFC được trình bày ở hình 2.8. Hình 2.9 biểu diễn sơ đồ nguyên lý kết nối pin với thiết bị đo điện hoá trong các phép đo.





Hình 2.8. DEFC, diện tích điện cực 10 cm² (3,3 cm × 3,3 cm)

Hình 2.9. Sơ đồ nguyên lý kết nối DEFC và thiết bị đo điện hoá

Mật độ công suất của mô hình DEFC được xác định và tính toán theo phép đo đường phân cực tại 50°C. Ở điện cực anode, với PEM-DEFC, nhiên liệu được sử dụng là dung dịch ethanol 2 M; với AEM-DEFC là dung dịch ethanol 2 M + NaOH 1 M, tốc độ nạp nhiên liệu là 10 mL.phút⁻¹. Ở điện cực cathode, nạp dòng khí O_2 ở áp suất 1 bar được ẩm hoá bằng cách sục qua nước cất.

Hiệu suất chuyển hoá hoá năng thành điện năng của DEFC được xác định thông qua sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian tại mật độ dòng cố định [121], ở 25°C, được tính toán theo công thức (1) [69]:

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

Trong đó:

+ ε: Hiệu suất chuyển hoá năng lượng, %;

+ I = 300 mA: Dòng cố định đặt vào pin, tính trên toàn bộ diện tích điện

cực của pin (10 cm²);

+ V(t) dt: Hàm số của điện thế theo thời gian;

+ t: Thời gian đo, giây, t = 0 được tính tại thời điểm khi điện thế của pin bắt đầu ở giá trị ổn định, khi điện thế giảm khoảng 20% so với giá trị điện thế tại t = 0, quá trình đo kết thúc.

+ $\Delta H_{complete}^{0} = -1326 \ kJ. \ mol^{-1}$: Enthapy của phản ứng oxi hoá hoàn toàn ethanol;

+ M_{TOT}^F : Tổng số mol của ethanol đã bị tiêu thụ trong khoảng thời gian đo, mol, xác định bằng phương pháp sắc ký khí trên detector dẫn nhiệt.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của GO

Mục này trình bày nội dung nghiên cứu đầu tiên của luận án, tổng hợp và đặc trưng vật liệu GO, ứng dụng làm chất mang xúc tác điện hoá trên cơ sở kim loại quí Pt và Pd. Các kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc của vật liệu graphene oxide được trình bày sau đây.

Giản đồ XRD của nguyên liệu ExG và GO được trình bày ở hình 3.1. Kết quả cho thấy, trên giản đồ của ExG xuất hiện một peak sắc nét ở $2\theta \approx 26^{\circ}$, tương ứng với khoảng cách giữa các lớp trong graphite tróc nở khoảng 4 Å. Trong khi đó, quan sát giản đồ XRD của GO, xuất hình một peak nhọn, cường độ cao ở $2\theta \approx$ 11°, tương ứng với khoảng cách giữa các mặt mạng khoảng 8 Å, phù hợp với giá trị khoảng cách giữa các lớp trong vật liệu GO, thay đổi từ 7 đến 9,5 Å [99]. Kết quả này chứng tỏ đã các nhóm chức chứa oxy đã được tạo ra trên bề mặt graphite và xen chèn vào giữa các lớp vật liệu, dẫn tới khoảng cách giữa các lớp được nới rộng. Mặt khác không quan sát thấy peak đặc trưng của ExG trên giản đồ XRD của GO. Như vậy, các tinh thể ExG đã bị oxi hoá thành graphene oxide.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của ExG và GO

Phổ Raman của mẫu GO và nguyên liệu ExG (hình 3.2) xuất hiện peak dải D có đỉnh I_D tại vị trí 1350 cm⁻¹, đặc trưng dao động của C lai hoá sp³ trong cấu trúc 2 chiều của các tấm graphene và peak dải G, với I_G tại vị trí 1575 cm⁻¹, tương ứng

với trạng thái lai hoá sp² vòng 6 cạnh trong cấu trúc của graphite [53, 119]. Nhận thấy, đối với nguyên liệu graphite tróc nở, I_D thấp hơn I_G, tương ứng tỷ lệ I_D/I_G \approx 0,20. Trong khi đó đối với GO, tỷ lệ I_D/I_G \approx 0,737, tương thích với phổ Raman của GO [99]. Đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển dịch cường độ của các dải peak đặc trưng và có sự giãn nở, bóc tách của các lớp graphite để tạo thành GO. Kết quả này phù hợp với số liệu phân tích trên phổ XRD. Cũng từ kết quả tỷ lệ I_D/I_G trong phổ Raman, số lớp của GO được xác định trong khoảng từ 4 đến 5 lớp, theo công thức tính toán trong các tài liệu đã công bố [122–125].



Hình 3.2. Giản đồ Raman của GO và nguyên liệu ExG



Hình 3.3. Phổ FTIR của GO

Phổ FTIR của GO được trình bày trong hình 3.3, cho thấy, dao động kéo của liên kết O-H tại số sóng khoảng 3000-3500 cm⁻¹ (rộng), dao động biến dạng của liên kết O-H (acid) gần 1369 cm⁻¹ (hẹp), dao động kéo của C=O (carboxylic, aldehyde) khoảng 1722 cm⁻¹, dao động kéo của khung C=C (vòng thơm) khoảng từ 1429 cm⁻¹ đến 1614 cm⁻¹ (2, 3 đám phổ). Ở vùng số sóng thấp hơn, xuất hiện đặc trưng của các dao động kéo của C-O ở 1230 cm⁻¹ và C-O-C (epoxyl) ở 1037 cm⁻¹, và dao động biến dạng của liên kết C-H ở khoảng số sóng từ 600 đến 740 cm⁻¹. Các kết quả này tương đồng với kết quả đã công bố trong tài liệu [99].

Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của GO trên ảnh TEM (hình 3.4a) cho thấy, các tấm GO rộng, gần như trong suốt, có sự chồng chập giữa các lớp (mảng đậm màu). Hình thái cấu trúc này cũng được khẳng định một lần nữa bằng ảnh SEM, kích thước tấm GO trên 5 μm trên hình 3.4b.





Hình 3.4. Ảnh TEM (a) và SEM (b) của GO

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố trong cấu trúc của GO (hình 3.5) cho thấy, C và O chiếm phần lớn trong cấu trúc của GO. Tỷ lệ C/O có giá trị khoảng 3,3 theo nguyên tử và khoảng 2,47 theo khối lượng, nằm trong khoảng từ 2,1 đến 2,9, tương ứng với tỷ lệ đặc trưng của vật liệu graphene oxide [97–99]. Ngoài ra, có thể quan sát thấy sự xuất hiện của các nguyên tố khác như Cl, K, Mn, Na với hàm lượng thấp (< 0,2 % theo khối lượng), những nguyên tố này có thể đã đi sâu vào trong cấu trúc của GO, còn sót lại trong quá trình rửa. Mặt khác, kết quả cũng cho thấy hàm lượng S trong GO có hàm lượng khoảng 1,76%, có thể là do sự xuất hiện của nhóm -SO₃H trên bề mặt GO, được hình thành trong quá trình oxi hoá tại môi trường acid sulfuric đặc.



Hình 3.5. Giản đồ EDX của graphene oxide

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

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

Mục này trình bày một phần trong nội dung thứ hai của luận án, tổng hợp xúc tác điện hoá trên cơ sở kim loại quí Pt/rGO, ứng dụng làm xúc tác anode trong DEFC. Các kết quả khảo sát, lựa chọn pha biến tính trên hệ xúc tác Pt/rGO đã được nghiên cứu trong luận án của nghiên cứu sinh Trần Thị Liên (cùng thuộc hướng nghiên cứu của đề tài). Thừa kế trên cơ sở kết quả đó, luận án đã lựa chọn xúc tác Pt-Al/rGO (PtAG) với tỉ lệ Pt:Al = 1:1 theo khối lượng. Các kết quả đặc trưng tính chất, cũng như hoạt tính điện hoá của xúc tác được trình bày dưới đây.

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc pha (hình 3.6) cho thấy, trên giản đồ XRD của rGO chỉ xuất hiện một peak tù có chân rộng, kéo dài từ $2\theta = 15^{\circ}$ đến 30°, với đỉnh peak tại $2\theta \approx 26^{\circ}$, cường độ thấp, đặc trưng cho vật liệu rGO [119]. Tuy nhiên, không quan sát thấy peak đặc trưng của GO tại $2\theta \approx 11^{\circ}$ (Hình 3.1). Theo đó, GO đã bị khử thành rGO.



Hình 3.6. Giản đồ XRD của rGO và xúc tác PtAG

Quan sát giản đồ XRD của xúc tác PtAG cho thấy đường nền khá cao và nhiễu, đặc biệt tại 20 nhỏ hơn 30°, có thể đây là do hiệu ứng nhiễu của vật liệu chất mang rGO. Thêm vào đó, trên giản đồ có sự xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của Pt lần lượt xuất hiện ở các góc quét 20 tại 39°; 46° và 69°, tương ứng với các mặt phản xạ Pt (111), Pt (200) và Pt (220) [53]. Như vậy, pha hoạt tính Pt đã được đưa thành công lên rGO trong thành phần xúc tác PtAG. Tuy nhiên, không thấy sự xuất hiện peak đặc trưng của pha biến tính Al, có thể do Al tồn tại ở dạng vô định hình và không thể xác định được bằng phổ XRD.

Kết quả phân tích phổ Raman của rGO và xúc tác PtAG, trên hình 3.7, cho thấy, trên cả hai giản đồ có sự xuất hiện peak dải G (I_G) có giá trị xấp xỉ 1600 cm⁻¹ tương ứng với trạng thái lai hoá sp² của liên kết C-C trong mạng lục lăng của các vật liệu graphitic và peak dải D (I_D) tại 1350 cm⁻¹ đặc trưng dao động của C lai hoá sp³ trong các tấm graphene [53], [119]. Tuy nhiên, tỉ lệ I_D/I_G có giá trị khác nhau tương ứng: PtAG 1,07 (PtAG) và rGO (1,42), các giá trị này đều lớn hơn so với của GO (0,73). Nguyên nhân có thể do sau quá trình khử, trong cấu trúc của rGO, các nhóm chức chứa oxy bị loại bỏ làm cho độ hoàn thiện của bề mặt lớp graphene tốt hơn, dẫn tới cường độ dải D tăng, cao hơn cường độ dải G. Trong khi đó, đối với xúc tác PtAG, độ khuyết tật mạng graphene cao hơn so với rGO nhưng thấp hơn GO, do sự xuất hiện của các tiểu phân Pt, Al trên bề mặt graphene, gắn tại các vị trí của các nhóm chức chứa oxy đã bị khử.









Kết quả thành phần nguyên tố của xúc tác PtAG, thông qua giản đồ EDX (Hình 3.8) cho thấy, hàm lượng Pt và Al có giá trị lần lượt là 13,98% và 14,26%, tức là tỉ lệ Pt/Al xấp xỉ 1/1, tương đồng với giá trị khoảng 14,3% so với lý thuyết.

Kết quả đặc trưng tính chất hình thái học cho thấy cấu trúc dạng màng mỏng, rộng, có vài lớp chồng lên nhau trên ảnh TEM của rGO (Hình 3.9a). Mặt khác, có thể quan sát thấy các tiểu phân hoạt tính phân bố thành từng đám nhỏ, trên các tấm chất mang graphene, tập trung ở các nếp gấp với kích thước trung bình của các tiểu phân trong khoảng từ 2 nm đến 5 nm (Hình 3.9b-c).



Hình 3.9. Ảnh TEM của rGO (a) và xúc tác PtAG (b, c) tại các độ phân giải khác nhau

Phương pháp quét thế-dòng tuần hoàn là một trong những phương pháp thông dụng để đánh giá hoạt tính của xúc tác điện hoá. Theo các công bố [126–128], trong quá trình EOR, mật độ dòng quét thuận (còn gọi là mật độ dòng quét anode) – I_F – đặc trưng cho mật độ dòng sinh ra từ phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol; mật độ dòng quét thế nghịch (còn gọi là mật độ dòng quét cathode) – I_B – đặc trưng cho mật độ dòng của tổ hợp bao gồm nhiều quá trình như oxi hoá ethanol và các nhóm chức chứa oxy, quá trình khử oxide về dạng kim. Nếu tỉ lệ I_F/I_B kết hợp với giá trị I_F càng cao, phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol diễn ra hoàn toàn hơn, hoạt tính xúc tác càng cao.

Hoạt tính điện hoá của xúc tác PtAG trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trong cả hai môi trường acid và kiềm được trình bày ở hình 3.10.

Các kết quả cho thấy, hoạt tính điện hoá của xúc tác PtAG có giá trị cao trong cả hai môi trường. Cụ thể, trong môi trường acid, giá trị I_F đạt 1200 mA mg_{Pt}^{-1} ; giá trị I_B đạt giá trị 1136 mA mg_{Pt}^{-1} , tương ứng tỉ lệ $I_F/I_B = 1,03$. Tương tự, trong

môi trường kiềm, mật độ dòng I_F đạt 3674 mA mg_{Pt}⁻¹ và mật độ dòng I_B đạt 2060 mA mg_{Pt}⁻¹, tương ứng tỉ lệ $I_F/I_B = 1,78$.



(a) Trong môi trường $H_2SO_4 0, 5 M + C_2H_5OH 1 M$



(b) Trong môi trường NaOH 0,5 M + C₂H₅OH 1 M
 Hình 3.10. Phổ CV của xúc tác PtAG trong EOR
 (tốc độ quét 50 mV/s)

Như vậy, xúc tác PtAG trong môi trường kiềm có hoạt tính cao hơn trong môi trường acid. Hiện tượng này có thể được giải thích là do, trong quá trình phản ứng, trong môi trường acid, các sản phẩm có tính acid như CO_2 hoặc acetic acid có sự khuếch tán chậm, tạo thành một màng mỏng ngăn cản sự tiếp xúc của ethanol với

xúc tác cũng như sự khuếch tán các sản phẩm trung gian khác, tốc độ phản ứng giảm. Trong khi đó, nếu trong môi trường kiềm, các sản phẩm này dễ dàng bị khuếch tán bởi môi trường giàu nhóm OH^- , dẫn tới tốc độ phản ứng không bị ảnh hưởng nhiều. Kết quả là, I_F trong môi trường kiềm đạt cao hơn trong môi trường acid, nhưng đối với I_B lại xảy ra quá trình ngược lại.

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

Các kết quả nghiên cứu trên hệ xúc tác Pt/rGO trong các đề tài nghiên cứu khoa học của PTNTĐ [53, 120] cho thấy xúc tác Pt-Al-Si/rGO có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hoá điện hoá methanol và ethanol. Mặt khác, như đã trình bày ở phần tổng quan, Pd có các cấu trúc tương đồng với Pt. Do vậy, trên cơ sở kế thừa cơ sở khoa học của các kết quả nghiên cứu này, trong khuôn khổ luận án, tổ hợp Al-Si được lựa chọn là tác nhân biến tính chính cho hệ xúc tác điện hoá trên cơ sở Pd/rGO, ứng dụng trong EOR. Các kết quả được trình bày dưới đây.

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

Hoạt tính điện hoá của các mẫu xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si, sử dụng hai loại chất khử khác nhau: Ethylene glycol (PG.E và PASG.E) và NaBH₄ (PG.N và PASG.N) được trình bày ở hình 3.11 và bảng 3.1.

Các kết quả cho thấy, xúc tác không biến tính (PG.E và PG.N) có hoạt tính thấp hơn so với xúc tác biến tính bằng tổ hợp Al-Si (PASG.E và PASG.N) (Hình 3.11). Mặt khác, trên cùng một hệ xúc tác Pd/rGO biến tính, quá trình tổng hợp sử dụng tác nhân khử NaBH₄ tỏ ra hiệu quả hơn so với quá trình khử bằng tác nhân EG. Cụ thể, hoạt tính điện hoá của các xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được sắp xếp theo thứ tự tăng dần mật độ dòng I_F như sau: PG.E (5369 mA mg⁻¹_{Pd}) < PG.N (7457 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASG.E (7822 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASG.N (10705 mA mg⁻¹_{Pd}).





(môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Kết quả bảng 3.1 cho thấy, trong môi trường kiềm, hoạt tính của xúc tác Pd/rGO, biến tính bằng tổ hợp Al-Si trong EOR, cao hơn khoảng 45,7% so với xúc tác không biến tính. Kết quả cũng cho thấy, trên cùng một hệ xúc tác, tác nhân khử NaBH₄ tỏ ra hiệu quả hơn so với tác nhân khử EG, giá trị hoạt tính tăng lên khoảng 36,8%.

Bảng 3.1. Giá trị I_F và I_B của các xúc tác với các tác nhân khử khác nhau (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Xúc tác	I _F / mA mg ⁻¹ Pd	I _B / mA mg ⁻¹ Pd	I _F /I _B
PG.E	5369	3915	1,37
PASG.E	7822	6111	1,28
PG.N	7457	3967	1,88
PASG.N	10705	5531	1,94

Giản đồ CA tại điện thế -0,25 V (hình 3.12) cho thấy, mật độ dòng giảm rất nhanh sau khoảng 50 giây đầu tiên trong quá trình đo. Nguyên nhân có thể do một số hợp chất trung gian như CHO_{ads}, CO_{ads} và acetaldehyde được tạo thành trong

phản ứng oxi hoá ethanol, là các tác nhân gây ngộ độc và giảm độ hoạt động của tâm hoạt tính.





Mặt khác, xúc tác Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si (PASG.E và PASG.N) có độ bền hoạt tính tốt hơn so với xúc tác không biến tính (PG.E và PG.N). Ngoài ra, khi sử dụng tác nhân khử NaBH₄, khả năng chống ngộ độc của hệ xúc tác cũng được tăng lên. Cụ thể, sau 4000s, mật độ dòng còn lại tương ứng theo thứ tự PG.E (21,6 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASG.E (104,4 mA mg⁻¹_{Pd}) < PG.N (210,6 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASG.N (288,4 mA mg⁻¹_{Pd}). Kết quả này có thể giải thích bởi sự xuất hiện của pha giả boehmite (AlOOH) và silica (SiO₂) trong thành phần của xúc tác biến tính bằng Al-Si [53], các pha này có thể hấp phụ cạnh tranh các hợp chất trung gian sinh ra trong quá trình phản ứng, giải phóng các tâm kim loại Pd khỏi các hợp chất này, giúp tăng các tâm hoạt động hiệu quả trên bề mặt xúc tác. Kết quả dẫn tới, phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol diễn ra dễ dàng hơn, mật độ dòng thu được cao hơn.

Để giải thích rõ hơn các kết quả này, một số phương pháp phân tích đặc trưng tính chất xúc tác được tiến hành, các kết quả được trình bày sau đây.

Hàm lượng kim loại quí Pd và các nguyên tố khác được xác định bằng phương pháp ICP-OES, kết quả được trình bày ở bảng 3.2.

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

Bảng 3.2. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO

Kết quả cho thấy, hàm lượng pha hoạt tính Pd trong thành phần của xúc tác có giá trị gần bằng 1/3 hàm lượng Pd theo lý thuyết, tương ứng, hàm lượng Pd đạt xấp xỉ 10% khối lượng so với khoảng 27% đến 28% khối lượng theo lý thuyết. Hàm lượng các pha biến tính xác định được lần lượt là Al khoảng 0,34% và Si khoảng hơn 2 % khối lượng. Đặc biệt, có thể thấy được sự xuất hiện của Na, hàm lượng chỉ khoảng 0,12 đến 0,15% đối với các xúc tác được khử bằng tác nhân NaBH4. Nguyên nhân có thể do Na đi sâu vào cấu trúc của xúc tác và chưa được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình rửa. Tuy nhiên, kết quả cho thấy, tác nhân khử NaBH4 làm tăng hàm lượng Pd trong thành phần của xúc tác khi so sánh với EG, tương ứng 9,71% và 8,78% trong PG.N và PASG.N so với 8,83% và 8,34% trong PG.E và PASG.E. Nguyên nhân có thể do sự giải phóng hydro nguyên tử (H), trong NaBH4, tác nhân có tính khử mạnh, tăng hiệu quả quá trình khử [129].

Hình 3.13 trình bày rõ hơn trạng thái oxi hoá của pha hoạt tính và pha biến tính trên bề mặt xúc tác PASG.N bằng giản đồ huỳnh quang điện tử tia X (XPS).



Hình 3.13. Giản đồ XPS (a), Pd 3d (b) và C 1s (c) của xúc tác PASG.N Trên giản đồ hình 3.13a có thể quan sát thấy sự xuất hiện của các peak đặc trưng với các trạng thái năng lượng của C 1s, O 1s, Al 2s, Al 2p, Si 2s và Si 2p.

Thêm vào đó, xúc tác PASG.N được tổng hợp theo phương pháp khử hoá trong công bố [53], do vậy, Al và Si trong thành phần xúc tác có thể tồn tại ở dạng giả boehmite (AlOOH) và silica vô định hình (SiO₂). Mặt khác, trên giản đồ XPS, quan sát thấy peak đặc trưng của Pd 3d. Đặc biệt, có sự xuất hiện của các peak đặc trưng của Na ở trạng thái năng lượng Na 1s ở vị trí 1072,4 eV và Na_{KLL} ở 496,3 eV [130], kết quả này tương ứng với kết quả ICP trước đó. Đây là phát hiện mới mà chưa có tài liệu nào đề cập đến và có thể là tác nhân quan trọng dẫn tới sự tăng cường hoạt tính và độ bền của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng Al-Si, khử bằng NaBH₄ đối với phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trong môi trường kiềm.

Hình 3.13b thể hiện giản đồ chi tiết mức năng lượng của Pd 3d. Sau quá trình giải phổ, có thể thấy rõ sự xen phủ spin-obitan của các trạng thái lai hoá $3d_{5/2}$ và $3d_{3/2}$ [131]. Theo đó, trạng thái lai hoá Pd 3d được tách thành các peak tương ứng với Pd (0) – dạng kim loại và Pd (II) dạng oxit. Quan sát trên giản đồ có thể thấy rõ Pd (0) tương ứng với các peak ở mức năng lượng 335,7 eV và 340,9 eV; Pd (II) tương ứng với các peak ở vị trí 336,7 eV và 342,6 eV. Kết quả cho thấy, chiều cao và diện tích peak của Pd (II) hoàn toàn thấp hơn nhiều so với Pd (0). Điều này cho thấy quá trình khử Pd (II) về Pd (0) đã diễn ra hầu như hoàn toàn.

Bên cạnh đó, từ kết quả giản đồ hình 3.13b, thông qua giá trị diện tích peak, xác định được phần trăm tương ứng của Pd (0) và Pd (II) là 53,6% và 37,81%, tương ứng với tỉ lệ Pd (0)/Pd (II) = 1,41 trong tổng hàm lượng Pd trong xúc tác PASG.N. Hơn nữa tổng hàm lượng Pd trong xúc tác nằm trong khoảng 8,23%, hàm lượng các pha biến tính như Al, Si, Na tương ứng 0,38%, 2,44% và 0,19%. Các kết quả này tương đồng với kết quả ICP-OES (bảng 3.2) vì lượng pha hoạt tính Pd và biến tính Al-Si-Na đều mất đi trừ 1/3 đến 2/3 so với lý thuyết.

Mặt khác, trạng thái mức năng lượng C 1s có thể quan sát thấy rõ ràng trên giản đồ XPS của rGO trong thành phần của xúc tác PASG.N (hình 3.13c). Sau quá trình giải phổ, có thể nhận thấy sự xuất hiện của các peak đặc trưng của trạng thái lai hoá sp² trong liên kết C=C ở mức năng lượng 284,4 eV, tương ứng với liên kết của C trong các lớp graphite; trạng thái lai hoá sp³ C-O ở 285,8 eV và 289,4

eV, tương ứng với các liên kết trong nhóm hydoxyl và nhóm epoxy trong cấu trúc mạng graphene oxide [131].

Như vậy, từ các kết quả thu được ở trên có thể nhận định rằng, với xúc tác Pd/rGO biến tính bởi tổ hợp Al-Si, tác nhân khử NaBH₄ tỏ ra hiệu quả hơn so với ethyleneglycol, thể hiện ở hàm lượng Pd trong xúc tác lớn hơn, và hoạt tính điện hoá trong EOR đạt giá trị cao hơn. Hơn nữa, sự xuất hiện của Na trong thành phần xúc tác khử bằng NaBH₄ có thể là một yếu tố ảnh hưởng tốt tới hoạt tính điện hoá của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO. Vai trò của Na sẽ được trình bày ở mục tiếp theo.

3.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân biến tính Na đến tính chất của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính

Sự xuất hiện của Na với khả năng nhường electron cao hơn, độ âm điện lớn hơn so với Pd [86], có lợi thế hơn trong quá trình hấp phụ cạnh tranh oxy, xúc tiến cho quá trình oxi hoá các hợp chất trung gian như CO_{ads}, CHO_{ads}, nhờ đó, giảm sự ngộ độc dẫn tới mất hoạt tính của tâm hoạt động Pd Kết quả là, hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác được tăng lên. Do vậy, pha biến tính Na đã được chủ động thêm vào với hàm lượng thích hợp. Kết quả khảo sát sơ bộ cho thấy, các mẫu xúc tác có hàm lượng khoảng 7% Na (theo lý thuyết) cho kết quả hoạt tính tốt nhất. Các kết quả hoạt tính điện hoá và đặc trưng tính chất của dòng xúc tác này được trình bày dưới đây.

Hoạt tính xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trong môi trường kiềm thông qua phổ CV được trình bày ở hình 3.14 và bảng 3.3.

Xúc tác	I_F , mA mg ⁻¹ _{Pd}	I_B , mA mg ⁻¹ _{Pd}	I _F /I _B
PG.E	5369	3915	1,37
PNG.E	6988	5273	1,33
PASG.E	7822	6111	1,28
PASGN.E	8800	4367	2,02
PG.N	7457	3967	1,88

Bảng 3.3. Giá trị I_F và I_B của xúc tác Pd/rGO biến tính (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc đô quét 50 mV s⁻¹)

Xúc tác	I _F , mA mg ⁻¹ Pd	I_B , mA mg ⁻¹ _{Pd}	I _F /I _B
PNG.N	8357	4687	1,78
PASG.N	10705	5531	1,94
PASGN.N	16138	7949	2,03



Hình 3.14. Phổ CV của xúc tác Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si (Na) (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Kết quả cho thấy rằng, với cả hai loại chất khử, NaBH₄ và EG, các xúc tác được bổ sung Na có hoạt tính cao hơn các mẫu không có Na. Hơn nữa, vai trò của Na hoàn toàn độc lập với sự ảnh hưởng của tác nhân khử. Hai yếu tố này có sự tương hỗ lẫn nhau trong việc làm tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác. Cụ thể, trong trường hợp sử dụng chất khử EG, hoạt tính xúc tác tính theo I_F tăng lên khi thêm pha biến tính Na, và được sắp xếp theo thứ tự: PG.E (5369 mA mg⁻¹_{Pd}) < PNG.E (6988 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASG.E (7822 mA mg⁻¹_{Pd}) < PASGN.E (8800 mA mg⁻¹_{Pd}). Khi thay thế bằng chất khử NaBH₄, hoạt tính của dòng xúc tác này được tăng lên. Đặc biệt, giá trị I_F của PASGN.E (8800 mA mg⁻¹_{Pd}). Mặt khác, tỉ lệ I_F/I_B của dòng xúc tác được biến tính bằng Na, kết hợp cùng tác nhân khử NaBH₄, cao hơn so với các xúc tác sử dụng chất khử EG, tương ứng trong khoảng từ 1,88 đến 2,03 và từ 1,37 đến 2,02 (bảng 3.3). Theo đó, quá trình oxi hoá điện hoá ethanol trên

xúc tác biến tính bằng Na kết hợp khử bằng NaBH4 được diễn ra hoàn toàn hơn.



Hình 3.15. Phổ CA của xúc tác Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si (Na) (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, E = -0,25 V)

Hình 3.15 biểu diễn đường quét CA của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng hệ Al-Si có hoặc không có Na. Kết quả cho thấy, sự có mặt của Na làm tăng độ bền và khả năng chống ngộ độc của xúc tác Pd/rGO biến tính thông qua độ dốc và hình dáng phổ CA

Cụ thể, trong trường hợp cùng sử dụng chất khử là EG, phổ CA của xúc tác bổ sung Na (PASGN.E, đường màu đỏ) có độ dốc thấp hơn so với xúc tác không thêm Na (PASG.E, đường màu xanh) ở khoảng 2000 giây đầu tiên của quá trình đo. Tuy nhiên, sau 4000 giây, hoạt tính của hai loại xúc tác có giá trị tương đương. Trong khi đó, khi sử dụng chất khử NaBH₄, phổ CA có sự khác biệt rõ rệt giữa xúc tác không thêm Na (PASG.N, đường màu cam) và bổ sung Na (PASGN.N, đường mầu đen). Theo đó, phổ CA của xúc tác PASGN.N có độ dốc thấp nhất, tức là có độ giảm nhỏ nhất. Sau 4000 giây đo, mật độ dòng của xúc tác PASGN.N (bổ sung Na, khử bằng NaBH₄) giảm còn 680 mA mg_{Pd}⁻¹, cao hơn khoảng 2,3 lần so với xúc tác PASG.N (không bổ sung Na, khử bằng NaBH₄). Như vậy, độ bền và khả năng chống ngộ độc bởi các hợp chất trung gian trong EOR, của hệ xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được cải thiện dưới sự có mặt của Na.

Bảng 3.4 trình bày hàm lượng các nguyên tố pha hoạt tính và pha biến tính của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO, xác định bằng phương pháp ICP-OES.

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

Bảng 3.4. Hàm lượng Pd và pha biến tính của xúc tác Pd/rGO bằng phương pháp ICP-OES

Kết quả cho thấy, hàm lượng các nguyên tố trong thành phần xúc tác chỉ bằng khoảng 1/3 so với hàm lượng theo lý thuyết. Trong đó, hàm lượng pha hoạt tính Pd nằm trong khoảng từ 7,5% đến 9,2%. Hàm lượng các nguyên tố biến tính tương ứng như sau: Al từ 0,27% đến 0,29%; Si từ 1,83% đến 2,3% và Na từ 2,4% đến 2,6%. Thêm vào đó, đối với các mẫu xúc tác được khử bằng NaBH₄ luôn có hàm lượng Pd cao hơn so với các xúc tác được khử bằng EG.

Trên giản đồ phổ Raman của chất mang rGO và các mẫu xúc tác (Hình 3.16.), có sự xuất hiện peak dải G (I_G) có giá trị xấp xỉ 1600 cm⁻¹ và peak dải D (I_D) tại 1350 cm⁻¹. Bên cạnh đó, phổ Raman của các xúc tác và rGO có hình dạng tương tự nhau, nhưng khác nhau ở tỉ lệ I_D/I_G, theo thứ tự: PASG.N (1,02) < PASGN.N (1,10) < rGO (1,42) < PASG.E (1,98). Theo các tài liệu đã công bố [82, 132, 133], I_D > I_G có nguyên nhân do xuất hiện các khuyết tật mạng, dưới sự có mặt của Pd kim loại hoặc oxide PdO trên bề mặt chất mang và sự khử các nhóm chức chứa oxy trong quá trình chuyển hoá từ GO sang rGO.



Hình 3.16. Phổ Raman của rGO và các xúc tác





Quan sát phổ hồng ngoại của GO (Hình 3.17a) nhận thấy, xuất hiện các peak đặc trưng cho các dao động của các liên kết chứa oxy như O-H ở gần 3500 cm⁻¹ và xung quanh 1400 cm⁻¹; C=O ở 1760 cm⁻¹; và C-O ở khoảng 1100 cm⁻¹.

Tuy nhiên, trên phổ FTIR của xúc tác PASGN.N (Hình 3.17b), cường độ các peak này suy giảm rõ rệt, thậm chí không xuất hiện. Hơn nữa, trên giản đồ còn quan sát thấy tín hiệu tại số sóng 1600 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động C=C. Nguyên

nhân có thể do sự giảm số lượng các nhóm chứa chức chứa oxy sau quá trình khử từ GO thành rGO.

Hình 3.18 biểu diễn ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu xúc tác. Kích thước hạt trung bình d_n được xác định từ biểu đồ phân bố kích thước hạt [134].

Kết quả cho thấy, các tiểu phân nano kim loại phân tán thưa thớt trên màng mỏng graphene, tuy nhiên, kích thước của chúng có sự khác nhau tương ứng với tác nhân khử. Ví dụ, với xúc tác PASG.N và PASGN.N (khử bằng NaBH₄) có kích thước các tiểu phân Pd từ 7 nm đến 14 nm (hình 3.18b và hình 3.18c), trong khi, với xúc tác PASG.E (khử bằng EG) kích thước hạt lớn hơn 3 lần, từ 20 nm đến 36 nm (hình 3.18a). Theo đó, tác nhân khử NaBH₄ có sự ảnh hưởng đến phân bố của các tiểu phân nano kim loại trên bề mặt chất mang graphene theo chiều hướng tốt hơn so với tác nhân EG. Đây có thể là nguyên nhân giải thích cho việc hoạt tính điện hoá của xúc tác Pd/rGO biến tính khử bằng NaBH₄, trong EOR, có giá trị cao hơn so với xúc tác khử bằng EG.

Bên cạnh đó, các tiểu phân nano kim loại của PASGN.N (bổ sung Na) được giãn với mật độ phân bố cao hơn so với xúc tác PASG.N (không có Na). Đây có thể là lời giải thích hợp lý cho việc hoạt tính điện hoá của xúc tác có bổ sung Na trong EOR, cao hơn so với xúc tác không bổ sung Na.

Ngoài ra, có thể quan sát thấy rằng, các tiểu phân nano kim loại trong xúc tác PASGN.N có xu hướng kết tụ để hình thành các cụm hạt có kích thước lớn hơn ở ngoài rìa, hoặc nếp gấp của các tấm graphene. Nguyên nhân có thể do sự có mặt của Na, hình thành pha lập phương NaPd₃O₄, trong đó các tâm hoạt động Pd liên kết với 8 nguyên từ oxy, tạo nên tâm hoạt động lớn hơn [86]. Trong khi đó, nếu không có sự có mặt của Na, pha tứ diện PdO có kích thước nhỏ hơn.



Hình 3.18. Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các xúc tác PASG.E (a) PASG.N (b) và PASGN.N (c) với các độ phân giải khác nhau

Diện tích bề mặt hoạt động điện hoá (EASA) của điện cực chứa xúc tác trên cơ sở Pd/rGO được xác định bởi đương lượng điện sử dụng trong phản ứng khử PdO tạo thành kim loại Pd và được tính theo công thức [135]:

$$EASA = \frac{Q}{S \times m_{Pd}} \tag{2}$$

Trong đó:

Q: Đương lượng điện Coulombic (đơn vị mC), xác định bằng phép đo điện

hoá;

 m_{Pd} : Khối lượng Pd trong xúc tác (đơn vị mg_{Pd}) trên bề mặt điện cực, xác định bằng phương pháp ICP-OES

S : Hằng số được lấy bằng 0,405 mC cm⁻², là giá trị đương lượng điện Coulombic tính cho một đơn vị diện tích 1 lớp PdO để chuyển hoá hoàn toàn tạo thành kim loại Pd

Giá trị EASA và kích thước hạt trung bình d_n được trình bày trong bảng 3.5.

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

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

Kết quả cho thấy giá trị EASA được sắp xếp theo thứ tự: PASG.E (1502 m² g⁻¹_{Pd}) < PASG.N (1937 cm² mg⁻¹_{Pd}) < PASGN.N (2076 cm² mg⁻¹_{Pd}). Kết quả này tương đồng với kết quả TEM (hình 3.18). Kích thước hạt càng lớn, diện tích hoạt động điện hoá càng nhỏ [136].

Như vậy, từ các kết quả trên, nhận thấy, pha biến tính Na có ảnh hưởng tốt đến việc tăng hoạt tính điện hoá của xúc tác Pd/rGO biến tính trong EOR.

Tuy vậy, độ ổn định hoạt tính (thời gian sống) của xúc tác là một yếu tố quan trọng trong việc tăng khả năng ứng dụng của vật liệu trong thực tế. Các kết quả dưới đây trình bày khảo sát ảnh hưởng của Na đến thông số này của xúc tác Pd/rGO biến tính trong EOR, tại môi trường kiềm.

Thời gian sống của xúc tác PASG.N và PASGN.N được xác định qua 500 vòng quét CV trong khoảng điện thế từ -0,8V đến 0,5V. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 3.6, hình 3.19 và hình 3.20.

Trước tiên, theo kết quả khảo sát, sau 15 vòng quét đầu tiên, các xúc tác được hoạt hoá và ổn định hoạt tính, do vậy, giá trị mật độ dòng quét thuận tại vòng quét thứ 15 được lựa chọn làm giá trị so sánh ($I_F 15^{th}$), áp dụng cho tất cả các xúc tác.

Đối với xúc tác PASGN.N (bổ sung Na), tốc độ giảm hoạt tính điện hoá thấp, au 200 vòng quét, mật độ dòng $I_F 200^{th} \approx 84\% I_F 15^{th}$, sau 500 vòng quét, $I_F 500^{th} \approx 68\% I_F 15^{th}$.



Hình 3.19. Phổ CV của xúc tác PASGN.N sau 500 vòng quét (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.20. Phổ CV của xúc tác PASG.N sau 500 vòng quét (môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Theo cách tương tự, hoạt tính xúc tác PASG.N (không bổ sung Na) cũng giảm dần khi tăng số vòng quét (hình 3.20). Tuy nhiên, tốc độ giảm hoạt tính nhanh hơn so với xúc tác PASGN.N. Tương ứng, sau 500 vòng quét, $I_F 500^{th} \approx 27\% I_F 15^{th}$.

Như vậy, có thể nhận định rằng, độ ổn định hoạt tính của xúc tác PASGN.N được cải thiện đáng kể khi bổ sung vào xúc tác một lượng thích hợp Na.

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

	Mật độ dòng quét thuận - I _F / mA mg ⁻¹ Pd							
Xúc tác	I 15th	$I_{\rm F}$	I_F	$I_F200^{th}/$	I _F	I _F	I _F	$I_F \; 500^{\text{th}}/$
	1 _F 13	100 th	200 th	$I_F \; 15^{th}$	300 th	400 th	500 th	$I_F \; 15^{th}$
PASGN.N	16138	14175	13816	0,84	12751	12342	10864	0,68
PASG.N	10705	9100	8565	0,80	6884	4956	2884	0,27

(môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Nguyên nhân có thể được đưa ra ở đây là do sự bám dính của pha hoạt động (tiểu phân nano Pd) trên bề mặt của chất mang graphene được ổn định hơn dưới sự xuất hiện của tổ hợp pha biến tính Al-Si-Na. Ảnh TEM (Hình 3.21) của các xúc tác PASG.N và PASGN.N trước và sau 500 vòng quét CV trong môi trường NaOH 0,5 M + C_2H_5OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹ trình bày rõ hơn luận điểm này.

Cụ thể, trong trường hợp của xúc tác PASGN.N, sau 500 vòng quét, các tiểu phân pha hoạt tính có xu hướng kết tụ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn, từ 60 nm đến 130 nm (Hình 3.21c). Hơn nữa, mật độ phân bố các tiểu phân trên bề mặt graphene giảm, chủ yếu tập trung ở rìa ngoài hoặc nếp gấp của tấm graphene. Tuy nhiên, trong trường hợp của xúc tác PASG.N, dường như chỉ quan sát thấy các tấm graphene và xuất hiện rất ít các tiểu phân, dẫn tới hoạt tính của xúc tác giảm nhanh. Theo Nicola Seriani [86], nguyên nhân có thể là do sự tạo thành pha NaPd₃O₄ khi hàm lượng của Na đủ lớn (bằng khoảng 1/4 so với hàm lượng Pd), trong xúc tác PASGN.N. Theo cách này, mỗi nguyên tử O sẽ liên kết thêm với cation Na ở cạnh nó, để làm giảm điện thế tĩnh trong liên kết, yếu tố chính trong việc làm bền cấu trúc. Trong khi đó, khi Na được bổ sung với hàm lượng quá nhỏ (khoảng 1/50 so với hàm lượng Pd, trong xúc tác PASG.N), có thể dẫn tới giảm điện thế tĩnh nhưng không nhiều, pha PdO tứ diện được tạo thành nhiều hơn, trong đó mỗi nguyên tử O sẽ liên kết với 3 nguyên tử Pd, có độ bền kém hơn so với pha lập phương NaPd₃O₄ [86, 137].



Hình 3.21. Ảnh TEM của xúc tác PASGN.N và PASG.N trước (a, b) và sau 500 vòng quét CV (c, d) (môi trường NaOH 0,5 M + C₂H₅OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)



Hình 3.22. Ảnh SEM của xúc tác PASGN.N trước (a) và sau 500 vòng quét CV (b) (môi trường NaOH 0,5 M + C₂H₅OH 1 M, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Ånh SEM (Hình 3.22) cho thấy rõ hơn sự thay đổi về đặc trưng hình thái học của xúc tác PASGN.N theo trước và sau 500 vòng quét CV, trong môi trường NaOH 0,5 M + C_2H_5OH 1 M. Theo đó, trước phản ứng lớp xúc tác tạo thành các

"khối" đồng nhất, tuy nhiên, các khối này bị nứt vỡ sau phản ứng. Hơn nữa, trên hình 3.22b còn quan sát thấy một số lượng thanh dài xen lẫn nhau. Đây dường như là các pha hoạt động Pd có thể bị tách khỏi bề mặt graphene và kết tụ lại với nhau sau hàng trăm vòng quét CV liên tục, dẫn tới hoạt tính điện hoá của xúc tác giảm.



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

(môi trường NaOH 0,5 $M + C_2H_5OH 1 M$, tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Giản đồ XRD (Hình 3.23) cho thấy sự thay đổi về pha trong cấu trúc của xúc tác PASGN.N trước và sau 500 vòng quét CV, trong môi trường NaOH 0,5 M + $C_2H_5OH 1$ M. Theo đó, trên giản đồ XRD của xúc tác trước phản ứng (hình 3.22a), có thể quan sát thấy peak đặc trưng ở $2\theta \approx 40,5^{\circ}$ tương ứng với Pd (111) [138, 139], peak ở $2\theta \approx 21^{\circ}$, $39,5^{\circ}$ tương ứng với tinh thể NaPd₃O₄ [140]. Trong khi đó trên giản đồ của xúc tác sau phản ứng, quan sát thêm được các peak đặc trung ở $2\theta \approx 43^{\circ}$, 63° tương ứng với tinh thể PdO (110) và PdO (103) [139]. Kết quả này cho thấy tinh thể PdO được hình thành trong quá trình phản ứng.

Như vậy, trong các loại xúc tác Pd/rGO biến tính, ứng dụng trong EOR, tổ hợp Al-Si-Na và đặc biệt là Na, làm tăng đáng kể hoạt tính, độ bền hoạt tính điện hoá của xúc tác. Mặt khác, chất khử NaBH₄ tỏ ra hiệu quả hơn so với EG, thể hiện không chỉ ở khả năng cải thiện độ phân tán các tiểu phân hoạt tính trên bề mặt chất mang mà còn làm giảm kích thước của các tiểu phân này, dẫn tới hoạt tính

xúc tác được tăng lên. Đặc biệt, xúc tác PASGN.N cho kết quả hoạt tính rất cao với giá trị mật độ dòng I_F đạt hơn 16000 mA mg⁻¹_{Pd}, cao nhất trong các công trình đã được công bố về xúc tác trên cơ sở Pd [78], [82]. Mặt khác, độ ổn định hoạt tính của xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na, khử bằng NaBH₄ khá cao, chỉ giảm khoảng 32% sau 500 vòng quét. Kết quả này mở ra một hướng nghiên cứu mới về tác nhân biến tính xúc tác Al-Si-Na, vừa làm tăng đáng kể hoạt tính, vừa cải thiện độ bền và độ ổn định của hoạt tính xúc tác trên cơ sở Pd/rGO trong phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol trong môi trường kiềm.

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

Dung môi phân tán là một yếu tố linh động, tuỳ thuộc từng loại xúc tác, cũng như khả năng phân tán nafion và hạt xúc tác trong dung môi đó. Dựa trên các tài liệu đã công bố [19, 21–24, 40] và điều kiện thực tế trong quá trình thực hiện luận án, ba loại dung môi tiêu biểu được lựa chọn cho quá trình chế tạo mực bao gồm: Ethanol, isopropanol và n-butylaceate và chất điện ly nafion được lựa chọn trong thành phần của mực. Nước được sử dụng như một loại dung môi so sánh trong nội dung này. Một số tính chất vật lý của các dung môi được trình bày ở bảng 3.7 [141].

Dung môi	Điểm sôi	Độ nhớt ở	Độ tan ở 20°C/	
	ở 760 mmHg / ºC	25°C, cP	g trong 100 mL nước	
Nước	100,20	0,56	-	
n-butylacetate	126,10	0,68	0,68	
Isopropanol	82,60	1,96	Trộn lẫn hoàn toàn	
Ethanol	78,20	1,07	Trộn lẫn hoàn toàn	

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

Mặt khác, các kết quả thu được từ quá trình khảo sát sơ bộ, luận án lựa chọn các tỉ lệ giữa dịch xúc tác và dung môi nghiên cứu bao gồm: 1/2, 1/1 và 2/1 (tính theo thể tích). Các tỷ lệ này đảm bảo độ hàm lượng xúc tác trong mực và độ nhớt

của hỗn hợp ở khoảng giá trị thích hợp, không làm ảnh hưởng quá nhiều đến tính chất của lớp phủ trên điện cực anode.

3.4.1. Ảnh hưởng của dung môi và tỷ lệ pha chế mực xúc tác đến tính chất điện cực anode

Ảnh TEM của mực xúc tác PtAG, được trình bày ở hình 3.24. Quan sát ảnh TEM cho thấy, các dung dịch mực xúc tác đều có sự phân bố đồng đều các tiểu phân hoạt tính trên màng mỏng rGO. Kích thước trung bình của tiểu phân Pt trong mực CI-WATER (hình 3.24a) và CI-EtOH(1/1) (hình 3.24b) có giá trị từ 4,2 đến 4,5 nm.

Với mực CI-NBA(1/1) (hình 3.24c) và CI-IPA(1/1) (hình 3.24d), có sự tăng nhẹ về kích thước của tiểu phân (~ 4,7 nm), nguyên nhân có thể do sự kết tụ và phân tán lại của các tiểu phân này trong quá trình điều chế mực, khi sử dụng dung môi NBA và IPA. Như vậy, có thể nhận định rằng, quá trình pha mực không ảnh hưởng nhiều đến sự phân bố và kích thước các tiểu phân kim loại trên bề mặt chất mang.





Hình 3.24. Ảnh TEM và phân bố kích thước của mực CI-WATER (a); CI-NBA(1/1) (b); CI-IPA(1/1) (c) và CI-EtOH(1/1) (d)

Theo các tài liệu đã công bố [33, 40] một số tác nhân như sự liên kết giữa xúc tác và nafion, độ phân tán của xúc tác trong dung môi có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hoạt động điện hoá của điện cực và khả năng hoạt động của pin DAFC. Các yếu tố này cũng có ảnh hưởng nhất định đến sự tạo thành của các vết nứt trên bề mặt điện cực. Khi các vết nứt xuất hiện, bề mặt lớp xúc tác trở nên gồ ghề, chia thành các đám nhỏ, liên kết rời rạc, độ bám dính với bề mặt vải carbon không cao, dễ bị bong tróc sau khi làm khô. Kết quả là, hiệu quả hoạt động điện hoá của điện cực và mật độ công suất của pin giảm.

Quan sát hình ảnh bề mặt ở hình 3.25a cho thấy bề mặt nhẵn, mịn của đế vải carbon. Trong khi đó, bề mặt của lớp xúc tác CI-WATER xuất hiện các vết nứt (hình 25b). Nguyên nhân có thể do nước không phải là dung môi thích hợp để phân tán nafion và xúc tác, vì vậy, sự liên kết giữa chúng chưa tốt, các ionomer bị tách ra và kết tụ lại thành từng đám lớn.

Lớp carbon xốp trên để vải carbon được quan sát rõ hơn trên ảnh SEM (hình

3.26a). Hình 3.26b cho thấy, sự xuất hiện của các vết nứt dạng chữ I và các lỗ hổng trên bề mặt của lớp xúc tác phủ mực CI-WATER. Hiện tượng này có thể được giải thích do liên kết kém bền của ionomer và xúc tác PAG trong dung môi nước.





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





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

Hình ảnh bề mặt của điện cực phủ mực CI-NBA (hình 3.27) cho thấy sự xuất hiện của các vết nứt với mật độ lớn. Điển hình như trong trường hợp mực CI-NBA(1/1), các vết nứt sơ cấp dạng chữ I xuất hiện nhiều do các lực ép đẳng hướng và bất đẳng hướng trong vi cấu trúc không đồng đều [40]. Trong khi đó, đối với lớp xúc tác CI-NBA(1/0,5) và CI-NBA(1/2), các vết nứt thứ cấp dạng chữ T và Y xuất hiện nhiều hơn. Hơn nữa, xuất hiện nhiều khe, rãnh giữa các tấm nhỏ của lớp xúc tác.

Ånh SEM của các điện cực phủ mực CI-NBA (hình 3.28) cho thấy rõ hơn các bề mặt không bằng phẳng của lớp xúc tác. Kết quả này cho thấy, dung môi n-

butylacetate chưa phải là dung môi thích hợp để kết hợp với dịch huyền phù xúc tác đã phân tán sẵn trong nước. Mặt khác, độ tan trong nước của dung môi này thấp, khoảng 0,68 g/100 g nước (bảng 3.7), hỗn hợp mực tồn tại dạng nhũ, đây được cho là nguyên nhân tách ionomer khỏi hạt xúc tác. Theo đó, những hạt xúc tác hoặc nafion ở dạng riêng rẽ, không có hoặc liên kết kém và bề mặt lớp xúc tác có sự phân tách và gồ ghề cao [142].



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



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

Kết quả được trình bày trên hình 3.29 cho thấy, bề mặt các điện cực phủ mực CI-IPA khá bằng phẳng, đồng đều hơn so với điện cực phủ mực CI-NBA và CI-WATER. Không quan sát thấy vết nứt trên bề mặt lớp xúc tác CI-IPA(1/1) và CI-IPA(1/0,5) (hình 3.29a-b). Tuy nhiên, một vài vết nứt nhỏ dạng chữ I và U xuất hiện trên bề mặt của điện cực phủ CI-IPA(1/2) (hình 3.29c).

Bề mặt lớp xúc tác CI-IPA(1/1) ít gồ ghề nhất và không xuất hiện vết nứt (hình 3.29a). Trong khi đó, bề mặt điện cực phủ mực CI-IPA(1/0,5) (hình 3.30b) không đồng nhất, xuất hiện các lỗ nhỏ và các cụm xúc tác kích thước vừa và nhỏ, không
quan sát thấy các vết nứt. Hình 3.30c cho thấy, bề mặt lớp xúc tác CI-IPA(1/2) phẳng hơn, tuy nhiên, có sự xuất hiện một số vết nứt sơ cấp dạng chữ I cùng một số cụm hạt xúc tác trên bề mặt điện cực.



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



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

Theo các nghiên cứu trước đó [40], [142], nguyên nhân của hiện tượng này có thể do sự pha loãng và quá trình bay hơi dung môi đã ảnh hưởng đến vi cấu trúc lớp xúc tác sau khi làm khô. Trong trường hợp điện cực phủ mực CI-IPA(1/2), hàm lượng dung môi IPA cao, các giọt mực sẽ trải rộng hơn trên bề mặt đế vải carbon khi phủ. Tuy nhiên, dung môi và nafion có độ khuếch tán cao hơn, làm giảm liên kết giữa xúc tác và nafion. Kết quả là, bề mặt không bằng phẳng và vi cấu trúc lớp xúc tác không đồng nhất. Đây là nguyên nhân chính dẫn tới các vết nứt xuất hiện trên bề mặt lớp xúc tác [40].

Ngược lại, trong trường hợp mực CI-IPA(1/0,5) hàm lượng dung môi trong thành phần mực xúc tác thấp, dẫn tới trong quá trình phủ, tốc độ khuếch tán các giọt mực trên đế vải carbon thấp. Do đó, chiều cao các giọt xúc tác khi khô không

đồng nhất, bề mặt lớp xúc thu được gồ ghề, các lỗ hổng xuất hiện nhiều hơn [40].

Như vậy, với dòng mực xúc tác CI-IPA, tỷ lệ thể tích giữa dịch huyền phù xúc tác và dung môi là 1:1, tương ứng với mực CI-IPA(1/1) là phù hợp nhất để chế tạo điện cực với bề mặt đồng nhất và không có vết nứt.



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



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

Hình 3.31 trình bày hình ảnh bề mặt các điện cực phủ dòng mực xúc tác CI-EtOH. Kết quả cho thấy, bề mặt lớp xúc tác trên các điện cực này bằng phẳng và mịn hơn so với lớp xúc tác từ các dòng mực trước đó với dung môi nước, NBA và IPA. Thêm vào đó, không quan sát thấy vết nứt trên lớp xúc tác CI-EtOH đối với cả 3 hỗn hợp mực có tỷ lệ khác nhau.

Ånh SEM hình 3.32a cho thấy, lớp xúc tác CI-EtOH(1/1) có bề mặt bằng phẳng và đồng đều cao nhất. Trong khi, bề mặt điện cực phủ CI-EtOH(1/0,5) gồ ghề, xuất hiện một số lỗ hổng và vết lõm lớn (hình 3.32b) và bề mặt lớp xúc tác CI-EtOH(1/2) cũng có độ đồng đều như CI-EtOH(1/1) nhưng xuất hiện nhiều điểm cao, kém bằng phẳng hơn (hình 3.32c).

So sánh với mực CI-IPA(1/1), bề mặt điện cực phủ mực CI-EtOH(1/1) cho thấy sự bằng phẳng và đồng đều hơn. Điều này có thể được giải thích là do độ nhớt của ethanol thấp hơn IPA (1,07 so với 1,96) (bảng 3.7), dẫn tới độ chảy của mực CI-EtOH(1/1) tốt hơn mực CI-IPA(1/1). Điều này giúp cho lớp xúc tác trên điện cực sau phủ mỏng, đồng đều, ít khuyết tật và bằng phẳng hơn sau quá trình làm khô.



Hình 3.33. Ảnh SEM điện cực phủ mực CI-WATER (a), CI-NBA (1/1) (b), CI-IPA(1/1) (c) và CI-EtOH(1/1) (d) ở độ phân giải 1:50.000

Các luận điểm trên được khẳng định rõ hơn trên ảnh SEM ở độ phân giải cao (1:50.000) (Hình 3.33). Hình 3.33a cho thấy, lớp xúc tác CI-WATER chia thành từng đám với các vết nứt lớn. Bề mặt lớp xúc tác CI-NBA(1/1) không đồng đều, chứa nhiều lỗ hổng, vết nứt (hình 3.33b). Trong khi đó, không xuất hiện các vết nứt trên lớp xúc tác CI-IPA(1/1) và CI-EtOH(1/1), tuy nhiên, bề mặt lớp phủ CI-EtOH(1/1), phẳng và đồng đều hơn.

Như vậy, trên cơ sở so sánh vi cấu trúc bề mặt lớp phủ từ mực xúc tác có dung môi khác nhau cho thấy, mực xúc tác CI-EtOH(1/1) được xác định là loại mực

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

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

Hoạt tính điện hoá của mực xúc tác CI-PAG, điều chế với các dung môi khác nhau, trong EOR được trình bày từ hình 3.34 đến hình 3.36 và bảng 3.8.

Trước hết, hoạt tính điện hoá của tất cả mực xúc tác trong EOR, môi trường kiềm đều cao hơn so với môi trường acid, kết quả này tương đồng với các nghiên cứu đã công bố về xúc tác điện hoá cho EOR, trong cả hai môi trường acid và kiềm [1, 7]. Nguyên nhân được hầu hết các tác giả đưa ra là do động học của EOR trong môi trường kiềm diễn ra thuận lợi hơn trong acid (E_{onset} và $E_{1/2}$ trong kiềm hướng âm hơn nhiều so với trong acid).

Thứ hai, hoạt tính điện hoá của mực xúc tác CI-NBA thấp hơn so với mực xúc tác CI-WATER, trong cả hai môi trường (hình 3.34a-b). Cụ thể, trong môi trường acid, cường độ I_F được sắp xếp theo chiều giảm dần: CI-WATER (1486 mA mg_{Pt}^{-1}) > CI-NBA(1/1) (1257 mA mg_{Pt}^{-1}) > CI-NBA(1/0,5) (857 mA mg_{Pt}^{-1}) > CI-NBA(1/2) (742 mA mg_{Pt}^{-1}), tỷ số I_F/I_B: CI-NBA(1/2) (1,12) > CI-WATER (0,83) ~ CI-NBA(1/1) (0,85) > CI-IPA(1/0,5) (0,65).

Trong môi trường kiềm, I_F giảm dần theo thứ tự: CI-WATER (3.951 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-NBA(1/1) (3.114 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-NBA(1/0,5) (721 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-NBA (1/2) (476 mA mg_{Pt}⁻¹), và tỷ số I_F/I_B: CI-NBA(1/1) (2,63) > CI-IPA(1/2) (2,17) > CI-WATER (2,09) ~ CI-NBA(1/0,5) (1,98) (bảng 3.8).



a: Môi trường $C_2H_5OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M$



b: Môi trường: C₂H₅OH 1 M + NaOH 0,5 M Hình 3.34. Phổ CV của mực xúc tác CI-NBA trong EOR (tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Nguyên nhân được giải thích do sự gắn kết thấp giữa xúc tác và nafion trong dung môi NBA, được trình bày ở mục 3.4.1, dẫn tới sự kết nối kém ở ranh giới 3 pha: hạt xúc tác, chất dẫn nafion và môi trường phản ứng [37]. Kết quả là, phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol xảy ra khó hơn so với mực CI-WATER.

	Trong môi trường acid			Trong môi trường kiểm		
Mực xuc tác	I _F , mA mg _{Pt} ⁻¹	I _B , mA mg _{Pt} ⁻¹	I _F /I _B	I _F , mA mg _{Pt} ⁻¹	I _B , mA mg _{Pt} ⁻¹	I _F /I _B
CI-WATER	1486	1784	0,83	3951	1894	2,09
CI-NBA(1/1)	1257	1478	0,85	3114	1182	2,63
CI-NBA(1/0,5)	857	1310	0,65	721	364	1,98
CI-NBA(1/2)	742	661	1,12	476	220	2,17
CI-IPA(1/1)	1187	2046	0,58	3435	1724	1,99
CI-IPA(1/0,5)	723	1261	0,57	3080	1496	2,06
CI-IPA(1/2)	1133	1693	0,67	2911	1298	2,24
CI-EtOH(1/1)	1793	2553	0,70	4751	2438	1,95
CI-EtOH(1/0,5)	719	1.095	0,66	3980	1726	2,31
CI-EtOH(1/2)	987	1.532	0,64	2364	1103	2,14

Bảng 3.8. Giá trị $I_{\rm F}$ và $I_{\rm B}$ của mực xúc tác PAG trong EOR

(tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Hoạt tính điện hoá của mực CI-IPA có sự cải thiện so với mực CI-NBA (hình 3.35a-b). Cụ thể, trong môi trường acid, mật độ dòng I_F được sắp xếp theo thứ tự: CI-WATER (1486 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/1) (1187 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/2) (1133 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/0,5) (723 mA mg_{Pt}⁻¹). Tỷ số I_F/I_B của mực CI-IPA thấp hơn so với mực CI-WATER, được sắp xếp như sau: CI-WATER (0,83) > CI-IPA(1/2) (0,70 > CI-IPA(1/1) (0,58) ~ CI-IPA(1/0,5) (0,57). Theo các nghiên cứu đã công bố [128, 143], trong môi trường acid, mực CI-IPA có hoạt tính điện hoá và độ ổn định điện hoá thấp hơn so với mực CI-WATER.



a: Môi trường $C_2H_5OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M$;



b: Môi trường: C₂H₅OH 1 M + NaOH 0,5 M Hình 3.35. Giản đồ CV của mực xúc tác CI-IPA trong EOR (tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Theo cách tương tự, trong môi trường kiềm, dãy sắp xếp của mật độ dòng I_F là: CI-WATER (3951 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/0,5) (3431 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/1) (3234 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-IPA(1/2) (2877 mA mg_{Pt}⁻¹) và tỷ số I_F/I_B được trình bày theo thứ tự: CI- IPA(1/2) (2,24) > CI- WATER (2,09) \approx CI-IPA(1/0,5) (2,06) \sim CI-IPA(1/1) (1,99).



a: Môi trường $C_2H_5OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M$;



b: Môi trường: C₂H₅OH 1 M + NaOH 0,5 M Hình 3.36. Giản đồ CV của mực xúc tác CI-EtOH (tốc độ quét 50 mV s⁻¹)

Kết quả này có thể được giải thích là do quá trình phân tách của nafion trong vi cấu trúc không đồng nhất của lớp xúc tác CI-IPA, dẫn tới làm giảm độ dẫn proton trong lớp xúc tác trong quá trình phản ứng. Kết quả là, hoạt tính xúc tác

giåm.

Quan sát giản đồ CV hình 3.36, chỉ duy nhất mẫu mực xúc tác CI-EtOH(1/1) có hoạt tính điện hóa cao hơn so với mực xúc tác CI-WATER. Cụ thể, trong môi trường acid, dãy hoạt tính điện hóa sắp xếp theo chiều giảm cường độ I_F như sau: CI-EtOH(1/1) (1793 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-WATER (1486 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-EtOH(1/2) (987 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-EtOH(1/0,5) (719 mA mg_{Pt}⁻¹) và tỷ số I_F/I_B tương ứng là: CI-WATER (0,83) > CI-EtOH(1/1) (0,70) > CI-EtOH(1/0,5) (0,66) ~ CI-EtOH(1/2) (0,64).

Tương tự, tại môi trường kiềm, dãy giảm dần của mật độ dòng I_F như sau: CI-EtOH(1/1) (4751 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-WATER (3959 mA. mg_{Pt}⁻¹) \approx CI-EtOH(1/0,5) (3980 mA mg_{Pt}⁻¹) > CI-EtOH(1/2) (2364 mA mg_{Pt}⁻¹) và tỉ số I_F/I_B được sắp xếp theo dãy: CI- EtOH(1/0,5) (2,31) > CI-IPA(1/2) (2,14) > CI-WATER (2,09) ~ CI-EtOH(1/1) (1,95).

Các kết quả này tương ứng với kết quả đặc trưng tính chất hoá lý của mực CI-EtOH đã trình bày ở mục 3.4.1. Điều này có nghĩa là, ethanol là dung môi thích hợp nhất để điều chế mực phủ điện cực anode từ xúc tác Pt-Al/rGO, khi đó, sự liên kết giữa nafion và hạt xúc tác trở nên tốt nhất. Kết quả là, phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol diễn ra dễ dàng hơn.

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

Mực xúc tác được phủ lên đế vải carbon để chế tạo điện cực anode cho DEFC. Từ hình 3.37 đến hình 3.39 và bảng 3.9 biểu diễn giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC và AEM-DEFC, tại 50°C, sử dụng điện cực anode phủ mực xúc tác CI-PAG với các dung môi khác nhau khác nhau.

Nhìn chung, điện thế mạc hở của AEM-DEFC cao hơn so với PEM-DEFC. Cụ thể, với cùng điện cực anode, điện thế mạch hở của PEM-DEFC trong khoảng từ 0,3 đến 0,6 V, trong khi đó, với AEM-DEFC, giá trị này xấp xỉ 0,73 V (bảng 3.9). Kết quả này dẫn đến mật độ công suất của AEM-DEFC luôn cao hơn so với PEM-DEFC ở cùng điều kiện. Lời giải thích có thể được đưa ra trong trường hợp này, là do AEM-DEFC có điện trở nội thấp hơn so với PEM-DEFC. Mặt khác, động học của phản ứng oxi hoá điện hoá ethanol và phản ứng khử O₂ trong pin kiềm diễn ra nhanh hơn trong pin acid [14].

Bảng 3.9. Mật độ	công suất cực	đại của DEFC, si	ử dụng điện cụ	rc anode
------------------	---------------	------------------	----------------	----------

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

được phủ các loại mực xúc tác khác nhau

Trong trường hợp dung môi NBA, anode CI-NBA có mật độ công suất thấp hơn so với anode CI-WATER (mẫu so sánh) (hình 3.37a-b). Cụ thể, với PEM-DEFCs, mật độ công suất pin sắp xếp theo thứ tự: CI-WATER (4,42 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/1) (3,29 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/0,5) (2,57 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/2) (2,17 mW cm⁻²). Với AEM-DEFC, giá trị đạt tương ứng là: CI-WATER (15,17 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/1) (12,23 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/0,5) (10,19 mW cm⁻²) > CI-NBA(1/2) (6,48 mW cm⁻²) (bảng 3.9).

Trong PEM-DEFC (hình 3.38a-b), mật độ công suất của điện cực anode CI-IPA đạt cao hơn so với mẫu so sánh (CI-WATER), thứ tự tăng dần như sau: CI-WATER (4,42 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/0,5) (6,60 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/2) (11,09 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/1) (13,86 mW cm⁻²). Tuy nhiên với AEM-DEFC, mật độ công suất của điện cực CI-IPA đạt giá trị thấp hơn giá trị so sánh, theo thứ tự: CI-WATER (15,17 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/1) (14,21 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/2) (12,72 mW cm⁻²) < CI-IPA(1/0,5) (11,35 mW cm⁻²) (bảng 3.9). Bên cạnh đó, giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của DEFC sử dụng anode phủ mực CI-EtOH (hình 3.39a-b) một lần nữa chứng minh dung môi thích hợp nhất để chế tạo mực xúc tác PtAl/rGO, trong DEFC là ethanol. Mật độ công suất của PEM-DEFC sử dụng điện cực CI-EtOH cao gấp gần 4 lần giá trị so sánh, tương ứng đạt từ 15,29 mW cm⁻² với điện cực CI-EtOH (1/0,5) đến 19,10 mW cm⁻² với điện cực CI-EtOH(1/1), so sánh với giá trị 4,42 của anode CI-WATER. Các kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả hoạt tính điện hoá đã trình bày ở trên.

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

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



Hình 3.37. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC (a), AEM-DEFC (b)

sử dụng điện cực anode phủ mực CI-NBA;

Cathode:dòng khí O₂, áp suất 2 atm;

Anode: $C_2H_5OH \ 2 \ M, \ 10 \ mL \ min^{-1} \ (PEM-DEFC); \ C_2H_5OH \ 2 \ M + NaOH \ 1 \ M, \ 10 \ mL \ min^{-1} \ (AEM-DEFC)$

Nhiệt độ: 50°C



Hình 3.38. Giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của PEM-DEFC (a), AEM-DEFC (b)

sử dụng điện cực anode phủ mực CI-IPA;

Cathode:dòng khí O₂, áp suất 2 atm;

Anode: $C_2H_5OH \ 2 \ M$, 10 mL min⁻¹ (PEM-DEFC); $C_2H_5OH \ 2 \ M + NaOH \ 1 \ M$, 10 mL min⁻¹ (AEM-DEFC)

Nhiệt độ: 50°C



Cathode:dòng khí O₂, áp suất 2 atm;

Anode: $C_2H_5OH 2 M$, 10 mL min⁻¹ (PEM-DEFC); $C_2H_5OH 2 M$ + NaOH 1 M, 10 mL min⁻¹ (AEM-DEFC)

Nhiệt độ: 50°C

3.5. Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất mực xúc tác CI-Pd/rGO phủ anode trong DEFC

Dịch huyền phù xúc tác PASGN.N, dung môi ethanol và dung dịch nafion là các thành phần trong mực xúc tác và phủ lên vải carbon chế tạo điện cực anode trong AEM-DEFC. Các kết quả của nghiên cứu được trình bày trong mục này.

Ånh TEM của mực xúc tác CI-Pd/rGO ở các độ phân giải khác nhau được trình bày ở hình 3.40.



Hình 3.40. Ảnh TEM của mực CI-Pd/rGO ở các độ phóng đại khác nhau

Kết quả cho thấy, các tiểu phân hoạt tính phân bố khá đồng đều trên tấm màng mỏng graphene và tập trung chủ yếu ở các nếp gấp hoặc rìa ngoài. Quan sát ảnh TEM ở độ phân giải cao cho thấy, sự xuất hiện của màng mỏng được tạo thành từ chất kết dính nafion bao phủ các tiểu phân kim loại, nhưng không làm thay đổi nhiều về kích thước các tiểu phân này, giá trị trung bình khoảng 10 nm. Kết quả này tương đương với kết quả ảnh TEM đã nêu ở trên đối với xúc tác PASGN.N (hình 3.18). Từ kết quả này, luận án nhận định rằng, dung môi trong thành phần mực xúc tác không làm ảnh hưởng đến độ phân tán và kích thước hạt của các tiểu phân Pd mà chỉ có tác dụng pha loãng dịch huyền phù xúc tác trước khi phủ.

Hình 3.41 trình bày hình ảnh bề mặt và ảnh SEM của điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO. Kết quả cho thấy, quan sát được lớp xúc tác trên tấm vải carbon sau khi phủ (hình 3.41b), được phân bố đồng đều trên mọi vị trí của lớp vải và không thấy sự xuất hiện của các vết nứt. Tuy nhiên khi quan sát trên ảnh SEM ở các độ phân giải khác nhau cho thấy có sự chồng lên nhau của các lớp xúc tác với độ dày mỏng khác nhau. Ở độ phân giải cao hơn, hình 3.30c, có thể quan sát thấy các khe

rãnh giữa các lớp sau khi dung môi bay hơi hoàn toàn. Các khe rãnh này tạo điều kiện cho dung dịch ethanol đi sâu vào các lớp xúc tác trong quá trình hoạt động của pin.



Hình 3.41. Hình ảnh bề mặt trước (a), sau (b) và ảnh SEM (c, d) của điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO, ở các độ phân giải khác nhau

Hình 3.42 trình bày kết quả giản đồ quét dòng-thế và mật độ công suất của AEM-DEFC, sử dụng điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO. Kết quả cho thấy, mật độ công suất cực đại của mô hình pin đạt khoảng 43,0 mW cm⁻² ở nhiệt độ 50°C tại điện thế khoảng 0,25 V.





Hình 3.43 trình bày kết quả giản đồ sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian ở mật độ dòng cố định, của AEM-DEFC, sử dụng điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO. Giá trị mật độ dòng được lựa chọn tương ứng với điện thế của pin khoảng 0,6 V, xác định từ đường quét dòng.



Hình 3.43. Giản đồ sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian ở mật độ dòng cố định của AEM-DEFC, sử dụng điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO

(j = 30 mA cm⁻², nhiệt độ 25°C)

Kết quả cho thấy sự giảm điện thế của DEFC được chia làm 3 giai đoạn [69]:

- Giai đoạn 1: Khoảng 10 giây đầu tiên, giá trị điện thế giảm mạnh từ khoảng 0,8 V xuống điện thế ổn định 0,6 V. Nguyên nhân của hiện tượng này là đo sự giảm điện thế do trở kháng của lớp xúc tác trên điện cực và màng trao đổi ion khi áp dòng;
- Giai đoạn 2: Điện thế của pin ở trong khoảng ổn định khoảng từ 0,5 đến 0,6 V với tốc độ giảm chậm. Giai đoạn này kéo dài khoảng hơn 7 giờ. Đây cũng là khoảng thời gian được sử dụng để tính hiệu suất của pin với t = 0 được tính tại thời điểm điện thế của pin khoảng 0,60 V (bắt đầu giai đoạn ổn định). Thời gian kết thúc của giai đoạn này được xác định khi điện thế của pin giảm xuống khoảng 0,48 V (giảm 20% so với giá trị điện thế tại t = 0). Nguyên nhân là do các hợp chất trung gian được sinh ra trong quá trình làm việc của pin hấp phụ trên lớp xúc tác, dẫn đến sự giảm hoạt tính do ngộ độc, tăng trở kháng trên lớp xúc tác, giảm tốc độ phản ứng. Mặt khác, sự giảm của nồng độ chất phản ứng là ethanol trong nhiên liệu cũng là một nguyên nhân dẫn tới sự giảm về điện thế của pin. Giai đoạn này càng kéo dài, chứng tổ độ bền của pin càng tốt;
- Giai đoạn 3: Trong giai đoạn này, điện thế của pin giảm với tốc độ nhanh, cuối cùng điện thế của pin giảm đến giá trị gần bằng 0. Lúc này pin không còn hoạt động. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự tích tụ của các hợp chất trung gian gây ngộ độc đã đạt đến một trạng thái đủ lớn để giảm mạnh hoạt tính xúc tác, đồng thời ngăn cản ethanol tham gia phản ứng. Kết quả là tốc độ phản ứng giảm mạnh, thậm chí dừng hoàn toàn (khi điện thế pin giảm về 0).

Với các thông số thu được như: I = 0,3 A; giá trị tích phân được xác định trong khoảng thời gian của giai đoạn 2:

$$\int_{t_0}^{t_t} V dt = 27687 \ Vs$$

Tổng số mol ethanol đã phản ứng trong giai đoạn này khoảng 0,80 mol. Áp dụng công thức (1) ở mục 2.6, hiệu suất chuyển hoá năng lượng của pin đạt

khoảng 7,83%. Giá trị này cao hơn khoảng 0,8% so với kết quả đã công bố trong nghiên cứu của Lianqin Wang và các cộng sự [69], trên cùng AEM-DEFC và xúc tác trên cơ sở Pd.





Hình 3.44 trình bày ảnh SEM của điện cực anode phủ mực CI-Pd/rGO, sau quá trình đo điện thế của pin ở mật độ dòng cố định (sau khoảng 9 giờ thực hiện phép đo). Kết quả cho thấy, ở độ phân giải thấp không quan sát thấy sự khác nhau so với điện cực anode trước khi chạy bền (hình 3.41). Tuy nhiên, ở độ phân giải cao hơn, các tiểu phân Pd kết tụ thành dạng thanh dài, tạo thành từng đám như các sợi chồng chéo lên nhau. Kết quả này tương đồng với kết quả ảnh SEM của mẫu xúc tác Pd/rGO biến tính (hình 3.22, mục 3.3.2), nguyên nhân có thể do quá trình oxi hoá tâm hoạt tính Pd chuyển thành dạng PdO, tương tự như kết quả đã trình bày ở mục 3.3.2.

KÊT LUÂN

- Đã tổng hợp thành công chất mang graphene oxide (GO) bằng phương pháp Hummers cải tiến từ graphite tróc nở. GO được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, TEM, SEM, Raman. Kết quả cho thấy, GO có cấu trúc dạng màng mỏng rộng có kích thước lớn hơn 5 μm; chứa các nhóm chức chứa oxy như nhóm -OH, -COOH, -CO, tỉ lệ C/O đạt khoảng 2,47 theo khối lượng.
- 2. Đã tổng hợp thành công xúc tác Pt-Al/rGO, sử dụng chất khử EG, với kích thước tiểu phân hoạt tính trong khoảng từ 2 nm đến 5 nm được phân tán đều trên màng graphene. Hàm lượng Pt và Al có giá trị tương ứng 13,98% và 14,26%. Xúc tác PtAG có hoạt tính điện hoá cao trong EOR trong cả hai môi trường acid và kiềm, tương ứng mật độ dòng I_F đạt 1200 mA mg_{Pt}⁻¹ và 3674 mA mg_{Pt}⁻¹. Xúc tác có độ bền hoạt tính cao trong cả hai môi trường;
- 3. Đã tổng hợp thành công xúc tác Pd-Al-Si/rGO, có hoạt tính cao trong EOR, môi trường kiềm. Hàm lượng Pd theo ICP đạt khoảng 8,34%. Hoạt tính của xúc tác Pd-Al-Si/rGO cao hơn khoảng 45,7% so với xúc tác không biến tính, Pd/rGO. Trên cùng một hệ xúc tác, tác nhân khử NaBH₄ tỏ ra hiệu quả hơn so với tác nhân khử EG, thể hiện ở kích thước tiểu phân hoạt tính nhỏ hơn khoảng 3 lần, hoạt tính xúc tác tăng khoảng 36,8%. Ngoài ra, phát hiện thấy sự có mặt của Na trong thành phần xúc tác được khử bằng NaBH₄;
- 4. Đã khảo sát ảnh hưởng của tác nhân biến tính Na đến hoạt tính và độ bền hoạt tính của xúc tác Pd/rGO. Đặc biệt, xúc tác Pd-Al-Si-Na/rGO, khử bằng NaBH₄, có giá trị I_F đạt 16138 mA mg_{Pd}⁻¹, tỷ số I_F/I_B ≈ 2,0, trong EOR, cao nhất trong các công trình đã được công bố về xúc tác trên cơ sở Pd. Làm rõ được vai trò của Na trong việc tăng độ bền hoạt tính và khả năng chống ngộ của xúc tác Pd/rGO biến tính (thể hiện ở giá trị I_F sau 500 vòng quét thế-dòng tuần hoàn giảm khoảng 32%), là do sự tạo thành pha lập phương NaPd₃O₄ khi có mặt của Na có độ hoạt động và độ bền cao, dẫn tới tăng độ liên kết giữa Pd và chất mang rGO;

- 5. Đã chế tạo thành công mực xúc tác chứa Pt-Al/rGO, ứng dụng cho anode trong DEFC. Đã xác định được ethanol là dung môi thích hợp nhất (mực CI-EtOH), thể hiện ở hoạt tính cao nhất trong EOR, tại cả hai môi trường acid và kiềm, tương ứng I_F đạt 1793 mA mg_{Pt}⁻¹ và 4751 mA mg_{Pt}⁻¹. Mặt khác, bề mặt điện cực phủ mực CI-EtOH phẳng, đồng đều, không quan sát thấy các vết nứt. Mật độ công suất cực đại của PEM-DEFC và AEM-DEFC sử dụng anode phủ mực CI-EtOH, đạt giá trị cao nhất, tương ứng 19,10 mW cm⁻² và 27,07 mW cm⁻²;
- 6. Đã chế tạo thành công điện cực anode phủ mực xúc tác chứa Pd-Al-Si-Na/rGO, cho AEM-DEFC. Không quan sát thấy các vết nứt trên bề mặt điện cực. Mật độ công suất cực đại của DEFC đạt 43,0 mW cm⁻². Hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 7,83% sau hơn 7 giờ làm việc với điện thế ổn định ở khoảng 0,5 đến 0,6 V, cao hơn so với công trình đã được công bố về AEM-DEFC với xúc tác trên cơ sở Pd. Các tiểu phân Pd có xu hướng kết tụ lại thành dạng thanh dài sau quá trình đo độ bền của pin.

CÁC ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- ✓ Tổng hợp được xúc tác Pd/rGO biến tính bằng tổ hợp Al-Si-Na (Pd-Al-Si-Na/rGO), có hoạt tính cao cho phản ứng oxy hoá điện hoá ethanol trong môi trường kiềm. với I_F đạt 16138 mA mg_{Pd}-¹, cao hơn các giá trị hoạt tính xúc tác trên cơ sở Pd trong các công trình đã được công bố. Làm rõ được vai trò của Na trong việc tăng độ bền hoạt tính và khả năng chống ngộ của xúc tác Pd/rGO biến tính (thể hiện ở giá trị I_F sau 500 vòng quét thế-dòng tuần hoàn giảm khoảng 32%), là do sự tạo thành pha lập phương NaPd₃O₄ khi có mặt của Na có độ hoạt động và độ bền cao, dẫn tới tăng độ liên kết giữa Pd và chất mang rGO;
- ✓ Xác định được ethanol là dung môi thích hợp nhất trong số các dung môi được khảo sát (nước, n-butylacetate, isopropanol và ethanol) để pha chế mực xúc tác CI-Pt-Al/rGO, phủ trên điện cực anode của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol (DEFC), cho phép xúc tác thể hiện hoạt tính cao nhất trong phản ứng oxy hoá điện hoá ethanol trong cả môi trường acid (I_F đạt 1793 mA mg_{Pt}⁻¹) và kiềm (I_F đạt 4751 mA mg_{Pt}⁻¹). Không quan sát thấy sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt điện cực sau khi phủ mực xúc tác. Mật độ công suất cực đại của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp ethanol - màng trao đổi proton (PEM-DEFC) và màng trao đổi anion (AEM-DEFC), với anode phủ mực CI-Pt-Al/rGO, đạt giá trị cao nhất, tương ứng 19,10 mW cm⁻² và 27,07 mW cm⁻²;
- Chế tạo được anode phủ mực xúc tác CI-Pd-Al-Si-Na/rGO, ứng dụng trong AEM-DEFC. Không quan sát thấy các vết nứt trên bề mặt điện cực sau khi phủ mực xúc tác. Mật độ công suất cực đại của DEFC đạt 43,0 mW cm⁻². Hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 7,83% sau hơn 7 giờ làm việc với điện thế ổn định ở khoảng 0,5 V đến 0,6 V, cao hơn so với công trình đã được công bố về AEM-DEFC với xúc tác trên cơ sở Pd.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

- Công trình công bố trên tạp chí khoa học trong nước
- Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Tuấn Anh, Trần Thị Liên, Nguyễn Quang Minh, "Nghiên cứu độ ổn định hoạt tính oxi hoá điện hoá methanol và ethanol của xúc tác Pt-AlOOH-SiO₂/rGO," Tạp chí Xúc tác Hấp phụ, tập 5, số 4, trang 3–8, 2016.
- Vũ Thị Thu Hà, Trần Thị Liên, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Quang Minh, "Tổng hợp xúc tác PtMe / rGO (Me = Ni, Co, Al, Al-Si) có hoạt tính điện hoá cao trong phản ứng oxi hoá ethanol," Tạp chí Khoa học Công nghệ Việt Nam, tập 16, số 5, trang 12–16, 2017.
- 3. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Mai Ngọc Anh Tuấn, "Úng dụng xúc tác trên cơ sở Pd/rGO biến tính chế tạo điện cực anode trong pin nhiên liệu ethanol kiềm," Tạp chí Hoá học Ứng dụng, Số Chuyên đề 3, 2020.
- Công trình công bố trên tạp chí khoa học quốc tế
- L. T. Tran, Q. M. Nguyen, M. D. Nguyen, H. N. Thi Le, T. T. Nguyen, and T. H. Thi Vu, "Preparation and electrocatalytic characteristics of the Ptbased anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 43, no. 45, pp. 20563–20572, 2018.
- T. H. T. Vu, M. H. Nguyen, and M. D. Nguyen, "Synthesis of acidic heterogeneous catalysts with high stability based on graphene oxide/activated carbon composites for the esterification of lactic acid," J. Chem., vol. 2019, , Article ID 7815697, 7 pages, 2019.
- M. D. Nguyen, L. T. Tran, Q. M. Nguyen, T. T. Nguyen, and T. H. T. Vu, *"Enhancing Activity of Pd-Based/rGO Catalysts by Al-Si-Na Addition in Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium*," J. Chem., vol. 2019, Article ID 6842849, 13 pages, 2019.

• Hội thảo khoa học

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and W. R. W. Daud, "Review: Direct ethanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9438–9453, 2013.
- [2] NDC Power, "Portable power," *http://www.ndcpower.com/portable-power2.php*, 2011. .
- [3] Biopact, "Interview: University of Offenburg demonstrates world's first Direct Ethanol Fuel Cell," *https://global.mongabay.com/news/bioenergy/* 2007/05/interview-university-of-offenburg.html, 2007. .
- [4] Education Horizon, "Ethanol Fuel Cell Science Kit," http://www.horizoneducational.com/juniorproducts/ethanol-fuel-cellscience-kit/, 2014.
- [5] R. M. Antoniassi, A. Oliveira Neto, M. Linardi, and E. V. Spinacé, "The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO2/C electrocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 12069–12077, 2013.
- [6] E. Antolini and E. R. Gonzalez, "Alkaline direct alcohol fuel cells," J. *Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3431–3450, 2010.
- B. Cermenek, J. Ranninger, and V. Hacker, "Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell," in *Ethanol: Science and Engineering*, Elsevier Inc., 2019, pp. 383– 405.
- [8] L. An, T. S. Zhao, S. Y. Shen, Q. X. Wu, and R. Chen, "Alkaline direct oxidation fuel cell with non-platinum catalysts capable of converting glucose to electricity at high power output," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 186–190, 2011.
- [9] L. An, T. S. Zhao, S. Y. Shen, Q. X. Wu, and R. Chen, "Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 4329–4335, 2010.
- [10] Y. S. Li, T. S. Zhao, and Z. X. Liang, "Performance of alkaline electrolytemembrane-based direct ethanol fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 187, no.

2, pp. 387-392, 2009.

- [11] T. S. Zhao, Y. S. Li, and S. Y. Shen, "Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective," *Front. Energy Power Eng. China*, vol. 4, no. 4, pp. 443–458, 2010.
- [12] J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, "Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells," *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 187– 200, 2005.
- [13] L. An, T. S. Zhao, and J. B. Xu, "A bi-functional cathode structure for alkaline-acid direct ethanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13089–13095, 2011.
- [14] Q. Xu, T. S. Zhao, W. W. Yang, and R. Chen, "A flow field enabling operating direct methanol fuel cells with highly concentrated methanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 830–838, 2011.
- [15] Figueiredo M.C. Sorsa O., Doan N., E. Pohjalainen, H. Hildebrand, P. Schmuki, B. P. Wilson, and T. Kallio, "Direct alcohol fuel cells: Increasing platinum performance by modification with sp-group metals," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 341–350, 2015.
- [16] M. D. S. J. C. Geraldes A.N., Furtunato Da Silva D., O. Antonio De Sá, E. V. Spinacé, A. O. Neto, and M. Coelho Dos Santos, "Palladium and palladium-tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 189–199, 2015.
- [17] S. Erkan and I. Eroglu, "Ultrasonic Spray Coating Technique for High-Performance PEM Fuel Cell Electrode Manufacturing," in *Progress in Clean Energy, Volume 2: Novel Systems and Applications*, vol. 2, I. Dince et al., Ed. Springer, 2015, pp. 481–492.
- [18] B. Koraishy, J. P. Meyers, and K. L. Wood, "Manufacturing of membrane electrode assemblies for fuel cells," in *Transaction of the International Conference on Endodontics*, 2009, pp. 1–13.
- [19] B. Bladergroen, H. Su, S. Pasupathi, and V. Linkov, "Overview of

Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer," in *Electrolysis*, Janis Kleperis, Ed. IntechOpen, 2012, pp. 45–60.

- [20] Wikipedia, "Nafion," https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion, 2020. .
- [21] H. Zhang, X. Wang, J. Zhang, and J. Zhang, "Conventional catalyst ink, catalyst layer and MEA preparation," in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Ed. Springer, 2008, pp. 889–916.
- [22] S.J. Shin, J. K. Lee, H.Y. Ha, S. A. Hong, H. S. Chun, and I. H. Oh, "Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 106, no. 1–2, pp. 146–152, 2002.
- [23] H. Xu, E. L. Brosha, F. H. Garzon, F. Uribe, M. Wilson, and B. Pivovar, "The Effect of Electrode Ink Processing and Composition on Catalyst Utilization," *ECS Trans.*, vol. 11, no. 1, pp. 383–391, 2007.
- [24] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," J. Power Sources, vol. 130, no. 1–2, pp. 61–76, 2004.
- [25] J. M. Song, S. Suzuki, H. Uchida, and M. Watanabe, "Preparation of high catalyst utilization electrodes for polymer electrolyte fuel cells," *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6422–6428, 2006.
- [26] S. Gamburzev and A. J. Appleby, "Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)," J. *Power Sources*, vol. 107, no. 1, pp. 5–12, 2002.
- [27] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," J. Power Sources, vol. 114, no. 1, pp. 32–53, 2003.
- [28] Y. G. Yoon, G. G. Park, T. H. Yang, J. N. Han, W. Y. Lee, and C. S. Kim, "Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 6, pp. 657–662, 2003.
- [29] D. L. Olmeijer, C. G. Castledine, J. D. Servaites and D. S. Diez, "Catalyst ink, process for making catalyst ink and for preparing catalyst coated

membranes," US 2006/0110631 A1, 2006.

- [30] Z. Xie, X. Zhao, M. Adachi *et al.*, "Fuel cell cathode catalyst layers from 'green' catalyst inks," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 184–193, 2008.
- [31] D.C. Huang, P.J. Yu, F.J. Liu *et al.*, "Effect of dispersion solvent in catalyst ink on proton exchange membrane fuel cell performance," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 2551–2565, 2011.
- [32] N. Dale, G. DiLeo, T. Han and K. Adjemian, "Catalyst ink preparation for fuel cell electrode fabrication," US 2012/0208106A1, 2011.
- [33] C. Y. Jung, W. J. Kim, and S. C. Yi, "Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell using the decal transfer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18446–18454, 2012.
- [34] S. Takahashi, J. Shimanuki, T. Mashio *et al.*, "Observation of ionomer in catalyst ink of polymer electrolyte fuel cell using cryogenic transmission electron microscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 224, pp. 178–185, 2017.
- [35] K. Wuttikid, N. Worayos, and K. Punyawudho, "Analysis of catalyst ink compositions for fabricating membrane electrode assemblies in PEM fuel cells," *Chiang Mai Univ. J. Nat. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 275–281, 2017.
- [36] S. Hürter, C. Wannek, M. Müller, and D. Stolten, "1-hexanol based catalyst inks for catalyst layer preparation for a DMFC," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 10, no. 6, pp. 1–6, 2013.
- [37] T. H. Kim, J. Y. Yi, C. Y. Jung, E. Jeong, and S. C. Yi, "Solvent effect on the Nafion agglomerate morphology in the catalyst layer of the proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 478–485, 2017.
- [38] W. Y. An M., Du L., Du C., Sun Y., G. Yin, and Y. Gao, "Pt nanoparticles supported by sulfur and phosphorus co-doped graphene as highly active catalyst for acidic methanol electrooxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 285, pp. 202–213, 2018.
- [39] Chang, J., Feng L, Jiang K, Xue H., Cai W. B., Liu C., Xing W., "Pt-CoP/C

as an alternative PtRu/C catalyst for direct methanol fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 47, pp. 18607–18613, 2016.

- [40] N. Kumano, K. Kudo, A. Suda, Y. Akimoto, M. Ishii, and H. Nakamura, "Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers," *J. Power Sources*, vol. 419, no. March, pp. 219–228, 2019.
- [41] Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., P. Tsiakaras, and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 2, pp. 273–285, 2003.
- [42] G. García, N. Tsiouvaras, E. Pastor, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, and M. V. Martínez-Huerta, "Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 7131–7140, 2012.
- [43] J. Tayal, B. Rawat, and S. Basu, "Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 4597–4605, 2012.
- [44] Q. Wang, X. Lu, Q. Xin, and G. Sun, "Polyol-synthesized Pt2.6Sn1Ru0.4/C as a high-performance anode catalyst for direct ethanol fuel cells," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 8, pp. 1394–1401, 2014.
- [45] L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig, and S. Hou, "Graphenesupported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 781–787, 2010.
- [46] Kung C.C., Lin P.Y., Xue Y., Akolkar R., Dai L., X. Yu, and C. C. Liu, "Three dimensional graphene foam supported platinum-ruthenium bimetallic nanocatalysts for direct methanol and direct ethanol fuel cell applications," *J. Power Sources*, vol. 256, pp. 329–335, 2014.
- [47] He W., Jiang H., Zhou Y., Yang S., Xue Xi., Z. Zou, X. Zhang, D. L. Akins, and H. Yang, "An efficient reduction route for the production of Pd-Pt nanoparticles anchored on graphene nanosheets for use as durable oxygen reduction electrocatalysts," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 1, pp. 265–274, 2012.

- [48] V. Del Colle, J. Souza-Garcia, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 26, pp. 12163–12172, 2011.
- [49] Y. Shen, K. Xiao, J. Xi, and X. Qiu, "Comparison study of few-layered graphene supported platinum and platinum alloys for methanol and ethanol electro-oxidation," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 235–244, 2015.
- [50] M. F. Hossain and J. Y. Park, "Reduced graphene oxide sheets with added Pt-Pd alloy nanoparticles as a good electro-catalyst for ethanol oxidation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 6213–6226, 2015.
- [51] Liu Y., Wei L., Hu Y., Huang X., Wang J., J. Li, X. Hu, and N. Zhuang, "Influence of Pd-doping concentration on activity and CO anti-poisoning ability of PtPd/GNRs alloy catalyst for ethanol oxidation and density functional theory analysis," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 452–457, 2016.
- [52] U. K. Gupta and H. Pramanik, "Electrooxidation study of pure ethanol/methanol and their mixture for the application in direct alcohol alkaline fuel cells (DAAFCs)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 1, pp. 421–435, 2019.
- [53] T. H. T. Vu, T. T. T. Thuy, L. T. H. Ngan, T. T. Lien, N. T. P. Hoa, and E. Nadine, "Pt-AlOOH-SiO2/graphene hybrid nanomaterial with very high electrocatalytic performance for methanol oxidation," *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 340–346, 2015.
- [54] Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Tuấn Anh, Trần Thị Liên, Nguyễn Quang Minh, "Nghiên cứu độ ổn định hoạt tính oxy hóa điện hóa metanol và etanol của xúc tác Pt-AlOOH-SiO2/rGO," *Tạp chí Xúc tác Hấp phụ*, vol. 4, no. 5, pp. 2–6, 2016.
- [55] Nguyễn Minh Đăng, Vũ Thị Thu Hà, Lê Thị Hồng Ngân, Nguyễn Thị Phương Hòa, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Thy San, Lê Việt Phương, "Ứng dụng xúc tác lai Pt-AlOOH-SiO2/graphen trong chế tạo mô hình pin nhiên liệu DMFC," *Tạp chí Hóa học Ứng dụng*, vol. 1, no. 29, pp. 1–6, 2015.

- [56] Y. Wang, G. Wu, Y. Wang, and X. Wang, "Effect of water content on the ethanol electro-oxidation activity of Pt-Sn/graphene catalysts prepared by the polyalcohol method," *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 135–140, 2014.
- [57] Y. Wang, X. Wang, Y. Wang, and J. Li, "Acid-treatment-assisted synthesis of Pt-Sn/graphene catalysts and their enhanced ethanol electro-catalytic activity," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 990–997, 2015.
- [58] K. Kakaei, "Decoration of graphene oxide with platinum tin nanoparticles for ethanol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 165, pp. 330–337, 2015.
- [59] K. Kakaei, A. Rahimi, S. Husseindoost, M. Hamidi, H. Javan, and A. Balavandi, "Fabrication of Pt–CeO2 nanoparticles supported sulfonated reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for ethanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 6, pp. 3861–3869, 2016.
- [60] Sun C.L., Tang J.S., Brazeau N., Wu, J.J., Ntais, S., C. W. Yin, H. L. Chou, and E. A. Baranova, "Particle size effects of sulfonated graphene supported Pt nanoparticles on ethanol electrooxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 162, pp. 282–289, 2015.
- [61] J. Flórez-Montaño, G. García, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, G. A. Planes, and E. Pastor, "Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up," *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 121–131, 2016.
- [62] E. P. Leão, M. J. Giz, G. A. Camara, and G. Maia, "Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon-carbon bond break: A composition study," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 1337–1343, 2011.
- [63] Q. Yuan, Z. Zhou, J. Zhuang, and X. Wang, "Seed Displacement, Epitaxial Synthesis of Rh/Pt Bimetallic Ultrathin Nanowires for Highly Selective Oxidizing Ethanol to CO 2," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 2395–2402, Apr. 2010.
- [64] L. Rao, Y. X. Jiang, B. W. Zhang, Y. R. Cai, and S. G. Sun, "High activity of cubic PtRh alloys supported on graphene towards ethanol

electrooxidation," Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16, no. 27, pp. 13662–13671, 2014.

- [65] X. Hu, C. Lin, L. Wei, C. Hong, Y. Zhang, and N. Zhuang, "High electrocatalytic performance of graphene nanoribbon supported PtAu nanoalloy for direct ethanol fuel cell and theoretical analysis of anti-CO poisoning," *Electrochim. Acta*, vol. 187, pp. 560–566, 2016.
- [66] G. Li, L. Jiang, Q. Jiang, S. Wang, and G. Sun, "Preparation and characterization of PdxAgy/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation reaction in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 22, pp. 7703– 7711, 2011.
- [67] Y. Wang, Z. M. Sheng, H. Yang, S. P. Jiang, and C. M. Li, "Electrocatalysis of carbon black or activated carbon nanotubes-supported Pd-Ag towards methanol oxidation in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10087–10093, 2010.
- [68] C. Bianchini and P. K. Shen, "Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4183–4206, 2009.
- [69] Wang L., Lavacchi A., Bevilacqua M. *et al.*, "Energy Efficiency of Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells Employing Nanostructured Palladium Electrocatalysts," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 14, pp. 2214–2221, 2015.
- [70] Obradović M. D., Stančić Z. M., Lačnjevac U., Radmilović V. V., A. Gavrilović-Wohlmuther, V. R. Radmilović, and S. L. Gojković, "Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, pp. 110–118, 2016.
- [71] H. Yang, H. Wang, H. Li, S. Ji, M. W. Davids, and R. Wang, "Effect of stabilizers on the synthesis of palladium-nickel nanoparticles supported on carbon for ethanol oxidation in alkaline medium," *J. Power Sources*, vol. 260, pp. 12–18, 2014.
- [72] Z. Li, R. Lin, Z. Liu, D. Li, H. Wang, and Q. Li, "Novel graphitic carbon nitride/graphite carbon/palladium nanocomposite as a high-performance

electrocatalyst for the ethanol oxidation reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 606–615, 2016.

- [73] Y. Feng, D. Bin, K. Zhang, F. Ren, J. Wang, and Y. Du, "One-step synthesis of nitrogen-doped graphene supported PdSn bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline media," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 23, pp. 19314–19321, 2016.
- [74] H. Rostami, A. A. Rostami, and A. Omrani, "An electrochemical method to prepare of Pd/Cu2O/MWCNT nanostructure as an anode electrocatalyst for alkaline direct ethanol fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 194, pp. 431–440, 2016.
- [75] E. Tavakolian, J. Tashkhourian, Z. Razmi, H. Kazemi, and M. Hosseini-Sarvari, "Ethanol electrooxidation at carbon paste electrode modified with Pd-ZnO nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 230, pp. 87–93, 2016.
- [76] M. S. Ahmed, D. Park, and S. Jeon, "Ultrasmall PdmMn1-MOx binary alloyed nanoparticles on graphene catalysts for ethanol oxidation in alkaline media," *J. Power Sources*, vol. 308, pp. 180–188, 2016.
- [77] R. Krishna, D. M. Fernandes, J. Ventura, C. Freire, and E. Titus, "Facile synthesis of reduced graphene oxide supported Pd@NixB/RGO nanocomposite: Novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 27, pp. 11811–11822, 2016.
- [78] Ma J., Wang J., Zhang G., X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, and Y. Li, "Deoxyribonucleic acid-directed growth of well dispersed nickelpalladium-platinum nanoclusters on graphene as an efficient catalyst for ethanol electrooxidation," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 43–49, 2015.
- [79] Wang M., Ma Z., Li R, B. Tang, X. Q. Bao, Z. Zhang, and X. Wang, "Novel Flower-like PdAu(Cu) Anchoring on a 3D rGO-CNT Sandwich-stacked Framework for Highly Efficient Methanol and Ethanol Electro-oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 227, pp. 330–344, 2017.
- [80] S. Rezaee, S. Shahrokhian, and M. K. Amini, "Nanocomposite with

Promoted Electrocatalytic Behavior Based on Bimetallic Pd-Ni Nanoparticles, Manganese Dioxide, and Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrooxidation of Ethanol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 18, pp. 9783–9794, 2018.

- [81] Kumar R., Savu R., Singh R.K., Joanni E., Singh D.P. *et al.*, "Controlled density of defects assisted perforated structure in reduced graphene oxide nanosheets-palladium hybrids for enhanced ethanol electro-oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 117, pp. 137–146, 2017.
- [82] Tan J. L., De Jesus A.M. Chua, S.L., Sanetuntikul, J., S. Shanmugam, B. J. V. Tongol, and H. Kim, "Preparation and characterization of palladiumnickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 531, pp. 29–35, 2017.
- [83] R. Jana, U. Subbarao, and S. C. Peter, "Ultrafast synthesis of flower-like ordered Pd3Pb nanocrystals with superior electrocatalytic activities towards oxidation of formic acid and ethanol," *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 160– 169, 2016.
- [84] Li L., Chen M., Huang G., Yang Ni., Zhang L., H. Wang, Y. Liu, W. Wang, and J. Gao, "A green method to prepare Pd-Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide and their electrochemical catalysis of methanol and ethanol oxidation," *J. Power Sources*, vol. 263, pp. 13–21, 2014.
- [85] H. Ö. Doğan, "Ethanol electro-oxidation in alkaline media on Pd/electrodeposited reduced graphene oxide nanocomposite modified nickel foam electrode," *Solid State Sci.*, vol. 98, 2019.
- [86] N. Seriani, "Sodium promoter inducing a phase change in a palladium catalyst," J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 43, pp. 22974–22979, 2012.
- [87] S. S. Jayaseelan, T. H. Ko, S. Radhakrishnan, C. M. Yang, H. Y. Kim, and B. S. Kim, "Novel MWCNT interconnected NiCo2O4 aerogels prepared by a supercritical CO2 drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 31, pp. 13504–13512, 2016.
- [88] K. Kakaei and K. Marzang, "One Step synthesis of nitrogen doped reduced

graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 462, pp. 148–153, 2016.

- [89] Barakat Nasser A.M., Moustafa, Hajer M., Nassar, M. M., Abdelkareem M. Ali, Mahmoud M. S., A. A. Almajid, and K. A. Khalil, "Distinct influence for carbon nano-morphology on the activity and optimum metal loading of Ni/C composite used for ethanol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 143–155, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.079.
- [90] Barakat, Nasser A. M., Motlak M., Lim, B. Ho, M. H. El-Newehy, and S. S. Al-Deyab, "Effective and Stable CoNi Alloy-Loaded Graphene for Ethanol Oxidation in Alkaline Medium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. F1194–F1201, 2014.
- [91] W. Du, N. A. Deskins, D. Su, and X. Teng, "Iridium–Ruthenium Alloyed Nanoparticles for the Ethanol Oxidation," ACS Catal., vol. 2, pp. 1226– 1231, 2012.
- [92] L. Cao, G. Sun, H. Li, and Q. Xin, "Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 2541– 2546, 2007.
- [93] A. K. Geim and Konstantin S. Novoselov, "Graphene Nobel Prize in Physics," The Royal Swedish Academy of Sciences, 2010.
- [94] A. Amiri, M. Naraghi, G. Ahmadi, M. Soleymaniha, and M. Shanbedi, "A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges," *FlatChem*, vol. 8, pp. 40–71, 2018.
- [95] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 215, pp. 9–28, 2017.
- [96] D. D. L. Chung, "A review of exfoliated graphite," J. Mater. Sci., vol. 51, no. 1, pp. 554–568, 2015.
- [97] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," J. Am. Chem. Soc., vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.

- [98] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.
- [99] E. Aliyev, V. Filiz, M. M. Khan, Y. J. Lee, C. Abetz, and V. Abetz, "Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 8, 2019.
- [100] M. M. R. Huang N.M., Lim H.N., Chia C.H, Yarmo M.A., "Simple roomtemperature preparation of high-yield large-area graphene oxide," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 3443–3448, 2011.
- [101] S. Bykkam and K. Rao, "Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against Klebsiella and Staphylococus," *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 142–146, 2013.
- [102] S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H. M. Cheng, and W. Ren, "Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [103] M. Zahed, P. S. Parsamehr, M. A. Tofighy, and T. Mohammadi, "Synthesis and functionalization of graphene oxide (GO) for salty water desalination as adsorbent," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 138, pp. 358–365, 2018.
- [104] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [105] Guex L. G., Sacchi B., Peuvot, K. F., Andersson R. L., Pourrahimi, A. M., V. Ström, S. Farris, and R. T. Olsson, "Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry," *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9562–9571, 2017.
- [106] Tran Van Man, Doan Thi Thuy, Duong Ngoc Phuc, Le My Loan Phung, Nguyen Thi Phuong Thoa, "Electrochemical Behavior And Morphology of Nano Catalyst For Fuel Cell: The Effect of Ultrasonic and Microwave Techniques," *ECS Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 2001–2008, 2012.
- [107] N. V. Long, Y. Yang, C. Minh Thi, N. Van Minh, Y. Cao, and M. Nogami, "The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells,"
Nano Energy, vol. 2, no. 5, pp. 636–676, 2013.

- [108] Trần Hoàng Quế Anh, "Tính chất điện hóa của hệ xúc tác Pt/C và PtRu/C trong môi trường chất điện giải methanol, ethanol," *Can Tho Univ. J. Sci.*, vol. 54(4), p. 8, 2018.
- [109] Nguyen Thi Giang Huong, Pham Thi Van Anh Thi, Phuong Thi Xuan, Lam Thi Xuan Binh, Tran Van Man, Nguyen Thi Phuong Thoa, "Nano-Pt/C electrocatalysts: Synthesis and activity for alcohol oxidation," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, 2013.
- [110] V. V. Pham, V. T. Ta, and C. Sunglae, "Synthesis of NiPt alloy nanoparticles by galvanic replacement method for direct ethanol fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 18, pp. 13192–13197, 2017.
- [111] V. V. Pham, D. D. Dung, N. B. Ngan, and T. X. Bao, "The Combination of Bipolar Electrolytic and Galvanic Method to Synthesize CuPt Nano-Alloy Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cell," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 10, pp. 6176–6182, 2019.
- [112] N. T. P. Hòa, "Nghiên cứu tổng hợp, biến tính và đặc trưng xúc tác Pt/Graphen," Luận án tiến sĩ, Viện Hóa học Công Nghiệp Việt Nam, 2015.
- [113] Vu Thi Thu Ha, Tran Thi Thanh Thuy, Le Thi Hong Ngan, Tran Thi Lien, Nguyen Thi Phuong Hoa, Nguyen Minh Dang, Bui Ngoc Quynh, "Synthesis of Pt/rGO catalysts with two different reducing agents and their methanol electrooxidation activity," *Mater. Res. Bull.*, vol. 73, pp. 197–203, 2016.
- [114] Vu Thi Thu Ha, Tran Thi Thanh Thuy, Le Thi Hong Ngan, Nguyen Thi Phuong Hoa, Bui Ngoc Quynh, Essayem Nadine, "A new green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using caffeine," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 667–671, 2015.
- [115] Vũ Thị Thu Hà, "Nghiên cứu phát triển các chất xúc tác trên cơ sở nano kim loại quí mang trên Graphen ứng dụng trong pin nhiên liệu." Báo cáo nghiên cứu KHCN thuộc nhiệm vụ Nghị định thư với Cộng hòa Pháp, 2014.
- [116] Vu Thi Thu Ha, Tran Thi Thanh Thuy, Le Thi Hong Ngan, Tran Thi Lien, Nguyen Thi Phuong Hoa, Nguyen Tran Hung, Bui Ngoc Quynh,

"Solvothermal synthesis of Pt -SiO2/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 161, pp. 335–342, 2015.

- [117] Vũ Thị Thu Hà, "Úng Dụng Xúc Tác Dị Thể Trong Lọc Dầu Sinh Học (Biorafinery) Và Sản Xuất Năng Lượng Mới," *Vietnam J. Chem.*, vol. 56, no. 1, pp. 20–33, 2018.
- [118] Vũ Thi Thu Hà, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Thị Phương Hòa, Lê Thị Hồng Ngân, Trần Thị Thanh Thủy, Trần Thị Liên, "Hoạt tính oxi hóa điện hóa metanol của xúc tác Pt/rGO biến tính, ứng dụng cho pin DMFC," *Tạp chí* hóa học, vol. 53, no. 4A, pp. 2–7, 2015.
- [119] Vũ Thị Thu Hà, *Graphen và các xúc tác kim loại trên chất mang graphen*.Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ Thuật, 2016.
- [120] Vũ Thị Thu Hà, "Nghiên cứu chế tạo pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp etanol trên cơ sở xúc tác Pt/Graphen biến tính." Báo cáo nghiên cứu KHCN thuộc Nhiệm vụ thường xuyên của Phòng thí nghiệm trọng điểm, 2016.
- [121] P. Pei, D. Chen, Z. Wu, and P. Ren, "Nonlinear methods for evaluating and online predicting the lifetime of fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 254, no. August, p. 113730, 2019.
- [122] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, and G. Lan, "Vibrational properties of graphene and graphene layers," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 12, pp. 1791–1796, 2009.
- [123] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [124] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.
- [125] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, "Raman imaging of graphene," *Solid State Commun.*, vol. 143, no.

1-2, pp. 44-46, 2007.

- [126] A. M. Hofstead-Duffy, D. J. Chen, S. G. Sun, and Y. J. Tong, "Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electrooxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 5205–5208, 2012.
- [127] D. Y. Chung, K. J. Lee, and Y. E. Sung, "Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 17, pp. 9028–9035, 2016.
- [128] Y. Zhao, X. Li, J. M. Schechter, and Y. Yang, "Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 7, pp. 5384–5390, 2016.
- [129] Y. Suzuki, D. Kaneno, and S. Tomoda, "Theoretical study on the mechanism and diastereoselectivity of NaBH 4 Reduction," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 11, pp. 2578–2583, 2009.
- [130] R. Precht, S. Stolz, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, and R. Hausbrand, "Investigation of sodium insertion into tetracyanoquinodimethane (TCNQ): Results for a TCNQ thin film obtained by a surface science approach," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 4, pp. 3056–3064, 2016.
- [131]R. Krishna, D. M. Fernandes, A. Marinoiu, J. Ventura, C. Freire, and E. Titus, "Facile synthesis of well dispersed Pd nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of formic acid," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23639–23646, 2017.
- [132] Yang S., Dong Ji., Yao Z., Shen, C., X. Shi, Y. Tian, S. Lin, and X. Zhang, "One-pot synthesis of graphene-supported monodisperse pd nanoparticles as catalyst for formic acid electro-oxidation," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–6, 2014.
- [133] A. S. F. Al-Marri A.H., Khan M., Shaik M.R., Mohri N. *et al.*, "Green synthesis of Pd@graphene nanocomposite: Catalyst for the selective oxidation of alcohols," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 6, pp. 835–845, 2016.
- [134] Y. Fan, Y. Zhao, D. Chen, X. Wang, X. Peng, and J. Tian, "Synthesis of Pd nanoparticles supported on PDDA functionalized graphene for ethanol

electro-oxidation," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 40, no. 1, pp. 322–329, 2015.

- [135] R. Awasthi and R. N. Singh, "Graphene-supported Pd-Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity," *Carbon N. Y.*, vol. 51, no. 1, pp. 282–289, 2013.
- [136] J. Perez, V. A. Paganin, and E. Antolini, "Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 654, no. 1–2, pp. 108–115, 2011.
- [137]Z. Wang and P. Hu, "Identifying the general trend of activity of nonstoichiometric metal oxide phases for CO oxidation on Pd(111)," *Sci. China Chem.*, vol. 62, no. 6, pp. 784–789, 2019.
- [138]L. Wang, J. J. Zhai, K. Jiang, J. Q. Wang, and W. Bin Cai, "Pd-Cu/C electrocatalysts synthesized by one-pot polyol reduction toward formic acid oxidation: Structural characterization and electrocatalytic performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 1726–1734, 2015.
- [139] J. Lin, T. Mei, M. Lv, C. Zhang, Z. Zhao, and X. Wang, "Size-controlled PdO/graphene oxides and their reduction products with high catalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 56, pp. 29563–29570, 2014.
- [140] R. V. Panin, N. R. Khasanova, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, G. Van Tendeloo, and W. Schnelle, "Synthesis and crystal structure of the palladium oxides NaPd3O4, Na2PdO3 and K3Pd2O4," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 5, pp. 1566–1574, 2007.
- [141] D. R. Lide and G. Baysinger, CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, Internet V. CRC Press, 2005.
- [142] H. S. Uemura, T. Yoshida, M. Koga, H. Matsumoto, X. Yang, K. Shinohara, T. Sasabe, and S. Hirai, "Ink Degradation and Its Effects on the Crack Formation of Fuel Cell Catalyst Layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 2, pp. F89–F92, 2019.
- [143] G. Arteaga, L. M. Rivera-Gavidia, S. J. Martínez, R. Rizo, E. Pastor, and G.

García, "Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts," *Surfaces*, vol. 2, no. 1, pp. 16–31, 2019.