



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0052689

(51)⁷ B01J 23/00; B01J 35/00; B01J 23/32

(13) B

(21) 1-2019-01994

(22) 22/04/2019

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/06/2019 375A

(73) Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (VN)

Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN); Nguyễn Quang Minh (VN); Lâm Thị Tho (VN); Nguyễn Thị Thảo (VN); Nguyễn Bích Ngọc (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT XÚC TÁC CHỨA BẠCH KIM PHÂN TÁN TRÊN CHẤT MANG CHỨA CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN DÙNG CHO PIN NHIÊN LIỆU SỬ DỤNG TRỰC TIẾP RƯỢU (ALCOHOL) VÀ CHẤT XÚC TÁC THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(21) 1-2019-01994

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác chứa bạch kim (Pt), với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs hoặc Pt/GO-GQDs) dùng cho pin nhiên liệu có hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) (ví dụ, metanol, etanol), ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC). Đồng thời, sáng chế cũng đề cập đến chất xúc tác thu được bằng phương pháp này để làm chất xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol DAFC.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác chứa bạch kim (Pt - platin), với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs) dùng cho pin nhiên liệu có hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) (ví dụ, metanol, etanol), ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC). Đồng thời, sáng chế cũng đề cập đến chất xúc tác thu được bằng phương pháp này để làm chất xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin nhiên liệu DAFC là một thiết bị tạo ra điện năng thông qua cơ chế phản ứng điện hóa. Không giống như ắc quy cần phải được nạp điện lại từ một nguồn bên ngoài sau một thời gian sử dụng, pin nhiên liệu có thể tạo ra dòng điện liên tục khi có một nguồn nhiên liệu cung cấp cho nó. Trong số các loại pin nhiên liệu DAFC, loại pin nhiên liệu đang được thương mại hóa trên thị trường là pin nhiên liệu metanol trực tiếp (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC). Lý do là vì phản ứng oxy hóa hoàn toàn metanol xảy ra dễ dàng hơn so với phản ứng oxy hóa hoàn toàn các rượu khác. Chẳng hạn, so với pin nhiên liệu dùng metanol, pin nhiên liệu dùng etanol (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC) có mật độ năng lượng lí thuyết cực đại cao hơn, ít độc hại hơn và nguyên liệu etanol có thể thu được từ quá trình lên men sinh khối lignoxenluloza. Tuy nhiên, phản ứng oxy hóa hoàn toàn etanol khó có thể

xảy ra do sự khó khăn trong việc phá vỡ liên kết C-C của etanol để tạo thành CO_2 và H_2O .

Etanol không bị oxy hóa hoàn toàn theo lý thuyết. Sản phẩm chính được hình thành là axetic. Bởi vì hầu hết các phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt cấu trúc etanol, chủ yếu là liên kết sp^3 của C-H và O-H, dẫn đến sự hình thành axetaldehyt và axit axetic, sau đó các chất này không thể oxy hóa thêm. Chìa khóa để quá trình oxy hóa etanol thành CO_2 diễn ra hiệu quả là sự hình thành các aldehyt trước khi trải qua sự phân cắt liên kết C-C của cấu trúc etanol. Ngoài ra, quá trình oxy hóa etanol tại điện cực anot bị chậm lại do sự hấp thụ cacbon monoxit - một sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa etanol lên chất xúc tác, gây ngộ độc chất xúc tác. Chính vì vậy, cải thiện hoạt tính chất xúc tác được sử dụng tại điện cực anot là nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực pin nhiên liệu DAFC nói chung và DEFC nói riêng.

Platin (Pt) và các xúc tác trên cơ sở Pt được coi là các giải pháp tiềm năng để giải quyết vấn đề nói trên, bởi các chất xúc tác này phù hợp với quá trình oxy hóa các phân tử hữu cơ có mạch cacbon ngắn. Tuy nhiên, đến nay, các ứng dụng thực tiễn của pin DEFC vẫn bị hạn chế bởi việc sử dụng điện cực Pt nguyên khối là rất tốn kém. Ngoài ra, điện cực Pt có thể dễ dàng bị ngộ độc bởi quá trình hấp phụ các sản phẩm trung gian trong quá trình oxy hóa etanol, như axetaldehyt, axit axetic...

Gần đây, để khắc phục nhược điểm sử dụng điện cực Pt nguyên khối rất tốn kém, giải pháp phân tán kim loại hoạt tính Pt lên trên chất mang graphen, thường là graphen oxit đã khử (rGO), là một trong những lựa chọn được quan tâm hàng đầu. Với các tính chất hóa lý tuyệt vời như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng tính theo lý thuyết lớn ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), graphen giúp tăng khả năng phân tán của các kim loại hoạt tính trên bề mặt của chất mang graphen. Mặc dù vậy, đến nay, hàm

lượng Pt trong xúc tác Pt/rGO, ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC, vẫn còn khá cao, chủ yếu nằm trong khoảng từ 20% đến 60%. Chẳng hạn, *Lien Thi Tran, Quang Minh Nguyen, Minh Dang Nguyen, Hong Ngan Thi Le, Thao Thi Nguyen, Thu Ha Thi Vu, Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media, International Journal of Hydrogen Energy, 2018* đã công bố qui trình tổng hợp các xúc tác trên cơ sở Pt/rGO, ứng dụng làm anot cho pin nhiên liệu DEFC. Các xúc tác được công bố bao gồm Pt, Pt-Si, Pt-Al, Pt-Co, Pt-Ni và Pt-Al-Si, phân tán trên chất mang rGO. Trong đó, xúc tác Pt/rGO (Pt chiếm 40% khối lượng so với rGO) có kích thước tinh thể nano Pt khoảng $3,00 \pm 0,62$ nm và xúc tác Pt-Al/rGO (Pt chiếm 20% so với rGO), kích thước Pt $2,72 \pm 0,63$ nm, lần lượt là 2 xúc tác có hoạt tính điện hóa thấp nhất và cao nhất trong số các xúc tác đã công bố. Trong môi trường axit, xúc tác Pt/rGO có giá trị ECSA = $34,88 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ và mật độ dòng quét thể thuận $I_F = 328 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$, các giá trị điện hóa tương ứng của xúc tác Pt-Al/rGO lần lượt là $121,2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ và $1194 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$. Trong môi trường bazơ, các giá trị ECSA và I_F của Pt/rGO và Pt-Al/rGO lần lượt đạt $103,64 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, $2293 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ và $188,48 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, $3691 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$. Gladys Arteaga, Luis M. Rivera-Gavidia, Stephanie J. Martinez, Ruben Rizo, Elena Pastor và Gonzalo Garcia, Methanol oxidation on graphenic-supported platinum catalysts, *Surfaces*, 2019 đã công bố phương pháp điều chế các xúc tác Pt/C (Carbon Vulcan), Pt/rGO-TT (Reduced Graphene oxide by Thermal Treatment), Pt/N-rGO (Nitrogen-modified rGO) cho phản ứng oxy hóa điện hóa metanol, trong môi trường axit (dung dịch CH_3OH 2 M + H_2SO_4 0,5 M). Kết quả nghiên cứu cho thấy, ba chất xúc tác Pt/C, Pt/rGO-TT và Pt/N-rGO có kích thước pha hoạt tính Pt lần lượt là $3,28 \pm 0,25$ nm, $3,32 \pm 0,43$ nm, và $3,14 \pm 0,50$ nm, hàm lượng Pt xác định bằng SEM-EDX ở cả ba mẫu đều đạt giá trị $19 \pm 1,5\%$ so với khối lượng xúc tác (hàm lượng Pt lý thuyết là 20%). Mật độ dòng quét thể thuận theo phép đo CV (Cyclic Voltametry) lần lượt là $149 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ (Pt/C) <

174 mA/mg_{Pt} (Pt/rGO-TT), xúc tác Pt/N-rGO có tín hiệu pic rất thấp gần như không thể hiện hoạt tính điện hóa trong phản ứng nghiên cứu.

Có một vài công trình đề cập đến xúc tác trên cơ sở Pt/rGO, có hàm lượng Pt dưới 20% nhưng hoạt tính xúc tác không thật sự vượt trội. Ví dụ, *S. Themsirimongkon, K. Ounnunkad, S. Saipanya, Electrocatalytic enhancement of platinum and pladium metal on polydopamine reduced graphene oxide support alcohol oxidation, Journal of Colloid and Interface Science, 2018*, đã công bố các kết quả nghiên cứu, tổng hợp các chất xúc tác trên cơ sở Pt, Pd, tổ hợp Pt-Pd, Pt-Ru trên chất mang GO (Graphen Oxit), C (Cacbon Vucal), và PDA-rGO (Nitrogen-modified rGO by polydopamine) với tổng hàm lượng kim loại chiếm 10% khối lượng xúc tác. Các xúc tác được khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa điện hóa của cả 2 rượu: CH₃OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M và C₂H₅OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M. Trong các xúc tác đã công bố, xúc tác Pt/PDA-rGO, Pt-Pd/PDA-rGO và Pt-Pd₃/PDA-rGO có diện tích bề mặt điện hóa (ECSA) cao nhất lần lượt đạt: 195,3 m²/g; 214,5 m²/g; 203,5 m²/g. Bộ 2 xúc tác này cũng có kích thước pha tinh thể Pt nhỏ nhất trong số các xúc tác công bố, lần lượt đạt $3,26 \pm 0,80$ nm; $3,51 \pm 1,13$ nm và $5,35 \pm 0,96$ nm. Trong môi trường phản ứng CH₃OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, với phép đo quét thế dòng tuần hoàn, xúc tác Pt-Pd/PDA-rGO có mật độ dòng quét thế thuận I_F lớn nhất, đạt 225 mA/mg_{Pt}, thứ 2 là xúc tác Pt/PDA-rGO (182 mA/mg_{Pt}), cao hơn nhiều giá trị I_F nhỏ nhất, 11,9 mA/mg_{Pt} (Pt-Ru/C). Mặt khác, trong môi trường phản ứng C₂H₅OH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M, xúc tác Pt/PDA-rGO có hoạt tính cao nhất (I_F = 400,8 mA/mg_{Pt}) và hoạt tính thấp nhất là xúc tác Pt₃Pd/PDA-rGO (I_F = 108,0 mA/mg_{Pt}). *Yulong Ma, Shidong Fang và Qi Wang, The tunable plasma synthesis of Pt-reduced graphene oxide nanocomposte, AIP Advances, 2017*, đề cập đến xúc tác Pt/P-rGO (chứa 9% Pt so với khối lượng xúc tác), trong đó chất mang P-rGO được điều chế bằng phương pháp Hummer cải tiến kết hợp chiếu tia plasma với công suất khác nhau, trong dòng H₂. Với công suất chiếu tia plasma

100 W, xúc tác cho hoạt tính cao nhất, với giá trị mật độ dòng quét thể thuận trong phép đo CV (môi trường CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M), I_F lần lượt là 366,4 mA/mg_{Pt} . Thu Ha Thi Vu, Thanh Thuy Thi Trang, Hong Ngan Thi Le, Lien Thi Tran, Phuong Hoa Thi Nguyen, Minh Dang Nguyen, Bui Ngoc Quynh, *Synthesis of Pt/rGO catalysts with two different reducing agents and their methanol electrooxidation activity, Materials Research Bulletin*, 2015, đã công bố qui trình tổng hợp xúc tác với 2 tác nhân khử khác nhau là NaBH_4 và etylen glycol (EG). Khảo sát hoạt tính điện hóa của hai xúc tác tổng hợp từ hai tác nhân khử, bằng phép quét thể dòng tuần hoàn (CV) (môi trường CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M) cho thấy, xúc tác Pt/rGO-B (khử bằng EG) có mật độ dòng quét thể thuận $I_F = 413 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$ cao gấp 1,5 lần xúc tác Pt/rGO-A (khử bằng NaBH_4), 282 mA/mg_{Pt} . Ngoài ra, tài liệu còn công bố các kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Pt thay đổi từ 10 – 60% so với khối lượng rGO theo lý thuyết. Kết quả thực nghiệm cho thấy, xúc tác 40% Pt/rGO (khử bằng EG) cho kết quả ECSA và I_F cao nhất, lần lượt đạt 45 m^2/g và 326 mA/mg_{Pt} .

Bên cạnh chất mang rGO, gần đây, chấm lượng tử graphen (GQDs) cũng được đề cập đến như một chất mang tiềm năng cho xúc tác chứa kim loại hoạt tính Pt. Chẳng hạn, công trình của Limei Chen, Yi Peng, Jia-En Lu, Nan Wang, Peiguang Hu, Bingzhang Lu, Shaowei Chen (*Platinum nanoparticles encapsulated in nitrogendoped graphene quantum dots: Enhanced electrocatalytic reduction of oxygen by nitrogen dopants, international journal of hydrogen energy* 42, 29192 - 29200, 2017) đề cập đến các chất xúc tác khử điện hoá sử dụng cho catot của pin nhiên liệu màng trao đổi ion kim loại kiềm (Alkaline anion-exchange membrane fuel cells) trên cơ sở Pt phân tán trên chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs). Mặc dù vậy, chưa có công bố nào liên quan đến việc điều chế Pt mang trên chấm lượng tử graphen, làm xúc tác oxy hóa điện hóa alcohol, sử dụng cho anot trong pin nhiên liệu DAFC. Hơn nữa, trong công trình nêu trên, hàm lượng kim loại hoạt tính Pt

cũng rất cao, đến trên 60% khối lượng. Có thể nói, việc tiêu tốn một lượng lớn kim loại quý, cộng với quá trình điều chế chấm lượng tử graphen rất tốn kém do phải trải qua giai đoạn thẩm tách dài ngày, sử dụng vật liệu đắt tiền làm cho giá thành của xúc tác vẫn luôn luôn cao và không khả thi để triển khai ứng dụng trên thực tiễn.

Xuất phát từ những nhận thức trên, nhóm tác giả nhận thấy, việc tìm kiếm phương pháp hiệu quả, có chi phí phải chăng, có khả năng mở rộng một cách dễ dàng để điều chế xúc tác có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa alcohol, ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC là cần thiết. Cụ thể là phương pháp sử dụng tiết kiệm kim loại quý để điều chế xúc tác chứa Pt, với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs), có hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) ví dụ, metanol, etanol, ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chất xúc tác anot của pin nhiên liệu DAFC, chứa Pt, với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs), có giá thành thấp nhờ sử dụng tiết kiệm kim loại quý, cụ thể là chất xúc tác chứa Pt, phân tán trên chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs) và chất xúc tác chứa Pt, phân tán trên hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (Pt/GO-GQDs).

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chất xúc tác chứa Pt, với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen, cụ thể là chất xúc tác chứa Pt, phân tán trên chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs) và chất xúc tác chứa Pt, phân tán trên hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen

(Pt/GO-GQDs), có hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng oxy hóa điện hóa alcohol (rượu), để làm xúc tác anot trong pin nhiên liệu DAFC.

Để đạt được mục đích trên, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chất xúc tác anot của pin nhiên liệu DAFC, trên cơ sở Pt phân tán trên chất mang chứa hàm lượng tử graphen bao gồm các bước:

1. Điều chế chất mang chứa hàm lượng tử graphen

Điều chế chất mang chứa hàm lượng tử graphen bằng cách cho vải cacbon đã nghiền thành bột tác dụng với hỗn hợp của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98%, với tỷ lệ khối lượng của bột vải cacbon so với thể tích của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98% nằm trong khoảng 1:20:30 đến 1:60:90, trong điều kiện phản ứng siêu âm đầu dò, công suất 750 W và tiếp theo là phản ứng hồi lưu. Để nguội hỗn hợp về nhiệt độ phòng, điều chỉnh đến độ pH = 7 bằng dung dịch NaOH trong môi trường đá lạnh, sau đó để thu được chất mang chứa hàm lượng tử graphen (GQDs) có thể tiến hành bằng cách:

a. cho hỗn hợp vào màng thẩm tách 1000 Da, tiến hành thẩm tách bằng nước khử ion để thu được chất lỏng chứa hàm lượng tử graphen (GQDs) trong màng thẩm tách dùng làm chất mang hoặc

b. kết tinh các muối có mặt trong hỗn hợp thu được sau trung hòa, lọc để loại bỏ các tinh thể kết tinh ra khỏi phần dịch lọc để thu được dịch lọc chứa hỗn hợp graphen oxit và hàm lượng tử graphen (GO-GQDs) dùng làm chất mang.

2. Điều chế xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa hàm lượng tử graphen

Thêm dung dịch chứa tiền chất Pt vào dịch lỏng thu được ở bước 1 (a) hoặc bước 1 (b) rồi tiến hành phản ứng siêu âm, sau đó tiến hành khử ion Pt bằng dung dịch NaBH_4 0,15 M ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 80°C . Tiếp theo, thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng

nước khử khoáng, sấy khô trong chân không để lần lượt thu được xúc tác Pt phân tán trên chấm lượng tử graphen và xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen. Chất rắn thu được được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ngoài ra, theo một phương án khác, chất xúc tác Pt phân tán trên hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (GO-GQDs) cũng có thể thu được bằng phương pháp vi sóng, bao gồm các bước:

Bổ sung etylen glycol 99,5% vào hỗn hợp GO-GQDs, với tỷ lệ thể tích của dung dịch etylen glycol so với thể tích của hỗn hợp chứa GO-GQDs nằm trong khoảng 2:1 đến 7:1. Tiếp theo, tiến hành phản ứng siêu âm đầu dò, công suất 750 W trong thời gian khoảng 1 phút đến 12 phút, thu được hỗn hợp EG-GO-GQDs. Sau đó, thêm dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào hỗn hợp EG-GO-GQDs, với tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M so với thể tích của hỗn hợp GO-GQDs nằm trong khoảng 1:5 đến 1:97. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp vào thiết bị phản ứng vi sóng, gia nhiệt hỗn hợp lên khoảng 200°C trong thời gian 20 đến 30 phút; giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 10 đến 60 phút. Để nguội hỗn hợp sản phẩm về nhiệt độ phòng. Quá trình thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn được tiến hành bằng cách ly tâm để thu sản phẩm rắn rồi rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, Sấy khô trong chân không chất rắn ở 50°C . Chất rắn thu được được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất chất xúc tác chứa Pt phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen, cụ thể là chất xúc tác chứa Pt phân tán trên chấm lượng tử graphen hoặc chất xúc tác chứa Pt phân tán trên hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen với hàm lượng Pt trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1 đến 20% khối lượng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 (a-d). Ảnh SEM của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) ở các độ phân giải khác nhau.

Hình 2 (a-d). Ảnh TEM và HRTEM của dung dịch GO-GQDs ở các độ phân giải khác nhau.

Hình 3 (a-d). Ảnh TEM và HRTEM của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R).

Hình 4. Phổ UV-Vis của dung dịch GO-GQDs.

Hình 5. Phổ huỳnh quang của GO-GQDs.

Hình 6. Phổ IR của GO-GQDs và của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R).

Hình 7. Giản đồ EDX của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R).

Hình 8. Kết quả XPS của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R).

Hình 9. Hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) (b) trong môi trường axit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s.

Hình 10. Hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) (b) trong môi trường kiềm ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s.

Hình 11. Hoạt tính oxy hóa điện hóa metanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) trong môi trường axit (CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s.

Bảng 1. So sánh hoạt tính oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) trong môi trường axit và môi trường kiềm của các chất xúc tác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “graphen” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là vật liệu graphen có số lớp nhỏ hơn 10.

Thuật ngữ “chấm lượng tử graphen” (Graphene quantum Dots - GQDs) được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là các mảnh tinh thể graphen có kích thước đủ nhỏ để làm xuất hiện các đặc tính của cơ học lượng tử.

Thuật ngữ “chất mang chứa chấm lượng tử graphen” được sử dụng trong sáng chế được hiểu là chất mang chỉ bao gồm chấm lượng tử graphen hoặc chất mạng bao gồm hỗn hợp của graphen oxit và chấm lượng tử graphen.

Thuật ngữ “hỗn hợp của graphen oxit và chấm lượng tử graphen” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là hỗn hợp graphen oxit và chấm lượng tử graphen, đã được khử bằng chất khử, sau khi đã phân tán muối kim loại quý trên bề mặt. Hỗn hợp graphen oxit và chấm lượng tử graphen được tạo ra trong quá trình tổng hợp chấm lượng tử graphen mà không trải qua giai đoạn tinh chế sản phẩm để tách riêng chấm lượng tử graphen.

Thuật ngữ “tiền chất Pt” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là dung dịch muối H_2PtCl_6 trong nước, có nồng độ 0,01 M.

Thuật ngữ “bột vải cacbon” được sử dụng trong sáng chế này là bột được nghiền đến kích thước dưới 0,1 mm của vải cacbon thương mại tinh khiết, có hàm lượng cacbon trên 98%.

Thuật ngữ “phương pháp hồi lưu” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình phản ứng được diễn ra trong điều kiện đun hồi lưu.

Thuật ngữ “phương pháp vi sóng” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình phản ứng được diễn ra trong điều kiện sử dụng thiết bị phản ứng vi sóng.

Thuật ngữ “chất xúc tác anot của pin nhiên liệu DAFC” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là chất xúc tác được sử dụng để phủ lên điện cực anot của pin nhiên liệu DAFC. Xúc tác này có vai trò quan trọng, quyết định tuổi thọ và độ bền pin nhiên liệu.

Thuật ngữ "hàm lượng Pt trong xúc tác" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là hàm lượng Pt tính theo lý thuyết, được tính dựa trên thành phần phần trăm về khối lượng của Pt so với chất mang rGO, GO-GQDs hoặc GQDs.

Thuật ngữ “phủ xúc tác lên bề mặt điện cực” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình phân tán 1 mg bột xúc tác vào dung dịch chứa 0,9 mL etanol và 0,1 mL dung dịch Nafion 5%, rung siêu âm trong 30 phút, để tạo ra hỗn hợp phủ, rồi lấy 10 μ L hỗn hợp phủ này phủ lên điện cực cacbon thủy tinh (đường kính 5 mm) và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực đã phủ xúc tác là điện cực làm việc.

Thuật ngữ “hệ thiết bị điện hoá” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là hệ thiết bị đo với hệ ba điện cực, gồm điện cực làm việc, điện cực đối là điện cực platin và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl.

Thuật ngữ “mật độ dòng” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là mật độ dòng của phản ứng oxy hóa etanol trên xúc tác, tính theo khối lượng Pt có mặt trong xúc tác ($\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$).

Thuật ngữ “ I_F/I_R ” được sử dụng trong sáng chế có nghĩa là tỉ lệ giữa mật độ dòng phản ứng ở chiều quét thế đi (sinh ra do phản ứng oxy hóa etanol) với mật độ dòng phản ứng ở chiều quét thế về (sinh ra do phản ứng oxy hóa các chất trung gian như CO của phản ứng oxy hóa etanol). Giá trị I_F/I_R được dùng để đánh giá khả năng chịu đựng các sản phẩm trung gian, như CO, của xúc tác.

Thuật ngữ “hoạt tính oxy hoá điện hoá của xúc tác” được sử dụng trong sáng chế có nghĩa là hoạt tính điện hóa của chất xúc tác trong phản ứng oxy hóa alcohol, được đánh giá bằng đường quét dòng thế tuần hoàn trong môi trường axit (khoảng thế từ -0,2 đến 1 V, với tốc độ quét $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, trong dung dịch CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M hoặc dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M) và trong môi trường

kiềm (khoảng thế từ -1 đến 0,5 V, với tốc độ quét 50 mV.s^{-1} , trong dung dịch CH_3OH 1 M + NaOH 0,5 M hoặc dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M).

Phương pháp điều chế xúc tác chứa Pt, với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen, cụ thể là xúc tác chứa Pt, phân tán trên chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs), hoặc xúc tác chứa Pt, phân tán trên chất mang bao gồm hỗn hợp graphen oxit và chấm lượng tử graphen (Pt/GO-GQDs), sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC, bao gồm hai bước chính.

Bước thứ nhất, là bước điều chế chất mang chứa chấm lượng tử graphen bằng quá trình oxy hóa tách lớp và cắt mảnh nguyên liệu bột sợi cacbon bằng hỗn hợp axit mạnh, dưới tác dụng của sóng siêu âm và phản ứng hồi lưu; tiếp theo là quá trình trung hòa và xử lý phù hợp để tùy ý thu hồi chất lỏng chứa chấm lượng tử graphen hoặc chất lỏng chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen.

Bước thứ hai, là bước điều chế xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphen.

Quá trình oxy hóa tách lớp và cắt mảnh nguyên liệu bột sợi cacbon bằng hỗn hợp axit mạnh, dưới tác dụng của sóng siêu âm và sau đó đun hồi lưu, được thực hiện ở tỷ lệ khối lượng của bột vải cacbon so với thể tích của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98% nằm trong khoảng từ 1:20:30 đến 1:60:90, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 1:30:45 đến 1:48:72, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1:32:48 đến 1:48:72. Nếu lượng axit quá ít, hiệu quả oxy hóa sẽ không cao, lượng axit quá nhiều sẽ gây lãng phí hóa chất. Thời gian phản ứng siêu âm nằm trong khoảng từ 10 đến 30 phút, tốt hơn là trong khoảng từ 13 đến 25 phút, tốt hơn cả là nằm trong khoảng từ 15 đến 20 phút. Quá trình đun hồi lưu được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 140°C , tốt hơn là trong khoảng từ 110°C đến 130°C , tốt nhất là trong khoảng 115°C đến 125°C , trong thời gian hồi lưu nằm

trong khoảng từ 10 giờ - 15 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng 11 giờ đến 14 giờ, tốt nhất là nằm trong khoảng 12 giờ đến 13 giờ. Sau đó, để nguội về nhiệt độ phòng, tiến hành trung hòa hỗn hợp đến pH=7 bằng dung dịch NaOH 5 M trong môi trường đá lạnh. Dung dịch trung hòa tùy ý được xử lý như sau:

- a. Tiến hành thẩm tách bằng cách cho dung dịch vào màng thẩm tách 1000 Da, tiến hành thẩm tách bằng nước khử ion trong thời gian 5 ngày, cứ 8 giờ thay nước 1 lần, để thu được dung dịch chứa chấm lượng tử graphen (GQDs).
- b. Hoặc có thể được tiến hành kết tinh để kết tinh các muối có mặt trong hỗn hợp sau trung hòa, lọc nhanh để tách loại các tinh thể muối kết tinh ra khỏi phần dịch lọc để thu được phần dịch lọc chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (GO-GQDs).

Bước điều chế xúc tác Pt phân tán trên chấm lượng tử graphen được thực hiện bằng cách bổ sung tiền chất Pt, cụ thể là H_2PtCl_6 , vào dịch lỏng chứa GQDs, với hàm lượng GQDs được điều chỉnh đến 0,7 mg/mL, ở tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M so với thể tích của chất lỏng chứa GQDs nằm trong khoảng từ 1:14 đến 1:286, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:14 đến 1:93, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1:35 đến 1:93 để tiến hành phản ứng siêu âm. Thời gian phản ứng siêu âm nằm trong khoảng 1 đến 12 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng 3 đến 10 phút, tốt nhất là nằm trong khoảng 5 đến 8 phút. Quá trình khử ion Pt được thực hiện ở tỷ lệ thể tích của dung dịch NaBH_4 0,15 M so với thể tích của hỗn hợp phản ứng nằm trong khoảng 1:8 đến 1:9. Nhiệt độ của phản ứng khử nằm trong khoảng từ 25°C đến 80°C, tốt hơn là trong khoảng từ 35°C đến 70°C, tốt nhất là trong khoảng 40°C đến 60°C. Thời gian phản ứng khử nằm trong khoảng 1 đến 6 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng 1 đến 5 giờ, tốt nhất là nằm trong khoảng 2 đến 4 giờ. Quá trình thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn được tiến hành bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, tốt nhất là được lặp lại ít nhất 3 lần,

sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Bước điều chế xúc tác Pt, phân tán trên chất mang hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (Pt/rGO-GQDs), được thực hiện bằng hai phương pháp sau:

Phương pháp hồi lưu: Bổ sung tiền chất Pt, cụ thể là H_2PtCl_6 , vào hỗn hợp chất mang bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (GO-GQDs) với tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M so với thể tích của chất lỏng chứa hỗn hợp GO-GQDs trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, nằm trong khoảng 1:5 đến 1:97, tốt hơn là nằm trong khoảng 1:5 đến 1:33, tốt nhất là nằm trong khoảng 1:7 đến 1:33 để tiến hành phản ứng siêu âm đầu dò, công suất 750W trong thời gian 1 đến 12 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng 3 đến 10 phút, tốt nhất là nằm trong khoảng 5 đến 8 phút. Tiếp theo, gia nhiệt hỗn hợp lên nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25 °C đến 80 °C để tiến hành phản ứng khử để khử ion kim loại quý thành kim loại và graphen thành graphen oxit bằng dung dịch NaBH_4 0,15 M với tỷ lệ thể tích của dung dịch NaBH_4 0,15 M so với thể tích của hỗn hợp phản ứng nằm trong khoảng 1:8 đến 1:9. Nhiệt độ của phản ứng khử nằm trong khoảng từ 25°C đến 80°C, tốt hơn là trong khoảng từ 35°C đến 70°C, tốt nhất là trong khoảng 40°C đến 60°C. Phản ứng khử được thực hiện trong thời gian 1 đến 6 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng 1 đến 5 giờ, tốt nhất là nằm trong khoảng 2 đến 4 giờ. Quá trình thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn được tiến hành bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, tốt nhất là được lặp lại ít nhất 3 lần, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Phương pháp vi sóng: Thêm etylen glycol 99,5% vào hỗn hợp GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, với tỷ lệ thể tích

của dung dịch etylen glycol so với thể tích của hỗn hợp chứa GO-GQDs nằm trong khoảng từ 2:1 đến 7:1, tốt hơn là từ 2:1 đến 4:1, tốt nhất là từ 5:1 đến 7:1. Tiếp theo, tiến hành phản ứng siêu âm đầu dò, công suất 750 W trong thời gian khoảng 1 phút đến 12 phút, tốt hơn là trong khoảng 3 đến 10 phút, tốt nhất là trong khoảng 5 đến 8 phút, thu được hỗn hợp EG-GO-GQDs. Sau đó, thêm dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào hỗn hợp EG-GO-GQDs, với tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M so với thể tích của hỗn hợp GO-GQDs nằm trong khoảng 1:5 đến 1:97, tốt hơn là nằm trong khoảng 1:5 đến 1:33, tốt nhất là nằm trong khoảng 1:7 đến 1:33. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp vào thiết bị phản ứng vi sóng, gia nhiệt hỗn hợp lên khoảng 200°C trong thời gian 20 đến 30 phút; giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 10 đến 60 phút, tốt hơn là trong khoảng 20 đến 50 phút, tốt nhất là trong khoảng 30 đến 40 phút. Để nguội hỗn hợp sản phẩm về nhiệt độ phòng. Quá trình thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn được tiến hành bằng cách ly tâm để thu sản phẩm rắn rồi rửa nhiều lần với nước khử khoáng, tốt nhất là được lặp lại ít nhất 3 lần. Sấy trong chân không chất rắn ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ nêu dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa nhưng không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1

Điều chế hỗn hợp GO-GQDs

Lấy 25 g bột vải cacbon + 1000 mL HNO_3 70% (Sigma) + 1500 mL H_2SO_4 98% (Sigma), siêu âm đầu dò, công suất 750W, trong vòng 17 phút. Sau đó, đun hồi lưu hỗn hợp ở nhiệt độ 120°C trong 12 giờ trong tủ hút. Sau đó, để nguội về nhiệt độ phòng, điều chỉnh pH=7 bằng dung dịch NaOH 5 M trong môi trường đá lạnh. Kết tinh loại bỏ muối trong dung dịch. Tiến hành lọc nhanh. Phần dịch thu

được chứa đồng thời cả graphene oxit và chấm lượng tử graphene được sử dụng để làm chất mang xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 2

Điều chế GQDs

Lấy 0,25 g bột vải cacbon + 10 mL HNO_3 70% (Sigma) + 15 mL H_2SO_4 98% (Sigma), siêu âm đầu dò công suất 750W, trong vòng 17 phút. Sau đó, đun hồi lưu hỗn hợp ở nhiệt độ 120°C trong 12 giờ trong tủ hút. Sau đó, để nguội về nhiệt độ phòng, điều chỉnh pH=7 bằng dung dịch NaOH 5 M trong môi trường đá lạnh. Cho hỗn hợp thu được vào màng thẩm tách 1000 Da, tiến hành thẩm tách bằng nước khử ion trong thời gian 5 ngày, cứ 8 giờ thay nước 1 lần. Dung dịch chứa trong màng thẩm tách là dung dịch GQDs.

Ví dụ 3

Điều chế xúc tác 20%Pt/GQDs

Lấy 80 mL dung dịch GQDs, trong đó hàm lượng GQDs được điều chỉnh đến 0,7 mg/mL; thêm 5,7 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M, siêu âm đầu dò công suất 750W trong thời gian 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C , nhỏ từ từ 28 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M, giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Lọc hỗn hợp phản ứng để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 20%Pt/GQDs, được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 4

Điều chế xúc tác 8%Pt/GQDs

Lấy 80 mL dung dịch GQDs, trong đó hàm lượng GQDs được điều chỉnh đến 0,7 mg/mL; thêm 2,3 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M, siêu âm đầu dò công suất

750W trong thời gian 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C, nhỏ từ từ 28 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M; giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Lọc hỗn hợp phản ứng để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 8%Pt/GQDs, được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 5

Điều chế xúc tác 3%Pt/GQDs

Lấy 80 mL dung dịch GQDs, trong đó hàm lượng GQDs được điều chỉnh đến 0,7 mg/mL, thêm 0,9 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M, siêu âm đầu dò công suất 750W trong thời gian 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C, nhỏ từ từ 28 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M, giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Lọc hỗn hợp phản ứng để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 3%Pt/GQDs, được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 6

Điều chế xúc tác 1%Pt/GQDs

Lấy 80 mL dung dịch GQDs, trong đó hàm lượng GQDs được điều chỉnh đến 0,7 mg/mL, thêm 0,3 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M, siêu âm đầu dò công suất 750W trong thời gian 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C, nhỏ từ từ 28 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M, giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ. Lọc hỗn hợp phản ứng để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 1%Pt/GQDs, được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 7

Điều chế xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs bằng phương pháp hồi lưu

Bước 1: Thêm 32 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào 160 mL dung dịch GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, rồi tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong thiết bị siêu âm đầu dò, công suất 750W trong 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C rồi nhỏ từ từ 56 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M vào hỗn hợp. Tiếp tục giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ.

Bước 2: Lọc hỗn hợp phản ứng ở bước 1 để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 20%Pt/rGO-GQDs(R), được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 8

Điều chế xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs bằng phương pháp vi sóng

Bước 1: Thêm 360 mL etylen glycol 99,5% vào 160 mL dung dịch GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL. Tiến hành siêu âm hỗn hợp trong thiết bị siêu âm đầu dò, công suất 750 W, trong thời gian 6 phút, thu được hỗn hợp EG-GO-GQDs. Sau đó, thêm tiếp 19,6 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào hỗn hợp EG-GO-GQDs. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp vào thiết bị phản ứng vi sóng, gia nhiệt hỗn hợp lên khoảng 200°C trong thời gian 25 phút; giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 30 phút.

Bước 2: Để nguội hỗn hợp sản phẩm thu được từ bước 1 về nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc, rửa hỗn hợp để thu sản phẩm rắn rồi rửa sạch chất rắn với nước khử khoáng, cũng bằng phương pháp ly tâm. Sấy chất rắn trong chân không ở 50°C trong 12 giờ. Sản phẩm thu được, ký hiệu là 20%Pt/rGO-GQDs(M), được đặc

trung tính chất hóa lý, đánh giá hoạt tính điện hóa để sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 9

Điều chế xúc tác 8%Pt/rGO-GQDs bằng phương pháp hồi lưu

Bước 1: Thêm 12,8 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào 160 mL dung dịch GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, rồi tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong thiết bị siêu âm đầu dò, công suất 750W, trong 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C rồi nhỏ từ từ 56 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M vào hỗn hợp. Tiếp tục giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ.

Bước 2: Lọc hỗn hợp phản ứng ở bước 1 để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 8%Pt/rGO-GQDs(R), được sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

Ví dụ 10

Điều chế xúc tác 3%Pt/rGO-GQDs bằng phương pháp hồi lưu

Bước 1: Thêm 4,8 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào 160 mL dung dịch GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, rồi tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong thiết bị siêu âm đầu dò, công suất 750W, trong 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C rồi nhỏ từ từ 56 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M vào hỗn hợp. Tiếp tục giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ.

Bước 2: Lọc hỗn hợp phản ứng ở bước 1 để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 3%Pt/rGO-GQDs(R), được sử dụng làm xúc tác điện hóa.

Ví dụ 11

Điều chế xúc tác 1%Pt/rGO-GQDs bằng phương pháp hồi lưu

Bước 1: Thêm 1,6 mL dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào 160 mL dung dịch GO-GQDs, trong đó hàm lượng GO-GQDs được điều chỉnh đến 2 mg/mL, rồi tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong thiết bị siêu âm đầu dò, công suất 750W, trong 6 phút. Gia nhiệt hỗn hợp lên 50°C rồi nhỏ từ từ 56 mL dung dịch NaBH_4 0,15 M vào hỗn hợp. Tiếp tục giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 3 giờ.

Bước 2: Lọc hỗn hợp phản ứng ở bước 1 để thu hồi chất rắn. Xử lý chất rắn bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 50°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được lúc này, ký hiệu là 1%Pt/rGO-GQDs(R), được sử dụng làm xúc tác điện hóa.

Các tính chất đặc trưng của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R)

Phân tích SEM

Hình ảnh kính hiển vi SEM (hình 1a-d) của mẫu xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) cho thấy cấu trúc bề mặt của xúc tác. Cụ thể, xúc tác có bề mặt xấp xỉ gồm các hạt nano Pt phân bố khá đồng đều trên bề mặt vật liệu.

Phân tích HRTEM

Hình thái cấu trúc của GO-GQDs và của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R), đặc trưng bởi phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử độ phân giải cao (HRTEM), được thể hiện trên hình 2 và hình 3.

Kết quả đặc trưng từ hình 2a-c cho thấy sự phân tán đồng đều của GQDs có kích thước trung bình khoảng 3-5 nm. Đồng thời, cũng cho thấy sự xuất hiện của các mảnh graphene trong suốt dạng màng mỏng xen kẽ các chấm lượng tử graphene. Hình ảnh với độ phóng đại cao hơn (hình 2d) cho thấy sự xuất hiện của các lớp graphene với giá trị d là 0,24 nm. Như vậy, kết quả đặc trưng TEM và HRTEM cho thấy sự xuất hiện đồng thời của graphene và chấm lượng tử graphene trong sản phẩm GO-GQDs.

Hình 3a-d trình bày kết quả TEM và HRTEM của mẫu 20%Pt/rGO-GQDs(R). Ảnh TEM (hình 3a-c) cho thấy các tiểu phân Pt có cấu trúc hình cầu đường kính 8-10 nm, phân tán khá đồng đều. Ảnh HRTEM (hình 3d) cho thấy các tiểu phân Pt phân tán trên cả graphene và chấm lượng tử graphene.

Phân tích đặc tính quang học của GO-GQDs: phổ UV-vis và phổ huỳnh quang

Hình 4 và hình 5 mô tả các đặc tính quang học của GO-GQDs. Phổ UV-Vis của GO-GQDs trong nước (hình 4a) cho thấy hai dải hấp thụ ở 250 và 330 nm thể hiện hai quá trình chuyển tiếp điện tử đã xảy ra dưới ánh sáng UV. Trong đó, sự hấp thụ mạnh xảy ra tại 250 nm, hấp thụ yếu tại bước sóng 330 nm. Hình 5 mô tả phổ huỳnh quang (PL) của GO-GQDs. Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 340 đến 460 nm, mật độ huỳnh quang của GO-GQDs cũng thay đổi theo. Cụ thể, GO-GQDs đạt đỉnh huỳnh quang cực đại tại bước sóng kích thích là 330 nm tương tự như kết quả thu được từ phổ UV-Vis. Tuy nhiên, dung dịch GO-GQDs được quan sát có màu vàng nâu dưới ánh sáng ban ngày nhưng GO-GQDs không có khả năng phát quang dưới đèn UV và mật độ huỳnh quang thu được từ kết quả phân tích PL yếu có thể do sự xuất hiện của các tạp chất có trong GO-GQDs (chưa qua quá trình tinh chế) đã làm cản trở tín hiệu quang của GQDs có mặt trong sản phẩm.

Phân tích phổ hồng ngoại IR

Phổ FT-IR cho thấy các nhóm chức của GO-GQDs và xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) (hình 6). Các dải hấp thụ của GO-GQDs và 20%Pt/rGO-GQDs(R) ở $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ đại diện cho rung động kéo dài của O-H. Các dao động ở 1590 cm^{-1} đại diện cho dao động của C = O (nhóm cacboxyl hoặc cacboxyl kéo dài). Riêng đối với mẫu GO-GQDs xuất hiện các dao động tại 1350 cm^{-1} (O-H trong liên kết C-OH) và 1135 cm^{-1} (liên kết không đối xứng C-O-C trong cấu trúc epoxide). Mẫu xúc tác Pt/rGO-GQDs(R), không xuất hiện các dao động O-H (tại 1350 cm^{-1}) và C-

O-C (tại 1135 cm^{-1}). Kết quả này chứng tỏ việc đưa Pt lên đã loại bỏ hoàn toàn các nhóm chức năng này trên bề mặt của vật liệu graphen và chấm lượng tử graphen.

Phân tích phổ EDX

Kết quả đặc trưng EDX (hình 7) của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) đã chỉ ra thành phần của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) bao gồm C, O và Pt. Trong đó, C chiếm chủ yếu và hàm lượng Pt bề mặt khoảng 50% (về khối lượng).

Phân tích XPS

Kết quả xác định thành phần và trạng thái hóa học trên bề mặt của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) bằng phương pháp XPS (hình 8) cho thấy sự có mặt của C, O và Pt trên bề mặt xúc tác, với các pic đặc trưng của C1s, O1s và Pt4f. Phổ XPS của Pt 4f gồm 1 pic có cường độ ở 71eV đặc trưng cho Pt^0 (40%) và 1 pic ở 74eV đặc trưng cho Pt^{2+} (60%).

Phân tích ICP

Kết quả phân tích hàm lượng Pt bằng phương pháp ICP cho thấy xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) chứa 12,28%Pt.

Đánh giá hoạt tính điện hóa của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R)

Các phép đo điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat với hệ ba điện cực. Điện cực làm việc là điện cực cacbon thủy tinh (đường kính 5 mm), được phủ 10 μL dung dịch phủ và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực đối là điện cực platin và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Các giá trị thể biểu diễn trong bài là giá trị so với điện cực so sánh này. Dung dịch phủ điện cực được chuẩn bị bằng cách phân tán 1 mg bột xúc tác vào dung dịch chứa 0,9 mL etanol và 0,1 mL dung dịch Nafion 5% rồi rung siêu âm trong 30 phút. Dung dịch điện hóa được sục bão hòa N_2 nhằm loại bỏ O_2 dư trước khi thực hiện các phép đo.

Hoạt tính của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol

Hoạt tính điện hóa của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) trong phản ứng oxy hóa etanol được đánh giá bằng đường quét dòng thế tuần hoàn trong môi trường axit (khoảng thế từ 0 đến 1 V với tốc độ quét 50 mV/s, trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M) và trong môi trường bazơ (khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V với tốc độ quét 50 mV/s⁻¹, trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M).

Kết quả đo điện thế tuần hoàn dựa trên đường quét thế dòng (CV) trong môi trường axit và môi trường bazơ, để đánh giá hiệu quả của xúc tác 20%Pt/rGO và xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R), trong quá trình oxy hóa điện hóa etanol, được trình bày tương ứng trong các hình 9 và hình 10. Kết quả đánh giá hoạt tính của xúc tác cho thấy trong quá trình quét anot, thế oxy hóa bắt đầu xảy ra xung quanh giá trị 0,5 V (môi trường axit - hình 9), -0,4 V (môi trường bazơ - hình 10), sau đó tăng mạnh do quá trình oxy hóa etanol xảy ra và đạt giá trị cực đại trong khoảng thế 0,7 – 0,8 V (môi trường axit - hình 9) và -0,2 đến 0 V (môi trường bazơ - hình 10). Đặc trưng cho quá trình này là đại lượng mật độ dòng quét thuận (I_F) trong môi trường axit và môi trường bazơ lần lượt là 3381 mA/mg_{Pt} và 10285 mA/mg_{Pt} (bảng 1). Trong quá trình quét catot, xuất hiện các pic đặc trưng cho quá trình oxy hóa các hợp chất trung gian (sinh ra trong quá trình oxy hóa etanol) bị hấp phụ trên bề mặt điện cực trong khoảng thế từ 0,2 - 0,6 V tại môi trường axit (hình 9) và -0,6 đến -0,2 V trong môi trường bazơ (hình 10). Xúc tác có khả năng chống độc CO_{hp} tốt và hoạt tính điện hóa của xúc tác cao thể hiện qua tỉ lệ I_F/I_B cao trong môi trường axit (0,94) và môi trường bazơ (1,4) - bảng 1.

Hình 9 và hình 10 cho thấy so với xúc tác 20%Pt/rGO, xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) có hoạt tính điện hóa tăng rõ rệt (mật độ dòng I_F tăng mạnh) cho thấy, sự có mặt đồng thời của của graphen và chấm lượng tử graphen đã làm tăng mật độ và cải thiện quá trình phân tán các hạt nano Pt, do đó, làm tăng khả năng tiếp xúc của

Pt với etanol. Kết quả tính toán thế điện hóa theo khối lượng pha hoạt tính của các xúc tác trong môi trường axit tăng dần theo thứ tự: 20%Pt/rGO ($328 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$) < 20%Pt/rGO-GQDs(R) ($3381 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$), trong môi trường bazơ: 20%Pt/rGO ($2293 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$) < 20%Pt/rGO-GQDs(R) ($10285 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$) - bảng 1.

Như vậy, các thực nghiệm quét thế dòng CV chứng minh rằng xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) có hoạt tính xúc tác điện hóa đối với phản ứng oxy hóa ethanol được cải thiện rõ rệt so với xúc tác Pt/rGO. Điều này có thể giải thích do sự có mặt đồng thời graphen và chấm lượng tử graphen đã tạo nên hiệu ứng hiệp đồng với Pt giúp gia tăng mật độ, độ phân tán của Pt dẫn đến sự hấp phụ của ethanol trên bề mặt của xúc tác được ưu tiên, làm tăng hoạt tính của xúc tác.

Hoạt tính của xúc tác 20%Pt/rGO-GQD(R) trong phản ứng oxy hóa điện hóa metanol

Xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) được khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa điện hóa metanol cũng tại 2 môi trường axit và bazơ với cùng điều kiện và thông số đo như với phản ứng oxy hóa điện hóa ethanol đã thực hiện trước đó.

Kết quả đo điện hóa dòng quét thế tuần hoàn (CV) của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) được so sánh với kết quả điện hóa của xúc tác 20%Pt/rGO, lần lượt được trình bày trong các hình 11, hình 12 và bảng 2. Trên biểu đồ CV của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs, xuất hiện pic oxy hóa metanol xung quanh giá trị thế 0,4 V và đạt cực đại trong khoảng 0,6 – 0,7 V (môi trường axit – hình 11), -0,5 V (trong môi trường bazơ) và đạt cực đại tại khoảng từ - 0,3 đến - 0,1 V, thấp hơn đôi chút so với ethanol và cường độ pic cao hơn tương đối so với ethanol. Điều này được giải thích do năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxy hóa điện hóa metanol thấp hơn nhiều so với ethanol do không tốn nhiều năng lượng để phá vỡ liên kết C-C. Đặc trưng cho các quá trình bày là đại lượng mật độ dòng quét thế thuận đạt $9063 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$ trong môi trường axit và $18.096 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$ trong môi trường kiềm. Ngoài

ra, xúc tác có khả năng chống ngộ độc CO_{hp} rất tốt thể hiện qua tỉ lệ I_F/I_B cao trong môi trường axit (1,29) và môi trường bazơ (4,22) – bảng 1.

Hình 11 và hình 12 cho thấy, so với xúc tác 20%Pt/rGO, xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) có hoạt tính điện hóa cao hơn rõ rệt, cho thấy, sự có mặt đồng thời của graphene lẫn chấm lượng tử graphene làm tăng mật độ cũng như khả năng phân tán các hạt nano Pt, qua đó cải thiện khả năng tiếp xúc giữa Pt và metanol trong quá trình phản ứng oxy hóa điện hóa. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa theo khối lượng pha hoạt tính Pt của xúc tác trong cả 2 môi trường đều được sắp xếp theo thứ tự sau: 20%Pt/rGO < 20%Pt/rGO-GQDs(R) – bảng 1.

Như vậy, các thực nghiệm quét thế dòng tuần hoàn CV chứng minh được xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) có hoạt tính điện hóa cao hơn rõ rệt so với xúc tác 20%Pt/rGO trong phản ứng oxy hóa metanol. Điều này có thể được lý giải do sự có mặt đồng thời của graphene và chấm lượng tử graphene tạo nên hiệu ứng hiệp đồng với Pt, giúp cải thiện độ phân tán và mật độ Pt trên bề mặt vật liệu graphene. Đây được cho là nguyên nhân dẫn đến sự hấp phụ của metanol trên bề mặt xúc tác được ưu tiên, dẫn đến làm tăng hoạt tính điện hóa của xúc tác.

Hoạt tính của xúc tác 20%Pt/GQDs trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol và metanol

Bảng 1 trình bày hoạt tính điện hóa của chất xúc tác 20%Pt/GQDs trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol và metanol

Kết quả tính toán thế điện hóa theo khối lượng pha hoạt tính của các xúc tác (giá trị I_F) trong môi trường axit, đối với phản ứng oxy hóa điện hóa etanol, tăng dần theo thứ tự: 20%Pt/rGO (328 mA/m_{Pt}) < 20%Pt/GQDs (3432 mA/mg_{Pt}), trong môi trường bazơ: 20%Pt/rGO (2293 mA/mg_{Pt}) < 20%Pt/GQDs (11255 mA/mg_{Pt}).

Đối với phản ứng oxy hóa điện hóa metanol, hoạt tính điện hóa của chất xúc tác 20%Pt/GQDs, trong môi trường kiềm cũng như trong môi trường axit, so với hoạt tính của chất xúc tác 20%Pt/rGO cũng cao hơn rất nhiều, cụ thể như sau: trong môi

trường axit: 20%Pt/rGO (328 mA/m_{Pt}) < 20%Pt/GQDs (9664 mA/mg_{Pt}); trong môi trường bazơ: 20%Pt/rGO (2293 mA/mg_{Pt}) < 20%Pt/GQDs (42691 mA/mg_{Pt}).

So sánh hoạt tính điện hóa của các chất xúc tác

Kết quả đánh giá hoạt tính oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) trong môi trường axit và môi trường kiềm của các chất xúc tác Pt/GQDs và Pt/rGO-GQDs đều cao hơn rất nhiều so với hoạt tính của các xúc tác Pt/rGO đã công bố. Đặc biệt, các mẫu xúc tác 3%Pt/GQDs và 3%Pt/rGO-GQDs có hoạt tính cao nhất trong số các chất xúc tác khảo sát.

Những lợi ích có thể đạt được

Các chất xúc tác chứa Pt hoặc kim loại quý, phân tán trên chất mang, ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol, đã được công bố, có hàm lượng kim loại quý Pt rất cao, thường là 20 - 40%, thậm chí lên đến 60%. Hơn nữa, các chất xúc tác này chủ yếu được phát triển cho phản ứng oxy hóa điện hóa metanol, ít được ứng dụng cho phản ứng oxy hóa điện hóa etanol. Chất mang GQDs cũng chưa được nghiên cứu ứng dụng làm chất mang cho xúc tác oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) trong pin nhiên liệu DAFC. Đặc biệt, chưa có công bố nào liên quan đến phương pháp đơn giản để điều chế chất mang chứa GQDs, có hiệu quả cao cho phản ứng oxy hóa điện hóa alcohol.

Xúc tác Pt/GQDs trong sáng chế này, chứa các tiểu phân Pt, với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên chất mang chấm lượng tử graphen, có giá thành thấp hơn nhiều so với giá thành xúc tác hiện hành, nhờ quá trình điều chế tiết kiệm được kim loại quý. Đồng thời, xúc tác Pt/GQD có hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) (metanol, etanol), phù hợp với ứng dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC).

Đặc biệt, xúc tác Pt/rGO-GQDs trong sáng chế này, chứa Pt với hàm lượng Pt thấp, phân tán trên tổ hợp graphen và chấm lượng tử graphen, có giá thành thấp hơn nhiều so với xúc tác Pt/GQDs, không chỉ nhờ quá trình điều chế tiết kiệm được kim loại quý, mà còn nhờ phương pháp điều chế đơn giản, hiệu quả, có chi phí thấp, không gây lãng phí nguồn cacbon (graphen) và có khả năng nâng công suất một cách dễ dàng. Xúc tác Pt/rGO-GQDs có hoạt tính và độ ổn định hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa alcohol, phù hợp để làm xúc tác anot trong pin nhiên liệu DAFC.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế chất xúc tác chứa bạch kim (Pt) phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphene bao gồm các bước:

bước 1: điều chế chất mang chứa chấm lượng tử graphene:

cho vải cacbon đã nghiền thành bột (bột vải cacbon) tác dụng với hỗn hợp của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98%, với tỷ lệ khối lượng của bột vải cacbon so với thể tích của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98% nằm trong khoảng 1:20:30 đến 1:60:90, trong điều kiện phản ứng siêu âm đầu dò, công suất 750 W và tiếp theo tiến hành phản ứng hồi lưu, để nguội hỗn hợp về nhiệt độ phòng, trung hòa hỗn hợp đến độ pH = 7 bằng dung dịch NaOH trong môi trường đá lạnh, sau đó tùy ý xử lý dung dịch trung hòa bằng hai cách:

a.1. cho dung dịch trung hòa vào màng thẩm tách 1000 Da, tiến hành thẩm tách bằng nước khử ion để thu được chất lỏng chứa chấm lượng tử graphene (GQDs) trong màng thẩm tách dùng làm chất mang hoặc

a.2. kết tinh các muối có mặt trong dung dịch trung hòa, lọc để loại bỏ các tinh thể kết tinh ra khỏi phần dịch lọc để thu được dịch lọc chứa hỗn hợp graphene oxit và chấm lượng tử graphene (GO-GQDs) dùng làm chất mang;

bước 2: điều chế xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa chấm lượng tử graphene:

cho dung dịch chứa tiền chất Pt vào dịch lỏng thu được ở bước 1 (a.1.) hoặc dịch lọc thu được ở bước 1 (a.2.) rồi tiến hành phản ứng siêu âm, sau đó tiến hành khử ion Pt bằng dung dịch NaBH_4 0,15 M ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 80°C, thu hồi và tinh chế sản phẩm rắn bằng cách ly tâm và rửa bằng cách ly tâm nhiều lần bằng nước khử khoáng, sấy khô trong chân không, để lần lượt thu được xúc tác Pt phân tán trên chấm lượng tử graphene và xúc tác Pt phân tán trên

chất mang chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen, dùng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

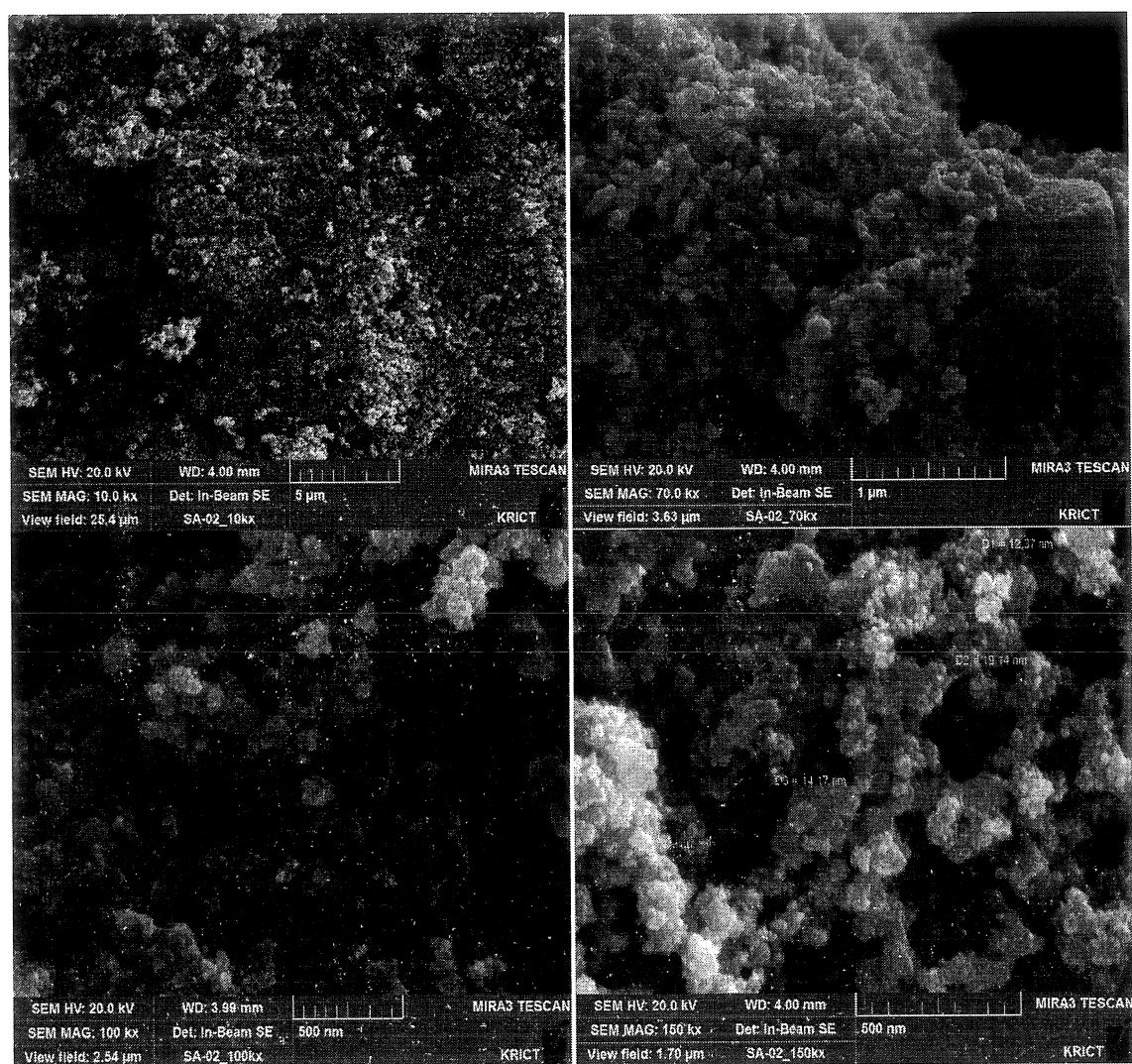
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch chứa tiền chất Pt là dung dịch muối H_2PtCl_6 trong nước, có nồng độ 0,01 M.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước 1 được thực hiện ở tỷ lệ khối lượng của bột vải cacbon so với thể tích của axit HNO_3 70% và axit H_2SO_4 98% nằm trong khoảng từ 1:20:30 đến 1:60:90, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 1: 30:45 đến 1:48:72, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1:32:48 đến 1:48:72.

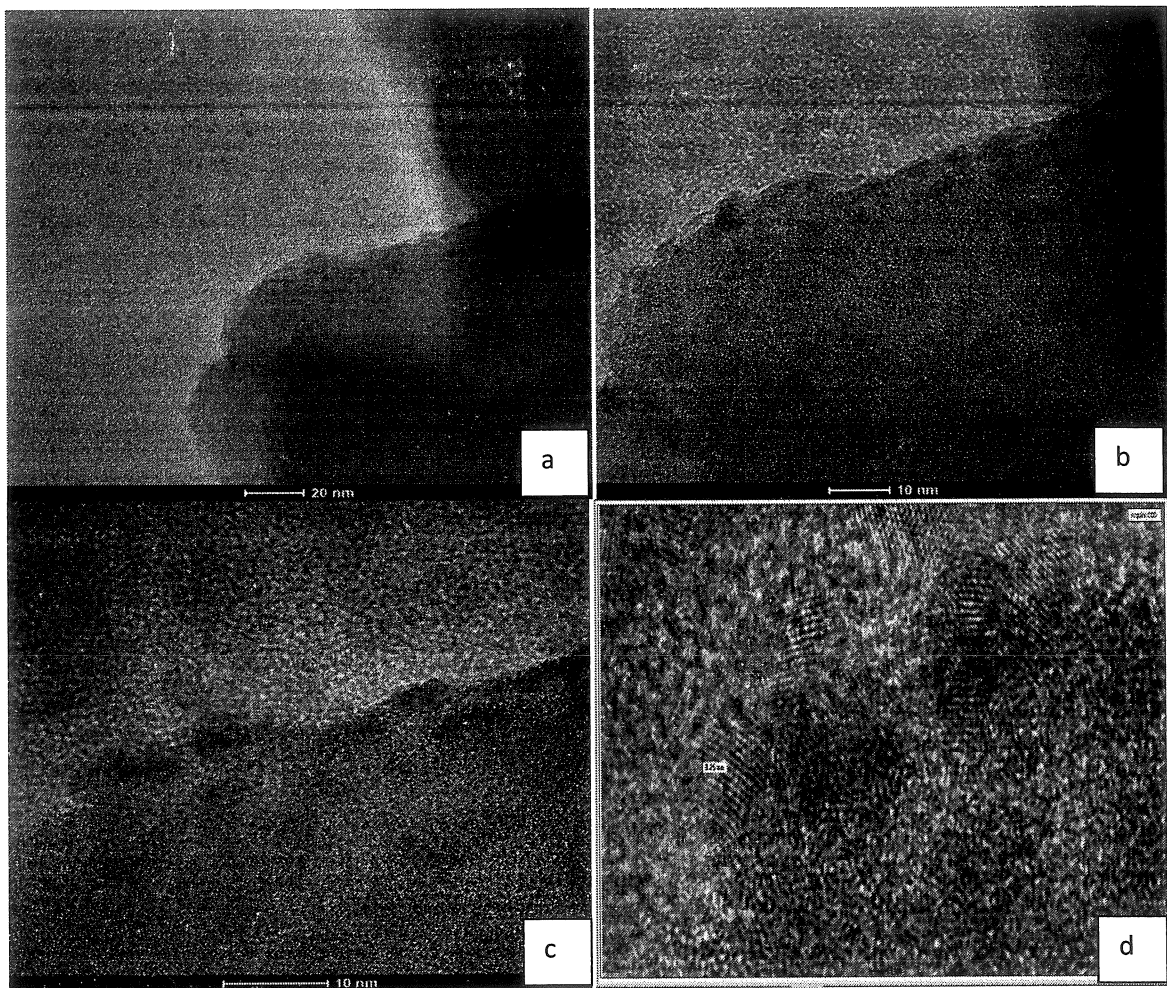
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước 2, để thu được xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen có thể tiến hành phản ứng dưới tác dụng của vi sóng bằng cách bổ sung etylen glycol 99,5% vào hỗn hợp GO-GQDs thu được ở bước 1 a.2, với tỷ lệ thể tích của dung dịch etylen glycol so với thể tích của hỗn hợp chứa GO-GQDs nằm trong khoảng 2:1 đến 7:1, tiến hành phản ứng siêu âm đầu dò, trong thời gian khoảng 1 phút đến 12 phút, thu được hỗn hợp EG-GO-GQDs; sau đó, thêm dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M vào hỗn hợp EG-GO-GQDs, với tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2PtCl_6 0,01 M so với thể tích của hỗn hợp GO-GQDs nằm trong khoảng 1:5 đến 1:97 và chuyển hỗn hợp vào thiết bị phản ứng vi sóng, gia nhiệt hỗn hợp lên khoảng 200°C trong thời gian 20 đến 30 phút; giữ hệ ổn nhiệt trong thời gian 10 đến 60 phút, để nguội hỗn hợp sản phẩm về nhiệt độ phòng; ly tâm để thu được sản phẩm rắn, sau đó rửa nhiều lần bằng nước khử khoáng và sấy khô trong chân không, thu được xúc tác Pt phân tán trên chất mang chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen dưới dạng chất rắn sử dụng làm xúc tác anot cho pin nhiên liệu DAFC.

5. Chất xúc tác chứa bạch kim (Pt) phân tán trên chấm lượng tử graphen (Pt/GQDs), thu được theo phương pháp bất kỳ được nêu ở các điểm 1-3 có hàm lượng Pt trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1 đến 20% khối lượng.

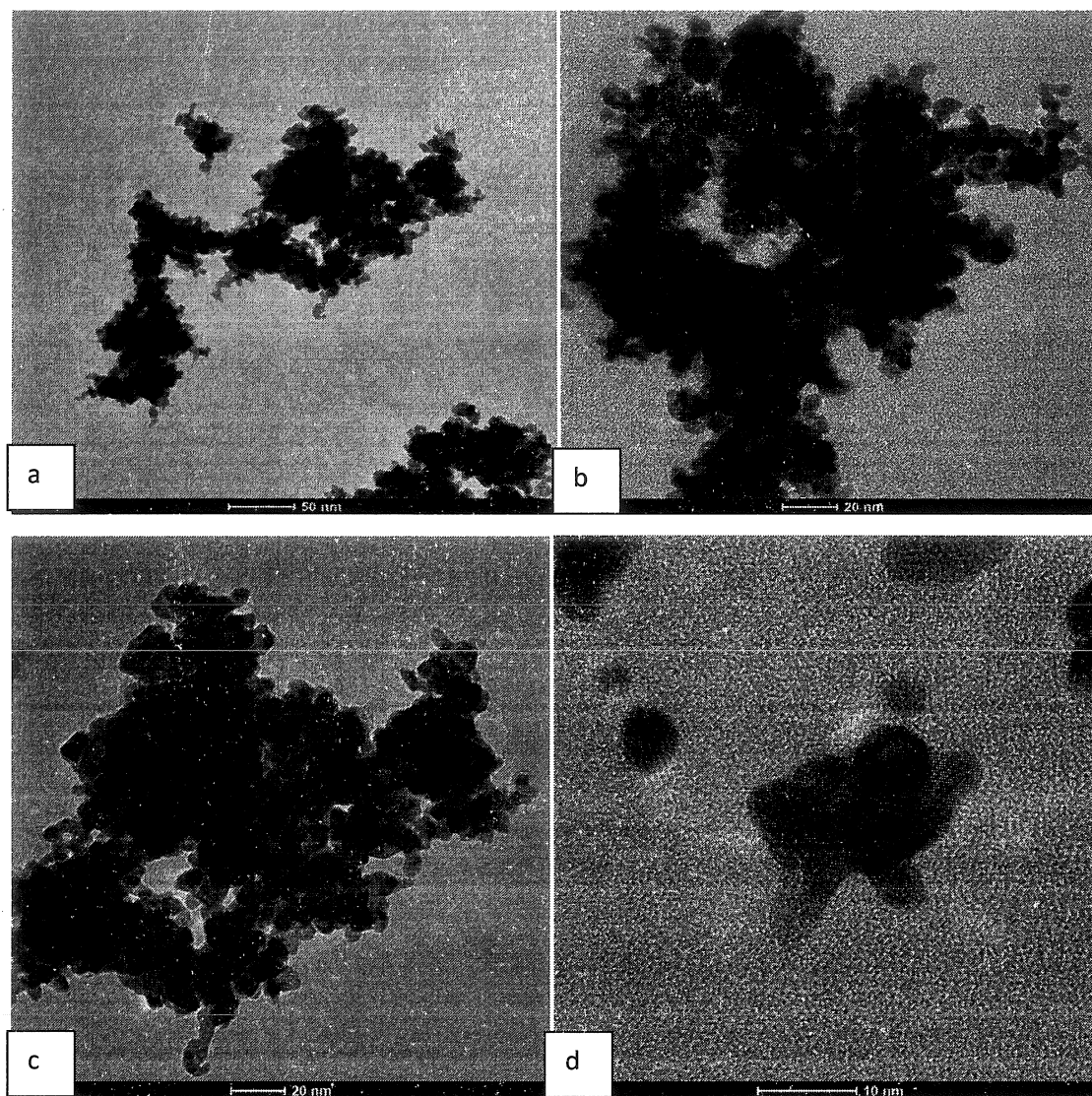
6. Chất xúc tác chứa bạch kim (Pt) phân tán trên chất mang chứa hỗn hợp bao gồm graphen oxit và chấm lượng tử graphen (Pt/rGO-GQDs) thu được theo phương pháp bất kỳ được nêu ở các điểm 1-4 có hàm lượng Pt trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1 đến 20% khối lượng.



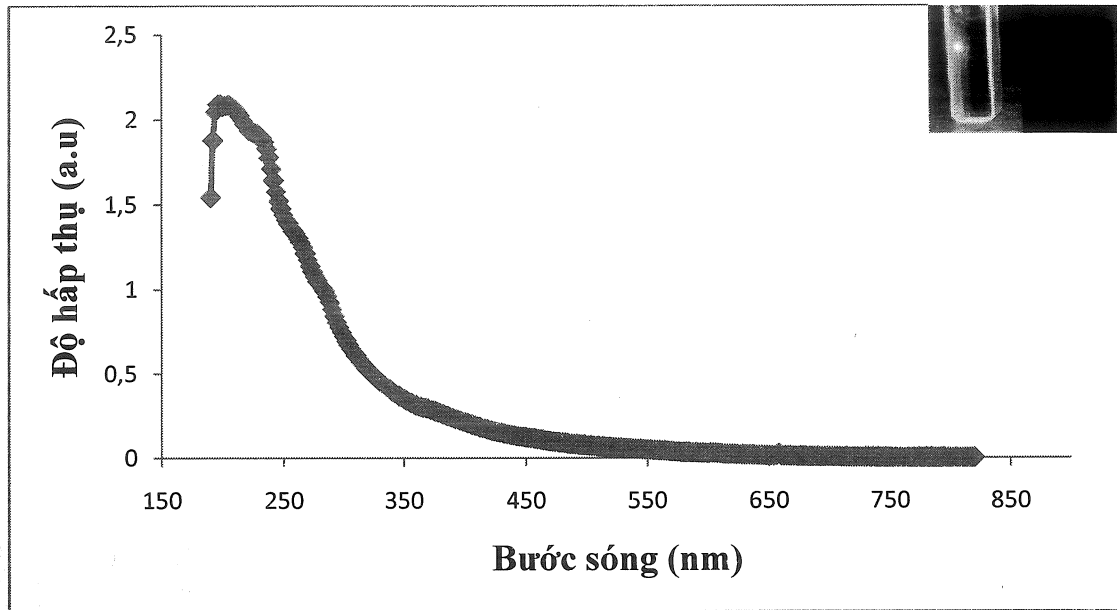
Hình 1 (a-d). Ảnh SEM của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R) ở các độ phân giải khác nhau



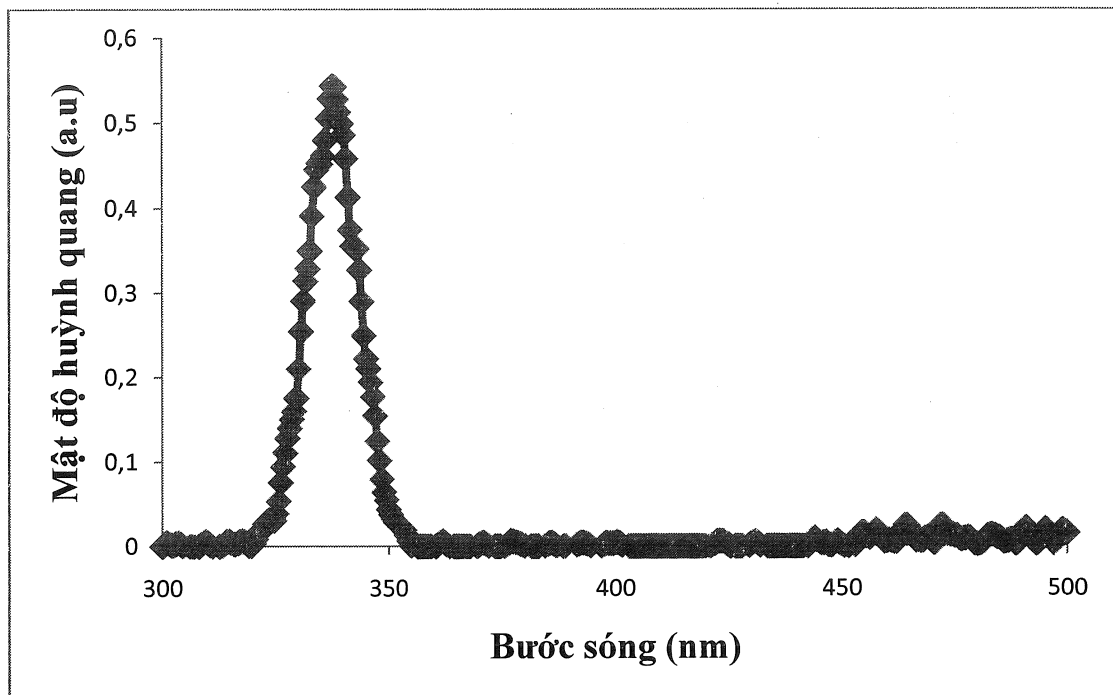
Hình 2 (a-d). Ảnh TEM và HRTEM của dung dịch GO-GQDs ở các độ phân giải khác nhau



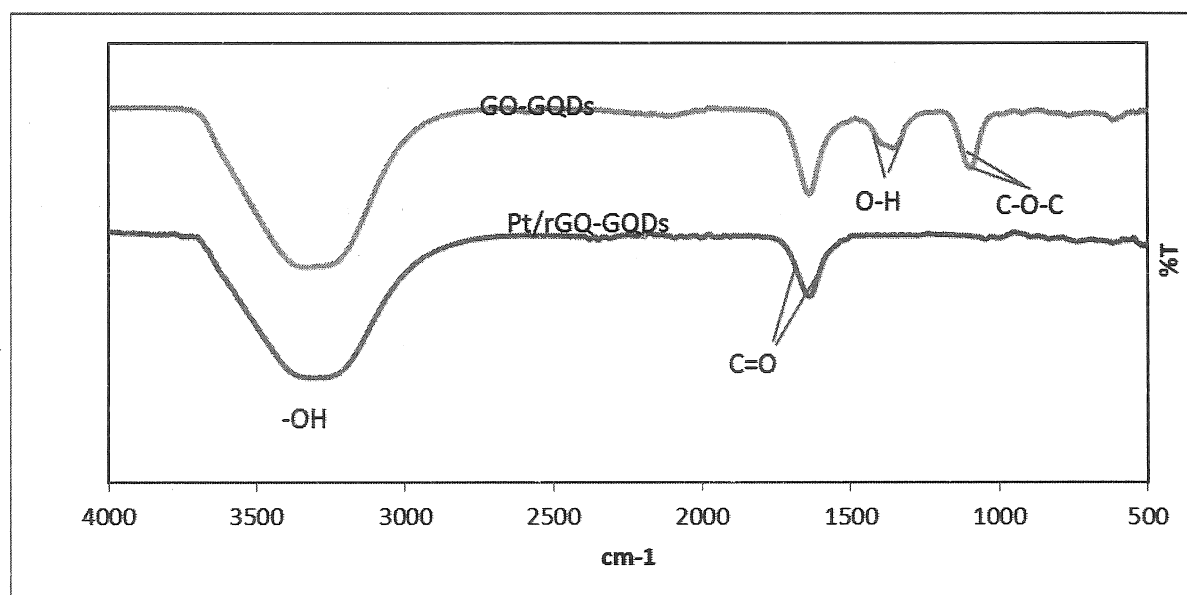
Hình 3 (a-d). Ảnh TEM và HRTEM của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R)



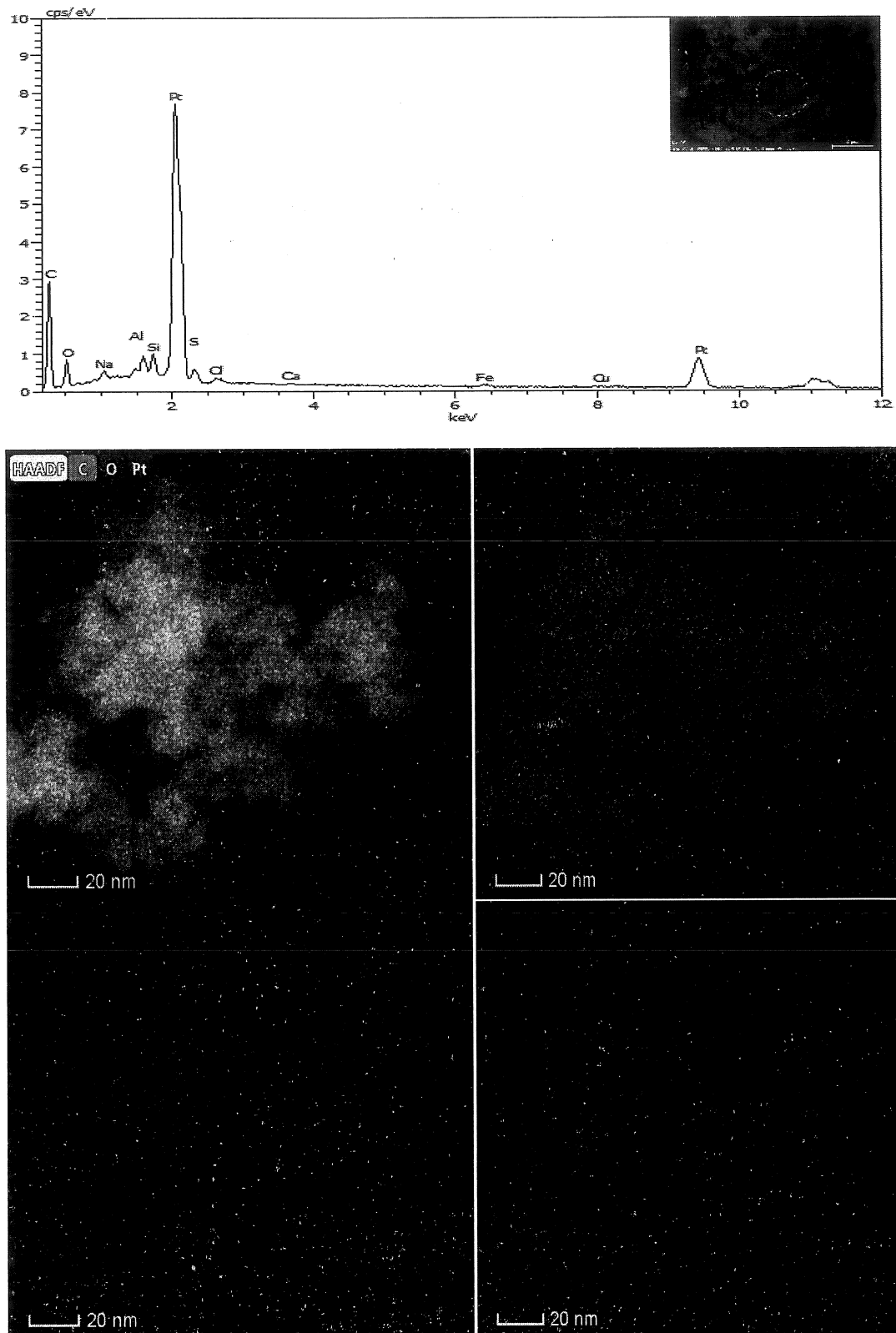
Hình 4. Phổ UV-Vis của dung dịch GO-GQDs



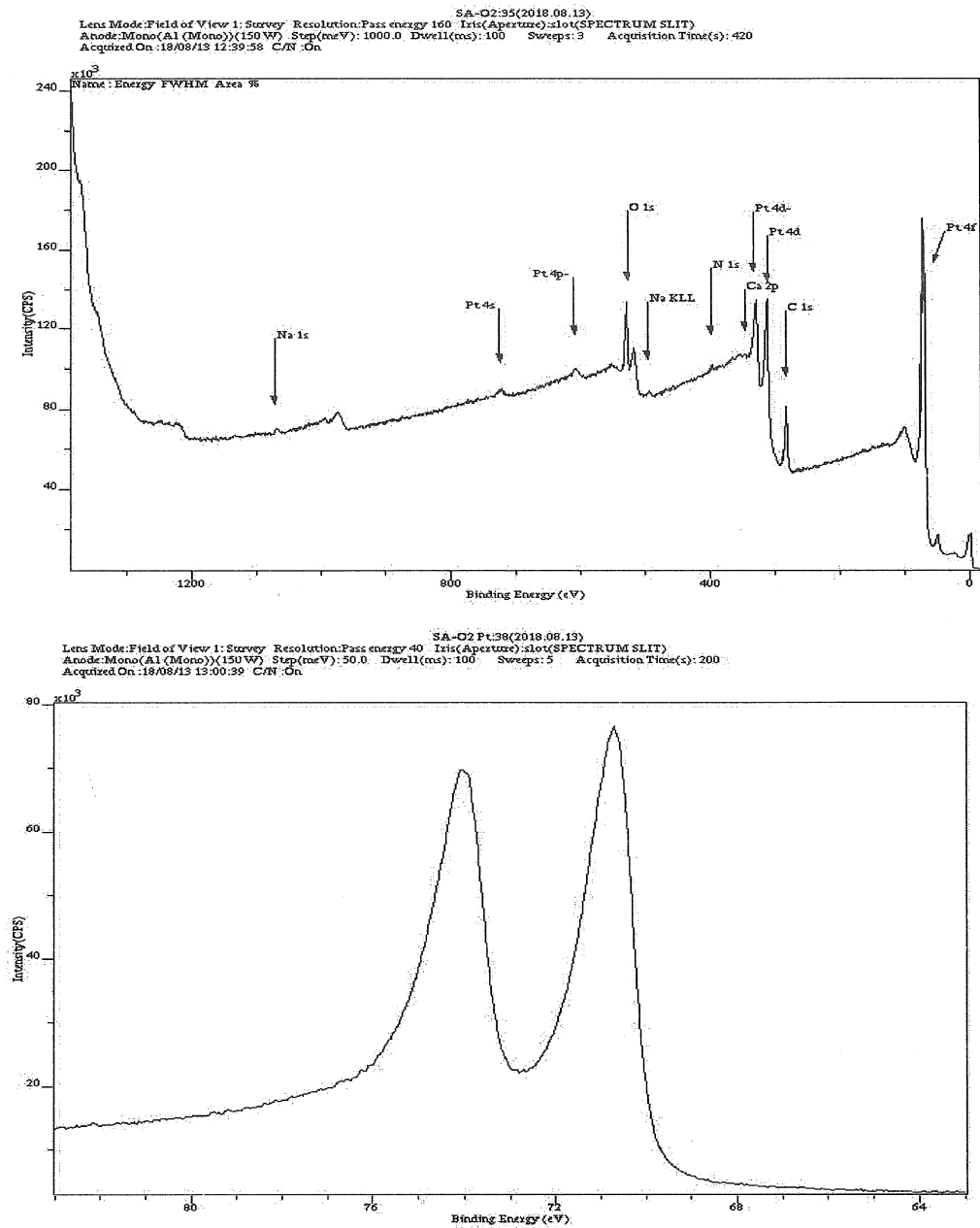
Hình 5. Phổ huỳnh quang của GO-GQDs



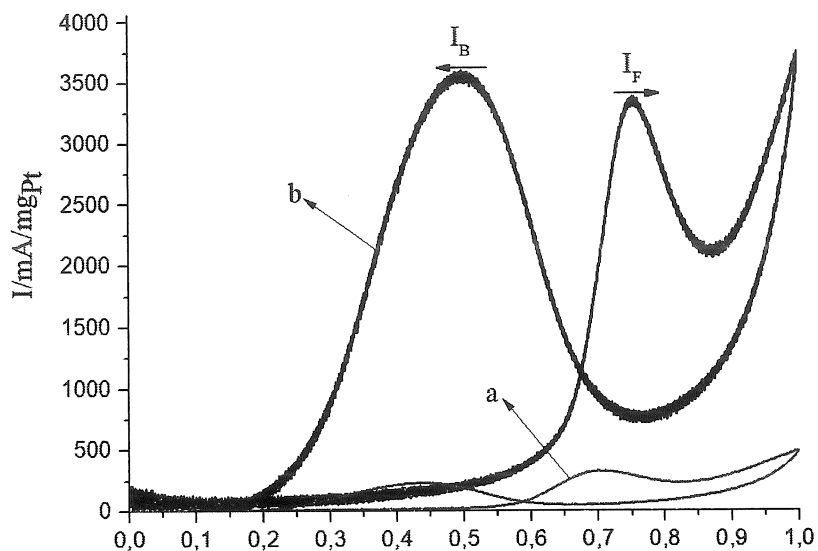
Hình 6. Phổ IR của GO-GQDs và 20%Pt/rGO-GQDs(R)



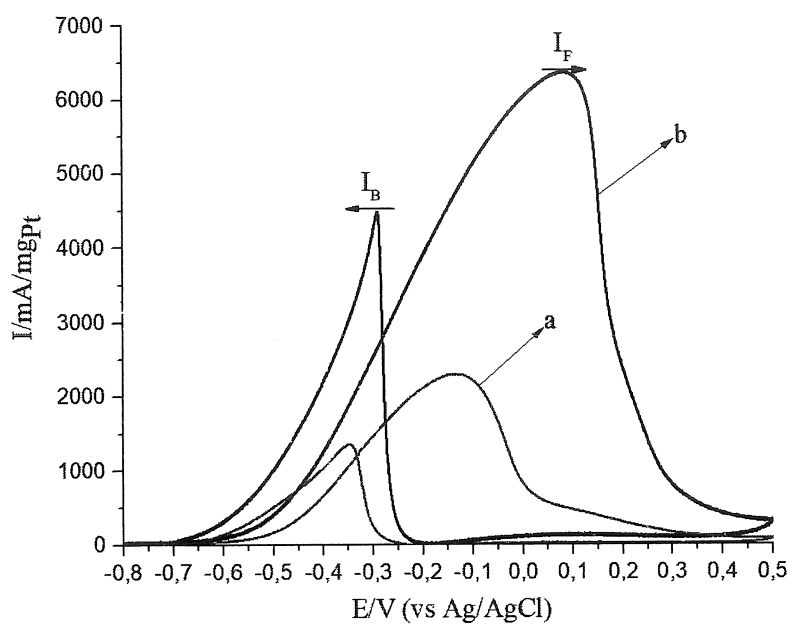
Hình 7. Giải đồ EDX của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R)



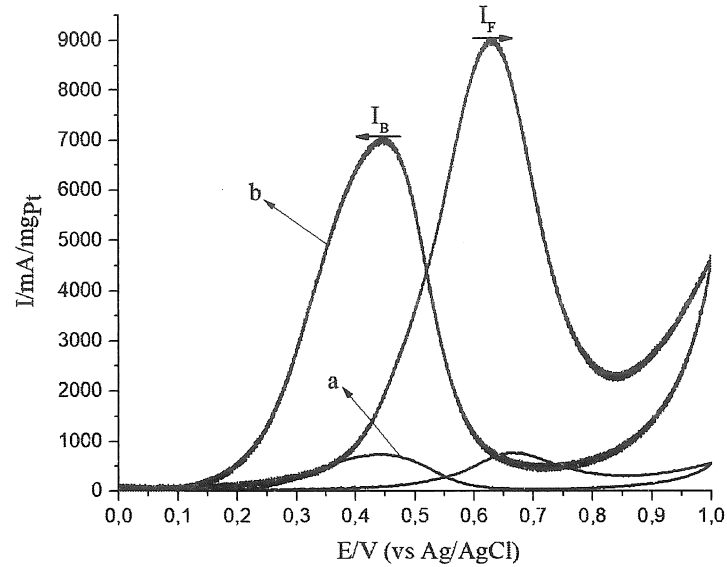
Hình 8. Kết quả XPS của xúc tác 20%Pt/rGO-GQDs(R)



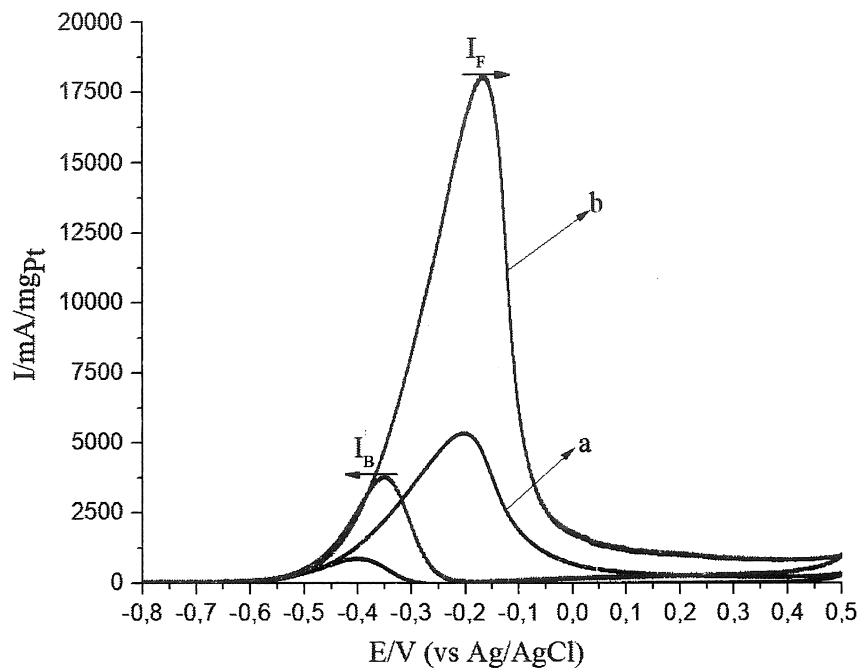
Hình 9. Hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) (b) trong môi trường axit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s



Hình 10. Hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) (b) trong môi trường kiềm ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M + NaOH 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s



Hình 11. Hoạt tính oxy hóa điện hóa metanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) trong môi trường axit (CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s



Hình 12. Hoạt tính oxy hóa điện hóa metanol của xúc tác 20%Pt/rGO (a) và 20%Pt/rGO-GQDs(R) trong môi trường axit (CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M), tốc độ quét thế 50 mV/s

Bảng 1. So sánh hoạt tính oxy hóa điện hóa rượu (alcohol) trong môi trường axit và môi trường kiềm của các chất xúc tác

Etanol							
Mẫu xúc tác	Hàm lượng Pt% khối lượng theo lý thuyết (so với rGO)	Môi trường H ₂ SO ₄			Môi trường NaOH		
		I _F mA/mg Pt	I _B mA/mg _{Pt}	I _F /I _B	I _F mA/mg _{Pt}	I _B mA/mg _{Pt}	I _F /I _B
Pt/GQDs	20	3432	5331	0,64	11255	6453	1,74
	8	3946	4651	0,85	8769	8916	0,98
	3	4717	7545	0,63	16363	9052	1,81
	1	3661	4739	0,77	11088	2481	4,47
Pt/rGO+GQDs	20	3381	3601	0,94	10285	7324	1,40
	8	4635	5002	0,93	12628	9207	1,37
	3	4968	5620	0,88	14859	10057	1,47
	1	2600	1659	1,57	9612	5890	1,63
Metanol							
Mẫu xúc tác	Hàm lượng Pt% khối lượng theo lý thuyết (so với rGO)	Môi trường H ₂ SO ₄			Môi trường NaOH		
		I _F mA/mg Pt	I _B mA/mg _{Pt}	I _F /I _B	I _F mA/mg _{Pt}	I _B mA/mg _{Pt}	I _F /I _B
Pt/GQDs	20	9664	5435	1,78	42619	8333	5,12
	8	11588	6599	1,76	40974	8370	4,89
	3	13512	8111	1,67	49670	9623	5,16
	1	7929	2778	2,85	35619	7542	4,72
Pt/rGO+GQDs	20	9064	7040	1,28	18096	4291	4,21
	8	10737	11107	0,97	20700	4765	4,34
	3	13069	9184	1,42	22162	5368	4,13
	1	10560	8399	1,25	20241	4287	4,72