

Tổng hợp xúc tác PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxy hóa etanol

Vũ Thị Thu Hà*, Trần Thị Liên, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Quang Minh,

Nguyễn Thị Thảo, Vũ Tuấn Anh

Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Ngày nhận bài 9/1/2017; ngày chuyển phản biện 12/1/2017; ngày nhận phản biện 6/2/2017; ngày chấp nhận đăng 13/2/2017

Tóm tắt:

Bài báo giới thiệu các loại xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene oxit đã khử (rGO) được tổng hợp và đặc trưng bởi các phương pháp hóa lý TEM, Raman và EDX. Các xúc tác đều cho thấy, pha hoạt tính là các hạt tiểu phân kích thước đồng đều (khoảng 2÷20 nm), phân tán trên chất mang graphene. Hoạt tính điện hóa của các xúc tác này được đánh giá bằng các phương pháp quét thế - dòng tuần hoàn, phương pháp quét dòng theo thời gian ở thế cố định và phương pháp quét thế theo thời gian ở dòng cố định trong môi trường kiềm. Đáng chú ý, các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng sự tồn tại của Al, Si, Co và Ni làm tăng cường hoạt tính của Pt trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol theo thứ tự sau: $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO \approx Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO \gg Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO > Pt_{2,5}Co_{14}/rGO > Pt_{20,5}/rGO$. Đặc biệt, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ thể hiện độ ổn định của hoạt tính điện hóa cao nhất trong số các xúc tác khảo sát. Sự có mặt của Al và Al-Si giúp cải thiện độ phân tán của các tiểu phân nano Pt trên bề mặt chất mang rGO, dẫn đến làm tăng hoạt tính và độ ổn định hoạt tính điện hóa của xúc tác. Bên cạnh đó, xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$, với một lượng nhỏ Si và Al, có hoạt tính tương đương xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$, với lượng lớn Al. Sự cải thiện đáng kể hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol đã mở ra tiềm năng ứng dụng các xúc tác này với vai trò là chất xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng etanol trực tiếp trong môi trường kiềm.

Từ khóa: DEFC, oxy hóa điện hóa etanol, rGO, xúc tác Pt/rGO.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Trong những năm gần đây, pin nhiên liệu dùng etanol trực tiếp (DEFC) đã thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học. So với các loại pin nhiên liệu khác như pin nhiên liệu dùng metanol hay axit foocmic, pin nhiên liệu dùng etanol có mật độ năng lượng lý thuyết cực đại cao hơn, ít độc hại hơn và nguyên liệu etanol có thể thu được từ quá trình lên men sinh khối lignocellulose [1, 2]. 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 [3]. Pt và các xúc tác trên cơ sở Pt được coi là các giải pháp tiềm năng để giải quyết vấn đề nêu trên, bởi các xúc tác này phù hợp với quá trình oxy hóa các phân tử hữu cơ có mạch cacbon ngắn. Nhưng 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 axetanđêhit, axit axêtic...

Để giảm thiểu quá trình ngộ độc, một số tổ hợp xúc tác đa kim loại như Pt-Pd nano ống [4] hay hợp kim nano sợi Pd-M (M = Pt, Au) [5] đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, để nâng cao hơn nữa hoạt tính điện hóa của xúc tác và hạn chế sử dụng các kim loại quý, việc pha tạp với các kim loại không thuộc nhóm kim loại quý và sử dụng chất mang graphene là một lựa chọn ưu việt. Thật vậy, với các tính chất hóa lý tuyệt vời như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng tính theo lý thuyết lớn ($\sim 2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), graphene giúp tăng khả năng phân tán của các kim loại hoạt tính. Điển hình như các xúc tác anot Pt_xM_y/rGO , với M = Ru, Co, Ni [6-8].

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu điều chế các tổ hợp xúc tác Pt/rGO, được biến tính bởi các chất xúc tiến trên cơ sở Al, Al-Si, Co, Ni, hướng tới ứng dụng làm chất xúc tác anot trong pin DEFC. Các chất xúc tác biến tính này thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol trong môi trường kiềm, đồng thời thể hiện độ bền điện hóa được cải thiện rõ rệt so với xúc tác Pt/rGO không biến tính.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0915322263; Email: ptmd2004@yahoo.fr

Synthesis of PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) catalysts with high electrochemical performance for ethanol oxidation

Thi Thu Ha Vu*, Thi Lien Tran, Minh Dang Nguyen, Quang Minh Nguyen, Thi Thao Nguyen, Tuan Anh Vu

National Key Laboratory for Petro Chemical and Refinery Technologies, Vietnam Institute of Industrial Chemistry

Received 9 January 2017; accepted 13 February 2017

Abstract:

In the study, several Pt-based anode catalysts supported on reduced graphene oxide (rGO) were prepared and characterized by means of TEM, Raman, and EDX. Good particle dispersion onto the graphen support, similar particle sizes (around 2÷20 nm), and the presence of promoters were observed in all cases. Their electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry in alkaline media. Notably, electrochemical tests showed that the presence of Al, Si, Co, and Ni enhanced the activity of Pt towards ethanol electro-oxidation in the following order: $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO \approx Pt_{22.1}Al_{1.7}Si_{3.1}/rGO > Pt_{2.4}Ni_{11.1}/rGO > Pt_{2.5}Co_{14}/rGO > Pt_{20.5}/rGO$. In particular, $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO$ catalyst exhibited the best catalytic stability for ethanol oxidation. The presences of Al and Al-Si improved the dispersion of Pt nanoparticles on the surface of rGO, which is assumed to be the main reason for improving the activity and stability of the catalysts. Besides, the $Pt_{22.1}Al_{1.7}Si_{3.1}/rGO$ catalyst, with a small amount of Si and Al, has the catalytic activity comparable to the activity of the $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO$ catalyst, with a large amount of Al. The remarkable improvement of the ethanol electro-oxidation activity was found in alkaline media, providing potential applications of these materials as catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells.

Keywords: DEFC, ethanol electro-oxidation, Pt/rGO catalyst, rGO.

Classification number: 1.4

Thực nghiệm

Hóa chất

Graphite tróc nở được cung cấp bởi SGL Carbon GmbH (Đức). Các hoá chất khác gồm $KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2SO_4 đặc 98%, H_2O_2 30%, HCl, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 99%, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 98%, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 98%, ethylen glycol (EG), Al-triisopropoxit 99,99%, Tetraethyl orthosilicat (TEOS) 99%, etanol 99,9% và isopropanol (IPA) 99,5% có nguồn gốc từ Merck. Nước cất hai lần được điều chế tại phòng thí nghiệm.

Tổng hợp xúc tác Pt/rGO và Pt_xM_y/rGO ($M = Al, Al-Si, Co, Ni$)

Graphen oxit (GO) được tổng hợp từ graphit tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến [9]. Huyền phù GO được pha loãng đạt nồng độ 2 mg.ml^{-1} . Pha xúc tiến trên cơ sở kim loại Al, Al-Si, Co, Ni được ký hiệu đơn giản là $M = Al, Al-Si, Co, Ni$. Các xúc tác trên cơ sở Pt/rGO có chứa pha xúc tiến được ký hiệu chung là Pt_xM_y/rGO , trong đó x và y lần lượt là giá trị biểu diễn % khối lượng (% kl) của Pt và của các pha xúc tiến tương ứng, được xác định bằng phương pháp EDX.

Xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Al-Si$) được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong [10]. Xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Al$) được tổng hợp bằng phương pháp tương tự như trên nhưng không có mặt tiền chất của Si là TEOS, đồng thời hàm lượng Al tính toán theo lý thuyết tương đương với 20% so với khối lượng rGO. Để tổng hợp xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Co$ hoặc Ni), lấy 25 ml huyền phù GO vào bình teflon rồi thêm một lượng vừa đủ dung dịch muối $M(CH_3COO)_2$ và dung dịch H_2PtCl_6 (nồng độ mỗi dung dịch là 10mM), sao cho tương đương với 20% kl mỗi kim loại M/rGO và 5% kl Pt/rGO theo tính toán lý thuyết. Hỗn hợp phản ứng được rung siêu âm trong 10 phút. Sau đó thêm vào hỗn hợp này 30 ml EG. Hỗn hợp tiếp tục được đồng nhất hoá bằng cách rung siêu âm trong 10 phút. Hỗn hợp phản ứng được chiếu vi sóng với công suất 600 W, trong 3 phút. Sau phản ứng, lọc và rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất. Chất rắn thu được được sấy chân không ở $45^\circ C$ trong 12 h. Xúc tác Pt/rGO (chứa 40% kl Pt) được tổng hợp ở cùng điều kiện để đánh giá ảnh hưởng của chất xúc tiến M ($M = Al, Al-Si, Co, Ni$).

Đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính xúc tác

Sự phân tán của pha hoạt tính trên chất mang của các xúc tác được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL-JEM-1010). Thành phần các nguyên tố của xúc tác được phân tích bởi phương pháp EDX (Genes). 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.

Hệ điện cực làm việc được chuẩn bị theo quy trình mô tả trong [10]. Hoạt tính điện hóa của xúc tác trong phản ứng oxy hóa etanol (EOR) được thực hiện trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat, ở nhiệt độ phòng bởi các phép đo quét dòng thế tuần hoàn (CV), trong khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V, với tốc độ quét thế 50 mV/s, trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1M + NaOH 0,5M. Độ bền xúc tác được đánh giá bằng đường quét dòng theo thời gian (CA) tại thế không đổi. Xúc tác có hoạt tính điện hóa cao nhất được kiểm tra độ bền bằng cách quét 300 vòng CV liên tục trong điều kiện như trên. Xúc tác phủ trên điện cực trước và sau khi quét được chụp ảnh TEM để đánh giá sự thay đổi về hình thái cấu trúc.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất

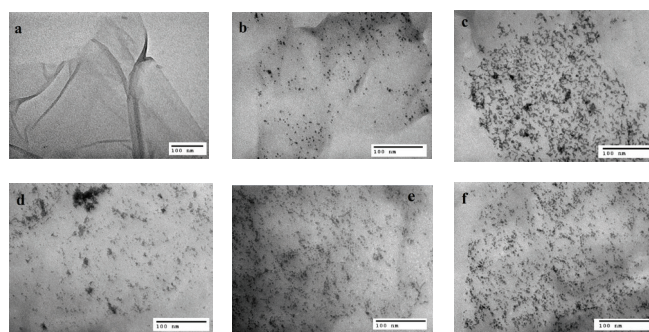
Kết quả xác định hàm lượng pha hoạt tính trên bề mặt xúc tác bằng phương pháp EDX được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDX của các xúc tác.

Xúc tác	Pt (%kl)	M (%kl)
$\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$	20,5	-
$\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$	2,5	14
$\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$	2,4	11,1
$\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$	11,5	12,7
$\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$	22,1	1,7 (Al) 3,1 (Si)

Dễ dàng nhận thấy, hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết dao động từ 5÷40% kl nhưng hàm lượng Pt trên bề mặt đo được chỉ đạt khoảng 50% so với giá trị lý thuyết và không quá 23% kl. Các kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với công bố trước đó [11]. Hình 1 giới thiệu ảnh TEM của các vật liệu khác nhau. Hình 1a cho thấy hình ảnh của rGO là các tấm màng mỏng, rộng và nhiều nếp gấp.

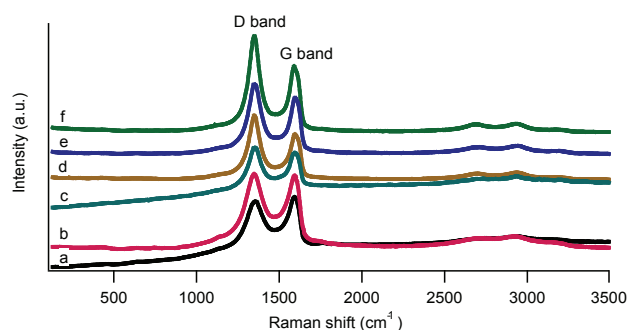
Có thể nhận thấy, hình 1b-f thể hiện sự khác biệt rõ rệt về độ phân tán của các tiểu phân trên rGO giữa xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ có và không có chất xúc tiến. Đối với xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ (hình 1b), các tiểu phân phân bố khá thưa và không đồng đều trên màng rGO, thậm chí nhiều chỗ còn không quan sát thấy pha xúc tiến. Kích thước trung bình của các tiểu phân Pt đối với xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ nằm trong khoảng 4÷7 nm.



Hình 1. Ảnh TEM của các loại vật liệu khác nhau: a- rGO, b- $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$, c- $\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$, d- $\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$, e- $\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$ và f- $\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$.

Hình 1c-e giới thiệu ảnh TEM của các xúc tác $\text{Pt}_x\text{M}_y/\text{rGO}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$). Dễ dàng nhận thấy các tiểu phân của pha xúc tiến phân bố dày đặc nhưng không đồng đều, xuất hiện một vài vị trí ở đó các tiểu phân co cụm với nhau thành các cụm hạt. Ảnh TEM của mẫu $\text{Pt-Co}/\text{rGO}$ (hình 1c) cho thấy các tiểu phân có dạng sợi ngắn, chiều dài 10÷20 nm, bề ngang khoảng 4 nm. Sự phân bố dày đặc của các pha Pt-Co trên chất mang hoàn toàn tương thích với kết quả đo hàm lượng các pha trên bề mặt bằng EDX nêu trên. Đặc biệt, trên ảnh TEM của xúc tác được biến tính bởi Al (hình 1e) hoặc Al và Si (hình 1f) quan sát thấy các tiểu phân được phân bố đồng đều trên chất mang, với kích thước các tiểu phân nằm trong khoảng 2,5÷3 nm. Hoàn toàn không quan sát thấy sự co cụm của các tiểu phân. Các kết quả trên đây chứng tỏ so với mẫu chỉ có Pt, sự có mặt chất xúc tiến nói chung và chất xúc tiến trên cơ sở Al hoặc Al và Si đã tác động tích cực đến sự phân tán của các tiểu phân Pt trên bề mặt rGO.

Kết quả đặc trưng sự sắp xếp trật tự hay mất trật tự trong cấu trúc tinh thể của các vật liệu cacbon bằng phương pháp phổ Raman được trình bày trong hình 2.

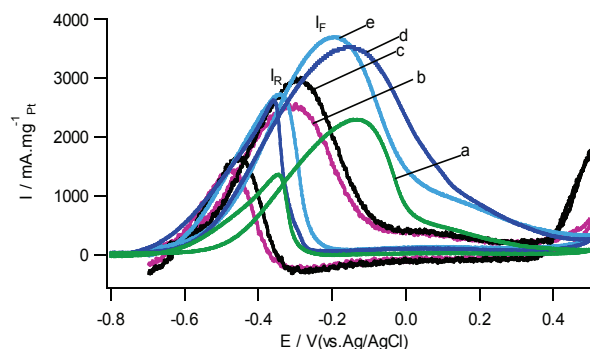


Hình 2. Phổ Raman của các loại vật liệu khác nhau: a- rGO, b- $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$, c- $\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$, d- $\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$, e- $\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$ và f- $\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$.

Như đã thấy, tất cả các mẫu vật liệu GO, $Pt_{20,5}/rGO$ và Pt_xM_y/rGO , đều có hai đỉnh pic đặc trưng: Đỉnh D ở vị trí 1350 cm^{-1} tương ứng với số lượng các liên kết sp^3 có mặt trong graphen cũng như các khuyết tật trong các nguyên tử carbon sp^2 ; đỉnh G ở vị trí 1590 cm^{-1} tương ứng với các dao động của mức E_{2g} có trong các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 trong cấu tạo lục lăng của graphen. Giá trị tỷ lệ về cường độ của đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) của tất cả các xúc tác Pt_xM_y/rGO và $Pt_{20,5}/rGO$ đều cao hơn so với giá trị thu được đối với GO chứng tỏ GO đã được khử thành rGO [12].

Đánh giá hoạt tính điện hóa

Đường quét dòng thế tuần hoàn, với các giá trị mật độ dòng quét thuận (I_F) và mật độ dòng quét nghịch (I_R), của các xúc tác khác nhau được thể hiện trên hình 3 và bảng 2. So với xúc tác không chứa chất xúc tiến $Pt_{20,5}/rGO$, các xúc tác Pt_xM_y/rGO có hoạt tính điện hóa tăng rõ rệt. Đặc biệt, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ và xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ đều cho mật độ dòng I_F rất cao, gấp $\approx 1,6$ lần so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Sự có mặt của một lượng nhỏ Si cùng với Al trong xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ có vai trò tăng cường hoạt tính xúc tác tương tự như sự có mặt của một lượng lớn Al (trong xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$). Điều này thể hiện hiệu ứng hiệp trợ giữa Al và Si. Tuy nhiên, để hiểu rõ về vấn đề này, cần tiến hành nhiều nghiên cứu có hệ thống và toàn diện hơn. Ngoài ra, với các xúc tác được biến tính bởi Co hoặc Ni, mặc dù lượng Pt đưa vào rất nhỏ ($\sim 2,5\%$ kl) nhưng sự có mặt của kim loại thứ hai đã cải thiện đáng kể tín hiệu điện hóa (giá trị I_F đều cao hơn xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$). Hơn nữa, hai xúc tác nêu trên có tỷ lệ I_F/I_R - đặc trưng cho khả năng chống ngộ độc bởi sự hấp phụ của các hợp chất trung gian lần lượt là 1,79 và 1,80, cao hơn rõ rệt so với các xúc tác được khảo sát.

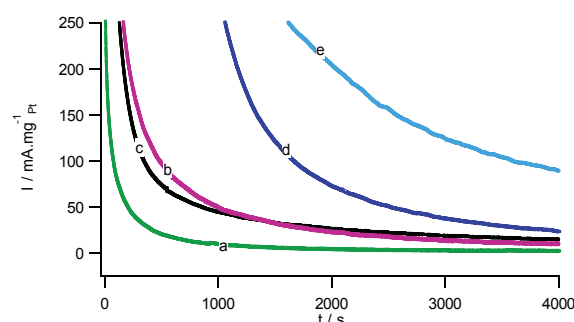


Hình 3. Đường quét dòng thế tuần hoàn (CV) của các xúc tác: a- $Pt_{20,5}/rGO$, b- $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$, c- $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$, d- $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ và e- $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Bảng 2. Hoạt tính điện hóa các xúc tác (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Xúc tác	I (mA/mg _{Pt})		I _F /I _R
	I _F	I _R	
$Pt_{20,5}/rGO$	2348	1416	1,66
$Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$	2550	1423	1,79
$Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$	2966	1648	1,80
$Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$	3518	2622	1,34
$Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$	3691	2724	1,36

Các kết quả này cho thấy, việc đưa thêm pha xúc tiến (đơn hay đa kim loại) dù chỉ với hàm lượng nhỏ 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. Nói cách khác, các chất xúc tiến đã mang lại một môi trường phản ứng thuận lợi cho việc hấp phụ etanol lên bề mặt chất xúc tác, đồng thời việc pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Co, Ni) đã làm giảm thiểu việc sử dụng Pt một cách hiệu quả mà vẫn đảm bảo hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol trong môi trường kiềm.

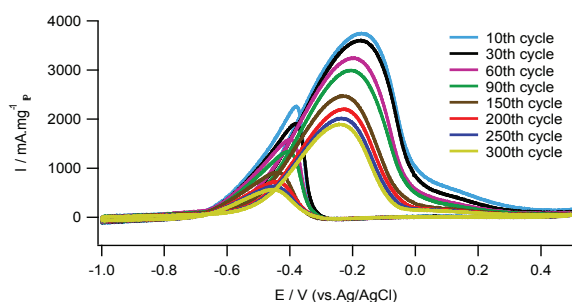


Hình 4. Đường quét CA của các xúc tác: a- $Pt_{20,5}/rGO$, b- $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$, c- $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$, d- $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ và e- $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (NaOH 0,5M và etanol 1M, 50 mV/s).

Độ bền của các xúc tác trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol được đánh giá bởi các đường quét dòng theo thời gian (CA) chỉ ra trên hình 4. Dễ dàng nhận thấy tất cả các xúc tác đều có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian ban đầu là do hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi các lớp oxit trên bề mặt và các hợp chất trung gian chứa cacbon sinh ra trong quá trình oxy hóa etanol. Trong số này, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (hình 4e) có mật độ dòng oxy hóa ban đầu cao nhất; giảm tương đối chậm trong khoảng 1000 s đầu; sau đó giảm khá nhanh. Sau 4000 s, mật độ dòng còn lại của xúc tác này đạt 89,1 mA/mg_{Pt} (gấp 6,7 lần so với giá trị đo được trên xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$). Đặc biệt, có giá trị mật độ dòng oxy hóa ban đầu xấp xỉ so với xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ nhưng xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ thể hiện độ bền rất tốt trong môi trường

kiểm. Đường CA của xúc tác này (hình 4e) giảm chậm dần trong suốt khoảng thời gian dài và sau 4000 s quét, mật độ dòng còn lại cao gấp 3,9 lần so với giá trị đo được trên xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$. Xúc tác $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$ và $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$ cho mật độ dòng sau khi quét 4000 s xấp xỉ nhau, lần lượt là 38,32 mA/mg_{Pt} và 36,15 mA/mg_{Pt}, cao hơn đáng kể so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$ (13,4 mA/mg_{Pt}). Rõ ràng, việc bổ sung pha xúc tiến trên cơ sở kim loại đã khảo sát nói chung và Al cũng như tổ hợp Al-Si nói riêng làm tăng hoạt tính điện hóa, đồng thời cải thiện đáng kể độ bền của xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Vai trò làm bền hoạt tính của Al sẽ được làm rõ hơn trong các nghiên cứu sâu hơn sau này.

Kết quả khảo sát thời gian sống của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ được trình bày ở hình 5. Sau 10 vòng quét đầu tiên hoạt hóa xúc tác, hoạt tính điện hóa của xúc tác $Pt_{11,5}Al/rGO$ trở nên ổn định. Bằng cách sử dụng giá trị I_F của vòng quét này làm đối chứng (gọi là I_{F0}) nhận thấy 100 vòng quét tiếp theo bắt đầu có hiện tượng giảm nhẹ mật độ dòng, mức độ giảm tiếp tục tăng sau 150 vòng quét (còn 72,3% so với I_{F0}). Sau khi kết thúc vòng quét thứ 300 mật độ dòng I_F còn xấp xỉ 51% so với I_{F0} .

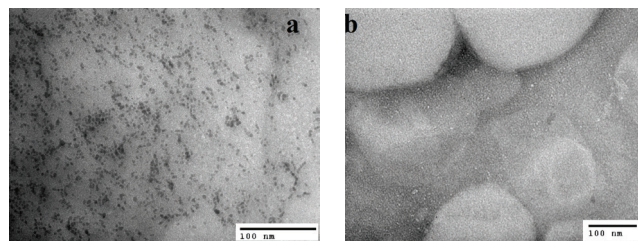


Hình 5. Đường quét CV của $Pt_{11,5}Al/rGO$ sau 300 vòng quét (NaOH 0,5M và etanol 1M, 50 mV/s).

Kết quả này cho thấy, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ có độ ổn định hoạt tính trong phản ứng oxy hóa etanol cao với giá trị đã được công bố đối với xúc tác $PtRu/3DGF$, khảo sát trong môi trường axit: Giảm còn 44% sau 500 vòng quét [6].

Ngoài ra, thế oxy hóa bắt đầu của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ hầu như không thay đổi ở các vòng quét khác nhau (-0,7 V). Điều này giúp củng cố nhận định về độ bền của xúc tác trong môi trường khảo sát.

Kết quả khảo sát đặc trưng cấu trúc tế vi của xúc tác phủ trên điện cực trước và sau khi quét bằng phương pháp TEM (hình 6) cho thấy sau 300 vòng quét, các tiểu phân trên bề mặt rGO đã kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các cụm hạt kích thước lớn, phân bố rời rạc. Chính điều này đã làm giảm hoạt tính xúc tác. Vì vậy, cần bổ sung các nghiên cứu cải thiện tính bền của xúc tác thông qua việc cải thiện sự kết tụ của các pha hoạt tính trong quá trình làm việc của điện cực.



Hình 6. Ảnh TEM của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ trước (a) và sau (b) quét 500 vòng (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Kết luận

Đã tổng hợp thành công các loại xúc tác Pt_xM_y/rGO khác nhau, sử dụng chất xúc tiến lần lượt là tổ hợp giữa Al-Si hoặc Al hoặc Co hoặc Ni. Đã chứng minh được vai trò của các chất xúc tiến trong việc tăng độ phân tán của pha hoạt tính trên bề mặt rGO dẫn đến làm tăng hoạt tính điện hóa và cải thiện độ bền hoạt tính. So với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$, xúc tác biến tính bởi Al hoặc Al-Si có hoạt tính oxy hóa etanol tăng gấp 1,6 lần. Đặc biệt xúc tác biến tính bởi Al có độ bền hoạt tính tăng ~ 6,7 lần so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ là một xúc tác hiệu quả cho pin DEFC. Mặt khác, các kết quả này cũng mở ra nhiều hướng nghiên cứu chuyên sâu hơn về vai trò của Al trong việc nâng cao hoạt tính điện hóa, đồng thời cải thiện độ bền xúc tác.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công thương đã cấp kinh phí thực hiện đề tài thông qua Hợp đồng số 006.16.PTNTĐ/HĐ-KHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.P. Pereira, D.S. Falcao, V.B. Oliveira, A.M. Pinto (2014), *J. Power Sources*, **256**, pp.14-19.
- [2] E. Higuchi, T. Takase, M. Chiku, H. Inoue (2014), *J. Power Sources*, **263**, pp.280-287.
- [3] J. Seweryn, A. Lewera (2014), *Appl. Catal. B*, **144**, pp.129-134.
- [4] S. Guo, S. Dong, E. Wang (2010), *Energy Environ. Sci*, **3**, pp.1307-1310.
- [5] C. Zhu, S. Guo, S. Dong (2012), *Adv. Mater*, **24**, pp.2326-2331.
- [6] C-C Kung, et al. (2014), *J. Power Sources*, **256**, pp.329-335.
- [7] V. Kepeniene, et al. (2014), *J. of The Electrochemical Society*, **161**(14), pp.1354-1359.
- [8] S. K. Bhattacharya, et al. (2015), *Applied Catalysis A: General*, **506**, pp.220-227.
- [9] J. Shen, B. Yan, M. Shi, H. Ma, N. Li, M. Ye (2012), *Materials Research Bulletin*, **47**, p.1486.
- [10] Thu Ha Thi Vu, et al. (2015), *J. Power Sources*, **276**, pp. 340-346.
- [11] Thu Ha Thi Vu, et al. (2016), *Tạp chí Xúc tác hấp phụ*, **5(N2)**, pp.128-134.
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson (2001), *J. Physical, Review B*, **64**, p.075414.