

PGS.TS. VŨ THỊ THU HÀ

GRAPHEN

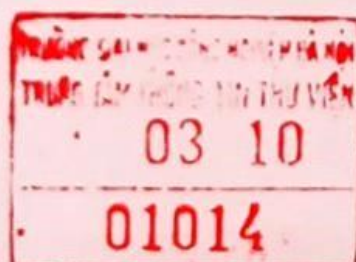
VÀ CÁC XÚC TÁC KIM LOẠI
TRÊN CHẤT MANG GRAPHEN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PGS.TS. VŨ THỊ THU HÀ

GRAPHEN VÀ CÁC XÚC TÁC KIM LOẠI TRÊN CHẤT MANG GRAPHEN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

MỤC LỤC

Trang

LỜI MỞ ĐẦU	7
------------------	---

Chương 1

CHẤT MANG XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ GRAPHEN

1.1. XÚC TÁC DỊ THỂ VÀ CHẤT MANG XÚC TÁC	11
1.1.1. Tầm quan trọng của xúc tác dị thể	12
1.1.2. Tầm quan trọng của chất mang xúc tác dị thể	12
1.2. VẬT LIỆU CARBON VỚI VAI TRÒ LÀ CHẤT MANG XÚC TÁC	14
1.2.1. Ưu điểm của chất mang xúc tác vật liệu carbon	14
1.2.2. Điều chế, tính chất và ứng dụng của vật liệu carbon làm chất mang xúc tác	16
1.2.3. Nhược điểm của vật liệu carbon dùng làm chất mang	17
1.3. CHẤT MANG XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ GRAPHEN	18
1.3.1. Cấu tạo và tính chất của graphen	19
1.3.2. Một số phương pháp tổng hợp graphen	19
1.3.3. Một số ứng dụng của graphen	28
1.3.4. Ứng dụng của graphen làm chất mang xúc tác	34
1.4. KẾT QUẢ TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA CHẤT MANG GRAPHEN	37
1.4.1. Tổng hợp graphen ít lớp bằng phương pháp tách lớp cơ học	37
1.4.2. Đặc trưng tính chất của graphen ít lớp	38
1.4.3. Xác định số lớp của graphen ít lớp bằng phương pháp hấp phụ	41
1.4.4. Tổng hợp graphen oxid được khử hóa bằng phương pháp hóa học	45
1.4.5. Nghiên cứu sử dụng tác nhân khử "xanh" trong tổng hợp rGO	49
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54

Chương 2

XÚC TÁC TRÊN CHẤT MANG GRAPHEN

2.1. HỆ XÚC TÁC ĐƠN KIM LOẠI MANG TRÊN GRAPHEN	64
2.1.1. Chất xúc tác dị thể Pd/graphen	64
2.1.2. Chất xúc tác dị thể Pt/graphen	65

2.1.3. Chất xúc tác dị thể Au/graphen	68
2.1.4. Chất xúc tác dị thể Ir/graphen	68
2.1.5. Chất xúc tác dị thể Co/graphen	69
2.2. HỆ CHẤT XÚC TÁC OXID VÀ SULFIDE MANG TRÊN GRAPHEN	69
2.2.1. Chất xúc tác dị thể MoS ₂ /graphen	70
2.2.2. Chất xúc tác dị thể Fe ₃ O ₄ /graphen	70
2.2.3. Chất xúc tác dị thể Co ₃ O ₄ /graphen	71
2.2.4. Chất xúc tác dị thể Cu ₂ O/graphen	71
2.2.5. Chất xúc tác dị thể ZnO/graphen	71
2.3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VỀ XÚC TÁC Pt MANG TRÊN GRAPHEN	72
2.3.1. Tổng hợp xúc tác Pt/rGO bằng phương pháp "ướt"	72
2.3.2. Tổng hợp xúc tác Pt/graphen bằng phương pháp "khô"	73
2.3.3. Các phương pháp hóa lý đặc trưng tính chất xúc tác	74
2.3.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác	74
2.3.5. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO tổng hợp bằng phương pháp "ướt" với các tiền chất Pt khác nhau	75
2.3.6. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO tổng hợp bằng phương pháp "ướt" sử dụng tác nhân khử khác nhau	82
2.3.7. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO tổng hợp bằng phương pháp "ướt" với hàm lượng Pt khác nhau	88
2.3.8. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/FLG-G tổng hợp bằng phương pháp "khô"	91
TÀI LIỆU THAM KHẢO	94

Chương 3

XÚC TÁC Pt BIẾN TÍNH MANG TRÊN GRAPHEN

3.1. GIỚI THIỆU CHUNG	99
3.1.1. Chất xúc tác dị thể Pt-Au/graphen	100
3.1.2. Chất xúc tác dị thể Pd-Pt/graphen	100
3.1.3. Chất xúc tác dị thể Pt-Co/graphen	101
3.1.4. Chất xúc tác dị thể Pt-Ru/graphen	101
3.1.5. Chất xúc tác dị thể Fe-Pt/graphen	102
3.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	102
3.2.1. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pt-M/rGO (M = Au, Pd, Sn, Rh, Ru, Ni)	102
3.2.2. Tổng hợp xúc tác Pt-SiO ₂ /rGO	102
3.2.3. Phương pháp tổng hợp xúc tác Pt-AlOOH-SiO ₂ /graphen	103
3.2.4. Các phương pháp hóa lý đặc trưng tính chất xúc tác	104
3.2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác	104

3.2.6. Kết quả khảo sát sơ bộ hoạt tính các chất xúc tác Pt biến tính mang trên graphen	104
3.2.7. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO biến tính bởi Ni và bởi Ru	108
3.2.8. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO biến tính bởi Si	113
3.2.9. Kết quả nghiên cứu về xúc tác Pt/rGO biến tính bởi Si-Al	124
TÀI LIỆU THAM KHẢO	142

Chương 4

XÚC TÁC Pt BIẾN TÍNH/GRAPHEN TRONG CHẾ TẠO PIN DMFC VÀ TRIỂN VỌNG CHO CÁC ỨNG DỤNG KHÁC

4.1. GIỚI THIỆU VỀ PIN NHIÊN LIỆU DMFC	145
4.1.1. Một số loại pin nhiên liệu	145
4.1.2. Cấu tạo của pin DMFC	154
4.2. XÚC TÁC ỨNG DỤNG TRONG PIN DMFC	162
4.3. CÁC KẾT QUẢ ỨNG DỤNG XÚC TÁC Pt BIẾN TÍNH/GRAPHEN TRONG CHẾ TẠO MÔ HÌNH PIN DMFC	165
4.3.1. Phương pháp phủ xúc tác lên bề mặt vải carbon	165
4.3.2. Phương pháp chế tạo mô hình pin	167
4.3.3. Phương pháp tính hiệu suất chuyển hóa hóa năng thành điện năng	171
4.3.4. Kết quả điều chế xúc tác Pt-7%ASG để phủ lên vải carbon	173
4.3.5. Kết quả nghiên cứu phủ xúc tác lên bề mặt vải carbon	174
4.3.6. Kết quả nghiên cứu mật độ năng lượng cực đại của xúc tác	178
4.3.6. Kết quả chế tạo và thử nghiệm mô hình pin DMFC	181
4.4. MỘT SỐ KẾT QUẢ TRIỂN VỌNG KHÁC	185
4.4.1. Ứng dụng xúc tác Pt biến tính/rGO trong pin nhiên liệu sử dụng ethanol trực tiếp	185
4.4.2. Ứng dụng xúc tác trên cơ sở graphen trong phát hiện chất	189
4.4.3. Tổng hợp xúc tác lai Pt-TNT/rGO	196
TÀI LIỆU THAM KHẢO	202

LỜI MỞ ĐẦU

Hiện nay, xấp xỉ 90% hóa phẩm được sản xuất thương mại có sử dụng các chất xúc tác ở một số giai đoạn trong qui trình sản xuất, gồm quá trình thực phẩm, hóa chất tinh vi, hóa chất cơ bản, quá trình năng lượng và môi trường. Doanh thu từ thị trường xúc tác thế giới đạt trên 10 tỷ USD/năm.

Quá trình xúc tác công nghiệp thường được phân thành hai loại, đồng thể và dị thể. Quá trình xúc tác dị thể là quá trình ở đó chất xúc tác và các chất phản ứng thuộc hai pha khác nhau, trong khi quá trình đồng thể lại là quá trình ở đó cả hai nằm trong một pha. Chất xúc tác đồng thể thường thể hiện hoạt tính xúc tác rất cao, tuy nhiên rất khó tách nó ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

Trong quá trình hóa học công nghiệp, người ta luôn mong muốn chất xúc tác đồng thể được dị thể hóa hoặc được mang lên các vật liệu xốp. Bên cạnh các chất mang truyền thống như SiO_2 , Al_2O_3 , aluminosilicat, than hoạt tính,... các vật liệu nano carbon gần đây được đặc biệt quan tâm nhờ có độ bền cơ học cao, diện tích bề mặt riêng lớn, có triển vọng bền nhiệt, có khả năng dẫn điện, dễ thu hồi và tái sử dụng. Các vật liệu nano carbon được sử dụng làm chất mang xúc tác trong các ứng dụng làm pin nhiên liệu, sensor và pin mặt trời.

Phát minh về graphen đã được trao giải Nobel Vật lý 2010. Chỉ sáu năm kể từ khi xuất hiện, vật liệu siêu mỏng, siêu bền, dẫn điện cao này đã cho thấy những ứng dụng to lớn của nó đối với đời sống con người. Đến nay, graphen và các vật liệu trên cơ sở graphen đang là đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học trong các ngành hóa học, vật lý và y học. Nếu năm 2000, số lượng công trình công bố liên quan đến graphen chỉ khoảng 21 bài báo thì năm 2013, con số này đã lên tới trên 4.900 bài. Trong số các ứng dụng thuộc lĩnh vực hóa học đang được hưởng tới của loại vật liệu này như phụ gia, vật liệu composit, thì ứng dụng làm chất mang xúc tác

điện hóa, mà cụ thể là làm chất mang xúc tác phủ lên điện cực anot trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp methanol (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC) được đặc biệt quan tâm.

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

Trong cuốn sách chuyên khảo này, chương đầu tiên giới thiệu về chất mang xúc tác dị thể nói chung, về graphen và ứng dụng của graphen làm chất mang xúc tác nói riêng, đồng thời trình bày những kết quả của tác giả và cộng sự nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng tính chất của chất mang graphen.

Chương thứ hai giới thiệu về các chất xúc tác dị thể mang trên chất mang graphen, đặc biệt là xúc tác Pt mang trên graphen và các kết quả nghiên cứu của tác giả và cộng sự về tổng hợp, đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính các chất xúc tác Pt mang trên graphen trong phản ứng oxy hóa điện hóa methanol.

Chương thứ ba giới thiệu về chất xúc tác trên cơ sở Pt biến tính mang trên graphen và các kết quả nghiên cứu của tác giả và cộng sự về tổng hợp, đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính của các xúc tác Pt biến tính mang trên graphen trong phản ứng oxy hóa điện hóa methanol.

Chương cuối cùng giới thiệu về pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp methanol (DMFC) và các kết quả nghiên cứu của tác giả và cộng sự về ứng dụng xúc tác Pt biến tính mang trên graphen làm điện cực anot trong chế tạo mô hình pin DMFC. Ngoài ra, các kết quả nghiên cứu mới và triển vọng của tác giả và cộng sự về ứng dụng xúc tác trên cơ sở chất mang graphen trong pin nhiên liệu DEFC, quá trình phân tích vết kim loại và quá trình quang điện hóa học phân rã nước cũng được giới thiệu trong chương này.

Cuốn sách có thể là tài liệu tham khảo hữu ích cho sinh viên đại học, học viên cao học, nghiên cứu sinh, những người làm công tác khoa học, các nhà công nghệ, doanh nhân, các nhà quản lý quan tâm đến những vấn đề khoa học hiện đại để giải quyết các thách thức của thế kỷ về nguồn năng lượng mới, môi trường và biến đổi khí hậu.

Nhân dịp này, tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp, đặc biệt là Tiến sĩ Trần Thị Thanh Thủy; các nhà khoa học trong và ngoài nước đã hợp tác và có những đóng góp tích cực trong quá trình hoàn thành chuyên khảo này.

Xin trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí thực hiện các công trình nghiên cứu khoa học, công nghệ mà phần lớn các kết quả được thể hiện trong cuốn sách này.

Các ý kiến trao đổi, đóng góp của độc giả đều được chúng tôi nhiệt thành tiếp nhận và xem xét với tinh thần cầu thị, để cuốn sách ngày càng hoàn thiện.

TÁC GIẢ

Chương 1

CHẤT MANG XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ GRAPHEN

1.1. XÚC TÁC DỊ THỂ VÀ CHẤT MANG XÚC TÁC

Hiện nay, áp dụng các phương pháp xúc tác trong hóa hữu cơ đã và đang trở thành một trong những lĩnh vực được nghiên cứu mạnh mẽ. Khoảng 90% lượng hóa chất được sản xuất thương mại có sử dụng xúc tác ở một số giai đoạn trong các qui trình sản xuất chẳng hạn như quá trình lọc, hóa dầu, chế biến thực phẩm, sản xuất hóa chất tinh vi, hóa chất cơ bản, sản xuất năng lượng và xử lý môi trường. Điều đó giúp cho bản thân ngành sản xuất xúc tác trên thế giới luôn đạt doanh thu trên 10 tỷ USD/năm [1]. Hơn nữa, bên cạnh doanh thu từ việc bán xúc tác còn cần tính đến giá trị gia tăng của các sản phẩm được điều chế từ quá trình xúc tác như nhiên liệu, thuốc trừ sâu, polyme, kháng sinh, mỹ phẩm, chất tẩy rửa và các sản phẩm khác. Ví dụ, những quá trình sản xuất công nghiệp có lịch sử lâu dài nhất là các quá trình hydro hóa, chính là các quá trình được xúc tác bởi các kim loại mang trên chất mang. Trong suốt những thập kỷ qua, nhiều loại xúc tác kim loại đã được phát triển nhằm đạt được hoạt tính và độ chọn lọc cao. Do một số yêu cầu đặc biệt đối với các xúc tác kim loại trên chất mang, ngoài các xúc tác như SiO_2 , Al_2O_3 , zeolit,... việc phát triển các vật liệu xúc tác lai, xúc tác oxid, xúc tác lưỡng chức năng, xúc tác quang hóa ngày càng được quan tâm [2-4]. Các phản ứng xúc tác nhạy với cấu trúc của xúc tác, sự sắp xếp và phối trí của các nguyên tử bề mặt, có thể được kiểm soát bằng việc điều chỉnh thành phần hóa học, hình thái học và kích thước của xúc tác. Trong các xúc tác được mang, các pha hoạt tính của xúc tác được phân tán lên bề mặt một chất mang (trợ) có diện tích bề mặt riêng lớn như nhôm oxid hoạt