

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp chất xúc tác Pt-Au mang trên graphene oxit khử, có hoạt tính cao và ổn định hoạt tính trong phản ứng oxy hóa điện hóa ethanol

Synthesis of Pt-Au nanoparticles supported on reduced graphene oxide as a highly active and durability catalyst for electro-oxidation of ethanol

Nguyễn Tiến Hoàng^{1,2}, Nguyễn Bích Ngọc¹, Nguyễn Quang Minh¹, Nguyễn Hồng Liên², Vũ Thị Thu Hà¹

¹Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu - Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam ²Viện Kỹ Thuật Hóa học - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội Email: ptntd2004@yahoo.fr

ARTICLE INFO

Received: 02/3/2023 Accepted: 15/4/2023 Published: 30/9/2023 Keywords: Au-Pt/rGO, Durability improvement Graphene, Electro-oxidation Catalysts

ABSTRACT

Design of advanced electrocatalyst, with high active and stability in electro-oxidation reactions for Direct Alcohol Fuel Cells system is urgent scientific need in the context of electrochemical energy application. Herein, Pt-Au nanoparticles supported on reduced graphene oxide, with low content of metals (With the theoretical content of 1.87% (Au) and 4.67% (Pt)), as a highly active and durability catalyst for electrooxidation of ethanol is successfully synthesized. The current density (mass specific activity) of the PtAu/rGO catalyst for electro-oxidation ethanol, in alkaline media, was 13195 mA mg_{Pt}⁻¹, which is 1.26 times higher than that of the Pt/rGO catalyst. After 4000s, the current density of PtAu/rGO catalyst reached 317 mA mg_{Pt}⁻¹, is higher than that of Pt/rGO catalyst, reaching 172 mA mg_{Pt}⁻¹. The high catalytic activity and stability of the bimetallic PtAu/rGO catalyst in the electrochemical oxidation of ethanol in alkaline medium are attributed to the synergistic effect of Au, Pt and rGO, among which, Au not only plays the role of enhancing the dispersion of Pt, but also has the effect of preventing the agglomeration of Pt nanoparticles during the reaction. This research could open up the potential to develop advanced bimetallic PtAu materials that can be used as electrochemical catalysts for various reactions.

Giới thiệu chung

Pin nhiên liệu ethanol trực tiếp (DEFCs) là nguồn cung cấp năng lượng thay thế tiềm năng, với lượng phát thải khí độc hại gần như "bằng không" [1]. Hơn nữa, ưu điểm nổi bật của DEFCs là sử dụng nhiên liệu ethanol là nhiên liệu tái tạo, ít độc hại [2]. Tuy nhiên, việc ứng dụng DEFCs vẫn gặp nhiều trở ngại do khả năng cắt liên kết C-C trong ethanol thấp hơn methanol rất nhiều và sự hình thành các hợp chất trung gian gây ngộ độc cho các tâm hoạt tính của chất xúc tác [3].

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của pin nhiên liệu DEFCs chính là vật liệu xúc tác cho phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol (Ethanol https://doi.org/10.51316/jca.2023.054 Oxidation Reaction – EOR) diễn ra tại anot. Trong các phản ứng điện hóa nói chung, các kim loại quý Pt, Pd, Ru thể hiện hiệu quả xúc tác vượt trội, trong đó Pt là xúc tác thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu nhất [4]. Tuy nhiên, ứng dụng thương mại của các chất xúc tác trên cơ sở các kim loại quý này bị cản trở bởi trữ lượng khan hiếm, giá thành cao và khả năng dễ bị ngộ độc của chúng bởi sự hấp phụ của các sản phẩm trung gian của phản ứng. Để vượt qua thách thức này, một thiết kế hợp lý của các chất xúc tác, gồm pha hoạt tính phân tán trên chất mang, với hàm lượng kim loại thấp và hiệu quả sử dụng kim loại cao là cần thiết [5].

Trong số các hợp kim Pt, cấu trúc nano Pt-Au đã được báo cáo là có hiệu ứng hiệp trở rất tốt trong các quá trình điện hóa nói chung [6-8]. Au có ưu điểm như chất ổn định cho các kim loại chống lại sự ăn mòn oxy hóa [9], nhờ chuyển điện tích và hiệu ứng điện tử, cải thiện hiệu suất và độ ổn định hoạt tính của chất xúc tác trong điều kiện khắc nghiệt [10].

Jang và cộng sự đã nghiên cứu hoạt tính của chất xúc tác trên cơ sở hợp kim Pt-Au phân tán trên aerogel (vật liệu 3D) graphene oxide khử (Pt-Au/rGO) trong phản ứng oxy hóa điện hóa của methanol, ứng dụng trong pin nhiên liệu methanol trực tiếp (DMFC) [11]. Vilian và cộng sự đã báo cáo quá trình tổng hợp xúc tác trên cơ sở các hạt nano Pt-Au được phân tán trong rGO (Pt-Au/rGO) bằng phương pháp khử hóa học trực tiếp, cho quá trình oxy hóa điện hóa methanol [12]. Tuy nhiên, hiệu suất của các chất xúc tác Pt-Au/ rGO chưa được báo cáo cho các ứng dụng oxy hóa điện hóa của ethanol. Mặt khác, hàm lượng tổng của Pt và Au trong các chất xúc tác trên là rất cao từ 20% - 75% làm cho hiệu quả sử dụng kim loại chưa cao.

Trong nghiên cứu này, chất xúc tác chứa đồng thời Au và Pt, với hàm lượng thấp, phân tán trên chất mang rGO đã được điều chế. Nhờ sự có mặt của các tiểu phân nano Au, chất xúc tác thể hiện hoạt tính cao, với độ ổn định hoạt tính được cải thiện đáng kể so với chất xúc tác chỉ chứa Pt, trong phản ứng oxy hóa điện hóa của ethanol.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Graphite tróc nở được cung cấp bởi SGL Carbon GmbH (Đức). Các hoá chất khác gồm KMnO₄, NaNO₃, H₂SO₄ đặc 98%, H₂O₂ 30%, HCl 36,5%, H₂PtCl₆.6H₂O 99%, HAuCl₄.3H₂O 99,5%, ethylen glycol (EG), ethanol 99,9% có nguồn gốc từ Merck. Nước khử khoáng EDI được điều chế tại phòng thí nghiệm.

Graphene oxide (GO) được tổng hợp từ graphite tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến [13]. Huyền phù GO được pha loãng đạt nồng độ 4 mg mL⁻¹.

Tổng hợp xúc tác Pt/rGO và Pt-Au/rGO

PtAu/rGO, với hàm lượng tính toán theo lý thuyết của Pt và Au tương ứng là khoảng 5% và 2% được điều chế theo phương pháp như mô tả dưới đây.

Trước tiên, cho 0,25 mL dung dịch H₂PtCl₆.6H₂O 47,8 mM và 0,2 mL dung dịch HAuCl₄.3H₂O 25,4 mM vào 30 mL EG. Hỗn hợp được thêm vào 12,5 mL huyền phù GO (có nồng độ 4 mg mL⁻¹) trong cốc thủy tinh dung tích 250 mL. Đồng nhất hỗn hợp bằng cách siêu âm trong thiết bị siêu âm đầu dò (công suất 750 W) trong thời gian 10 phút. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp đồng nhất vào bình cầu và đun hồi lưu tại 110°C trong 24 giờ. Sau phản ứng, lọc và rửa sản phẩm ít nhất 3 lần bằng nước khử khoáng và phân tán lại vào trong nước khử khoáng, thu được dịch xúc tác có hàm lượng 4 mg mL⁻¹.

Pt/rGO được tổng hợp theo cách tương tự như PtAu/rGO nhưng không sử dụng HAuCl₄.3H₂O.

Các phương pháp đặc trưng

Sự phân tán của pha hoạt tính trên chất mang của chất xúc tác được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL-JEM-1010). Thành phần các nguyên tố trên bề mặt của chất xúc tác được phân tích bởi phương pháp EDX, trên máy JED-2300 Analysis Station Plus. Giản đồ nhiễu xạ XRD được đo trên máy D8 Advance-Bruker với anot CuK α (λ = 0,15406 mm), góc quét 20 từ 5 đến 80°.

Đánh giá hoạt tính điện hóa

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat, ở nhiệt độ phòng, với hệ ba điện cực. Điện cực làm việc cacbon thủy tinh (ϕ = 5 mm) được phủ 10 µL mực xúc tác (2 mg xúc tác trong 0,9 mL nước khử khoáng EDI và 0,3 mL Nafion 1% kl), để mực khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực đối là Pt và điện cực so sánh là Ag/AgCl. Dung dịch điện hóa được sục N₂ tới bão hòa trước khi thực hiện các phép đo.

Phép đo đường quét thế tuần hoàn (CV) được thực hiện trong khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V, với tốc độ

quét thế 50 mV s⁻¹, trong dung dịch C₂H₅OH 1M + NaOH 0,5M.

Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA) của chất xúc tác được đo trong môi trường NaOH 0,5 M (khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V, với tốc độ quét thế 50 mV s⁻¹). Định lượng ECSA được tính toán bằng cách xác định điện tích tiêu thụ (Q_{PtO-Red}) tương ứng với tín hiệu pic khử platinum oxide thông qua biểu thức sau [14]:

$$ECSA_{Pt} = Q_{PtO-Red}$$
: (4,2 x m_{Pt})

Trong đó, hệ số 4,2 (C m⁻²) là điện lượng cần thiết để khử đơn lớp PtO và m_{Pt} (mg) là khối lượng Pt trên điện cực. $Q_{PtO-Red}$ được tính toán tự động trên phần mềm điện hóa.

Độ ổn định hoạt tính của xúc tác được đánh giá bằng phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (CA) tại thế -0,2 V trong 4000s.

Tuổi thọ của xúc tác được đánh giá qua 1200 vòng quét CV liên tục, trong ethanol 1 M + NaOH 0,5 M; tại khoảng thế từ -0,8 đến 0,5; với tốc độ quét 50 mV s⁻¹.

Kết quả và thảo luận

Kết quả đặc trưng tính chất xúc tác



Hình 1: Kết quả đặc trưng EDX của Pt/rGO (a) và PtAu/rGO (b)

Kết quả xác định hàm lượng pha hoạt tính trên bề mặt xúc tác bằng phương pháp EDX (Hình 1) cho thấy chất xúc tác Pt-Au/rGO điều chế được có thành phần bề mặt của các nguyên tố C, O, Pt, Au tương ứng là 56,81%; 36,98%; 4,34%; Au 1,17%.



100 nm

(C)

Hình 2: Ảnh TEM của: (a) chất mang (rGO); (b) xúc tác Pt/rGO; (c) xúc tác PtAu/rGO

Hình 2 giới thiệu ảnh TEM của các vật liệu khác nhau. Chất mang rGO (Hình 2a) thể hiện cấu trúc tế vi đặc trưng của vật liệu graphene với các tấm màng mỏng, rộng với các nếp gấp. Quan sát ảnh TEM của hai chất xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO nhận thấy sự khác biệt rõ rêt về độ phân tán của các tiểu phân nano kim loại trên chất mang rGO. Cụ thể, đối với xúc tác Pt/rGO (Hình 2b), các tiểu phân phân bố khá thưa thớt và không đồng đều trên màng rGO. Kích thước trung bình của các tiểu phân Pt của xúc tác Pt/rGO nằm trong khoảng 4÷7 nm. Trong khi đó, trên ảnh TEM của xúc tác PtAu/rGO (Hình 2c) quan sát thấy các tiểu phân được phân bố đồng đều trên chất mang, với kích thước các tiểu phân phân bố tập trung trong khoảng 1,5÷3,5 nm. Hầu như 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 Au đã tác động tích cực đến sự phân tán của các tiểu phân Pt trên bề mặt rGO.

Hoạt tính oxy hóa điện hóa của xúc tác

ECSA_{Pt} của các chất xúc tác điện hóa có thể đưa ra thông tin có giá trị về hoạt tính của xúc tác thông qua số lượng tâm hoạt tính điện hóa sẵn có trên một chất xúc tác điện hóa. Đường quét CV trong phép đo ECSA_{Pt} của các xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO trong môi trường kiềm được trình bày trong Hình 3. Giá trị ECSA_{Pt} của các chất xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO trong môi trường kiềm đo được tương ứng là 312,55 m² g_{Pt}⁻¹ và 172,77 m² g_{Pt}⁻¹, cao hơn so với các giá trị đã được công bố gần đây [5]. Như vậy, sự có mặt của Au trong chất xúc tác Pt/rGO đã làm giảm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của chất xúc tác. Điều này có thể được giải thích là do một số tâm hoạt tính Pt trên bề mặt xúc tác đã bị che phủ bởi các tiểu phân nano Au [15]. Xu hướng này phù hợp với các kết quả đã công bố đối với xúc tác điện hóa sử dụng Au ở hàm lượng thấp hơn Pt [16].



Hình 3: Đường CV của xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO (trong NaOH 0,5 M; 50 mV s⁻¹)

Hình 4a trình bày đường CV đối với phản ứng EOR trong môi trường kiềm của các xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO. Đáng ngạc nhiên là chất xúc tác PtAu/rGO có giá trị ECSA_{Pt} thấp hơn nhiều so với chất xúc tác Pt/rGO, nhưng lai có hoat tính oxy hóa điện hóa ethanol cao hơn nhiều so với hoat tính của xúc tác Pt/rGO, thể hiện qua các giá trị IF tương ứng là 13195 mA mg_{Pt}⁻¹ và 10465 mA mg_{Pt}⁻¹. Kết quả này phù hợp với các công bố cho rằng, hệ xúc tác lưỡng kim Pt-Au có độ chọn lọc và hoạt tính điện hóa trong môi trường kiềm cao hơn xúc tác đơn kim loại [17]. Trên đường quét CV (Hình 4a), ngoài đỉnh IF đặc trưng cho quá trình EOR trên tâm hoạt tính Pt, không quan sát thấy pic đặc trưng cho quá trình EOR trên các tâm Au. Như vậy, trong trường hợp này, Au được cho là không thể hiện hoạt tính trong phản ứng EOR mà đóng vai trò như chất xúc tiến, giúp cải thiện hoạt tính điện hóa của các tâm Pt.

Trên đường quét catot trong phép đo CV thường diễn ra 3 quá trình: Phản ứng EOR tại các tâm Pt (trong khoảng thế từ -0,3 đến 0,0 V); phản ứng khử PtO (-0,5 đến -0,3 V) và phản ứng oxi hóa các hợp chất trung gian sinh ra sau khi quét anot (-0,6 đến -0,3 V) [18]. Sự xuất hiện của pic I_B trên đường quét catot của 2 xúc tác Pt/rGO và PtAu/rGO có cường độ cực đại tại các điểm thế -0,48 V và -0,45 V cho thấy phản ứng oxi hóa các hợp chất trung gian phần nào chiếm ưu thế hơn so với các quá trình khác.

Độ ổn định hoạt tính của các chất xúc tác trong phản ứng EOR được đánh giá bởi phép đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (Hình 4b). Dễ dàng quan sát thấy sự giảm nhanh mật độ dòng của các chất xúc tác trong giai đoạn đầu của phản ứng EOR do sự tích tụ của các hợp chất trung gian CHO và CO bị hấp phụ (CHO_{ads} và CO_{ads}) gây ngô độc tâm hoat tính. Ngoài ra, có thể trong môi trường kiềm, các ion OH⁻ bị hấp phụ lên bề mặt xúc tác tạo ra các liên kết Pt-(-OH)_{ads}, ngăn trở sự tiếp xúc của các tâm hoạt tính và chất phản ứng, dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác. Với thời gian tăng lên (từ khoảng 500s trở đi), giá trị mật độ dòng của cả hai xúc tác đạt được xu hướng nằm ngang, như được thể hiện trên đường CA. Sau 4000s, mật độ dòng của chất xúc tác PtAu/rGO đạt 317 mA mg_{Pt}⁻¹, cao hơn so với mật độ dòng của chất xúc tác Pt/rGO 172 mA mg_{Pt}⁻¹.





Kết quả khảo sát thời gian sống của các xúc tác được trình bày trên hình 5. Kết quả thu được cho thấy, mật độ dòng I_F của các xúc tác có xu hướng tăng dần trong khoảng 30 vòng quét đầu, và đều đạt cực đại tại vòng quét thứ 30 (I_F tại vòng quét CV thứ 30 được ký hiệu là I_{Fmax} (13195 mA mg_{Pt} ⁻¹) và giá trị mật độ dòng cực đại tại các vòng quét tiếp theo được so sánh với giá trị I_{Fmax}). Ở những vòng quét tiếp theo, mật độ dòng I_F cực đại giảm dần. Sau 1200 vòng quét, mật độ dòng I_F cực

đại của xúc tác PtAu/rGO và xúc tác Pt/rGO đạt tương ứng là 5083 mA mg_rt⁻¹ và 3883 mA mg_rt⁻¹.



Hình 5: Đường CV trong 1200 vòng quét (ethanol 1 M + NaOH 0,5 M; 50 mV s⁻¹) của xúc tác PtAu/rGO (a) và Pt/rGO (b)

Xem xét kỹ hơn nhân thấy đối với xúc tác Pt/rGO, trong khoảng 300 vòng quét CV đầu tiên, trên đường quét catot quá trình oxi hóa các hợp chất trung gian như CO_{ads}, CHO_{ads},... chiếm ưu thế hơn so với phản ứng EOR và phản ứng khử PtO, thể hiện ở pic I_B trên đường quét catot xuất hiện trong khoảng thế từ -0,6 đến -0.3 V với cực đại tại vị trí -0,5 V (E_{1/2}). Quá trình này diễn ra manh sẽ làm tăng nguy cơ ngô độc xúc tác; giảm cường độ cũng như hiệu quả chọn lọc trong quá trình khử PtO về Pt, nhằm tái sinh các tâm hoạt tính cho phản ứng EOR, dẫn tới suy giảm hoạt tính xúc tác nhanh hơn [19, 20]. Từ vòng quét CV thứ 300 - 900, quá trình khử PtO trên đường quét catot của xúc tác Pt/rGO chiếm ưu thế, thể hiện ở pic l_B chuyển dịch về phía vùng thế từ -0,5 đến -0,3 V, với E_{1/2} khoảng -0,45 V, và có chiều ngược chiều pic I_F trên đường quét anot. Sau vòng quét CV thứ 900, mật độ dòng thu được từ các quá trình phản ứng trên đường quét catot có xu hướng triệt tiêu nhau, do vậy, không quan sát thấy sự xuất hiện đặc trưng của pic IB.

Trong khi đó, với xúc tác PtAu/rGO, quá trình oxi hóa các hợp chất trung gian trên đường quét catot chiếm ưu thế trong khoảng 100 vòng quét CV đầu tiên. Từ

vòng 100 đến 300 quá trình khử PtO về Pt chiếm ưu thế với sự dịch chuyển pic I_B tới khoảng thế từ -0,6 đến -0,3 V. Đặc biệt, từ vòng quét CV thứ 300 đến 900, trên đường quét catot dễ dàng quan sát thấy quá trình phản ứng oxi hóa điện hóa ethanol chiếm ưu thế với sự dịch chuyển của pic I_B tới khoảng thế -0,3 đến 0,0 V với $E_{1/2}$ của I_B có giá trị khoảng -0,2 V. Sau 900 vòng quét CV, mật độ thu được từ các quá trình phản ứng trên đường quét catot có xu hướng triệt tiêu nhau, do vậy, không quan sát thấy sự xuất hiện đặc trưng của pic I_B. Các kết quả trên cho thấy xúc tác PtAu/rGO có khả năng hồi phục các tâm Pt hoạt tính tốt hơn cũng như hiện tượng ngộ độc bởi các hợp chất trung gian diễn ra với cường độ thấp hơn so với xúc tác Pt/rGO.

Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi bằng phương pháp TEM của hai chất xúc tác phủ trên điện cực sau khi quét 4000s (Hình 6) cho thấy đối với chất xúc tác Pt/rGO các tiểu phân nano Pt trên bề mặt rGO đã kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các cụm hạt với kích thước lớn, trong khoảng 20 - 100 nm, phân bố rời rac. Trong khi đó, đối với chất xúc tác PtAu/rGO, chỉ quan sát thấy một vài kết tụ làm tăng kích thước của các tiểu phân pha hoạt tính, nằm trong khoảng 10 - 15 nm. Ngoại trừ sự các mặt của một số cụm hạt đó, trên bề mặt của chất mạng rGO, các tiểu phân pha hoạt tính vẫn được phân bố đồng đều. Cấu trúc tế vi của các chất xúc tác sau quét 4000s tương thích với kết quả hoạt tính và độ ổn định hoạt tính của các chất xúc tác, trong đó, chất xúc tác PtAu/rGO thể hiện hoạt tính và đô ổn định hoạt tính tốt hơn so với chất xúc tác Pt/rGO. Những kết quả này cho thấy Au và Pt đã tạo ra hiệu ứng hiệp trợ vừa tăng cường hoạt tính xúc tác, vừa ngăn ngừa sư kết tụ của pha hoạt tính trong quá trình làm việc của chất xúc tác.



Hình 6: Ảnh TEM của các xúc tác Pt/rGO (Hình trái) và PtAu/rGO (Hình phải) sau quét 4000s

Kết luận

Chất xúc tác PtAu/rGO với hàm lượng Au và Pt thấp, tương ứng là 1,87% và 4,67% theo tính toán lý thuyết, đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm kết hợp hồi lưu. Kết quả nghiên cứu cho thấy mật https://doi.org/10.51316/jca.2023.054 độ dòng l_F cực đại của xúc tác PtAu/rGO trong phản ứng EOR trong môi trường kiềm đạt 13195 mA mg_{Pt}^{-1} , cao gấp 1,26 lần so với mật độ dòng l_F cực đại của xúc tác Pt/rGO. Sau 4000s, mật độ dòng của chất xúc tác PtAu/rGO đạt 317 mA mg_{Pt}^{-1} , cao hơn so với mật độ dòng của chất xúc tác Pt/rGO 172 mA mg_{Pt}^{-1} .

Hoạt tính xúc tác và độ ổn định hoạt tính cao của xúc tác lưỡng kim PtAu/rGO trong phản ứng oxi hóa điện hóa của ethanol trong môi trường kiềm được quy cho tác dụng hiệp đồng của Au, Pt và rGO, trong đó, Au không chỉ đóng vai trò tăng cường sự phân tán của Pt, mà còn có tác dụng ngăn ngừa sự kết tụ của các tiểu phân nano Pt trong quá trình phản ứng. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng phát triển các vật liệu tiên tiến trên cơ sở PtAu ứng dụng làm chất xúc tác điện hóa hiệu quả cho các phản ứng khác nhau. Các nghiên cứu khảo sát một cách hệ thống và toàn diện về sự ảnh hưởng của hàm lượng Au và Pt trong chất xúc tác PtAu/rGO đến hiệu quả của chất xúc tác trong quá trình oxi hóa điện hóa ethanol sẽ được thực hiện và công bố trong các công trình tiếp theo.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công Thương đã cấp kinh phí thực hiện nhiệm vụ KHCN, mã số ĐT.CNKK.QG.001/21.

Tài liệu tham khảo

- 1. Ahmed A.A., Al Labadidi M., Hamada A.T., Orhan M.F., Membranes, 12 (2022) 1266. https://doi.org/10.3390/membranes12121266.
- Chang J., Wang G., Wang M. et al., Nat Energy 6 (2021) 1144–1153. https://doi.org/10.1038/s41560-021-00940-4
- Roschger M., Wolf S., Mayer K., Singer M., Hacker V., Energies 15 (2022) 7234. https://doi.org/10.3390/en15197234.
- Chandra Sekhar Yellatur et al, Nanotechnology 33 (2022) 335401. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac6df7
- Thu Ha Thi Vu, Thao Thi Nguyen, Tien Hoang Nguyen, Minh Dang Nguyen, Quang Minh Nguyen, Electrochimica Acta 380 (2021) 138258. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138258.
- 6. Wu W, Tang Z, Wang K, Liu Z, Li L, Chen S. P, Electrochimica Acta 260 (2018) 168-76. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.057.

- Rako^{*}cevi^c, L.; Simatovi^c, I.S.; Maksi^c, A.; Raji^c, V.; Štrbac, S.; Sreji^c, I., Catalysts 12 (2022) 43. https://doi.org/10.3390/catal12010043.
- M. Beltrán-Gastélum, M.I. Salazar Gastelum, J.R. Flores Hernandez, G.G. Botte, S.P. Sicairos, T. Romero Castañon, E. Reynoso Soto, R.M. Félix-Navarro, Energy, 181 (2019) 1225-1234.

https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.033.

 Vitale A, Murad H, Abdelhafiz A, Buntin P, Alamgir FM., ACS Appl Mater Interfaces 11 (1) (2019) 1026-32.

https://doi.org/10.1021/acsami.8b17274.

- Gatalo M, Javanovi P, Polymeros G, Grote JP, Ruiz-Zepeda F, Selih VS, Sala M, Hocevar S, Bele M, Mayrhofer KJJ, Hodnik N, Gaberscek M., ACS Catal, 6 (2016) 1630-4. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02883.
- Jang HD, Kim SK, Chang H, Choi J-H, Cho B-G, Jo EH, Choi J-W, Huang J., Carbon 2015; 93:869-77. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.009.
- Vilian ATE, Hwang S-K, Kwak CH, Oh SY, Kim C-Y, Lee G-W, Lee JB, Huh YS, Han Y-K., Synthetic Metals 219 (2016) 52-9. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.04.013.
- 13. W.S.Hummers, R.E. Offeman, Journal of the American Chemical Society 80 (1958) 1339. https://doi.org/10.1021/ja01539a017.
- Mahapatra, S. S., & Datta, J., International Journal of Electrochemistry, 2011, 1–16. https://doi.org/10.4061/2011/563495.
- 15. C. Jin, J. Zhu, R. Dong, and Q. Huo, Electrochim. Acta, 190 (2016) 829–834. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.222.
- J. K. Lee, J. Lee, J. Han, T. H. Lim, Y. E. Sung, and Y. Tak, Electrochim. Acta, 53 (9) (2008) 3474–3478. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.031.
- S. Mourdikoudis et al., Nanoscale, vol. 7, no. 19, pp. 8739–8747, 2015. https://doi.org/10.1039/C4NR07481E.
- 18. Y. Wang, S. Zou, and W. Bin Cai, Catal. 5 (2015) 1507-1534.

https://doi.org/10.3390/catal5031507.

- 19. A. S. Pushkarev et al., Catal. 9 (3) (2019) 271. https://doi.org/10.3390/catal9030271.
- 20. G. Yang, Q. Zhang, H. Yu, and F. Peng, Particuology, 58 (2021) 169–186. https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007.