



Chế tạo vật liệu xúc tác nano PtRu, PtRuFe và PtRuNi trên chất nền hỗn hợp C-MWCNTs cho điện cực pin nhiên liệu methanol

PtRu, PtRuFe and PtRuNi alloy electrocatalysts decorated on composite support C-MWCNTs for direct methanol fuel cells

Đặng Long Quân^{1,2,3*}, Nguyễn Minh An⁴, Thạch Phúc Vinh⁴, Nguyễn Thị Thanh Ngân⁵, Khuu Lil Owin⁵, Lê Phương Niệm⁵, Đỗ Cẩm Tú⁵, Vũ Xuân Trường⁵, và Lê Hữu Phước⁶

¹Bộ môn Vật lý Kỹ thuật Y Sinh, Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

⁴Sinh viên lớp Vật lý Kỹ thuật K-43, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

⁵Sinh viên lớp Vật lý Kỹ thuật K-44, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

⁶Bộ môn Vật lý – Lý Sinh, Khoa Khoa học Cơ Bản, Trường Đại học Y Dược Cần Thơ

*Email: dlquan.sdh20@hcmut.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/7/2021

Accepted: 26/9/2021

Published: 26/9/2021

Keywords:

Composite support, cyclic voltammetry, electrocatalyst, methanol oxidation, nanoparticle.

ABSTRACT

In this work, carbon Vulcan XC-72 (C) and carbon nanotubes (CNTs) supported ternary platinum-ruthenium-iron (PtRuFe) and platinum-ruthenium-nickel (PtRuNi) alloy nanoparticles have been synthesized by a co-reduction method. The catalyst samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and cyclic voltammetry (CV). The results show that ternary alloy catalysts are always better than binary alloy catalysts. In particular, PtRuNi is the best catalyst for methanol oxidation reaction.

Giới thiệu chung

Ngày nay, sự gia tăng dân số và tăng trưởng kinh tế dẫn đến nhu cầu năng lượng cũng tăng lên. Các nguồn năng lượng hiện tại chủ yếu từ nhiên liệu hóa thạch (than, dầu và khí đốt) tạo ra carbon dioxide (CO₂) và các loại khí nhà kính khác gây nên biến đổi khí hậu toàn cầu. Do đó, thế giới cần một sự chuyển đổi thích hợp các nguồn năng lượng đang sử dụng. Trong số các nguồn năng lượng mới đang được phát triển, pin nhiên liệu là một trong những nguồn năng lượng đầy hứa hẹn. So với động cơ đốt trong, pin nhiên liệu thân thiện với môi trường, bền, giảm tiếng ồn, ... [1]

Trong số các loại pin nhiên liệu, pin nhiên liệu methanol (DMFC) ngoài lợi thế thân thiện với môi trường còn có mật độ năng lượng cao, hoạt động ở nhiệt độ thấp nên dễ dàng ứng dụng trong các thiết bị di động hoặc cầm tay [2, 3]. Tuy nhiên, cho đến nay, việc thương mại hóa DMFC còn gặp một số khó khăn [4, 5, 6]. Nguyên nhân chủ yếu là do điện cực pin DMFC hiện nay sử dụng chất xúc tác platinum (Pt). Kim loại Pt dễ gây ra ngộ độc CO trên bề mặt điện cực của pin, ngăn chặn quá trình xúc tác oxy hóa tiếp diễn, dẫn tới hiệu suất của pin giảm [7]. Thêm vào đó, Pt là kim loại rất đắt tiền, vì vậy việc giảm lượng Pt sử dụng là một yêu cầu thiết yếu để đẩy mạnh việc giảm giá thành cho pin nhiên liệu DMFC.

Để giải quyết vấn đề này, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện, kết quả cho thấy khi kết hợp với Pt, Ru có thể hạn chế ngộ độc CO [8]. Một loạt các chất xúc tác lưỡng kim khác như PtSc, PtTi, PtV, PtCr, PtMn, PtFe, PtCo, PtNi, PtCu và PtZn, ... cũng đã được nghiên cứu để thay thế chất xúc tác Pt đơn [9-17]. Kết quả cho thấy, PtNi và PtFe là hai trong số những lưỡng kim có giá thành thấp, hiệu suất cao và hoạt tính xúc tác vượt trội [18].

Bên cạnh chất xúc tác kim loại hay hợp kim, chất nền xúc tác cũng đóng một vai trò hết sức quan trọng. Nếu không có vật liệu nền, nồng độ Pt tăng dẫn đến sự kết tụ của các hạt nano Pt và do đó, giảm diện tích bề mặt, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác [19]. Các nghiên cứu cho thấy rằng, khi tổng hợp các hạt xúc tác nano trên những vật liệu nền phù hợp, chẳng hạn như carbon đen (CB), ống nano carbon (CNTs), sợi carbon (CNFs), hay graphene sẽ giúp phân tán tốt các hạt nano, điều này dẫn đến giảm lượng Pt sử dụng trong khi bề mặt xúc tác lại tăng lên. Kể từ những năm 1990, vật liệu CB đã được sử dụng rộng rãi làm nền xúc tác cho Pt và hợp kim trong PEMFC bởi diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện tốt, cấu trúc xốp và chi phí thấp. Đối với CNTs, trong điều kiện bình thường, nó có cùng ưu thế với CB nhưng lại có thêm ưu điểm là có khả năng giảm thiểu sự kết tụ của các hạt nano Pt [20]. Hơn nữa, CNTs thể hiện là một vật liệu nền tốt cho pin nhiên liệu do độ dẫn điện, độ tinh khiết và độ bền cao hơn so với các vật liệu nền thông thường [21-23].

Ở Việt Nam, trong khoảng 10 năm trở lại đây, đã có một số nhóm tác giả bước đầu thực hiện các nghiên cứu về xúc tác cho điện cực pin nhiên liệu methanol [24-28]. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu tập trung cho chế tạo xúc tác hạt nano platinum hoặc hợp kim hai thành phần của Pt như PtRu, PtCo, PtCu, PtNi, ... chưa thấy có nghiên cứu tổng hợp hạt nano hợp kim ba thành phần. Đối với chất nền, các nghiên cứu trong nước cũng chỉ tập trung vào chất nền đơn như carbon Vulcan, ống nano carbon, ... chưa thấy có nghiên cứu thực hiện tổng hợp hạt nano trên chất nền hỗn hợp.

Từ các phân tích trên, nhằm mục đích phối hợp ưu thế của các dạng hợp kim cũng như các loại vật liệu nền, trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện chế tạo các mẫu vật liệu xúc tác platinum-ruthenium (PtRu), platinum-ruthenium-sắt (PtRuFe), và platinum-ruthenium-nickel (PtRuNi) trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan XC-72 (C) với ống nano carbon đa thành (MWCNTs) bằng phương pháp đồng khử. Đồng thời, tiến hành khảo sát để tìm ra mẫu vật liệu cho khả năng xúc tác oxy hóa methanol cao nhất.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu và hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất bởi hãng Merck – Đức. Cụ thể, các tiền chất của Pt, Ru, Fe và Ni lần lượt là hexachloroplatinic (IV) acid hexahydrate ($H_2PtCl_6.6H_2O$), ruthenium (III) chloride hydrate ($RuCl_3.xH_2O$), iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) và nickel (II) chloride hexahydrate ($NiCl_2.6H_2O$). Sodium borohydride ($NaBH_4$) được dùng làm chất khử còn sodium hydroxide (NaOH) được sử dụng để điều chỉnh pH của dung dịch. Vật liệu carbon Vulcan XC-72 và MWCNTs được sử dụng làm chất nền xúc tác có nguồn gốc từ Fuel Cell – USA.

Hoạt hóa bề mặt MWCNTs

MWCNTs tương đối trơ về mặt hóa học do có liên kết bền giữa các nguyên tử carbon. Vì vậy, để tạo ra các nhóm chức phân cực trên bề mặt như carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH) hay carbonyl (>C=O) nhằm giúp phân tán các hạt nano kim loại, việc hoạt hóa MWCNTs được thực hiện. Để hoạt hóa bề mặt, 100 mg MWCNTs được cho vào bình cầu cùng với hỗn hợp 50 mL H_2SO_4 98% và 50 mL HNO_3 65% (tỷ lệ 1:1 về thể tích). Trước tiên, hỗn hợp được rung siêu âm 15 phút, sau đó khuấy hoàn lưu trong 5 giờ ở nhiệt độ 50 °C. Kết thúc quá trình khuấy hoàn lưu, hỗn hợp được lọc rửa bằng nước DI đến khi trung tính (pH ≈ 7). Sấy khô ở 90 °C sẽ thu được MWCNTs đã được hoạt hóa bề mặt.

Chế tạo chất xúc tác

Các mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs (tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru = 1:1), PtRuFe/C-MWCNTs (tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:Fe = 1:1:1) và PtRuNi/C-MWCNTs (tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:Ni = 1:1:1) được chế tạo với cùng một quy trình đồng khử. Thành phần hợp kim PtRu, PtRuFe và PtRuNi chiếm 30 wt.% khối lượng mẫu khảo sát, phần chất nền C-MWCNTs chiếm 70 wt.%.

Bước 1: Chuẩn bị hỗn hợp chất nền C-MWCNTs

Đầu tiên, một hỗn hợp gồm 70 wt.% carbon Vulcan XC-72 và 30 wt.% MWCNTs cùng với 10 mL nước khử ion (DI) được rung siêu âm 15 phút. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ ở 80 °C.

Bước 2: Chuẩn bị tiền chất Pt, Ru, Fe, và Ni

Các tiền chất $H_2PtCl_6.6H_2O$, $RuCl_3.xH_2O$, $FeCl_3.6H_2O$ và $NiCl_2.6H_2O$ được cân rồi hòa với nước DI để tạo thành các dung dịch tiền chất có nồng độ 0,05 M. Các dung dịch này được rung siêu âm 15 phút. Sau đó, các dung dịch được trộn lẫn với nhau rồi tiếp tục rung siêu âm trong 15 phút.

Bước 3: Lắng đọng PtRu, PtRuFe, PtRuNi trên nền C-MWCNTs

Dung dịch tiền chất PtRu hoặc PtRuFe (Ni) sau khi rung siêu âm sẽ được nhỏ từng giọt vào hỗn hợp C-MWCNTs đã điều chế ở bước 1. Sau đó, dung dịch $NaBH_4$ 0,5 M được thêm từ từ vào hỗn hợp. Cuối cùng, pH được điều chỉnh đến giá trị 12 bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 10 M. Hỗn hợp xúc tác được khuấy từ ở 80 °C trong 5 giờ. Các xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuFe/C-MWCNTs và PtRuNi/C-MWCNTs thu được thu bằng cách lọc rửa hỗn hợp với nước khử ion và sấy khô ở 90 °C.

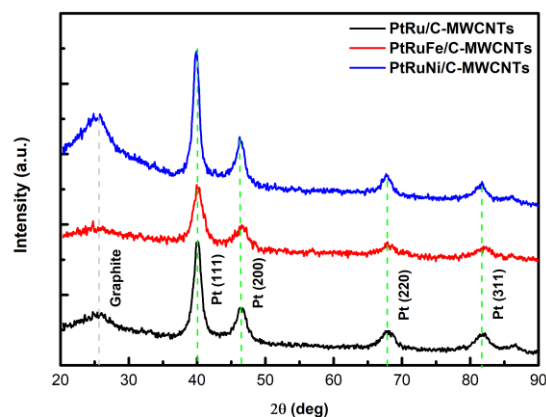
Phương pháp phân tích đánh giá

Thành phần cấu tạo của các mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuFe/C-MWCNTs và PtRuNi/C-MWCNTs được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X. Sự phân bố và kích thước các hạt nano hợp kim của các mẫu được xác định bởi ảnh TEM. Quan trọng hơn cả, kết quả đo thế vòng tuần hoàn (CV) sẽ cung cấp khả năng xúc tác oxy hóa methanol của các mẫu được khảo sát. Phép đo CV được thực hiện tại Viện Công nghệ Nano – Đại học Quốc gia TP. HCM trên hệ máy Autolab. Điện cực so sánh được sử dụng trong hệ đo điện hóa là Ag/AgCl. Điện cực làm việc được chế tạo bằng cách quét lên 1,0 cm² giấy carbon Toray 4 mg mực xúc tác. Các điện cực được đặt trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 98% và 1,0 M CH_3OH . Khoảng quét thế từ - 0,2 V đến 1,2 V với tốc độ quét 50 mV/s.

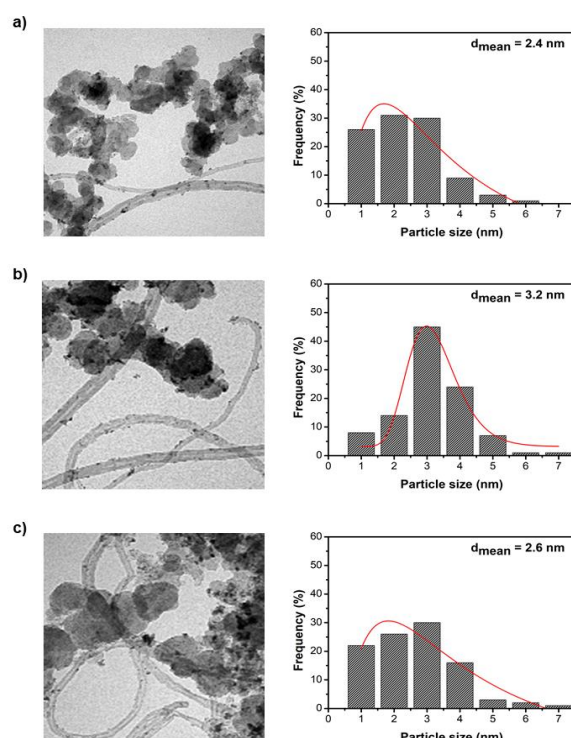
Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuFe/C-MWCNTs và PtRuNi/C-MWCNTs được trình bày trong hình 1. Từ hình 1 có thể quan sát được các đỉnh (111), (200), (220), và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt (f.c.c) của tinh thể platinum. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của carbon được quan sát tại góc 25°. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với Ru, Fe hay Ni không được quan sát thấy, điều này chứng tỏ các nguyên tử có mặt trong mẫu xúc tác đã kết hợp lại tạo thành hợp kim, các nguyên tử kim loại

Ru, Fe hay Ni đã thay thế vị trí các nguyên tử Pt trong cấu trúc mạng tinh thể của Pt.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác

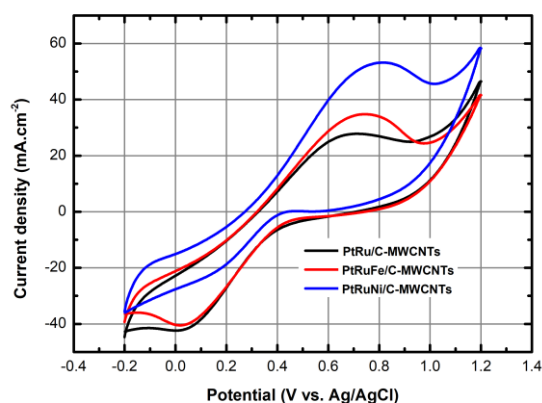


Hình 2: Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của các mẫu xúc tác

Sự phân bố và thống kê kích thước hạt được xác định từ ảnh TEM với thước chuẩn 100 nm được mô tả trong hình 2. Kết quả cho thấy, các hạt tạo thành có kích thước nano với kích thước hạt trung bình trong khoảng 2,4 – 3,2 nm được phân bố trên cả carbon Vulcan XC-72 và ống nano carbon đa thành. Điều này cho thấy việc hoạt hóa MWCNTs để tạo các nhóm chức đã được thực hiện thành công. Ngoài ra, quá trình lắng

động các hạt nano PtRu, PtRuFe và PtRuNi trên nền hỗn hợp cũng đạt kết quả tốt.

Khả năng oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác được xác định thông qua phổ điện hóa CV được trình bày trong hình 3. Trong thí nghiệm này, phép đo điện hóa các mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs, PtRuFe/C-MWCNTs và PtRuNi/C-MWCNTs được quét thế từ -0,2 V đến 1,2 V trong dung dịch CH₃OH 1,0 M + H₂SO₄ 0,5 M. Đỉnh oxy hóa methanol xuất hiện trên các đường cong điện hóa tỷ lệ với khả năng oxy hóa methanol của mỗi mẫu. Ở đây, tương ứng với thế quét tới, đỉnh oxy hóa cao nhất thuộc về PtRuNi/C-MWCNTs, trong khi đó PtRu/C-MWCNTs thể hiện đỉnh oxy hóa thấp nhất. Giá trị cường độ dòng cực đại J_f lần lượt là 53,5, 35,4 và 27,8 mA.cm⁻² đối với PtRuNi/C-MWCNTs, PtRuFe/C-MWCNTs và PtRu/C-MWCNTs. Kết quả trên cho thấy khả năng oxy hóa methanol của chất xúc tác được cải thiện khi có thêm kim loại Fe hoặc Ni. Ngoài ra, đỉnh oxy hóa gần như không rõ khi quan sát đường cong điện hóa ứng với thế quét về. Điều này cho thấy khả năng chịu đựng ngộ độc CO của các mẫu cao và sự oxy hóa methanol được thực hiện chủ yếu trong quá trình quét thế tới.



Hình 3: Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của các mẫu xúc tác

Kết luận

Trong nghiên cứu này, các hạt nano hợp kim PtRu, PtRuFe và PtRuNi đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng khử trên chất nền hỗn hợp C-MWCNTs (70 wt.% carbon Vulcan XC-72 và 30 wt.% ống nano carbon đa thành). Kết quả phân tích ảnh TEM cho thấy, các hạt nano hợp kim được tạo thành có kích thước trung bình trong khoảng từ 2,4 đến 3,2 nm, kích thước này được xác định là phù hợp tốt cho xúc tác trong pin DMFC. Kết quả phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) cũng cho thấy, việc sử dụng kim loại thứ ba đã làm tăng khả năng xúc tác oxy hóa

methanol, đồng thời giảm thiểu sự ngộ độc CO ở điện cực, từ đó cải thiện hiệu suất của pin DMFC. Trong đó, khả năng xúc tác oxy hóa methanol của hợp kim PtRuNi là cao nhất.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ với đề tài mã số T2021-32 và TSV2021-56.

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ thời gian, phương tiện và cơ sở vật chất cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. T. S. Almeida, C. Garbim, R. G. Silva, A. R. De Andrade, J. Electroanal. Chem 796 (2017) 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.039>.
2. C. Zhang, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, Front. Energy 11(3) (2017) 268-285. <https://doi.org/10.1007/s11708-017-0466-6>.
3. N. Seselj, C. Engelbrekt, J. Zhang, Sci. Bull. 60(9) (2015) 864-876. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0745-8>.
4. D. Li, C. Wang, D. S. Strmcnik, D. V. Tripkovic, X. Sun, Y. Kang, M. Chi, J. D. Snyder, D. van der Vliet, Y. Tsai, V. R. Stamenkovic, S. Sun, N. M. Markovic, Energy Environ. Sci 7(12) (2014) 4061-4069. <https://doi.org/10.1039/c4ee01564a>.
5. G. Andreadis, P. Tsiakaras, Chem. Eng. Sci 61(22) (2006) 7497-7508. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.028>.
6. Y. Hao, X. Wang, J. Shen, J. Yuan, A. J. Wang, L. Niu, S. Huang, Nanotechnology 27(14) (2016) 145602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/14/145602>.
7. D. J. Suh, C. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon, T. J. Park, J. Power Sources 142(1-2) (2005) 70-74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.012>.
8. T. Y. Chen, T. J. M. Luo, Y. W. Yang, Y. C. Wei, K. W. Wang, T. L. Lin, T. C. Wen, C. H. Lee, J. Phys. Chem. C 116(12) (2012) 16969-16978. <https://doi.org/10.1021/jp3017419>.
9. J. H. Jang, E. Lee, J. Park, G. Kim, S. Hong, Y. U. Kwon, Sci. Rep 3 (2013) 2782. <https://doi.org/10.1038/srep02872>.
10. H. Feng, J. Ma, Z. Hu, J. Mater. Chem 20(9) (2010) 1702-1708. <https://doi.org/10.1039/b915667d>.

11. M. Xu, Y. Zhao, H. Chen, W. Ni, M. Liu, S. Huo, L. 6(8) (2019) 2316-2323. <https://doi.org/10.1002/celc.201900332>.
12. S. Kadkhodaei, A. van de Walle, *Acta Mater.* 147 (2018) 296-303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.025>.
13. M. Filipa, S. Todorova, M. Shopska, M. Ciobanua, F. Papaa, S. Somacescua, C. Munteanua, V. Parvulescu, *Catal. Today* 306 (2018) 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.013>.
14. X. Jina, C. Zenga, W. Yana, M. Zhaoa, P. Bobbaa, H. Shi, P. S. Thapac, B. Subramaniama, R. V. Chaudhari, *Appl. Catal. A-Gen* 534 (2017), 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.021>.
15. D. Kaewsai, M. Hunsom, *Nanomaterials* 8(5), 299. <https://doi.org/10.3390/nano8050299>.
16. L. Lu, S. Chen, S. Thota, X. Wang, Y. Wang, S. Zou, J. Fan, J. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 121(36) (2017) 19796–19806. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05629>.
17. N. K. Chaudhari, Y. Hong, B. Kim, S. I. Choi, K. Lee, J. *Mater. Chem A* 7(29) 2019 17183-17203. <https://doi.org/10.1039/C9TA05309C>.
18. X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu, Y. Wang, A. Liu, G. Wu, *Sustain. Energy Fuels* 4(1) (2020) 15-30. <https://doi.org/10.1039/C9SE00460B>.
19. Wu, X. Zang, Z. Yang, Y. M. Yan, *ChemElectroChem* 9(4) (2014) 433-456. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.006>.
20. N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, Y. E. Sung, *Nano Today* 9(4) (2014) 433-456. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.006>.
21. Y. Luo, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* 179 (2015) 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.098>.
22. W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 107(26) (2003) 6292-62992003. <https://doi.org/10.1021/jp022505c>.
23. Z. Q. Tian, S. P. Jiang, Y. M. Liang, P. K. Shen, J. *Phys. Chem. B* 110(11) (2006) 5343-5350. <https://doi.org/10.1021/jp056401o>.
24. L. Li, Y. Xing, *J. Power Sources* 178(1) (2008) 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.002>.
25. T. V. Mẫn, T. H. Q. Anh, L. M. L. Phụng, N. M. Tuấn, *Tạp chí Hóa học*, 49 (5AB) (2011) 380-387.
26. H. T. An, D. N. Phúc, N. T. P. Thoa, T. V. Mẫn, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 51 (5A) (2013) 17-27.
27. Đ. C. Linh, P. T. San, G. H. Thái, N. N. Phong, T. V. Quân, *Tạp chí Hóa học 2* (51) (2013) 39-44.
28. H. A. Huy, T. V. Man, H. T. Tai, H. T. T. Van, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 54 (4B) (2016) 472-482.
29. V. T. H. Phuong, T. V. Man, L. M. L. Phung, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 56 (2A) (2018) 81-88.