

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

ĐẶNG LONG QUÂN

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG OXY HÓA METHANOL CỦA
HỆ VẬT LIỆU PtRuX (X = Fe, Co, Ni) TRÊN CHẤT NỀN
HỖN HỢP CARBON - ỐNG NANO CARBON
ỨNG DỤNG LÀM ANODE TRONG PIN NHIÊN LIỆU

Ngành: Vật lý Kỹ thuật
Mã số ngành: 9520401

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2025

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. LÊ HỮU PHƯỚC

Người hướng dẫn 2: PGS.TS. ĐỖ NGỌC SƠN

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....

vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

1. **Dang Long Quan**, Viorel Chihaiia, and Do Ngoc Son, "Mechanisms and selectivity of methanol oxidation on PtRuM₃/C-MWCNT (M = Fe and Co) electrocatalysts", *RSC Advances*, vol. 14, no. 36, pp. 25918-25931, 2024.
2. **Dang Long Quan**, Pham Thanh Hai, Phuoc Huu Le, and Do Ngoc Son, "Optimizing the catalytic activity of PtRuM (M = Fe, Co, Ni) nanoparticles on mesoporous carbon Vulcan–multiwalled carbon nanotubes support for direct methanol fuel cells by controlling third-metal type and content", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 49, no. 9, pp. 3987-4007, 2023.
3. **Dang Long Quan** and Phuoc Huu Le, "Enhanced methanol oxidation activity of PtRu/C_{100-x}MWCNTs_x (x = 0 – 100 wt.%) by controlling the composition of C-MWCNTs support", *Coatings*, vol. 11, no. 5, pp. 571, 2021.

Book chapter

1. **Dang Long Quan** and Phuoc Huu Le, "Recent advances in Pt-based binary and ternary alloy electrocatalysts for direct methanol fuel cells", *Electrocatalysis and electrocatalysts for a cleaner environment*, IntechOpen, UK, 2021, pp. 1-24.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Pin nhiên liệu methanol

Pin nhiên liệu methanol (direct methanol fuel cell – DMFC) là một trong những dạng của pin nhiên liệu màng trao đổi proton (proton exchange membrane fuel cell – PEMFC), sử dụng trực tiếp methanol làm nhiên liệu để hoạt động. Phần chính của pin là một tổ hợp màng điện cực (membrane electrode assembly) bao gồm ba bộ phận: màng trao đổi proton ở giữa, hai điện cực anode và cathode ở hai bên được ghép tiếp xúc với nhau [1] (Hình 1.1).

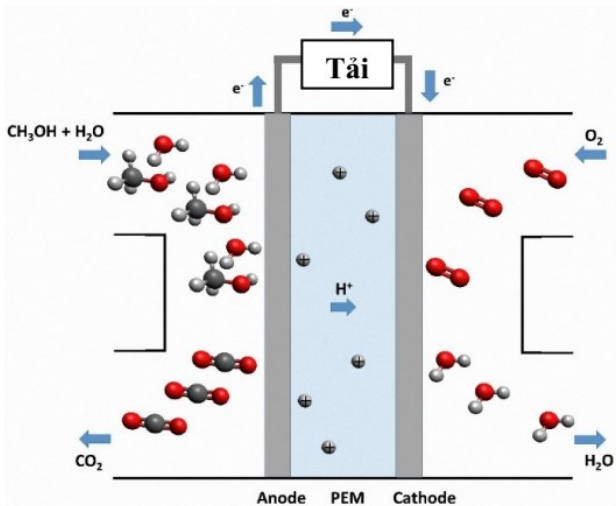
Để pin có thể hoạt động, nhiên liệu methanol được đưa vào anode, còn khí oxy được bơm vào cathode. Tại anode, dưới tác dụng của chất xúc tác, một phân tử methanol kết hợp với một phân tử nước để tạo ra một phân tử khí carbon dioxide cùng với sáu proton và sáu electron. Các proton sẽ di chuyển qua màng trao đổi proton (proton exchange membrane – PEM) về phía cathode, tạo ra sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực. Do đó, nếu hai điện cực được nối với một tải ngoài, các điện tử sẽ di chuyển đến cathode để tạo thành dòng điện. Tại cathode, chất xúc tác sẽ tạo ra phản ứng giữa oxy với các electron và proton để tạo thành nước.

Methanol có mật độ năng lượng cao, rẻ tiền, dễ sản xuất, vận chuyển và lưu trữ [1]. Do đó, DMFC có tiềm năng ứng dụng để phát điện cho các khu dân cư xa xôi. Đặc biệt, DMFC hoạt động ở nhiệt độ thấp nên có thể ứng dụng cho các sản phẩm di động hoặc cầm tay [1,3] hay thay thế động cơ đốt trong đối với một số loại phương tiện vận chuyển [3,4].

Để xúc tác các phản ứng oxy hóa – khử ở các điện cực pin DMFC, các kim loại quý như platinum (Pt), palladium (Pd), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), ... thường được sử dụng. Trong số các kim loại quý này, Pt dễ kích hoạt phản ứng oxy hóa – khử tại các điện cực nhất [6]. Tuy nhiên, Pt là kim loại quý nên có giá thành cao. Do đó, để có thể giảm giá thành pin nhiên liệu, phải giảm lượng Pt sử dụng. Có hai phương án để thực hiện điều này: chế tạo vật liệu nano hợp

kim hai hoặc ba thành phần của Pt và phân tán các hạt nano hợp kim đó trên chất nền phù hợp [6].

Bên cạnh đó, một nguyên nhân làm suy giảm hiệu suất của pin DMFC là sự ngộ độc carbon monoxide ở anode. Trong quá trình chuyển đổi methanol thành CO_2 , các chất trung gian khác nhau được hình thành, trong đó có CO. Tuy nhiên, phân tử khí CO lại có xu hướng hấp phụ mạnh mẽ trên bề mặt Pt. Chúng ngăn không cho các phân tử methanol khác đến tiếp xúc với bề mặt xúc tác, dẫn đến cản trở quá trình oxy hóa methanol tiếp diễn [7,8], hiện tượng này được gọi là “ngộ độc CO” (Hình 1.2). Do đó, một thách thức rất quan trọng cho DMFC là phát triển các dạng vật liệu điện xúc tác mới cho anode để hạn chế sự nhiễm độc CO cũng như tăng tốc độ của phản ứng hình thành CO_2 [7]. Trong vấn đề này, việc sử dụng các chất xúc tác hợp kim của Pt đã được đề xuất để khắc phục. Khi sử dụng hợp kim của Pt với các nguyên tố như ruthenium (Ru), thiếc (Sn), đồng (Cu), ... sẽ làm giảm đáng kể hiện tượng ngộ độc CO ở anode thông qua cơ chế lưỡng chức năng (bifunctional mechanism) [8]. Như vậy, việc nghiên cứu để tìm ra loại hợp kim có khả năng kháng ngộ độc CO cho anode pin DMFC đóng vai trò vô cùng quan trọng.



Hình 1.1 Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một pin DMFC [2].

1.2 Vật liệu xúc tác hợp kim của platinum cho điện cực anode pin DMFC

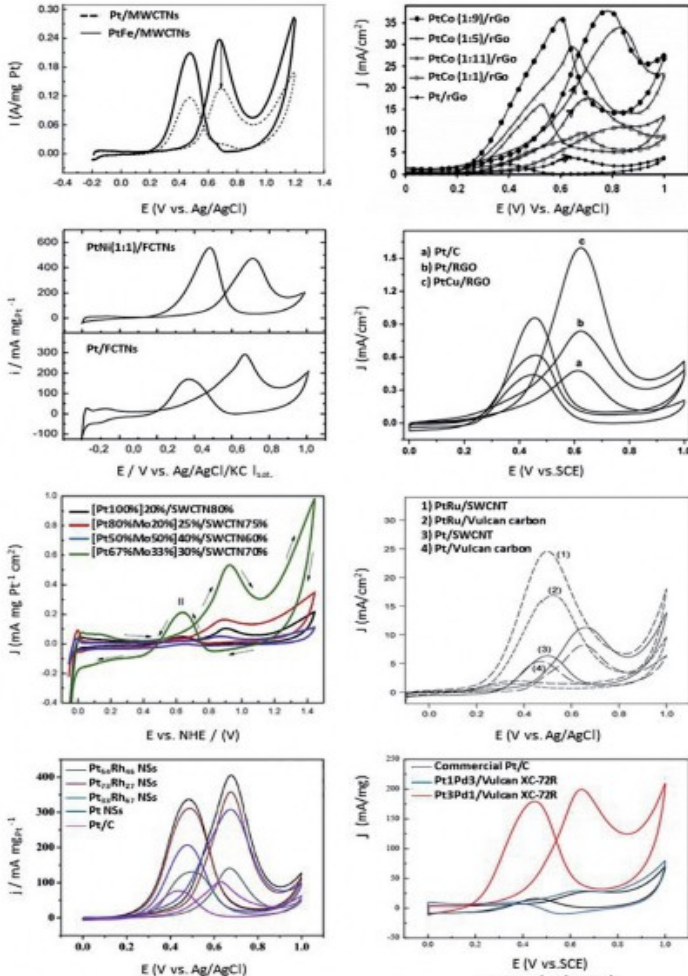
Những kết quả thu được đều cho thấy, khi sử dụng chất xúc tác hợp kim hai thành phần của platinum (PtM) sẽ giảm bớt sự ngộ độc CO, trong đó hợp kim PtRu cho hiệu quả cao nhất. Theo cơ chế lưỡng chức năng, ở anode pin DMFC, mỗi kim loại trong chất xúc tác PtM sẽ thúc đẩy các bước khác nhau trong chuỗi phản ứng oxy hóa methanol [11,38]. Khi có sự xuất hiện của kim loại M, độ bền liên kết Pt - CO và năng lượng hoạt hóa phản ứng sẽ bị biến đổi do hiệu ứng phối tử (ligand effect) từ kim loại M. Kết quả là, CO trên bề mặt platinum cần ít năng lượng hơn để oxy hóa thành CO₂ so với khi chỉ có platinum. Ngoài ra, sự có mặt của kim loại M trong chất xúc tác PtM còn làm giảm đáng kể điện thế khởi phát (onset potential) so với xúc tác Pt nguyên chất [39].

Kết quả khảo sát khả năng oxy hóa methanol bằng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV) cho thấy, khả năng oxy hóa methanol của tất cả các hợp kim PtM đều cao hơn so với Pt nguyên chất. Nhiều nhóm nghiên cứu đã chế tạo các hợp kim PtM như PtFe, PtRu, PtNi, PtCu, PtCo, PtMo, PtRh, PtPd, ... và khảo sát hoạt tính oxy hóa methanol của chúng so với xúc tác Pt nguyên chất [9,10,12-17] (Hình 1.3).

Có thể kết luận rằng, chất xúc tác hợp kim PtM thể hiện hiệu suất oxy hóa methanol vượt trội so với Pt tinh khiết. Tuy nhiên, trong số các hợp kim PtM, PtRu là hợp kim nên được lựa chọn để sử dụng cho điện cực anode pin DMFC vì ba nguyên nhân tiêu biểu sau:

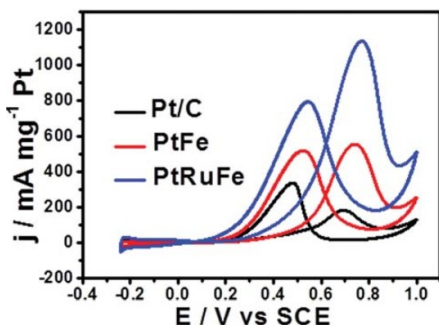
- Thứ nhất, PtRu có điện thế khởi phát thấp hơn so với Pt tinh khiết và các hợp kim Pt khác.
- Thứ hai, bản thân kim loại ruthenium cũng là một chất xúc tác hiệu quả [6,41]. Do đó, trong hạt nano PtRu, bên cạnh khả năng xúc tác tuyệt vời của các nguyên tử Pt, sự có mặt của nguyên tử Ru bên cạnh Pt giúp thúc đẩy quá trình xúc tác diễn ra nhanh chóng hơn.

- Cuối cùng, sự có mặt của thành phần Ru dẫn đến làm giảm năng lượng liên kết giữa các chất trung gian như carbon monoxide với các nguyên tử bề mặt hạt xúc tác, giúp tăng khả năng chịu đựng ngộ độc CO đối với lưỡng kim PtRu [42].

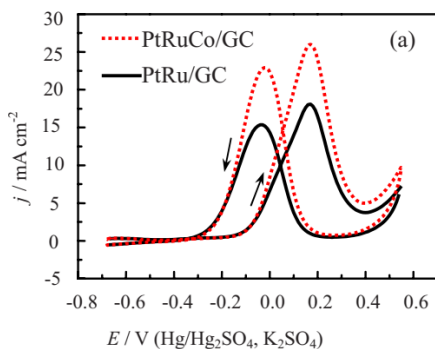


Hình 1.3 Kết quả khảo sát hoạt tính oxy hóa methanol bằng phổ CV các mẫu xúc tác PtFe/MWCNTs, PtCo/rGO, PtNi/FCNTs, PtCu/RGO, PtMo/SWCNT, PtRu/Vulcan carbon, PtRh, và PtPd/Vulcan XC-72R so với Pt nguyên chất [9,10,12-17].

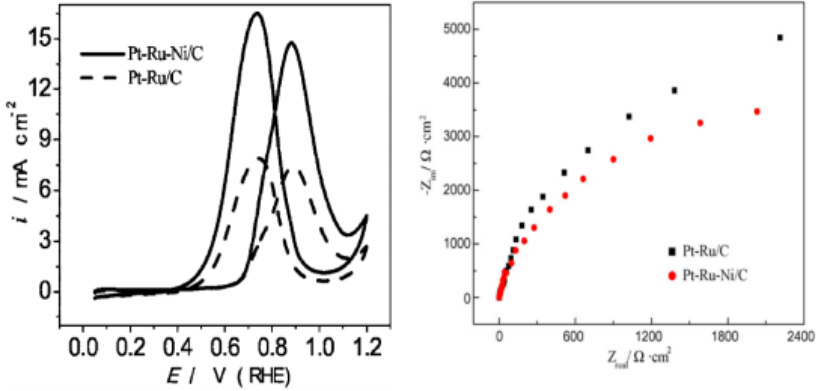
Từ những phân tích trên cho thấy, PtRu là hợp kim ổn định nhất cho việc sử dụng làm chất xúc tác oxy hóa methanol ở điện cực anode pin DMFC. Tuy nhiên, cả platinum và ruthenium đều là những kim loại quý và có giá thành cao. Việc sử dụng hệ xúc tác PtRu mang lại hiệu suất xúc tác oxy hóa methanol cao nhưng vẫn còn hạn chế là chưa giải quyết được vấn đề giảm giá thành sản phẩm. Vì vậy, để có thể đồng thời đạt được cả hai mục tiêu là tăng hiệu suất và giảm giá thành, các nghiên cứu tiếp theo đã tiến hành với những hệ xúc tác hợp kim ba thành phần PtRuM (với M là một kim loại rẻ tiền).



Hình 1.5 Phổ CV của xúc tác PtRuFe, PtFe và Pt/C thương mại [49].



Hình 1.6 Phổ CV của hai mẫu xúc tác PtRuCo/GC và PtRu/GC cho thấy khả năng oxy hóa methanol của mẫu xúc tác PtRuCo/GC cao hơn [50].



Hình 1.7 Phổ CV và tổng trở của hai mẫu xúc tác PtRuNi/C và PtRu/C [21,54].

Kết quả khảo sát của nhiều nhóm nghiên cứu cho thấy, hợp kim ba thành phần của platinum (PtRuM) thể hiện sự vượt trội trong hoạt tính xúc tác và khả năng chống ngộ độc CO tốt hơn so với các lưỡng kim của platinum (PtM) hoặc kim loại platinum nguyên chất (Pt) (Hình 1.5, Hình 1.6, Hình 1.7). **Tuy nhiên, việc nghiên cứu một cách toàn diện để so sánh các loại hợp kim này với nhau vẫn chưa được khảo sát. Đặc biệt là chưa thấy có nghiên cứu về tỷ lệ thành phần tối ưu trong hợp kim cho khả năng xúc tác oxy hóa methanol cao nhất. Đây là phần trọng tâm mà luận án sẽ đi sâu nghiên cứu.**

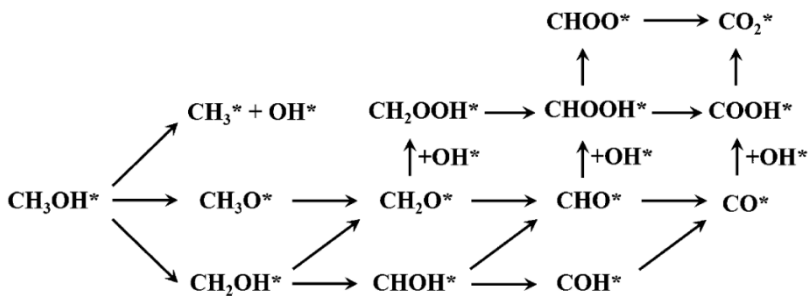
1.3 Chất nền trong các hệ xúc tác

Nếu chỉ có các hạt nano Pt mà không có chất nền, sẽ dẫn đến sự kết đám của các hạt nano Pt, làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc, ảnh hưởng lớn đến hiệu suất xúc tác [29]. Người ta nhận thấy rằng, vật liệu carbon có diện tích bề mặt lớn, độ xốp thích hợp, chống ăn mòn cao và độ dẫn điện rất tốt nên cho phép phân tán tốt hạt nano Pt và tăng tốc độ truyền điện tử [30]. Do đó, việc sử dụng phù hợp các loại vật liệu nền carbon khác nhau như: carbon đen (carbon black – CB), ống nano carbon (carbon nanotubes – CNTs), sợi nano carbon (carbon

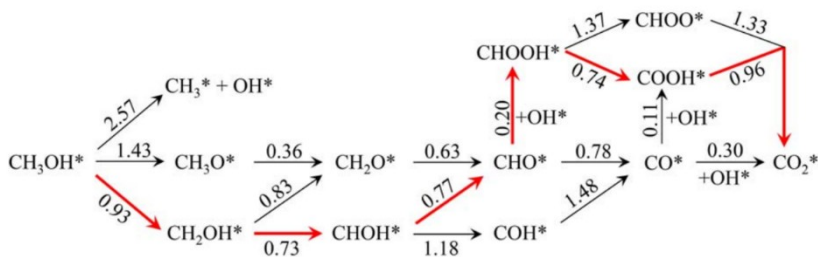
nanofibers – CNFs), graphene, ... sẽ cho phép giảm lượng Pt được sử dụng, đồng thời tăng hoạt tính xúc tác của điện cực. Từ những năm 1990, vật liệu CB đã được sử dụng rộng rãi làm chất nền xúc tác cho Pt và các hợp kim của Pt trong PEMFC do CB có diện tích bề mặt lớn, dẫn điện tốt, cấu trúc xốp và giá thành rẻ [61]. Năm 1991, vật liệu CNTs được Iijima công bố [62] và nó bắt đầu được nghiên cứu làm chất nền xúc tác trong điện cực pin nhiên liệu. Kết quả cho thấy, chất xúc tác dựa trên chất nền CNTs có nhiều ưu thế hơn so với nền CB truyền thống. Bên cạnh đó, CNTs cũng là một loại vật liệu có độ dẫn điện tốt và độ xốp cao [65,66]. Nhiều nghiên cứu tiếp theo đã chỉ ra rằng, CNTs là chất nền xúc tác cho hiệu suất oxy hóa methanol cao hơn nhiều so với sử dụng nền carbon thông thường [67-69]. Cả hai dạng chất nền carbon và ống nano carbon đều có những thế mạnh cũng như một số nhược điểm riêng, sử dụng vật liệu nền composite sẽ giúp phát huy được những ưu thế và loại bỏ những hạn chế của mỗi thành phần. **Tuy nhiên, chưa thấy có nghiên cứu nào về việc phối hợp hai loại chất nền này lại với nhau để nâng cao hoạt tính xúc tác của vật liệu nano dùng làm điện cực trong pin DMFC. Đây sẽ là một trong những vấn đề chính mà luận án sẽ đi sâu nghiên cứu.**

1.4 Cơ chế phản ứng trong điện cực pin DMFC

Nghiên cứu bằng phương pháp tính toán bên cạnh việc giúp hiểu rõ hơn về các bước phản ứng trung gian cụ thể, còn giúp tiết kiệm đáng kể thời gian, công sức cũng như chi phí nguyên vật liệu và qua đó cũng góp phần bảo vệ môi trường. Cho đến nay, quá trình oxy hóa phân tử methanol thành khí carbon dioxide trong điện cực anode pin nhiên liệu DMFC được chấp nhận một cách rộng rãi như Hình 1.10 [33]. Cơ chế của quá trình oxy hóa methanol trên platinum trong anode DMFC diễn ra thông qua một loạt các bước phản ứng liên quan đến sự chuyển điện tử liên tiếp, tức là quá trình oxy hóa từng phần, để tạo thành các chất trung gian hấp phụ và sản phẩm cuối cùng là carbon dioxide.



Hình 1.10 Sơ đồ tổng quát quá trình oxy hóa methanol thành khí carbon dioxide trong điện cực anode pin nhiên liệu DMFC [33].



Hình 1.11 Sơ đồ quá trình chuyển đổi CH_3OH thành CO_2 trên $\text{PtPd}(111)$. Những con số bên cạnh mũi tên cung cấp giá trị rào cản năng lượng (tính bằng eV). Chuỗi phản ứng với các mũi tên màu đỏ hiển thị con đường thuận lợi nhất [34].

Đã có một số công trình nghiên cứu về cơ chế xúc tác của những hệ vật liệu khác nhau nhằm tìm ra hệ vật liệu có khả năng oxy hóa methanol tối ưu nhất [34,35] (Hình 1.11). Tuy nhiên, hiện có rất ít nghiên cứu về cơ chế phản ứng oxy hóa methanol cho hợp kim ba thành phần của platinum. **Với những phân tích trên, một phần nội dung của luận án này sẽ sử dụng gói phần mềm VASP và mô hình nhiệt động lực học để mô phỏng quá trình oxy hóa methanol thành khí carbon dioxide trên hệ vật liệu hợp kim ba thành phần của platinum $\text{PtRuX}_3/\text{C-MWCNTs}$ ($X = \text{Fe}$ và Co), nhằm làm rõ cơ chế oxy hóa methanol trên hệ vật liệu mới này.**

CHƯƠNG 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thực nghiệm

2.1.1 Vật liệu và hóa chất

Những vật liệu và hóa chất được sử dụng trong thí nghiệm bao gồm:

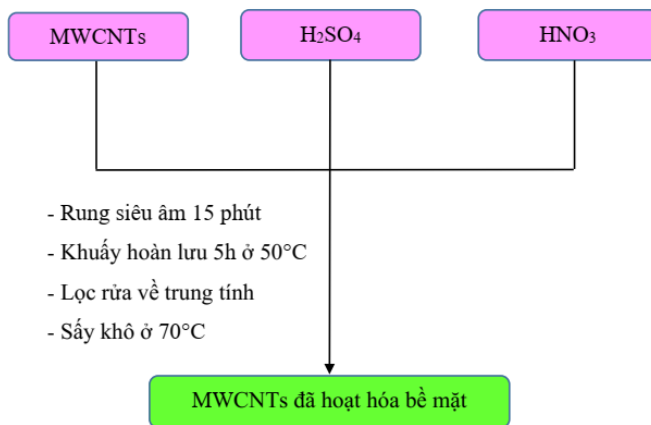
- Carbon Vulcan XC-72 (Fuelcellstore – USA);
- Multi-walled carbon nanotubes (> 95%, OD: 10-20 nm, US Research Nanomaterials Inc.);
- Hexachloroplatinic (IV) acid hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck);
- Ruthenium (III) chloride hydrate ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck);
- Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck);
- Cobalt (II) chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck);
- Nickel (II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck);
- Ethylene glycol (EG, Merck);
- Sodium borohydride (NaBH_4 , Merck);
- Sodium hydroxide (NaOH, Merck);
- Acid sulfuric (H_2SO_4 98%, Merck);
- Acid nitric (HNO_3 65%, Merck).

2.1.2 Thiết bị và dụng cụ

Các thiết bị và dụng cụ thí nghiệm gồm có:

- Cân phân tích có độ chính xác đến 0,1 mg (Sartorius);
- Bể rung siêu âm (Elma);
- Máy khuấy từ gia nhiệt (IKA – RCT Basic);
- Máy quay ly tâm (Hettich D-78532 Tuttlingen);
- Tủ sấy (Mettmert);
- Cốc thủy tinh, bình cầu thủy tinh, ống đong, pipet, cá từ, đĩa thủy tinh, giấy cân, giấy thử pH.

2.1.3 Quy trình hoạt hóa bề mặt ống nano carbon



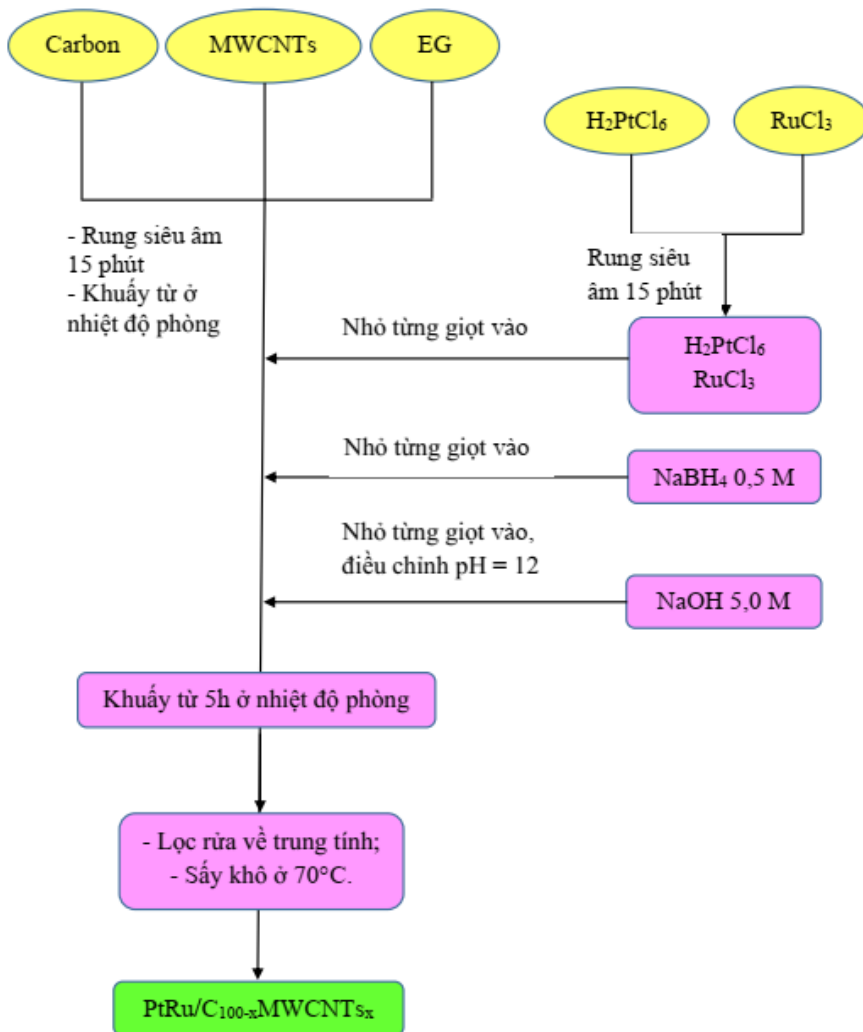
Hình 2.1 Quy trình hoạt hóa bề mặt ống nano carbon đa thành.

Trên bề mặt ống nano carbon không có chứa các nhóm chức liên kết nên rất bền vững với các phản ứng hóa học. Vì thế, để các hạt xúc tác nano bám lên bề mặt CNTs, cần dùng acid HNO₃ và H₂SO₄ xử lý nhằm phá vỡ các vòng thơm và hình thành trên bề mặt chúng các nhóm chức như carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH) hay carbonyl (>C=O) [88-92]. Các nhóm chức này dễ dàng tạo phản ứng hóa học liên kết bề mặt CNTs với các ion kim loại, giúp giữ chặt các hạt xúc tác nano. Quy trình hoạt hóa ống nano carbon đa thành trong thí nghiệm này được thực hiện như sơ đồ Hình 2.1.

2.1.4 Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác PtRu/C_{100-x}MWCNTs_x

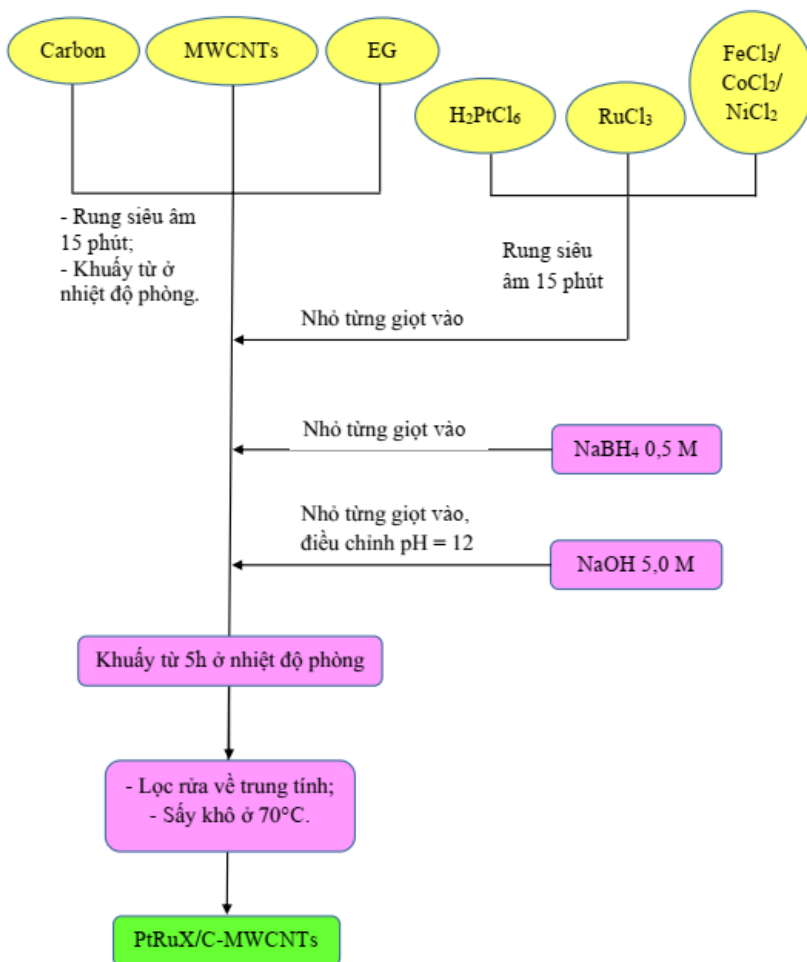
Có bảy mẫu xúc tác PtRu/C_{100-x}MWCNTs_x được chế tạo, tất cả các mẫu đều được tổng hợp theo cùng một quy trình, đó là sử dụng phương pháp đồng khử để tạo các hạt xúc tác nano hợp kim PtRu trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan XC-72 với ống nano carbon đa thành (C-MWCNTs). Lượng kim loại PtRu trên tất cả các mẫu là như nhau, chiếm tỷ lệ 20 wt.% (80 wt.% còn lại là chất nền C-MWCNTs). Khác biệt duy nhất giữa các mẫu xúc tác là tỷ lệ sử dụng MWCNTs trong chất nền. Tỷ lệ phần trăm khối lượng giữa C:MWCNTs trong

thành phần chất nền ở bảy mẫu lần lượt là: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, và 0:100. Quy trình tổng hợp các mẫu xúc tác được thực hiện như sơ đồ Hình 2.2.



Hình 2.2 Quy trình tổng hợp các mẫu xúc tác PtRu/C_{100-x}MWCNT_{sx}.

2.1.5 Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs



Hình 2.3 Quy trình tổng hợp các mẫu xúc tác PtRuX/C-MWCNTs.

Các mẫu xúc tác PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs được tổng hợp theo cùng một quy trình, đó là sử dụng phương pháp đồng khử để tạo các hạt xúc tác nano hợp kim PtRuX (X = Fe, Co, Ni) trên chất nền hỗn hợp carbon Vulcan XC-72 với ống nano carbon đa thành theo tỷ lệ khối lượng C:MWCNTs = 7:3.

Lượng kim loại PtRu trên tất cả các mẫu là như nhau, chiếm tỷ lệ 20 wt.% (80 wt.% còn lại là kim loại X và chất nền C-MWCNTs). Tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:X được giữ cố định là 1:1:1 cho tất cả các mẫu. Quy trình tổng hợp các mẫu xúc tác PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs được thực hiện như sơ đồ Hình 2.3.

2.1.6 Các phương pháp đánh giá

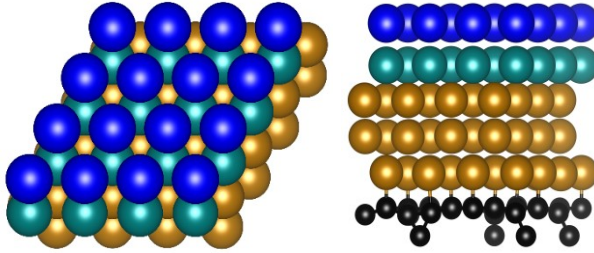
- Thành phần cấu tạo của mẫu được xác định thông qua phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX, thiết bị sử dụng là loại Jeol 6490 JED 2300).
- Cấu trúc tinh thể của các hạt nano trong mẫu được xác định thông qua phân tích nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD). Máy đo là loại Bruker D8- Advance, sử dụng bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- Kích thước và sự phân bố hạt nano trên chất nền được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy – TEM, thiết bị sử dụng là loại Jeol JEM 1010).
- Khả năng oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác được đo bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV). Hệ máy đo là Autolab, sử dụng phần mềm Nova 2.1.4.

Ở nghiên cứu này, điện cực đối được sử dụng là một dây platinum tinh khiết, điện cực so sánh là loại Ag/AgCl KCl 3,5 M và điện cực làm việc là 1,0 cm² bề mặt chứa 2,0 mg chất xúc tác cần đo. Môi trường điện hóa là hỗn hợp H₂SO₄ 98% 0,5 M và CH₃OH 1,0 M. Các đường cong CV được ghi lại trong phạm vi quét thế -0,2 – 1,2 V với tốc độ quét 50 mV.s⁻¹. Bên cạnh đó, phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng được thực hiện trên cùng hệ đo CV.

2.2 Lý thuyết

Trong luận án này, lý thuyết phiếm hàm mật độ được sử dụng thông qua gói phần mềm mô phỏng VASP để tối ưu hoá cấu trúc cũng như tính toán năng lượng và cấu trúc điện tử. Hai chất nền PtRuFe₃/C-MWCNTs và PtRuCo₃/C-MWCNTs được thiết kế với cấu trúc fcc 5 lớp gồm một lớp Pt ở trên cùng, một

lớp Ru ở ngay phía dưới, ba lớp Fe hoặc Co tiếp theo, và dưới cùng là một lớp graphene cùng vài nguyên tử carbon (Hình 2.5).



Hình 2.5 Mô hình các hệ xúc tác PtRuX₃/C-MWCNTs (X = Fe, Co).

Ô đơn vị có kích thước $10,4 \text{ \AA} \times 10,4 \text{ \AA} \times 23,4 \text{ \AA}$ với đoạn chân không theo phương z khoảng 12 \AA . Bộ cơ sở sóng phẳng được sử dụng với năng lượng cắt là 400 eV . Phép xấp xỉ gradient tổng quát Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) được sử dụng cho năng lượng tương quan trao đổi [105,107] và phương pháp tăng cường sóng chiếu (PAW) cho tương tác ion-electron hóa trị [108]. Mẫu lưới điểm $k = 5 \times 5 \times 1$ với kỹ thuật lấy mẫu điểm đặc biệt của Monkhorst-Pack được sử dụng để tính tích phân vùng Brillouin [109]. Giá trị sigma là $0,2 \text{ eV}$ để tối ưu hóa hình học và $0,05 \text{ eV}$ để thu các tính chất điện tử.

Năng lượng hấp phụ E_a , được tính theo công thức sau:

$$E_a = E_{[sub+ads]} - (E_{sub} + E_{ads}), \quad (2.18)$$

trong đó $E_{[sub+ads]}$, E_{sub} , và E_{ads} lần lượt là năng lượng của hệ “chất trung gian – chất nền”, năng lượng của chất nền ở trạng thái cô lập, và năng lượng của chất trung gian ở trạng thái cô lập.

Sai khác mật độ điện tích $\Delta\rho$ được xác định theo biểu thức:

$$\Delta\rho = \rho_{[sub+ads]} - \rho_{sub} - \rho_{ads}, \quad (2.19)$$

trong đó $\rho_{[sub+ads]}$, ρ_{sub} và ρ_{ads} lần lượt là mật độ điện tích của hệ “chất trung gian – chất nền”, mật độ điện tích của chất nền và của chất trung gian ở trạng thái tương tác nhau.

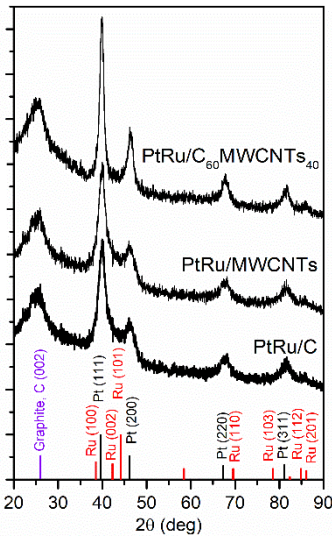
Năng lượng tự do Gibbs với các hiệu chỉnh thế điện cực được tính như sau:

$$\Delta G(U) = \Delta G(0) + neU. \quad (2.20)$$

Ở đây, $\Delta G(0) = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S$, với ΔE và ΔZPE là năng lượng phản ứng và độ biến thiên năng lượng điểm không của các phản ứng trung gian, ΔS là độ biến thiên entropy được tính trực tiếp bởi VASPKIT [115]; n là số điện tử trao đổi trong mỗi bước phản ứng; U là thế điện cực so với thế điện cực hydro chuẩn. Giá trị U đối với quá trình oxy hóa methanol trong công thức (2.20) tương đương với 1,005 V và $U = 0$ V.

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ carbon Vulcan và ống nano carbon

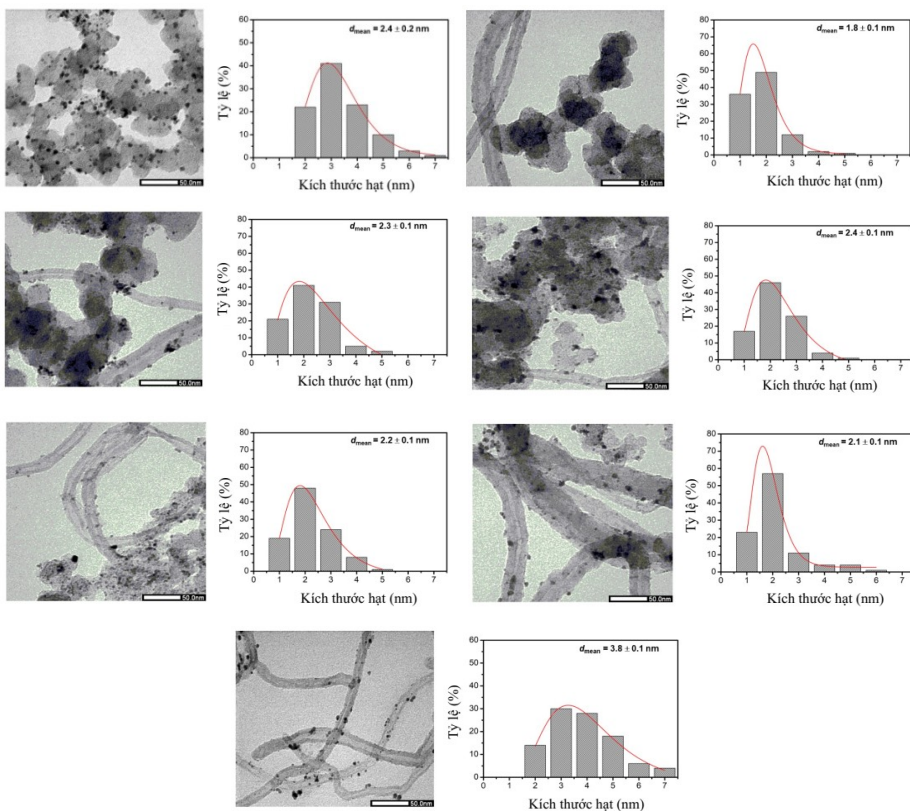


Hình 3.1 Phổ nhiễu xạ tia X của ba mẫu xúc tác PtRu/C, PtRu/MWCNTs và PtRu/C₆₀MWCNTs₄₀ [48].

Kết quả phổ XRD của ba mẫu được thể hiện ở Hình 3.1. Có thể thấy rõ năm đỉnh nhiễu xạ xuất hiện trong mỗi phổ. Trong đó, đỉnh thứ nhất ở góc 2θ khoảng 26° tương ứng với mặt mạng (002) trong cấu trúc lục phương của tinh thể graphite [117,118]. Bốn đỉnh tiếp theo ở các góc 2θ lần lượt có giá trị $39,8^\circ$, $46,4^\circ$, $67,9^\circ$ và $81,6^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220), và (311) của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) ở tinh thể Pt [119,120]. Ở đây không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc lục giác xếp chặt (hcp) ở tinh thể Ru. Điều này có thể được giải thích

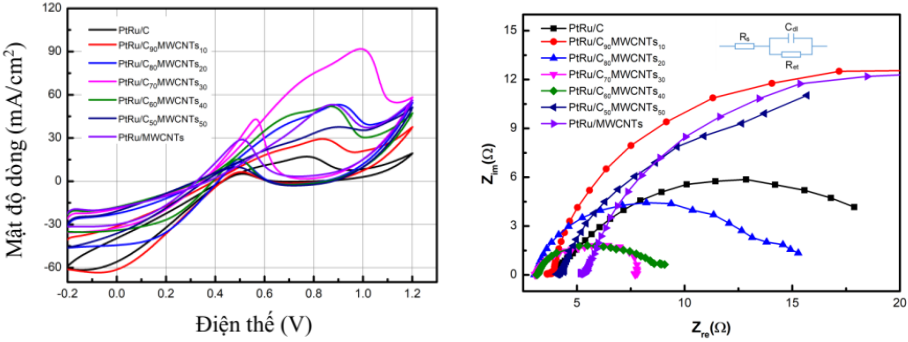
là do trong các tinh thể hợp kim PtRu, các nguyên tử Ru đã thay thế các nguyên tử Pt tại các nút mạng của cấu trúc fcc [123].

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để nghiên cứu sự phân bố và kích thước hạt nano PtRu trên nền $C_{100-x}MWCNTs_x$ ($x = 0 - 100$ wt.%). Có thể thấy rõ, các hạt nano hợp kim PtRu phân bố tương đối đồng đều trên chất nền. Kích thước hạt trung bình ở các mẫu xúc tác nằm trong khoảng 1,8 – 3,8 nm. Theo nghiên cứu của nhóm Y. Takasu, kích thước hạt PtRu tốt nhất cho xúc tác trong pin DMFC là vào khoảng 3,0 nm [125]. Như vậy, kết quả kích thước hạt trong nghiên cứu này là gần với kích thước hạt tối ưu đã được công bố.



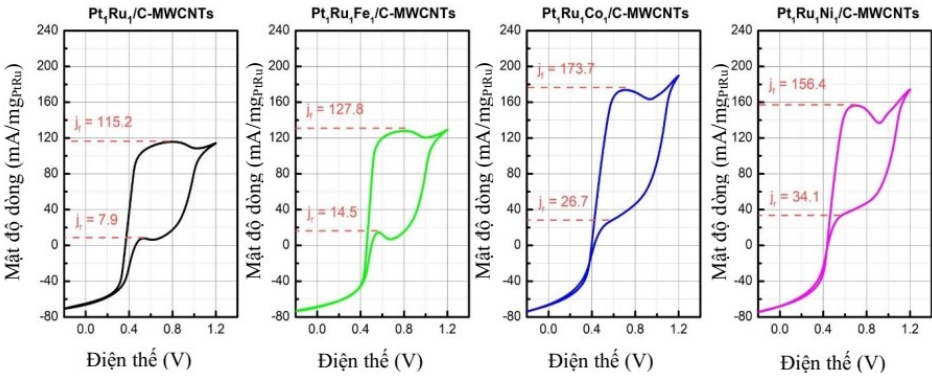
Hình 3.2 – 3.8 Ảnh TEM ở thước đo 50 nm và phân bố kích thước hạt của mẫu xúc tác PtRu/C, PtRu/C₉₀MWCNT_S₁₀, PtRu/C₈₀MWCNT_S₂₀, PtRu/C₇₀MWCNT_S₃₀, PtRu/C₆₀MWCNT_S₄₀, PtRu/C₅₀MWCNT_S₅₀, PtRu/MWCNT_S.

Hoạt tính oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác PtRu/C_{100-x}MWCNTs_x (x = 0 – 100 wt.%) được khảo sát bằng phổ điện hóa CV và tổng trở EIS. Hình 3.10 và 3.11 là tổng hợp phổ điện hóa CV và phổ tổng trở EIS của 7 mẫu xúc tác trong nghiên cứu. Với ưu thế là khả năng oxy hóa methanol lớn nhất và giá trị R_{ct} nhỏ nhất, mẫu xúc tác PtRu/C₇₀MWCNTs₃₀ được đề xuất sử dụng cho điện cực pin nhiên liệu methanol.

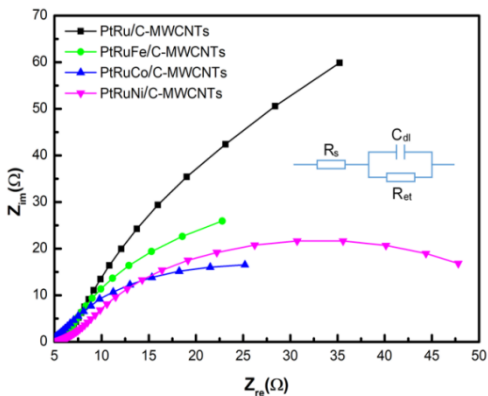


Hình 3.10 – 3.11 Kết quả tổng hợp phổ điện hóa CV và phổ tổng trở EIS của bảy mẫu xúc tác trong thí nghiệm.

3.2 Khảo sát kim loại thứ ba phù hợp nhất cho hợp kim PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs



Hình 3.16 Phổ điện hóa CV của mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs và các mẫu PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs [116].

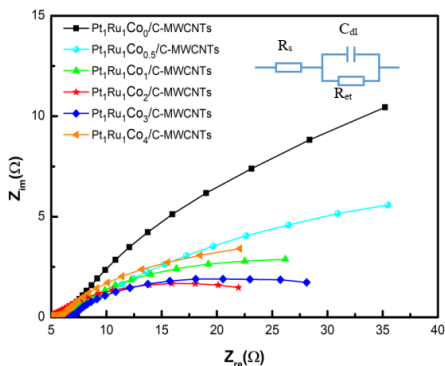
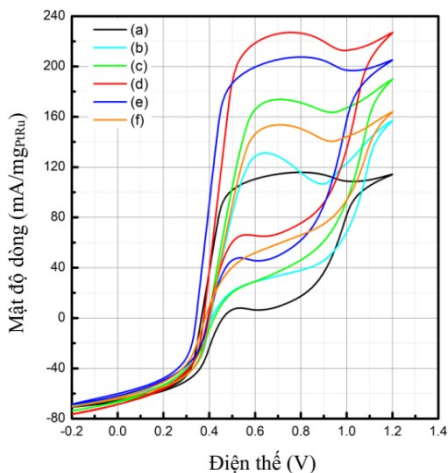


Hình 3.17 Phổ tổng trở EIS của mẫu xúc tác PtRu/C-MWCNTs và các mẫu PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs [116].

xúc tác oxy hóa methanol lớn nhất cùng với giá trị trở kháng R_{et} nhỏ nhất, mẫu xúc tác PtRuCo/C-MWCNTs được đề xuất sử dụng cho điện cực pin nhiên liệu methanol.

Dựa vào các giá trị j_f , khả năng oxy hóa methanol của các mẫu xúc tác được xếp theo thứ tự sau: PtRuCo/C-MWCNTs > PtRuNi/C-MWCNTs > PtRuFe/C-MWCNTs > PtRu/C-MWCNTs. Còn thứ tự giá trị R_{et} là: PtRu/C-MWCNTs > PtRuFe/C-MWCNTs > PtRuNi/C-MWCNTs > PtRuCo/C-MWCNTs. **Như vậy, với ưu thế là có khả năng**

3.3 Khảo sát hàm lượng của kim loại cobalt trong hợp kim PtRuCo



Hình 3.20 – 3.21 Phổ điện hóa CV và phổ tổng trở EIS của các mẫu xúc tác PtRu₁Co_y (y = 0; 0,5; 1; 2; 3; 4)/C-MWCNTs [116].

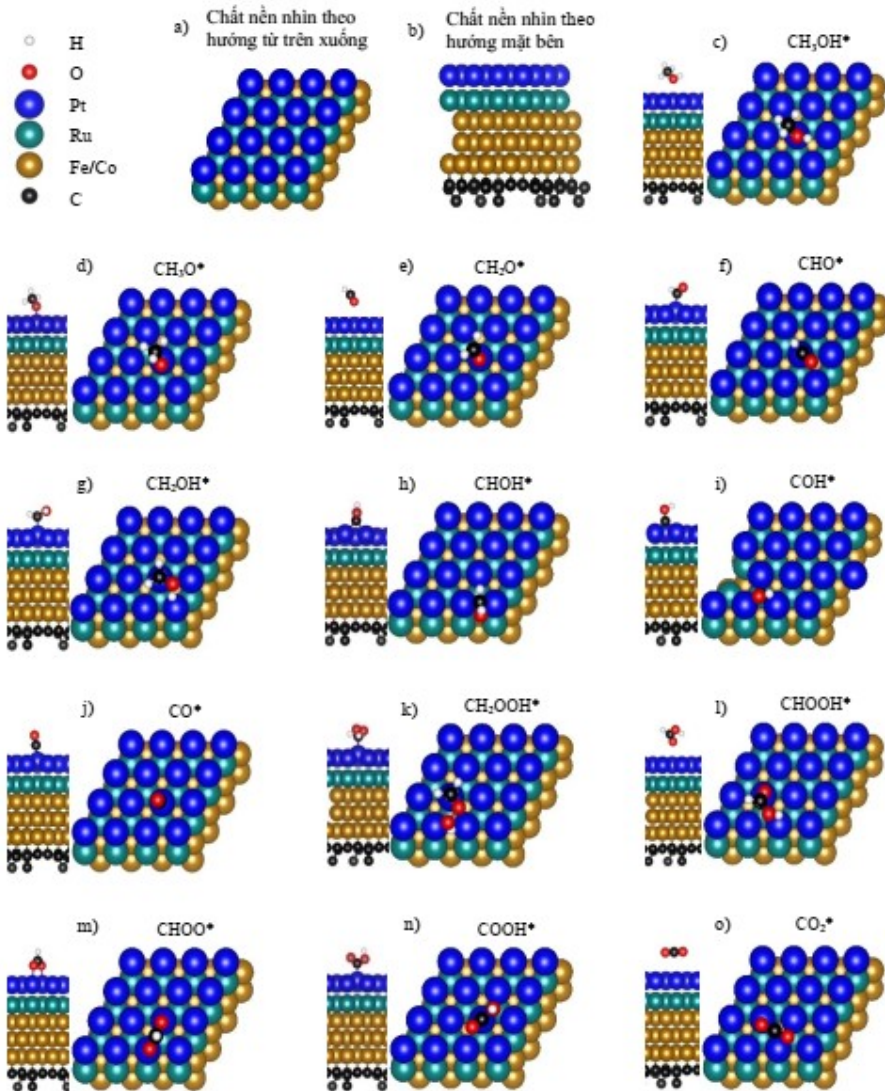
Các mẫu được chế tạo với hàm lượng hai kim loại PtRu chiếm 20 wt.% cùng với chất nền C-MWCNTs có tỷ lệ khối lượng C:MWCNTs = 70:30 được giữ cố định, chỉ có thành phần kim loại thứ 3 (Co) là thay đổi với tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:Co lần lượt là 1:1:0; 1:1:0,5; 1:1:1; 1:1:2; 1:1:3; và 1:1:4, được ký hiệu lần lượt là: Pt₁Ru₁Co₀/C-MWCNTs, Pt₁Ru₁Co_{0,5}/C-MWCNTs, Pt₁Ru₁Co₁/C-MWCNTs, Pt₁Ru₁Co₂/C-MWCNTs, Pt₁Ru₁Co₃/C-MWCNTs, và Pt₁Ru₁Co₄/C-MWCNTs. **Do vừa có khả năng oxy hóa methanol cao nhất, lại có giá trị R_{ct} nhỏ nhất, Pt₁Ru₁Co₂/C-MWCNTs được đề xuất là mẫu xúc tác sử dụng trong điện cực anode pin nhiên liệu DMFC.**

3.4 Cơ chế phản ứng oxy hóa methanol trên các hệ xúc tác PtRuX₃/C-MWCNTs (X = Fe, Co)

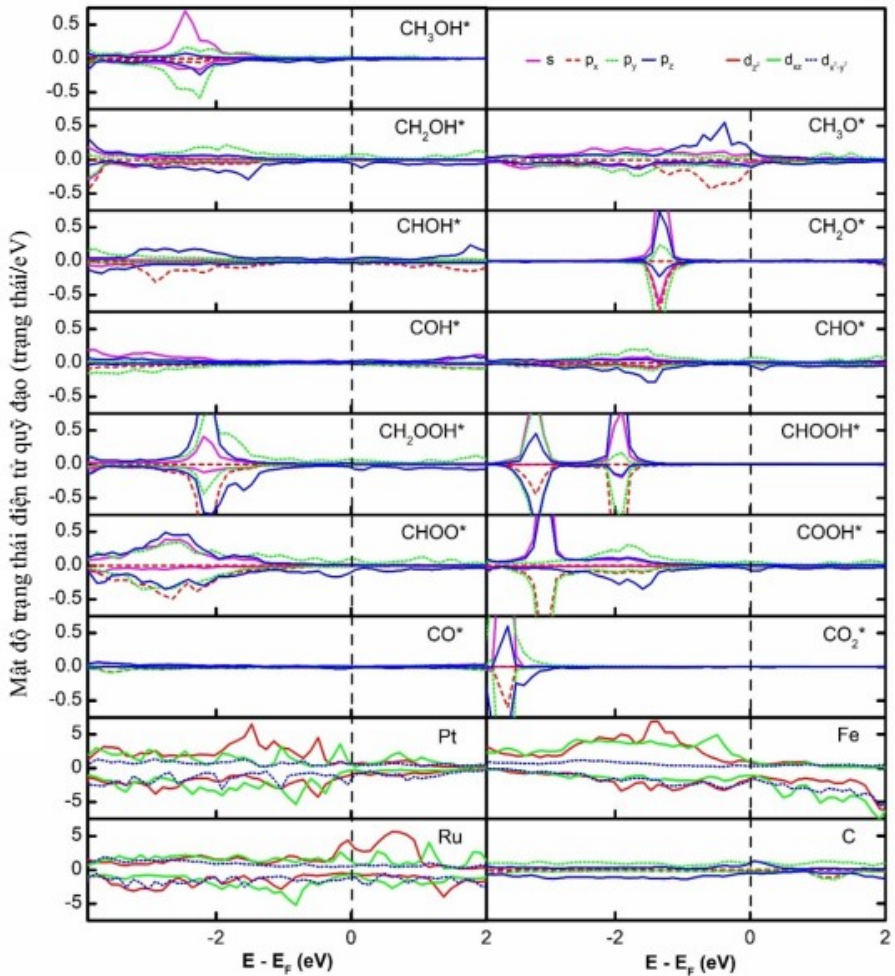
Để khảo sát cụ thể phản ứng oxy hóa methanol của các chất trung gian, từng chất trung gian được thiết kế trên bề mặt chất nền với nhiều hướng khác nhau và có vị trí ban đầu cách bề mặt khoảng 3 Å. Sau đó, tất cả các cấu trúc đã thiết kế được tối ưu hóa rồi tính toán năng lượng hấp phụ. Kết quả tính như được thể hiện trong Hình 3.25. Đáng lưu ý là, cường độ hấp phụ của carbon monoxide (CO*) trên bề mặt PtRuCo₃/C-MWCNTs là tốt hơn trên bề mặt PtRuFe₃/C-MWCNTs, với năng lượng hấp phụ lần lượt là -1,335 eV so với -1,097 eV. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phần nghiên cứu thực nghiệm.

Bản chất của sự tương tác giữa các chất trung gian và chất nền được làm rõ thông qua tính toán các giá trị như: trao đổi điện tích Bader, mật độ trạng thái điện tử (DOS, Hình 3.27) và sai khác mật độ điện tích (CDD).

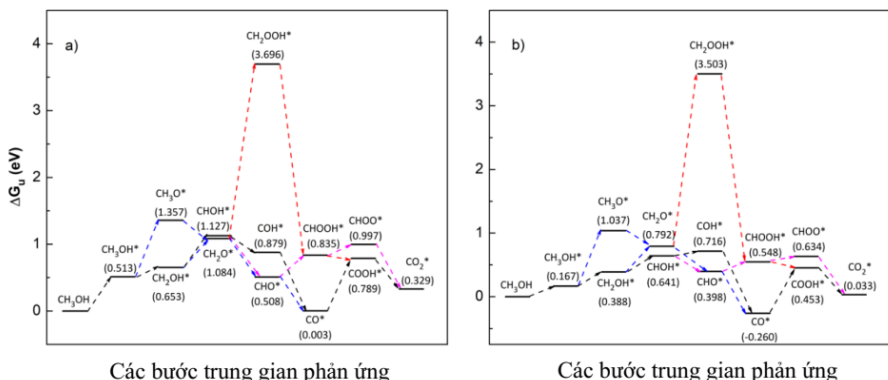
Để xác định các con đường phản ứng thuận lợi, năng lượng tự do Gibbs (ΔG) cho tất cả các bước trung gian được tính toán. Hình 3.30 mô tả sơ đồ năng lượng tự do Gibbs cho phản ứng oxy hóa methanol trên chất nền PtRuFe₃/C-MWCNTs và PtRuCo₃/C-MWCNTs ở điện thế được áp dụng là $U = 0$. Có thể thấy rằng, đối với $U = 0$ V thì **Path1** (CH₃OH → CH₃OH* → CH₂OH* → CH₂O*/CHOH* → CHO* → CHOOH* → CHOO*/COOH* → CO₂*) là con đường thuận lợi nhất trên cả hai chất nền do có rào thế thấp nhất.



Hình 3.25 Ảnh nhìn từ trên xuống và từ mặt bên của chất nền và cấu hình hấp phụ các chất trung gian ổn định nhất trên bề mặt chất xúc tác $\text{PtRuX}_3/\text{C-MWCNTs}$ ($X = \text{Fe}, \text{Co}$) [140].



Hình 3.27 Mật độ trạng thái điện tử quỹ đạo của chất nền PtRuFe₃/C-MWCNTs và các chất trung gian hấp phụ. Trạng thái d_{yz} giống hệt với d_{xz} , và d_{xy} giống hệt với $d_{x^2-y^2}$ [140].



Hình 3.30 Biểu đồ năng lượng tự do Gibbs của phản ứng oxy hóa methanol trên chất nền a) PtRuFe₃/C-MWCNTs và b) PtRuCo₃/C-MWCNTs ở điện thế $U = 0$ V, áp suất 1 bar và nhiệt độ 300 K. Để đơn giản, các phân tử hydro và nước trong mỗi bước đã được lược bớt. Trong ngoặc là giá trị năng lượng tự do Gibbs tương đối (eV) [140].

Con đường phản ứng thuận lợi nhất (**Path1**) trong nghiên cứu này cũng cho thấy rằng, chất xúc tác PtRuFe₃/C-MWCNTs và PtRuCo₃/C-MWCNTs có khả năng kháng ngộ độc CO cao do không phải đi qua vị trí CO* trong các chất hấp phụ trung gian.

KẾT LUẬN

1. Hệ xúc tác PtRu/C_{100-x}MWCNTs_x được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng khử với lượng kim loại PtRu chiếm tỷ lệ 20 wt.% và 80 wt.% là chất nền C-MWCNTs. Tỷ lệ phần trăm khối lượng giữa C:MWCNTs trong thành phần chất nền thay đổi lần lượt là: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, và 0:100. Kết quả khảo sát XRD và TEM cho thấy, các hạt nano hợp kim PtRu hình thành có cấu trúc fcc của tinh thể platinum và phân bố tương đối đồng đều trên chất nền, kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng 1,8 – 3,8 nm. Phổ CV và EIS chứng tỏ mẫu

xúc tác PtRu/C₇₀MWCNTs₃₀ có khả năng oxy hóa methanol lớn nhất và giá trị trở kháng R_{et} nhỏ nhất. Do đó, chất nền với tỷ lệ khối lượng C:MWCNTs = 70:30 được đề xuất sử dụng cho điện cực anode pin nhiên liệu methanol.

2. Các vật liệu nano xúc tác PtRuX (X = Fe, Co, Ni)/C-MWCNTs (tỷ lệ khối lượng C:MWCNTs = 70:30) được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng khử với lượng kim loại PtRu là 20 wt.% (80 wt.% còn lại là kim loại X và chất nền C-MWCNTs) và tỷ lệ nguyên tử Pt:Ru:X = 1:1:1 cho tất cả các mẫu. Kết quả khảo sát EDX cho thấy thành phần nguyên tố trong các mẫu đúng với mục đích chế tạo, không bị lẫn tạp chất. Kết quả khảo sát XRD cho thấy các hạt nano hợp kim PtRuX hình thành có cấu trúc fcc của tinh thể platinum. Ảnh TEM thể hiện các hạt nano hợp kim PtRuX phân bố tương đối đồng đều trên chất nền, kích thước hạt trung bình trong khoảng 2,7 – 3,9 nm. Phổ CV và EIS chứng tỏ mẫu xúc tác PtRuCo/C-MWCNTs có khả năng oxy hóa methanol lớn nhất và giá trị trở kháng R_{et} nhỏ nhất. Do đó, mẫu xúc tác PtRuCo/C-MWCNTs được đề xuất sử dụng cho điện cực pin nhiên liệu methanol.
3. Các mẫu xúc tác Pt₁Ru₁Co_y (y = 0; 0,5; 1; 2; 3; 4)/C-MWCNTs (tỷ lệ khối lượng C:MWCNTs = 70:30) được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng khử với lượng kim loại PtRu là 20 wt.% (80 wt.% còn lại là kim loại Co và chất nền C-MWCNTs), thành phần các nguyên tử Pt:Ru:Co thay đổi theo các tỷ lệ sau: 1:1:0; 1:1:0,5; 1:1:1; 1:1:2; 1:1:3; và 1:1:4. Kết quả khảo sát XRD cho thấy các hạt nano hợp kim PtRuCo hình thành có cấu trúc fcc của tinh thể platinum. Ảnh HRTEM thể hiện các hạt nano hợp kim PtRuCo phân tán tốt trên chất nền với phân bố kích thước hẹp, kích thước hạt trung bình trong khoảng 2,6 – 3,9 nm, gần với kích thước tối ưu (~ 3,0 nm) cho hoạt động oxy hóa methanol. Do vừa có khả năng oxy hóa methanol cao nhất, lại có giá trị R_{et} nhỏ nhất,

Pt₁Ru₁Co₂/C-MWCNTs được đề xuất là mẫu xúc tác sử dụng trong điện cực anode pin nhiên liệu DMFC.

4. Các phép tính lý thuyết phiếm hàm mật độ, mô hình nhiệt động lực học và phân tích các tính chất điện tử được thực hiện trên hai chất nền PtRuFe₃/C-MWCNTs và PtRuCo₃/C-MWCNTs để làm sáng tỏ sự tương tác giữa các chất trung gian trong quá trình oxy hóa methanol với bề mặt chất nền, đồng thời giải thích một số kết quả ở phần thực nghiệm. Kết quả cho thấy độ dài liên kết từ nguyên tử gần nhất của các chất trung gian hấp phụ đến bề mặt chất nền có thứ tự như sau: hollow < bridge < top và top-top < top-bridge. Xu hướng của các vị trí hấp phụ, độ dài liên kết và năng lượng hấp phụ của các chất trung gian là tương tự nhau đối với cả hai chất nền, với sự hấp phụ thuận lợi hơn trên PtRuCo₃/C-MWCNTs so với trên PtRuFe₃/C-MWCNTs. Ngoài ra, cường độ hấp phụ của carbon monoxide (CO*) trên bề mặt PtRuCo₃/C-MWCNTs là tốt hơn trên bề mặt PtRuFe₃/C-MWCNTs. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phần nghiên cứu thực nghiệm với khả năng kháng ngộ độc CO của PtRuFe/C-MWCNTs cao hơn so với PtRuCo/C-MWCNTs. Các phân tích tính chất điện tử cho thấy, ngoại trừ CH₂O* và CHOOH* là tương tác do lực hút tĩnh điện, tương tác giữa các chất trung gian còn lại với các chất nền là tương tác do có sự trao đổi điện tích; ngoài ra, tương tác giữa các quỹ đạo p (p_x, p_y, p_z) của tất cả các chất trung gian có các quỹ đạo d spin-up chiều trục z với các quỹ đạo d spin-down của các nguyên tử Pt, Ru, và Fe/Co là nguyên nhân gây ra sự hấp phụ các chất trung gian trên các chất nền PtRuX₃/C-MWCNTs (X = Fe, Co). Tính toán năng lượng tự do Gibbs cho thấy, đối với U = 0 V thì **Path1** (CH₃OH → CH₃OH* → CH₂OH* → CH₂O*/CHOH* → CHO* → CHOOH* → CHOO*/COOH* → CO₂*) là con đường oxy hóa methanol thuận lợi nhất cho cả hai chất nền.