

PHẢN ỨNG KHỬ OXYGEN TRÊN ĐIỆN CỰC CATHODE VỚI VẬT LIỆU XÚC TÁC NANO Pt_xFe_y/C TRONG PIN NHIÊN LIỆU MÀNG TRAO ĐỔI PROTON

● VŨ THỊ HỒNG PHƯỢNG

TÓM TẮT:

Tổng hợp xúc tác nano Pt_xFe_y/C với tỉ lệ kim loại chiếm 20% khối lượng, trên giá mang là carbon Vulcan XC-72R, tác nhân khử sodium borohydride ($NaBH_4$) với hỗ trợ của sóng siêu âm. Hình thái, cấu trúc của vật liệu tổng hợp Pt_xFe_y/C được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Các hạt xúc tác hình cầu Pt_xFe_y/C có kích thước hạt từ 2-8 nm được hình thành. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Pt_xFe_y/C và Pt/C thương mại (Aldrich Sigma, 10% khối lượng Pt/than hoạt tính) cho quá trình khử oxygen (ORR) tại điện cực cathode đã được khảo sát theo phương pháp quét thế vòng tuần hoàn voltammetry (CV), phương pháp phân cực tuyến tính (LSV). Đường cong LSV cho thấy xúc tác tốt nhất cho phản ứng tại thế bắt đầu khử 0,63 V. Số e trao đổi của phản ứng tính theo phương trình Koutecky-Levich trong khoảng từ 1,9-2,5.

Từ khóa: xúc tác nano Pt_xFe_y/C , khử $NaBH_4$, pin nhiên liệu.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, tình hình ô nhiễm môi trường, sự thiếu hụt năng lượng đe dọa ngày càng nhiều đến sự bền vững của trái đất. Do đó cần tìm ra các nguồn năng lượng có khả năng tái tạo, sạch để thay thế được thế giới quan tâm. Trong các nguồn năng lượng này, nguồn năng lượng từ pin nhiên liệu, là thiết bị chuyển hóa năng lượng với hiệu năng cao và thân thiện với môi trường, đã và đang thu hút nhiều nghiên cứu. Pt là chất xúc tác phổ biến cho pin nhiên liệu với hiệu suất cao. Tuy nhiên, giá thành của chất xúc tác khá cao, cũng như chất xúc tác gây ngộ độc bởi tạo ra các chất trung gian trong quá trình oxy hóa nhiên liệu, chẳng hạn như tạo ra

carbon monoxide (CO)[1]. Việc thay thế một phần Pt bằng một kim loại khác rẻ tiền hơn, dưới dạng lưỡng kim PtM, với M là các kim loại khác Pt như Ni[2], Ru[3], Pd[4]... đã được nghiên cứu. Nghiên cứu của Jue Wang và cs.[5] trên vật liệu PtNi/CNT đối với ORR, vật liệu tổng hợp có kích thước 15-20 nm, nhiễu xạ XRD của vật liệu xúc tác có các đỉnh lại vị trí $42,0^\circ$; $48,7^\circ$; $71,7^\circ$; $86,4^\circ$ tương ứng với các cấu trúc mạng (111), (200), (220) và (311). Hoạt tính xúc tác tổng hợp tăng gấp 5,5 đến 8,5 lần so với Pt/C thương mại. Nghiên cứu của Sergey và cs.[6] trên các vật liệu Pt-Mo/C, Pt-Fe/C và Pt-Mo-Sn/C trong hệ acid H_2SO_4 0,5 M với ba điện cực trên ORR tại cathode cho hoạt tính tăng 1,5-2 lần so với

vật liệu Pt/C thương mại. Như vậy, vật liệu xúc tác PtM/C với M là các kim loại khác có hiệu suất hoạt động và sự ổn định của hoạt tính xúc tác điện hóa phù hợp quá trình ORR tại cathode trong pin PEMFC. Sắt là kim loại rẻ tiền, dễ tìm nên cũng được nhiều nhà khoa học nghiên cứu thay thế một phần Pt như Stavros và cs. [6], Xiao và cs. [7],[9]... Trong bài báo này, thực hiện tổng hợp vật liệu nano Pt_xFe_y trên giá mang Vulcan và khảo sát hình thái, cấu trúc vật liệu tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác điện hóa của vật liệu trên sự khử oxygen tại điện cực cathode cho PEMFC.

2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Để tổng hợp xúc tác nano cho pin nhiên liệu, có nhiều kỹ thuật khác nhau như: phương pháp nghiền và biến dạng, quang khắc, bốc bay nhiệt, chuyển pha, kết tủa, sol-gel, điện phân, ngưng tụ... Việc chọn lựa phương pháp hóa học kết hợp với siêu âm [1] là phương pháp tạo cấu trúc nano với các thiết bị đơn giản, dễ thực hiện trong phòng thí nghiệm, cho hiệu quả cao. Các hạt nano tạo thành có kích thước nhỏ, tương đối đồng đều. Phương pháp hóa siêu âm tạo ra một giao động mạnh, dẫn đến sự hình thành, phát triển và phá vỡ của các bong bóng tạo thành các hạt vật liệu nano lưỡng kim một cách đồng đều [8]. Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác nano lưỡng kim PtFe với tỷ lệ nguyên tử khác nhau giữa Pt và Fe trên nền carbon Vulcan XC-72 tổng hợp bằng phương pháp khử NaBH₄ dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Kích thước của các vật liệu tổng hợp được xác định bằng hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL TEM 1400, Nhật Bản tại Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh và nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Focus XRD Diffraction tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. Hồ Chí Minh. Tính chất điện hóa của vật liệu được khảo sát trên sự khử oxygen tại cathode. Hoạt tính điện hóa của vật liệu tổng hợp được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phương pháp phân cực tuyến tính (LSV) trên máy đo điện hóa đa năng Autolab-PGSTAT302N, hãng Metrohm, Đức tại Đại học Khoa học Tự nhiên TP. Hồ Chí Minh.

2.1. Xử lý carbon làm giá mang

Carbon làm giá mang cho vật liệu cần được xử lý để loại bỏ các tạp chất không mong muốn trước khi tiến hành tổng hợp vật liệu xúc tác. Carbon bột Vulcan XC-72R (Cabot, Mỹ) được xử lý bằng cách ngâm trong hỗn hợp dung dịch HNO₃ 6,0 M (Merck) và dung dịch HCl 2,0 M (Merck) tại nhiệt độ phòng 10 giờ, sau đó siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp sau siêu âm được lọc, rửa sạch với nước cất (DI, 18,2 MW) sấy khô ở 105°C trong 2 giờ.

2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y/C

Quá trình tổng hợp vật liệu gồm 2 giai đoạn: giai đoạn 1 tiến hành tổng hợp xúc tác, giai đoạn 2 cho xúc tác vừa tổng hợp lên bề mặt điện cực carbon thủy tinh.

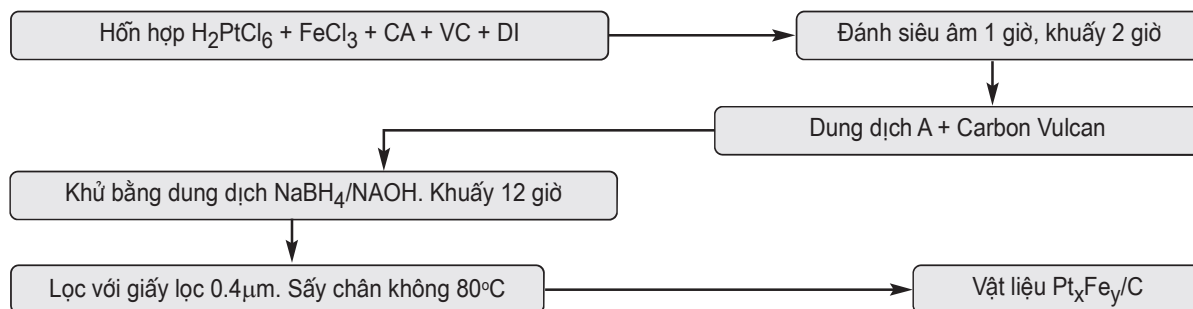
Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y/C

Vật liệu xúc tác nano Pt_xFe_y/C được tổng hợp như Hình 1. Tiền chất H₂PtCl₆, FeCl₃ (Sigma-Aldrich) và acid citric cho vào cốc thủy tinh 100 mL có chứa cá từ, thêm 10 mL nước DI rồi tiếp tục bỏ lên máy khuấy với tốc độ 600 rpm trong vòng 30 phút. Tiến hành đánh siêu âm hỗn hợp trên với máy Heilscher-UP200Ht hoạt động ở tần số 26 kHz và công suất 17 W/cm², với công suất đầu vào 100 W và 20 mL nước DI trong vòng 1 giờ với cốc 100 mL. Sau đó, đổ cốc chứa dung dịch tiền chất vào cốc chứa carbon bột Vulcan rồi tiếp tục khuấy trong 12 giờ. Chuẩn bị dung dịch khử NaBH₄/NaOH để tiến hành khử dung dịch tiền chất về kim loại. Tiến hành cho chất khử NaBH₄ lên buret 25ml và cho từng giọt NaBH₄ vào cốc chứa hỗn hợp tiền chất trên. Khi quá trình khử kết thúc, tiến hành lọc với giấy lọc màng Whatnam có đường kính lỗ 0,45 μm. Mẫu rắn sau khi lọc, rửa bằng nước cất DI, sấy khô trong môi trường chân không ở 80°C. Tỷ lệ kim loại trên nền carbon chiếm 20% khối lượng vật liệu. Tiến hành tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y với các tỷ lệ mol của x:y là 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. Hình thái học của vật liệu xúc tác tổng hợp được khảo sát thông qua thiết bị đo TEM và thiết bị nhiễu xạ XRD. (Hình 1)

Chuẩn bị điện cực

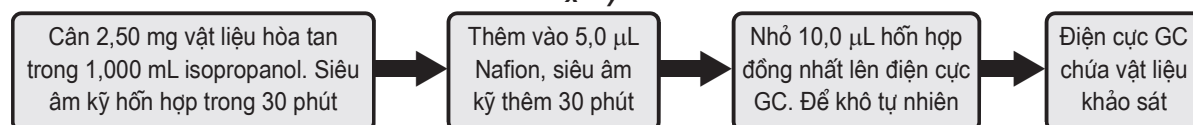
Quy trình chế tạo điện cực trên vật liệu vừa tổng hợp được tiến hành như sơ đồ Hình 2. Lấy hỗn hợp

Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác Pt_xFe_y trên nền carbon



Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 2: Sơ đồ chế tạo điện cực với vật liệu Pt_xFe_y/C



Nguồn: Tác giả thực hiện

gồm 2,5 mg Pt_xFe_y/C ; 5,0 μ L Nafion 5% về khối lượng (Sigma Aldrich, 65%); 1,0 mL dung dịch isopropanol. Siêu âm hỗn hợp trên trong 30 phút để tạo sự đồng nhất. Lấy chính xác 10 μ L hỗn hợp bằng micropipet 0,1 μ L, phủ lên trên bề mặt điện cực carbon thủy tinh (glassy carbon-GC) (12,56 mm²) được sử dụng để làm điện cực làm việc.

2.3. Khảo sát tính chất điện hóa

Nghiên cứu tính chất điện hóa trên xúc tác nano Pt_xFe_y/C vừa tổng hợp tại điện cực anode bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phương pháp phân cực tuyến tính (LSV) sử dụng máy potentiostat/galvanostat PGSTAT320N (Autolab Metrohm). Các phép đo điện hóa được thực hiện trong một hệ đo gồm 3 điện cực với điện cực làm việc (WE) là một lá carbon thủy tinh được bao phủ bởi một lớp vật liệu tổng hợp Pt/C , Pt_xFe_y/C . Một dây Pt với diện tích hình học khoảng 1,41 cm² được sử dụng làm điện cực đối (CE) và một điện cực Ag/AgCl với nồng độ KCl 3,0 M sử dụng làm điện cực tham chiếu (RE) (có hiệu điện thế 0,21 V so với SHE). Hoạt tính điện hóa của chất xúc tác tổng hợp được so sánh với thương mại bột Pt/C (Sigma Aldrich, 10% khối lượng Pt trên than hoạt tính).

3. Kết quả và thảo luận

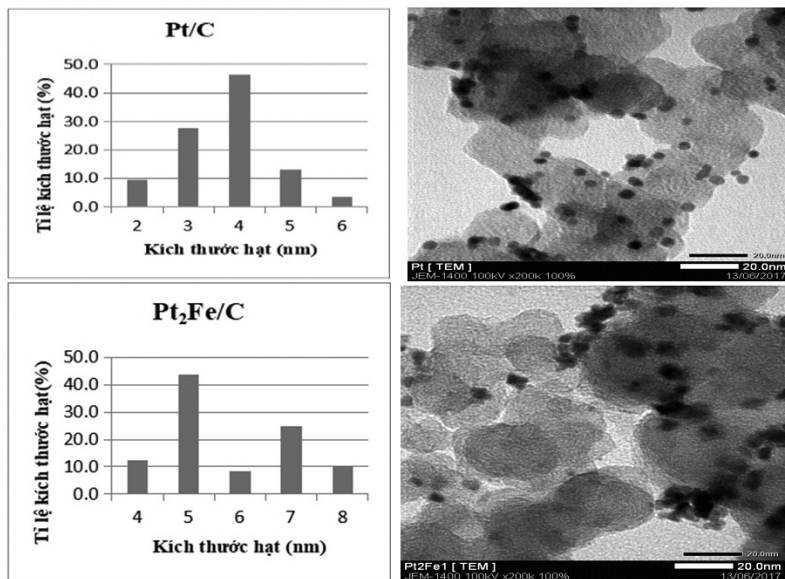
3.1. Hình thái, cấu trúc hạt nano Pt_xFe_y

Vật liệu xúc tác tổng hợp tiến hành chụp ảnh với máy JEOL TEM 1400, Nhật Bản tại Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh. Hình ảnh TEM (Hình 3) cho thấy vật liệu xúc tác tổng hợp Pt_xFe_y/C có kích thước hạt ở kích cỡ nano được phủ trên giá mang carbon Vulcan. Kích thước của các hạt nano nằm trong khoảng 2-8 nm, trung bình là 4 nm. Sự phân phối kích thước tương đối đồng đều, các hạt có hình dạng cầu, một số ít kết tụ thành đám.

Tiến hành khảo sát các mẫu Pt/C , Pt_2Fe/C , Pt_3Fe/C , $PtFe_2/C$, $PtFe_3/C$, ta thấy kích thước hạt nano đều nhỏ hơn 10 nm (Bảng 1). Như vậy, vật liệu tổng hợp đạt được kích thước nano, trong đó mẫu Pt_3Fe cho kích thước đồng đều hơn các mẫu vật liệu tổng hợp còn lại. (Bảng 1)

Để nghiên cứu sâu hơn về cấu trúc vật liệu Pt_xFe_y/C , vừa tổng hợp tiến hành đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Focus XRD Diffraction tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. Hồ Chí Minh. Quan sát giản đồ XRD thu được (Hình 4), trong tất cả các vật liệu nano tổng hợp Pt_xFe_y/C bằng phương pháp khử $NaBH_4$ đều có 3 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC)

Hình 3: Biểu đồ phân bố kích thước hạt và ảnh TEM của mẫu Pt/C và Pt_xFe_y/C



Nguồn: Tác giả thực hiện

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình mẫu Pt/C và Pt_xFe_y/C

Mẫu	Kích thước hạt phân bố (nm)	Kính thước hạt trung bình (nm)
Pt/C	2-6	3,3
Pt ₂ Fe/C	3-8	5,2
Pt ₃ Fe/C	2-6	3,4
PtFe ₂ /C	2-7	3,6
PtFe ₃ /C	2-8	4,9

Nguồn: Tác giả thực hiện

của Pt ở giá trị 40°, 47°, 68° ứng với các mặt mạng (111), (200), (220). Kết quả thu được này so sánh với các nghiên cứu của Jua Wang và cs. (2018) [5], Korzeniewski và cs. (2004) [3], Liu và cs. (2004) [8] là tương tự. Như vậy, trong xúc tác nano tổng hợp có sự hiện diện của hạt nano Pt. Ngoài ra, khi quan sát giản đồ XRD, bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ của Pt còn có đỉnh nhiễu xạ của chất mang là carbon Vulcan ở 2θ ~ 26,6° là giá mang của vật liệu xúc tác. Tuy nhiên, giản đồ XRD lại không thấy có đỉnh đặc trưng của kim loại Fe tại góc 2θ xấp xỉ 45°, điều này

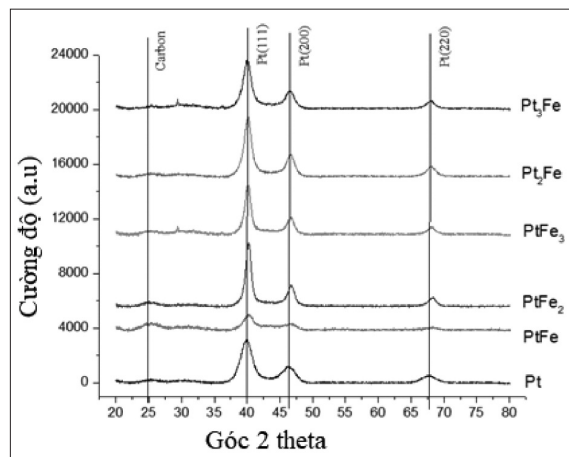
có thể giải thích do sự trùng lặp của đỉnh nhiễu xạ Pt do khoảng cách gần. [6,7].

3.2. Điện tích bề mặt điện hóa

Điện tích bề mặt điện hóa thể hiện hoạt tính điện hóa của xúc tác. Thông thường điện tích bề mặt điện hóa càng lớn thì hoạt tính của xúc tác càng cao. Để tính diện tích bề mặt điện hóa thực tế (ECA) của xúc tác điện cực trên nền Pt có thể được xác định bằng sự hấp thụ và giải hấp của hydrogen trên điện cực trong môi trường HClO₄ 0,5 M và được tính theo công thức ECA = QH/QM, với QH (μC) (Gumeci và cs., 2012)[2] tương đương với diện tích đỉnh tín hiệu

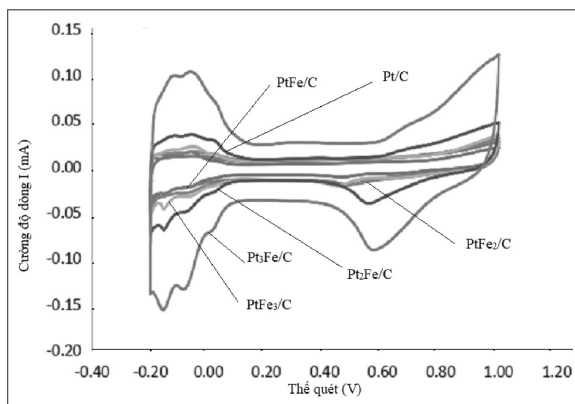
trong quá trình giải hấp hydrogen (từ -0,16V - 0V). QM tương đương với sự hấp phụ hydrogen ở lớp monolayer (210 μC.cm⁻²). Hình 5 cho chúng ta thấy phổ CVs đối với sự nghiên cứu các điện cực trong khoảng hiệu điện thế từ -0,2 V đến 1,0 V với tốc độ quét 50 mV/s. Hình 6 cho thấy sự khác nhau của các mẫu Pt_xFe_y/C trong quá trình khảo sát phổ CV.

Hình 4: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu nano Pt/C và Pt_xFe_y/C



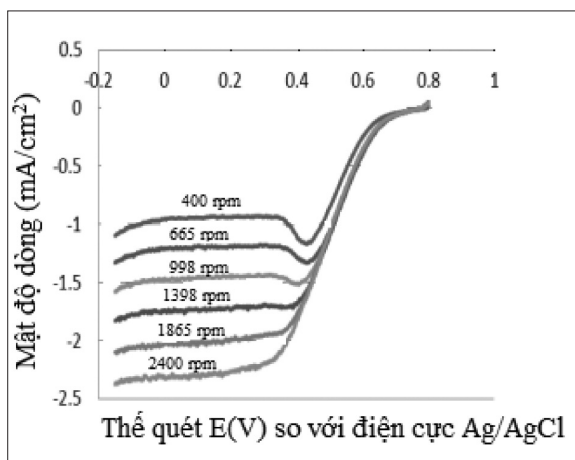
Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 5: Đường cong CV tổng hợp của các mẫu Pt_xFe_y/C trong môi trường $N_2/0,5M H_2SO_4$, $v = 25 mV/s$



Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 6: Đường cong CV tổng hợp của các mẫu Pt_xFe_y/C trong môi trường $N_2/0,5M H_2SO_4$, $v = 25 mV/s$



Nguồn: Tác giả thực hiện

Giá trị ECA thực tế cũng được xác định bởi sự khử các oxit ở hiệu điện thế 0,55V (Bảng 2). Trên nền carbon Vulcan, diện tích bề mặt điện hóa cao nhất là mẫu Pt_3Fe/C . So với Pt thương mại thì chúng ta thấy Pt_3Fe/C trên nền carbon Vulcan diện tích hoạt hóa điện hóa có giá trị lớn hơn đối với các mẫu còn lại.

3.3. Khảo sát phản ứng khử oxygen (ORR) trong môi trường $O_2/0.5M H_2SO_4$

Vật liệu Pt_xFe_y/C tổng hợp được đưa lên điện

Bảng 2. Giá trị ECA tính toán được và vị trí đỉnh giải hấp $Pt-OH$ thu được từ đường cong CV của các mẫu Pt_xFe_y/C

Mẫu	ECA(cm ²)	Vị trí đỉnh giải hấp $Pt-OH$ (V)
Pt	0,510	0,46
$PtFe/C$	0,338	0,48
Pt_2Fe/C	1,476	0,55
Pt_3Fe/C	3,538	0,55
$PtFe_2/C$	0,267	0,49
$PtFe_3/C$	0,643	0,44

Nguồn: Tác giả thực hiện

cực GC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hóa bằng máy đo điện hóa đa năng Autolab, kết quả được xử lý trên phần mềm Nova 1.10. Điện cực chế tạo sẽ được khảo sát trong môi trường $O_2/0,5M H_2SO_4$ để khảo sát phản ứng ORR bằng phương pháp quét thế phân cực tuyến tính (LSV), sử dụng điện cực đĩa quay GC phủ vật liệu xúc tác ở các tốc độ quay khác nhau 400, 665, 998, 1398, 1865, 2400 rpm. Để loại bỏ sự ảnh hưởng của O_2 trong dung dịch, trước khi đo, sục khí N_2 vào dung dịch 15 phút để đuổi khí O_2 (trong không khí) hòa tan trước đó trong dung dịch, sau đó sục khí O_2 99,99% vào hệ đo 25 phút để lượng O_2 hòa tan trong dung dịch được bão hòa. Nồng độ O_2 hòa tan bão hòa trong dung dịch đo được tại nhiệt độ 25°C là 20,40 mg/L. Sau đó, điện cực đĩa quay có tiềm vật liệu xúc tác được ngâm vào dung dịch và để ổn định 15 phút rồi mới tiến hành đo.

Các vật liệu xúc tác sẽ được khảo sát trong cùng điều kiện đo ở nhiệt độ phòng (~25°C). Vùng thế sẽ khảo sát từ 0,8V đến -0,15V (quét thế theo chiều âm), tốc độ quét $v = 10 mV/s$. Hình 6 thể hiện đường cong phân cực của điện cực Pt_xFe_y/C trong dung dịch $O_2/0,5M H_2SO_4$.

Từ kết quả Hình 6 cho thấy, LSV của phản ứng ORR của vật liệu xúc tác có sự tách đồng rõ ràng ở các tốc độ quay khác nhau của điện cực. Khi quét thế phân cực tuyến tính từ thế 0,8V về đến 0,65V,

Bảng 3. Thế bắt đầu khử của vật liệu Pt_xFe_y/C

Mẫu	Thế bắt đầu khử E _{op} (V)
Pt/C	0,51
PtFe/C	0,49
PtFe ₂ /C	0,59
PtFe ₃ /C	0,53
Pt ₂ Fe/C	0,54
Pt ₃ Fe/C	0,63

Nguồn: Tác giả thực hiện

dòng khử vẫn chưa xuất hiện hoặc chỉ có giá trị rất nhỏ, đây là vùng kiểm soát chuyển điện tích. Khi quét tiếp từ 0,65V về 0,2V, dòng khử bắt đầu xuất hiện và mật độ dòng khử bắt đầu tăng mạnh - đây là vùng vừa kiểm soát chuyển điện tích vừa kiểm soát chuyển chất. Từ khoảng 0,2V về -0,15V mật độ dòng khử không tăng nữa, xuất hiện dòng giới hạn và đây là vùng kiểm soát chuyển chất. Mật độ dòng khử của các vật liệu Pt₃Fe/C nằm trong khoảng từ 1,20 đến 2,40 mA/cm₂ tại -0,15V.

So sánh khả năng xúc tác của vật liệu xúc tác cho phản ứng ORR dựa vào thế bắt đầu khử E_{op}. Thế bắt đầu khử của vật liệu càng lớn thì vật liệu dễ xúc tác cho phản ứng ORR do quá thế nhỏ. Ngược lại, vật liệu có thế bắt đầu khử càng nhỏ, vật liệu càng khó xúc tác cho phản ứng ORR. Kết quả ở Bảng 3 cho thấy, vật liệu Pt₃Fe/C có khả năng xúc tác tốt cho nhất phản ứng ORR nhất vì có thế E_{op} lớn nhất (0,64V), trong khi đó vật liệu PtFe/C có khả năng xúc tác cho phản ứng ORR kém nhất do có thế E_{op} thấp nhất (0,49V).

Với mỗi vật liệu xúc tác, mật độ dòng đo được và tốc độ quay của điện cực có mối quan hệ với nhau, mối quan hệ này được thể hiện thông qua đường thẳng Koutecky-Levich tại thế E = 0V. Số electron trao đổi (n) trong mỗi trường hợp sẽ được tính thông qua hệ số góc của đường thẳng thông qua công thức [2]:

$$n = \frac{1}{\alpha(0.62FCD^{2/3}\nu^{-1/6})}$$

Trong đó: n là số electron trao đổi của phản ứng; α là hệ số góc của đường thẳng; F là hằng số Faraday (mA.s.mol⁻¹); C là nồng độ Oxygen bão hòa tại 25°C (mol.cm⁻³), giá trị xác định được là 20,40 mg/L; D là hằng số khuếch tán của Oxygen, D = 2 x 10⁻⁵ (cm².s⁻¹); ν là độ nhớt động học của dung dịch điện giải, = 0,01 (cm².s⁻¹).

Hình 7 có thể thấy phản ứng ORR cho đường thẳng Koutecky - Levich tuyến tính. Theo nghiên cứu cơ chế phản ứng điện cực cathode, phản ứng có thể đi theo hai chiều hướng khác nhau: chiều hướng tạo ra H₂O₂ rồi sau đó tạo ra H₂O và chiều hướng tạo trực tiếp H₂O [10]. Trong đó, chiều hướng tạo ra hợp chất trung gian H₂O₂ là chiều hướng không mong muốn, làm giảm giá trị của xúc tác. Phản ứng tạo trung gian H₂O₂ có số electron trao đổi là 2. Phản ứng tạo ra trực tiếp H₂O, số electron trao đổi là 4. Kết quả tính toán số electron trao đổi được thể hiện ở Bảng 4.

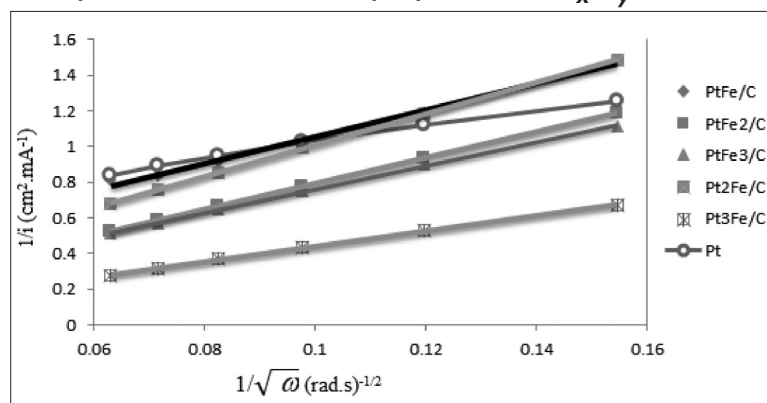
Kết quả từ Bảng 4 cũng như từ Hình 7 cho thấy: Đồ thị Koutecky-Levich của các vật liệu Pt_xFe_y/C có hệ số tuyến tính trên 99%, điều này có nghĩa là

Bảng 4. Phương trình Koutecky-Levich và số electron trao đổi của vật liệu Pt_xFe_y/C

Mẫu	Phương trình Koutecky- Levich	Số electron trao đổi
Pt/C	y = 7,1351x + 0,88 (R ² = 0,9922)	2,3
PtFe/C	y = 7,5118x + 0,3048 (R ² = 0,9923)	2,2
PtFe ₂ /C	y = 7,2509x + 0,0634 (R ² = 0,9999)	2,3
PtFe ₃ /C	y = 6,9276x + 0,0957 (R ² = 0,9991)	2,4
Pt ₂ Fe/C	y = 8,8467x + 0,123 (R ² = 0,9997)	1,9
Pt ₃ Fe/C	y = 6,7631x + 0,0122 (R ² = 0,9989)	2,5

Nguồn: Tác giả thực hiện

Hình 7: Đồ thị đường thẳng Koutecky-Levich cho phản ứng ORR tại thế $E = 0V$ của các vật liệu xúc tác Pt_xFe_y/C



Nguồn: Tác giả thực hiện

các điểm xác định từ thực nghiệm tuyến tính với nhau. Số electron trao đổi tính toán được của phản ứng ORR được xúc tác bởi các vật liệu Pt_xFe_y/C với các tỉ lệ mol khác nhau nằm trong khoảng từ 1,9 - 2,5, nghĩa là trong quá trình phản ứng tạo có tạo sản phẩm phụ H_2O_2 .

trong môi trường acid đã cho thấy phản ứng khử oxygen cho đường thẳng Koutecky-Levich với hệ số tuyến tính trên 99%, số electron trao đổi trong khoảng 1,9-2,5. Thế bắt đầu khử là 0,63 V. Như vậy, vật liệu tổng hợp phù hợp làm vật liệu xúc tác điện cực cho pin nhiên liệu ■

4. Kết luận

Qua nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác nano Pt_xFe_y/C trên nền carbon Vulcan XC-72R cho pin nhiên liệu. Kích thước vật liệu nằm trong khoảng từ 2-8 nm, có cấu trúc hình cầu, phân bố tương đối đồng đều ít tụ đám. Diện tích hoạt hóa điện hóa cao nhất là 3,538 cm^2 ứng với mẫu khảo sát Pt_3Fe/C . Vật liệu tổng hợp được khảo sát hoạt tính xúc tác bằng các phương pháp điện hóa đối với sự oxygen tại cathode

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. (2001). Fuel Cells - Fundamentals and Applications, *Fuel cells*, 1, 5.
2. Gumeci, C., Li, Z., Casadonte, D. J., and Korzeniewski, C. (2012). Pt-Ni Nanoparticles for Oxygen Reduction Prepared by a Sonochemical Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(3), 35-41.
3. Korzeniewski, C., Basnayake, R., Vijayaraghavan, G., Li, Z., Xu, S. and Casadonte, D.J., (2004). Methanol electrochemical oxidation at nanometer-scale PtRu materials. *Surface Science*, 573(1), 100-108.
4. Xu, C., Shen, P.K., and Liu, Y. (2007). Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Source*, 164(2), 527-531.
5. Wang J., Li B., Yang D., Hong L., Zhang C. (2018). Preparation of an octahedral PtNi/CNT catalyst and its application in high durability PEMFC cathodes. *RSC Advances*, 8, 18381-18387.
6. Sergey, S. S., Natalia, A. M., Alexander D.M, Andrei, A.S., Alexander, V.E, Vitali, A.G. (2022). Pt-Mo/C, Pt-Fe/C, and Pt-Mo-Sn/C Nanocatalysts Derived from Cluster Compounds for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts*, 12(3), 255.
7. Xiao, F., Wang, Q., Xu, G.L., Hwang, I., Sun, C.J, Liu, M., Hua, W., Wu, H., Zhu, S., Lo, J.C., Wang, J.G., Zhu, Y., Wei, Z., Gu, M. (2022). Atomically dispersed Pt and Fe sites and Pt-Fe nanoparticles for durable proton exchange membrane fuel cells. *Nature Catalysis*, 5, 503-512.

8. Liu, Z., Ling, X.Y., Su, X. and Lee, J.Y. (2004). Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(24), 823 -8240.
9. Stavros, A.T, Vladimir, V. G., Christos, K., Hidle, P., Marin G.B. (2018). Fe-Based Nano-Materials in Catalysis. *Materials*, 11(5), 831.
10. Chaojie Song, JiuJun Zhang (2008). Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, PEMFC Electrocatalysts and Catalyst Layers, Springer, 89-134.

Ngày nhận bài: 13/2/2023

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 13/3/2023

Ngày chấp nhận đăng bài: 29/3/2023

Thông tin tác giả:

TS. VŨ THỊ HỒNG PHƯỢNG

Trường Đại học Bà Rịa - Vũng Tàu

THE OXYGEN REDUCTION REACTION ON CATHODE ELECTRODES WITH Pt_xFe_y/C NANOMATERIALS IN THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

● Ph.D **VU THI HONG PHUONG**

Ba Ria - Vung Tau University

ABSTRACT:

The Pt-Fe bimetallic nanoparticles supported on nano carbon (Pt_xFe_y/C) are synthesized by the $NaBH_4$ reduction under ultrasonic irradiation. The morphology, crystal structure and specific area of synthesized nanomaterials are characterized by using X-Ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of the synthesized Pt_xFe_y/C materials and the commercial 10wt.% Pt loaded on activated carbon catalyst (Aldrich Sigma, Pt/C_com) are investigated by using cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The major size of synthesized metallic particles is around 2- 8 nm. The best catalyst for ORR with the onset potential is 0,63 V. The electron charge transfer number deduced from Koutecky-Levich equation using Pt_xCu_y/VC catalyst materials for ORR ranges from 1,9 to 2,5.

Keywords: bimetallic Pt_xFe_y/C , $NaBH_4$ reduction, fuel cells.