

TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA HỆ XÚC TÁC Pt/C VÀ PtRu/C TRONG MÔI TRƯỜNG CHẤT ĐIỆN GIẢI METHANOL, ETHANOL

Trần Hoàng Quế Anh*

Khoa Dự bị Dân tộc, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Trần Hoàng Quế Anh (email: thquang@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 27/09/2017

Ngày nhận bài sửa: 29/11/2017

Ngày duyệt đăng: 18/06/2018

Title:

Electrochemical properties of the electrooxidation of methanol and ethanol on Pt/C and PtRu/C electrodes

Từ khóa:

Hạt nano PtRu, phương pháp dòng - thời, quét thế vòng tuần hoàn, xúc tác điện hóa

Keywords:

Chronoamperometry, cyclic voltammetry, electrocatalyst, PtRu nanoparticle

ABSTRACT

The study is aimed to fabricate the Pt/C and PtRu/C composite electrodes and to study their electrochemical properties in acidified methanol (MeOH) and ethanol (EtOH) electrolyte. The Pt and PtRu nanoparticles were synthesized from H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ solutions by coprecipitation method and were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electronic Microcopy (FE-SEM). The cyclic voltammetry (CV) in the potential range of $-0,3 - 1,6 V$ (vs Ag/AgCl) showed that the MeOH is more favorable than EtOH for the oxidation upon both Pt/C and PtRu/C. The oxidation of MeOH and EtOH is irreversible and incompleted. The results of chronoamperometry showed that the electrocatalytic activity of composite electrodes is better in MeOH than in EtOH.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu, các điện cực được chế tạo trên cơ sở là các vi hạt Pt/C, PtRu/C và khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực trong môi trường chất điện giải methanol (MeOH) và ethanol (EtOH) đã acid hóa. Các vi hạt nano của kim loại Pt và PtRu được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch H_2PtCl_6 và $RuCl_3$. Sau đó, khảo sát cấu trúc bằng phương pháp hiển vi điện tử quét và nhiễu xạ tia X. Các phương pháp đo quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV) và đo đặc trưng dòng – thời (chronoamperometry) đã được sử dụng để cung cấp thông tin định lượng về quá trình oxy hóa MeOH và EtOH trên điện cực chế tạo. Trong vùng thế $-0,3 - 1,6 V$ sự oxy hóa MeOH dễ dàng hơn EtOH trên các hệ điện cực Pt/C và PtRu/C. Cơ chế oxy hóa của MeOH và EtOH là bất thuận nghịch và quá trình oxy hóa xảy ra không hoàn toàn. Phương pháp dòng - thời cũng cho thấy sự giảm của hoạt tính xúc tác điện hóa trong môi trường EtOH so với MeOH.

Trích dẫn: Trần Hoàng Quế Anh, 2018. Tính chất điện hóa của hệ xúc tác Pt/C và PtRu/C trong môi trường chất điện giải methanol, ethanol. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 54(4A): 8-16.

1 GIỚI THIỆU

Biến đổi khí hậu, hiệu ứng nhà kính và sự cạn kiệt các nguồn năng lượng hóa thạch đã ảnh hưởng to lớn đến cách suy nghĩ của loài người trong việc sử dụng năng lượng sao cho hiệu quả hơn. Pin

nhiên liệu nói chung và pin nhiên liệu lỏng trực tiếp sử dụng methanol (MeOH) và ethanol (EtOH) nói riêng với hiệu suất chuyển đổi năng lượng vượt trội so với động cơ nhiệt truyền thống có thể xem là những thiết bị đầy hứa hẹn cho tương lai. Quá trình oxy hóa nhiên liệu bên trong pin nhiên liệu

cần được xúc tác bởi platin (Pt) là một kim loại quý, đắt tiền và dễ bị đầu độc. Vì vậy, việc thay thế một phần Pt bằng các hệ xúc tác đa kim loại trên cơ sở Pt là hướng nghiên cứu có ý nghĩa quan trọng (Arico *et al.*, 2001; Neto *et al.*, 2003; Di Blasi *et al.*, 2006; Rose *et al.*, 2009).

Nhiều nghiên cứu trên thế giới (Gurau *et al.*, 2000; Hoogers, 2003; Wong *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2006; Liang Hong và Zhaolin Liu, 2007) cho thấy ở nhiệt độ thấp hợp kim PtRu là xúc tác tốt trong quá trình oxy hóa methanol hoặc nhiên liệu H₂ có lẫn CO của pin nhiên liệu polyme rắn như: pin nhiên liệu methanol trực tiếp (DMFC), pin nhiên liệu methanol gián tiếp (IMFC). Điều này được giải thích là do sự hấp phụ mạnh của khí CO trên điện cực Pt đã cản trở quá trình phản ứng oxy hóa nhiên liệu. Một vài nghiên cứu đã bắt đầu sử dụng hợp kim PtRu (Bonnemann *et al.*, 2007) và một số tác giả đã chứng minh rằng hợp kim PtRu có thể làm giảm hiệu ứng ngộ độc khí CO, tuy vẫn còn ảnh hưởng đáng kể đến các hoạt động của xúc tác cho quá trình oxy hóa ethanol (Jie Zhao *et al.*, 2006). Trong bài báo này, xúc tác platin và platin-ruteni đã được chế tạo ở dạng vi hạt nano và nghiên cứu khả năng oxy hóa của nhiên liệu MeOH và EtOH trên bề mặt điện cực carbon phủ xúc tác Pt và PtRu.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Chế tạo xúc tác và điện cực

Vi hạt Pt/C và PtRu/C tỉ lệ 1:1 với nồng độ 20% khối lượng Pt và 10% khối lượng Ru trên carbon Vulcan XC-72 (ở tỉ lệ này xúc tác sẽ có quá trình oxy hóa trong môi trường dung môi là tốt nhất so với các tỉ lệ và nồng độ khác) đã được chế tạo bằng cách dùng 1,46 mM acid citric-CA (Sigma) trộn với 0,61 mM H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) hoặc 0,61 mM H₂PtCl₆.6H₂O và 0,61 mM RuCl₃.6H₂O (Aldrich) rồi rung siêu âm trong 1 h. Hỗn hợp trên được trộn với 150 ml dung dịch NH₄OH (28 – 30wt%, Fisher) và một lượng vừa đủ carbon Vulcan XC – 72 rồi rung siêu âm trong 30 phút. Tiếp theo, hỗn hợp được khuấy từ ở 50°C khoảng 12 h; sau đó, thêm vào 0,1 M dung dịch NaBH₄ (Merck) bằng cách nhỏ giọt rồi đem hỗn hợp khuấy từ khoảng 3 giờ ở nhiệt độ phòng; cuối cùng lọc, rửa hỗn hợp với nước cất, đem mẫu thu được sấy khô trong buồng chân không 2 giờ ở nhiệt độ 75°C.

Điện cực làm việc (Working electrode-WE) được chế tạo theo cách sau: rung siêu âm trong 60 phút dung dịch chứa 0,11 g Nafion (Aldrich: 5w/t Nafion), 13 mg vi hạt Pt/C hay PtRu/C với 500 µl nước cất. Nhỏ hỗn hợp lên giấy carbon theo tỉ lệ

0,3 mg vi hạt Pt/C hay PtRu/C cho 1 cm² diện tích và đem sấy khô ở 90°C trong 60 phút.

2.2 Khảo sát cấu trúc và hình thái bề mặt điện cực

Các đặc trưng hình thái bề mặt của vi hạt Pt/C và PtRu/C được khảo sát bằng kỹ thuật hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Ảnh FESEM của mẫu Pt/C và PtRu/C được đo đạc trên thiết bị SEM JOEL 5500, hoạt động với điện thế 10 – 50 kV và độ phóng đại từ 20.000 đến 50.000 lần. Phổ XRD của các mẫu Pt/C và PtRu/C thu được bởi thiết bị D8 - Advance (Bruker, Đức) dùng bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), góc quét 2θ trong vùng 20° – 75° và tốc độ quét là 0,03°/0,8 s ở nhiệt độ phòng với cường độ dòng vào 30 mA, điện thế 40 kV.

2.3 Khảo sát tính chất điện hóa

Các đặc trưng điện hóa của điện cực chế tạo được đánh giá trên hệ Autolab – Booster 20 A Potentiostat/Galvanostat (EcoChemie). Hệ đo là hệ ba điện cực với điện cực làm việc là giấy carbon phủ xúc tác đã tẩm Nafion đặt trên tấm thủy tinh, điện cực đối là lá platin và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Dung dịch đo quét thể vòng tuần hoàn và dòng - thời là hỗn hợp dung dịch 2 mol/L MeOH hay EtOH trong H₂SO₄ 1 mol/L (các hóa chất là loại P và PA của Merck và được pha trong nước cất 2 lần).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

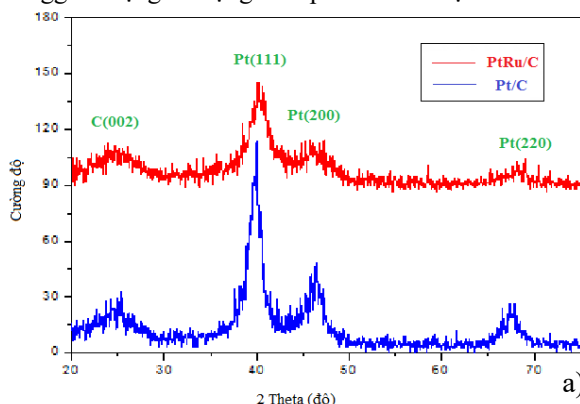
3.1 Tính chất và cấu trúc vi hạt Pt/C và PtRu/C

Dựa vào phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của chất xúc tác Pt/C và PtRu/C ở Hình 1, ta thấy mẫu xúc tác PtRu/C hiển thị các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Pt/C với cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC), không đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ru (Cấu trúc lập phương tâm mặt là cấu trúc lập phương với các nguyên tử nằm ở các đỉnh hình lập phương (8 nguyên tử) và 6 nguyên tử khác nằm ở tâm của các mặt của hình lập phương. Cấu trúc này chứa 4 nguyên tử trong một ô nguyên tố). Đỉnh vạch nhiễu xạ Pt của mẫu xúc tác PtRu/C bị lệch đi một chút so với đỉnh vạch nhiễu xạ Pt của mẫu Pt/C.

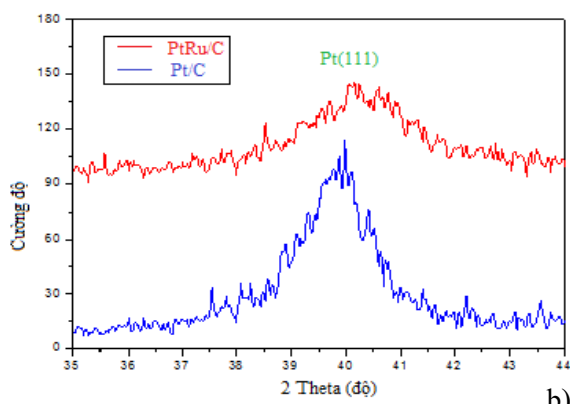
Do sự hình thành dung dịch rắn Ru trong Pt mà không có sự tách pha trong phổ nhiễu xạ PtRu/C (hoặc Ru tồn tại ở trạng thái vô định hình, dạng ốc đảo (island) trên bề mặt củ hợp kim PtRu). Xúc tác PtRu/C có đỉnh nhiễu xạ Pt tại góc lớn hơn so với xúc tác Pt/C mà không có peak nào khác ngoại trừ peak FCC của Pt. Sự thay thế một vài nguyên tử Pt bằng nguyên tử Ru có đường kính nhỏ hơn ($r_{Ru}=0,133 \text{ nm}$; $r_{Pt}=0,138 \text{ nm}$) trong xúc tác PtRu/C đã làm cho góc nhiễu xạ lớn hơn, hằng số

mạng thấp hơn so với xúc tác Pt/C. Ngoài ra, mẫu xúc tác PtRu/C còn có sự gia tăng góc nhiễu xạ Bragg và sự giãn rộng của peak nhiễu xạ đối với

mẫu có thêm thành phần Ru. Điều này chứng tỏ có sự giảm thông số mạng và kích thước hạt.



1a) Mẫu Pt/C và PtRu/C



1b) Mẫu Pt/C và PtRu/C tại mặt mạng (111)

Hình 1: Giãn độ nhiễu xạ tia X của mẫu Pt/C và PtRu/C

Các giá trị thông số mạng biểu diễn trong Bảng 1 và Bảng 2. Kích thước hạt trong 2 mẫu có sự giảm dần theo thứ tự là Pt/C, PtRu/C, điều đó làm tăng hiệu ứng nano của mẫu (Bảng 1). Ngoài ra, giãn độ nhiễu xạ tia X cho thấy có sự chênh lệch giữa các góc nhiễu xạ theo chiều hướng tăng khi thêm thành phần Ru vào Pt, cụ thể như sự mở rộng đỉnh phản xạ (111) trong cấu trúc FCC được biểu diễn trong Hình 1b. Ở giá trị 2θ của peak (111) mẫu PtRu/C là 40,2°, trong khi giá trị của Pt/C là 39,9°. Xu hướng tương tự đã được nhân rộng cho các peak nhiễu xạ (200) và (220). Điều này chứng

tỏ thành phần Ru thêm vào cấu trúc mạng Pt tương tác với các thành phần trong mẫu nên làm cho các góc nhiễu xạ Bragg ứng của mẫu Pt/C và PtRu/C khác nhau. Ngoài ra, nó cũng làm cho khoảng cách giữa các mặt mạng (111) và (220) cũng khác nhau (Bảng 2) – được xác định dựa theo phương trình Vulf-bragg: $2d\sin\theta=n\lambda$ với θ là góc phản xạ; λ là bước sóng của tia X. Sự chênh lệch của các góc nhiễu xạ Bragg và các mặt mạng Pt (111), (200) tương đối nhỏ, chứng tỏ là sự tham gia của Ru vào trong cấu trúc mạng Pt chưa nhiều.

Bảng 1: Các giá trị đo XRD được của Pt/C và PtRu/C

Mẫu	Vị trí góc (2θ – độ)	Kích thước hạt (nm)	Độ phân tán	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Diện tích bề mặt (m ² .g ⁻¹)
Pt/C	39,9	6,9	1,583	15,818	2396,310
PtRu/C	40,2	5,5	1,983	15,818	1912,549

Bảng 2: Các giá trị khoảng cách các mặt mạng của Pt/C và PtRu/C

Mẫu	Khoảng cách giữa các mặt mạng (111) (nm)	Khoảng cách giữa các mặt mạng (200) (nm)	Khoảng cách giữa các mặt mạng (220) (nm)
Pt/C	2,26326	1,96073	1,38566
PtRu/C	2,25759	1,96470	1,38198

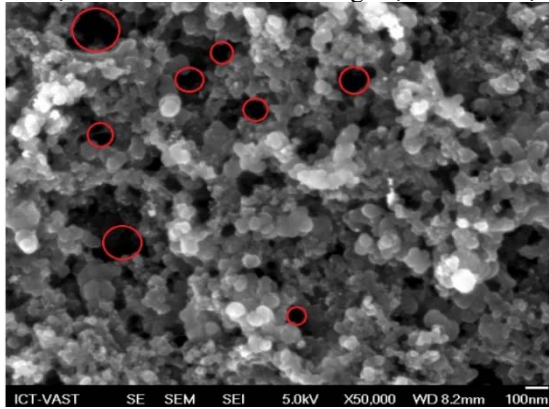
Hình ảnh FESEM (Hình 2) cho thấy sự phân bố các hạt xúc tác trên bề mặt điện cực Pt/C là khá đồng đều và có nhiều khe hở. Mạng điện cực có cấu trúc lỗ xốp thể hiện khá rõ nét tuy nhiên cũng có thể nhận ra cấu trúc lỗ xốp bề mặt điện cực không đồng nhất, độ xốp trên bề mặt điện cực không cao.

Từ ảnh FESEM, đường kính trung bình của lỗ xốp bề mặt điện cực Pt/C và PtRu/C được tính khoảng từ 0,1 – 0,3 μm.

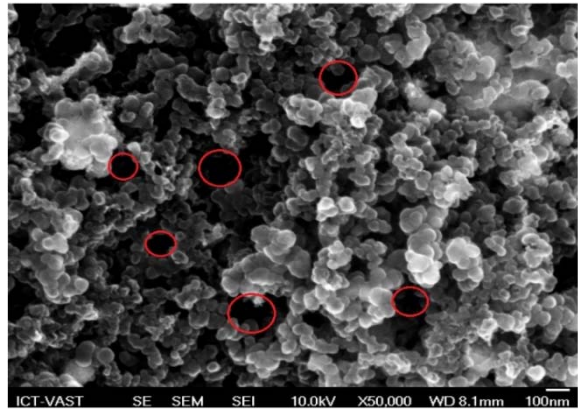
Điện cực PtRu/C có sự phân bố lỗ xốp không đồng đều và dễ tích tụ thành từng đám hơn điện cực Pt/C. Vì vậy, cường độ khuếch tán hỗn hợp phản ứng trong hạt xúc tác trên bề mặt điện cực không đồng đều nên khả năng phản ứng trên bề

mặt điện cực PtRu/C cũng không đồng đều. Điều này làm ảnh hưởng đến hiệu suất của pin. Tuy nhiên, có thể thấy là kích thước hạt PtRu/C nhỏ hơn hạt xúc tác Pt/C nên làm tăng diện tích bề mặt

của điện cực PtRu/C. Kết quả là khả năng phản ứng trên bề mặt điện cực PtRu/C tốt hơn điện cực Pt/C.



2a) điện cực Pt/C



2b) điện cực PtRu/C

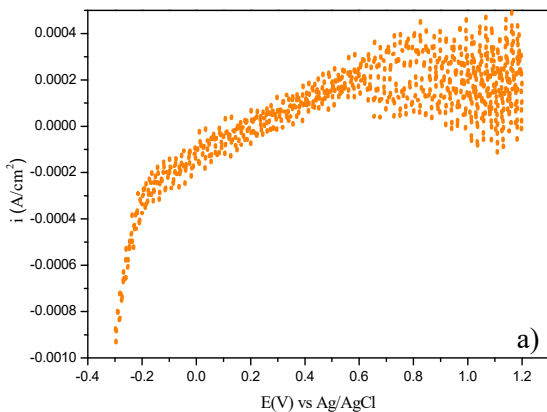
Hình 2: Ảnh FESEM của điện cực Pt/C và PtRu/C

3.2 Tính chất điện hóa của các hệ điện cực Pt/C và PtRu/C

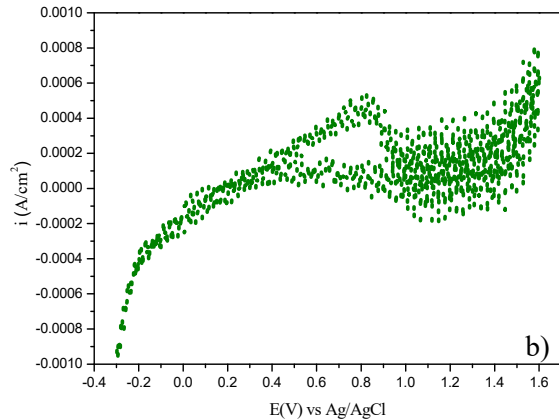
Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV – cyclic voltammetry) được sử dụng để khảo sát tính chất điện hóa và hoạt tính xúc tác của điện cực Pt/C và PtRu/C. Môi trường chất điện ly methanol (MeOH) hay ethanol (EtOH) sử dụng có cùng tính chất với môi trường thực tế pin nhiên liệu vận hành khi sử dụng.

3.2.1 Đường cong quét thế vòng tuần hoàn trên carbon

Trong MeOH, đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) ở khoảng thế từ -0,3 – 1,2 V không có sự thay đổi lớn về mật độ dòng đo và không có sự xuất hiện của peak oxy hóa khử. Khi thế dương hơn so với 1,2 V đường cong CV thu được cũng tương tự, như vậy bề mặt carbon không xúc tác cho phản ứng oxy hóa methanol (MeOH) trong vùng thế khảo sát.



a) Khoảng thế - 0,3 – 1,2 V



b) Khoảng thế -0,3–1,6 V (vs Ag/ AgCl)

Hình 3: Đường cong CV của điện cực carbon trong dung dịch 2M EtOH + 1M H₂SO₄ với tốc độ quét 50mV/s

Trong dung dịch ethanol (EtOH), đường cong CV trong khoảng thế từ - 0,3 – 1,2 V có độ nhiễu lớn và không nhận rõ peak oxy hóa hay peak khử (Hình 3a). Tuy nhiên, khi thế dương hơn đến 1,6 V

(Hình 3b) nhận thấy có sự xuất hiện của peak oxy hóa không thuận nghịch ở 0,8 V, điều này cho thấy EtOH bắt đầu bị oxy hóa. Theo lý thuyết điện hóa quá trình oxy hóa diễn ra ở thế rất dương cũng có

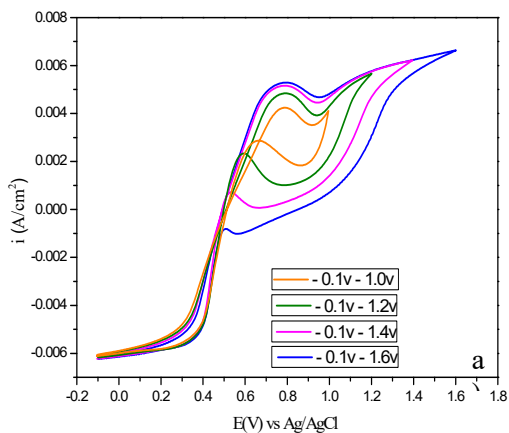
thể ứng với sự oxy hóa nước giải phóng oxy. Như vậy, ta có thể kết luận rằng trong dung dịch điện ly có EtOH, H₂SO₄ và nước thì quá trình oxy hóa chất điện ly bắt đầu diễn ra tại thế lớn hơn 1,2 V.

3.2.2 Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của điện cực Pt/C và PtRu/C

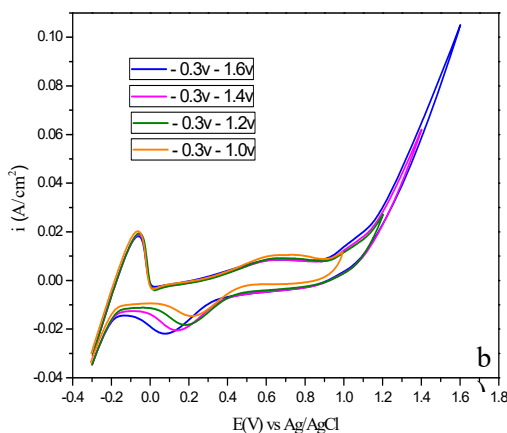
Hình 4 cho thấy khi quét thế về phía dương, MeOH bị oxy hóa (peak anode) trong khoảng thế từ 0,75 V đến 0,95 V. Khi quét thế về phía âm, xuất hiện sự khử (peak cathode) trong vùng thế từ 0,7 – 1,0 V, ngoài ra có một peak anode khác trong khoảng thế 0,4 – 0,6 V. Sự xuất hiện peak oxy hóa khi quét theo chiều ngược là do MeOH không bị oxy hóa hoàn toàn ở chiều quét thuận. Do vậy, sản phẩm của quá trình oxy hóa là các hợp chất hay các gốc trung gian có chứa carbon chưa kịp chuyển hóa

thành dạng sản phẩm bền CO₂ sẽ tiếp tục bị oxy hóa trong chiều ngược. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Manohara và Goodenough (Liang Hong và Zhaolin Liu, 2007).

Đối với xúc tác Pt/C, khi thay đổi thế quét về phía dương hơn, cường độ peak oxy hóa trong khoảng thế 0,75 – 0,90 V tăng lên đáng kể. Tỷ lệ I_f/I_b giữa mật độ dòng của peak anode thuận (I_f) và peak anode chiều ngược (I_b) biểu diễn khả năng tích tụ sản phẩm trung gian có chứa carbon trên bề mặt điện cực. Tỷ lệ I_f/I_b thấp chứng tỏ sự oxy hóa MeOH để tạo thành CO₂ là không hoàn toàn; tỷ lệ I_f/I_b lớn, quá trình oxy hóa tương đối hoàn toàn và các sản phẩm trung gian chuyển đổi nhanh về dạng CO₂ nên sản phẩm tích tụ trên bề mặt sẽ ít hơn.



a) Điện cực Pt/C



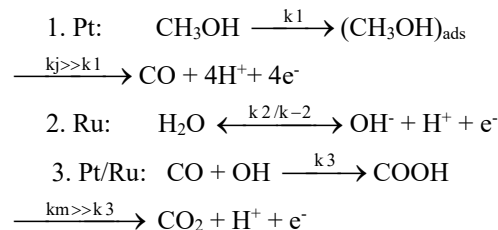
b) Điện cực PtRu/C

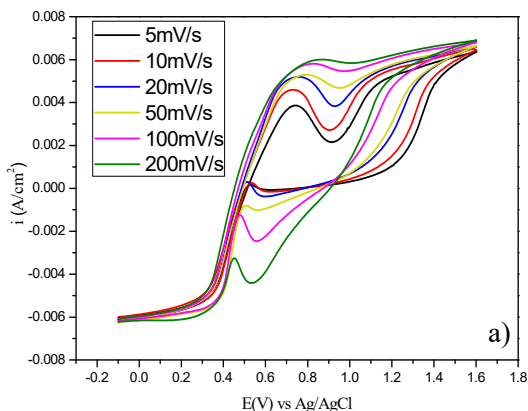
Hình 4: Đường cong CV trong dung dịch 1M MeOH + 2M H₂SO₄ với tốc độ quét 50 mV/s

Đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) của MeOH trên PtRu/C (Hình 4b) có mật độ dòng của peak oxy hóa trên điện cực PtRu/C lớn hơn gấp 10 lần so với điện cực Pt/C và có sự xuất hiện của peak anode trong vùng thế - 0,2 – 0 V là do sự giải hấp của khí hydrogen trên bề mặt xúc tác (Liang Hong và Zhaolin Liu, 2007). Trên thực tế, khí H₂ có thể hấp phụ lên các vị trí tâm xúc tác có chứa Pt và chuyển thành H⁺ do khả năng tự xúc tác điện hóa của platin ngay cả khi không có sự phân cực. Nghiên cứu của Vidakovic (Song *et al.*, 2006) với PtRu dạng keo cho thấy vùng hấp phụ và giải hấp H₂ diễn ra trong vùng thế từ 0 – 0,4 V và thường thể hiện rõ khi hàm lượng Pt chiếm hơn 50 % trong thành phần xúc tác.

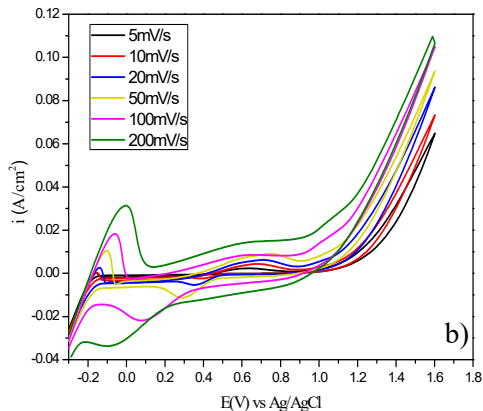
Một số nghiên cứu cho thấy khi hàm lượng Ru trong xúc tác PtRu tăng, đường cong phân cực thế

hiện tính chất giả điện dung (pseudocapitance) do sự hoạt hóa của Ru trong nước tạo thành dạng hydroxit hay oxit ngâm nước của Ru. Cơ chế oxy hóa MeOH trên PtRu/C được đề nghị là cơ chế hoạt hóa đa tâm (Liang Hong và Zhaolin Liu, 2007) bao gồm sự hấp phụ MeOH trên tâm xúc tác Pt và sự hấp phụ nước trên tâm xúc tác Ru. Các phương trình phản ứng được mô tả như sau:





a) Điện cực Pt/C



b) Điện cực PtRu/C

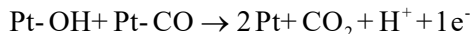
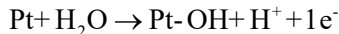
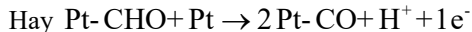
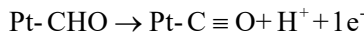
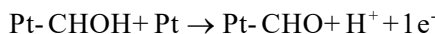
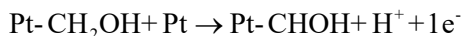
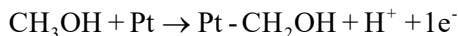
Hình 5: Đường cong CV trong dung dịch 2M MeOH / 1M H₂SO₄ với thế quét từ - 0,1 V – 1,6 V ở các tốc độ quét khác nhau

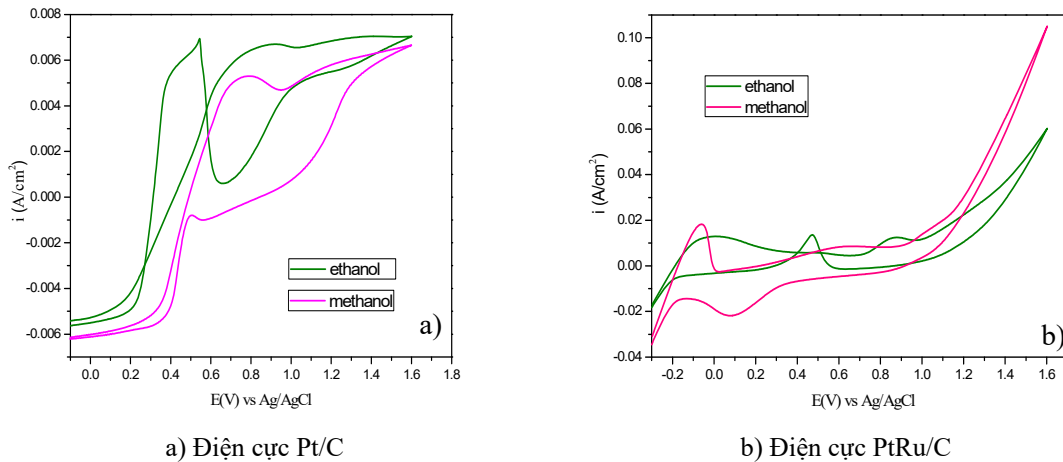
Cơ chế phản ứng như trên cho thấy Ru trong xúc tác PtRu/C tham gia vào quá trình phân li nước tạo thành -OH giúp cho quá trình hấp phụ CO xảy ra nhanh hơn trường hợp chỉ có Pt. Sự hấp phụ CO bởi OH còn giúp đẩy nhanh sự chuyển hóa CO về dạng bền CO₂, giảm khả năng liên kết với các tâm Pt hoạt hóa khác và giảm bớt nguy cơ mất hoạt tính của xúc tác.

Khảo sát quá trình ở các tốc độ quét khác nhau (Hình 5) nhận thấy khi quét thế về phía dương giá trị i_{pa} , i_{pc} tăng lên và peak giãn rộng. Theo lý thuyết sự tăng mật độ dòng (i_p) theo tốc độ quét thế tuân theo phương trình Randle – Sevcik: $I_p = - (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$.

Sự biến thiên của mật độ dòng oxy hóa theo tốc độ quét thế trên điện cực PtRu/C không giống như trên điện cực Pt/C mà có xu hướng tăng tuyến tính với tốc độ quét. Vì vậy, phản ứng oxy hóa trên bề mặt PtRu/C bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích và điều này tương đồng với cơ chế xúc tác đa tâm trên bề mặt Pt và Ru đã được giải thích ở trên.

Hình 6 biểu diễn đường cong quét thế vòng tuần hoàn với điện cực Pt/C trong của dung dịch MeOH và EtOH. MeOH bắt đầu bị oxy hoá khi thế tăng đến giá trị 0,3 V và đạt cực đại oxy hóa tại 0,75 V (so với Ag, AgCl). Sự oxy hóa MeOH trên Pt xảy ra các giai đoạn khử hydro, hấp thụ hóa học khí CO, hấp thụ nhóm chất OH, tương tác hóa học giữa các chất CO và OH bị hấp thụ và sự thoát khí diễn ra cụ thể, như sau:





Hình 6: Đường cong CV trong 2M MeOH /1M H₂SO₄ và 2 M EtOH /1M H₂SO₄ ở khoảng thế từ -0,3 – 1,6 V với tốc độ quét 50 mV/s

Tương tự, EtOH cũng xảy ra quá trình oxy hóa như MeOH nhưng ở thế nhỏ hơn, khoảng 0,2 V và đạt giá trị cực đại tại là 0,8 V. Mật độ dòng của peak anode trong trường hợp EtOH có giá trị lớn hơn so với MeOH cho thấy nhiên liệu EtOH dễ bị oxy hóa hơn MeOH trên điện cực Pt/C.

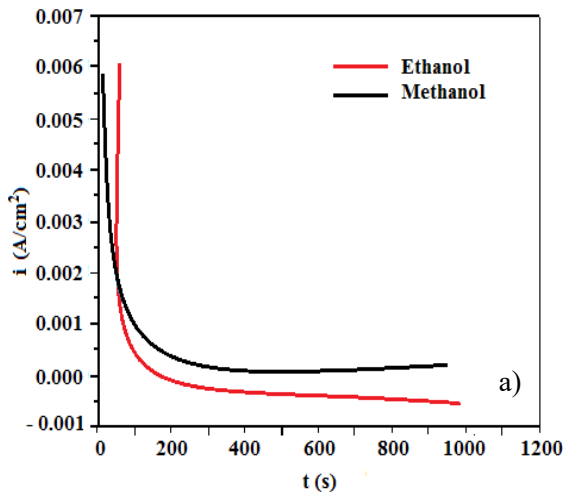
Trong quá trình quét ngược thế về phía âm, cả MeOH và EtOH đều có sự tạo thành peak anode tại thế 0,5 V và 0,3 V (so với Ag /AgCl) nhưng giá trị mật độ dòng của peak anode trong EtOH lớn hơn đáng kể so với trong MeOH.

Điều này có thể được giải thích do sự oxy hóa EtOH tạo ra nhiều sản phẩm trung gian hơn so với MeOH và các sản phẩm trung gian này khó bị oxy hóa tiếp để tạo thành sản phẩm bền là CO₂. Các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa EtOH có thể bao gồm Pt - OCH₂CH₃, Pt - CHOH - CH₃, (Pt)₂=COH - CH₃, Pt - COCH₃ và Pt - C ≡ O liên kết chặt chẽ với các tâm hấp phụ trên bề mặt xúc tác Pt (Liang Hong, và Zhaolin Liu, 2007). Điều tương tự cũng quan sát thấy với hệ xúc tác PtRu/C. Như vậy, có thể thấy rằng việc sử dụng nhiên liệu EtOH đối với các điện cực xúc tác Pt/C hay PtRu/C đều không mang lại hiệu quả cao so với sử dụng

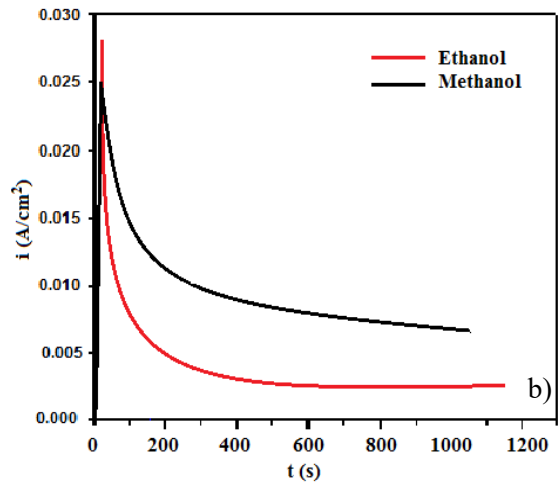
MeOH. Khả năng làm nhiễm độc xúc tác của ethanol là rất lớn do sự tạo thành một lượng lớn gốc tự do có chứa carbon và chiếm lấy các tâm hấp phụ hoạt tính. Ngay cả khi sử dụng xúc tác đa kim loại PtRu/C nhưng vẫn không khắc phục hoàn toàn sự nhiễm độc xúc tác do các gốc tự do tạo thành.

3.3 Hoạt tính xúc tác điện hóa theo thời gian

Phương pháp đo dòng - thời (chronoamperometry method) được sử dụng để khảo sát tính chất xúc tác điện hóa của các hệ điện cực. Hình 7 biểu diễn các đường cong phân cực ghi dòng theo thời gian tại thế bắt đầu có ra sự oxy hóa MeOH hay EtOH của xúc tác Pt/C và PtRu/C là (0,4 V so với Ag/AgCl). Trên cả hai loại điện cực Pt và PtRu đều nhận thấy sự giảm của mật độ dòng điện theo thời gian và giá trị dòng đạt mức ổn định không đổi sau khoảng thời gian 600 s. Trong dung dịch EtOH, mật độ dòng giảm nhanh hơn so với trong dung dịch MeOH. Như vậy, hoạt tính xúc tác oxy hóa trong MeOH tốt hơn trong EtOH và điều này cũng phù hợp với kết quả quét thế vòng tuần hoàn trong MeOH và EtOH trên bề mặt điện cực Pt/C hay PtRu/C.



a) Điện cực Pt/C



b) Điện cực PtRu/C

Hình 7: Đường cong phân cực trong dung dịch 1M MeOH + 2M H₂SO₄ và dung dịch 1M EtOH + 2M H₂SO₄

Dựa trên đường dòng-thời, tốc độ được xác định giảm hoạt tính (nhiễm độc xúc tác) của các điện cực Pt/C và PtRu/C như trong Bảng 3. Các kết quả tính toán tương đồng với những phân tích dựa trên kết quả của đường cong thế vòng tuần hoàn khảo sát trên bề mặt các điện cực trong các dung môi khác nhau.

Bảng 3: Tốc độ nhiễm độc xúc tác của điện cực Pt/C và PtRu/C trong dung dịch MeOH và EtOH

Điện cực	Dung dịch điện ly	Tốc độ nhiễm độc(% s ⁻¹)
Pt/C	CH ₃ OH	0,00571
	C ₂ H ₅ OH	0,08750
PtRu/C	CH ₃ OH	0,00588
	C ₂ H ₅ OH	0,02155

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này các vi hạt Pt và PtRu có kích thước nano trên nền carbon đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Việc khảo sát đặc tính điện hoá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn cho thấy mật độ dòng của quá trình oxy hoá methanol và ethanol trên điện cực PtRu/C cao hơn trên điện cực Pt/C. Quá trình oxy hóa methanol và ethanol là không thuận nghịch và không hoàn toàn. Quá trình oxy hóa methanol trên cả xúc tác Pt/C và PtRu/C là tốt hơn của ethanol.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ từ chương trình nghiên cứu khoa học của Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh cũng

như chương trình nghiên cứu cấp cơ sở của Viện Vật lý Thành phố Hồ Chí Minh cho đề tài nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

A. Di Blasi, A. S. Aricò, E. Modica, P. Cretì, V. Antonucci, and V. Baglio, 2006. Electrochemical Analysis of Direct Methanol Fuel Cells for Low Temperature Operation. International Journal of Electrochemical Science. vol 1: 71-79.

A.O. Neto, E.V. Spinace, and M. Linardi, 2003. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. Journal of Power Sources. 129 : 121-126.

A.S. Arico, S. Srinivansan, and V. Antonucci, 2001. Fuel Cell 2. Ken Kuang, Torrey Hills Technologies, LLC 10401 Roselle St., Suite 205, San Diego, CA 92121. vol .1, No.2:133.

Abigail Rose, Andrea E. Russell, Brian Theobald, Colin R. King, David Thompsett, Fredrick W. Mosselmans, Hazel Davies, Richard J. K. Wiltshire, Peter P. Wells, Mark Robertsc and Martin P. Hogarth, 2009. Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts. Physical Chemistry Chemical Physics. 11: 2305–2313.

C.W. Wong, J.W.Guo, J.Prabhuram, R. Chen, and T.S.Zhao, 2005. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. Electrochimica Acta 51: 754–763.

C. Song, D.P. Wilkinson, H. Liu, H. Wang, and L. Zhang, 2006. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. Journal Power Sources 155: 95.

- G. Hoogers, 2003. Fuel cell technology handbook. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C, 360 pages
- Liang Hong, and Zhaolin Liu, 2007. Electrochemical characterization of the electrooxidation of methanol, ethanol and formic acid on Pt/C and PtRu/C electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 37: 505 – 510.
- Gurau, Smotkin, and E. S., 2000. Methanol crossover indirect methanol fuel cells: a link between power and energy density. *Journal Power Sources*. 112 (2): 339-352.
- H. Bonnemann, K.S. Nagabhushana, M. Christov, S. Kinge, T. Vidakovic, W. Fei, 2007. PtRu colloidal catalysts: Characterisation and determination of kinetics for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*. 52: 2277-2284.
- Jie Zhao, Weixiang Chen, Yifan Zheng, Xiang Li, and Zhude Xu, 2006. Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation. *Journal of Materials Science*. 41: 5514 – 5518.