

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

PHẠM QUỐC HẬU

**VẬT LIỆU NỀN ĐA CHỨC NĂNG $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) CHO
PLATINUM ĐỂ CẢI THIỆN HOẠT TÍNH VÀ KHẢ NĂNG CHỐNG NGỘ
ĐỘC CO CHO PIN NHIÊN LIỆU SỬ DỤNG TRỰC TIẾP ALCOHOL**

Ngành: Kỹ Thuật Hóa Học

Mã số ngành: 62520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2022

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

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Hồ Thị Thanh Vân

Người hướng dẫn 2: PGS. TS. Nguyễn Trường Sơn

Phản biện độc lập:

Phản biện độc lập:

Phản biện: PGS. TS. Trần Văn Mẫn

Phản biện: PGS. TS. Nguyễn Đình Thành

Phản biện: PGS. TS. Nguyễn Nhị Trự

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại Khoa Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại Học Bách Khoa – Đại Học Quốc Gia TP. HCM 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. **Hau Quoc Pham**, Tai Thien Huynh, Long Giang Bach, Van Thi Thanh Ho, *Synthesis and characterization the multifunctional nanostructures $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) supports as robust non-carbon support for Pt nanoparticles for direct ethanol fuel cells*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Available online 31 March 2020 (**IF = 5.816, Q1**).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.066>.

2. **Hau Quoc Pham**, Tai Thien Huynh, Anh Tram Ngoc Mai, Thang Manh Ngo, Long Giang Bach, Van Thi Thanh Ho, *Wire-like Pt on mesoporous $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ nanomaterial with compelling electro-activity for effective alcohol electro-oxidation*, **Scientific Reports** 2019, 9, 14791 (**IF = 4.379, Q1**).

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51235-4>.

3. **Hau Quoc Pham**, Tai Thien Huynh, Son Truong Nguyen, Nam Nguyen Dang, Long Giang Bach, Van Thi Thanh Ho, *Superior CO-tolerance and stability toward alcohol electro-oxidation reaction of 1D-bimetallic platinum-cobalt nanowires on tungsten-modified anatase TiO_2 nanostructure*, **Fuel** 2020, 276, 118078 (**IF = 6.609, Q1**).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118078>.

DANH MỤC HỘI NGHỊ KHOA HỌC

Hội nghị khoa học quốc tế

1. The 4th International Conference on Alternative Fuels, Energy and Environment (ICAFEE 2019): Future and Challenges, Feng Chia University, Taichung, Taiwan, October 19-20, 2019.

Trình bày báo cáo dạng Poster

2. Asian Clean Energy Forum 2019, Asian Development Bank, Manila, Philippines, June 17-21, 2019.

Thành viên tham gia

3. 4th International Conference of Chemical Engineering and Industrial Biotechnology 2018, Kuala Lumpur, Malaysia, August 1-2, 2018.

Trình bày báo cáo miệng

DANH MỤC ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC

1. Chủ nhiệm đề tài khoa học, Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nền cấu trúc nano $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ cho xúc tác Platinum (Pt) ứng dụng trong pin nhiên liệu. Trung tâm Phát triển Khoa Học và Công Nghệ Trẻ, Thành Đoàn TP. HCM, Việt Nam (Project No. 10/2018/HĐ-KHCN-VU), 2018 – 2019.

Kết quả nghiệm thu: ***Xuất sắc***

2. Nghiên cứu sinh, Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá đặc tính của cấu trúc nano đa chức năng $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$) làm chất nền và đồng xúc tác hỗ trợ cho Pt và PtRu nâng cao hoạt tính và độ bền của pin nhiên liệu. Quỹ Phát Triển Khoa Học và Công Nghệ Quốc Gia, Việt Nam (Project No. 104.03-2018.367), 2019-2021.

Tình trạng: ***Đang tiến hành.***

TÓM TẮT

Biến đổi khí hậu và ô nhiễm môi trường trên thế giới ngày càng trở nên tồi tệ do sự phát thải của các chất ô nhiễm từ việc đốt các nhiên liệu hóa thạch truyền thống. Hơn nữa, trữ lượng nhiên liệu hóa thạch trên thế giới là giới hạn và sẽ cạn kiệt trong vài thập kỷ tới, do đó, nhu cầu tìm kiếm các nguồn năng lượng thay thế sạch và có khả năng tái tạo được ưu tiên. Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (DAFCs) đang được nghiên cứu và sử dụng trong nhiều lĩnh vực như vận chuyển và các thiết bị cầm tay do ít phát thải khí nhà kính, hiệu suất chuyển đổi năng lượng tương đối cao, chi phí vận hành thấp, khả năng lưu trữ và vận chuyển dễ dàng và an toàn của nhiên liệu alcohol. Tuy nhiên, động học cho phản ứng oxi hóa chậm và sự ngộ độc CO của xúc tác Pt là những hạn chế chính ảnh hưởng trực tiếp tới hiệu suất hoạt động của DAFCs trong thời gian hoạt động lâu dài. Vật liệu xúc tác hợp kim Pt với Ru đang được sử dụng như xúc tác hiệu quả cho phản ứng oxi hóa nhiên liệu alcohol do hoạt tính xúc tác và khả năng chống ngộ độc CO cao, nhưng sự dễ hòa tan của kim loại Ru tại thế hoạt động của pin nhiên liệu dẫn tới sự không ổn định của vật liệu xúc tác này. Ngoài ra, giá thành cao và lượng Ru tự nhiên tương đối thấp cũng là một nhược điểm của xúc tác Pt-Ru.

Để giải quyết vấn đề này, tôi tổng hợp và khảo sát đặc tính của vật liệu cấu trúc nano $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) như vật liệu nền xúc tác đa chức năng với vai trò đồng xúc tác để cải thiện hoạt tính và độ bền của vật liệu xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol. Ngoài ra, việc điều khiển hình dạng và cấu trúc của kim loại xúc tác cũng được kết hợp trong luận án này để cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu xúc tác điện hóa cho phản ứng oxi hóa alcohol, thúc đẩy sự ứng dụng của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol.

Vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt để khảo sát sự ảnh hưởng của lượng Vonfram (W) lên đặc tính xúc tác của vật liệu Pt/W-doped TiO_2 cho phản ứng oxi hóa ethanol. Độ dẫn điện và diện tích bề mặt riêng của vật liệu nền tăng đáng kể khi lượng W pha tạp là 20 at% ($Ti_{0.8}W_{0.2}O_2$) và 30 at% ($Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$), và khi tăng lên tới 40 at% thì độ dẫn điện hầu như không thay đổi, trong khi đó diện tích bề mặt riêng giảm rõ rệt.

Kết quả điện hóa chỉ ra rằng vật liệu xúc tác 20 wt% Pt/W-doped TiO_2 ($x = 0.6; 0.7; 0.8$) thể hiện hoạt tính tốt hơn so với xúc tác Pt/C (E-TEK), trong đó xúc tác Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện hoạt tính cao nhất với cường độ là $260.223 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, gấp 2 lần so với vật liệu xúc tác 20 wt% Pt/C (E-TEK).

Lần đầu tiên, vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi (nanowires) được tổng hợp thành công trên nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ bằng phương pháp khử hóa học đơn giản tại nhiệt độ phòng không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Vật liệu 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện ưu điểm của cả cấu trúc nano 1D Pt và vật liệu $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ cho phản ứng oxi hóa methanol và ethanol với thế bắt đầu oxi hóa thấp ($\sim 0.1 \text{ V}_{\text{NHE}}$ của MOR và $\sim 0.2 \text{ V}_{\text{NHE}}$ của EOR), cường độ cao ($355.29 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ của MOR và $325.01 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ của EOR) và độ bền xúc tác vượt trội so với Pt NPs/C.

Đặc biệt, xúc tác hợp kim 1D Pt_3Co dạng sợi (NWs) với đường kính khoảng 4 nm và dài khoảng vài chục nanomet cũng được tổng hợp thành công trên vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ bằng phương pháp khử hóa học tại nhiệt độ phòng. Vật liệu 1D Pt_3Co NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện hoạt tính cao ($393.29 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$ cho MOR và $341.76 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$ cho EOR), thế bắt đầu phản ứng oxi hóa thấp ($\sim 0.1 \text{ V}_{\text{NHE}}$ của MOR và $\sim 0.2 \text{ V}_{\text{NHE}}$ của EOR). Hơn nữa, kết quả đo CO-stripping thể hiện khả năng chống ngộ độc CO vượt trội của vật liệu xúc tác 1D Pt_3Co NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ với peak oxi hóa CO_{ads} tại $0.64 \text{ V}_{\text{RHE}}$, thấp hơn đáng kể so với vật liệu xúc tác truyền thống Pt NPs/C ($0.78 \text{ V}_{\text{RHE}}$).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1 Pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol

Pin nhiên liệu là một thiết bị điện hóa chuyển đổi liên tục và trực tiếp hóa năng của nhiên liệu được cung cấp bên ngoài và chất oxi hóa thành điện năng. Hydrogen được sử dụng như nhiên liệu tại điện cực anode do động học oxi hóa nhanh và hiệu suất cao. Tuy nhiên, hydrogen là nguồn năng lượng thứ cấp, có nghĩa là nó không thể khai thác trực tiếp mà phải được sản xuất từ các nguồn khí tự nhiên hoặc điện phân nước [1]. Ngoài ra, việc lưu trữ và phân phối khó khăn là rào cản chính của việc sử dụng nhiên liệu hydrogen. Gần đây, alcohol

(methanol và ethanol) nổi lên như một nguồn nhiên liệu thay thế đầy hứa hẹn vì chúng là chất lỏng dưới nhiệt độ và áp suất môi trường xung quanh, làm cho việc lưu trữ và phân phối trở nên dễ dàng và an toàn hơn [1, 3].

Sự oxi hóa nhiên liệu tại điện cực anode đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất hoạt động của DAFCs. Hiện nay, Pt dạng cầu gắn trên carbon được sử dụng rộng rãi như vật liệu xúc tác cho phản ứng oxi hóa alcohol. Tuy nhiên, động học cho phản ứng oxi hóa chậm và sự ngộ độc CO trên bề mặt Pt, sự ăn mòn điện hóa của vật liệu nền carbon là những thách thức lớn cho việc thương mại hóa của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol. Hợp kim Pt với Ru được xem như là vật liệu xúc tác hiệu quả cho phản ứng oxi hóa alcohol, nhưng sự dễ hòa tan Ru từ xúc tác PtRu tại thế hoạt động của pin, có thể dẫn tới sự suy giảm hiệu suất của pin nhiên liệu [100]. Do đó, việc tìm kiếm các vật liệu xúc tác với hoạt tính và độ bền cao là vấn đề cấp bách của pin nhiên liệu sử dụng alcohol.

1.2 Vật liệu nền W-doped TiO₂ trong pin nhiên liệu

Vật liệu nano W-doped TiO₂ được tổng hợp lần đầu bởi nhóm nghiên cứu của Wang [58] và Subban [59] như vật liệu nền xúc tác tiềm năng cho Pt trong phản ứng oxi hóa hydrogen trong pin nhiên liệu. Kết quả điện hóa chỉ ra rằng vật liệu xúc tác Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ thể hiện hoạt tính và độ bền xúc tác, khả năng chống ngộ độc CO vượt trội so với xúc tác thương mại PtRu/C (E-TEK). Tuy nhiên, quy trình tổng hợp phức tạp kết hợp với giai đoạn nung dẫn tới kích thước hạt lớn (~50 nm) và hiện tượng hạt kết tụ, do đó, hạn chế cho sự phân bố của các hạt xúc tác nano Pt. Để giải quyết vấn đề này, nghiên cứu trước của nhóm tôi [60] đã sử dụng phương pháp dung nhiệt một giai đoạn với các tiền chất vô cơ mà không sử dụng chất hoạt động bề mặt/chất ổn định và xử lý nhiệt, làm giảm kích thước hạt và sự kết tụ của vật liệu nền Ti_{0.7}W_{0.3}O₂.

Tuy nhiên, những nghiên cứu trên chỉ sử dụng vật liệu Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ như nền cho các hạt xúc tác Pt không chiều (0D) trong phản ứng oxi hóa hydrogen và methanol mà chưa được nghiên cứu cho phản ứng oxi hóa ethanol. Sự oxi hóa hoàn toàn ethanol liên quan tới sự bẻ gãy liên kết C-C, vì thế quá trình này tạo ra

một số chất trung gian và làm giảm hiệu suất pin nhiên liệu [64, 65]. Do đó, sự ảnh hưởng của lượng Vonfram (W) pha tạp lên hiệu quả xúc tác của vật liệu Pt/W-doped TiO₂ cần thiết được nghiên cứu.

1.3 Vật liệu xúc tác một chiều (1D) cho phản ứng oxi hóa alcohol

Vật liệu xúc tác dựa trên Pt một chiều (1D) cho thấy một số ưu điểm trong việc cải thiện hoạt tính và độ ổn định so với vật liệu xúc tác Pt không chiều (0D) [68, 70-74]. Về hoạt tính xúc tác, hình dạng 1D tạo điều kiện cho việc chuyển electron trong suốt quá trình phản ứng do đó làm tăng cường động học phản ứng trên bề mặt vật liệu xúc tác [69, 74]. Cấu trúc nano dạng 1D thường thể hiện các mặt tinh thể năng lượng thấp (như mặt tinh thể 100 và 111 được quan sát trong cấu trúc nano kim loại quý 1D) và các mặt phẳng tinh thể có ít ranh giới mạng hơn, do đó làm giảm năng lượng bề mặt của toàn bộ hệ thống xúc tác dẫn tới hoạt tính xúc tác cao [67, 68, 75]. Các mặt đơn tinh thể mịn có thể giảm thiểu số lượng các vị trí khuyết tật kém hoạt tính xúc tác, dễ bị oxi hóa và phân hủy trong quá trình phản ứng [73, 76]. Về độ bền xúc tác, các cấu trúc nano 1D có khả năng làm giảm sự hòa tan, kết tụ và hiện tượng Ostward mà các hạt nano 0D thường mắc phải [68, 69, 75]. Do đó, cấu trúc 1D là một hướng nghiên cứu hiệu quả để phát triển vật liệu xúc tác cho pin nhiên liệu.

1.4 Vật liệu xúc tác Pt và hợp kim Pt₃Co dạng sợi trên W-doped TiO₂

Trong pin nhiên liệu, vật liệu xúc tác Pt và hợp kim Pt₃Co dạng sợi gắn trên vật liệu nền W-doped TiO₂ vẫn chưa được nghiên cứu.

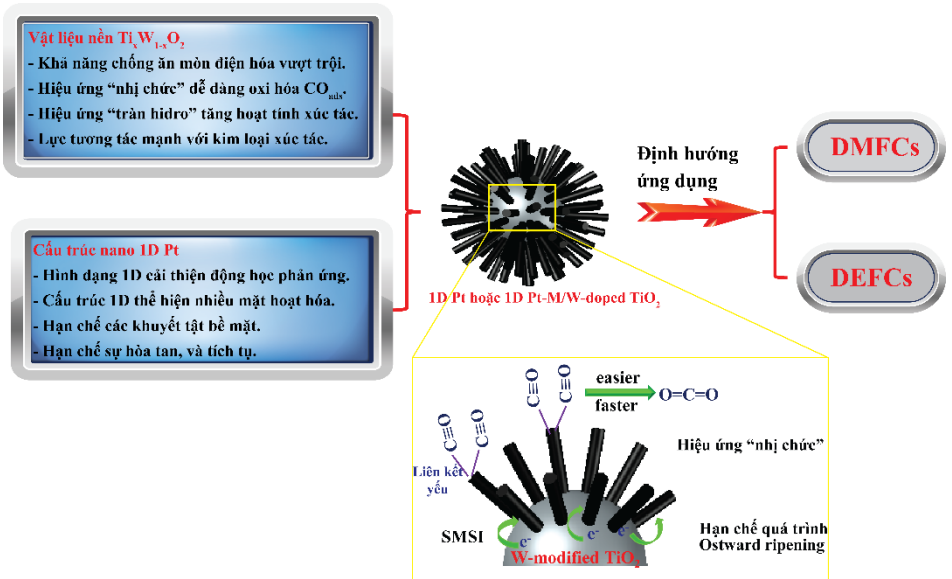
1.5 Phương pháp tổng hợp vật liệu nền W-doped TiO₂

- ✓ Phương pháp dung nhiệt một giai đoạn.

1.6 Phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác

- ✓ Phương pháp polyol có sự hỗ trợ của vi sóng.
- ✓ Phương pháp khử hóa học một giai đoạn tại nhiệt độ phòng

1.7 Mục tiêu của luận án



Hình 1. 12. Hướng nghiên cứu hiệu quả cải thiện hiệu quả xúc tác của vật liệu cho pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol.

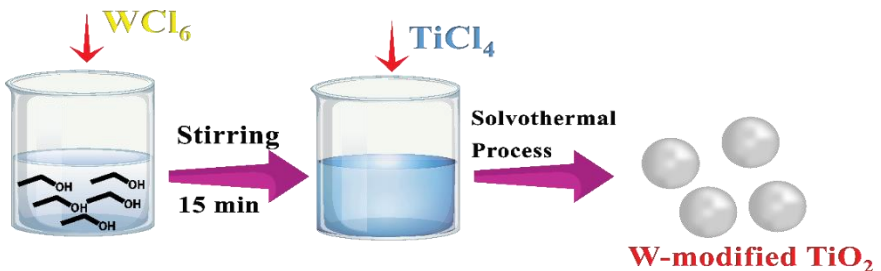
CHƯƠNG 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Tất cả các hóa chất được mua từ Sigma-Adrich, Merck và sử dụng trực tiếp trong quá trình tổng hợp.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$)

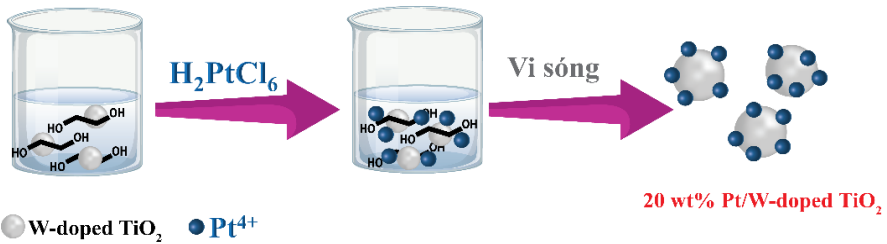


Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu nền W-doped TiO_2 .

Vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt một giai đoạn không sử dụng chất hoạt động bề mặt và giai đoạn nung (**Hình 2. 1**) [61].

2.2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa 20 wt% Pt/ $Ti_xW_{1-x}O_2$

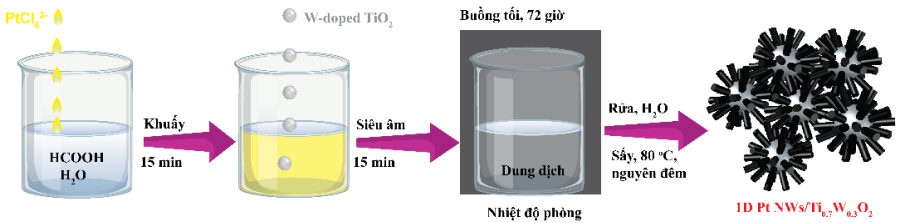
Các hạt xúc tác nano kim loại Pt được gắn trên vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ bằng phương pháp polyol có sự hỗ trợ của vi sóng sử dụng ethylene glycol như dung môi và chất khử (**Hình 2. 2**) [60, 107].



Hình 2. 2. Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa 20 wt% Pt/ $Ti_xW_{1-x}O_2$.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt dạng sợi trên nền $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$

Vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi được tổng hợp trên bề mặt vật liệu nền $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ bằng phương pháp khử hóa học đơn giản mà không cần sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc chất định hướng (**Hình 2. 3**).



Hình 2. 3. Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa 1D Pt NWs/ $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$.

2.2.4. Tổng hợp hợp kim xúc tác 1D Pt_3Co NWs/ $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$

Hợp kim xúc tác 1D Pt_3Co dạng sợi được tổng hợp trên vật liệu nền $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ bằng phương pháp khử hóa học tại nhiệt độ phòng [64, 71].

2.3. Phương pháp phân tích

Đặc tính của vật liệu nền và xúc tác được phân tích bằng nhiều phương pháp kỹ thuật cao bao gồm phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ huỳnh quang tia X (XRF), phương pháp diện tích bề mặt BET, phương pháp đo độ dẫn điện bốn mũi dò tiêu chuẩn, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM), phương pháp quét thể vòng tuần hoàn (CV), kỹ thuật dòng-thời gian (CA), phương pháp CO-stripping, phương pháp quét thể nhiều vòng lặp (ADT).

CHƯƠNG 3. TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANO $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) NHƯ VẬT LIỆU NỀN KHÔNG CARBON CHO HẠT XÚC TÁC Pt TRONG PIN NHIÊN LIỆU SỬ DỤNG TRỰC TIẾP ALCOHOL

3.1. Đặc tính của vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$)

Những kết quả khảo sát chỉ ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu nền W-doped TiO_2 trong luận án này là $200\text{ }^\circ\text{C}$ trong 10 giờ. Đặc tính của các vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ ($x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$) được phân tích bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng (BET), phương pháp đo độ dẫn điện bốn mũi dò tiêu chuẩn.

Kết quả đo BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu TiO_2 , $Ti_{0.8}W_{0.2}O_2$, $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$, $Ti_{0.6}W_{0.4}O_2$ và $Ti_{0.5}W_{0.5}O_2$ lần lượt là $125.51\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $152.32\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $201.48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $143.11\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ và $132.07\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Sự cải thiện diện tích bề mặt riêng của vật liệu W-doped TiO_2 so với vật liệu TiO_2 có thể giải thích là do sự pha tạp của W vào mạng lưới tinh thể TiO_2 dẫn tới sự hình thành các loại xen kẽ trong cấu trúc và do đó làm tăng diện tích bề mặt riêng [117]. Đối với vật liệu nền W-doped TiO_2 , vật liệu $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ thể hiện diện tích bề mặt riêng lớn nhất, trong khi đó, diện tích bề mặt riêng giảm đáng kể khi lượng W tăng lên 40 at%, điều này chỉ ra rằng diện tích bề mặt riêng tăng đáng kể với lượng W thích hợp.

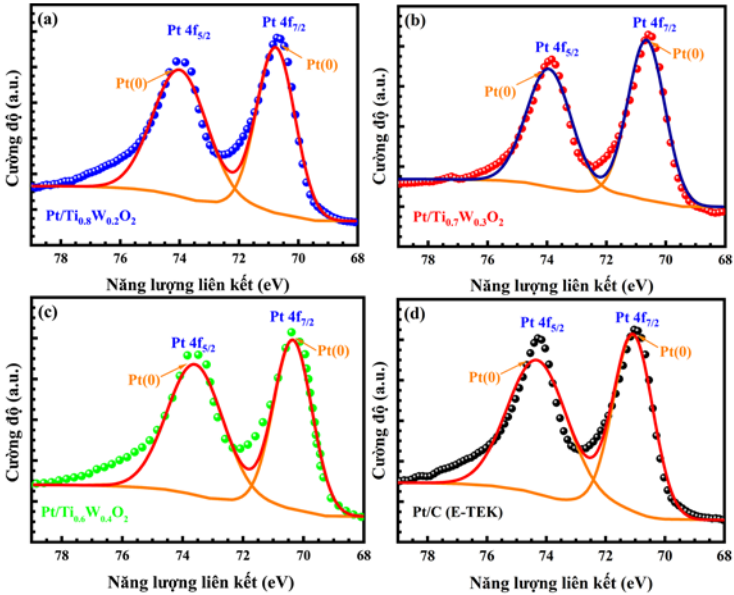
Độ dẫn điện của vật liệu $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_2$ và $\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_2$ lần lượt là $1.90 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, $2.20 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, $2.30 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ và $8.77 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, cao hơn hàng nghìn lần so với vật liệu TiO_2 ($6.23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Sự cải thiện độ dẫn điện của vật liệu W-doped TiO_2 là do (i) sự pha tạp của W trong mạng lưới tinh thể TiO_2 dẫn tới hiệu ứng “cho, nhận” electron [127, 128]; (ii) sự giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 do sự pha tạp của W dẫn tới sự cải thiện độ dẫn điện của vật liệu [129]; (iii) việc sử dụng W làm chất pha tạp có thể giải phóng tới hai electron cho mỗi nguyên tử W dẫn tới sự cải thiện độ dẫn điện của vật liệu nền W-doped TiO_2 [130-133]. Đối với vật liệu W-doped TiO_2 , độ dẫn điện của vật liệu $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_2$ cao hơn không đáng kể so với vật liệu $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ và $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_2$. Hiện tượng này có thể giải thích do một vài yếu tố như sau (i) việc thay thế Ti bởi W có thể tạo ra sự xen kẽ oxygen, là một loại giết các điện tử, dẫn đến giảm độ dẫn điện của vật liệu W-doped TiO_2 [122]; (ii) sự pha tạp một lượng lớn của W vào mạng lưới TiO_2 có thể gây ra sự biến dạng mạng lưới tinh thể TiO_2 , dẫn tới giảm độ linh động của điện tử [134-137]. Trong khi đó, độ dẫn điện của vật liệu W-doped TiO_2 giảm đáng kể khi lượng W tăng lên 50 at%, điều này là do sự hình thành các oxit W trên bề mặt $\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_2$ dẫn đến giảm độ linh động của điện tử trong vật liệu [114].

3.2. Đặc tính của vật liệu xúc tác 20 wt% Pt/ $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$ (x = 0.6; 0.7; 0.8)

Đặc tính của vật liệu xúc tác tổng hợp được khảo sát bằng các phương pháp phân tích hiện tại bao gồm phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phương pháp phân tích sự phân bố nguyên tố, phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS).

Phổ Pt 4f của vật liệu xúc tác trong **Hình 3. 8** được phân tách thành các peak Pt $4f_{5/2}$ và Pt $4f_{7/2}$ của kim loại Pt. Sự không xuất hiện các peak của Pt ở các trạng thái khác mà chỉ tồn tại dạng kim loại Pt(0) cho thấy tiền chất Pt được khử hoàn toàn bởi phương pháp polyol có sự hỗ trợ của vi sóng. So với xúc tác thương mại Pt/C (E-TEK) (74.31 eV của Pt $4f_{5/2}$ và 71.16 eV của Pt $4f_{7/2}$), vị trí năng lượng liên kết của Pt(0) trong vật liệu xúc tác Pt/ $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$ bị dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn (73.81 eV của Pt $4f_{5/2}$ và 70.05 eV của Pt $4f_{7/2}$), chỉ ra sự chuyển

electron từ vật liệu nền $Ti_xW_{1-x}O_2$ sang xúc tác Pt, dẫn tới sự giảm năng lượng mức d của Pt và do đó tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ/giải hấp các hợp chất trung gian trên bề mặt xúc tác trong quá trình oxi hóa alcohol, từ đó làm tăng hiệu quả của xúc tác [142, 143].

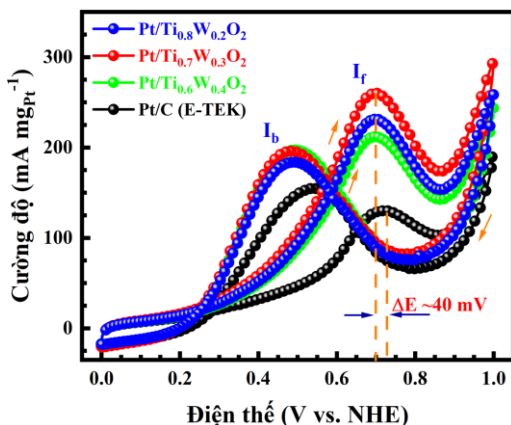


Hình 3. 8. Phổ quang điện tử tia X của Pt 4f trong vật liệu xúc tác (a) Pt/Ti_{0.8}W_{0.2}O₂, (b) Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, (c) Pt/Ti_{0.6}W_{0.4}O₂ và (d) Pt/C (E-TEK).

3.3. Đặc tính điện hóa của xúc tác 20 wt% Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.6; 0.7; 0.8)

Hình 3. 10 mô tả đường cong quét thế của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v% C₂H₅OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ với tốc độ quét 50 mV s⁻¹. Các vật liệu xúc tác tổng hợp thể hiện thế bắt đầu quá trình oxi hóa ethanol thấp hơn khoảng 220 mV so với vật liệu xúc tác thương mại Pt/C (E-TEK), chỉ ra phản ứng oxi hóa ethanol xảy ra trên vật liệu xúc tác Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ dễ dàng và nhanh hơn [109]. Vật liệu xúc tác Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.6; 0.7; 0.8) cũng thể hiện cường độ oxi hóa cao hơn Pt/C, cụ thể Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ (260.23 mA mg_{Pt}⁻¹) > Pt/Ti_{0.8}W_{0.2}O₂ (231.15 mA mg_{Pt}⁻¹) > Pt/Ti_{0.6}W_{0.4}O₂ (212.98 mA mg_{Pt}⁻¹) > Pt/C (130.62 mA mg_{Pt}⁻¹). Ngoài ra, vật liệu xúc tác Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ thể hiện tỉ lệ I_f/I_b cao hơn Pt/C theo thứ tự:

Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ (1.34) > Pt/Ti_{0.8}W_{0.2}O₂ (1.25) > Pt/Ti_{0.6}W_{0.4}O₂ (1.17) > Pt/C (0.85), chỉ ra rằng các vật liệu xúc tác Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ thể hiện khả năng chống ngộ độc CO vượt trội hơn so với vật liệu xúc tác thương mại Pt/C (E-TEK).



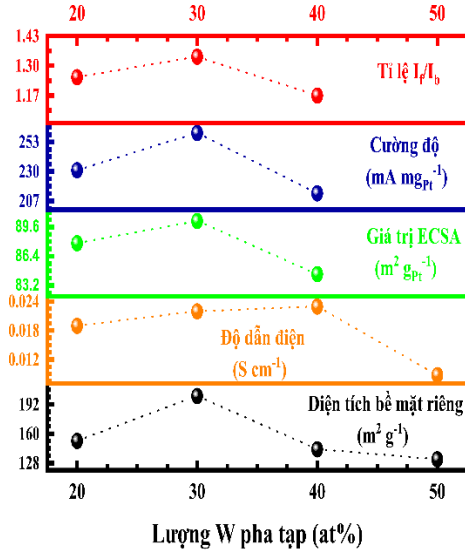
Hình 3. 15. Đường cong quét thế tuần hoàn của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v% C₂H₅OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ với tốc độ quét thế 50 mV s⁻¹.

Bảng 3. 1. So sánh độ bền xúc tác của các vật liệu sau 5000 vòng quét thế.

Vật liệu xúc tác	Phản ứng oxi hóa ethanol				
	Thế phản ứng V _{NHE}	Tỉ lệ I _f /I _b	Cường độ oxi hóa mA mg _{Pt} ⁻¹		
			Ban đầu	Sau 5000 vòng quét	Suy giảm %
Pt/Ti _{0.8} W _{0.2} O ₂	0.30	1.25	231.15	183.83	20.47
Pt/Ti _{0.7} W _{0.3} O ₂	0.30	1.34	260.23	206.84	20.52
Pt/Ti _{0.6} W _{0.4} O ₂	0.30	1.17	212.98	159.76	24.99
Pt/C (E-TEK)	0.52	0.85	130.62	68.90	47.25

Phương pháp quét thế nhiều vòng được thực hiện trong dung dịch 10 v/v% C₂H₅OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ để khảo sát độ bền xúc tác của vật liệu Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.6; 0.7; 0.8) cho phản ứng oxi hóa ethanol (EOR). Sự suy giảm của vật liệu xúc tác Pt/Ti_{0.8}W_{0.2}O₂, Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, Pt/Ti_{0.6}W_{0.4}O₂, và Pt/C (E-TEK) lần lượt là 20.47%, 20.52%, 24.99%, và 47.25% (**Bảng 3. 3**). Kết quả

này chỉ ra độ bền xúc tác cao của các vật liệu xúc tác tổng hợp được.



Hình 3. 15. Sự ảnh hưởng của lượng W pha tạp lên hiệu suất của vật liệu xúc tác 20 wt% Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.6; 0.7; 0.8) cho phản ứng oxi hóa ethanol.

Hình 3. 15 tóm tắt sự ảnh hưởng của lượng W pha tạp tới đặc tính của vật liệu nền W-doped TiO₂ và hiệu quả xúc tác của vật liệu Pt/W-doped TiO₂ cho phản ứng oxi hóa ethanol (EOR). Những kết quả thực nghiệm cho thấy diện tích bề mặt riêng và độ dẫn điện của vật liệu nền W-doped TiO₂ được cải thiện đáng kể khi pha tạp một lượng W thích hợp. Về đặc tính điện hóa, vật liệu xúc tác tổng hợp được thể hiện hoạt tính và độ bền cao hơn so với vật liệu xúc tác thương mại Pt/C (E-TEK). Sự cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu 20 wt% Pt/Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.6; 0.7; 0.8) được giải thích là do sự hiện diện của W trong vật liệu xúc tác dẫn tới sự xuất hiện của các hiệu ứng có lợi cho phản ứng oxi hóa ethanol, bao gồm (i) hiệu ứng đa chức (bifunctional mechanism) dẫn tới sự oxi hóa dễ dàng các hợp chất trung gian trên bề mặt xúc tác; (ii) hiệu ứng điện tử (electronic effect) làm yếu sự hấp thụ của các hợp chất trung gian trên bề mặt vật liệu xúc tác; và (iii) hiệu ứng tràn hydrogen (hydrogen spill-over) cung cấp nhiều vị trí hoạt hóa trên bề mặt vật liệu xúc tác dẫn tới sự cải thiện hoạt tính xúc tác [152,

153, 167, 168]. Trong số vật liệu xúc tác 20 wt% Pt/Ti_xW_{1-x}O₂, vật liệu xúc tác Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ vẫn thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất cho EOR.

CHƯƠNG 4. VẬT LIỆU XÚC TÁC Pt MỘT CHIỀU TRÊN VẬT LIỆU NỀN Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ VỚI HOẠT TÍNH XÚC TÁC CAO CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA ALCOHOL

4.1. Sự hình thành của vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi trên nền Ti_{0.7}W_{0.3}O₂

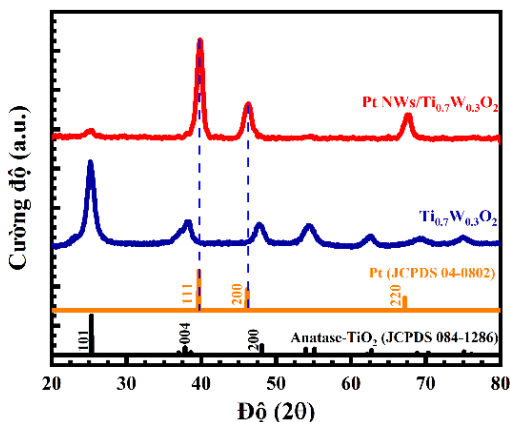
Những kết quả ở **Chương 3** chỉ ra rằng vật liệu Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ là vật liệu nền xúc tác tiềm năng cho việc phát triển vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi. Sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng và lượng Pt lên quá trình hình thành hình thái của Pt được khảo sát. Kết quả chỉ ra điều kiện tối ưu để tổng hợp xúc tác 1D Pt dạng sợi trong luận án này là 72 giờ với lượng Pt là 50 wt%.

Để tổng hợp thành công vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi cần phải sử dụng lượng Pt nhiều, thường là từ 50 wt% đến 70 wt% vì cần lượng lớn Pt để tạo ra hình thái dạng sợi với chiều dài vài chục nanomet trên bề mặt của vật liệu nền [71, 92, 108, 109]. Sự hình thành của xúc tác 1D Pt NWs trên Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ có thể xảy ra tương tự như trên carbon, CNT hoặc các vật liệu nền khác [71, 92, 108, 109]. Cụ thể, các mầm tinh thể Pt được hình thành trên bề mặt của vật liệu nền trong quá trình khử H₂PtCl₆ bởi HCOOH. Các mầm tinh thể mới hình thành không ổn định về mặt nhiệt động học do năng lượng bề mặt cao, do đó, chúng có xu hướng kết tụ lại để làm giảm năng lượng bề mặt [170]. Vì thế, các mầm tinh thể này hoạt động như vị trí phát triển tinh thể thông qua việc hấp thụ và khử liên tục các ion Pt(IV) dẫn tới sự hình thành của Pt dạng sợi. Khi phản ứng được thực hiện tại nhiệt độ phòng, tốc độ khử rất chậm của HCOOH, sự phát triển cấu trúc 1D theo mặt tinh thể (111) được ưu tiên vì năng lượng bề mặt thấp nhất (thứ tự năng lượng bề mặt của cấu trúc lập phương tâm diện (fcc) của Pt là (111) < (100) < (110) [172]). Yếu tố chính để tổng hợp xúc tác Pt dạng sợi là tốc độ khử chậm, tạo điều kiện cho sự phát triển của mặt tinh thể (111) [173].

4.2. Đặc tính của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂

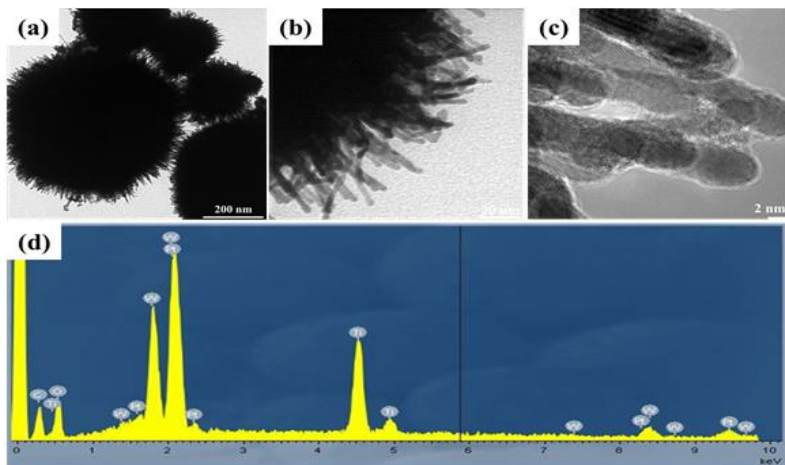
Đặc tính của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ được phân tích bằng

phương pháp XRD, TEM, HR-TEM, SEM-EDX, XPS. Ngoài các peak nhiễu xạ của vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$, **Hình 4. 5** thể hiện ba peak nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc lập phương tâm diện (fcc) (JDCPS 04-0802) của kim loại Pt tại các vị trí 39.76° ; 46.24° và 67.45° tương ứng các mặt tinh thể (111), (200) và (220). Trong đó, peak nhiễu xạ của mặt tinh thể (111) tại vị trí 39.76° thể hiện cường độ mạnh nhất, cho thấy sự hình thành 1D Pt NWs theo định hướng mặt tinh thể (111). Hơn nữa, sự phân tách peak của W và TiO_2 không được tìm thấy trong giản đồ XRD, chỉ ra cấu trúc bền của vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ trong môi trường khử với thời gian dài.

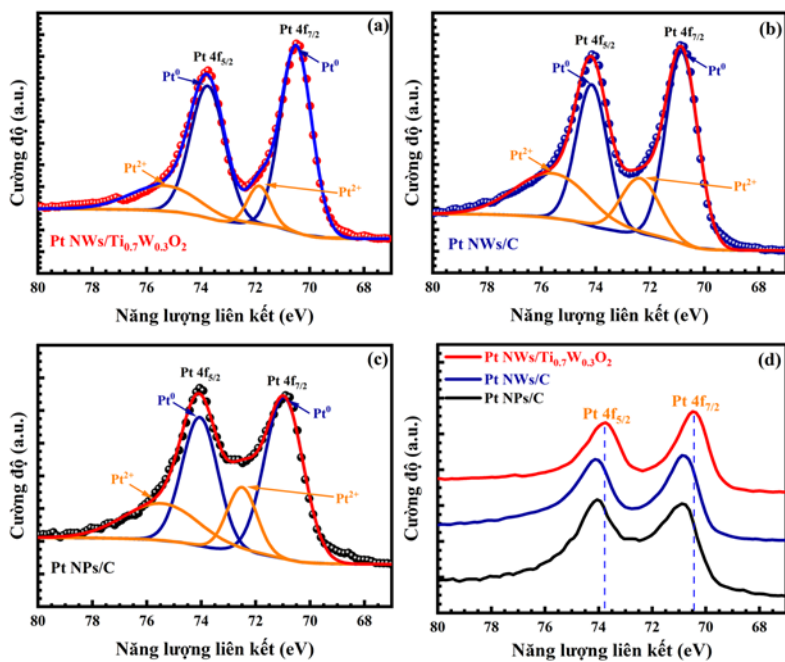


Hình 4. 1. Giản đồ XRD của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ trong khoảng 2θ từ $20^\circ - 80^\circ$ với kích thước bước là 0.02° .

Ảnh TEM thể hiện trong **Hình 4. 6(a, b)** cho thấy xúc tác Pt hình thành có dạng sợi với đường kính khoảng 5 nm và chiều dài khoảng 40 nm. Ảnh HR-TEM trong **Hình 4. 6(c)** thể hiện các vân sọc với khoảng cách mạng $\sim 2,3$ Å tương ứng với mặt tinh thể (111) của fcc Pt, xác nhận sự hình thành của vật liệu xúc tác Pt dạng sợi với mặt tinh thể (111), phù hợp với kết quả XRD. Ngoài ra, phổ EDX trong **Hình 4. 6(d)** chỉ ra lượng Pt gắn trên vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ là khoảng 49.75 wt%, xấp xỉ với lượng lý thuyết là 50 wt%. Những kết quả này cho thấy phương pháp khử hóa học sử dụng HCOOH tại nhiệt độ phòng là phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả để tổng hợp vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$.



Hình 4. 2. (a, b) Ảnh TEM và (c) HR-TEM, (d) Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂.

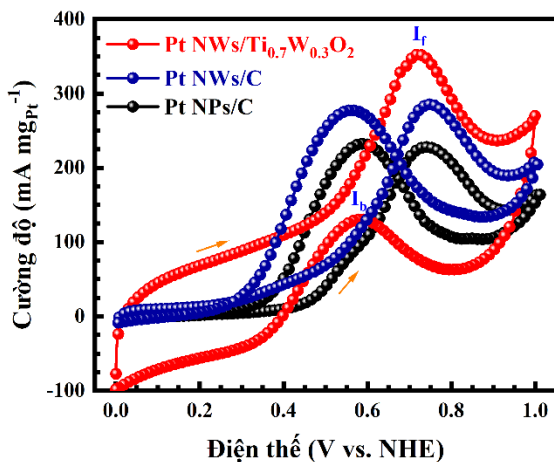


Hình 4. 3. Phổ Pt 4f của (a) Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, (b) Pt NWs/C, (c) Pt NPs/C, và (d) So sánh mức năng lượng liên kết của Pt 4f trong vật liệu xúc tác.

Hình 4. 7 thể hiện phổ Pt 4f của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, 1D

Pt NWs/C, và Pt NPs/C được phân thành các peak Pt 4f_{5/2} và Pt 4f_{7/2} của Pt. Phổ Pt 4f của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ thể hiện hai cặp peak với cường độ cao nhất của cặp peak tại vị trí năng lượng 73.75 eV (Pt 4f_{5/2}) và 70.47 eV (Pt 4f_{7/2}) của trạng thái Pt kim loại (Pt⁰), và cặp peak yếu hơn tại vị trí năng lượng 75.35 eV (Pt 4f_{5/2}) và 71.86 eV (Pt 4f_{7/2}) của ion Pt²⁺ [151, 173]. Năng lượng liên kết của Pt 4f trong vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ bị dịch chuyển về vị trí năng lượng thấp hơn so với năng lượng liên kết của Pt 4f trong xúc tác 1D Pt NWs/C và Pt NPs/C (Hình 4. 7(d)). Điều này chỉ ra sự tương tác điện tử giữa vật liệu xúc tác 1D Pt NWs và vật liệu nền Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ làm suy yếu lực hấp phụ của các hợp chất trung gian trên các vị trí hoạt động của xúc tác trong quá trình phản ứng, dẫn tới hiệu suất xúc tác của vật liệu được cải thiện [81, 174, 175].

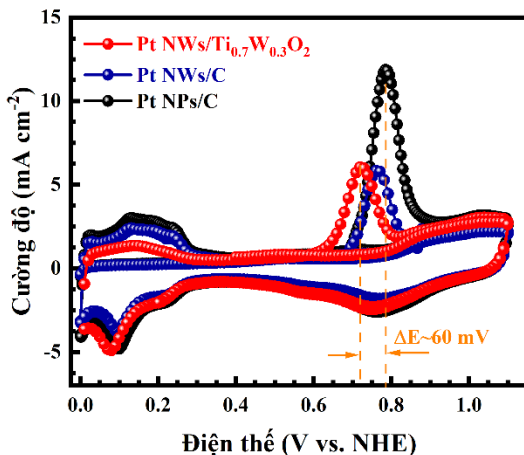
4.3. Đặc tính điện hóa của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂



Hình 4. 10. Đường cong quét thế của vật liệu xúc tác điện hóa trong dung dịch 10 v/v% CH₃OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ tại tốc độ quét 50 mV s⁻¹.

Hình 4. 10 cho thấy rằng vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ thể hiện cường độ cao nhất (355.29 mA mg_{Pt}⁻¹), lớn hơn gấp 1.23 lần so với Pt NWs/C (288.79 mA mg_{Pt}⁻¹) và 1.57 lần so với Pt NPs/C (226.40 mA mg_{Pt}⁻¹). Ngoài ra, thế bắt đầu phản ứng oxi hóa ethanol của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ là thấp nhất (0.10 V_{NHE}), giảm khoảng 220 mV so với xúc tác 1D Pt NWs/C (0.30

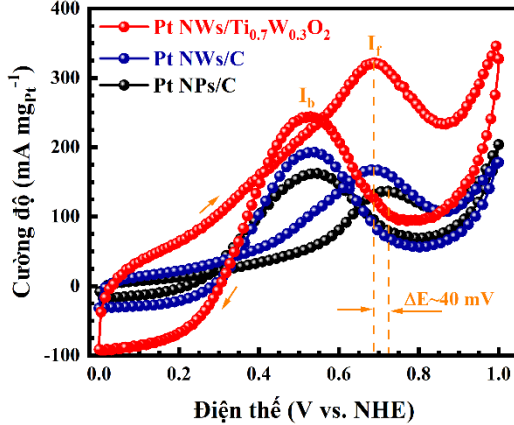
V_{NHE}) và 350 mV so với Pt NPs/C ($0.45 V_{\text{NHE}}$). Cuối cùng, vật liệu xúc tác Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ cũng thể hiện tỉ lệ I_f/I_b cao nhất so với Pt NWs/C và Pt NPs/C theo thứ tự: 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ (2.70) > 1D Pt NWs/C (1.03) > Pt NPs/C (0.97), chỉ ra rằng vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ có khả năng chống ngộ độc CO tốt hơn. Tỉ lệ I_f/I_b cao của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ có thể được giải thích do sự tương tác mạnh của 1D Pt NWs và vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$, làm giảm sự hấp phụ của các hợp chất trung gian trên bề mặt Pt [161].



Hình 4. 13. Đường cong CO-stripping của vật liệu xúc tác điện hóa trong dung dịch 0.5 M H_2SO_4 tại tốc độ quét 50 mV s^{-1} .

Khả năng chống ngộ độc CO là một trong những yếu tố quan trọng nhất để cải thiện hiệu quả xúc tác của vật liệu xúc tác anode. Để khảo sát xa hơn khả năng chống ngộ độc CO của vật liệu xúc tác điện hóa, phương pháp CO-stripping được sử dụng. Đường cong CO-stripping trong **Hình 4. 13** chỉ ra thế bắt đầu quá trình oxi hóa CO trên vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ là khoảng $0.61 V_{\text{NHE}}$, thấp hơn ~ 80 mV so với vật liệu xúc tác Pt NPs/C truyền thống ($0.69 V_{\text{NHE}}$), chỉ ra rằng phản ứng oxi hóa CO trên bề mặt vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ dễ dàng và nhanh chóng hơn. Hơn nữa, vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện peak oxi hóa CO khoảng $0.71 V_{\text{NHE}}$, thấp hơn khoảng 60 mV so với vật liệu xúc tác Pt NPs/C ($0.77 V_{\text{NHE}}$). Điều này chứng tỏ xúc tác

1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ thể hiện khả năng chống ngộ độc CO tốt hơn so với vật liệu xúc tác Pt NPs/C. Sự cải thiện khả năng chống ngộ độc CO của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ được giải thích là do sự tương tác mạnh (SMSI) của 1D Pt NWs và Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ làm yếu lực hấp phụ CO trên bề mặt xúc tác.

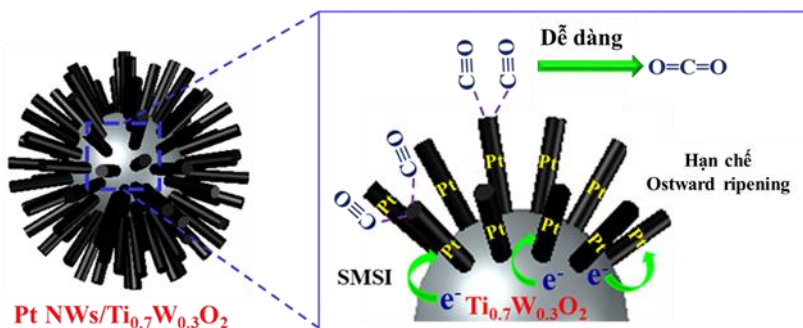


Hình 4. 15. Đường cong quét thế tuần hoàn của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v% C₂H₅OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ tại tốc độ quét 50 mV s⁻¹.

Hình 4. 15 mô tả đường cong quét thế của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v % C₂H₅OH/0.5 M H₂SO₄ bão hòa N₂ với tốc độ quét 50 mV s⁻¹. Thế bắt đầu và thế oxy hóa ethanol trên vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ dịch chuyển về thế thấp hơn khoảng 300 mV và 40 mV so với vật liệu xúc tác Pt NPs/C. Cường độ oxy hóa của xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ là 325.01 mA mg_{Pt}⁻¹, cao hơn 1.91 lần so với 1D Pt NWs/C (169.73 mA mg_{Pt}⁻¹) và 2.35 lần so với Pt NPs/C (137.98 mA mg_{Pt}⁻¹). Vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ cũng thể hiện tỉ lệ I_f/I_b cao nhất. Sự cải thiện hiệu quả xúc tác của vật liệu 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ có thể giải thích do (i) ưu điểm của cấu trúc 1D Pt với bề mặt ít khuyết tật dẫn tới sự cải thiện khả năng khuyết tán tác chất và sự vận chuyển điện tử trong suốt quá trình phản ứng [64, 82, 92, 109]; (ii) sự chuyển electron từ vật liệu nền Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ sang xúc tác Pt làm giảm năng lượng mức d của Pt do đó tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa CO tại điện thế thấp hơn dẫn tới sự cải thiện hoạt tính xúc tác của 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ [162, 178] và (iii) sự tương tác mạnh (SMSI)

của 1D Pt NWs và $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ cũng có thể cung cấp các vị trí hoạt động hơn cho phản ứng xúc tác [58, 146, 147, 182].

Những kết quả thực nghiệm thể hiện sự cải thiện đáng kể hiệu quả xúc tác của vật liệu 1D Pt NWs/ $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ cho phản ứng oxi hóa methanol và ethanol. Điều này có thể giải thích bởi những lý do sau (i) sự chuyển electron từ vật liệu nền $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ sang xúc tác Pt làm yếu lực hấp phụ của các hợp chất trung gian trên các vị trí hoạt động bề mặt của Pt [81, 142, 143]; (ii) những ưu điểm của cấu trúc nano một chiều của xúc tác Pt dạng sợi dẫn tới tính chọn lọc, hoạt tính tốt cho phản ứng oxi hóa alcohol và hạn chế sự hòa tan, hiện tượng Ostwald của xúc tác Pt [64, 82, 92, 109], và (iii) hiệu ứng thúc đẩy quá trình oxi hóa alcohol do sự hiện diện của W trong vật liệu xúc tác tại anode [58, 153, 154]. **(Hình 4. 19)**



Hình 4. 19. Sơ đồ minh họa sự cải tiến hiệu quả xúc tác của vật liệu 1D Pt NWs/ $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ cho phản ứng oxi hóa metanol và etanol.

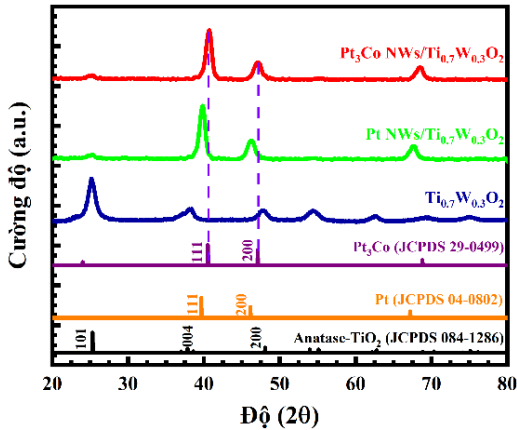
CHƯƠNG 5. KHẢ NĂNG CHỐNG NGỘ ĐỘC CO VÀ ĐỘ BỀN XÚC TÁC CAO CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA ALCOHOL CỦA XÚC TÁC HỢP KIM 1D PLATINUM-COBALT DẠNG SỢI TRÊN NỀN $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$

Các kết quả trên chỉ ra rằng sự kết hợp giữa vật liệu nền không carbon và việc điều khiển hình dạng và cấu trúc của xúc tác Pt là phương pháp hiệu quả để cải thiện hiệu suất của vật liệu xúc tác cho phản ứng oxi hóa alcohol. Tuy nhiên, lượng Pt sử dụng khá cao (50 wt%) có thể là hạn chế của vật liệu xúc tác Pt dạng sợi trong việc thương mại hóa. Do đó, hợp kim Pt với một kim loại chuyển tiếp

được xem như là hướng nghiên cứu hiệu quả để giảm lượng kim loại Pt và tăng hiệu quả xúc tác, từ đó giảm giá thành vật liệu.

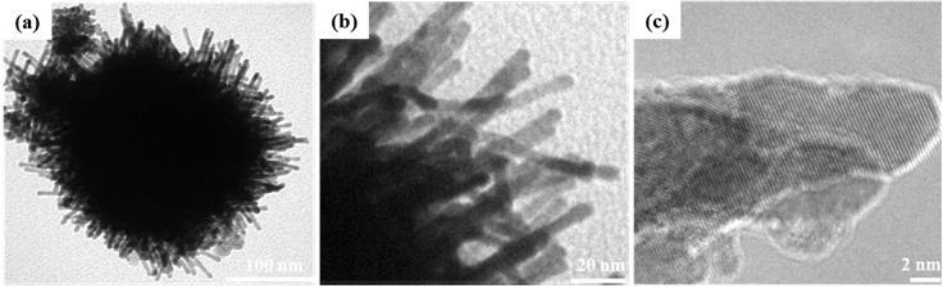
5.1. Đặc tính của vật liệu xúc tác hợp kim 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂

Đặc tính của hợp kim 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ được phân tích bằng các phương pháp như XRD, TEM, HR-TEM, XRF. Ngoài các peak nhiễu xạ của Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, giản đồ XRD của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ trong **Hình 5. 1** thể hiện các peak đặc trưng của hợp kim Pt₃Co (JCPDS 29-0499) với các mặt tinh thể (111), (200) và (220) tại các vị trí 40.50°, 47.07° và 68.84°, tương ứng. Các peak nhiễu xạ của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ dịch chuyển về độ lớn hơn so với fcc Pt (JCPDS 04-0802) chỉ ra sự biến dạng nén trong mạng tinh thể Pt do sự hình thành hợp kim Pt-Co.



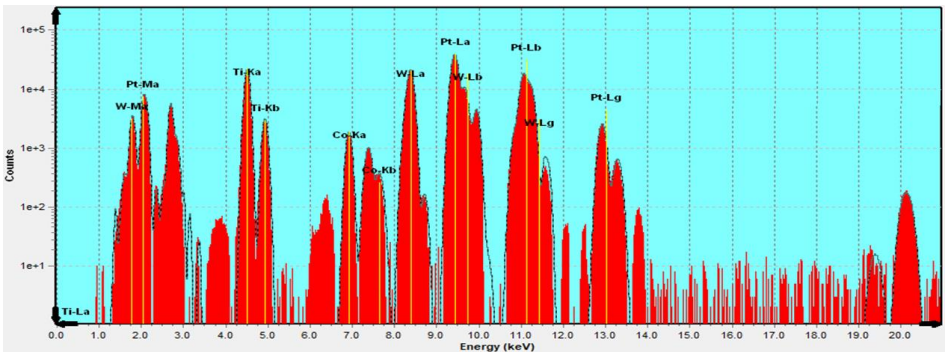
Hình 5. 1. Giản đồ XRD của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ trong khoảng 2θ từ 20° – 80° với kích thước bước là 0.02°.

Ảnh TEM trong **Hình 5. 2(a, b)** cho thấy xúc tác 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ là dạng sợi với đường kính khoảng 4 nm và dài vài chục nanomet. Hơn nữa, ảnh HR-TEM của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWS/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ trong **Hình 5. 2(c)** cho thấy các vân sọc với khoảng cách mạng ~2,23 Å tương ứng với mặt tinh thể (111) của hợp kim cấu trúc nano Pt-Co [80], điều này chứng minh sự hình thành của hợp kim cấu trúc nano Pt₃Co theo mặt tinh thể (111).



Hình 5. 2. (a, b) TEM và (c) HR-TEM của vật liệu 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂.

Hơn nữa, phổ XRF của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ trong **Hình 5. 3** cho thấy tỉ lệ nguyên tố Pt: Co là 3.05: 1. Điều này chỉ ra phương pháp khử không sử dụng chất hoạt động bề mặt tại nhiệt độ phòng là phương pháp thích hợp để tổng hợp vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂.

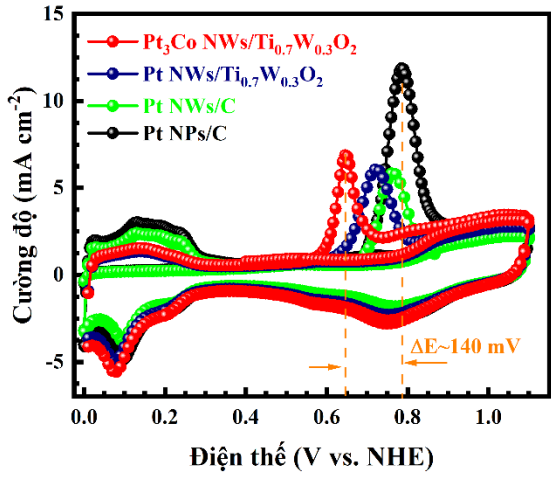


Hình 5. 3. Phổ XRF của vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂.

5.2. Đặc tính điện hóa của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂

Hình 5. 7 mô tả đường cong CO-stripping của các vật liệu xúc tác điện hóa trong dung dịch 0.5 M H₂SO₄ tại tốc độ quét 50 mV s⁻¹. Peak oxi hóa CO_{ads} trên vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, 1D Pt NWs/C, và Pt NPs/C xuất hiện tại các thế 0.64 V_{NHE}; 0.70 V_{NHE}; 0.75 V_{NHE}, và 0.78 V_{NHE}, tương ứng, chỉ ra sự oxi hóa CO dễ dàng hơn trên vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂. Khả năng chống ngộ độc CO vượt trội của 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ so với 1D Pt NWs/C và Pt NPs/C được giải thích là do lực tương tác mạnh (SMSI) giữa Pt-M và vật liệu nền M-doped TiO₂ làm giảm sự

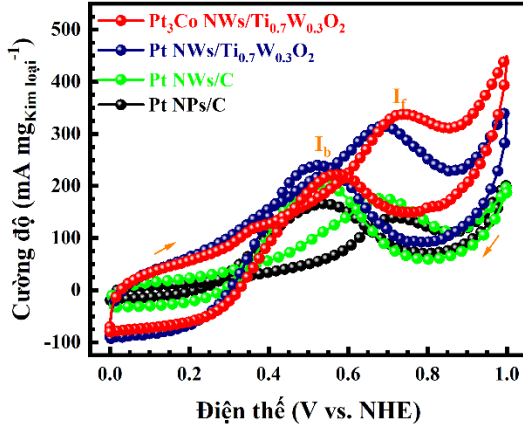
hấp phụ của các hợp chất trung gian trên bề mặt xúc tác [161]. Trong khi đó, sự oxi hóa CO_{ads} dễ dàng trên vật liệu xúc tác 1D $\text{Pt}_3\text{Co NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ so với 1D $\text{Pt NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ được giải thích do sự hiện diện của nguyên tố Co, tạo điều kiện thuận lợi cho việc loại bỏ các hợp chất trung gian hấp phụ mạnh trên bề mặt Pt liền kề Co và do đó thúc đẩy khả năng chống ngộ độc CO của vật liệu điện hóa [202, 203]. Ngoài ra, hợp kim của Pt và Co cũng làm giảm năng lượng hấp phụ của các hợp chất trung gian trong suốt quá trình phản ứng dẫn tới thúc đẩy sự bẻ gãy liên kết C-H tại thế thấp hơn [196].



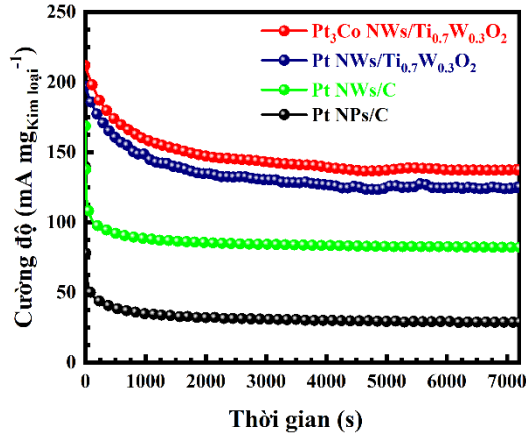
Hình 5. 7. Đường cong CO-stripping của vật liệu xúc tác điện hóa trong dung dịch 0.5 M H_2SO_4 tại tốc độ quét 50 mV s^{-1} .

Hình 5. 8 cho thấy vật liệu xúc tác 1D $\text{Pt}_3\text{Co NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ có hiệu quả xúc tác cho phản ứng oxi hóa ethanol tốt hơn các vật liệu xúc tác khác. Cụ thể, cường độ oxi hóa của vật liệu xúc tác 1D $\text{Pt}_3\text{Co NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ là $341.76 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$, cao hơn gấp 1.04 lần so với 1D $\text{Pt NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ ($327.68 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$), 1.90 lần so với 1D $\text{Pt NWs}/\text{C}$ ($178.94 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$) và 2.42 lần so với xúc tác $\text{Pt NPs}/\text{C}$ ($141.26 \text{ mA mg}_{\text{Kim loại}}^{-1}$). Ngoài ra, tỉ lệ I_f/I_b của vật liệu xúc tác 1D $\text{Pt}_3\text{Co NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ là 1.54, cao hơn so với 1D $\text{Pt NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ (1.37), 1D $\text{Pt NWs}/\text{C}$ (0.85), và $\text{Pt NPs}/\text{C}$ (0.83). Những kết quả này chỉ khả năng chống ngộ độc CO tốt hơn của xúc tác 1D $\text{Pt}_3\text{Co NWs}/\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ so với các xúc tác

điện hóa khác, được chứng minh bởi phương pháp CO-stripping.



Hình 5. 8. Đường cong quét thế của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v% $C_2H_5OH/0.5 M H_2SO_4$ bão hòa N_2 tại tốc độ quét $50 mV s^{-1}$.



Hình 5. 12. Đường cong CA của vật liệu xúc tác trong dung dịch 10 v/v % $C_2H_5OH/0.5 M H_2SO_4$ bão hòa N_2 tại thế cố định $0.70 V$ trong $7200 s$.

Hình 5. 12 thể hiện kết quả đo dòng-thời gian chỉ ra rằng độ bền xúc tác cao của vật liệu xúc tác 1D $Pt_3Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ với cường độ oxy hóa ban đầu cao hơn so với 1D $Pt NWs/C$ và $Pt NPs/C$. Sau $7200s$, sự suy giảm cường độ oxy hóa của vật liệu xúc tác có thể giải thích do sự hấp phụ của các hợp chất trung gian trên vị trí hoạt động bề mặt của xúc tác. Tốc độ suy giảm của vật liệu xúc tác 1D

Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, 1D Pt NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂, 1D Pt NWs/C và Pt NPs/C lần lượt là 0.54 mA mg_{Kim loại}⁻¹ min⁻¹, 0.60 mA mg_{Kim loại}⁻¹ min⁻¹, 0.85 mA mg_{Kim loại}⁻¹ min⁻¹ và 1.00 mA mg_{Kim loại}⁻¹ min⁻¹. Sự duy trì cường độ cao của vật liệu xúc tác 1D Pt₃Co NWs/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ là do hiệu ứng tương tác giữa Co và Pt trong hợp kim Pt₃Co làm yếu lực liên kết Pt-CO do đó tạo điều kiện cho quá trình oxi hóa CO thành CO₂ bởi sự hoạt hóa của nước ở vị trí Co lân cận [192, 196, 202].

KẾT LUẬN

Tóm lại, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác hiệu quả bằng sự kết hợp của việc sử dụng vật liệu nền không carbon và điều chỉnh hình thành, cấu trúc của xúc tác dạng Pt để giải quyết khả năng chống ngộ độc CO và độ bền kém của vật liệu xúc tác hiện nay Pt NPs/C cho phản ứng oxi hóa alcohol trong pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol. Hướng nghiên cứu này là dựa trên cơ sở vật liệu nền Ti_xW_{1-x}O₂ đa chức năng với sự chuyển electron từ vật liệu nền sang xúc tác dạng Pt, dẫn tới việc giảm lực hấp phụ mạnh của các hợp chất trung gian trên bề mặt xúc tác Pt trong suốt quá trình phản ứng oxi hóa alcohol. Trong khi đó, 1D Pt có thể tạo điều kiện cho sự chuyển electron dẫn tới sự cải thiện động học phản ứng. Những kết quả quan trọng trong luận án này được liệt kê dưới đây:

Vật liệu nền cấu trúc nano Ti_xW_{1-x}O₂ (x = 0.5; 0.6; 0.7; 0.8) được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt một giai đoạn sử dụng tiền chất vô cơ mà không sử dụng bất kỳ chất hoạt động bề mặt hoặc giai đoạn nung sau phản ứng, do đó thu được kích thước hạt nhỏ và ít bị kết tụ. Sự ảnh hưởng của lượng W pha tạp lên hoạt tính xúc tác điện hóa của Pt/W-doped TiO₂ được xác định bởi nhiều phương pháp phân tích khác nhau. Sự pha tạp một lượng W thích hợp vào mạng lưới cấu trúc TiO₂ có thể tăng đáng kể cả độ dẫn điện và diện tích bề mặt riêng của vật liệu W-doped TiO₂. Trong số vật liệu xúc tác tổng hợp, vật liệu xúc tác Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ thể hiện hiệu quả xúc tác cao nhất cho phản ứng oxi hóa ethanol.

Lần đầu tiên, vật liệu xúc tác 1D Pt dạng sợi được tổng hợp thành công trên nền Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ bằng phương pháp khử hóa học đơn giản tại nhiệt độ phòng mà không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Phương pháp này có thể tránh được sự hấp

thụ mạnh của các phân tử hữu cơ trên bề mặt xúc tác bởi việc sử dụng chất hoạt động bề mặt, do đó có thể cải thiện hiệu quả xúc tác. Xúc tác Pt hình thành trên bề mặt $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ có dạng sợi với chiều dài khoảng 40 nm và đường kính khoảng 5 nm. Điều này được giải thích là do tốc độ khử rất chậm của axit formic trong thời gian dài, đây là điều kiện thích hợp cho sự phát triển xúc tác Pt theo mặt tinh thể (111) bởi năng lượng bề mặt thấp nhất. Ngoài ưu điểm của cấu trúc 1D Pt, sự chuyển electron từ vật liệu $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ tới 1D Pt NWs được chứng minh bằng phương pháp XPS dẫn tới sự cải thiện hoạt tính xúc tác cho cả phản ứng oxi hóa methanol và ethanol. Hơn nữa, vật liệu xúc tác 1D Pt NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện độ bền xúc tác cao với sự suy giảm cường độ oxi hóa ethanol khoảng 12.65%, so với sự suy giảm lớn (45.36%) của vật liệu xúc tác Pt NPs/C truyền thống.

Đặc biệt, hợp kim 1D Pt_3Co dạng sợi cũng được tổng hợp thành công trên vật liệu nền $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ bằng phương pháp khử hóa học tại nhiệt độ phòng mà không cần sử dụng chất tạo khung hoặc chất định hướng cấu trúc. Sự hình thành hợp kim PtCo có thể gây ra biến dạng nén trong mạng tinh thể Pt và sự chuyển điện tử từ Co sang Pt do sự khác nhau về độ âm điện của Pt và Co, dẫn đến giảm sự hấp phụ mạnh của các loài trung gian và tăng các vị trí hoạt động của xúc tác Pt. Kết quả nghiên cứu này chỉ ra rằng vật liệu xúc tác 1D Pt_3Co NWs/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ thể hiện khả năng chống ngộ độc CO vượt trội so với xúc tác truyền thống Pt NPs/C với thế bắt đầu oxi hóa CO_{ads} thấp được chứng minh bằng phương pháp CO-stripping. Nghiên cứu này có thể mở ra định hướng để tổng hợp vật liệu xúc tác hiệu quả có thể thay thế vật liệu xúc tác truyền thống trong nhiều lĩnh vực.

Những kết quả đề cập trên chỉ ra rằng việc kết hợp của việc sử dụng vật liệu nền không carbon và điều chỉnh hình thái, cấu trúc của xúc tác dạng Pt là phương pháp hiệu quả để cải thiện hiệu quả xúc tác của vật liệu. Vì vậy, cần nghiên cứu và phát triển các hình thái và cấu trúc khác nhau của xúc tác dạng Pt để không ngừng nâng cao hoạt tính và độ ổn định của vật liệu xúc tác cho pin nhiên liệu. Ngoài ra, chúng tôi sẽ mở rộng nghiên cứu hiệu suất xúc tác của các vật liệu cấu trúc nano 1D này trong điều kiện hoạt động thực của pin nhiên liệu để thúc đẩy việc sử dụng của pin nhiên liệu sử dụng alcohol trực tiếp, từ đó giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch.