

PIN NHIÊN LIỆU VỚI NGHỀ KHAI THÁC HẢI SẢN XA BỜ CỦA TỈNH BÀ RỊA – VŨNG TÀU

ThS. Vũ Thị Hồng Phương,
Viện Kỹ thuật – Kinh tế biển

Tóm tắt

Một trong những hạn chế đối với tàu thuyền khai thác hải sản của tỉnh Bà Rịa-Vũng tàu là công suất thấp, trang thiết bị lạc hậu dẫn nên phạm vi đánh bắt bị giới hạn, chỉ khai thác gần bờ. Nếu các tàu thuyền tự sản xuất ra nhiên liệu thì sẽ mở rộng phạm vi đánh bắt mang lại hiệu quả cao cho ngư dân. Thiết nghĩ, việc ứng dụng pin nhiên liệu với hiệu suất chuyển hóa năng lượng lý thuyết cao hơn động cơ đốt cho tàu thuyền đánh bắt, đặt biệt là pin nhiên liệu trao đổi proton (PEMFC), sử dụng nhiên liệu đầu vào là hydro, có thể sản xuất từ quá trình điện phân nước, làm cho tàu thuyền hoàn toàn tự chủ về vấn đề nhiên liệu sẽ là một tiềm năng to lớn cho nghề đánh bắt hải sản xa bờ. Như chúng ta đã biết, quá trình cháy của nhiên liệu hóa thạch như than, dầu và khí thiên nhiên sinh ra cacbon đioxit (CO_2). Chính vì lượng CO_2 quá lớn gây ra những hậu quả nghiêm trọng đến môi trường sống, làm biến đổi khí hậu toàn cầu, gây hiệu ứng nhà kính,.. tác động tiêu cực đến hệ sinh quyển Trái đất. Trong khi đó PEMFC cho ra sản phẩm là nước, cực kỳ thân thiện với môi trường và có thể dùng cho các nhu cầu sinh hoạt của thuyền viên. Vì những lợi ích đó pin nhiên liệu đem đến một triển vọng to lớn cho ngành khai thác hải sản. Tuy nhiên một trong những yếu tố ảnh hưởng đến giá thành, hiệu suất hoạt động cũng như tuổi thọ của pin là hệ xúc tác kim loại đắt tiền Pt. Để khắc phục nhược điểm này, đã có nhiều công trình nghiên cứu theo hướng chuyển xúc tác về dạng nano hay thay thế một phần lượng Pt bằng một số kim loại khác như Cu, Pd, Ni...

Abstract

One of the limitations for Ba Ria-Vung Tau's fishing boats is low capacity, backward equipment resulting in nearshore fishing area. If the vessels are fully self-produced on fuel, they will expand the fishing area with high efficiency. Fuel cell, an electrochemical cell that converts the chemical energy from a fuel into electricity through an electrochemical reaction, with theoretical energy conversion efficiency is higher than the combustion engine for fishing boats. Especially, Proton

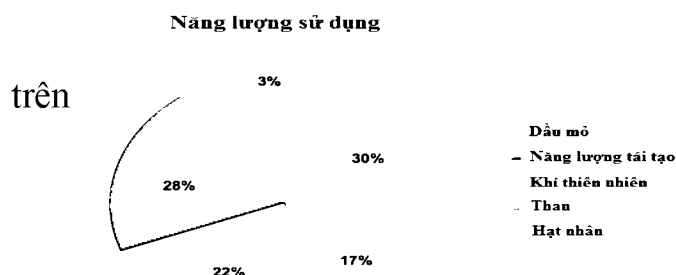
Exchange Fuel Cells (PEMFC) that uses hydrogen as the input fuel, can be produced from the electrolysis of water, making the boat completely self-sufficient in terms of fuel, would be a great potential for offshore fishing. As we know, the main product of fossil fuels like coal, oil and natural gas is carbon dioxide (CO₂). The large amount of CO₂ that has serious consequences on the environment, global climate change, greenhouse effect, ... many negative effects on the Earth's biosphere. Meanwhile, PEMFC's product is water, extremely environmentally friendly, and can be used for crew living needs. Because of these benefits, fuel cell provides a great prospect for the fishing industry. However, the expensive Pt metal catalyst affects price, performance and lifetime. To overcome this disadvantage, there have been many studies in the direction of transferring nanoparticles or replacing with some other metals such as Cu, Ni, Co, Pd, ..

1. GIỚI THIỆU

1.1. Lịch sử phát triển của pin nhiên liệu

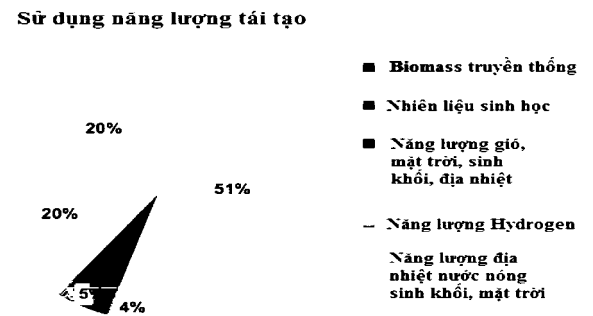
Lịch sử của pin nhiên liệu được bắt nguồn từ thế kỷ 19, khi Christian F. Schonbein phát hiện đầu tiên vào năm 1838: khi các điện cực, H₂ và O₂ hay Cl₂ được kết nối, điện năng sẽ được sinh ra. Sau đó, William R. Grove phát minh ra “Pin khí” (Gas Voltaic Battery) là thiết bị tạo ra điện năng giữa hai điện cực Platin trong H₂ và O₂ trong hai bình riêng biệt chứa đầy axit sulfuric (H₂SO₄). Trong khi phát minh này hiện nay được xem là pin nhiên liệu đầu tiên trong lịch sử, khái niệm “pin nhiên liệu” vẫn không được chấp nhận vào thời đó. Mãi cho đến năm 1889, Ludwig Mond và Charles Langer đã chính thức xây dựng hệ thống pin nhiên liệu đầu tiên trong đó sử dụng là khí than công nghiệp và không khí. Mãi cho đến những năm 1950, pin nhiên liệu mới thu hút trở lại sự chú ý của công chúng khi tập đoàn General Electric (GE) sản xuất pin PEMFC đầu tiên mà NASA đã chọn sử dụng cho những dự án khám phá không gian Gemini và Apollo. Tuy nhiên, pin nhiên liệu vẫn chỉ gói gọn trong những ứng dụng ngoài không gian vì giá thành sản xuất vẫn còn quá đắt. [1]

Trong hai thập kỷ gần đây, khi nhu cầu năng lượng của con người ngày càng to lớn và cấp thiết dẫn đến việc sử dụng, phát triển mạnh mẽ của nhiên liệu hóa thạch làm cho lượng những khí gây hiệu ứng nhà kính như CO₂ thải ra trong bầu khí quyển gia tăng chóng mặt, làm cho Trái đất nóng lên, khí hậu thay đổi, ô nhiễm môi trường, ... Để mang lại sự phát triển bền vững cho những thế hệ sau, nhiều quốc gia và tổ chức thế giới đã cố gắng sử dụng



triệt để các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng gió, năng lượng mặt trời, pin nhiên liệu,...(hình 1.1).

Hình 1.1. Sơ đồ tiêu thụ nhiên liệu (Nguồn: Energy Transition của Cutler Cleveland)



Trong các thiết bị chuyển hóa năng lượng thay thế, pin nhiên liệu nằm trong số có hiệu suất chuyển hóa cao nhất và thải ra lượng khí gây hiệu ứng nhà kính thấp nhất. Chính vì lẽ đó, pin nhiên liệu có lợi thế rất lớn để trở thành nguồn cung cấp năng lượng thay thế cho nhiên liệu hóa thạch.[2]

1.2. Phân loại pin nhiên liệu

Hiện nay pin nhiên liệu được chủ yếu phân loại theo ba cách: phân loại theo nhiệt độ hoạt động; phân loại theo chất tham gia phản ứng; phân loại theo chất điện giải. Chất điện giải trong pin nhiên liệu có thể là chất lỏng (acid, kiềm, muối nóng chảy,...) cũng có thể là chất rắn (polymer hữu cơ dẫn ion, hợp chất oxide,...).[3]

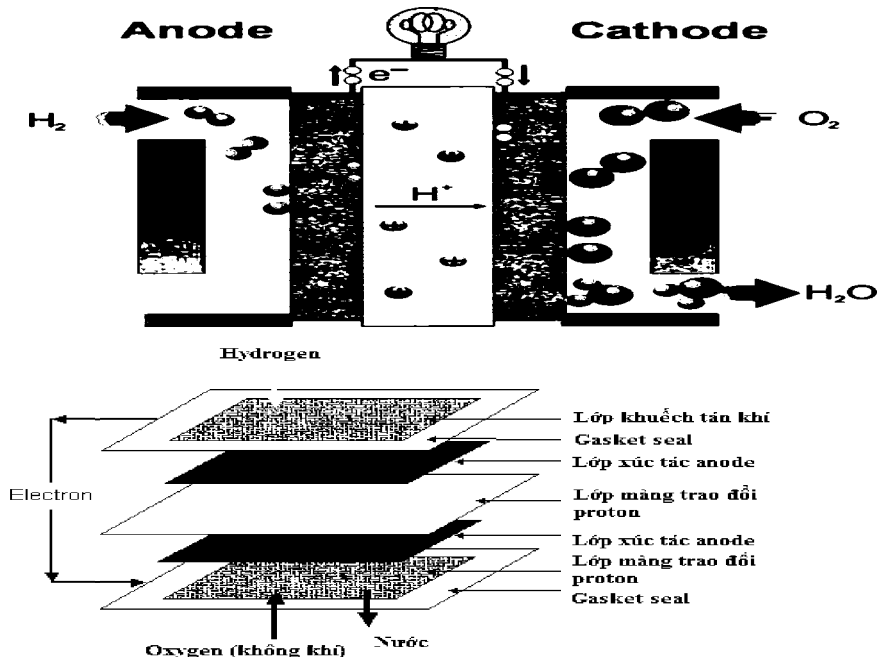
Bảng 1. 1 Phân loại pin nhiên liệu theo chất điện giải

Loại pin	Ứng dụng
Alkaline Fuel Cells (AFC)	Công nghệ không gian
Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)	Xách tay, cố định hoặc lưu động
Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)	Sản xuất điện với quy mô lớn
Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)	Sản xuất điện với quy mô trung bình đến lớn
Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)	Máy phát điện nhỏ, phương tiện giao thông nhỏ,...
Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)	Sản xuất điện với quy mô từ trung bình tới lớn

2.LỢI THẾ CỦA PIN NHIÊN LIỆU VỚI NGHỀ KHAI THÁC HẢI SẢN XA BỜ

1.2 Lợi thế của pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu là thiết bị chuyển hóa điện năng trực tiếp từ phản ứng hóa học của nhiên liệu với oxy hoặc tác nhân oxy hóa khác. Nguồn nhiên liệu sử dụng ở dạng khí hoặc lỏng (thường là khí H_2) thay vì tác chất rắn (kim loại và oxit kim loại) như các nguồn điện trước đây.

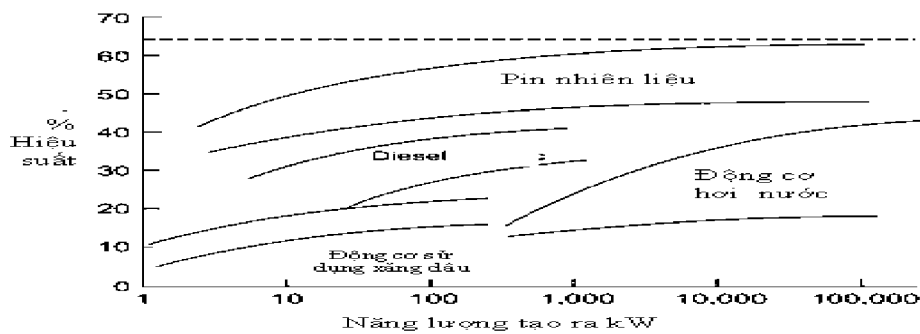
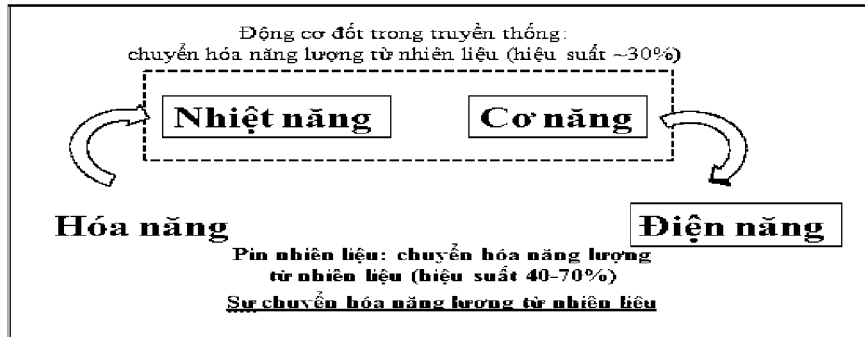


Hình 2.1. Cấu tạo pin nhiên liệu

Tuy nhiên, so với các pin thông thường, pin nhiên liệu vẫn có những điểm khác: nhiên liệu và tác nhân oxy hóa cần thiết phải được cung cấp liên tục để pin có thể hoạt động, và điện năng sẽ được giải phóng liên tục khi nhiên liệu vẫn được nạp liên tục vào pin (hình 2.1).

Có hai nguyên nhân chính khiến cho pin nhiên liệu trở thành mục tiêu nghiên cứu hàng đầu hiện nay. Thứ nhất, thực tế cho thấy, nhiên liệu hóa thạch đang dần cạn kiệt, và chúng ta phải tìm ra các nguồn cung cấp năng lượng thay thế. Thứ hai, sự thật là nhiên liệu hóa thạch là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường (ảnh hưởng đến hệ hô hấp của con người) và ngày càng gia tăng sự nóng lên của trái đất vì việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch thải ra môi trường các tác nhân độc hại như CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , và các tác nhân hữu cơ không bền. Pin nhiên liệu sử dụng một cách hiệu quả nhiên liệu hydro, là một nhiên liệu “của tương lai” vì chúng sạch với môi trường và có mật độ năng lượng rất cao. Pin nhiên liệu có thể chuyển hóa điện năng nhiều hơn từ nhiên liệu (40 - 70%) so với động cơ đốt trong (~ 30%) (hình 2.2)[1]. Một pin nhiên liệu hoạt động với hiệu suất 60% sẽ thải ra ít hơn 35 - 60% CO_2 so với nhiên liệu hóa thạch và ít hơn đến 80% khi sử dụng nhiên liệu hydro. Khi so sánh với pin-ắcquy thông thường (batteries), pin nhiên liệu có những lợi thế: cùng một dung lượng thì

pin nhiên liệu gọn, nhẹ, và tiện dụng hơn. Nếu muốn tăng năng lượng cho pin-ắcquy, phải lắp một hệ gồm nhiều pin-ắcquy mắc nối tiếp. Do vậy, với cùng một hiệu quả năng lượng, pin có giá thành đắt hơn, và hệ thống trở nên phức tạp hơn so với pin nhiên liệu.



(a) (b)

Hình 2.2. a) Hình ảnh so sánh sự chuyển hóa năng lượng trong động cơ đốt trong và trong pin nhiên liệu. b) Biểu đồ so sánh hiệu suất của pin nhiên liệu so với các thiết bị sản xuất điện khác

Ngoài ra, pin nhiên liệu sẽ không bao giờ “xuống cấp” vì một khi nhiên liệu còn được cung cấp, pin nhiên liệu sẽ còn hoạt động. Trong khi đó, pin-ắcquy sẽ xuống cấp vì chỉ hoạt động trong một số chu kỳ phóng - sạc nhất định. Thêm nữa, trong khi với pin thứ cấp, thời gian sạc pin lâu thì thời gian sạc pin nhiên liệu rất nhanh và thời gian sạc nhanh không ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của pin nhiên liệu. Những điều trên cho thấy pin nhiên liệu xứng đáng là một trong những mục tiêu hàng đầu để nghiên cứu, phát triển và thay thế nhiên liệu hóa thạch trong tương lai.

2. Khó khăn về tài nguyên của ngành khai thác hải sản xa bờ

Việc tổ chức đánh bắt xa bờ còn tồn tại nhiều vấn đề: điều tra nguồn lợi, xác định ngư trường, mùa vụ đối tượng đánh bắt, trang bị nghề khai thác, cỡ loại tàu thuyền đối với từng nghề. Các phương tiện đánh bắt cá đặc biệt là đánh bắt xa bờ còn khá lạc hậu, tàu thuyền công suất thấp, khả năng neo đậu trú bão chưa ổn định trong tình trạng thời tiết biến đổi thất thường.

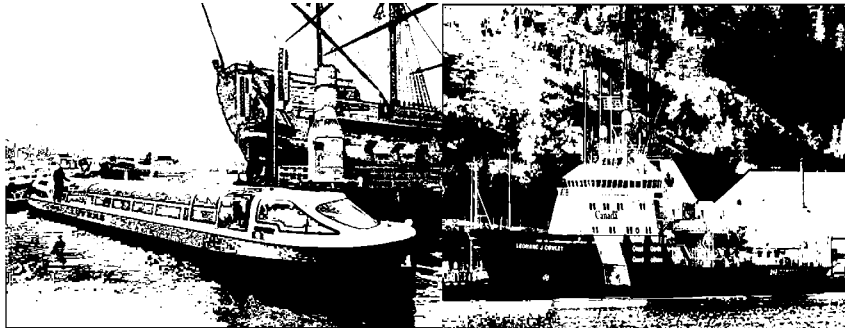
Hệ thống cơ sở hạ tầng, bến cá, chợ cá quy mô còn nhỏ chưa đáp ứng được công tác hậu cần đánh bắt cá quy mô lớn... [4]

Hiện nay, phần lớn tàu thuyền của ngư dân tại tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu có công suất nhỏ, số tàu có khả năng hoạt động xa bờ không lớn. Trong khi đó, nguồn lợi thủy sản khu vực ven bờ có chiều hướng suy giảm, sản lượng đánh bắt thiếu ổn định. Chi phí cho các chuyến biển ngày càng tăng, nhất là nhiên liệu; trong khi đó, giá sản phẩm thủy sản không tăng, thiếu tính ổn định, nhiều loại hải sản còn giảm so với trước đây và thường bị tư thương ép giá. Lợi nhuận từ các chuyến biển ngày càng giảm đã làm một bộ phận ngư dân không còn mặn mà bám biển.

Công nghiệp hóa hiện đại hóa đang là nhu cầu bức bách đối với các hoạt động đánh bắt nuôi trồng thủy sản, chế biến hàng thủy sản. Hiện đại hóa tàu thuyền để có thể vươn xa bờ, đồng thời việc đánh bắt song hành với việc bảo vệ môi trường là một xu hướng tất yếu của xã hội.

3.Sử dụng Pin nhiên liệu dùng cho tàu thuyền của một số nước trên thế giới

Nắm bắt xu hướng sử dụng lợi thế to lớn của pin nhiên liệu, hãng tàu Energy Observerand đã chế tạo thành công và cho rời bến cảng ở Paris hôm 15/7/2017 một loại tàu sẽ đi vòng quanh thế giới trong khoảng 6 năm mà không cần tới nhiên liệu nhờ tự sản xuất năng lượng.Tàu tự sản xuất năng lượng thông qua những tấm pin năng lượng Mặt Trời, tuabin gió và hệ thống pin nhiên liệu hydro. Energy Observerand sử dụng quang năng và phong năng vào ban ngày trong khi nhiên liệu hydro sẽ cung cấp năng lượng cho tàu vào ban đêm, được tạo ra thông qua điện phân nước biển.[5]



Hình 2.3. Một số tàu thuyền sử dụng pin nhiên liệu trên thế giới [5],[7]

Theo Reuters, chiếc tàu(có tên Nemo H₂) sẽ chở khách qua lại các con kênh trong thành phố Amsterdam. Nó có thể chở tới đa 78 người. Nemo H₂ là tàu đầu tiên được trang bị pin nhiên liệu – loại pin trộn hydro và oxy với nhau để tạo ra điện. Sản phẩm phụ của quá trình sản xuất điện là nước, chứ không phải khí thải.Một chuyến đi dạo trên các kênh dẫn nước là hoạt động

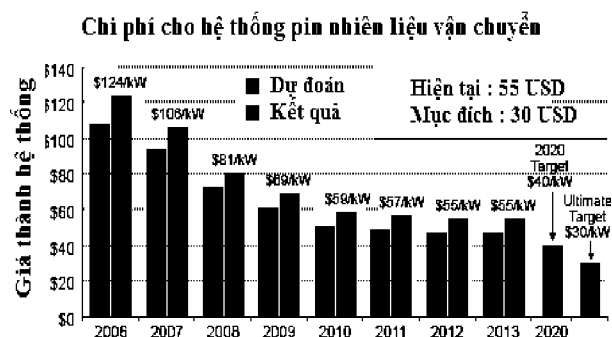
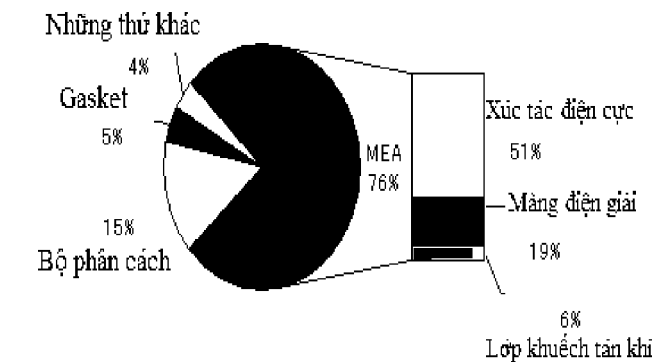
không thể thiếu của du khách quốc tế khi tới thủ đô Hà Lan. Từ mùa xuân năm sau, du khách có thể chọn “chuyến đi trên kênh không tạo ra khí CO₂” mà chỉ phải trả thêm 0,5 euro (tương đương 14.000 đồng). Khoản tiền phụ trội sẽ được dành cho những nghiên cứu về công nghệ giảm khí CO₂. [6]. Tại nước Anh cũng đã chế tạo thành công tàu sử dụng pin nhiên liệu để phục vụ việc chở khách du lịch. [7]

Như vậy việc sản xuất tàu thuyền sử dụng pin nhiên liệu đã được thực hiện và được rất nhiều nước trên thế giới quan tâm.

3. THÁCH THỨC CỦA PIN NHIÊN LIỆU VÀ HƯỚNG KHẮC PHỤC

3.1. Thách thức của pin nhiên liệu

Giá thành cao của pin nhiên liệu là do việc sử dụng kim loại quý Pt làm vật liệu xúc tác (hình 3.1) (chiếm 51% giá thành cho xúc tác điện cực). Do vậy, cần phải nghiên cứu và phát triển thế hệ xúc tác dựa trên Pt hoặc xúc tác không chứa kim loại quý Pt cho phản ứng khử oxy tại cathode (ORR).



Hình 3.1. a) Sơ đồ giá thành pin nhiên liệu Fuel Cell Stack thiết lập bởi Arthur D.Little năm 2000 b) Mục tiêu giảm giá thành pin nhiên liệu

Một phương án khả thi là tạo xúc tác là hợp kim của Pt với một kim loại chuyển tiếp M: PtM. Xúc tác PtM này ít nhất phải có hoạt tính cao hơn 10 lần so với xúc tác Pt/C. Hoặc là tổng hợp xúc tác không chứa kim loại quý nhưng hoạt tính phản ứng ORR tương đương với xúc tác nano Pt. Một vấn đề khác của pin nhiên liệu nằm ở tính bền vững. Để trở thành thiết bị cung cấp năng lượng cho phương tiện giao thông, thiết bị di động thì pin nhiên liệu phải đảm bảo thời gian hoạt động 5.000 giờ (tương đương với quãng đường đi được là 150.000 dặm) và phải đảm bảo khả năng vận hành khi nhiệt độ thay đổi trong khoảng từ -40°C đến 40°C ; đối với phương tiện giao thông lớn như xe tải, xe buýt thì con số này phải đạt 10.000 giờ, thậm chí được yêu cầu 12.000 giờ hoạt động và 5 năm bảo hành; quan trọng nhất, để trở thành nhà máy phát điện, pin nhiên liệu phải đảm bảo 80.000 giờ hoạt động hiệu quả trong khoảng nhiệt độ dao động từ -40°C đến 40°C (mặc dù điều này đã đạt được với pin nhiên liệu axit phosphoric (PAFC) nhưng vẫn cần phải cải thiện các loại pin khác). Ngày nay, các nhà khoa học vẫn đang cố gắng nghiên cứu cải thiện tuổi thọ của pin nhiên liệu để hoàn thành các mục tiêu trên.

3.2. Một số hướng nghiên cứu khắc phục

Vật liệu nano (nano materials) là một trong những lĩnh vực nghiên cứu đỉnh cao sôi động nhất trong thời gian gần đây. Tính năng của vật liệu nano vượt hẳn so với các vật liệu thông thường về sự tăng đột biến diện tích bề mặt. Theo xu hướng đó, các nhà nghiên cứu về pin nhiên liệu đã nhanh chóng chuyển xúc tác Pt thành xúc tác dưới dạng hạt nano, thay thế một phần Pt bằng kim loại rẻ tiền, cũng như lắng đọng trên các giá mang khác nhau như carbon vulcan, carbon nano tube, graphen,...

Các nghiên cứu đều cho thấy các vật liệu mới tổng hợp có tính năng cao hơn hẳn vật liệu xúc tác pin nhiên liệu truyền thống. Một số nghiên cứu công bố gần đây cho việc chế tạo vật liệu xúc tác nano cho pin nhiên liệu như:

Chế tạo vật liệu xúc tác nano Pt/Cu/Pt/C

Tác giả Taecho Lim và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp hệ xúc tác Pt/Cu/Pt/C cho phản ứng khử oxy trong pin nhiên liệu[8]. Việc tổng hợp xúc tác được thực hiện như sau : đầu tiên lấy 10 mg Pt/C (Pt, chiếm 20% về khối lượng) phân tán trong hỗn hợp gồm 5ml nước deionized và 5 ml iso propyl alcohol (IPA). Sau đó đánh siêu âm, thêm 10 ml dung dịch Cu. Dung dịch đồng được điều chế gồm 14mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 30 mM EDTA, 28mM $(\text{CH}_2\text{O})_n$ và 275 mM KOH. $(\text{CH}_2\text{O})_n$ được xem như là chất khử Cu để lắng đọng trên Pt. Hỗn hợp dung dịch được để trong bể điều nhiệt giữ tại nhiệt độ 70°C trong vòng 30 phút để lắng đọng Cu lên Pt/C để hình thành vật liệu Cu/Pt/C. Ly tâm, lọc và rửa vật liệu Cu/Pt/C bằng nước deionized. Vật liệu

Cu/Pt/C sau khi rửa sạch được phân tán lại trong 10 ml nước deionized bằng siêu âm. Sau đó cho vào hỗn hợp 10 ml dung dịch Pt (gồm 1 mM $H_2PtCl_6.6H_2O$), dung dịch này có tác dụng thay thế Cu trên bề mặt ngoài thành Pt/Cu/Pt/C. Cuối cùng, lọc, rửa vật liệu tổng hợp và sấy khô ở nhiệt độ $60^{\circ}C$ trong lò chân không ta thu được vật liệu Pt/Cu/Pt/C.

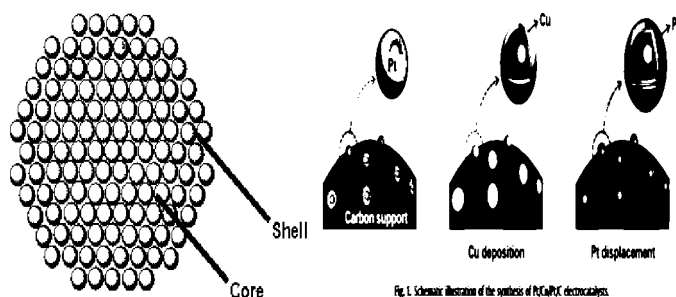


Fig. 1. Schematic illustration of the synthesis of Pt/Cu/Pt/C electrocatalysts.

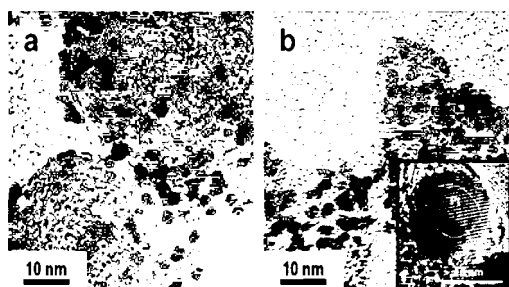


Fig. 2. TEM images of (a) the commercial Pt/C and (b) synthesized Pt/Cu/Pt/C.

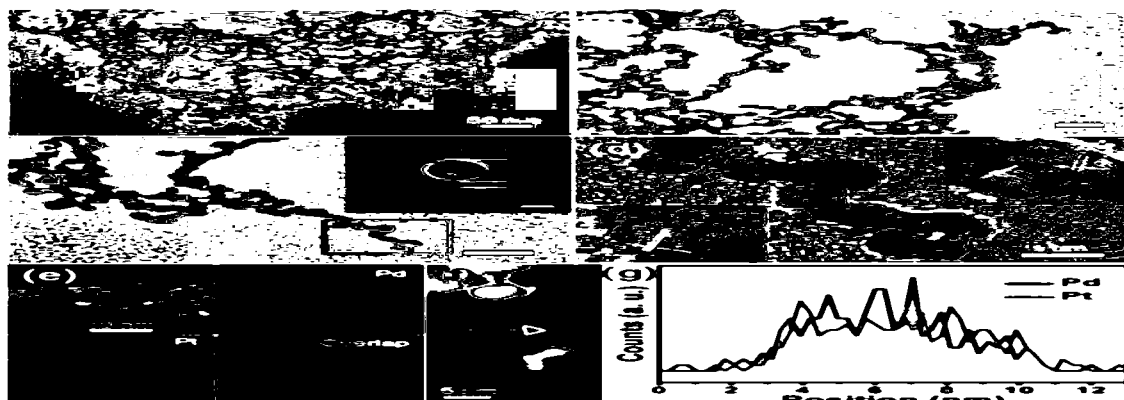
Hình 3.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt/Cu/Pt/C Ảnh TEM (a) Pt/C thương mại (b) Pt/Cu/Pt/C tổng hợp

Qua hình 3.2 cho thấy vật liệu xúc tác tổng hợp dưới dạng nano và có cấu trúc core shell, vật liệu xúc tác tổng hợp có hoạt tính cao hơn so với xúc tác Pt/C thương mại.

Hệ xúc tác hợp kim Pd-Pt dạng nano wire

Nhóm tác giả Liping Wu và cộng sự đã thực hiện tổng hợp vật liệu Pd-Pt dưới dạng nanowire đã cho độ ổn định và hoạt tính cao đối với phản ứng khử oxy[9]. Tổng hợp xúc tác bằng cách lấy 50 mg Pluronic F127 vào trong 10 ml hỗn hợp chứa 2.5 mM K_2PdCl_4 và 2.5 mM K_2PtCl_4 . Sau khi xử lý siêu âm trong 5 phút, F127 hoàn toàn hòa tan vào trong dung dịch. Cho 50 mg NaI và 50 mg ascorbic acid (AA) vào hỗn hợp trên siêu âm trong 3 phút chúng ta sẽ nhận được hỗn hợp màu nâu đen. Chuyển hỗn hợp này vào autoclave 25 ml và giữ tại nhiệt độ $140^{\circ}C$ trong vòng 4 giờ. Sau đó cho toàn bộ hệ thống qua dòng khí lạnh để đưa về nhiệt độ phòng. Ly tâm hỗn hợp với tốc độ vòng 9500 rpm trong 10 phút. Rửa một vài lần với ethanol và nước cất hai lần. Sau đó đem đi sấy khô tại $60^{\circ}C$ trong vòng 8 giờ trong chân không.

Ảnh TEM (hình 3.3.) cho ta thấy rõ ràng sự tạo thành cấu trúc nanowire với hiệu suất cao. Các dạng nanowire tổng hợp có khuynh hướng tạo mạng lưới và xen vào nhau tạo thành một mạng nanowire. Chiều dài của sợi dây nanowire có thể đến hàng trăm nanometers và đường kính đo khoảng 4.1 nm. Hình TEM 3.3 c đã khẳng định cấu trúc nano 1 chiều của nanowire (hình dạng giống như những con sứa). Phân tích SAED (area electron diffraction) cho thấy cấu trúc tinh thể poly tự nhiên, và khẳng định cấu trúc fcc tại các vị trí mặt phẳng (111), (200), (220) và (311). Hình HRTEM đã khẳng định cấu trúc tinh thể poly gồm nhiều đơn tinh thể có kích cỡ khoảng 3 nm. Sự tạo thành mạng nanowire siêu mỏng có thể thực hiện dưới một quá trình gắn kết. Một dạng nano ban đầu được hình thành sau đó phát triển lớn thành nanowire hoặc là do sự kết đôi các hạt nano dưới sự hỗ trợ của chất bảo vệ hoặc chất định hướng cấu trúc.



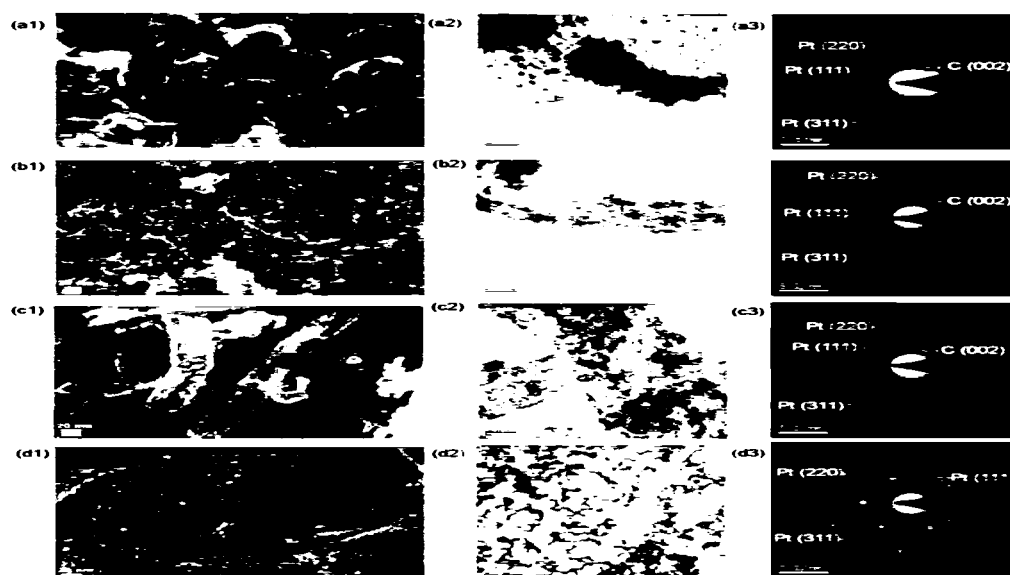
Hình 3.3. Hình thái, cấu trúc và thành phần của Pd-Pt alloy nanowire (a)-(c) ảnh TEM (d) HRTEM (e) HADDF STEM và EDX (f)-(g) STEM và EDX của vật liệu nanowire Pd-Pt alloy

Hệ xúc tác Pt với các dạng giá mang khác nhau của carbon

Nhóm tác giả Abha Bharti và cộng sự đã nghiên cứu các dạng carbon giá mang khác nhau như carbon black CB, SWCNT, MWCNT và graphene cho xúc tác kim loại Pt cho phản ứng ORR trong pin nhiên liệu trao đổi proton[10]. Quá trình tổng hợp xúc tác Pt với hàm lượng 20% về khối lượng được gắn trên các giá mang khác nhau được tổng hợp đơn giản, với sự hỗ trợ siêu âm, chất khử là hỗn hợp gồm NaBH_4 và EG. Cho 0.7 g CB phân tán trong ethanol với sự hỗ trợ của vi sóng trong vòng 30 phút. Tính toán hàm lượng $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thêm vào trong hỗn hợp từ từ trong vòng 30 phút. pH của hỗn hợp này được điều chỉnh tới 12 bằng dung dịch NaOH 1M. Sau đó thêm từ từ chất khử NaBH_4 và EG trong 10 phút dưới sự hỗ trợ của máy khuấy. Hỗn hợp trên được gia nhiệt bằng lò microwave với 5 lần 60 giây

On và 60 giây OFF. Sau đó đưa hỗn hợp về nhiệt độ phòng. Điều chỉnh lại pH tới khoảng 4 bằng dung dịch HCl 0.2 M để cho dễ hình thành các hạt nano Pt lắng đọng trên CB. Sau đó lọc, rửa sản phẩm bằng nước tinh khiết và acetone, sấy khô trong chân không tại 80⁰C trong vòng 8 giờ, cuối cùng ta thu được Pt trên giá mang CB là vật liệu xúc tác Pt/CB. Các chất mang khác như SWCNT, MWCNT và graphene làm tương tự như trên.

Hình 3.4. FESEM cho thấy rõ hình thái của carbon làm giá mang là carbon nano hạt, nano ống hay nano miếng và cho thấy rõ ràng rằng hình thái của vật liệu giá mang vẫn giữ nguyên cấu trúc sau khi lắng đọng Pt. Với chất mang CB và SWCNT chúng ta nhận được sự lắng đọng Pt là một đám kết tụ, trong khi đó với MWCNT thì ta lại nhận được các hình cầu đều đặn, còn với giá mang graphene thì lại là dạng nanocluster. Đo khoảng cách mạng tinh thể các vật liệu xúc tác theo SAED, rõ ràng nhận thấy cường độ vòng nhiễu xạ của graphene cao hơn hẳn so với các vật liệu xúc tác còn lại. Điều này cho thấy rằng sự kết tinh của vật liệu xúc tác nano với giá mang graphene cao hơn hẳn. Từ ảnh HRTEM cũng cho thấy đường kính của các hạt xúc tác Pt/CB, Pt/SWCNT, Pt/MWCNT và Pt/G tương ứng là 3.7 ± 0.7 nm; 3.5 ± 0.2 nm; 2.6 ± 0.5 nm và 3.2 ± 0.3 nm.



Hình 3.4. FESEM, HRTEM và SAED của Pt/CB (a1,a2,a3); Pt/SWCNT(b1,b2,b3); Pt/MWCNT(c1,c2,c3) và Pt/G(d1,d2,d3)

4. KẾT LUẬN

Với lợi thế to lớn của pin nhiên liệu là nguồn nhiên liệu thay thế trong tương lai do hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, thân thiện với môi trường đặc biệt là pin nhiên liệu trao đổi proton sử dụng nhiên liệu hydro

được tạo ra từ quá trình điện phân nước khắc phục được hạn chế về nhiên liệu của tàu thuyền sẽ là một tiềm năng to lớn cho nghề đánh bắt hải sản xa bờ. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ như vũ bão của khoa học kỹ thuật, các nghiên cứu gần đây cho thấy các nhà khoa học đã tổng hợp được những vật liệu mới thay thế Pt với tính năng cao hơn và giảm giá thành. Như vậy, chúng ta hoàn toàn có thể hy vọng những chiếc tàu sử dụng pin nhiên liệu phục vụ cho việc đánh bắt hải sản sẽ xuất hiện ở một tương lai không xa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Johnson Matthey PLC, *The Fuel Cell Industry Review 2012*. The Fuel Cell Today (2012), p.4.

[2]. Trần Mạnh trí, *Cuộc cách mạng năng lượng ở thế kỷ 21: chuyển từ nền kinh tế hóa thạch sang nền kinh tế hydro*, Tạp chí khoa học và công nghệ tập 45, (2007), số 6 (ĐB), tr 119-141.

[3]. The offices of Energy Efficiency and Renewable Energy, *The Fuel cell Technologies Program*. U.S. Department of Energy, 2012.

[4]. <http://www.tuvanchienluoc.vn/goc-tu-van-qua-bao-chi/cac-giai-phap-ho-tro-ngu-dan-trong-phat-trien-kinh-te-bien-win-win-chia-se-voi-emotion.html>

[5]. <http://vnexpress.net/tin-tuc/khoa-hoc/tau-thuy-di-vong-quanh-the-gioi-khong-can-nhien-lieu-3614278.html>

[6]. <http://www.xanh.vn/tau-bien-khong-can-xang-dau/>

[7]. <http://sbic.com.vn/nam2014/Nguon-nang-luong-Hydrogen-cho-may-day-tau-thuy-Phan-1.html?p=325&id=1654>

[8]. Taecho Lim, *Preparation of onion –like Pt – terminated Pt-Cu bimetallic nano-sized electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells*, Journal of power sources 316, p.124-131. 2016.

[9]. Liping Wu, *Facile synthesis of ultrathin Pd-Pt alloy nanowires as highly active and durable catalysts for oxygen reduction reaction*, International Journal of Hydrogen Energy, 2016.

[10]. Abha Bharti, *Influence of various carbon nano – forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance*, journal of Power sources 360, p.196 -205, 2017.