NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT HẠT NANO HỢP KIM RỖNG MPt (M=Co VÀ Fe) CHO ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG PIN NHIÊN LIỆU

Nguyễn Mậu Cừ*, Nguyễn Quang Chính, Lê Trọng Lư*, Ngô Thanh Dung, Trần Đắc Hải, Ngô Bá Thành, Vũ Quốc Thái

Viện Kĩ thuật nhiệt đới, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: ltlu_itims@yahoo.com, nmcu55@gmail.com.

Đến Toà soạn; Chấp nhận đăng: 27/3/2014

TÓM TẮT

Công trình này trình bày một phương pháp chế tạo đơn giản và tiện lợi sử dụng tổng hợp các hạt nano hợp kim CoPt và FePt rỗng với thay đổi kích thước hạt. Kích thước hạt được điều khiển trong trong khoảng 17 - 70 nm thông qua việc thay đổi nồng độ và chiều dài của polyme PVP. Các kĩ thuật phân tích như TEM, XRD và EDS đã được sử dụng để nghiên cứu các mẫu chế tạo được.

Từ khóa: Xúc tác, pin nhiên liệu, p/ư thế galvanic, nano rỗng, nano hợp kim.

1. MỞ ĐẦU

Các hạt nano rỗng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong những năm gần đây, nhất là trong các ứng dụng y sinh [1, 2] và chuyển đổi năng lượng [3 - 5]. Trong lĩnh vực chuyển đổi năng lượng (pin nhiên liệu), các vật liệu xúc tác ở các điện cực sử dụng chủ yếu là các hạt nano Pt hoặc Pd [6 - 8]. Tuy nhiên, giá thành cao của các nguyên tố Pt hoặc Pd cùng với trữ lượng hạn chế của chúng trên trái đất là nguyên nhân chính ảnh hưởng đến khả năng sản xuất ở quy mô thương mại của các pin nhiên liệu (fuel cells). Ngoài ra, tính ổn định trong vận hành (performance stability) của các pin nhiên liệu liên quan đến tính ổn định của vật liệu xúc tác Pt hoặc Pd cũng là một vấn đề cần cải thiện [9]. Để giải quyết vấn đề liên quan đến giá thành của vật liệu xúc tác, trên thế giới có nhiều giải pháp như: tạo ra các cấu trúc lõi/vỏ, các cấu trúc nano với hình dạng đặc biệt (nanowires, octahedra,..) [10, 11] với mục đích làm tăng khả năng xúc tác (dẫn đến giảm lượng vật liệu xúc tác sử dụng) hoặc sử dụng cấu trúc rỗng. Trong số này việc tạo ra cấu trúc rỗng, đặc biệt là các hạt nano rỗng dựa trên các hợp kim giữa kim loại chuyển tiếp nhóm 3 (Fe, Co, Ni,..) có giá thành thấp với Pt hoặc Pd, với diện tích bề mặt lớn được chứng minh là có tiềm năng lớn do ngoài việc tiết kiệm nguyên liệu chúng còn cải thiện khả năng xúc tác cũng như độ bền so với các vật liệu Pt hoặc Pd đặc truyền thống [12 - 15]. Ví dụ, Bai và các đồng nghiệp đã công bố nghiên cứu chế tạo các hạt nano Pt rỗng liên quan đến hiệu ứng thế sử dụng ‘’template’’ là các hạt nano Co [16]. Các tác giả đã chỉ ra rằng khả

năng xúc tác của các hạt Pt rỗng chế tạo được trong phản ứng ôxy hoá methanol (MOR) tăng hơn 2 lần so với của các hạt nano Pt (solid) thương mại.

Cho đến nay, có nhiều phương pháp chế tạo các hạt nano rỗng như: phương pháp sử dụng các template (hard or soft templates), [17, 18] phương pháp liên quan đến hiệu ứng Kirkendall [19] hoặc phương pháp sử dụng phản ứng thế galvanic [20]. Trong số này, phương pháp sử dụng phản ứng thế galvanic được sử dụng rộng rãi nhất do tính đơn giản và hiệu quả kinh tế cao của chúng trong việc chế tạo các vật liệu nano hợp kim rỗng.

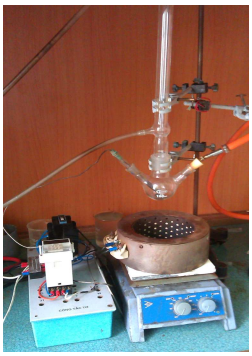
Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản liên quan đến phản ứng thế galvanic dùng tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng CoPt và FePt với khả năng điều khiển hình thái. Các hạt nano hợp kim rỗng được tổng hợp trong nước ở nhiệt độ phòng dưới sự có mặt của polyvinyl pyrrolidone polymer (PVP). Kích thước hạt có thể được điều khiển bằng cách thay đổi nồng độ hoặc kích thước của PVP. Các hạt nano hợp kim rỗng chế tạo ra có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong phản ứng khử ô xy (ORR) trong các pin nhiên liệu hoặc có thể sử dụng làm chất dẫn thuốc trong lĩnh vực y sinh. Các phép phân tích như: hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X mẫu bột (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được sử dụng để phân tích các mẫu.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp hạt nano CoPt và FePt rỗng và dạng hợp kim

2.1.1. Vật tư hóa chất và thiết bị thí nghiệm

Các hóa chất dùng tổng hợp mẫu là các sản phẩm thương mại sẵn có và được mua từ hãng Sigma-Aldrich (tại Singapore). Các tiền chất bao gồm: $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (99,99 %), $FeCl_2.4H_2O$ (99,99 %) và H_2PtCl_6 (99,99 %). Các chất ổn định bề mặt (stabilizing ligands), chất khử và dung môi là: Polyvinyl-pyrrolidone (PVP) với trọng lượng phân tử M_w = 55.000 và 380.000 g/mol, chất khử là sodium borohydride ($NaBH_4$, 98 %). Hệ thiết bị dùng tổng hợp mẫu bao gồm: bình thủy tinh 3 cổ đáy tròn chịu nhiệt dung tích 100 ml, hệ thống làm mát bằng nước, máy khuấy từ gia nhiệt, thiết bị gia nhiệt phụ trợ với bộ điều khiển nhiệt độ, hệ thống cung cấp khí N_2 (hình 1). Ngoài ra còn có các thiết bị như máy quay li tâm, máy rung siêu âm dùng để rửa mẫu và một số vật dụng khác.



Hình 1. Hệ thiết bị tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng CoPt và FePt.

2.1.2. Tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng CoPt và FePt

+ Tổng hợp hạt nano Co (template)

- Hòa tan 60 mg $Co(NO_3)_2.6H_2O$ và 60 mg PVP trong bình 3 cổ chứa 30 ml nước cất 2 lần trong điều kiện khuấy từ mạnh. Quá trình hòa tan PVP diễn ra trong thời gian 5 - 10 phút.

- Phun nhanh 10 ml nước cất 2 lần chứa 40 mg $NaBH_4$ vào hỗn hợp trên. Duy trì phản ứng trong thời gian 20 phút trước khi tiến hành bước tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng tiếp theo. Toàn bộ quá trình tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng và dưới điều kiện khí N_2.

+ Tổng hợp hat nano hợp kim rỗng CoPt

- Hòa tan 60 mg muối H_2PtCl_6 vào 10 ml nước cất và rung siêu âm trong thời gian 5 phút để đảm bảo muối tan hoàn toàn trong dung dịch.

- Nhỏ từ từ 10 ml dung dịch chứa muối H_2PtCl_6 trên vào dung dịch chứa các hạt nano Co tạo thành từ phản ứng ở mục trên. Sau thời gian 30 phút, dung dịch có chứa các hạt nano hợp kim rỗng CoPt được lấy ra khỏi bình 3 cổ và cho vào các ống quay li tâm để rửa mẫu (loại bỏ các tạp chất thừa và sản phẩm phụ của phản ứng). Một lượng nhỏ (0,5 ml) dung dịch phản ứng được dùng để chuẩn bị cho mẫu đo TEM, SEM hoặc EDS. Phần còn lại được sấy khô để phân tích XRD hoặc sử dụng cho các mục đích nghiên cứu khác.

+ Quy trình tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng FePt được thực hiện tương tự như quy trình tổng hợp hạt nano hợp kim rỗng CoPt, chỉ khác sử dụng 40 mg muối $FeCl_2.4H_2O$ thay vì 60 mg $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

2.2. Các phương pháp phân tích

Hình thái các hạt được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) vận hành ở điện áp U = 80 kV đặt tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Kích thước các hạt được xác định bằng phần mềm chuyên dụng (ImageJ). Xác định thành phần hóa học và pha của vật liệu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét SEM-EDX (JEOl 6490JED 2300-Nhật Bản) và thiết bị nhiễu xạ tia X (Siemen D5000-Đức) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

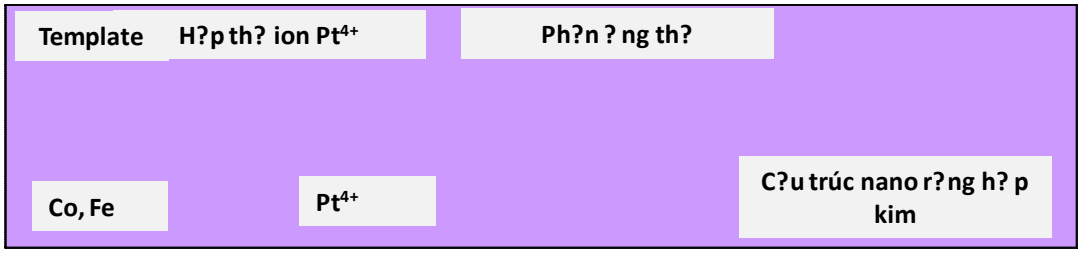
Quá trình tổng hợp các hạt nano hợp kim rỗng được thực hiện bao gồm 2 bước là tổng hợp các *template* Co hoặc Fe thông qua phản ứng khử các ion Co^{2+} hoặc Fe^{2+} thành các kim loại của chúng bằng chất khử $NaBH_4$ và sử dụng các hạt nano kim loại Co hoặc Fe như là các *template* để khử các ion Pt^{4+} thành kim loại Pt đồng thời với việc tiêu tan các template. Trong toàn bộ quá trình này, hình thái của các hạt nano rỗng thu được phụ thuộc vào hình thái của các template. Do đó để điều khiển hình thái của hạt nano rỗng chúng tôi đã tiến hành điều khiển hình thái của các template Co và Fe thông qua việc thay đổi nồng độ và kích thước (trọng lượng phân tử) của PVP (bảng 1).

Bảng 1. Sự ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến kích thước của các hạt nano hợp kim rỗng.

KH Mẫu	$FeCl_2$ (mg)	$Co(NO_3)_2$ (mg)	H_2PtCl_6 (mg)	Nồng độ (mmol) (M_w)	kích thước (nm)	Hình thái
CPH-1		60	60	0,001 (55.000 g/mol)	36 ± 6,7	rỗng
CPH-2		60	60	0,004 (55.000 g/mol)	17 ± 3,7	rỗng

FPH-3	40		60	0,001 (55.000 g/mol)	54 ± 8,6	rỗng
FPH-4	40		60	0,004 Mw = 55 000	30,2 ± 4,6	rỗng
FPH-5	40		60	0,004 (380.000 g/mol)	70 ± 15	rỗng

Quá trình hình thành hạt nano hợp kim rỗng được minh họa trên hình 2.



Hình 2. Sơ đồ minh họa phản ứng thế galvanic chế tạo hạt nano hợp kim rỗng CoPt và FePt sử dụng các hạt nano Co và Fe làm các template.

Theo đó, khi cho muối H_2PtCl_4 vào vào dung dịch có chứa các hạt nano Co hoặc Fe đã được tổng hợp trước. Các ion Pt^{4+} sẽ bám vào bề mặt của các hạt nano này (các hạt nano Co hoặc Fe sẽ đóng vai trò là các "*template*"), tại đây thông quá phản ứng thế galvanic, các ion Pt^{4+} bị khử bởi Co hoặc Fe thành kim loại Pt và tạo thành lớp vỏ bám xung quanh bề mặt các template trong khi các kim loại Co hoặc Fe đồng thời bị ôxy hóa chuyển thành các ion Co^{2+} hoặc Fe^{2+} và hòa tan vào dung dịch. Hệ quả của quá trình này, theo thời gian các template (hạt nano Co hoặc Fe) bị tiêu hủy, thay vào đó hình thành cấu trúc rỗng trên cơ sở kim loại Pt. Phương trình phản ứng thế giữa ion Pt^{4+} với kim loại Co hoặc Fe như sau [20 - 22]:

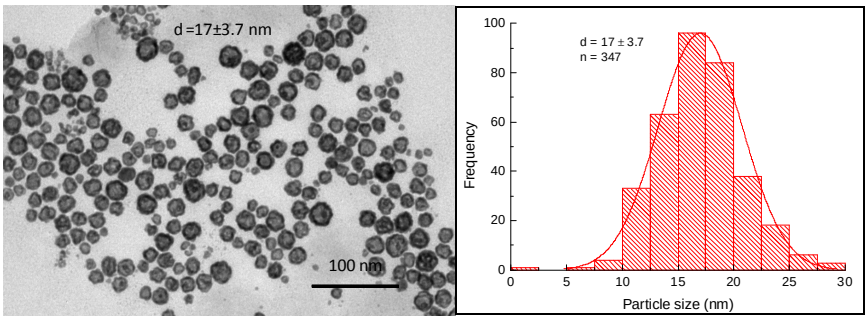
$$2Co^0 + Pt^{4+} \rightarrow Pt^0 + 2Co^{2+}$$

$$2Fe^0 + Pt^{4+} \rightarrow Pt^0 + 2Fe^{2+}$$

Theo như các phản ứng thế ở trên, cấu trúc rỗng hình thành là hạt nano rỗng của kim loại Pt, tuy nhiên trên thực tế chúng tôi thu được cấu trúc rỗng của hợp kim CoPt hoặc FePt. Điều này đã được giải thích bởi Vasquez và các cộng sự [20] là do trong dung dịch phản ứng vẫn còn tồn tại một lượng chất khử $NaBH_4$ nhất định không phản ứng hết với $CoCl_2$ hoặc $FeCl_2$ nên khi các ion Co^{2+} hoặc Fe^{2+} tạo thành trong phản ứng thế sẽ bị khử trở lại thành các kim loai Co^0 hoặc Fe^0. Các kim loại này sẽ tích hợp với với các nguyên tử Pt để hình thành hợp kim CoPt hoặc FePt. Trên thực tế, chúng tôi cũng quan sát thấy rằng sản phẩm sau phản ứng thế đáp ứng mạnh với từ trường ngoài, chứng tỏ rằng sản phẩm thu được là CoPt hoặc FePt (đây là những vật liệu từ cứng có từ tính mạnh) chứ không phải là Pt một vật liệu phi từ. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và EDS là có sự tồn tại của các hợp kim CoPt và FePt cũng như sự có mặt của đồng thời Co hoặc Fe và Pt trên các phổ thu được (sẽ trình bày cụ thể ở hình sau).

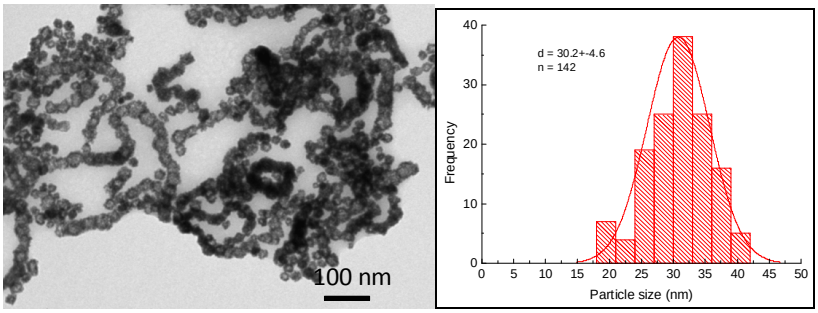
Chúng tôi đã tiên hành phân tích TEM hình thái của các hạt nano rỗng thu được sau phản ứng. Hình 3 chỉ ra ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước của hạt nano CoPt thu được khi sử dụng *template* Co tổng hợp ở điều kiện sử dụng PVP có trọng lượng phân tử 55,000 g/mol và ở nồng độ 0,004 mmol mẫu (CPH-2). Từ ảnh TEM trường tối có thể nhận thấy rằng phần ngoài

của các hạt thu được có độ đậm màu hơn so với phần bên trong do độ tương phản về chiều dày và chứng tỏ cấu trúc thu được là cấu trúc rỗng. Các hạt rỗng thu được khá đồng đều có kích thước d = 17± 3,7 nm.



Hình 3. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt CoPt rỗng (mẫu CPH-2).

Trong điều kiện thay thế muối Co bằng muối Fe chúng tôi cũng thu được cấu trúc nano FePt rỗng. Hình 4 chỉ ra ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước của hạt nano FePt khi sử dụng *template* Fe hợp trong điều kiện sử dụng PVP có trọng lượng phân tử 55,000 g/mol và ở nồng độ 0,004 mmol (mẫu FPH-4). Tương tự như trên, hạt FePt thu được có cấu trúc rỗng khá đồng đều với kích thước d = 30,2 ± 4,6 nm.

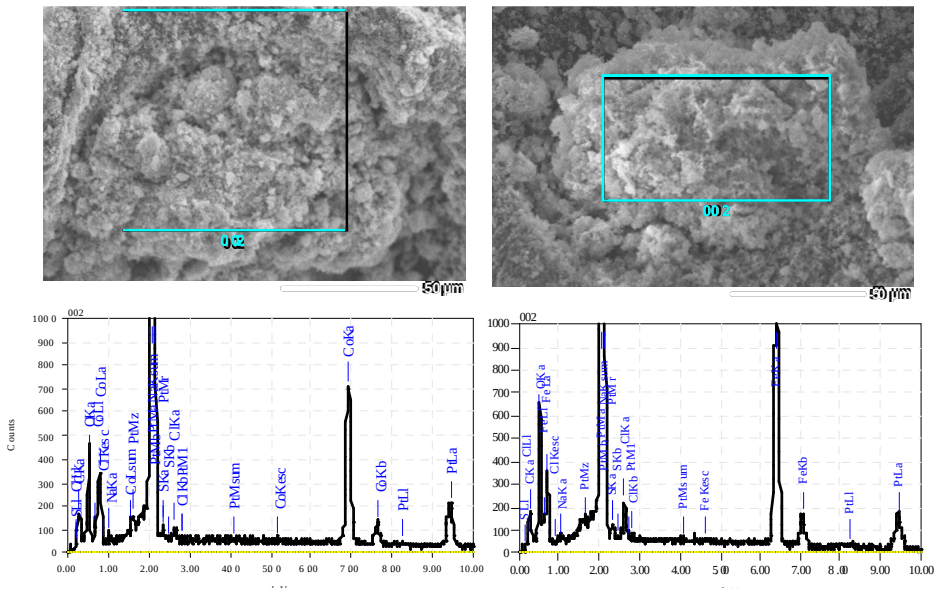


Hình 4. Ảnh TEM của hạt nano rỗng FePt (mẫu FPH-4) bọc bởi polyme PVP có trọng lượng phân tử 55,000 g/mol và ở nồng độ 0,004 mmol.

Chúng tôi cũng thử tiến hành điều khiển kích thước hạt CoPt và FePt rỗng thông qua việc thay đổi nồng độ và chiều dài PVP polyme sử dụng khi tổng hợp các template. Kết quả thu được chỉ ra cho thấy kích thước hạt thu được tăng lên khi giảm nồng độ hoặc tăng trọng lượng phân tử của polyme PVP (bảng 1). Sự tăng của kích thước hạt khi tăng chiều dài hoặc khi giảm nồng đồ polyme phù hợp với nghiên cứu trước đây của chúng tôi với trường hợp của hạt nano Co sử dụng PMAA polymer [23].

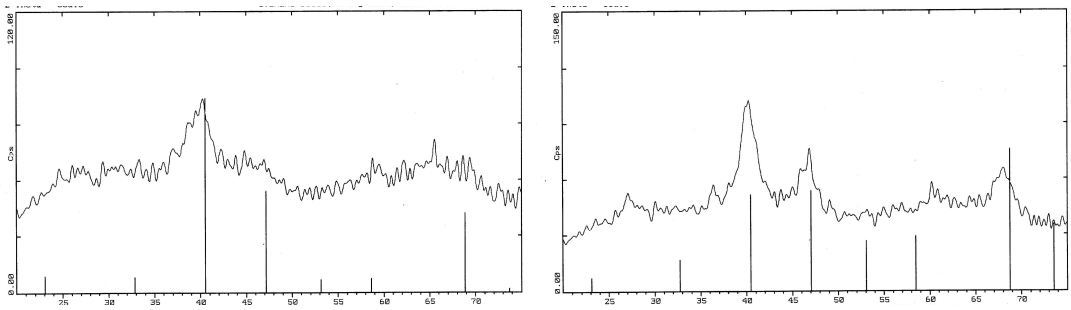
Thành phần hóa học của các hạt nano rỗng CoPt và FePt cũng như cấu trúc pha tinh thể của chúng được khảo sát thông qua việc sử dụng kĩ thuật EDS và XRD. Hình 5 là ảnh SEM phân giải thấp chỉ ra phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của mẫu nano hợp kim rỗng CoPt và FePt (mẫu CPH-2, FPH-4). Có thể nhận thấy trong mẫu xuất hiện đồng thời các pick của cả Co/Fe và Pt, điều này chứng tỏ mẫu thu được là hợp kim CoPt và FePt. Từ phân tích EDX, cho thấy thành phần theo tỉ lệ mol của các nguyên tố trong mẫu phân tích tương ứng là Pt : Co = 0,37 : 1 (mẫu CPH-2) và Pt : Fe = 0,35 : 1 (Mẫu FPH-4). Các giá trị này đều nhỏ hơn giá trị lí thuyết được tính toán từ tỉ lệ mol của các nguyên tố đầu vào Pt^{4+} : Co^{2+} = 0,55 : 1 và Pt^{4+}:Fe^{2+} = 0,55 : 1 của

các mẫu tương ứng. Điều này được lí giải do trong công đoạn hình thành hạt nano rỗng CoPt và FePt, kim loại Pt ngoài việc được hình thành từ phản ứng thế được minh họa trên hình 2 còn được tạo ra bởi phản ứng khử bởi $NaBH_4$ dư thừa trong dung dịch. Phần Pt tạo ra từ phản ứng khử này ít có khả năng tích hợp với Co hoặc Fe để tạo thành các hợp kim tương ứng mà sẽ tạo thành các hạt nano Pt riêng biệt. Các hạt nano Pt này được loại bỏ trong quá trình rửa mẫu (quay li tâm và dùng từ trường).



Hình 5. Ảnh SEM và phổ phân tích EDS của mẫu CoPt và FePt.

Hình 6 chỉ ra phổ nhiễu xạ tia x của các mẫu hợp kim CPH-2 và FPH-4. Với trường hợp của mẫu CoPt (hình 6, bên trái) có thể nhận thấy không tồn tại các cực đại nhiễu xạ trong phạm vi góc 2θ = 50 – 60 độ, chứng tỏ trong mẫu không tồn tại pha riêng rẽ của Co dạng *ε*-Co với các pick đặc trưng (221), (310) và (311) ở các góc 51, 55 và 58 độ hoặc dạng hcp-Co với các pick đặc trưng (100), (002) và (101) ở các góc 48, 52 và 57 độ tương ứng [24]. Trên phổ tia x của mẫu đo được có thể nhận thấy 3 đỉnh đặc trưng (111), (200) và (220) tương ứng với các vị trí góc 2θ là 40,5, 47 và 69 độ của cấu trúc dạng lập phương tâm mặt fcc của hợp kim CoPt. Kết quả này phù hợp biểu đồ nhiễu xạ tia x của mẫu chuẩn chỉ ra trong hình vẽ và phù hợp kết quả công bố bởi Vasquez [20]. Tương tự với trường hợp của mẫu FePt (hình 6, bên phải) có thể nhận thấy không tồn tại pha Fe riêng rẽ dạng α-Fe với các đỉnh đặc trưng ở các vị trí 44, 65 và 82,5 độ [25]. Kết quả đo được của mẫu phân tích chỉ ra các pick đặc trưng (111), (200) và (220) ở các vị trí 40,5, 47 và 68,5 độ tương ứng với phổ của mẫu chuẩn của hợp kim FePt cũng như kết quả công bố bởi Chen [26] của hợp kim FePt. Các nghiên cứu về khả năng xúc tác của các hạt nano hợp kim rỗng trong các phản ứng ôxy hóa methanol hoặc các phản ứng khử ôxy cũng như là ảnh hưởng của loại polymer đến hình thái của các hạt nano hợp kim thu được đang được chúng tôi tiến hành khảo sát và sẽ được công bố trong một nghiên cứu khác.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu CoPt (trái) và FePt (phải).

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp các hạt nano hợp kim rỗng Co-Pt và Fe-Pt có kích thước có thể điều khiển trong khoảng 17 - 70 nm bằng cách thay đổi nồng đồ và kích thước polymer PVP.

Các hạt nano hợp kim CoPt và FePt rỗng có cấu trúc dạng lập phương tâm mặt fcc, do đó có tiềm năng ứng dụng làm chất xúc tác tốt trong các pin nhiên liệu.

Cần nghiên cứu chế tạo các hạt nano hợp kim CuPt và NiPt rỗng để so sánh, đánh giá khả năng xúc tác với các hạt nano hợp kim rỗng Co-Pt và Fe-Pt đã chế tạo để có định hướng vật liệu sử dụng làm xúc tác trong pin nhiên liệu.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài cấp cơ sơ Viện KTNĐ 2013.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cobley C. M., Au L., Chen J., Xia Y. – Targeting Gold Nanocages to Cancer Cells for Photothermal Destruction and Drug Delivery, Expert Opin Drug Deliv. **7** (2010) 577–587.
2. Meng X., Seton H., Lu L. T., Prior I., Thanh N. T. K., Song B. – Magnetic CoPt nanoparticles as MRI contrast agent for transplanted neural stem cells detection, Nanoscale **3** (2011) 977-984.
3. Mahmoud M. A., Saira F., El-Sayed M. A. - Experimental Evidence For The Nanocage Effect In Catalysis With Hollow Nanoparticles, Nano Lett., **10** (2010) 3764-3769.
4. Stamenkovic V. R., Mun B. S., Arenz M., Mayrhofer K. I. J., Lucas C. A., Wang G. F., Ross P. N., Markovic N. M. - Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces,Nat. Mater. **6** (2007) 241-247.
5. Zhou S. H., Varughese B., Eichhorn B., Jackson G., McIlwrath G. - Pt–Cu Core–Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO_x Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core–Shell Nanostructure, Angew. Chem. -Int. Edit. **44** (2005) 4539.
6. Long N. V., Hien T. D. *et al.* - Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures, Int. J. Hydro Energ. **36** (2011) 8478–8491.

7. Long N. V., Hien T. D. *et al*. - A comparative study of Pt and Pt–Pd core–shell nanocatalysts, Electrochi. Acta **56** (2011) 9133–9143.
8. Long N. V., Hien T. D. - Synthesis and characterization of polyhedral and quasi-sphere non-polyhedral Pt nanoparticles: effects of their various surface morphologies and sizes on electrocatalytic activity for fuel cell applications, J. Nano. Res. **13** (2011) 5177-5191.
9. Hasché F., Oezaslan M., Strasser P. - Activity, Stability, and Degradation Mechanisms of Dealloyed $PtCu_3$ and $PtCo_3$ Nanoparticle Fuel Cell Catalysts, Chem. Cat. Chem. **3** (2011) 1805-1813.
10. Chen Z. W., Waje M., Li W. Z., Yan Y. Z. - Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reaction, Angew. Chem.-Int. Edit. **46** (2007) 4060.
11. Chen H. M, Liu R. S., Lo M. Y., Chang S. C., Tsai L. D., Peng Y. M., Lee J. F. - Hollow Platinum Spheres with Nano-Channels: Synthesis and Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction, J. Phys. Chem. C. **112** (2008) 7522.
12. Wu J., Peng Z., Yang H. - Supportless oxygen reduction electrocatalysts of CoCuPt hollow nanoparticles, Phil. Trans. R. Soc. A. **368** (2010) 4261–4274.
13. Bae S. J., Yoo S. J., Lim Y., Kim S., Lim Y., Choi J., Nahm K., Hwang S. J., Lim T., Kim S., Kim P. - Facile preparation of carbon-supported PtNi hollow nanoparticles with high electrochemical performance, *J.* Mater. Chem. **22** (2012) 8820-8825.
14. Chen G., Xia D., Nie Z., Wang Z., Wang L., Zhang L., Zhang J. - Facile Synthesis of Co−Pt Hollow Sphere Electrocatalyst, Chem. Mater. **19** (2007) 1840–1844.
15. Ding L., Wang A., Li G., Liu Z., Zhao W., Su C., Tong Y. - Porous Pt-Ni-P Composite Nanotube Arrays: Highly Electroactive and Durable Catalysts for Methanol Electrooxidation, JACS. **134** (2012) 5730–5733.
16. Liang H. P., Zhang H. M., Hu J. S., Guo Y. G., Wan L. J., Bai C. L. - Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1540–1543.
17. Jeong U., Teng X. W., Wang Y., Yang H., Xia Y. N. - Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications, Adv. Mater. **19** (2007) 33-60.
18. Deng Z. W., Chen M., Gu G. X., Wu L. M. - A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property, J. Phys. Chem. B. **112** (2008) 16-22.
19. Yin Y. D., Rioux R. M., Erdonmez C. K., Hughes S., Somorjai G. A., Alivisatos, A. P. - Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect, Science **304** (2004) 711-714.
20. Vasquez Y., Sra, *et al*. - One-Pot Synthesis of Hollow Superparamagnetic CoPt Nanospheres, J*ACS*. **127** (2005*)* 12504–12505.
21. Zeng J., Huang J., *et al.* - Necklace-like Noble-Metal Hollow Nanoparticle Chains: Synthesis and Tunable Optical Properties, Adv. Mater. **19** (2007) 2172-2176.
22. Sun Y., et al. - Metal Nanostructures with Hollow Interior, Adv. Mater. **15** (2003) 641-645.
23. Lu L. T., Robinson I., *et al*. - Size and shape control for water-soluble magnetic cobalt nanoparticles using polymer ligands, J. Mater. Chem. **18** (2008) 2453-2458.

24. Sun S., Murray C. B. - Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices, J. Appl. Phys. **85** (1999) 4325-4330.
25. Yang T. I., Brown R. N. C., *et al*. - Controlled synthesis of core–shell iron–silica nanoparticles and their magneto-dielectric properties in polymer composites, Nanotechnol. **22** (2011) 105601.
26. Chou S. W., Zhou C. L., *et al*. - Controlled Growth and Magnetic Property of FePt Nanostructure: Cuboctahedron, Octapod, Truncated Cube, and Cube, Chem. Mater. **21** (2009) 4955-4961.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF HOLLOW MPt (M = Co, Fe) ALLOY NANOSTRUCTURES TRENDED FOR FUEL CELL APPLICATION

Nguyen Mau Cu*, Nguyen Quang Chinh, Le Trong Lu*, Ngo Thanh Dung, Tran Đac Hai, Ngo Ba Thanh, Vu Quoc Thai

Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet Street, Cau Giay, Ha Noi.

*Email: *ltlu_itims@yahoo.com*, *nmcu55@gmail.com*.

This paper describes a facile synthetic method for the preparation of hollow CoPt and FePt alloy nanoparticles with controllable size. Here, the particle size (perimeter size) could be tuned from 17 to 70 nm by changing the length and concentration of PVP polymer. The obtained nanoparticles have been characterised by Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Keywords: Catalyst, fuel cell, hollow nanostructures, alloy nanoparticles, galvanic replacement reaction.