

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC ĐIỆN PHÂN NƯỚC TẠO HYDROGEN CỦA VẬT LIỆU Ni-MOF TRÊN NỀN BỌT NICKEL SỬ DỤNG PHỐI TỬ 2-METHYLIMIDAZOLE

## A STUDY ON SYNTHESIS AND EVALUATION OF CATALYTIC ACTIVITY FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION OF Ni-MOF MATERIALS ON NICKEL FOAM USING LIGAND 2-METHYLIMIDAZOLE

Vũ Thị Duyên\*, Ngô Thị Mỹ Bình, Đoàn Văn Dương, Võ Thắng Nguyễn, Đinh Văn Tạc, Trịnh Ngọc Đạt, Lê Vũ Trường Sơn, Lê Nhật Phương, Nguyễn Thị Trà Giang, Mai Đăng Nhật Hưng, Đoàn Thị Hà Ngọc, Đinh Nguyễn Đại Phú

*Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam<sup>1</sup>*

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: vtduyen@ued.udn.vn

(Nhận bài / Received: 16/5/2023; Sửa bài / Revised: 21/6/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 03/7/2023)

**Tóm tắt** - Vật liệu khung hữu cơ kim loại phân tán trên nền bọt nickel Ni-MOF/NF được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi sử dụng phối tử hữu cơ 2-methylimidazole. Các đặc trưng lý hóa của vật liệu được xác định bằng phép đo XRD, phổ IR, phổ EDX, và ảnh chụp SEM. Vật liệu sau đó được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng điện phân nước giải phóng hydrogen trong dung dịch NaOH 1 M. Kết quả khảo sát cho thấy, Ni-MOF/NF làm giảm đáng kể quá thế và độ dốc Tafel đối với quá trình cathode giải phóng hydrogen. Các điều kiện của quá trình tổng hợp vật liệu đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm chỉ ra, vật liệu tổng hợp từ muối nickel nitrate và phối tử 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:8, gia nhiệt ở 180°C trong 8 h có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng điện phân nước giải phóng khí hydrogen. Bên cạnh hoạt tính xúc tác cao, vật liệu Ni-MOF/NF còn có độ ổn định cao trước và sau 10 h xúc tác liên tục.

**Từ khóa** - Khung hữu cơ kim loại; Ni-MOF; bọt nickel; phối tử 2-methylimidazole; điện phân nước giải phóng hydrogen

### 1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm môi trường cùng với biến đổi khí hậu ngày nay đang trở thành vấn đề hết sức cấp bách và đáng báo động trên toàn thế giới. Nguyên nhân chủ yếu dẫn đến tình trạng môi trường toàn cầu đang bị ô nhiễm và suy thoái nặng nề là sự tăng trưởng của hoạt động công nghiệp. Hoạt động công nghiệp chiếm phần lớn tổng tiêu thụ năng lượng đã đưa vào khí quyển lượng lớn khí CO<sub>2</sub> gây ra hiệu ứng nhà kính, làm cho nhiệt độ Trái Đất tăng lên [1], [2]. Để bảo vệ môi trường cũng như thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch sắp cạn kiệt, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng mới thân thiện với môi trường và có khả năng tái tạo là vấn đề vô cùng cấp thiết.

Hydrogen là một trong các nguồn năng lượng có khả năng ứng dụng rộng rãi đang được tập trung nghiên cứu trên toàn thế giới. Việc nghiên cứu và phát triển các phương pháp tổng hợp hydrogen là cần thiết để hướng đến mục tiêu thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch. Hiện nay, có 3 phương pháp cơ bản được áp dụng để sản xuất hydrogen bao gồm: Phương pháp chuyển hóa hydrocarbon bằng nhiệt, phương pháp điện phân nước và phương pháp sinh

**Abstract** - The metal-organic framework Ni-MOF/NF was synthesized by solvothermal approach using the organic ligand 2-methylimidazole. The obtained material was characterized using infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), EDX spectroscopy, and SEM images. The Ni-MOF/NF materials were employed as a catalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) in NaOH 1 M solution. It was shown that Ni-MOF/NF significantly reduces the overpotential and Tafel slope for the hydrogen evolution reaction. The conditions for the synthesis of material were studied. Experimental results show that the materials synthesized from nickel nitrate and ligand 2-methylimidazole at a molar ratio of 1:8 with heating at 180°C for 8 h have good catalytic activity for the HER. In addition, the Ni-MOF/NF catalyst exhibits excellent catalytic durability and stability, as demonstrated by stable catalytic performance after 10 h operation.

**Key words** - Metal-organic framework; Ni-MOF; nickel foam; ligand 2-methylimidazole; hydrogen evolution reaction

học. Trong đó, phương pháp sản xuất hydrogen nhờ quá trình điện phân nước có thể sẽ chiếm ưu thế trong tương lai gần do sự dồi dào của nước, sự đơn giản về mặt công nghệ và không phát sinh sản phẩm phụ gây ô nhiễm môi trường [3], [4]. Đây được xem là phương pháp thân thiện với môi trường nhất hiện nay. Tuy nhiên, quá trình điện phân nước có nhược điểm là xảy ra chậm và hiệu suất không cao so với các phương pháp còn lại. Để tăng tốc độ của phản ứng tại cực âm và cực dương của quá trình điện phân nước người ta sử dụng các chất xúc tác là các kim loại quý như platinum, iridium, ruthenium... Tuy nhiên, chúng lại hạn chế quá trình thương mại hóa do giá thành đắt đỏ. Để giảm chi phí và nâng cao hiệu suất, việc nghiên cứu phát triển các vật liệu xúc tác hiệu quả nhằm thay thế các xúc tác dựa trên kim loại quý cho quá trình điện phân nước là hết sức cần thiết.

Những năm gần đây, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà nghiên cứu trên khắp thế giới. Do có cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, kích thước lỗ xốp lớn, có khả năng biến đổi cấu trúc nên vật liệu MOFs có

<sup>1</sup> The University of Danang – University of Science and Education, Vietnam (Vu Thi Duyen, Ngo Thi My Binh, Doan Van Duong, Vo Thang Nguyen, Dinh Van Tac, Trinh Ngoc Dat, Le Vu Truong Son, Le Nhat Phuong, Nguyen Thi Tra Giang, Mai Dang Nhat Hung, Doan Thi Ha Ngoc, Dinh Nguyen Dai Phu)

nhieu tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như lưu trữ khí; cảm biến từ, phân tán thuốc, y sinh học, phát quang, xúc tác... [5], [6], [7], [8]. Ngoài ra, vật liệu MOFs cũng rất dễ tổng hợp từ các tiền chất giá rẻ và dồi dào. Trong số các vật liệu MOF, Ni-MOF được đánh giá là một trong những vật liệu tiềm năng do có độ xốp cao và cấu trúc chứa ion kim loại chuyển tiếp hoạt động. Tuy nhiên, hiện nay các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào việc biến tính Ni-MOF để ứng dụng làm siêu tụ điện và cảm biến điện hóa [9], [10]. Để mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu, việc nghiên cứu các tính chất khác của Ni-MOF như khả năng xúc tác điện phân nước là điều vô cùng cần thiết.

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại nickel 2-methylimidazole và nghiên cứu ứng dụng xúc tác điện phân nước tạo hydrogen.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết phân tích và có nguồn gốc Trung Quốc bao gồm: Bột nickel (NF);  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2-methylimidazole, methanol, ethanol, NaOH.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

Cho 0,4 mmol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và n mmol 2-methylimidazole ( $n = 1,6 \div 3,2$ ) vào cốc chứa 25 mL methanol. Khuấy đều hỗn hợp trong 50 phút thu dung dịch đồng nhất có màu xanh lá nhạt. Cho dung dịch hỗn hợp vào Teflon – lined autoclave. Ngâm miếng bột Ni (NF) kích thước 2 cm×1,5 cm trong dung dịch HCl 2 M trong vòng 15 phút để loại bỏ oxide trên bề mặt. Rửa sạch miếng bột nickel bằng nước cất, sau đó cho vào dung dịch hỗn hợp trong Teflon và gia nhiệt ở T°C trong 8h. Sản phẩm thu được, viết tắt là Ni-MOF/NF, được rửa bằng ethanol và nước tinh khiết sau đó làm khô trong không khí ở điều kiện thường.

### 2.3. Khảo sát các đặc trưng lý hóa của vật liệu

Các đặc trưng lý hóa của vật liệu được đo trên máy đo XRD Bruker D8 ADVANCE ECO; máy đo phổ hồng ngoại IR (Jasco FT/IR-6800) và máy đo kính hiển vi điện tử quét (SEM JSM-IT200, Jeol).

### 2.4. Phương pháp điện hóa

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab (PGSTAT302N + FRA2) với hệ 3 điện cực: Điện cực so sánh ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl bão hòa)), điện cực đối (Pt) và điện cực làm việc (NF, Ni-MOF/NF). Phương pháp quét thế tuyến tính voltammetry (linear sweep voltammetry-LSV) được tiến hành trong dung dịch NaOH 1 M với tốc độ quét 5 mV/s.

Thế điện cực được chuyển đổi qua thế điện cực so với điện cực hydrogen (RHE) ở 25°C theo công thức:

$$\begin{aligned} E_{vs\ RHE} &= E_{vs\ AgCl/Ag} + E_{AgCl/Ag}^o + 0,0592\ pH \\ &= E_{vs\ AgCl/Ag} + 0,197 + 0,0592\ pH \end{aligned} \quad (1)$$

Độ ổn định của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đo mật độ dòng điện cathode theo thời gian tại thế điện cực không đổi  $E = -0,333\ V$  (so với RHE) trong vòng

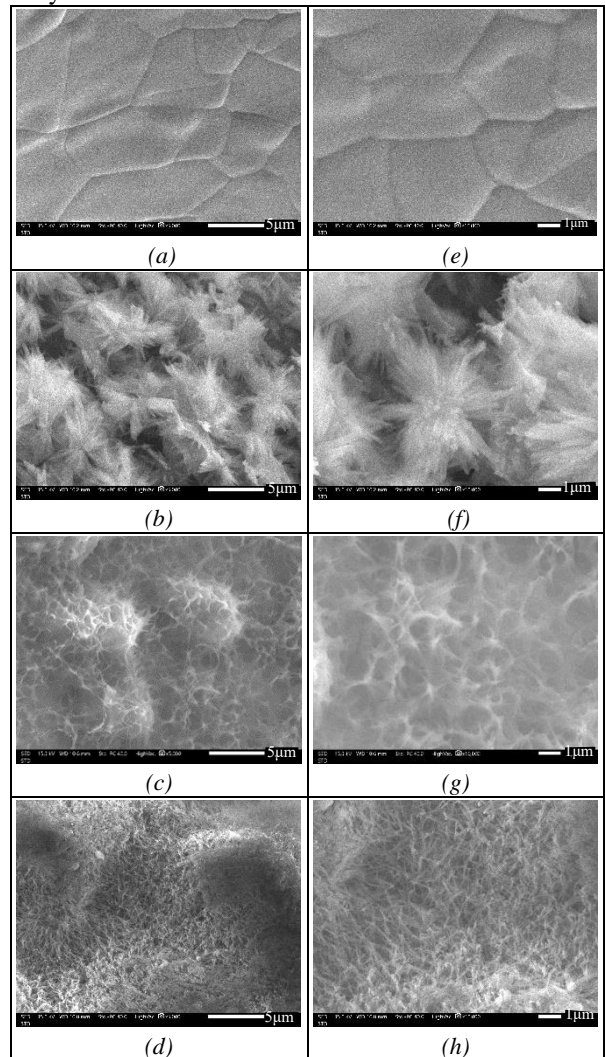
20 h. Đồng thời quét phổ LSV trong dung dịch NaOH 1 M của điện Ni-MOF/NF trước và sau 10 h xúc tác liên tục.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng lý hóa của vật liệu

Kết quả chụp hình SEM xác định hình thái bề mặt vật liệu Ni-MOF/NF ở các độ phóng đại x5000 và x10000 được thể hiện trên Hình 1.

Hình 1a và 1e cho thấy, vật liệu nền bột nickel (NF) có bề mặt khá nhẵn và bằng phẳng. Sau khi gia nhiệt ở 180°C trong 8 h trong dung dịch methanol chứa muối nickel và phối tử 2- methylimidazole, trên nền bột nickel xuất hiện vật liệu Ni-MOF. Hình thái bề mặt vật liệu phụ thuộc vào bản chất muối nickel và tỉ lệ số mol muối nickel: phối tử 2-methylimidazole.

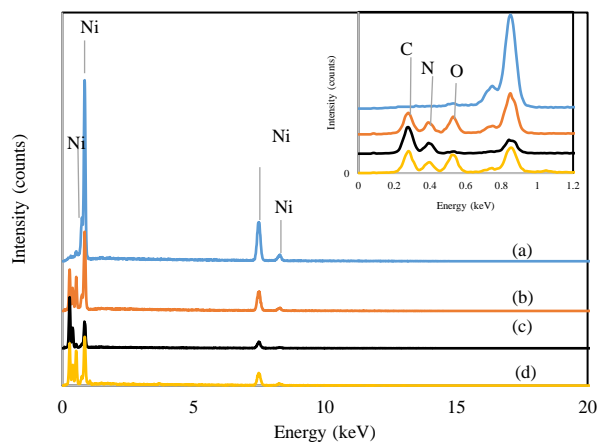


**Hình 1.** Ảnh SEM ở các độ phóng đại x5000 (a-d) và x10000 (e-h) của vật liệu nền bột nickel NF (a, e), vật liệu Ni-MOF(nitrate)/NF tỉ lệ 1:4 (b, f), tỉ lệ 1:8 (c, g), Ni-MOF(sulfate)/NF tỉ lệ 1:8 (d, h)

Vật liệu tổng hợp từ muối nickel nitrate và 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:4 có dạng hình bông hoa, có kích thước khoảng 2-3 μm (Hình 1b, 1f), tương đồng với công bố [10]. Tuy nhiên, ở tỉ lệ số mol nickel: 2-methylimidazole = 1:4 vật liệu hình thành chủ yếu ở dạng bột, lớp vật liệu bám lên trên nền bột nickel

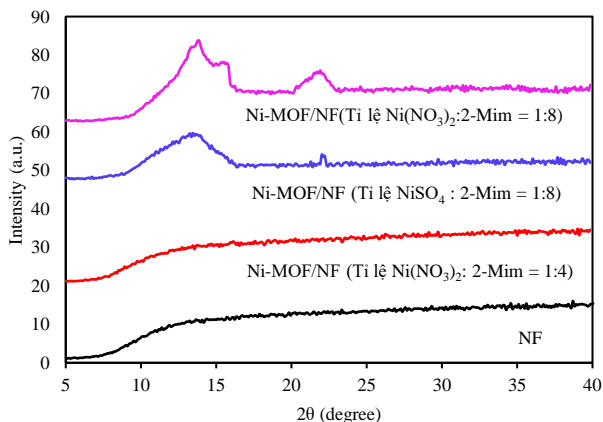
khá mỏng và không đồng đều. Tăng số mol phối tử 2-methylimidazole vật liệu hình thành phân bố đều trên nền bột nickel tạo thành lớp phủ dày và bám chắc hơn. Hình 1c, 1g cho thấy, vật liệu tổng hợp từ muối nickel nitrate và 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:8 có cấu trúc dạng khung xốp giống hình mạng nhện. Thay muối nickel nitrate bằng muối nickel sulfate vật liệu tạo thành có dạng sợi, phân bố đều trên bề mặt nền nickel (Hình 1d, 1h).

Kết quả xác định thành phần nguyên tố cho thấy, sự hiện diện của các nguyên tố Ni, C, O và N trên bề mặt cả 3 mẫu vật liệu Ni-MOF/NF tổng hợp từ muối nickel nitrate và muối nickel sulfate với 2-methylimidazole (Hình 2).



**Hình 2.** Phổ EDX của vật liệu nền bột nickel NF (a), vật liệu Ni-MOF(nitrate)/NF tỉ lệ 1:4 (b), tỉ lệ 1:8 (c), Ni-MOF(sulfate)/NF tỉ lệ 1:8 (d)

Phổ XRD của các mẫu vật liệu Ni-MOF/NF được thể hiện trên Hình 3.



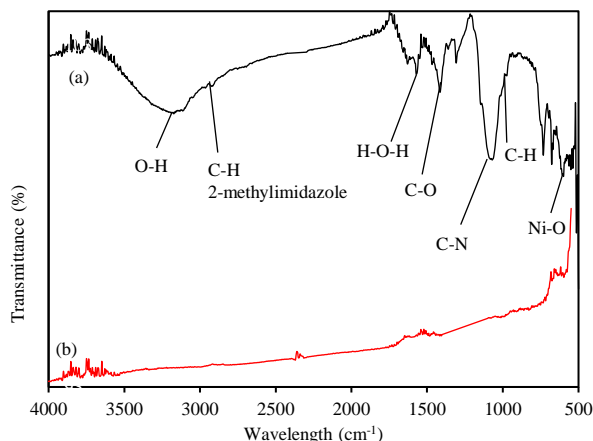
**Hình 3.** Phổ XRD của các vật liệu nickel 2-methylimidazole phân tán trên miếng bột nickel (Ni-MOF/NF) và bột nickel (NF)

Hình 3 cho thấy, đối với vật liệu tổng hợp từ muối nickel nitrate và 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:4 phổ XRD trong khoảng góc nhiễu xạ  $2\theta = 5 \div 40$  degree không thấy có sự khác nhau đáng kể so với mẫu bột nickel ban đầu. Điều này có thể giải thích là do lớp vật liệu tạo thành quá mỏng nên trên phổ đồ không xuất hiện các peak đặc trưng của Ni-MOF. Tăng hàm lượng phối tử 2-methylimidazole (tỉ lệ số mol muối Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và 2-methylimidazole = 1:8) phổ đồ XRD xuất hiện 2 peak rộng ở vị trí 13,64° và 22,11° là các peak đặc trưng cho Ni-MOF, phù hợp với kết quả được công bố trong tài liệu

[10]. Thay muối nickel nitrate bằng muối nickel sulfate phổ đồ XRD của vật liệu thay đổi đáng kể: peak ở vị trí 13,64° cân đối hơn, trong khi tín hiệu peak ở vị trí 22,11° khá yếu, cả cường độ và độ rộng peak đều giảm mạnh.

Kết quả đo phổ IR của mẫu Ni-MOF/NF tổng hợp từ muối nickel nitrate và 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:8, gia nhiệt ở 180°C trong 8 h (kí hiệu là Ni-MOF(nitrate)/NF) được thể hiện trên Hình 4.

Dải rộng thu được ở khoảng 3173 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo giãn O-H của các phân tử nước, cho thấy sự hiện diện của các phân tử H<sub>2</sub>O trong khung Ni-MOFs [11]. Một dải hấp thụ nhỏ tập trung xung quanh 2912 cm<sup>-1</sup> thuộc dao động kéo giãn C-H của nhóm methyl có trong phối tử hữu cơ 2-methylimidazole. Các đỉnh hấp thụ có mặt ở các tần số ~1572, 1411; 1071; và 973 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho dao động kéo giãn H-O-H, C-O, C-N và C-H của vòng 2-methylimidazole tương ứng [12]. Dải hấp thụ nằm ở 598 cm<sup>-1</sup> biểu thị cho dao động kéo giãn trong liên kết Ni-O [10].



**Hình 4.** Phổ IR của vật liệu Ni-MOF(nitrate)/NF (a) và bột nickel NF (b)

Như vậy từ kết quả đo nhiễu xạ tia X, đo phổ hồng ngoại IR, đo phổ EDX và chụp ảnh SEM có thể kết luận đã tổng hợp thành công vật liệu khung hữu cơ kim loại Ni-MOF sử dụng phối tử hữu cơ 2-methylimidazole trên nền bột nickel.

### 3.2. Hoạt tính xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen (HER) của vật liệu

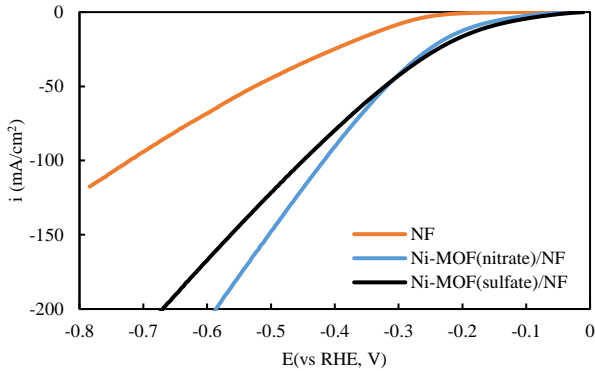
#### 3.2.1. Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được sử dụng trực tiếp làm điện cực cho quá trình điện phân nước giải phóng khí hydrogen trong dung dịch NaOH 1 M. Hiệu quả xúc tác điện hóa của vật liệu được đánh giá thông qua phương pháp volt-ampere quét tuyến tính (linear sweep voltammetry-LSV).

Đường cong LSV trong dung dịch NaOH 1 M của các điện cực NF và Ni-MOF/NF tổng hợp từ muối nickel sulfate và nickel nitrate với 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:8, kí hiệu là Ni-MOF(sulfate)/NF, Ni-MOF(nitrate)/NF, được thể hiện trên Hình 5.

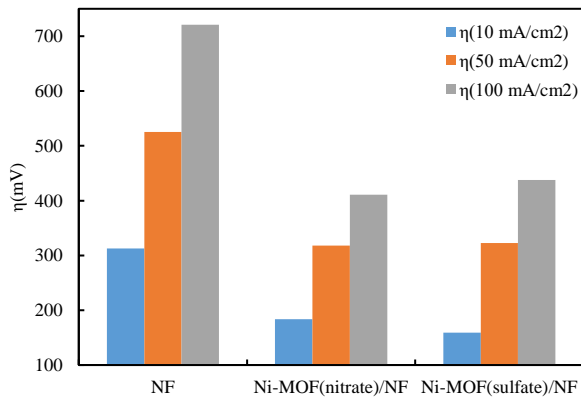
Hình 5 cho thấy, hiệu quả xúc tác cho quá trình điện phân nước giải phóng hydrogen của vật liệu Ni-MOF/NF tốt hơn nhiều so với vật liệu nền bột nickel. Ở mọi giá trị thế điện cực mật độ dòng cathode trên điện cực biến tính Ni-MOF/NF lớn hơn rõ rệt so với điện cực chưa biến tính

NF. Bản chất muối nickel cũng ảnh hưởng đáng kể đến khả năng xúc tác của vật liệu Ni-MOF/NF. Theo đó, ở vùng quá thế thấp ( $\eta < 300$  mV) vật liệu được tổng hợp từ dung dịch  $\text{NiSO}_4$  thể hiện khả năng xúc tác tốt hơn vật liệu được tổng hợp từ dung dịch  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ở cùng điều kiện. Tuy nhiên, ở quá thế cao ( $\eta > 300$  mV) vật liệu Ni-MOF(nitrate) lại thể hiện khả năng xúc tác tốt hơn vật liệu Ni-MOF(sulfate).



**Hình 5.** Đường cong LSV của điện cực NF và các điện cực Ni-MOF/NF trong dung dịch NaOH 1 M

Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của bản chất điện cực đến quá thế giải phóng hydrogen ở các mật độ dòng  $i = 10$  mA/cm<sup>2</sup>;  $i = 50$  mA/cm<sup>2</sup> và  $i = 100$  mA/cm<sup>2</sup>, được thể hiện trên Hình 6.



**Hình 6.** Quá thế tại các mật độ dòng  $i = 10$  mA/cm<sup>2</sup>;  $i = 50$  mA/cm<sup>2</sup> và  $i = 100$  mA/cm<sup>2</sup> phụ thuộc vào bản chất điện cực

Ở mật độ dòng thấp  $i = 10$  mA/cm<sup>2</sup>, giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực NF là 313 mV. Trong khi quá thế hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF tổng hợp từ muối nitrate và muối sulfate lần lượt là 183 mV và 159 mV (giảm gần 2 lần). Ở mật độ dòng điện cao ( $i = 50$  mA/cm<sup>2</sup> và  $i = 100$  mA/cm<sup>2</sup>) giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên các điện cực tăng theo thứ tự:

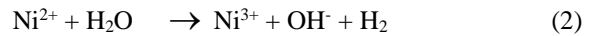


Độ dốc Tafel của quá trình giải phóng hydrogen trên các điện cực NF và Ni-MOF/NF (Hình 7) cũng giảm theo thứ tự:

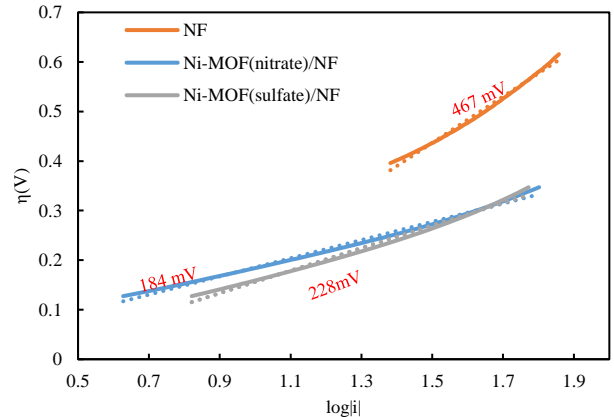


Khả năng xúc tác tốt cho phản ứng điện phân nước của vật liệu Ni-MOF/NF có thể được giải thích là do sự phân tán Ni-MOF với cấu trúc xốp rỗng làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của điện cực [13]. Ngoài ra, khả năng xúc

tác điện phân nước của vật liệu Ni-MOF còn được giải thích là do ion  $\text{Ni}^{2+}$  có khả năng nhường electron cho nước để tạo ra  $\text{Ni}^{3+}$ , sau đó  $\text{Ni}^{2+}$  sẽ được tái sinh nhờ quá trình nhận electron của mạch ngoài. Theo đó nước được khử thông qua cơ chế EC' (electrochemical catalytic) [10].

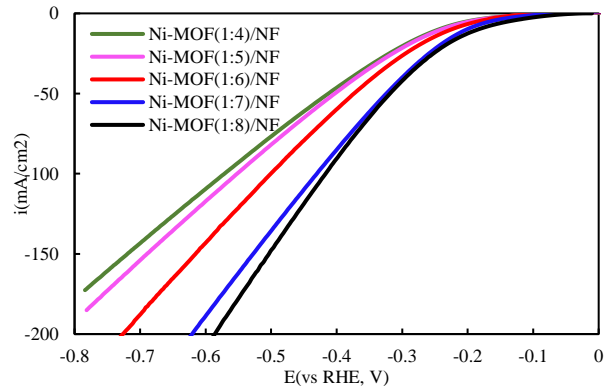


Điều kiện tổng hợp vật liệu như nhiệt độ tổng hợp hay tỉ lệ số mol muối nickel nitrate và phối tử 2-methylimidazole cũng ảnh hưởng đáng kể đến khả năng xúc tác điện phân nước của vật liệu Ni-MOF/NF tạo thành.



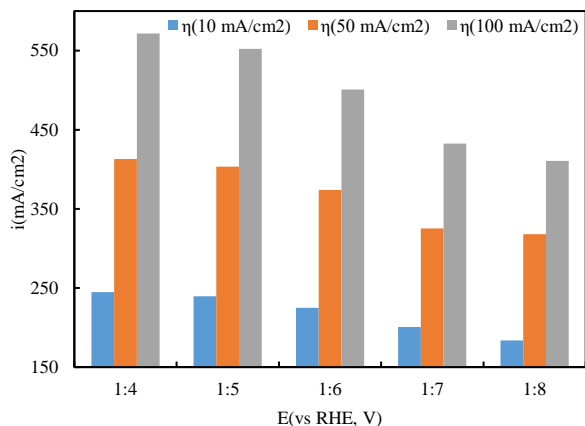
**Hình 7.** Biểu đồ Tafel xác định độ dốc Tafel với các điện cực khác nhau

Đường cong LSV và quá thế giải phóng hydrogen trong dung dịch NaOH 1 M của các điện cực với tỉ lệ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ : 2-methylimidazole khác nhau được thể hiện trên Hình 8 và Hình 9.



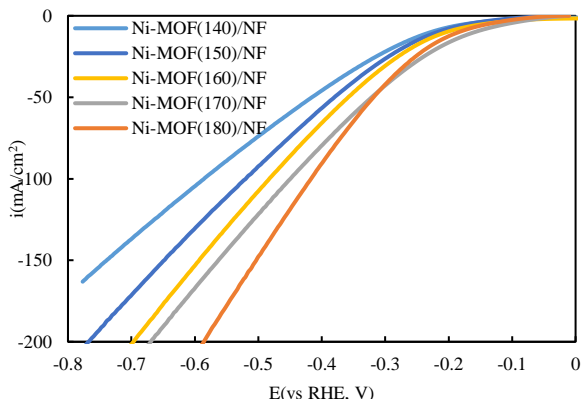
**Hình 8.** Đường cong LSV của điện cực Ni-MOF/NF với tỉ lệ số mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ :2-Mim từ 1:4 đến 1:8 trong dung dịch NaOH 1 M

Thay đổi tỉ lệ số mol muối nickel nitrate và phối tử 2-methylimidazole từ 1:4 đến 1:8 giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF ở hầu hết giá trị mật độ dòng giảm nhanh sau đó giảm chậm dần. Khả năng xúc tác của mẫu Ni-MOF(1:7)/NF và Ni-MOF(1:8)/NF không khác nhau nhiều. Điều này có thể được giải thích dựa vào kết quả phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu. Mẫu vật liệu Ni-MOF(1:4)/NF tạo thành các tinh thể rời rạc nên có thể có độ dẫn điện kém. Tăng hàm lượng phối tử giúp hình thành bộ khung 3D bao phủ toàn bộ bề mặt điện cực nên làm tăng độ dẫn điện, do vậy làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu.

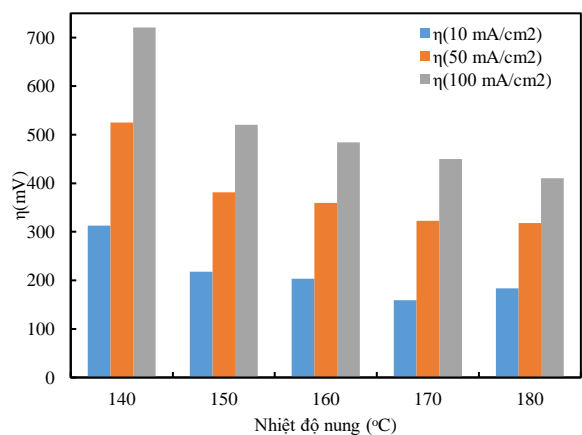


**Hình 9.** Quá thế tại các mật độ dòng  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$  và  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$  phụ thuộc vào tỉ lệ muối nickel nitrate và 2-methylimidazole

Tăng nhiệt độ tổng hợp vật liệu từ 140°C đến 180°C cũng làm tăng đáng kể khả năng xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen của vật liệu Ni-MOF/NF (Hình 10, Hình 11). Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ lên 180°C, ở mật độ dòng thấp  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ , giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF(180)/NF lớn hơn so với điện cực Ni-MOF(170)/NF.



**Hình 10.** Đường cong LSV của điện cực Ni-MOF(nitrate)/NF tỉ lệ 1:8, nung ở các nhiệt độ từ 140°C đến 180°C trong dung dịch NaOH 1 M



**Hình 11.** Quá thế tại các mật độ dòng  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$  và  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$  phụ thuộc vào nhiệt độ nung

Tóm lại, dựa vào các kết quả khảo sát thăm dò suy ra điều kiện phù hợp để tổng hợp vật liệu xúc tác Ni-MOF/NF là:

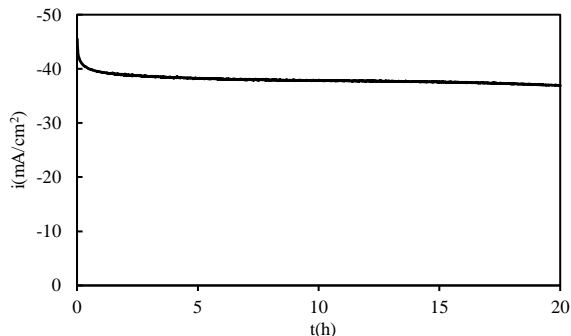
+ Sử dụng muối nickel nitrate và phối tử 2-methylimidazole theo tỉ lệ số mol 1:8

+ Nhiệt độ tổng hợp là 180°C, thời gian 8 h.

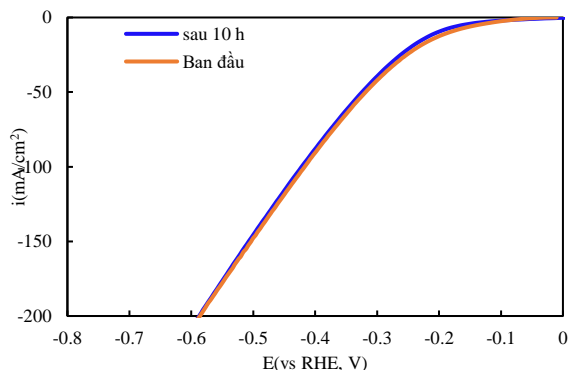
### 3.2.2. Đánh giá độ bền của điện cực

Bên cạnh hiệu quả xúc tác tốt cho phản ứng điện phân nước giải phóng khí hydrogen, vật liệu Ni-MOF/NF còn thể hiện độ bền và ổn định rất cao.

Hình 12 cho thấy, điện cực Ni-MOF(nitrate)/NF làm việc khá ổn định trong thời gian 20 h tại thế điện cực -0,333 V (so với điện cực hydrogen).



**Hình 12.** Sự thay đổi của mật độ dòng giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF(nitrate)/NF ở thế không đổi -0,333 V trong dung dịch NaOH 1 M



**Hình 13.** Đường cong LSV của Ni-MOF/NF trước và sau 10 h xúc tác liên tục

Ngoài ra, sự ổn định của điện cực còn được đánh giá thông qua sự so sánh đường cong LSV trước và sau 10 h hoạt động. Hình 13 cho thấy, dường như không có sự thay đổi đáng kể của đường LSV của điện cực Ni-MOF/NF sau 10 h xúc tác liên tục ở thế điện cực -0,333 V và đường LSV ban đầu. Điều này cho thấy, độ bền của vật liệu là chấp nhận được cho quá trình xúc tác ngay cả sau khi vận hành 10 h liên tục.

## 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu khung hữu cơ kim loại trên nền bột nickel sử dụng phối tử 2-methylimidazole (Ni-MOF/NF).

Điều kiện tổng hợp vật liệu đã được nghiên cứu và cho thấy vật liệu Ni-MOF/NF được tổng hợp từ muối nickel nitrate và phối tử 2-methylimidazole tỉ lệ số mol 1:8, gia nhiệt ở 180°C trong 8 h có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng điện phân nước giải phóng khí hydrogen, đồng thời thể hiện độ bền và tính ổn định cao.

**Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả xin cảm ơn Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng đã tài trợ cho nghiên cứu này với mã số đề tài T2023-TN-03.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Sadatshojaie and M. R. Rahimpour, "CO<sub>2</sub> emission and air pollution (volatile organic compounds, etc.)-related problems causing climate change", *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 2020, pp. 1-30, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816778-6.00001-1>
- [2] I. Choi *et al.*, "Facile Synthesis of M-MOF-74 (M=Co, Ni, Zn) and its Application as an ElectroCatalyst for Electrochemical CO<sub>2</sub> Conversion and H<sub>2</sub> Production", *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 1, 2017, pp. 61-68, <https://doi.org/10.5229/JECST.2017.8.1.61>
- [3] N. V. Din, D. V. Tac, and N. D. Chuong, "A Study on Synthesis and Evaluation of Catalytic Activity of NiFeP Nanosheets on 3D Ni Foam As Electrocatalyst for Hydrogen Production". *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, vol. 19, no. 11, 2021, pp. 61-64.
- [4] P.K. Seelam, B. Rathnayake, S. Pitkäaho, E.Turpeinen, and R.L. Keiski, "Overview on recent developments on hydrogen energy: Production, catalysis, and sustainability", *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Elsevier*, 2020, pp. 3-32, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817110-3.00001-1>
- [5] T. Jia, Y. Gu, and F. Li, "Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108300, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108300>
- [6] D.P. Pathak, Y. Kumar, and S. Yadav, "Chapter 4 - Effectiveness of metal-organic framework as sensors: Comprehensive review", *Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants*, 2022, pp. 47-64, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00002-5>
- [7] S. He *et al.*, "Metal-organic frameworks for advanced drug delivery", *Acta Pharmaceutica Sinica B*, vol. 11, no. 8, pp. 2362-2395, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2021.03.019>
- [8] J. Zhao, Y. Kan, Z. Chen, H. Li, and W. Zhang, "MOFs-Modified Electrochemical Sensors and the Application in the Detection of Opioids", *Biosensors*, vol. 13, no. 2, p. 284, 2023, <https://doi.org/10.3390/bios13020284>
- [9] M. Zeraati *et al.*, "A new nickel metal organic framework (Ni-MOF) porous nanostructure as a potential novel electrochemical sensor for detecting glucose", *Journal of Porous Materials*, vol. 29, pp. 257-267, 2022.
- [10] A.M. Kale *et al.*, "Protonated nickel 2-methylimidazole framework as an advanced electrode material for high-performance hybrid supercapacitor", *Materials Today Energy*, vol. 21, p. 100736, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100736>
- [11] P. Du, Y. Dong, C. Liu, W. Wei, D. Liu, and P. Liu, "Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni-MOF) constructed with nanosheets as novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 518, pp. 57-68, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.010>.
- [12] P. Raju, T. Ramalingam, T. Nooruddin, and S. Natarajan, "In vitro assessment of antimicrobial, antibiofilm and larvicidal activities of bioactive nickel metal organic framework", *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 56, p. 101560, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101560>.
- [13] Z. Wan, D. Yang, J. Chen, J. Tian, T. T. Isimjan, and X. Yang, "Oxygen-Evolution Catalysts Based on Iron-Mediated Nickel Metal-Organic Frameworks", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, pp. 6334-6342, 2019, <http://doi.org/10.1021/acsanm.9b01330>