

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY ĐẾN PHẢN ỨNG ĐIỆN PHÂN NƯỚC TẠO HYDROGEN TRÊN ĐIỆN CỰC Ni-MOF/NF TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

A STUDY ON EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON Ni-MOF/NF ELECTRODE IN ALKALINE MEDIA

Vũ Thị Duyên*, Ngô Thị Mỹ Bình, Đoàn Văn Dương, Võ Thắng Nguyễn, Đinh Văn Tạc

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam¹

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

(Nhận bài / Received: 10/9/2023; Nhận bài / Received: 17/10/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 19/10/2023)

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. Ảnh hưởng của pH và nồng độ chất điện ly nền đến động học phản ứng điện phân nước tạo thành hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF trong môi trường kiềm đã được khảo sát. Kết quả khảo sát cho thấy, cả pH và nồng độ cation Na^+ đều ảnh hưởng mạnh tới động học của quá trình cathode giải phóng hydrogen. Tăng pH và nồng độ cation Na^+ quá thế giải phóng hydrogen giảm đáng kể. Các phân tích chỉ ra tăng độ kiềm làm giảm hệ số chuyển điện tích (α) và làm tăng mật độ dòng trao đổi (i_0). Cation Na^+ trong môi trường kiềm có vai trò như là chất mang nước hoạt tính giúp làm tăng tốc độ phản ứng điện phân nước giải phóng hydrogen. Vật liệu Ni-MOF/NF xúc tác tốt nhất cho phản ứng giải phóng hydrogen trong môi trường kiềm mạnh (pH 14), tổng nồng độ cation Na^+ bằng 1,7 M.

Từ khóa - Ni-MOF/NF; phối tử 2-methylimidazole; điện phân nước giải phóng hydrogen (HER); dung dịch chất điện ly; cation kim loại kiềm; pH

1. Đặt vấn đề

Hydrogen là một trong các nguồn năng lượng tái tạo có khả năng thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch trong tương lai [1]. Do vậy thời gian gần đây, các nghiên cứu về phương pháp tổng hợp hydrogen, đặc biệt là phương pháp điện phân nước (HER) thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới. Bên cạnh việc tìm kiếm các vật liệu xúc tác rẻ tiền, hiệu quả để thay thế các chất xúc tác dựa trên kim loại quý (như platinum, iridium, ruthenium...) nhằm làm tăng tốc độ của quá trình điện phân nước vốn có nhược điểm là xảy ra chậm và hiệu suất không cao [2], [3]. Các nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra thành phần của dung dịch chất điện ly như bản chất và nồng độ cation, anion hay pH môi trường ảnh hưởng rất lớn tới hoạt tính của các chất xúc tác [4] – [7].

Hoạt tính xúc tác cho phản ứng HER của các kim loại nhóm bạch kim giảm mạnh khi thay đổi từ môi trường acid sang môi trường kiềm [6]. Trong khi đó, các chất xúc tác khác như hợp kim của Pt-Ru, Ir và hydroxide của kim loại chuyển tiếp hay các điện cực biến tính của chalcogenide và phosphide lại thể hiện khả năng xúc tác tốt trong môi trường kiềm [8]. Thậm chí trong môi trường kiềm mạnh (pH 13 – 14) ảnh hưởng của pH đến tốc độ phản ứng HER cũng phụ thuộc vào bản chất của vật liệu điện cực [9].

Ảnh hưởng của bản chất và nồng độ cation kim loại

Abstract - The metal-organic framework Ni-MOF/NF was synthesized by solvothermal approach using the organic ligand 2-methylimidazole. The effects of electrolyte pH and cation concentration on the hydrogen evolution reaction on Ni-MOF/NF in alkaline media were studied. The results showed that both pH and Na^+ cation concentration strongly affect the kinetics of the hydrogen evolution reaction. Increasing electrolyte pH and the cation concentration significantly enhances the HER activity on Ni-MOF/NF electrodes. Analytical results showed that increasing electrolyte pH reduces the charge transfer coefficient (α) and increases the exchange current density (i_0). Na^+ cations in alkaline media act as a carrier for active water molecules, thus increases the rate of hydrogen evolution reaction. Ni-MOF/NF electrode shows best catalytic activity for HER in a strongly alkaline media (pH 14) with the total Na^+ cation concentration of 1.7 M.

Key words - Ni-MOF/NF; ligand 2-methylimidazole; hydrogen evolution reaction (HER); electrolyte; alkali metal cations; pH

kiềm trong dung dịch chất điện ly đến tốc độ phản ứng HER cũng phụ thuộc vào bản chất điện cực. Tăng bán kính cation kim loại kiềm trong môi trường base làm giảm tốc độ phản ứng HER trên điện cực Ir, Pd, Pt nhưng lại làm tăng tốc độ trên điện cực Cu, Ag, Au [4]. Ảnh hưởng của nồng độ cation kim loại đến tốc độ phản ứng HER không những phụ thuộc vào bản chất điện cực mà còn phụ thuộc vào pH môi trường [7]. Do vậy, song song với việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu mới, các nghiên cứu xác định thành phần dung dịch chất điện ly phù hợp để làm tăng hiệu quả hoạt động của các chất xúc tác là vô cùng cần thiết.

Trong nghiên cứu trước đây, nhóm tác giả đã trình bày kết quả tổng hợp vật liệu Ni-MOF/NF có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng điện phân nước tạo thành khí hydrogen trong dung dịch NaOH 1 M [10]. Để làm tăng tính ứng dụng của vật liệu Ni-MOF/NF, trong nghiên cứu này nhóm tác giả tiếp tục trình bày ảnh hưởng của pH dung dịch và nồng độ chất điện ly nền đến tốc độ phản ứng HER trên điện cực Ni-MOF/NF trong môi trường kiềm.

2. Thực 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: bọt nickel

¹ The University of Danang – University of Science and Education, Danang, Vietnam (Vu Thi Duyen, Ngo Thi My Binh, Doan Van Duong, Vo Thang Nguyen, Dinh Van Tac)

(NF) (99 %), Ni(NO₃)₂.6H₂O (98 %), 2-methylimidazole (98 %), methanol (99,5 %), ethanol (99 %), HCl (37 %), NaOH (99 %), Na₂SO₄ (99 %).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu Ni-MOF/NF được tổng hợp theo phương pháp được trình bày trong nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả [10]:

Cho 0,4 mmol Ni(NO₃)₂.6H₂O và 3,2 mmol 2-methylimidazole 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 nickel (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 180 °C trong 8 h. Sản phẩm thu được, viết tắt là Ni-MOF/NF, được rửa bằng ethanol và nước tinh khiết sau đó sấy khô ở 60 °C trong 1 h.

2.3. 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 (Ag/AgCl), điện cực đối (Pt) và điện cực làm việc (Ni-MOF/NF). Nghiên cứu sử dụng phương pháp quét thế tuyến tính voltammetry (linear sweep voltammetry-LSV) 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:

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

Ảnh hưởng của pH môi trường được đánh giá bằng phương pháp quét thế LSV trong dung dịch NaOH có nồng độ thay đổi từ 10⁻⁵ M đến 1 M (pH = 9 – 14), nồng độ Na₂SO₄ thay đổi từ 0,25 M đến 0,75 M sao cho tổng nồng độ cation Na⁺ trong các dung dịch bằng 1,5 M.

Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly nền được tiến hành trong dung dịch có pH = 13, nồng độ Na₂SO₄ thay đổi từ 0 M đến 1,0 M.

Thành phần các dung dịch chất điện ly sử dụng trong nghiên cứu này được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần các dung dịch chất điện ly

Ảnh hưởng của pH						
C _{NaOH} (M)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
C _{Na₂SO₄} (M)	0,75	0,75	0,75	0,745	0,70	0,25
pH	9	10	11	12	13	14
Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly nền						
C _{NaOH} (M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C _{Na₂SO₄} (M)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
∑C _{Na⁺} (M)	0,1	0,3	0,5	0,9	1,3	2,1

Độ dốc Tafel được xác định từ phương trình hồi quy tuyến tính $\eta = a + b \log|i|$. Trong đó, η (mV) là quá thế ở mật độ dòng điện i (mA/cm²) và b là độ dốc Tafel (mV dec⁻¹).

Hệ số chuyển điện tích được tính theo công thức:

$$\alpha = \frac{RT}{Fb} . 2,303 \quad (2)$$

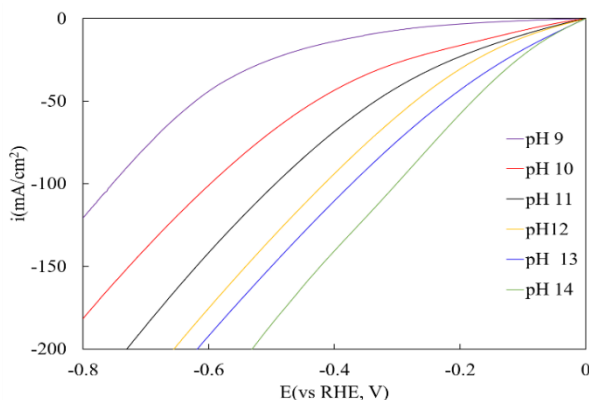
Trong đó, R là hằng số khí (R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); T là nhiệt độ (T = 298 K); F là hằng số Faraday (F = 96500 C); b là độ dốc Tafel.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của pH môi trường

Để đánh giá ảnh hưởng của pH môi trường kiềm đến hiệu quả xúc tác điện hóa của vật liệu Ni-MOF/NF, quét thế tuyến tính LSV trong các dung dịch hỗn hợp NaOH + Na₂SO₄ có tổng nồng độ cation Na⁺ bằng 1,5 M và pH dung dịch thay đổi từ pH 9 đến pH 14.

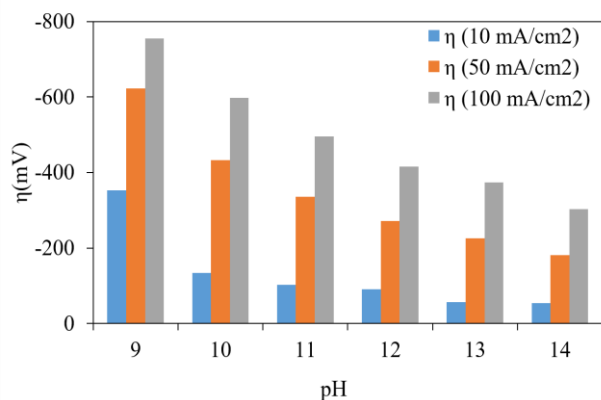
Đường cong LSV của điện cực Ni-MOF/NF trong dung dịch có pH từ 9 đến 14, được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Đường cong LSV của điện cực Ni-MOF/NF trong dung dịch NaOH x M + Na₂SO₄ (1,5-x)/2 M (với x = 10⁻⁵ – 1 M)

Kết quả thực nghiệm cho thấy, tại mọi giá trị thế điện cực tốc độ tạo thành khí hydrogen (HER) trên điện cực biến tính Ni-MOF/NF tăng dần khi tăng pH của dung dịch chất điện ly từ pH 9 đến pH 14 (Hình 1). Trong môi trường kiềm mạnh (pH 14) vật liệu Ni-MOF/NF thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất.

Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá thế giải phóng hydrogen (HER) ở các mật độ dòng $|i| = 10$ mA/cm²; $|i| = 50$ mA/cm² và $|i| = 100$ mA/cm², được thể hiện trên Hình 2.



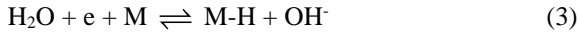
Hình 2. Quá thế tại các mật độ dòng $|i| = 10$ mA/cm²; $|i| = 50$ mA/cm² và $|i| = 100$ mA/cm² phụ thuộc vào pH dung dịch

Hình 2 cho thấy, tăng độ kiềm của dung dịch chất điện ly từ pH 9 đến pH 14 quá thế của quá trình HER tại

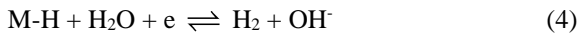
các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ và $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$ giảm mạnh. Ở mật độ dòng thấp $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$, tăng pH từ 9 đến 14, giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF giảm 6,5 lần (giảm từ -352 mV xuống -54 mV). Trong khi ở mật độ dòng điện cao ($|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ và $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$) giá trị quá thế giải phóng hydrogen giảm chậm hơn, lần lượt là 3,5 và 2,5 lần khi tăng pH từ 9 đến 14.

Như đã biết, quá trình điện phân nước giải phóng khí hydrogen trong môi trường kiềm trên bề mặt điện cực (kí hiệu điện cực là M) được đề xuất xảy ra theo cơ chế gồm 3 giai đoạn cơ bản [11]:

Giai đoạn Volmer:



Giai đoạn Heyrovsky:



Giai đoạn Tafel:



Theo tài liệu [11], nếu giai đoạn Volmer, giai đoạn Heyrovsky hay Tafel là giai đoạn chậm quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình thì biểu thức xác định tốc độ của phản ứng lần lượt là:

$$i = Fk_3^0 a_{\text{H}_2\text{O}} e^{-\alpha_3 F\eta/RT} \quad (6)$$

$$i = F \frac{k_4^0 K_3^0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2 e^{-\alpha_4 F\eta/RT}}{a_{\text{OH}^-} e^{F\eta/RT} + K_3^0 a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

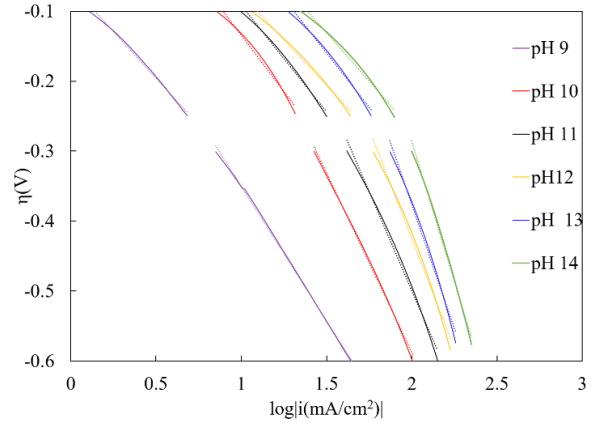
$$i = Fk_5^0 \left(\frac{K_3^0 a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-} e^{F\eta/RT} + K_3^0 a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \quad (8)$$

Trong đó, i là mật độ dòng điện; F là hằng số Faraday; R là hằng số khí; T là nhiệt độ; α là hệ số chuyển điện tích; η là quá thế; $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{OH^-} , $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ lần lượt là hoạt độ của nước, ion OH^- và H_3O^+ ; k_3^0 , k_4^0 , k_5^0 lần lượt là hằng số tốc độ chuẩn của phản ứng (3), (4), (5); K_3^0 là hằng số cân bằng của phản ứng (3).

Về mặt toán học a_{OH^-} không có mặt trong phương trình (6), trong phương trình (7), (8) mật độ dòng điện i cũng tỉ lệ nghịch với a_{OH^-} , trái ngược với quan hệ đồng biến giữa mật độ dòng điện i và pH (hoạt độ a_{OH^-}) quan sát được từ thực nghiệm trên điện cực Ni-MOF/NF. Điều này chứng tỏ việc tăng nồng độ ion OH^- trong dung dịch chất điện ly đã làm thay đổi hằng số tốc độ chuẩn cũng như hệ số chuyển điện tích, từ đó làm tăng mật độ dòng trao đổi của phản ứng. Theo tài liệu [8], khi tăng pH dung dịch quá trình giải hấp nguyên tử hydrogen hấp phụ trên bề mặt điện cực (M-H_{ad}) diễn ra dễ dàng hơn nên tốc độ phản ứng tăng lên. Ngoài ra, việc tăng tốc độ phản ứng HER trong môi trường kiềm khi tăng pH cũng có thể giải thích là do ion OH^- trong dung dịch có thể bị hấp phụ trên bề mặt xốp rỗng của điện cực Ni-MOF/NF tạo thành các tâm hấp phụ mới $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Các tâm hấp phụ này có khả năng hấp phụ nước nên quá trình điện phân nước xảy

ra nhanh hơn [8], [12]. Thực nghiệm cũng quan sát thấy điện cực Ni-MOF/NF trong môi trường kiềm có khả năng thấm ướt tốt hơn điện cực NF chưa biến tính. Tăng pH, nồng độ ion OH^- trong dung dịch tăng theo hàm mũ ($a_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH}-14}$), do vậy tốc độ phản ứng điện phân nước tăng.

Độ dốc Tafel của quá trình giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF trong các dung dịch có pH khác nhau được thể hiện trên Hình 3 và Bảng 2.



Hình 3. Biểu đồ xác định độ dốc Tafel trong các dung dịch có pH khác nhau

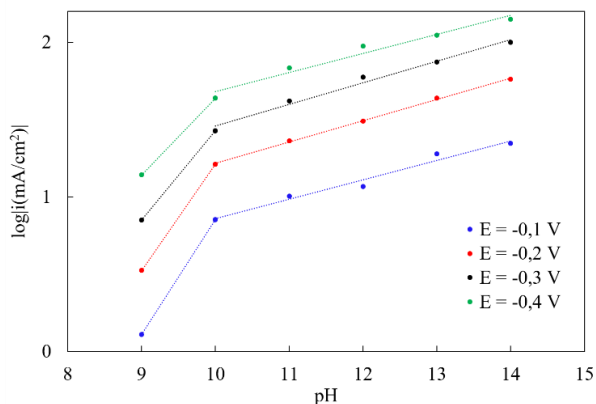
Bảng 2. Giá trị độ dốc Tafel (mV dec^{-1}) và hệ số chuyển điện tích phụ thuộc vào pH

pH	Ở vùng quá thế thấp		Ở vùng quá thế cao	
	Độ dốc Tafel (mV dec^{-1})	Hệ số chuyển điện tích (α)	Độ dốc Tafel (mV dec^{-1})	Hệ số chuyển điện tích (α)
9	267	0,22	385	0,15
10	322	0,18	523	0,11
11	303	0,20	564	0,10
12	261	0,23	629	0,09
13	311	0,19	712	0,08
14	278	0,21	802	0,07

Kết quả phân tích Hình 3 cho thấy, quá thế η không phụ thuộc tuyến tính vào $\log|i|$ trên toàn bộ khoảng quá thế khảo sát ($|\eta| = 0 - 0,8 \text{ V}$). Tại vùng quá thế thấp ($|\eta| = 0,1 - 0,25 \text{ V}$) hệ số góc b của phương trình tuyến tính $\eta = a + b \log|i|$ nhỏ hơn đáng kể so với hệ số góc xác định được ở vùng quá thế cao ($|\eta| = 0,3 - 0,6 \text{ V}$). Tăng pH của dung dịch độ dốc Tafel ở vùng quá thế cao cũng tăng mạnh, trong khi ở vùng quá thế thấp sự thay đổi không quá nhiều và dường như không có quy luật.

Ảnh hưởng của pH môi trường kiềm đến độ dốc Tafel chứng tỏ có sự thay đổi hệ số chuyển điện tích trong phản ứng phóng điện của H_2O tạo nguyên tử H (giai đoạn Volmer). Kết quả xác định hệ số chuyển điện tích α theo công thức (2) được thể hiện trong Bảng 2. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu về ảnh hưởng của pH và quá thế đến hệ số chuyển điện tích của nhóm tác giả Shima Haghghat [13].

Tại các thế điện cực từ $-0,4 \text{ V}$ đến $-0,1 \text{ V}$ (so với RHE) giá trị $\log|i|$ cũng phụ thuộc tuyến tính vào pH của dung dịch (Hình 4).



Hình 4. Sự phụ thuộc của $\log|i|$ vào pH dung dịch ở các thế điện cực $E = -0,4 \text{ V} - -0,1 \text{ V}$ (so với RHE)

Bảng 3. Giá trị hệ số góc của đường hồi quy tuyến tính $\log|i|$ theo pH

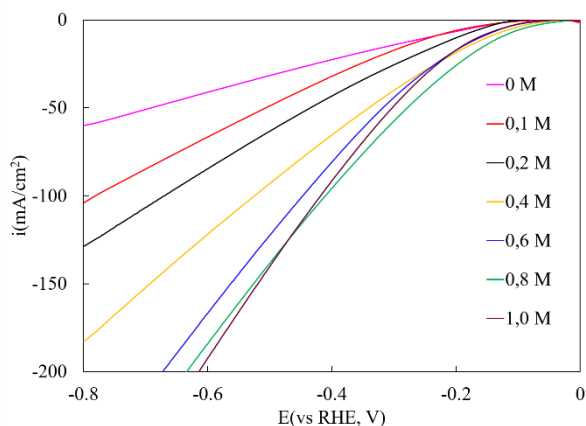
E (vs. RHE, V)	Hệ số góc	
	pH 9 – 10	pH 10 – 14
-0,1	0,74	0,13
-0,2	0,69	0,14
-0,3	0,58	0,14
-0,4	0,50	0,13

Trong khoảng pH từ 10 đến 14 đường phụ thuộc $\log|i|$ vào pH có hệ số góc gần bằng nhau và bằng 0,13 – 0,14, trong khi trong khoảng pH = 9 – 10 $\log|i|$ phụ thuộc mạnh vào pH, hệ số góc dao động từ 0,50 đến 0,74 tùy thuộc vào giá trị của thế điện cực (Bảng 3).

Sự phụ thuộc tuyến tính của $\log|i|$ vào pH gợi ý rằng sự tăng nồng độ ion OH^- không những làm thay đổi giá trị hệ số chuyển điện tích α mà còn làm tăng hằng số tốc độ chuẩn của các giai đoạn cơ bản k_i^0 , từ đó làm tăng giá trị mật độ dòng trao đổi (i_0) của phản ứng.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly nền

Để làm tăng độ dẫn điện của dung dịch, từ đó làm giảm độ sụt thế Ohm ($\Delta U = I \times R$) và giảm hao phí điện năng, trong dung dịch điện phân người ta thường thêm vào các chất điện ly nền, là các muối tan và trợ về mặt điện hóa của các kim loại kiềm.



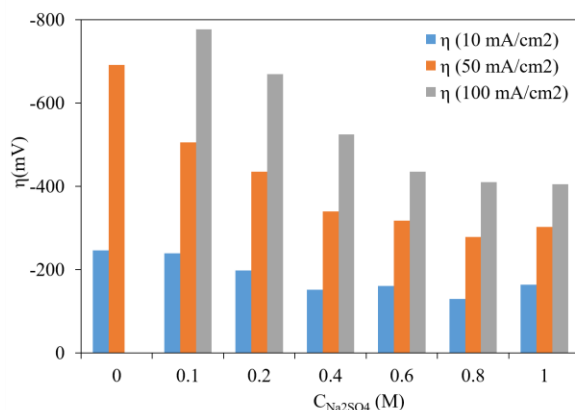
Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly nền Na_2SO_4 đến đường cong LSV của điện cực Ni-MOF/NF trong dung dịch NaOH 0,1 M

Để đánh giá vai trò của nồng độ chất điện ly nền đối với động học của quá trình điện phân nước giải phóng hydrogen trên bề mặt điện cực Ni-MOF/NF trong môi trường kiềm, tiến hành quét thế tuyến tính LSV trong dung dịch NaOH 0,1 M có mặt chất điện ly nền Na_2SO_4 với nồng độ thay đổi từ 0 M đến 1,0 M.

Đường cong LSV của điện cực Ni-MOF/NF trong các dung dịch NaOH 0,1 M và Na_2SO_4 (nồng độ từ 0 M đến 1 M) được thể hiện trên Hình 5.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, trong môi trường kiềm (pH = 13) tốc độ quá trình HER trên điện cực Ni-MOF/NF tăng đáng kể tại hầu hết các giá trị thế điện cực khi tăng nồng độ chất điện ly Na_2SO_4 từ 0 M đến 0,8 M. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ Na_2SO_4 từ 0,8 M đến 1,0 M tốc độ quá trình HER ở vùng quá thế thấp $|\eta| < 0,5 \text{ V}$ lại giảm.

Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ Na_2SO_4 đến quá thế giải phóng hydrogen ở các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ và $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$, được thể hiện trên Hình 6.



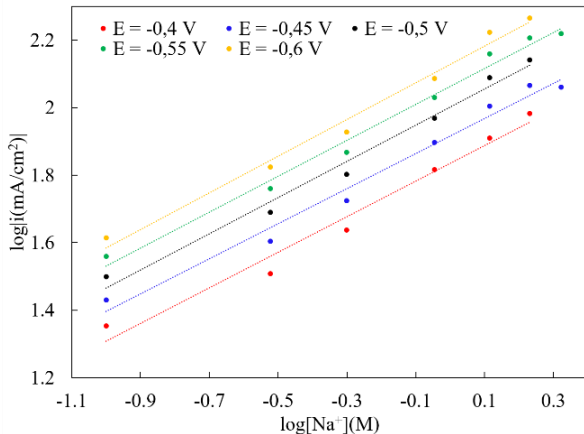
Hình 6. Quá thế tại các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ và $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$ phụ thuộc vào nồng độ Na_2SO_4

Hình 6 cho thấy, tăng nồng độ Na_2SO_4 từ 0 M đến 1,0 M quá thế giải phóng hydrogen tại các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ và $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$ giảm mạnh sau đó thay đổi không đáng kể. Tăng nồng độ Na_2SO_4 từ 0 M đến 0,8 M, ở mật độ dòng điện thấp $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$, giá trị quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF giảm $\Delta\eta = 117 \text{ mV}$ (giảm từ -247 mV xuống -130 mV), trong khi ở mật độ dòng điện cao $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$ giá trị quá thế giải phóng hydrogen giảm mạnh hơn $\Delta\eta = 412 \text{ mV}$ (giảm từ -691 mV xuống -279 mV). Trong dung dịch NaOH 0,1 M quét thế tuyến tính từ 0 V đến -0,8 V (so với RHE) mật độ dòng điện chỉ đạt giá trị tối đa bằng $|i| = 60 \text{ mA/cm}^2$ (Hình 5), điều này có nghĩa quá thế tại mật độ $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$ trong dung dịch NaOH 0,1 M $|\eta| \gg 800 \text{ mV}$. Tăng nồng độ Na_2SO_4 từ 0 M đến 0,8 M quá thế giải phóng hydrogen tại mật độ dòng $|i| = 100 \text{ mA/cm}^2$ giảm $\Delta\eta \gg 400 \text{ mV}$.

Theo kết quả nghiên cứu của Gaurav Ashish Kamat và cộng sự, bản chất anion ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ phản ứng HER do phản ứng cathode xảy ra trên bề mặt điện cực âm [5]. Do vậy, có thể khẳng định ảnh hưởng của chất điện ly nền chủ yếu là do cation gây ra. Ảnh hưởng của cation kim loại kiềm đến động học của quá trình HER

trong môi trường kiềm được giải thích là do các cation với lớp vỏ hydrat hóa, dưới tác dụng của điện trường sẽ tập trung ở lớp điện tích kép tạo thành lớp phủ các phân tử nước hoạt động trên bề mặt điện cực [8].

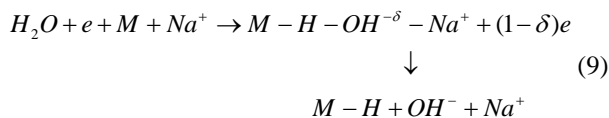
Theo các phương trình (6) – (8) một cách gần đúng nếu bỏ qua hoạt độ của OH^- ($a_{\text{OH}^-} \ll a_{\text{H}_2\text{O}}$) thì $\log|i|$ sẽ phụ thuộc tuyến tính với $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$. Vẽ đồ thị phụ thuộc của $\log|i|$ vào $\log[\text{Na}^+]$ thu được phương trình hồi quy tuyến tính với hệ số góc dao động từ 0,512 – 0,537 tại các giá trị thế điện cực từ -0,6 V đến -0,4 V (so với RHE) (Hình 7). Điều này cho thấy khẳng định vai trò của cation Na^+ trong phản ứng HER liên quan đến khả năng mang phân tử nước hoạt động là hoàn toàn hợp lý.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn quan hệ tuyến tính của $\log|i|$ vào $\log[\text{Na}^+]$ ở các thế điện cực $E = -0,6 \text{ V} - -0,4 \text{ V}$ (so với RHE)

Tuy nhiên khi nồng độ chất điện ly nền đủ lớn ($C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > 0,8 \text{ M}$) nồng độ cation Na^+ ở lớp điện tích kép đạt giá trị bão hòa, do vậy tăng nồng độ Na_2SO_4 tốc độ giải phóng hydrogen không tăng, thậm chí giảm do tương tác ion-ion làm cản trở chuyển động của các ion trong điện trường.

Ngoài ra nhóm tác giả Akansha Goyal và cộng sự cũng giải thích vai trò của các cation trong việc cải thiện động học của phản ứng HER là làm giảm năng lượng hoạt hóa của giai đoạn phân ly nước, do đó làm tăng tốc độ phản ứng điện phân nước giải phóng hydrogen [8]:



4. Kết luận

Độ kiềm (pH) và nồng độ cation nền trong dung dịch chất điện ly ảnh hưởng mạnh tới động học phản ứng giải phóng hydrogen trên điện cực Ni-MOF/NF trong môi trường kiềm.

Tăng pH dung dịch kiềm mật độ dòng trao đổi tăng đáng kể, trong khi hệ số chuyển điện tích có xu hướng giảm dần. Cation kim loại kiềm với lớp vỏ hydrat hóa có vai trò thúc đẩy phản ứng HER trong môi trường kiềm.

Tăng nồng độ cation Na^+ tới giá trị bão hòa tốc độ phản ứng HER tăng mạnh.

Vật liệu Ni-MOF/NF xúc tác tốt nhất cho phản ứng điện phân nước tạo thành khí hydrogen trong môi trường kiềm mạnh (pH = 14) có mật chất điện ly nền Na_2SO_4 sao cho tổng nồng độ Na^+ bằng 1,7 M.

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] 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, pp. 3-32, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817110-3.00001-1>
- [2] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, and S. Kundu, "Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review", *ACS Catalysis*, Vol. 6, No. 12, pp. 8069-8097, 2016. <http://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>
- [3] S. Kumar, R. Kaur, and S. Sharma, "Recent reports on hydrogen evolution reactions and catalysis", *Results in Chemistry*, Vol. 4, No. 100613, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100613>
- [4] J. T. Bender *et al.*, "Understanding cation effects on the hydrogen evolution reaction", *ACS Energy Lett*, Vol. 8, No. 1, pp. 657-665, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c02500>
- [5] G. A. Kamat *et al.*, "Acid anion electrolyte effects on platinum for oxygen and hydrogen electrocatalysis", *Communications Chemistry*, Vol. 5, No. 20, 2022. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00635-1>
- [6] J. Zheng, W. Sheng, Z. Zhuang, B. Xu, and Y. Yan, "Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy", *Science advances*, Vol. 2, No. 3, pp. 1-8, 2016. <http://doi.org/10.1126/sciadv.1501602>
- [7] M. C. O. Monteiro, A. Goyal, P. Moerland, and M. T. M. Koper, "Understanding Cation Trends for Hydrogen Evolution on Platinum and Gold Electrodes in Alkaline Media", *ACS Catalysis*, Vol. 11, No. 23, pp. 14328-14335, 2021. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04268>
- [8] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanebe, "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion", *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 13801, 2015. <https://doi.org/10.1038/srep13801>
- [9] E. Liu, S. Mukerjee, and Q. Jia, "New Insights of the pH Effect on Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions Mechanisms in Alkaline Solutions", *ECS Meeting Abstracts*, Vol. 01, No. 37, pp. 1534, 2020. <http://doi.org/10.1149/MA2020-01371534mtgabs>
- [10] V. T. Duyen *et al.*, "A Study on Synthesis and Evaluation of Catalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction of Ni-MOF Materials on Nickel Foam Using Ligand 2-Methylimidazole". *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, Vol. 21, No. 8.2, pp. 80-85, 2023.
- [11] A. Goyal and M. T. M. Koper, "The Interrelated Effect of Cations and Electrolyte pH on the Hydrogen Evolution Reaction on Gold Electrodes in Alkaline Media", *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 60, pp. 13452-13462, 2021. <http://doi.org/10.1002/anie.202102803>
- [12] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhangd, and J. Zhang, "Review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, No. 21, pp. 7484-7539, 2015. <http://doi.org/10.1039/c5cs00303b>
- [13] S. Haghghat and J. M. Dawlaty, "pH Dependence of the Electron-Transfer Coefficient: Comparing a Model to Experiment for Hydrogen Evolution Reaction", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 50, pp. 28489-28496, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10602>