

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ VÀ ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC ĐIỆN PHÂN NƯỚC GIẢI PHÓNG HYDROGEN

Vũ Thị Duyên, Đoàn Văn Dương, Ngô Thị Mỹ Bình, Đinh Văn Tạc, Sử Trần Diệu An,
Trần Thị Minh Thủy, Võ Thắng Nguyên*

Trường Đại học sư phạm, Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Võ Thắng Nguyên <vtnguyen@ued.udn.vn>

(Ngày nhận bài: 06-10-2025; Hoàn thành phản biện: 01-04-2026; Ngày chấp nhận đăng: 03-04-2026)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, Cu_xS đã được phân tán thành công lên bề mặt vật liệu Ni-MOF/NF bằng phương pháp điện phân thể không đổi. Vật liệu composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ sau khi tổng hợp đã được phân tích các đặc trưng lý hóa như: đo phổ XRD, phổ EDX, chụp ảnh SEM và ứng dụng làm xúc tác cho quá trình điện phân nước giải phóng hydrogen (HER). Kết quả cho thấy vật liệu composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ có hoạt tính xúc tác cho quá trình HER tốt hơn đáng kể so với vật liệu đơn $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ và Ni-MOF/NF. Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hoạt tính xúc tác của vật liệu đã được khảo sát. Vật liệu thu được khi mạ Ni-MOF/NF trong dung dịch CuSO_4 0,02 M + thiourea 0,06 M tại thế E (vs. Ag/AgCl) = -1 V trong 30 phút có khả năng xúc tác tốt nhất cho phản ứng HER, với độ bền và tính ổn định cao. Quá thế tại mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$ trên điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ đạt giá trị 130 mV, thấp hơn đáng kể so với quá thế của các vật liệu tương tự.

Từ khóa: $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}$, xúc tác, điện phân nước giải phóng hydrogen, HER

Synthesis of $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ composite material for hydrogen evolution reaction

Vu Thi Duyen, Doan Van Duong, Ngo Thi My Binh, Dinh Van Tac, Su Tran Dieu An,
Tran Thi Minh Thuy, Vo Thang Nguyen*

The university of Danang – University of Science and Education, Danang, Vietnam

* Correspondence to Vo Thang Nguyen <vtnguyen@ued.udn.vn>

(Received: 06 October 2025; Revised: 01 April 2026; Accepted: 03 April 2026)

Abstract. In this study, Cu_xS was successfully dispersed on the Ni-MOF/NF substrate via the potentiostatic electrodeposition method. The obtained composite material was characterised with X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscopy. The $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ composites were employed as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline solutions. Compared with the single $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ and Ni-MOF/NF materials, the $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ composite exhibited significantly higher catalytic activity for HER. The influence of synthesis conditions of $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ on its catalytic activity was studied. Experimental results show that the $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ materials synthesised by potentiostatic electrodeposition at E (vs. Ag/AgCl) = -1 V for 30 min in 0.02 M CuSO_4 + 0.06 M thiourea solution demonstrated high catalytic activity for the HER with a low overpotential of 130 mV at 10 mA/cm^2 in an alkaline electrolyte. In addition, the $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-}$

MOF/NF catalyst exhibited excellent catalytic durability and stability, as evidenced by its stable catalytic performance after 20 h of operation.

Keywords: Cu₂S/Ni-MOF, catalysis, hydrogen evolution reaction, HER

1 Mở đầu

Cùng với sự phát triển không ngừng của xã hội, năng lượng là yếu tố không thể thiếu đối với nhân loại. Tuy nhiên, việc tiêu thụ nhiên liệu hoá thạch một cách không bền vững đang khiến nguồn tài nguyên không thể tái tạo này ngày càng cạn kiệt, đồng thời gây ra những tác động đáng lo ngại đến môi trường như ô nhiễm nguồn nước, ô nhiễm không khí và thải ra carbon dioxide, từ đó góp phần vào hiện tượng nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu nghiêm trọng. Tình trạng này đã và đang đặt ra yêu cầu cấp bách về việc chuyển đổi sang các nguồn năng lượng khác bền vững và thân thiện với môi trường hơn [1].

Các nguồn năng lượng tái tạo bền vững như năng lượng mặt trời và năng lượng gió là hai con đường chính để đáp ứng nhu cầu năng lượng xanh toàn cầu. Tuy nhiên, cả hai nguồn năng lượng này đều có đặc điểm là dao động và không liên tục. Do đó, cần tìm ra giải pháp lưu trữ phù hợp và hiệu quả. Một trong những giải pháp tiềm năng để lưu trữ năng lượng là sử dụng điện mặt trời hoặc điện gió để điện phân nước sản xuất hydrogen sau đó lưu trữ dưới dạng khí nén, khí hóa lỏng, hydride kim loại hoặc cấu trúc nano carbon. Sau giai đoạn xả, hydrogen được sử dụng trong pin nhiên liệu hoặc đốt trực tiếp để sản xuất điện [2]. Tuy nhiên, quá trình điện phân nước có nhược điểm là xảy ra chậm và hiệu suất điện phân tương đối thấp. Để tăng tốc độ phản ứng người ta sử dụng các chất xúc tác là kim loại quý như platinum, iridium, ruthenium. Tuy nhiên, các chất xúc tác kim loại quý này có nhược điểm là khan hiếm và chi phí sản xuất cao. Vì vậy, để triển khai quá trình điện phân nước ở quy mô lớn và biến nó thành công nghệ lưu trữ năng lượng cạnh tranh trên thị trường, thì việc phát triển các chất

xúc tác hiệu quả nhằm thay thế các chất xúc tác dựa trên kim loại quý là điều hết sức cần thiết [3].

Trong những năm gần đây, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà nghiên cứu trên khắp thế giới do tiềm năng ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [4, 5]. Trong số các vật liệu MOF, Ni-MOF được đánh giá là một trong những vật liệu tiềm năng cho quá trình xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen do có độ xốp cao và cấu trúc chứa ion kim loại chuyển tiếp hoạt động, có thể tổng hợp dễ dàng từ các tiền chất dễ kiếm và có giá thành tương đối thấp [6, 7]. Bên cạnh vật liệu MOF, trong thời gian gần đây, sulfide kim loại chuyển tiếp cũng nổi lên như một vật liệu tiềm năng cho quá trình xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen (HER) do độ dẫn điện cao, giá thành thấp và nguồn cung dồi dào [8].

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu composite Cu₂S/Ni-MOF phân tán trên nền bột nickel và nghiên cứu ứng dụng xúc tác điện phân nước tạo hydrogen.

2 Phương pháp

2.1 Hóa chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết phân tích bao gồm: bột nickel (NF) (99 %, TMAX, Trung Quốc); Ni(NO₃)₂·6H₂O (98 %, Xilong, Trung Quốc), 2-methylimidazole (98 %, Thermo, Mỹ), CuSO₄·5H₂O (99%, Xilong, Trung Quốc), thiourea (99 %, Zhanyun Chemical, Trung Quốc), methanol (99,5 %, Xilong, Trung Quốc), KOH (85 %, Xilong, Trung Quốc) và HCl (37 %, Xilong, Trung Quốc).

2.2 Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu Ni-MOF/NF

Hòa tan hoàn toàn 0,4 mmol muối nickel nitrate và 3,2 mmol phối tử hữu cơ 2-methylimidazole vào 25 mL methanol. Khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ trong 50 phút ở nhiệt độ phòng. Dung dịch hỗn hợp thu được có màu xanh lá nhạt được cho vào bình áp suất lót Teflon cùng với 1 miếng bột nickel kích thước 2 cm × 1,5 cm. Bột nickel trước khi cho vào bình Teflon được ngâm trong dung dịch HCl 2 M trong 15 phút để loại bỏ oxide trên bề mặt và rửa sạch bằng nước cất. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng ở 180 °C trong 8 giờ. Sản phẩm sau phản ứng được rửa bằng methanol và nước tinh khiết, sau đó sấy khô trong tủ sấy ở 80 °C trong vòng 12 giờ [9].

Vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF được tổng hợp bằng phương pháp điện phân ở điện thế $E = -1$ V so với Ag/AgCl trong dung dịch hỗn hợp CuSO₄ (0,02 M) và thiourea (Chronoamperometry (CA)). Quá trình tổng hợp được thực hiện trên thiết bị điện hóa đa năng Autolab (PGSTAT302N +FRA2) với hệ 3 điện cực: Điện cực so sánh (Ag/AgCl, KCl 3M), điện cực đối (Pt) và điện cực làm việc (Ni-MOF/NF). Sau khi mạ điện trong một thời gian nhất định, vật liệu được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 60 °C trong vòng 12 giờ [10].

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 và máy đo kính hiển vi điện tử quét (SEM JSM-IT200, Jeol).

2.4 Phương pháp điện hóa

Để đánh giá khả năng xúc tác cho quá trình HER của vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF, chúng tôi sử dụng phương pháp quét thế tuyến tính (linear sweep voltammetry – LSV). Phép đo được tiến hành trong dung dịch KOH 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:

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

Phép đo phổ tổng trở điện hóa được thực hiện trong dải tần số từ 100 kHz đến 0,1 Hz với biên độ 10 mV tại E (vs. RHE) = -0,17 V. Số liệu được xử lý trên phần mềm Nova 2.1.3, sử dụng mạch tương đương R_s -($R_{ct} // C_{dl}$).

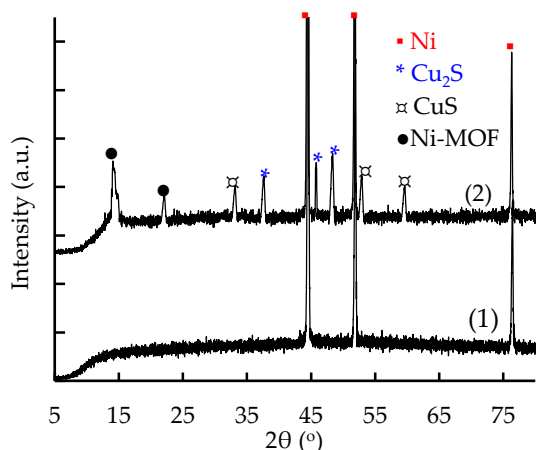
Độ bền và khả năng làm việc ổn định của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đo mật độ dòng điện cathode theo thời gian tại thế điện cực không đổi E (vs. RHE) = -0,25 V trong vòng 20 giờ. Đồng thời quét phổ LSV trong dung dịch KOH 1 M của điện Cu_xS/Ni-MOF/NF trước và sau 20 giờ xúc tác liên tục.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng lý hóa của vật liệu

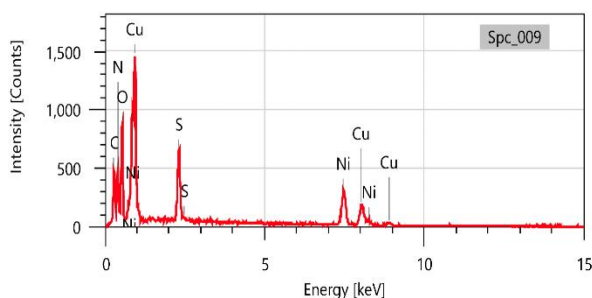
Trên phổ đồ XRD của mẫu vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF, ngoài các peak đặc trưng cho nền bột nickel xuất hiện tại vị trí 44,4, 51,8 và 76,4° tương ứng với các mặt phản xạ (111), (200) và (220) của tinh thể nickel (JCPDS 65 – 2865), còn xuất hiện các peak đặc trưng cho nickel 2-methylimidazole ở các vị trí 14,1 và 22,1°, tương đồng với kết quả công bố trong tài liệu [9]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho Cu₂S xuất hiện ở các vị trí 37,6, 45,8 và 48,3° ứng với các mặt tinh thể (102), (110) và (103) (PDF # 84-0206) và các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho CuS tại các vị trí 32,9, 52,9 và 59,6° tương ứng với mặt (006), (108) và (116) (PDF # 06-0464) [10].



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu vật liệu: (1) bột nickel và (2) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$.

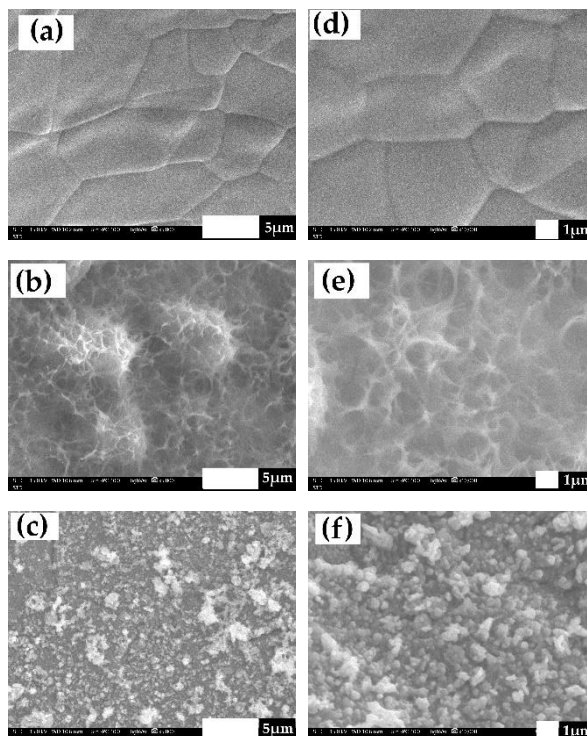
Ghi chú: Điều kiện tổng hợp vật liệu: thiourea là 0,04 M; thời gian điện phân là 20 phút.

Kết quả xác định thành phần nguyên tố cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ni, C, O, S, Cu và N trên bề mặt mẫu vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ (Hình 2).



Hình 2. Phổ EDX của mẫu vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$
Ghi chú: Điều kiện tổng hợp vật liệu: thiourea 0,04 M; thời gian điện phân: 20 phút.

Hình SEM cho thấy nền bột nickel (NF) có bề mặt khá nhẵn và bằng phẳng (Hình 3a, d). Sau khi nhiệt phân trong methanol chứa muối nickel nitrate và phối tử 2- methylimidazole ở 180 °C trong 8 giờ, trên nền bột nickel xuất hiện vật liệu Ni-MOF với cấu trúc dạng khung xốp giống hình mạng nhện (Hình 3b, e). Sau khi mạ điện trong dung dịch CuSO_4 và thiourea, bộ khung rỗng xốp của Ni-MOF được các hạt tinh thể Cu_2S và CuS với kích thước nano lấp kín. Bề mặt vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ tạo thành khá xù xì.



Hình 3. Ảnh SEM ở các độ phóng đại $\times 5000$ (a–d) và $\times 1000$ (d–f) của vật liệu: (a, d) bột nickel NF, (b, e) vật liệu Ni-MOF/NF, (c, f) vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$
Ghi chú: Điều kiện tổng hợp vật liệu: thiourea 0,04 M; thời gian điện phân 20 phút.

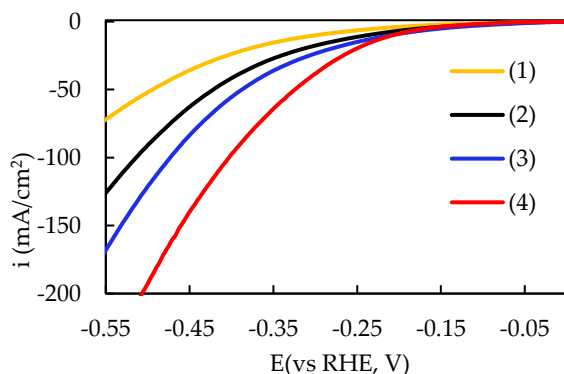
Như vậy, kết quả đo nhiễu xạ tia X, đo phổ EDX và chụp ảnh SEM cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}$ phân tán trên nền bột nickel.

3.2 Hoạt tính xúc tác cho quá trình HER của $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$

Đường cong LSV trong dung dịch KOH 1 M của các điện cực NF, Ni-MOF/NF, $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ và $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ được trình bày trên Hình 4.

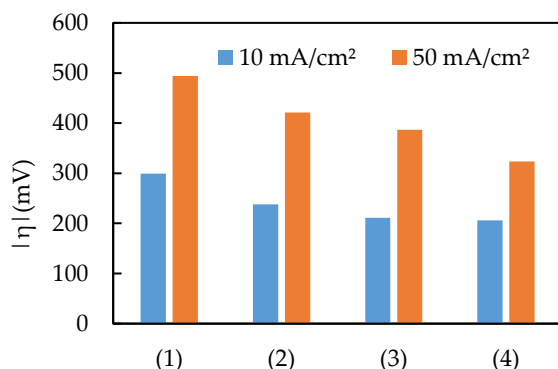
Kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình biến tính bột nickel bằng Cu_xS và Ni-MOF giúp cải thiện đáng kể khả năng xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen của vật liệu. Ở hầu hết các giá trị thế điện cực, tốc độ của phản ứng HER trên điện cực Ni-MOF/NF và $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ lớn hơn đáng kể so với điện cực NF chưa biến tính. Ở mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$, giá trị quá thế HER trên điện cực NF là $|\eta| = 299 \text{ mV}$, trong khi quá thế

HER trên điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ và $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ lần lượt bằng $|\eta| = 238 \text{ mV}$ (giảm 61 mV) và $|\eta| = 211 \text{ mV}$ (giảm 88 mV). Ở mật độ dòng cao $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$, sự có mặt của Cu_xS và Ni-MOF làm giảm quá thế giải phóng hydrogen trên điện cực NF từ $|\eta| = 494 \text{ mV}$ xuống còn lần lượt là $|\eta| = 421 \text{ mV}$ và $|\eta| = 387 \text{ mV}$ (Hình 5). Độ dốc Tafel của quá trình HER trên các điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ ($194 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) và $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ ($182 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) cũng nhỏ hơn so với trên điện cực NF ($217 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) chưa biến tính (Hình 6). Điều này chứng tỏ cả Cu_xS và Ni-MOF đều có khả năng xúc tác cho quá trình điện phân nước giải phóng hydrogen, trong đó Ni-MOF thể hiện tính xúc tác tốt hơn Cu_xS .

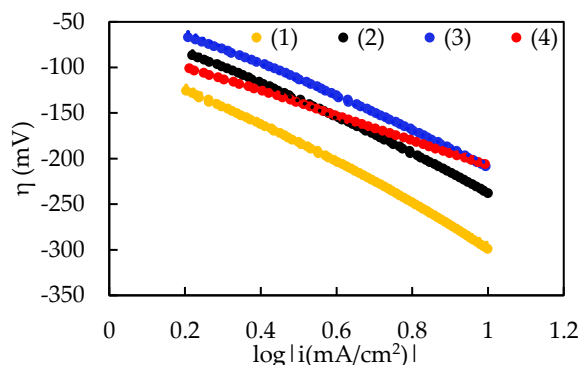


Hình 4. Đường cong LSV của các điện cực: (1) NF, (2) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$, (3) $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$, (4) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ trong dung dịch KOH 1 M

Ghi chú: Điều kiện tổng hợp vật liệu: thiourea 0,04 M; thời gian điện phân 20 phút

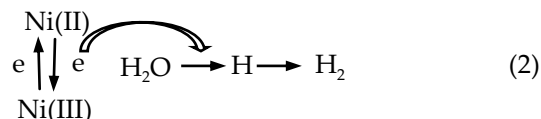


Hình 5. Quá thế tại các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$ và 50 mA/cm^2 phụ thuộc vào bản chất điện cực: (1) NF, (2) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$, (3) $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$, (4) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$



Hình 6. Biểu đồ xác định độ dốc Tafel với các điện cực khác nhau: (1) NF, (2) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$, (3) $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$, (4) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$

Khả năng xúc tác của Ni-MOF có thể là kết quả của sự phân tán Ni-MOF với cấu trúc khung rỗng, làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của điện cực. Ngoài ra, khả năng xúc tác điện phân nước của vật liệu Ni-MOF còn do ion Ni(II) có khả năng nhường điện tử cho nước để tạo ra Ni(III) , sau đó Ni(III) sẽ được tái sinh nhờ quá trình nhận điện tử từ mạch ngoài [9]:

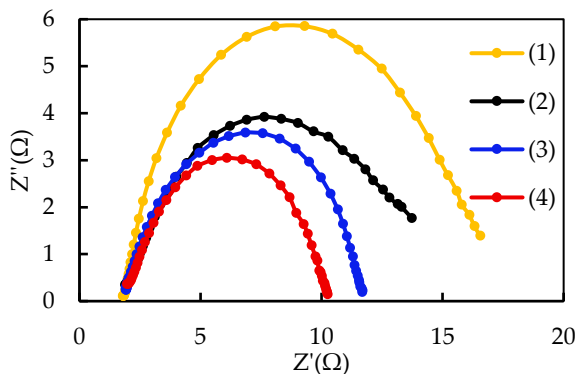


Trong khi đó, Cu_xS , với khoảng cách dải năng lượng thích hợp ($\sim 2 \text{ eV}$), giúp tăng tốc độ của giai đoạn kết hợp H thành H_2 . Ngoài ra, Cu_xS với các orbital trống 3p của S có thể bắt giữ các điện tử ở thế khởi đầu thấp, sau đó chuyển cho các phân tử nước để tạo thành hydrogen [11].

Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}$ có hoạt tính xúc tác cho quá trình HER tốt hơn hẳn so với vật liệu đơn Ni-MOF và Cu_xS (Hình 4). Ở mật độ dòng $|i| = 50 \text{ mA/cm}^2$, quá thế HER trên điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ ($|\eta| = 323 \text{ mV}$), giảm 98 mV so với trên điện cực $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ và 64 mV so với trên điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ (Hình 5). Độ dốc Tafel của quá trình HER trên điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ đạt giá trị $135 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, nhỏ hơn đáng kể so với trên các điện cực $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ và $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ (Hình 6). Sự cải

thiện về hoạt tính xúc tác của composite $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ có thể là do hiệu ứng hiệp đồng giữa Cu_xS và Ni-MOF . Cụ thể, sự có mặt của Cu_xS có thể góp phần cải thiện độ dẫn điện của hệ vật liệu, từ đó thúc đẩy quá trình truyền điện tích. Đồng thời, cấu trúc xốp của Ni-MOF có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán của Cu_xS trên bề mặt điện cực, qua đó làm tăng khả năng tiếp cận các tâm hoạt động.

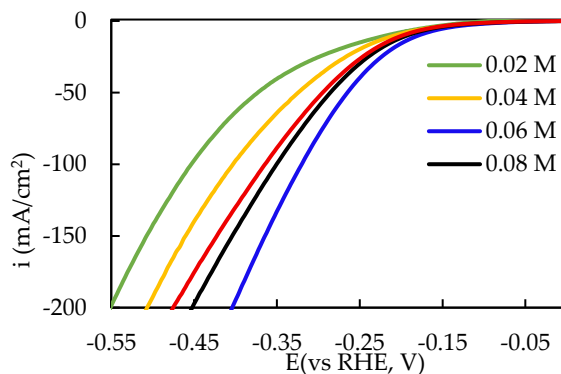
Để khảo sát ảnh hưởng của Cu_xS đến khả năng truyền điện tích của vật liệu, chúng tôi đo phổ tổng trở điện hoá của các điện cực khác nhau. Phổ tổng trở điện hoá trên Hình 7 cung cấp thêm thông tin về động học điện hóa và quá trình chuyển khối trên các điện cực. Trong vùng tần số cao đến trung bình, đối với tất cả các mẫu đều xuất hiện một bán vòng cung đặc trưng, liên quan đến điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) tại bề mặt tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly. Theo đó, đường kính của bán vòng cung giảm theo thứ tự: NF ($15,7 \Omega$) > $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$ ($13,1 \Omega$) > $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ ($10,2 \Omega$) > $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ ($8,6 \Omega$). Điều này cho thấy quá trình chuyển điện tử được cải thiện đáng kể khi hình thành cấu trúc composite. Đặc biệt, điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ có giá trị R_{ct} nhỏ nhất, chứng tỏ vai trò của hiệu ứng hiệp đồng giữa khả năng dẫn điện tốt của Cu_xS và mật độ tâm hoạt tính cao của Ni-MOF . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với hoạt tính xúc của các vật liệu thể hiện ở kết quả đo LSV.



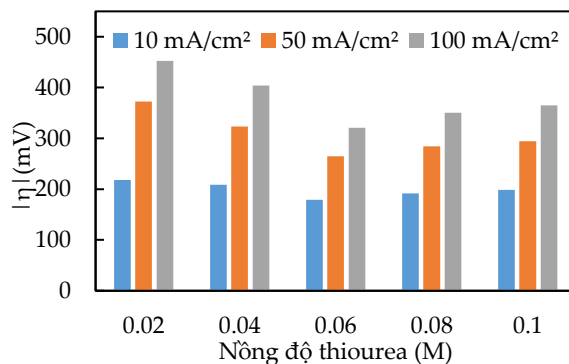
Hình 7. Phổ tổng trở Nyquist ở $E_{(\text{vs. RHE})} = -0,17 \text{ V}$ trong dung dịch KOH 1 M trên các điện cực khác nhau: (1) NF , (2) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{NF}$, (3) $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$, (4) $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$

3.3 Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hoạt tính xúc tác cho quá trình HER của vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$

Điều kiện tổng hợp vật liệu như nồng độ thiourea và thời gian mạ điện ảnh hưởng mạnh tới hoạt tính xúc tác của vật liệu composite tạo thành.



Hình 8. Đường cong LSV của các điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ trong dung dịch KOH 1 M phụ thuộc vào nồng độ thiourea

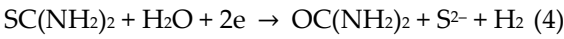


Hình 9. Quá thế tại các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; 50 mA/cm^2 và 100 mA/cm^2 trên các điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ phụ thuộc vào nồng độ thiourea

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi giữ cố định nồng độ CuSO_4 ở $0,02 \text{ M}$ và tăng nồng độ thiourea từ $0,02 \text{ M}$ đến $0,10 \text{ M}$ thì hoạt tính xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen của vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ tạo thành tăng lên sau đó giảm dần (Hình 8 và Hình 9). Điều này có thể liên quan đến cơ chế hình thành Cu_xS trên bề mặt vật liệu $\text{Ni-MOF}/\text{NF}$ trong quá trình điện phân dung dịch CuSO_4 khi có mặt thiourea. Theo đó, dưới tác dụng của dòng điện, Cu^{2+} bị khử thành Cu^+ [16]:



Thiourea bị phân hủy thành urea và sinh ra S^{2-} :

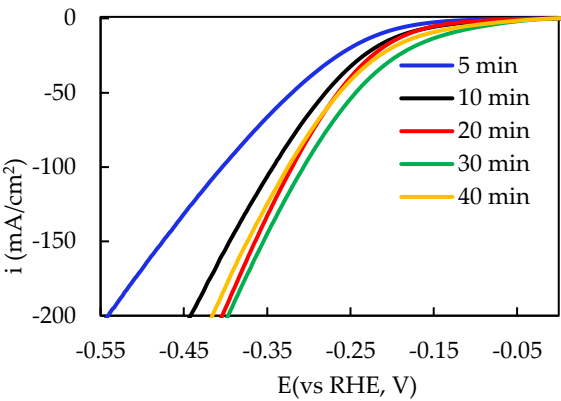


S^{2-} tương tác với Cu^+ và Cu^{2+} tạo thành sản phẩm CuS và Cu_2S theo phương trình:

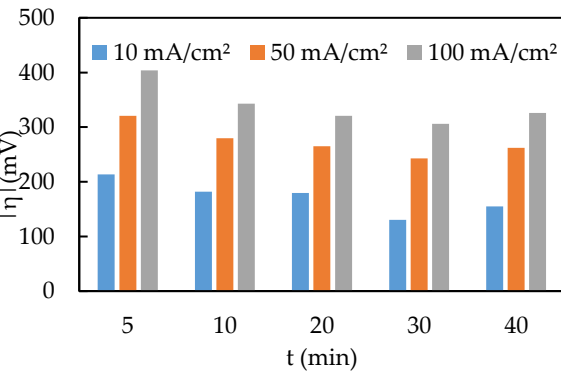


Tăng nồng độ thiourea đồng nghĩa với việc tăng lượng ion S^{2-} , do đó trong cùng một khoảng thời gian, sản phẩm Cu_xS tạo thành trên bề mặt vật liệu Ni-MOF/NF nhiều hơn, giúp cải thiện hoạt tính xúc tác vật liệu. Tuy nhiên, khi nồng độ thiourea lớn, ion S^{2-} tạo thành đã phản ứng với Cu^{2+} ngay trong dung dịch tạo thành các mầm kết tinh mới. Cu_xS tạo thành không bám lên bề mặt vật liệu Ni-MOF/NF mà đi vào trong dung dịch. Do vậy, hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm. Thành phần dung dịch phù hợp để điều chế $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$ là CuSO_4 0,02 M và thiourea 0,06 M.

Tăng thời gian mạ điện để phân tán vật liệu Cu_xS lên trên bề mặt Ni-MOF/NF từ 5 phút đến 40 phút cũng làm thay đổi hoạt tính xúc tác cho phản ứng HER của vật liệu $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$ (Hình 10, 11). Thời gian mạ Cu_xS lên Ni-MOF/NF phù hợp nhất là 30 phút. Điều này có thể là do việc tăng thời gian điện phân đã làm tăng lượng Cu_xS tạo thành trên bề mặt Ni-MOF/NF, cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác của vật liệu. Tuy nhiên, khi thời gian mạ quá dài ($t > 30$ phút), một lớp Cu_xS dày sẽ tạo thành và che phủ hoàn toàn bề mặt, làm mất hoạt tính của lớp Ni-MOF. Do vậy hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm.



Hình 10. Đường cong LSV của các điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$ trong dung dịch KOH 1 M phụ thuộc vào thời gian mạ điện



Hình 11. Quá thế tại các mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$; 50 mA/cm^2 và 100 mA/cm^2 trên các điện cực $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$ phụ thuộc vào thời gian mạ điện

So với các vật liệu tương tự, $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$ trong nghiên cứu này có khả năng xúc tác điện phân nước giải phóng hydrogen tốt hơn đáng kể (Bảng 1). Quá thế HER tại mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$ của các vật liệu chứa Ni thường thấp hơn so với những vật liệu của Cu_xS . Tuy nhiên, việc kết hợp Cu_xS và Ni-MOF trong nghiên cứu này đã cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác của vật liệu, với quá thế HER là nhỏ nhất so với tất cả các loại vật liệu được so sánh.

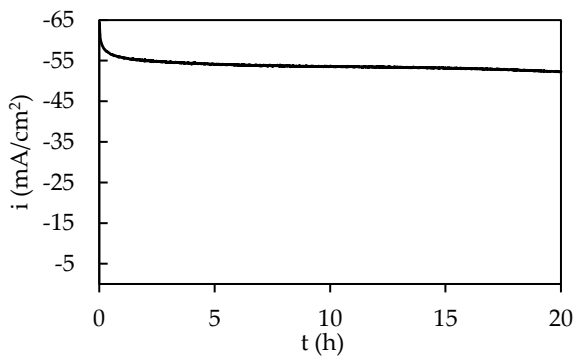
Bảng 1. Quá thế HER tại mật độ dòng $|i| = 10 \text{ mA/cm}^2$ trên các điện cực khác nhau trong môi trường kiềm

Vật liệu	$ η \text{ (mV)}$	Tài liệu tham khảo
$\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ni-MOF/NF}$	130	Bài báo này
Ni-MOF/NF	183	[9]
CuS/Ag	258	[11]

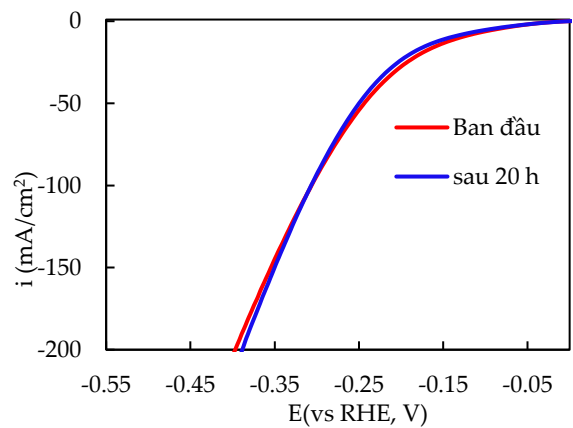
Vật liệu	$ \eta $ (mV)	Tài liệu tham khảo
Ag ₂ S/CuS	200	[12]
Cu ₂ S/Gr	330	[13]
CuS/NF	279	[14]
NiCo-MOF/NF	140	[15]

3.4 Độ bền của điện cực Cu_xS/Ni-MOF/NF

Hình 12 cho thấy điện cực Cu_xS/Ni-MOF/NF làm việc khá ổn định trong 20 giờ tại thế điện cực $E_{(vs. RHE)} = -0,25$ V. Sau 20 giờ phản ứng xúc tác liên tục, đường LSV của điện cực Cu_xS/Ni-MOF/NF dường như không có sự thay đổi đáng kể (Hình 13). Điều này cho thấy độ bền của vật liệu là chấp nhận được cho quá trình xúc tác ngay cả sau khi vận hành 20 giờ liên tục.



Hình 12. Sự thay đổi của mật độ dòng HER trên điện cực Cu_xS/Ni-MOF/NF ở thế $E_{(vs. RHE)} = -0,25$ V trong dung dịch KOH 1 M



Hình 13. Đường cong LSV của Cu_xS/Ni-MOF/NF trước và sau 20 giờ xúc tác liên tục

4 Kết luận

Vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp mạ điện ở thế không đổi trong dung dịch CuSO₄ với sự có mặt thiourea. Vật liệu composite tạo thành có hoạt tính xúc tác cho phản ứng điện phân nước giải phóng hydrogen tốt hơn hẳn so với vật liệu đơn Cu_xS/NF và Ni-MOF/NF.

Điều kiện tổng hợp vật liệu đã được nghiên cứu và cho thấy vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF được tổng hợp từ dung dịch có thành phần CuSO₄ 0,02 M và thiourea 0,06 M bằng cách điện phân tại thế -1 V so với Ag/AgCl sau 30 phút có khả năng xúc tác tốt nhất cho phản ứng điện phân nước giải phóng hydrogen. Quá thế HER tại mật độ dòng $|i| = 10$ mA/cm² là 130 mV, nhỏ hơn đáng kể so với quá thế của các vật liệu tương tự. Vật liệu Cu_xS/Ni-MOF/NF trong nghiên cứu cũng có độ bền và tính ổn định cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam theo đề tài số B2025.DNA.13.

Tài liệu tham khảo

1. Wolf S, Bullard R, Buonocore JJ, Donley N, Farrelly T, Fleming J, et al. Scientists’ warning on fossil fuels. Oxford Open Climate Change. 2025;5(1): kgaf011.
2. Arsad SR, Arsad AZ, Ker PJ, Hannan MA, Tang SGH, Goh SM, et al. Recent advancement in water electrolysis for hydrogen production: A comprehensive bibliometric analysis and technology updates. International Journal of Hydrogen Energy. 2024;60:780-801.

3. Wang S, Lu A, Zhong CJ. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021;8(4):1-23.
4. Ahmad F, Rafiq K, Najam T, Hussain E, Sohail M, Abid MZ, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic water-splitting: Beyond the pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023;48(90):35075-35111.
5. Li D, Yadav A, Zhou H, Roy K, Thanasekaran P, Lee C. Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review. *Global Challenges*. 2024;8(2300244):1-32.
6. Khokhar S, Anand H, Chand P. Current advances of nickel based metal organic framework and their nanocomposites for high performance supercapacitor applications: A critical review. *Journal of Energy Storage*. 2022;56:105897.
7. Dymerska AG, Środa B, Zielińska B, Mijowska E. Ni-MOF-based electrodes: A promising strategy for efficient overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 2023;462:142725.
8. Shiraz HG, Crispin X, Berggren M. Transition metal sulfides for electrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(47):24060-24077.
9. Duyên VT, Bình NTM, Dương ĐV, Nguyễn VT, Tạc ĐV, Đạt TN, et al. Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác điện phân nước tạo hydrogen của vật liệu Ni-MOF trên nền bột nickel sử dụng phối tử 2-methylimidazole. *Tạp chí khoa học và công nghệ – ĐHQĐN*. 2023;21(8.2):80-85.
10. Thi LDL, Din NV, Dinh CN, Nguyen NT, Manh TD, Nguyen VT, et al. Three-dimensional heterostructures of Co@Cu_xS core-shell nanowire arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021; 611:125779.
11. Patel M, Kinjal KJ, Krishna HM, Pratik MP, Sohel S, Parikshit S, et al. CuS nanoparticles: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in a wide pH range. *Electrochimica Acta*. 2023;441:141740.
12. Ren H, Xu W, Zhu S, Cui Z, Yang X, Inoue A. Synthesis and properties of nanoporous Ag₂S/CuS catalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2016;190:221-228.
13. Bhat KS, Nagaraja HS. Hydrogen evolution reaction at extreme pH conditions of copper sulfide micro-hexagons. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020;5(3):361-367.
14. Shi G, Fan Z, Du L, Fu X, Dong C, Xie W, et al. In situ construction of graphdiyne/CuS heterostructures for efficient hydrogen evolution reaction. *Mater. Chem. Front*. 2019;3:821-828.
15. Jothi M, Gnanasekar P, Kulandaivel J. NiCo-Metal Organic Frameworks for Highly Stable Electrocatalytic Water Splitting under Alkaline and Neutral pH Ranges. *Energy & Fuels*. 2022;36(22):13713-13721.
16. Sarma A, Dippel AC, Gutowski O, Etter M, Lippmann M, Seeck O, et al. Electrodeposition of nanowires of a high copper content thiourea precursor of copper sulfide. *RSC Adv*. 2019;9(55):31900-31910.