



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở porphyrin và đặc tính điện hóa cho sản xuất nhiên liệu xanh

Preparation of nanocomposite material based on Porphyrin and electrochemical analysis for green fuel production

Đặng Trung Dũng^{1*}, Nguyễn Thị Xuân Quỳnh¹, Mai Tiến Đạt¹, Nguyễn Thị Anh Thu¹, Nguyễn Thanh Tùng², Trần Văn Chinh³, Nguyễn Thị Giang², Lã Đức Dương³

¹Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

*Email: dung.dangtrung@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 01/3/2023

Accepted: 15/7/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

TCPP, Copper ferrite, Nanocomposite, Photocatalytic

ABSTRACT

In the current environmental pollution situation, using green fuel sources such as H₂ gas to overcome the challenge of pollution and resource depletion is a useful solution. This research used the acid-base neutralization method with the recombination process to successfully fabricate CuFe₂O₄/TCPP nanocomposites. The morphological and structural properties of the materials were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) which show that the resulting material has a structure consisting of TCPP filaments with a diameter of about 20-30 nm and a length of μm, interspersed with CuFe₂O₄ particles with sizes in the range of 100 nm. The electrochemical properties of the as-prepared material film were investigated by Cyclic Voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on a glassy carbon electrode with a 3-electrodes system. The results show the appearance of electrochemical characteristics of copper ferrite/porphyrin hybrid materials and especially the change of electrochemical characteristics when this nanocomposite was irradiated by an external light source. These results are expecting to apply this material in the photocatalytic process to produce green fuel H₂ from water.

Giới thiệu chung

Nhiên liệu xanh và có thể tái tạo là một hướng nghiên cứu mới, hướng tới tương lai bền vững và giải quyết thách thức lớn về vấn đề môi trường. Hydro là một nguồn năng lượng lý tưởng, là nhiên liệu sạch, không

có carbon, có thể tái tạo, có khả năng cung cấp năng lượng lớn và thân thiện với môi trường [1]. Có nhiều phương pháp sản xuất hydro, một trong số đó là quá trình khử proton do xúc tác quang hóa, hứa hẹn một công nghệ với chi phí thấp trong tương lai gần [2]. C.D.Nguyen cùng các cộng sự đã nghiên cứu vật liệu

nano Zn-Co-P và Omar M. Yaghi đã phát triển hệ vật liệu MOF cho phản ứng xúc tác quang sản xuất hydro [3-5]. Hiện nay, Porphyrin cũng là một vật liệu rất được quan tâm trong lĩnh vực quang xúc tác, đặc biệt trong công nghệ quang xúc tác cho phân tách nước để sản xuất hydro.

Porphyrin có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như quang xúc tác, sản xuất hydro, cảm biến hóa học, khử carbon dioxide và chất điện phân cho pin nhiên liệu. Vật liệu nano dựa trên porphyrin đã được nghiên cứu rộng rãi trong lĩnh vực quang xúc tác với nguồn ánh sáng khả kiến. Gần đây, Chen và cộng sự đã xem xét việc sử dụng cấu trúc nano porphyrin trong các ứng dụng xúc tác quang [6]. Cấu trúc nano siêu phân tử của Porphyrin có thể đạt được thông qua các phương pháp tổng hợp khác nhau như phương pháp tái kết tủa, phương pháp tự ráp lớp ion, phương pháp trùng hợp phối hợp,... Tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) là porphyrin khi bị thế ở vị trí meso bởi aryl. TCPP mang đầy đủ tính chất cũng như đặc điểm của một phân tử porphyrin điển hình. TCPP có các mức năng lượng phù hợp để sản sinh ra các điện tử tự do và lỗ trống dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, hiệu quả quang xúc tác của TCPP thu được vẫn bị hạn chế bởi sự tái tổ hợp nhanh chóng của các cặp lỗ trống – electron tự do này. Để khắc phục vấn đề này, nhiều vật liệu khác nhau trong đó có vật liệu CuFe_2O_4 được lựa chọn để tổ hợp với Porphyrin. CuFe_2O_4 là vật liệu có khả năng quang xúc tác nhưng điện trở cao, hấp thụ ánh sáng ở bước sóng nhỏ, đã được nghiên cứu và chứng minh có tác dụng xúc tác quang trong các ứng dụng xử lý nước thải [7,8]. Các hạt nano CuFe_2O_4 có năng lượng vùng cấm tương đối thấp (1,97 eV) – yếu tố này cho phép các hạt nano hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến (1,63 eV – 3,27 eV) [9]. Vì vậy, sự kết hợp giữa 2 vật liệu TCPP và CuFe_2O_4 nhằm kéo dài thời gian tồn tại của cặp lỗ trống – điện tử tự do, qua đó tăng cường khả năng xúc tác quang, giải phóng H_2 , hay các ứng dụng khác.

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite CuFe_2O_4 /TCPP được chế tạo bằng phương pháp trung hòa axit-bazơ với quy trình tái tổ hợp. Đặc tính quang điện hóa của vật liệu được phân tích đánh giá để thăm dò khả năng ứng dụng trong quá trình quang xúc tác sản xuất Hydro.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất sử dụng

TCPP với độ tinh khiết 95% được hòa tan bằng dung dịch NaOH 0,1M (Trung Quốc) và trung hòa bằng HCl 1

M (Trung Quốc). Quy trình tạo hạt nano CuFe_2O_4 spinel sử dụng sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc) và đồng clorua ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc). Thuần hóa điện cực cũng như tiến hành đo điện hóa bằng dung dịch KCl 0,05M (Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu

Hạt nano CuFe_2O_4 spinel được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa hóa học. Hòa tan hoàn toàn hỗn hợp 1,17 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 5,41 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 100 mL nước cất. Thêm từ từ dung dịch NaOH 5M đến khi hỗn hợp đạt pH=9-10. Khuấy từ gia nhiệt hỗn hợp (80-90°C) trong 2h. Để nguội hỗn hợp, sau đó lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dung dịch đạt môi trường trung tính để thu được hỗn hợp rắn $\text{Cu}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Sấy khô chất rắn thu được ở nhiệt độ 100°C trong 12h sau đó nung ở 800°C trong 2h. Nghiền nhỏ chất rắn sau khi nung thu được hạt nano spinel ferrite CuFe_2O_4 .

8 mg TCPP đơn phân được hòa tan hoàn toàn trong 2 mL dung dịch NaOH 0,1 M, phân tán đều các hạt nano CuFe_2O_4 trong dung dịch TCPP, đem siêu âm cho tan hoàn toàn. Sau đó trung hòa lượng NaOH còn dư bằng cách nhỏ từ từ dung dịch HCl 1 M cho đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh. Sản phẩm thu được là vật liệu lai sợi nano CuFe_2O_4 /TCPP ở dạng dung dịch.

Đánh giá cấu trúc, hình thái vật liệu

Nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu lai sợi nano CuFe_2O_4 /TCPP được xác định dựa vào hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) (FEI Nova NanoSEM 450 - Thermo Fisher). Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (PAN alytical X'Pert PRO) được sử dụng để nghiên cứu sự kết tinh của vật liệu này. Năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác quang được xác định từ phổ UV-Vis rắn của chúng. Các phân tích được tiến hành trên các thiết bị phân tích của Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ Quân sự.

Đặc tính điện hóa

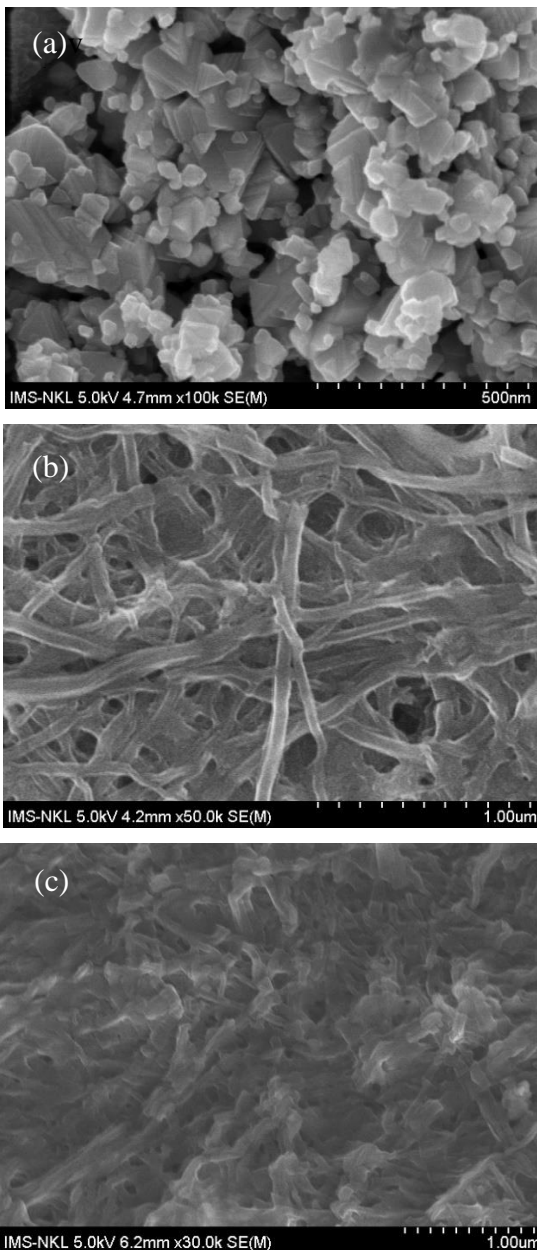
Phủ 6 μL vật liệu lai sợi lên điện cực Glassy cacbon và để khô ở nhiệt độ khoảng 40°C. Thuần hóa trong dung dịch KCl 0,05M trước khi đo điện hóa 15 phút.

Đặc tính điện hoá của màng vật liệu tạo thành khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) với hệ 3 điện cực: điện cực so sánh là calomel, điện cực làm việc là glassy carbon và điện cực đối platin trên thiết bị Autolab AUT86590 (Metrohm). Sau khi điện cực được thuần hóa, bắt đầu đo CV ở tốc

độ quét 0,1 V/s, trong 10 chu kì với 4 chế độ quét: -1,3 V – 1 V; -1,3 V – 0,6 V; -0,6 V – 0,5 V; 0,5 V – 1 V. Khảo sát trên điện cực phủ vật liệu TCPP và phủ vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ ở 4 chế độ khi có chiều đèn và không chiều đèn. Với phép đo EIS, đặt thông số đo EIS trong dải tần số từ 0,01 đến 1000 Hz, lắp hệ như phép đo CV, khảo sát khi có chiều đèn và không chiều đèn.

Kết quả và thảo luận

Đặc điểm hình thái cấu trúc vật liệu



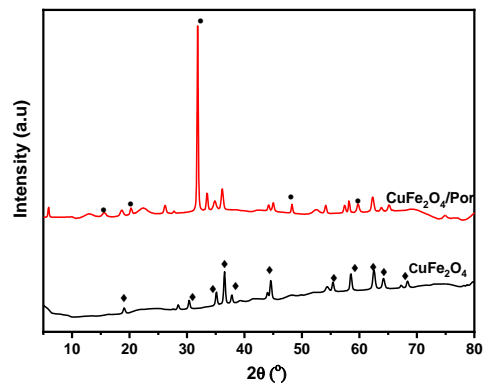
Hình 1: Hình ảnh SEM của: (a) copper ferrit, (b) sợi nano porphyrin, (c) vật liệu lai sợi $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$

Hình thái của các vật liệu CuFe_2O_4 , TCPP, vật liệu $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ với chế độ tổng hợp tối ưu được nghiên

cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) cho kết quả trên hình 1.

CuFe_2O_4 có hình thái là các hạt vật liệu nano có kích thước 50-100nm (hình 1a). Hình 1b cho thấy vật liệu TCPP được tổng hợp từ các đơn phân TCPP có dạng là các sợi mảnh có đường kính khoảng 20-30 nm với chiều dài khoảng vài μm đan chéo nhau. Các sợi nano TCPP nằm xen kẽ các hạt copper ferrit cho thấy vật liệu lai nanocomposite giữa sợi nano TCPP và CuFe_2O_4 đã được tổng hợp thành công (hình 1c).

Cấu trúc của vật liệu lai nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Giản đồ XRD của vật liệu lai nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ và vật liệu CuFe_2O_4

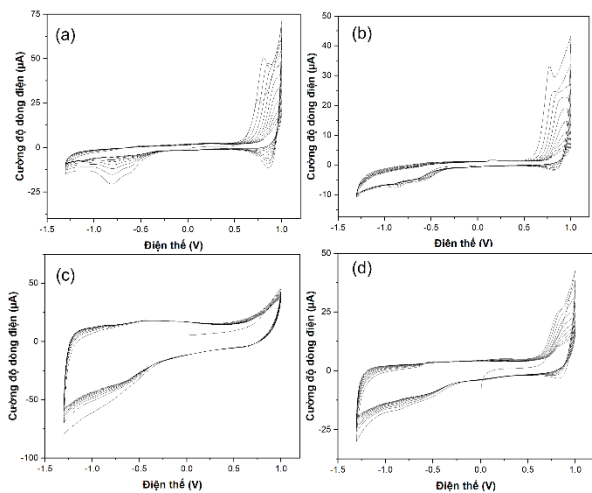
Trong giản đồ nhiễu xạ XRD của hạt nano CuFe_2O_4 (đường màu đen), tất cả các đỉnh nhiễu xạ ở 18.3 , 30.17 , 35.5 , 37.1 , 43.2 , 47 , 53 , 57.1 , 62.7 , 65.9 và 67° (dấu ◆ trên hình 2) đặc trưng cho pha tinh thể của CuFe_2O_4 với nhóm không gian hình lập phương Fd-3m và các tham số ô mạng $a = 8,37$; $b = 8,37$ và $c = 8,37$ (PDF card No 01-077-0527). Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng này cũng được quan sát thấy trong mẫu XRD của vật liệu lai $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ (đường màu đỏ). Điều đó cho thấy sự hình thành của vật liệu lai không làm thay đổi độ kết tinh cũng như cấu trúc tinh thể của hạt nano CuFe_2O_4 . Những thay đổi nhỏ trong các đỉnh nhiễu xạ của CuFe_2O_4 trong mẫu XRD của vật liệu lai được thể hiện cho tương tác điện tử giữa CuFe_2O_4 và TCPP. Các đỉnh peak được đánh dấu bằng dấu (●) là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các sợi nano TCPP đã tự tổ hợp thành công. Ở trạng thái tồn tại là các đơn phân tử, TCPP có bản chất vô định hình [10]. Việc xuất hiện các peak đặc trưng của các sợi nano TCPP trong mẫu tổng hợp là minh chứng rõ nét cho quá trình tự lắp ráp và tổ hợp thành công của TCPP cùng với các hạt nano CuFe_2O_4 .

Để đánh giá đặc trưng quang học của hai vật liệu sợi TCPP, vật liệu đưa vào tổ hợp CuFe_2O_4 và vật liệu lai

nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$, tiến hành phân tích phổ UV-Vis rắn của hai mẫu vật liệu. Kết quả cho thấy, năng lượng vùng cấm của vật liệu lai sợi nano $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ là 2,64 eV, năng lượng vùng cấm này cao hơn so với copper ferrit (1,97 eV) và thấp hơn đối với sợi nano TCPP tự lắp ráp (2,74 eV). Năng lượng vùng cấm này của vật liệu lai sợi nano $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ là 2,64 eV cho thấy rằng vật liệu lai này có thể được sử dụng làm vật liệu xúc tác quang hiệu quả trong vùng ánh sáng nhìn thấy (1,63 eV – 3,27 eV) và vùng ánh sáng hiệu quả cho quá trình quang xúc tác của vật liệu tổ hợp sẽ được mở rộng nhờ chứa cả hai thành phần là TCPP và CuFe_2O_4 . Như vậy, việc tổ hợp được vật liệu nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ bước đầu có những kết quả đáng khích lệ: kết hợp được vật liệu có khả năng quang xúc tác là CuFe_2O_4 , có khả năng bẫy điện tử để kéo dài thời gian tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống, qua đó tăng hiệu suất quang xúc tác nhưng điện trở lớn, dẫn điện kém, chỉ có thể hấp thụ ánh sáng ở vùng có năng lượng thấp với một vật liệu có khả năng quang xúc tác khác là TCPP, một vật liệu dẫn điện tốt, hấp thụ được ánh sáng ở vùng có năng lượng cao nhưng thời gian tái tổ hợp lỗ trống và điện tử tự do ngắn. Từ việc kết hợp 2 vật liệu trên có thể tạo nên vật liệu mới có vùng ánh sáng hấp thụ rộng, hấp thụ được ánh sáng có năng lượng cao, tạo ra được nhiều điện tử tự do và lỗ trống, kéo dài thời gian tái tổ hợp của hai đối tượng này, qua đó tăng hiệu suất quang xúc tác.

Đặc tính điện hóa

Bên cạnh việc đánh giá cấu trúc hình thái vật liệu, đặc tính điện hóa của vật liệu được nghiên cứu thông qua phép đo quét thế vòng CV và tổng trở điện hóa EIS.



Hình 3: Phổ quét thế vòng (CV) của (a) TCPP, (b) TCPP/ CuFe_2O_4 , (c) TCPP có chiếu đèn, (d) TCPP/ CuFe_2O_4 có chiếu đèn quét từ điện thế -1,3V đến 1V

Hình 3 cho thấy đường cong CV của điện cực GC được phủ màng TCPP và nanocomposite TCPP/ CuFe_2O_4 trong dung dịch điện phân KCl 0,05 M ở khoảng điện thế từ -1,3 đến 1,0 V (so với Hg/ Hg_2Cl_2) với tốc độ quét 0,1 V/s.

Đường cong hình 3a thể hiện 2 cặp oxy hóa khử tương ứng với các quá trình phóng điện của nước và TCPP. Quá trình phóng điện của Hydro và Oxy có thể quan sát thấy rõ ràng tại các điểm uốn ở -0,24 V (chu kỳ catot) và 0,75 V (chu kỳ anot). Ngoài ra peak khử ở điện thế -0,86 V tương ứng với sự hình thành các gốc anion porphyrin đặc trưng cho quá trình khử của TCPP.

Hình 3b thể hiện đường đặc tính CV của màng $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ với các điểm uốn đặc trưng cho quá trình phóng điện của nước và TCPP. Bên cạnh đó xuất hiện thêm các cặp peak oxy hóa khử có thể được gán cho các quá trình oxy hóa khử của Cu, Cu(I) và Cu(II) [11]: $\text{Cu(II)} + e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ và $\text{Cu(I)} + e^- \rightarrow \text{Cu(0)}$.

Hình 3c và 3d thể hiện đường đặc tính CV của màng nanocomposit TCPP/ CuFe_2O_4 khi có kích thích của nguồn sáng khả kiến với các điểm uốn tương tự như 3a và 3b nhưng khoảng cường độ dòng điện được mở rộng hơn nhiều. Qua đó có thể kết luận các đặc tính điện hóa của vật liệu sợi nano TCPP và nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ chịu ảnh hưởng rõ rệt và mạnh lên bởi kích thích của ánh sáng khả kiến.

Điện trở màng của vật liệu sợi nano TCPP và nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$, được tính toán qua kết quả và mô hình thu được từ phổ tổng trở EIS nằm trong khoảng 8,97 đến 25,7 kΩ. Màng TCPP không chiếu đèn có điện trở là 20,7 kΩ và khi có chiếu đèn, điện trở màng là 8,97 kΩ. Màng vật liệu nanocomposit TCPP/ CuFe_2O_4 khi không chiếu đèn có điện trở 25,7 kΩ và khi có nguồn sáng kích thích thì điện trở màng là 12,3 kΩ. Có thể thấy khi phối hợp CuFe_2O_4 , điện trở màng TCPP tăng lên trong cả hai trường hợp có và không có ánh sáng kích thích do CuFe_2O_4 có điện trở lớn và khả năng dẫn điện kém hơn sợi nano porphyrin TCPP. Khi có nguồn sáng kích thích từ bên ngoài, trong cả hai trường hợp có và không có phối hợp với CuFe_2O_4 điện trở của màng vật liệu TCPP đều giảm mạnh do quá trình sản sinh các điện tử tự do và các lỗ trống trong màng vật liệu bởi quá trình quang xúc tác. Kết quả phân tích và tính toán từ phương pháp tổng trở EIS hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích từ phương pháp phổ quét thế vòng CV.

Như vậy có thể thấy, màng nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TCPP}$ có nhiều ưu điểm như điện trở nhỏ trong

điều kiện quang xúc tác, khả năng sinh lỗ trống và điện tử tự do tốt kèm với những ưu điểm đã phân tích ở trên như vùng ánh sáng có khả năng hấp thụ rộng, dải ánh sáng hấp thụ có năng lượng cao hứa hẹn những ứng dụng tốt không chỉ trong lĩnh vực quang xúc tác nói chung mà cụ thể là trong các lĩnh vực như tách nước chế tạo nhiên liệu sạch hydro, chế tạo dầu dò

Kết luận

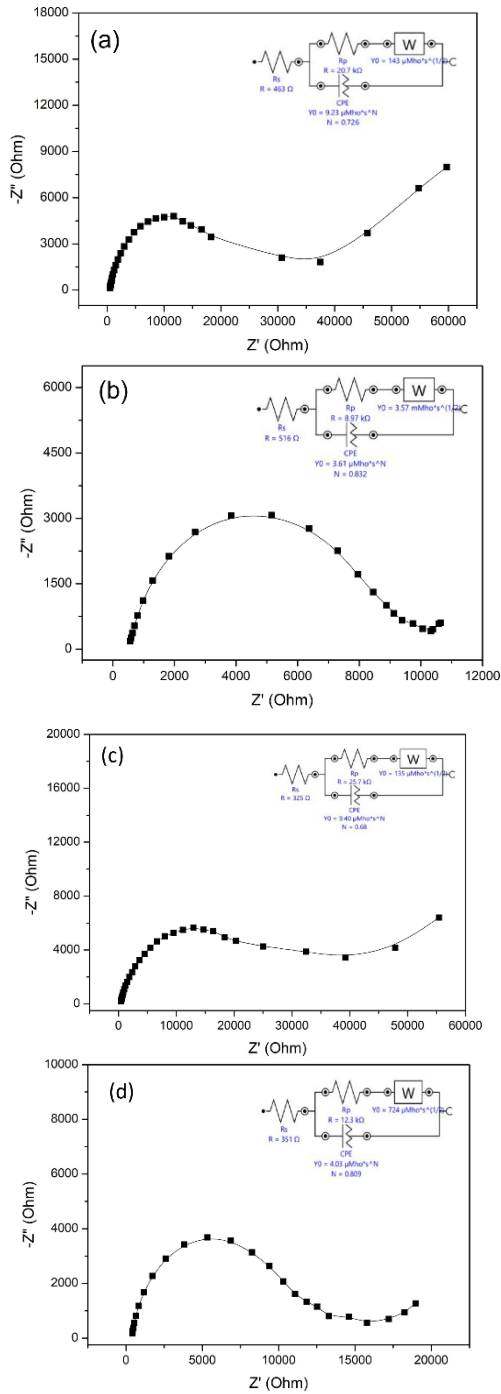
Trong nghiên cứu này, vật liệu lai sợi nanocomposite $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{T CPP}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp trung hòa axit bazo với các sợi T CPP với đường kính khoảng 20-30 nm và chiều dài vài μm , xen lẫn với các hạt CuFe_2O_4 có kích thước trong khoảng 100 nm. Vật liệu lai $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{T CPP}$ có phổ hấp thụ ánh sáng rộng, có thể hấp thụ được ánh sáng có năng lượng cao, tạo ra được nhiều điện tử tự do và lỗ trống, kéo dài thời gian tái tổ hợp của hai vật liệu T CPP và CuFe_2O_4 đồng thời thể hiện đặc tính điện hóa tốt. Điều này hứa hẹn ứng dụng trong xúc tác quang sản xuất hydro năng lượng xanh trong tương lai.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình phát triển khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hóa học, Khoa học sự sống, Khoa học trái đất và Khoa học biển giai đoạn 2017-2025 theo đề tài số ĐTDL.CN-69/19.

Tài liệu tham khảo

1. L. Li, J. Yan, T. Wang, Z.-J. Zhao, J. Zhang, J. Gong, N. Guan, *Nature Communications* 6 (2015) 5881. <https://doi.org/10.1038/ncomms6881>
2. S. Chu, A. Majumdar, *Nature* 488 (2012) 294. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
3. C.D. Nguyen, T.L.M. Pham, T.Y. Vu, V.B. Mai, K.L. Vu-Huynh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 858 (2020) 113803. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113803>
4. M. Ding, R.W. Flaig, H.-L. Jiang, O.M. Yaghi, *Chemical Society Reviews* 48 (2019) 2783. <https://doi.org/10.1039/c8cs00829a>
5. J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition in English* 29 (1990) 1304. <https://doi.org/10.1002/anie.199013041>
6. Y. Chen, A. Li, Z.-H. Huang, L.-N. Wang, F. Kang, *Porphyrim-Based Nanostructures for Photocatalytic Applications*, *Nanomaterials*, 2016. <https://doi.org/10.3390/nano6030051>
7. B.J. Rani, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 1975. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8108-7>
8. B. Buszewski, K. Rafińska, P. Pomastowski, J. Walczak, A. Rogowska, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 506 (2016) 170. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.062>



Hình 4: Phổ tổng trở (EIS) của (a) T CPP, (b) T CPP có chiếu đèn, (c) T CPP/ CuFe_2O_4 , (d) T CPP/ CuFe_2O_4 có chiếu đèn.

- <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.058>
9. X. Yang, S. Zhang, Q. Yu, P. Sun, F. Liu, H. Lu, X. Yan, X. Zhou, X. Liang, Y. Gao, G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical* 270 (2018) 538.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.078>
 10. L. Ji, F. Li, C. Li, P. Hu, *Microchemical Journal* 181 (2022) 107688.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107688>
 11. M.I. Díez-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *ChemSusChem* 9 (2016) 1504.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201600023>