



Nghiên cứu tổng hợp  $\text{MoS}_2$  trên các vật liệu điện cực khác nhau ứng dụng làm xúc tác cho quá trình tổng hợp  $\text{NH}_3$  từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  bằng phương pháp điện hóa

Study on the electrodeposition of  $\text{MoS}_2$  on different electrode materials used as electrode catalysts for the electrochemical synthesis of ammonia from  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$

Phạm Trung Quốc Anh<sup>1</sup>, Trần Thị Linh Chi<sup>1</sup>, Dương Thị Kiều Anh<sup>1</sup>,  
Hoàng Thành Ái<sup>1</sup>, Nguyễn Thảo Trà<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mơ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, số 136 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam

\*Email: [ntmo@hnue.edu.vn](mailto:ntmo@hnue.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 11/4/2024

Accepted: 25/4/2024

Published: 30/06/2024

#### Keywords:

Nitrogen reduction reaction,  
molybdenum disulfide,  
electrochemical ammonia  
synthesis.

#### ABSTRACT

Herein,  $\text{MoS}_2$  was deposited electrochemically on nickel foam (NF), copper foam (CuF) and carbon paper (CP). The samples were characterized by XRD, SEM and were used as cathodes for the nitrogen reduction reaction in an acidic medium.  $\text{NH}_4^+$  concentration was determined by the indophenol blue method. Both the density of the cathodic current and the  $\text{NH}_4^+$  concentration achieved their highest values with  $\text{MoS}_2$  deposited on copper foam. However, nickel foam was determined to be a higher-performance electrode material, which showed highest NRR efficiency, 3,62%, probably due to its higher ECSA value.

## 1. Giới thiệu chung

Ammonia là một trong những sản phẩm công nghiệp quan trọng hàng đầu trên thế giới với trữ lượng sản xuất lớn. 80% lượng ammonia sản xuất được sử dụng làm phân bón, góp phần cung cấp đủ lương thực cần thiết cho toàn bộ dân số thế giới. Ammonia cũng đóng vai trò là một phương tiện dự trữ năng lượng đầy tiềm năng do có mật độ năng lượng cao và là nguồn nhiên liệu không phát thải carbon [1]. Hiện nay, quá trình sản xuất ammonia chính trong công nghiệp vẫn dựa trên quy trình Haber-Bosch, được phát minh từ những năm đầu thế kỉ 20. Quy trình này đòi hỏi được thực hiện ở nhiệt độ cao ( $450^\circ\text{C}$ ) và áp suất cao (200 atm) với xúc tác Fe. Sự khắc nghiệt trong điều kiện phản ứng dẫn đến đòi hỏi chi phí về năng lượng sản xuất ammonia cao. Quá trình sản xuất ammonia hiện nay đang chiếm 2% chi phí năng lượng toàn cầu và kèm theo lượng phát thải carbon dioxide lớn. Chính vì vậy, việc tìm kiếm một quy trình sản xuất thay thế tốn ít năng lượng hơn và thân thiện với môi trường

luôn thu hút sự quan tâm và chú ý đặc biệt của các nhà nghiên cứu. Tuy nhiên, liên kết ba trong phân tử nitrogen là liên kết bền với năng lượng liên kết cao bậc nhất, điều này dẫn đến việc cố định đạm ở nhiệt độ thường là một trong những thách thức lớn đối với các nhà nghiên cứu [2,3].

Trong những năm gần đây, một số nghiên cứu chỉ ra rằng,  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  có thể tạo ra ammonia bằng phương pháp điện hóa. Quy trình này, so với quy trình Haber-Bosch, hứa hẹn sẽ giảm chi phí năng lượng cũng như giảm sự phát thải carbon [4,5]. Tuy nhiên, phản ứng khử nitrogen (NRR) và phản ứng thoát hydrogen (HER) ở cathode có thể rất gần nhau. Rõ ràng, quá trình cạnh tranh HER xảy ra ở cathode làm giảm đáng kể hiệu suất NRR [6,7]. Chính vì vậy, việc lựa chọn xúc tác phù hợp, chọn lọc theo hướng phản ứng NRR là một thách thức lớn trong nghiên cứu tổng hợp ammonia điện hóa từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  [7-10]. Trong các vật liệu xúc tác được quan tâm nghiên cứu,  $\text{MoS}_2$  được xem là chất xúc tác NRR tiềm năng do diện tích bề mặt riêng cao, cấu trúc điện tử linh hoạt dễ điều chỉnh, có năng lượng

hấp phụ  $N_2$  tối ưu, có độ bền tương đối cao trong môi trường lỏng cũng như có tiềm năng sản xuất quy mô lớn do quy trình tổng hợp đơn giản. Tuy nhiên, việc tương tác giữa  $MoS_2$  với vật liệu làm điện cực có thể ảnh hưởng đến tính chất bề mặt của vật liệu cũng như khả năng xúc tác cho phản ứng NRR. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này,  $MoS_2$  được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trên các loại vật liệu điện cực khác nhau, bao gồm bột nickel (NF), bột copper (CuF) và giấy carbon (CP) nhằm khảo sát khả năng tương tác của  $MoS_2$  với vật liệu điện cực và ảnh hưởng của chúng đối với hoạt tính xúc tác NRR của vật liệu.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: ammonium heptamolybdate tetrahydrate, sodium sulfide nonahydrate, ammonium chloride, sodium nitroprusside, trisodium citrate, sodium hypochlorite, phenol, hydrochloric acid, sulfuric acid, ethanol, acetone đều đạt tiêu chuẩn phân tích, có xuất xứ từ Trung Quốc. Khí  $N_2$  được sản xuất tại Việt Nam. Các vật liệu điện cực: bột copper (CuF), bột nickel (NF), giấy carbon (CP), màng nafion đều có xuất xứ từ Trung Quốc. Trước khi tổng hợp, các vật liệu điện cực: CP, CuF và NF đều được làm sạch bằng cách siêu âm lần lượt trong dung dịch HCl 3M, acetone và ethanol trong 30 phút. Sau đó, các miếng CP, NF, CuF được rửa với nước cất và sấy khô ở  $60^\circ C$ . Màng nafion, trước khi sử dụng, được ngâm trong các dung dịch  $H_2O_2$  5%, dung dịch  $H_2SO_4$  5% và nước cất đều ở  $80^\circ C$  trong 1 giờ.

### Tổng hợp $MoS_2$

$MoS_2$  được đưa lên các điện cực bằng phương pháp điện hóa. Quy trình tổng hợp được thực hiện như sau: hòa tan 1,79g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  trong 100 mL dung dịch đậm ammonium chloride (pH=8). Hòa tan 10,825g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  vào 150mL dung dịch đậm ammonium chloride (pH=8). Sau đó trộn dung dịch  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  với dung dịch  $Na_2S$ , đun cách thủy ở  $90^\circ C$  trong 2 giờ tạo dung dịch điện phân.

Thực hiện quá trình điện phân dung dịch điện phân thu được ở trên với hệ ba điện cực, trong đó điện cực làm việc lần lượt là các điện cực NF, CuF hoặc CP; điện cực đối là điện cực Pt và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Quá trình điện phân trong điều kiện mật độ dòng không đổi  $-2 \text{ mA/cm}^2$  trong khoảng thời gian 900 giây. Sản phẩm thu được được kí hiệu là  $MoS_2$ -X; trong đó X là NF, CuF và CP khi điện cực sử dụng lần lượt là bột nickel, bột copper và giấy carbon.

### Đặc trưng vật liệu

Phương pháp XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Phép đo XRD được thực hiện trên máy D8 Advance-Brucker với ống phát tia  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ), cường độ dòng 40mA, góc quét  $2\theta$  từ  $20-80^\circ$ , tốc độ quét  $0,02^\circ/s$ . Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM được sử dụng với máy SEM-JEOL JSM.5410LV với điện thế 5 kV để xác định hình thái học của vật liệu.

### Thực hiện phản ứng khử nitrogen tạo ammonia

Quá trình khử nitrogen được thực hiện bằng phương pháp điện phân sử dụng hệ điện hóa dạng H với màng ngăn nafion; khu anode chứa điện cực Pt, khu cathode chứa điện cực làm việc, lần lượt là các điện cực chứa vật liệu xúc tác đã tổng hợp; và điện cực Ag/AgCl. Dung dịch điện phân là dung dịch HCl 0,1M bão hòa  $N_2$ . Quá trình khử nitrogen được thực hiện trong điều kiện thế tĩnh với thế đặt vào điện cực không đổi  $-0,8V$  so với điện cực Ag/AgCl trong 900 giây. Dòng  $N_2$  liên tục được thổi vào dung dịch điện phân trong quá trình thực hiện quá trình điện phân.

### Xác định nồng độ $NH_4^+$

Nồng độ  $NH_4^+$  được xác định bằng phương pháp indophenol blue sử dụng máy đo quang phổ UV-Vis. Cụ thể, 2 mL dung dịch chứa  $NH_4^+$  trộn với 1 mL dung dịch phenol 0,25 mol/L, sau đó thêm tiếp 1 mL dung dịch sodium nitroprusside 0,1% và tiếp tục cho 2,5 mL hỗn hợp gồm NaClO 1% và trisodium citrate 0,03 mol/L trong dung dịch kiềm sodium hydroxide. Sản phẩm tạo thành sau phản ứng là indophenol blue, có nồng độ tỉ lệ với nồng độ  $NH_4^+$  đã tham gia phản ứng. Nồng độ của indophenol blue được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis trên máy quang phổ UV-Vis PE Lambda 950 trong vùng bước sóng từ 300 nm đến 800 nm. Đường chuẩn để xác định nồng độ  $NH_4^+$  cũng được xác định bằng phương pháp indophenol blue với các dung dịch  $NH_4^+$  chuẩn có nồng độ thay đổi từ 0,1 ppm đến 1,0 ppm.

### Xác định diện tích bề mặt hoạt động (electrochemical active surface area - ECSA)

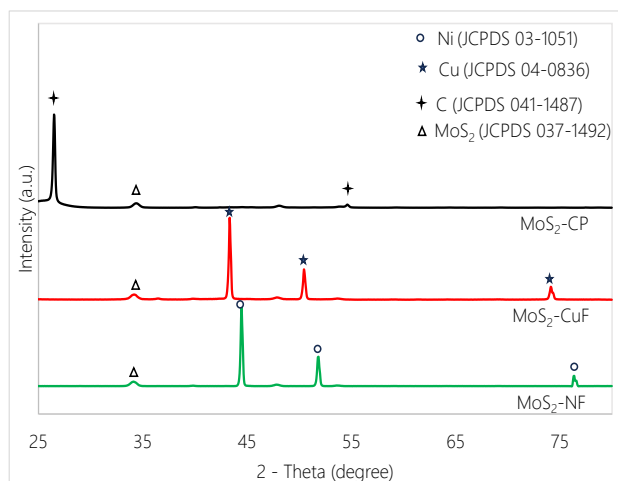
Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry - CV) được thực hiện ở các tốc độ quét thế khác nhau, từ 5 mV/s đến 40 mV/s để xác định diện tích bề mặt hoạt động (ECSA) của vật liệu. Giá trị ECSA của các mẫu xúc tác được tính theo điện dung lớp điện kép theo công thức:  $ECSA = C_{dl}/C_s$ ; trong đó  $C_{dl}$  là điện dung của lớp điện kép, được xác định theo công thức:  $C_{dl} = (j_a - j_c)/2v$ ; với  $j_a$  và  $j_c$  lần lượt là mật độ dòng anode và cathode ( $A/cm^2$ ),  $v$  là tốc độ quét thế (V/s);

$C_s$  là điện dung riêng của vật liệu (F/g), được xác định theo công thức:  $C_s = \Sigma(i \Delta V) / (S \cdot v \cdot \Delta V)$  với  $S$  là diện tích của thành phần xúc tác hoạt động trong vật liệu ( $\text{cm}^2$ ),  $i$  là cường độ dòng (A),  $\Delta V$  là cửa sổ thế (V). Các đường cong phân cực vòng tuần hoàn được thực hiện với cửa sổ thế có giá trị bằng 0,1V với các tốc độ quét thế thay đổi từ 5 mV/s đến 40 mV/s.

### 3. Kết quả và thảo luận

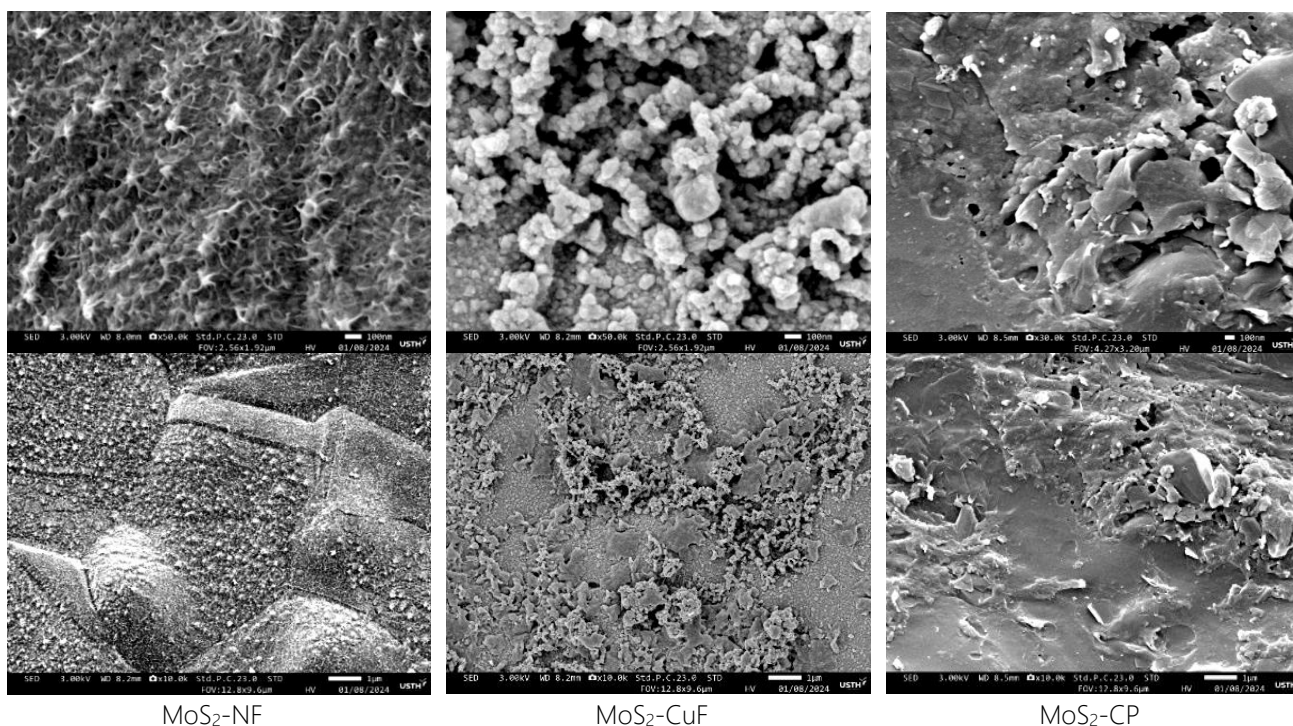
#### Kết quả đặc trưng xúc tác

Giản đồ XRD của các mẫu  $\text{MoS}_2$  phủ điện hóa trên các điện cực khác nhau NF, CuF và CP được chỉ ra trên hình 1. Trên giản đồ XRD của các mẫu  $\text{MoS}_2$ -NF quan sát được các peak nhiễu xạ xuất hiện một cách rõ nét tại các giá trị  $2\theta = 45,0^\circ; 52,3^\circ; 77,4^\circ$  ứng với các mặt (111); (200) và (222) của cấu trúc tinh thể của Ni (JCPDS 03-1051). Ngoài ra, có thể quan sát được các peak nhiễu xạ với cường độ rất thấp tại các giá trị  $2\theta = 34,1^\circ$  ứng với mặt (100) trong cấu trúc lục lăng của  $2\text{H-MoS}_2$  (JCPDS 37-1492). Trên giản đồ XRD của  $\text{MoS}_2$ -CuF quan sát được rõ nét các peak nhiễu xạ tại các giá trị  $2\theta = 43,4^\circ; 50,4^\circ$  và  $74,1^\circ$  ứng với các mặt nhiễu xạ (111); (200) và (220) của copper (JCPDS 04-0836).



Hình 1: Giản đồ XRD của  $\text{MoS}_2$ -NF;  $\text{MoS}_2$ -CuF;  $\text{MoS}_2$ -CP

Tương tự, các peak nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của  $\text{MoS}_2$  xuất hiện với cường độ rất nhỏ. Với  $\text{MoS}_2$ -CP, có thể nhận thấy peak nhiễu xạ với cường độ rất lớn tại  $2\theta = 26,5^\circ$  đặc trưng cho cấu trúc của sợi carbon. Các peak nhiễu xạ của  $\text{MoS}_2$  cũng xuất hiện với cường độ thấp. Như vậy,  $\text{MoS}_2$  tổng hợp bằng phương pháp điện hóa hình thành trên bề mặt CP, NF và CuF với độ tinh thể rất thấp và kích thước tinh thể tương đối nhỏ.



Hình 2: Ảnh SEM của  $\text{MoS}_2$ -NF;  $\text{MoS}_2$ -CuF; và  $\text{MoS}_2$ -CP

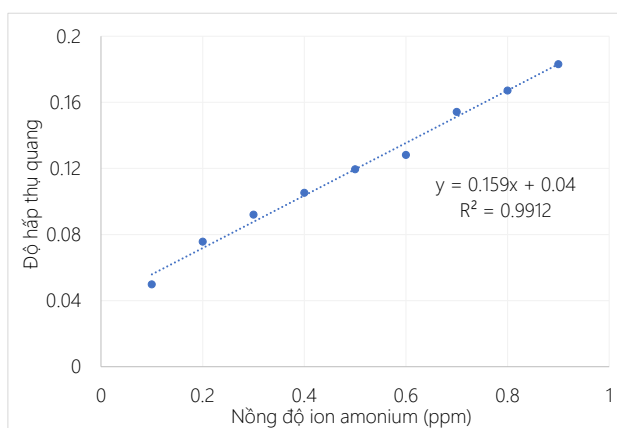
Ảnh SEM của các mẫu vật liệu tổng hợp được trình bày trên hình 2. Quan sát ảnh SEM của  $\text{MoS}_2$ -NF, có thể thấy rằng  $\text{MoS}_2$  hình thành trên bề mặt NF dưới dạng các tấm màng mỏng bị vỡ vụn. Tại những vị trí bị vỡ

nhau của màng mỏng có dấu hiệu của sự sợi hóa vật liệu tạo thành một lớp phủ thô ráp trên bề mặt NF. Sự hình thành bề mặt thô ráp này hứa hẹn sẽ cải thiện diện tích bề mặt của vật liệu, góp phần nâng cao hiệu

suất xúc tác của vật liệu cho quá trình NRR. Qua ảnh SEM của MoS<sub>2</sub>-CuF, có thể thấy, khi đưa lên bề mặt CuF, MoS<sub>2</sub> tồn tại dưới dạng các chùm chứa hạt hình cầu có kích thước nano khoảng 30-50 nm. Các chùm này liên kết với nhau tạo thành các mảng bám không đều trên bề mặt điện cực CuF. Khi hình thành trên bề mặt CP, MoS<sub>2</sub> được tạo ra dưới dạng các mảng bám mỏng, có chỗ tạo thành các mảnh vụn tạo nên một lớp phủ trên bề mặt điện cực CP.

#### Kết quả xác định đường chuẩn tính nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bằng phương pháp indophenol blue

Đường chuẩn của dung dịch NH<sub>4</sub><sup>+</sup> được tạo màu theo phương pháp indophenol blue trong khoảng nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> từ 0,1 đến 1,0 ppm được xác định dựa vào cường độ hấp thụ quang của indophenol blue tại bước sóng 644 nm. Từ kết quả xác định độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn NH<sub>4</sub><sup>+</sup> được tạo màu theo phương pháp indophenol blue, có thể xây dựng đường chuẩn cho biết sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> như trong hình 3. Từ đồ thị thu được, có thể xác định hàm số cho biết sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang theo nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> như sau:  $A = 0,159C + 0,04$ ; trong đó A là độ hấp thụ quang; C là nồng độ dung dịch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; với  $R^2 = 0,9912$ ; cho thấy kết quả xác định đường chuẩn NH<sub>4</sub><sup>+</sup> theo phương pháp indophenol blue là phù hợp, có độ tin cậy cao. Dựa vào đường chuẩn, nồng độ của các dung dịch phản ứng thu được sẽ được xác định thông qua cường độ hấp thụ UV-Vis tại 644nm.



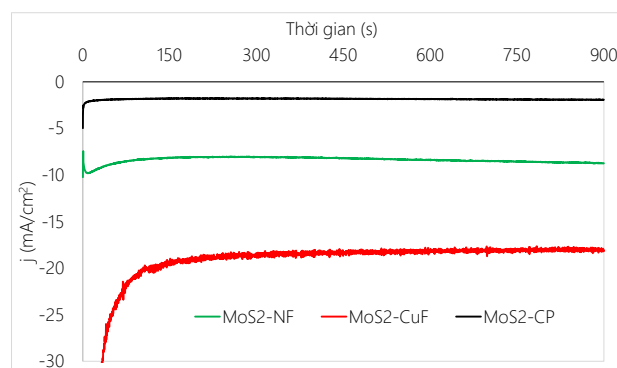
Hình 3: Đường chuẩn xác định nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bằng phương pháp indophenol blue

#### Kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác điện hóa của vật liệu cho quá trình khử nitrogen NRR

Để thực hiện quá trình tổng hợp NH<sub>3</sub> từ N<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O bằng phương pháp điện hóa, dung dịch chứa HCl 0,1M được điện phân với thế bằng -0,8V so với Ag/AgCl

trong 900 giây. Kết quả xác định mật độ dòng theo thời gian thực hiện quá trình NRR được chỉ ra trên hình 4.

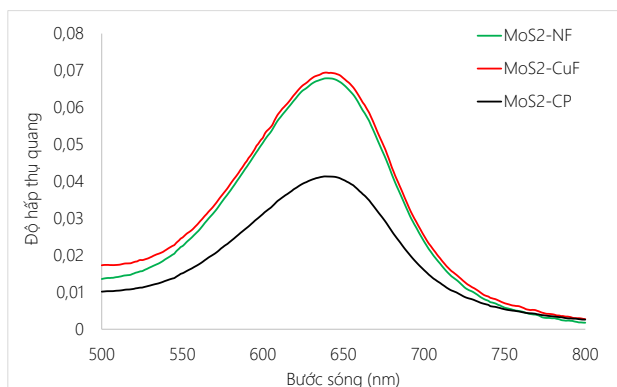
Kết quả xác định mật độ dòng điện theo thời gian trong quá trình NRR cho thấy, mật độ dòng điện đạt -18,5 mA/cm<sup>2</sup> đối với điện cực MoS<sub>2</sub>-CuF khi đặt thế bằng -0,8V so với Ag/AgCl. Tương tự, giá trị mật độ dòng thu được khi thực hiện phản ứng với điện cực MoS<sub>2</sub>-NF, và MoS<sub>2</sub>-CP cũng duy trì ổn định ở -8,5 mA/cm<sup>2</sup>; và -6,2 mA/cm<sup>2</sup>. Sự chênh lệch giữa các giá trị mật độ dòng có thể là do sự khác biệt về điện cực, thế điện cực cân bằng, quá thế của điện cực cũng như khả năng xúc tác điện hóa cho phản ứng tổng hợp ammonia. Từ giá trị về mật độ dòng điện và thời gian phản ứng, có thể xác định được tổng điện tích đã tham gia vào quá trình xảy ra trên điện cực theo công thức:  $q = \Sigma s_j \Delta t$ , trong đó j là mật độ dòng, s là diện tích bề mặt điện cực, t là thời gian thực hiện phản ứng. Tổng điện tích đã tham gia vào các quá trình trên các điện cực MoS<sub>2</sub>-NF; MoS<sub>2</sub>-CuF; và MoS<sub>2</sub>-CP lần lượt bằng -10,5 C; -16,5 C; và -2,2 C. Phản ứng NRR cathode xảy ra theo phương trình hóa học:  $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$ . Từ lượng điện tích đi qua mạch có thể xác định được số mol NH<sub>3</sub> tạo thành theo lý thuyết trong trường hợp hiệu suất của quá trình NRR đạt 100% và độ chọn lọc của NRR bằng 1. Cụ thể, nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tạo thành theo lý thuyết khi sử dụng các điện cực cathode MoS<sub>2</sub>-NF; MoS<sub>2</sub>-CuF; và MoS<sub>2</sub>-CP lần lượt bằng  $9,05 \cdot 10^{-6}$  mol;  $1,43 \cdot 10^{-5}$  mol; và  $1,93 \cdot 10^{-6}$  mol.



Hình 4: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng theo thời gian trong quá trình NRR

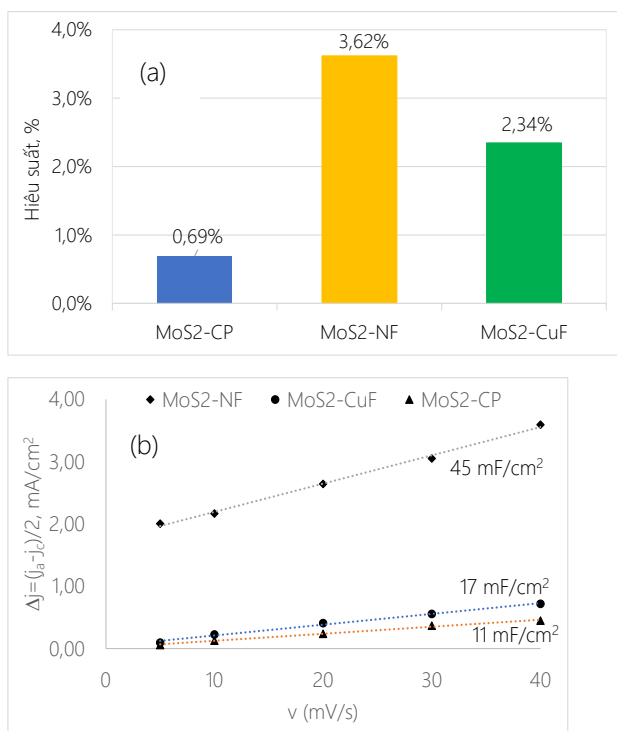
Nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> thực tế tạo thành trong dung dịch điện phân được xác định bằng phương pháp indophenol blue. Kết quả phổ UV-Vis để xác định nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> được chỉ ra trên hình 5. Có thể quan sát thấy, tại bước sóng 644 nm, cường độ hấp thụ quang của dung dịch sau khi điện phân dung dịch HCl với các điện cực MoS<sub>2</sub>-NF; MoS<sub>2</sub>-CuF; MoS<sub>2</sub>-CP lần lượt có giá trị bằng 0,0679; 0,0684; và 0,0411. Nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tạo thành phụ thuộc vào hoạt tính xúc tác của vật liệu, độ chọn

lọc của xúc tác, đồng thời cũng phụ thuộc vào lượng điện tích đã đi qua mạch trong thời gian điện phân. Thứ tự này cũng trùng với thứ tự lượng  $\text{NH}_4^+$  tính được theo lý thuyết. Từ kết quả UV-Vis, có thể xác định được nồng độ của  $\text{NH}_4^+$  trong dung dịch tạo thành thực tế đối với các điện cực  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ;  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$ ;  $\text{MoS}_2\text{-CP}$  lần lượt là  $3,28 \cdot 10^{-7}$  mol;  $3,34 \cdot 10^{-7}$  mol;  $1,33 \cdot 10^{-8}$  mol.



Hình 5: phổ UV-Vis của dung dịch sau khi điện phân dung dịch HCl với các điện cực  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ;  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$ ; và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$

Như vậy, hiệu suất của quá trình khử  $\text{N}_2$  thành  $\text{NH}_3$  bằng phương pháp điện hóa trên các điện cực tổng hợp có thể xác định được dựa trên tỉ lệ lượng  $\text{NH}_4^+$  tạo thành theo thực nghiệm và theo lý thuyết. Kết quả thu được được chỉ ra trên hình 6a.



Hình 6: (a) Hiệu suất NRR để tổng hợp ammonia và (b) đường phụ thuộc  $\Delta j = (j_a - j_c)/2$  theo  $v$  của các xúc tác  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ;  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$ ; và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$

So sánh hiệu suất NRR của với xúc tác  $\text{MoS}_2$  trên các vật liệu làm điện cực khác nhau, có thể nhận thấy rằng hiệu suất NRR tăng theo thứ tự  $\text{MoS}_2\text{-CP} < \text{MoS}_2\text{-CuF} < \text{MoS}_2\text{-NF}$ . Trong đó, mẫu  $\text{MoS}_2$  đưa lên điện cực NF có hiệu suất cao nhất, đạt 3,62%. Zhang và cộng sự đã tổng hợp  $\text{MoS}_2$  ứng dụng làm xúc tác điện cực cho NRR đạt hiệu suất 1,17% [13]. Liao và cộng sự cũng tổng hợp  $\text{MoS}_2$  nanosheet với hiệu suất NRR đạt 1,1% [14]. Như vậy, có thể thấy  $\text{MoS}_2$  được tổng hợp theo phương pháp điện hóa trong nghiên cứu này có hoạt tính xúc tác đáng ghi nhận.

Hiệu suất NRR của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của vật liệu ECSA. Kết quả xây dựng đường phụ thuộc  $\Delta j = (j_a - j_c)/2$  theo  $v$  để xác định  $C_{dl}$  được chỉ ra trên hình 6b. Từ đồ thị trên hình 6b, có thể xác định được  $C_{dl}$  của các mẫu  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ,  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$  và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$  lần lượt là 45  $\text{mF/cm}^2$ , 17  $\text{mF/cm}^2$  và 11  $\text{mF/cm}^2$ .  $C_s$  của vật liệu được tính toán bằng dựa trên kết quả xác định đường cong phân cực vòng tuần hoàn. Các giá trị  $C_s$  của các mẫu  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ,  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$  và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$  có giá trị lần lượt bằng: 0,84  $\text{mF/cm}^2$ ; 0,38  $\text{mF/cm}^2$  và 0,54  $\text{mF/cm}^2$ . Từ các giá trị  $C_{dl}$  và  $C_s$  có thể xác định được ECSA của các mẫu vật liệu  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ,  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$  và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$  có giá trị lần lượt bằng 53,6; 44,7 và 20,4. Từ đó, có thể nhận thấy, hoạt tính xúc tác NRR phụ thuộc đáng kể vào ECSA của vật liệu. Cụ thể, hiệu suất NRR của các mẫu  $\text{MoS}_2\text{-NF}$ ,  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$  và  $\text{MoS}_2\text{-CP}$  tăng theo chiều tăng của ECSA. Như vậy, trong phạm vi của nghiên cứu này, NF được coi là vật liệu phù hợp và có nhiều triển vọng để ứng dụng là vật liệu điện cực cho quá trình NRR để tổng hợp  $\text{NH}_3$ .

#### 4. Kết luận

$\text{MoS}_2$  được phủ lên các vật liệu điện cực CP, Cu và NF, bằng phương pháp điện hóa. Khi quá trình phủ lên các vật liệu điện cực khác nhau,  $\text{MoS}_2$  được hình thành dưới dạng các lớp phủ có hình thái học khác nhau. Khi sử dụng vật liệu làm điện cực cathode cho phản ứng NRR ở cùng điều kiện thế -0,8V vs Ag/AgCl, mật độ dòng thu được có giá trị chênh lệch đáng kể; mật độ dòng lớn nhất -18,5  $\text{mA/cm}^2$  xuất hiện trên điện cực  $\text{MoS}_2\text{-CuF}$  và thấp nhất -1,9  $\text{mA/cm}^2$  trên điện cực  $\text{MoS}_2\text{-CP}$ . Do đó, kết quả phân tích nồng độ  $\text{NH}_4^+$  trong dung dịch sau điện phân bằng phổ UV-Vis cũng cho thấy nồng độ  $\text{NH}_4^+$  tăng dần theo thứ tự điện cực dùng điện phân:  $\text{MoS}_2\text{-CP} < \text{MoS}_2\text{-NF} < \text{MoS}_2\text{-CuF}$ . Tuy nhiên, hiệu suất NRR tăng theo thứ tự:  $\text{MoS}_2\text{-CP} < \text{MoS}_2\text{-CuF} < \text{MoS}_2\text{-NF}$ , tăng theo chiều tăng của giá trị ECSA. Kết quả nghiên cứu cũng khẳng định vai trò ảnh

hưởng của vật liệu làm điện cực đến hoạt tính của hệ xúc tác đối với phản ứng NRR.

## Tài liệu tham khảo

1. L. Cong, Z. Yu, F. Liu, W. Huang, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 1208-1214. <https://doi.org/10.1039/C8CY02316F>
2. D. Chanda, R. Xing, T. Xu, Q. Liu, Y. Luo, S. Liu, R. A. Tufa, T. H. Dolla, T. Montini, X. Sun, Chem. Commun. 57 (2021) 7335-7349. <https://doi.org/10.1039/D1CC01451J>
3. H. Jin, S.S. Kim, S. Venkateshalu, J. Lee, K. Lee, K. Jin, Adv. Sci. 10 (23) (2023). <https://doi.org/10.1002/advs.202300951>
4. Y. H. Moon, N.Y. Kim, S. M. Kim, Y.J. Jang, Catalysts 12(9) (2022), 1015. <https://doi.org/10.3390/catal12091015>
5. M. Kolen, D. Ripepi, W. A. Smith, T. Burdyny, F. M. Mulder, ACS Catal. 12 (10) (2022), 5726-5735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00888>
6. C. Choi, G.H. Gu, J. Noh, H.S. Park, Y. Jung, Nat Commun 12, 4353 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24539-1>
7. Y. Zhou, B. Wei, H. Cao, Z. An, M. L. Y. Huo, J. Jiang, Z. Jin, J. Xie, M. He, J. Environ, Chem, Eng, 10 (3) (2022), 107752. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107752>
8. S.K. Sahoo, J. Heske, M. Antonietti, Q. Qin, M. Oschatz, T. D. Kühne, ACS Appl. Energy Mater. 3 (10) (2020), 10061-10069. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01740>
9. V. Ellingsson, A. Iqbal, E. Skúlason, Y. Abghoui, Chemsuschem 16 (22) (2023). <https://doi.org/10.1002/cssc.202300947>
10. W. Li, K. Li, Y. Ye, S. Zhang, Y. Liu, G. Wang, C. Liang, H. Zhang, H. Zhao, Commun Chem 4, 10 (2021). <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00449-7>
11. H. Zhu, C. Wang, Y. He, Y. Pu, P. Li, L. He, X. Huang, W. Tang, H. Tang, Front. Chem. 10, (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1039738>
12. L. Zhang, X. Ji, X. Ren, Y. Ma, X. Shi, Z. Tian, A. M. Asiri, L. Chen, B. Tang, X. Sun, Adv. Mater. 30 (28) (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800191>
13. L. Zhang, X. Ji, X. Ren, Y. Ma, X. Shi, Z. Tian, A. M. Asiri, L. Chen, B. Tang, X. Sun, Adv. Mater. 30 (2018), 1800191. <https://doi.org/10.1002/adma.201800191>
14. Y. Liao, W. Ye, Y. Zhu, L. Wang, Int. J. Electrochem. Sci., 15 (2020), 11555-11566. <https://doi.org/10.20964/2020.11.71>