



Vật liệu xúc tác điện hóa hai chức năng NiCoFe cấu trúc nanoflower chi phí thấp cho quá trình điện phân nước hiệu quả và bền vững

Cost-Effective NiCoFe Nanoflower Electrocatalysts for Efficient and Sustainable Bifunctional Water Splitting

Nguyễn Sơn Thủy¹, Hoàng Thị Bích Thủy^{1,*}, Lê Thị Ánh^{1,*}

¹ Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

* Email: thuy.hoangthibich1@hust.edu.vn, anh.lethi@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 02/06/2026

Accepted: 21/06/2026

Published: 30/06/2026

Keywords:

Electrochemical water splitting; HER; OER; bifunctional electrocatalyst; NiCoFe, nanoflower

ABSTRACT

The development of efficient, durable, and cost-effective electrocatalysts is essential for large-scale water splitting toward sustainable hydrogen production. However, the sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) remain a major bottleneck, often requiring noble-metal-based catalysts. In this context, bifunctional electrocatalysts capable of driving both the oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) offer a promising strategy to simplify system design and reduce overall costs. Herein, a NiCoFe nanoflower catalyst is designed as an efficient bifunctional electrode for overall water splitting. The effect of Fe incorporation on catalytic performance is systematically investigated, revealing a composition-performance dependence. The optimized catalyst delivers overpotentials of 298 mV at 100 mA.cm⁻² for OER and 143 mV at 10 mA.cm⁻² for HER. The enhanced performance is attributed to the nanoflower morphology and synergistic interactions among Ni, Co, and Fe, which promote charge transfer and reaction kinetics.

Giới thiệu chung

Trong bối cảnh nhu cầu năng lượng toàn cầu không ngừng gia tăng và các cam kết giảm phát thải khí nhà kính ngày càng được siết chặt, hydro xanh sản xuất từ quá trình điện phân nước sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo được xem là một trong những công nghệ then chốt nhằm thúc đẩy quá trình chuyển đổi sang nền kinh tế carbon thấp và phát triển năng lượng bền vững [1]. Tuy nhiên, việc triển khai công nghệ điện phân nước trên quy mô lớn vẫn bị hạn chế bởi mức tiêu thụ năng lượng đáng kể, bắt nguồn từ động học chậm của hai bán phản ứng then chốt là phản ứng thoát oxy (OER) và

phản ứng thoát hydro (HER), dẫn đến yêu cầu quá thế cao để đạt được mật độ dòng mong muốn. Mặc dù các xúc tác kim loại quý, điển hình là vật liệu gốc platinum cho phản ứng HER và các hợp chất gốc iridium/ruthenium cho phản ứng OER, thể hiện hiệu suất xúc tác vượt trội, sự khan hiếm và giá thành cao của các kim loại quý này vẫn là rào cản đáng kể đối với ứng dụng thực tiễn. Vì vậy, việc phát triển các chất xúc tác không chứa kim loại quý với hoạt tính cao, độ bền tốt và chi phí thấp là yêu cầu cấp thiết để thúc đẩy thương mại hóa công nghệ điện phân nước. [2, 3]. Trong số các chất xúc tác không chứa kim loại quý, các vật liệu đa kim loại dựa trên kim loại chuyển tiếp, đặc

biệt là Ni, Co và Fe, đã thu hút sự quan tâm rộng rãi nhờ hoạt tính điện xúc tác cao, nguồn nguyên liệu dồi dào và khả năng điều chỉnh linh hoạt thành phần cũng như cấu trúc điện tử. Nhiều hệ vật liệu nano như hợp kim, oxit và hydroxit đa kim loại đã được chứng minh có hoạt tính xúc tác vượt trội trong môi trường kiềm. Sự cải thiện đáng kể về hoạt tính xúc tác thường được quy cho hiệu ứng hiệp đồng giữa các tâm kim loại, giúp tối ưu hóa cấu trúc điện tử, điều chỉnh năng lượng hấp phụ của các chất trung gian phản ứng và thúc đẩy động học chuyển điện tích. [4]. Mỗi thành phần kim loại đảm nhiệm một vai trò riêng biệt trong việc nâng cao hiệu suất điện xúc tác của hệ vật liệu. Ví dụ, Nickel (Ni) được xem là tâm hoạt tính quan trọng đối với phản ứng HER và OER trong môi trường kiềm mà trong đó Ni đóng vai trò thúc đẩy quá trình chuyển điện tích. Cobalt (Co) góp phần điều chỉnh cấu trúc điện tử của các tâm hoạt tính, đồng thời giúp ổn định các trạng thái oxy hóa cao trong quá trình phản ứng. Trong khi đó, sự hiện diện của sắt (Fe) đã được chứng minh có khả năng tối ưu hóa cấu trúc điện tử của hệ Ni–Co thông qua việc điều chỉnh năng lượng hấp phụ của các chất trung gian phản ứng và thúc đẩy động học phản ứng. Nhờ đó, hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni, Co và Fe có thể tạo ra hoạt tính xúc tác vượt trội so với các hệ đơn kim loại hoặc lưỡng kim loại tương ứng [2].

Ngoài ra, thành phần hóa học và đặc điểm cấu trúc của hệ xúc tác NiCoFe đóng vai trò quyết định đối với hoạt tính điện xúc tác và độ bền vận hành trong phản ứng thoát oxy (OER). Chẳng hạn, Ou và cộng sự đã chứng minh rằng việc đưa Fe vào hệ xúc tác Ni–Co có thể cải thiện đáng kể hoạt tính OER. Hiệu ứng tăng cường này được quy cho sự tương tác hiệp đồng giữa Fe với các tâm Ni và Co, qua đó điều chỉnh cấu trúc điện tử cục bộ, ổn định các trạng thái oxy hóa cao của tâm hoạt tính và thúc đẩy động học phản ứng. Kết quả là, quá trình OER được giảm đáng kể và hiệu suất điện xúc tác được cải thiện rõ rệt [5]. Việc đưa thêm các kim loại chuyển tiếp vào hệ NiCo có thể làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể và môi trường phối trí cục bộ, từ đó điều chỉnh cấu trúc điện tử cũng như năng lượng hấp phụ của các chất trung gian phản ứng theo hướng thuận lợi hơn cho quá trình điện xúc tác. Bên cạnh đó, sự hình thành hệ đa kim loại mang lại mức độ linh hoạt trong khi thay đổi thành phần cao hơn, cho phép tối ưu hóa các tương tác hiệp đồng thông qua việc điều chỉnh tỷ lệ nguyên tố, qua đó mở rộng khả năng tinh chỉnh các đặc tính xúc tác và nâng cao hiệu suất phản ứng [6]. Một số nghiên cứu khác cũng cho thấy việc tăng hàm lượng Fe thường giúp cải thiện độ bền nhưng có thể làm giảm hoạt tính do bản chất xúc tác thấp hơn của Fe so với Co [2]. Ngoài ra, Fe còn có vai trò thúc đẩy quá trình oxi

hóa của Ni^{2+} lên Ni^{3+} , đóng vai trò là tâm xúc tác cho quá trình OER [7]. Chính vì thế hàm lượng Fe tối ưu trong hệ vật liệu NiCo là yếu tố quan trọng rất cần được khảo sát và nghiên cứu.

Trên cơ sở đó, trong nghiên cứu này, hệ xúc tác NiCoFe được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản nhằm khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của hàm lượng Fe đến đặc tính cấu trúc, hình thái và hiệu suất điện xúc tác của vật liệu, qua đó làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần và hoạt tính xúc tác. Kết quả cho thấy việc tối ưu hóa hàm lượng Fe không chỉ thúc đẩy đáng kể hoạt tính của phản ứng thoát oxy (OER) mà còn cải thiện động học của phản ứng thoát hydro (HER). Những cải thiện này được quy cho hiệu ứng hiệp đồng giữa các thành phần kim loại và sự điều chỉnh cấu trúc điện tử của vật liệu. Các kết quả thu được khẳng định tiềm năng của hệ NiCoFe như một chất xúc tác lưỡng chức năng hiệu quả cho điện phân nước toàn phần, góp phần đơn giản hóa thiết kế hệ điện phân và giảm chi phí vận hành.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

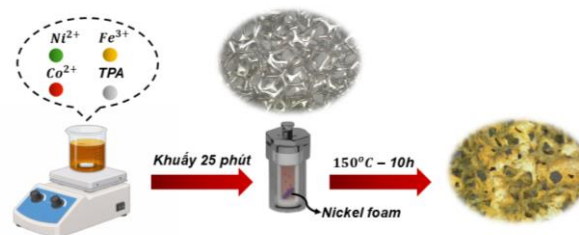
Thực nghiệm

Vật liệu và hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích, bao gồm: Nickel foam (NF, chiều dày 1,5 mm), nickel (II) nitrate hexahydrate $\geq 98,0\%$ ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobalt (II) nitrate hexahydrate $\geq 99,0\%$ ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), iron (III) nitrate nonahydrate $\geq 98,3\%$ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), potassium hydroxide $\geq 85,0\%$ (KOH), dimethylformamide (DMF) $\geq 99,5\%$ ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), terephthalic acid (TPA) 99% ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$), ethanol 99,5% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Tổng hợp điện cực NiCo và NiCoFe/NF

Điện cực được tổng hợp bằng cách hòa tan 1,8 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,4 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, x mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (x=0; 0,1; 0,2; 0,4) và TPA trong DMF, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và nước cất, các mẫu lần lượt được kí hiệu NiCo, NiCoFe-1, NiCoFe-2 và NiCoFe-3. Quy trình được mô tả trong Hình 1. Sau thủy nhiệt, NF được lấy ra khỏi dung dịch, rửa sạch nhiều lần bằng hỗn hợp nước và ethanol trước khi đưa vào tủ sấy chân không tại 55°C .



Hình 1: Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp

Phương pháp nghiên cứu

Các phép đo đặc tính điện hóa

Các phép đo điện hóa được sử dụng trong nghiên cứu này được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng máy đo điện hóa Autolab. Hệ ba điện cực được sử dụng bao gồm điện cực đối là lưới Platin, điện cực so sánh là calomel bão hòa (SCE) và điện cực làm việc có diện tích $0,5 \times 0,5$ cm (khối lượng vật liệu xúc tác bám trên NF là khoảng 60 mg.cm^{-2}). Phép đo quét thế tuyến tính (LSV) được thực hiện với tốc độ quét 5 mV.s^{-1} và bù iR 85% cho điện trở Ohm, cụ thể chế độ quét như sau: từ điện thế mạch hở về phía dương đối với OER và từ điện thế mạch hở về phía âm đối với HER. Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) được tiến hành với dải tần số 0,1 đến 10^5 Hz, biên độ 5 mV tại một điện thế cố định cho mỗi quá trình OER hay HER nhất định. Giá trị điện dung lớp kép (C_{dl}) được xác định dựa trên phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong vùng non-faradaic với nhiều tốc độ quét khác nhau. Tất cả các điện thế đo được trong thí nghiệm được chuyển đổi so với điện cực hydro thuận nghịch theo phương trình:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0,241 + 0,059 \cdot \text{pH} \text{ (V)}$$

Các phép đo đặc trưng vật liệu

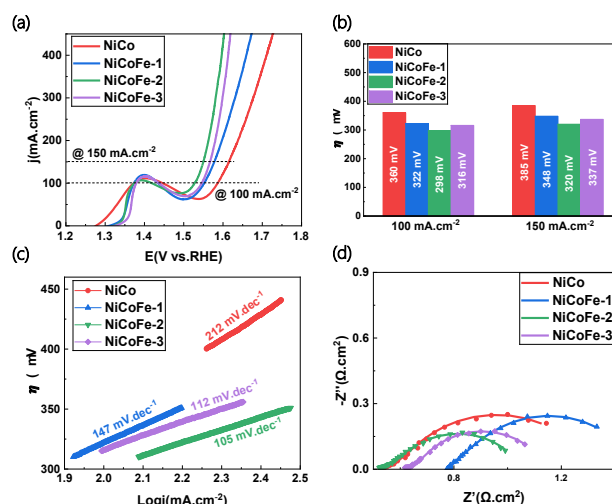
Phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành trên máy Panalytical X'Pert pro. Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được thực hiện bằng máy Nicolet iS10. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy HITACHI S-4800.

Kết quả và thảo luận

Phản ứng thoát oxy

Hoạt tính xúc tác của các mẫu đã tổng hợp được nghiên cứu bằng cách sử dụng hệ thống ba điện cực trong dung dịch KOH 1 M. Đường cong phân cực anốt với tốc độ quét 5 mV.s^{-1} cho các chất xúc tác thu được ở Hình 2a và biểu đồ quá thế của các mẫu (Hình 2b) cho thấy mẫu NiCo ban đầu ở mật độ dòng 100 mA.cm^{-2} đạt quá thế 360 mV . Sau khi bổ sung Fe, hoạt tính xúc tác được cải thiện, thể hiện qua sự giảm đáng kể của quá thế đối với các mẫu NiCoFe. Đáng chú ý, NiCoFe-2 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất với quá thế $\eta_{100} = 298 \text{ mV}$, so với NiCoFe-3 ($\eta_{100} = 316 \text{ mV}$) và NiCoFe-1 ($\eta_{100} = 322 \text{ mV}$), cho thấy việc điều chỉnh hàm lượng Fe có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác. Xu hướng này vẫn được duy trì tại mật độ dòng 150 mA.cm^{-2} , NiCoFe-2 cũng cho quá thế thấp nhất là 320 mV , cho thấy khả năng hoạt động ổn định dưới điều kiện dòng lớn. Sự kết hợp của hệ ba kim loại NiCoFe và tỉ lệ tối ưu NiCoFe-2 tạo

điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền electron và do đó dẫn đến hoạt tính OER đạt hiệu quả cao nhất. Trong quá trình OER, các chất trung gian hấp phụ gồm (Ni/Co)-Fe-OH, (Ni/Co)-Fe-O và (Ni/Co)-Fe-OOH được hình thành tuần tự trước khi giải phóng O_2 , trong đó, bước hình thành liên kết O-O thường được xem là bước quyết định tốc độ phản ứng do có rào cản năng lượng cao nhất. Sự xuất hiện của các tương tác giữa các tâm xúc tác chứa Fe trên bề mặt có thể được giải thích một cách đơn giản bởi việc tăng hàm lượng Fe làm gia tăng xác suất các tâm Fe phân bố lân cận nhau. Điều này có thể tạo ra các vị trí tâm xúc tác có cấu trúc điện tử thuận lợi hơn cho quá trình hấp phụ và chuyển hóa các chất trung gian phản ứng [5]. Thêm vào đó, sự tương tác hiệp đồng giữa Ni, Co và Fe đóng vai trò quan trọng trong việc tối ưu hóa cấu trúc điện tử của hệ xúc tác. Sự tương tác điện tử giữa các nguyên tố này có thể thúc đẩy quá trình oxy hóa Ni^{2+} thành Ni^{3+} , từ đó tạo điều kiện hình thành pha NiOOH có độ dẫn điện và hoạt tính điện hóa cao hơn [8]. Ngoài ra, pha NiOOH có khả năng kích hoạt các tâm Fe vốn khó tham gia vào quá trình truyền điện tích trong pha Ni(OH)_2 , qua đó làm gia tăng số lượng tâm hoạt tính hiệu quả và nâng cao hiệu suất xúc tác OER. Trong khi đó, ion Fe^{3+} thúc đẩy quá trình oxy hóa của Co^{2+} đến Co^{3+} , tạo thành pha CoOOH cải thiện hơn nữa động học OER [9,10]. Sự hiện diện của Fe^{3+} tạo ra tương tác hiệp đồng mạnh mẽ giữa các tâm kim loại có trạng thái hóa trị khác nhau, góp phần điều chỉnh cấu trúc điện tử của vật liệu và thúc đẩy quá trình truyền điện tích trong hệ xúc tác NiCoFe. [11, 12].



Hình 2: Đặc trưng điện hóa của các mẫu vật liệu đối với phản ứng thoát oxy trong dung dịch KOH 1 M: (a) các đường cong phân cực anốt; (b) biểu đồ cột của quá thế tại $j = 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ và $j = 150 \text{ mA.cm}^{-2}$; (c) đồ thị Tafel; (d) phổ Nyquist của OER trên các mẫu tại $1,647 \text{ V}$ (so với RHE).

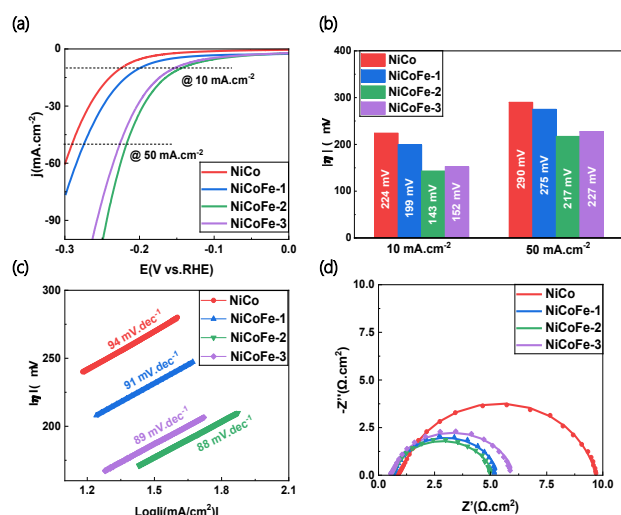
Trong khi đó, các giá trị độ dốc Tafel cũng đại diện cho động học của các chất xúc tác được thể hiện qua Hình 2c. Giá trị độ dốc Tafel cho chất xúc tác NiCoFe-2 là nhỏ nhất đạt 105 mV.dec^{-1} , tương ứng với động học nhanh nhất cho OER so với các mẫu NiCoFe-3 (112 mV.dec^{-1}) và NiCoFe-1 (147 mV.dec^{-1}). Ngoài ra, độ dốc Tafel cao nhất là NiCo (212 mV.dec^{-1}), điều này làm nổi bật rõ vai trò quan trọng của Fe trong hệ NiCoFe. Tiếp đến, phép đo phổ tổng trở EIS được sử dụng để phân tích động học phản ứng điện hóa và cơ chế truyền điện tích tại bề mặt điện cực. Giá trị điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) thấp cho thấy quá trình trao đổi điện tử được tăng cường, góp phần cải thiện hiệu suất xúc tác. Phổ tổng trở điện hóa được biểu diễn dưới dạng đồ thị Nyquist. Sau khi fit mạch tương đương cho thấy thông số R_s giữa các mẫu có sự thay đổi có thể bắt nguồn từ sự hình thành tạm thời của bọt khí trên bề mặt điện cực làm cản trở quá trình dẫn ion. Đáng chú ý, điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) giảm từ $0,799 \Omega.cm^2$ đối với mẫu NiCo xuống $0,555 \Omega.cm^2$ đối với mẫu NiCoFe-2, cho thấy quá trình chuyển điện tích được cải thiện đáng kể. Khi hàm lượng Fe tiếp tục thay đổi theo cả hai hướng so với mẫu NiCoFe-2, giá trị R_{ct} tăng trở lại, đạt $0,713 \Omega.cm^2$ đối với mẫu NiCoFe-1 và $0,563 \Omega.cm^2$ đối với mẫu NiCoFe-3, cho thấy NiCoFe-2 có động học chuyển điện tích thuận lợi nhất. Điều đó chứng tỏ NiCoFe-2 phản ánh sự cải thiện động học truyền electron, cho hoạt tính OER đạt tối ưu nhất. Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe tiếp tục tăng, hoạt tính xúc tác lại suy giảm. Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự thay đổi cấu trúc điện tử của vật liệu, làm ảnh hưởng đến các tâm hoạt động và làm giảm hiệu quả truyền điện tích. Kết quả này cho thấy tồn tại một hàm lượng Fe tối ưu, tương ứng với mẫu NiCoFe-2, mang lại hoạt tính OER cao nhất, điều này cũng được xác nhận thông qua các kết quả đánh giá điện hóa.

Phản ứng thoát hydro

Hoạt tính xúc tác của các mẫu này cũng được đánh giá đối với phản ứng thoát hydro (HER) trong cùng điều kiện dung dịch KOH 1M, sử dụng các phương pháp điện hóa tương tự. Một trong những chỉ số được sử dụng rộng rãi nhất cho chất xúc tác HER là quá thế được đo ở mật độ dòng điện 10 mA.cm^{-2} , thể hiện mức năng lượng cần thiết để thúc đẩy phản ứng vượt qua trạng thái cân bằng nhiệt động học ($\Delta G_h^* = 0$), các chất xúc tác có quá thế thấp hơn được coi là hiệu quả hơn [13]. Đường cong phân cực catot được trình bày trong Hình 3a và kết quả quá thế trong Hình 3b cho thấy NiCo ban đầu có quá thế $\eta_{10} = 224 \text{ mV}$, trong khi các mẫu NiCoFe cho thấy sự suy giảm của giá trị quá thế. Cụ thể, mẫu NiCoFe-2 đạt $\eta_{10} = 143 \text{ mV}$, thấp hơn rõ rệt so với NiCoFe-1 (199 mV) và NiCoFe-3 (152 mV). Ngoài ra, tại

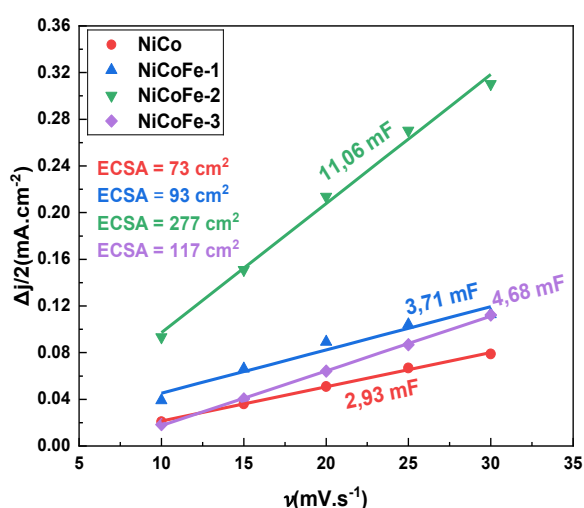
mật độ dòng 50 mA.cm^{-2} mẫu NiCoFe-2 vẫn cho quá thế nhỏ nhất là 217 mV . Xu hướng này cho thấy vai trò của Fe trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác cho HER, tuy nhiên hiệu quả chỉ tối ưu tại một tỉ lệ nhất định. Đáng chú ý, trong môi trường kiềm, phản ứng HER vận chuyển hai electron và diễn ra chậm hơn môi trường axit do cần thêm năng lượng để phân ly phân tử nước tạo H^* trung gian trên bề mặt xúc tác. Cơ chế HER thường được mô tả thông qua các con đường Volmer–Heyrovsky hoặc Volmer–Tafel, trong đó bước Volmer thường đóng vai trò là bước quyết định tốc độ đặc biệt là trong điều kiện kiềm với độ dốc Tafel lý thuyết khoảng 118 mV.dec^{-1} . Trong khi đó, các bước Heyrovsky và Tafel có độ dốc Tafel lý thuyết lần lượt khoảng 40 và 30 mV.dec^{-1} , phụ thuộc vào mức độ hấp phụ H^* và điều kiện bề mặt xúc tác [14, 15]. Độ dốc Tafel được sử dụng để đánh giá động học phản ứng điện hóa. Giá trị thấp hơn của độ dốc Tafel cho thấy sự gia tăng hiệu quả truyền điện tích và gợi ý một cơ chế phản ứng thuận lợi hơn. Phân tích đường Tafel (Hình 3c) cho thấy độ dốc giảm từ 94 mV.dec^{-1} đối với NiCo xuống 88 mV.dec^{-1} đối với NiCoFe-2, độ dốc Tafel thực nghiệm của mẫu trong nghiên cứu nằm gần vùng giá trị Tafel lý thuyết bước Volmer nên phản ứng được kiểm soát tốc độ bởi bước Volmer. Việc bổ sung Fe giúp giảm độ dốc Tafel chứng tỏ động học HER được cải thiện đáng kể nhờ tăng cường khả năng truyền electron và tối ưu hóa hấp phụ H^* trên bề mặt xúc tác.

Kết quả EIS thu được (Hình 3d) và sau khi fit mạch tương đương cho thấy điện trở chuyển điện tích giảm từ $8,9 \Omega.cm^2$ xuống còn $4,5 \Omega.cm^2$ đối với NiCoFe-2, sau đó có xu hướng tăng khi giảm hoặc thêm nồng độ Fe đạt $4,7 \Omega.cm^2$ đối với mẫu NiCoFe-1 và mẫu NiCoFe-3 là $5,5 \Omega.cm^2$. Sự giảm đáng kể R_{ct} phản ánh khả năng truyền electron được cải thiện, đồng nhất với xu hướng của quá thế qua đường cong phân cực. Sự cải thiện hoạt tính HER của hệ NiCoFe có thể liên quan đến sự tương tác điện tử giữa các kim loại chuyển tiếp Ni, Co, Fe. Các tương tác này được cho là có khả năng điều chỉnh cấu trúc điện tử và năng lượng hấp phụ của các chất trung gian H^* trên bề mặt điện cực, từ đó thúc đẩy quá trình phân ly nước và cải thiện động học phản ứng HER trong môi trường kiềm [14]. Hàm lượng Fe^{3+} tối ưu không chỉ làm tăng độ dẫn điện của chất xúc tác mà còn thúc đẩy quá trình phân ly nước, qua đó cải thiện động học của phản ứng HER. Tương tự như trong phản ứng OER, điều chỉnh một tỉ lệ Fe thích hợp có thể cải thiện hoạt tính xúc tác đối với phản ứng HER. Việc khảo sát đồng thời cả hai bán phản ứng nhằm chứng minh khả năng ứng dụng của vật liệu như một chất xúc tác hai chức năng, có thể hoạt động hiệu quả cho cả hai điện cực trong quá trình điện phân nước.



Hình 3: Đặc trưng điện hóa của các mẫu vật liệu đối với phản ứng thoát hydro trong dung dịch KOH 1 M: (a) các đường cong phân cực catot; (b) biểu đồ cột của quá thế tại $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ và $j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) đồ thị Tafel; (d) phổ Nyquist của HER trên các mẫu tại -0,169 V (so với RHE).

Để tiếp tục lý giải hoạt tính xúc tác của vật liệu thu được, diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA) được xác định nhằm đánh giá diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực. ECSA được ước tính thông qua điện dung lớp kép (C_{dl}) có thể được xác định bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) thông qua việc thay đổi tốc độ quét (v) đều trên cùng một vùng non-faradaic. Đường cong CV được sử dụng để định lượng dòng điện tích lớp kép ($\Delta j/2$). Dòng điện tỷ lệ thuận với tốc độ quét như được thể hiện trong phương trình ($\Delta j/2 = v \cdot C_{dl}$).



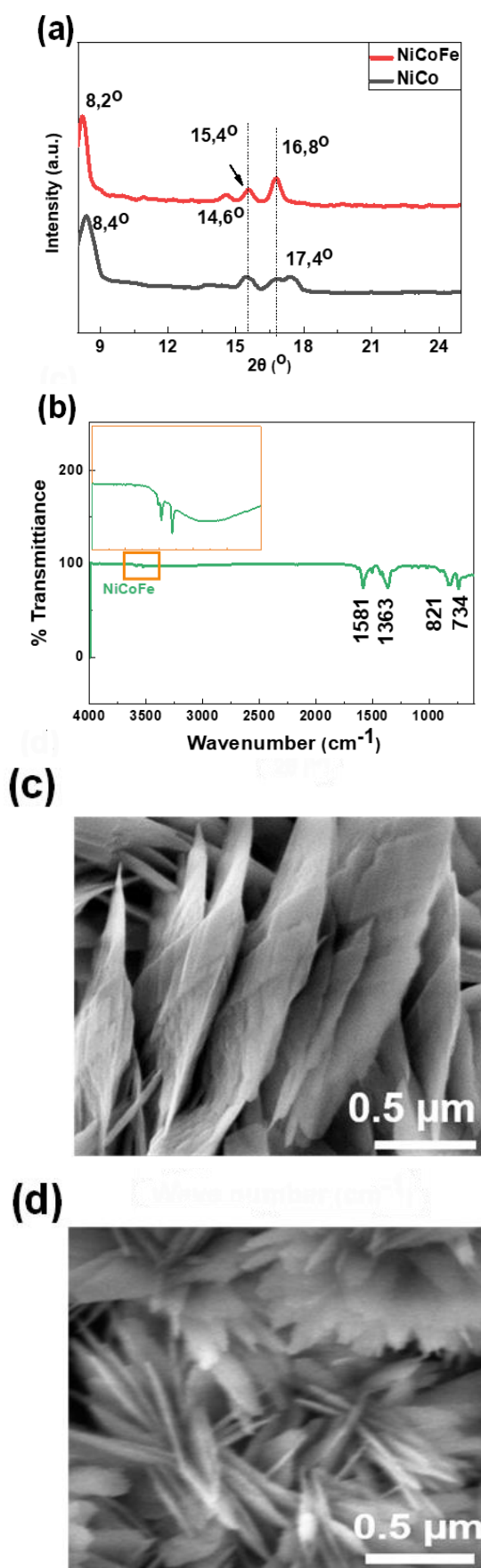
Hình 4: Điện dung lớp kép và diện tích hoạt động điện hóa của các mẫu.

Như thể hiện ở Hình 4, điện dung thu được 2,93 mF, 3,71 mF, 4,68 mF và 11,06 mF là kết quả lần lượt của các

mẫu NiCo, NiCoFe-1, NiCoFe-3 và NiCoFe-2. Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (ECSA) được xác định từ giá trị C_{dl} theo công thức $ECSA = C_{dl}/C_s$, trong đó C_s là điện dung riêng của chất điện phân đối với KOH 1M ($C_s = 40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) [16, 17]. Diện tích hoạt động điện hóa (ECSA) tính toán được tăng từ 73 cm^2 đối với mẫu NiCo lên 93 cm^2 (NiCoFe-1), 117 cm^2 (NiCoFe-3) và đạt giá trị cao nhất là 277 cm^2 đối với mẫu NiCoFe-2. Kết quả này cho thấy việc bổ sung Fe đã làm tăng diện tích hoạt động điện hóa trên bề mặt điện cực, tuy nhiên hiệu quả này không tăng tuyến tính theo hàm lượng Fe. Giá trị ECSA cao nhất của mẫu NiCoFe-2 cho thấy số lượng vị trí hoạt động điện hóa cao hơn so với các mẫu còn lại.

Đặc trưng của vật liệu xúc tác

Kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích cấu trúc pha của NiCo và NiCoFe. Để tránh sự chi phối của các đỉnh nhiễu xạ cường độ cao từ đế nickel foam, có thể che khuất các tín hiệu nhiễu xạ của vật liệu xúc tác, phổ XRD được thu thập trên mẫu bột thay vì trên điện cực phủ xúc tác. Như thể hiện trong Hình 5a, Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại $8,2^\circ$, $8,4^\circ$, $14,6^\circ$, $15,4^\circ$, $16,8^\circ$ và $17,4^\circ$ phù hợp với các mặt phẳng tinh thể đặc trưng của cấu trúc MOF trên cơ sở Ni, Co và Fe [18]. Trong đó, các đỉnh tại $8,2^\circ$ và $8,4^\circ$ có thể được gán cho mặt phẳng (200), đỉnh $14,6^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (001) và đỉnh $15,4^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (201) của $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ [19]. Ngoài ra, ta có thể quan sát được một sự dịch chuyển nhẹ về phía trái của NiCoFe so với NiCo, biểu thị rằng việc pha thêm Fe có thể đã gây ra sự giãn nở mạng tinh thể, cho thấy khả năng Fe đã được tích hợp thành công vào mạng tinh thể của hệ NiCo. Sự thay đổi này có thể dẫn đến biến dạng mạng cục bộ và điều chỉnh môi trường điện tử xung quanh các tâm xúc tác, từ đó ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ trung gian phản ứng và động học điện hóa [19]. Tiếp theo, phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) đã được sử dụng để xác định các nhóm chức và liên kết hóa học trong vật liệu tổng hợp được. Các dải hấp thụ đặc trưng cung cấp thông tin về sự hình thành và tương tác giữa các thành phần trong cấu trúc. Cụ thể, Hình 5b, với tín hiệu hấp thụ hồng ngoại trong khoảng 600 đến 4000 cm^{-1} cho thấy trạng thái hóa học bề mặt của mẫu. Thêm vào đó, dao động kéo dài của nhóm chức -OH được biểu diễn bằng một đỉnh rộng ở 3300 cm^{-1} . Các đỉnh hấp thụ ở 734 cm^{-1} , 3526 cm^{-1} và 3589 cm^{-1} có thể là dao động kéo dài của vòng thơm benzen. Ngoài ra, các đỉnh 1363 cm^{-1} và 1581 cm^{-1} có thể được quy cho các dao động bất đối xứng liên quan đến nhóm cacboxyl -COO từ axit terephthalic (TPA), chứng nhận rằng nhóm -COO đã phối hợp hiệu quả với tâm kim loại [20, 21].



Hình 5: Giản đồ XRD (a), phổ FTIR (b), hình ảnh SEM của NiCo (c) và NiCoFe (d).

Hình thái vật liệu được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 5c cho thấy NiCo có dạng tấm mỏng (nanosheet) và Hình 5d thể hiện cấu trúc NiCoFe giống bông hoa (nanoflower) phát triển đa chiều hơn. Sự phát triển cấu trúc này giúp đạt hiệu quả trong việc tăng diện tích bề mặt hoạt động và số lượng các vị trí hoạt động của vật liệu [18]. Đặc điểm hình thái này giúp gia tăng số lượng vị trí hoạt động tiếp xúc với chất điện ly, phù hợp với giá trị ECSA cao hơn của mẫu NiCoFe so với NiCo. Cấu trúc dạng nanoflower tạo ra một cấu trúc xấp xỉ phân cấp, tạo điều kiện thuận lợi cho sự thẩm thấu chất điện ly và khuếch tán khí tạo ra trong quá trình điện phân. Ngoài ra, các tấm nano kết hợp thành cụm, chúng không thể hiện sự xếp chồng của các lớp trên và dưới, mà thay vào đó phát triển theo chiều dọc trên bề mặt NF có thể ngăn chặn hiệu quả sự tích tụ bọt khí trên bề mặt điện cực, đảm bảo sự tiếp xúc liên tục của các vị trí hoạt động. Cấu trúc này không chỉ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền khối mà còn tăng cường sự liên kết giữa các tấm nano, từ đó góp phần cải thiện độ ổn định của chất xúc tác trong quá trình hoạt động [22, 23].

Kết luận

Các chất xúc tác NiCoFe ba thành phần đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản trên nền NF thể hiện cấu trúc nanoflower. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng Fe là một yếu tố quan trọng chi phối hoạt tính điện hóa của hệ xúc tác NiCoFe. Cụ thể, chất xúc tác NiCoFe-2 thể hiện hoạt tính cao nhất cho OER và HER với quá thế lần lượt là 298 mV ở mật độ dòng điện 100 mA.cm⁻² và 143 mV ở mật độ dòng điện 10 mA.cm⁻². Khi hàm lượng Fe tăng vượt quá nồng độ tối ưu, hoạt tính xúc tác giảm dần. Kết quả này nhấn mạnh tầm quan trọng của việc kiểm soát thành phần xúc tác để đạt được hiệu quả tối ưu. Hiệu suất xúc tác cao của điện cực hai chức năng NiCoFe/NF cho cả OER và HER khiến nó trở thành vật liệu tiềm năng để thay thế các kim loại quý trong máy điện phân nước. Do đó, vật liệu NiCoFe-2 chi phí thấp có thể được sử dụng làm hai điện cực cho quá trình điện phân nước để sản xuất hydro quy mô công nghiệp và lưu trữ năng lượng tái tạo.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2024-XS-001. Thi Anh Le would like to gratefully acknowledge the partial support provided by the Graduate School of Global Environmental Studies (GSGES), Kyoto University.

Tài liệu tham khảo

1. T. Liu, C. Chen, A. M. Al-Enizi, A. Nafady, Z. Chen, S. Liu, P. Wang, Z. Pu, L. Zhang, G. Zhang, S. Sun, *Renewables*, 3(6) (2025) 370-395. <https://doi.org/10.31635/renewables.025.202500083>
2. G. Helal, Z. Xu, W. Zuo, Y. Yu, J. Liu, H. Su, J. Xu, H. Li, G. Cheng, P. Zhao, *RSC Adv.*, 14(24) (2024) 17202-17212. <https://doi.org/10.1039/d4ra02344g>
3. E. Irandoost, N. S. Barekati, H. Farsi, S. Moghiminia, A. Hajizade, *Sci. Rep.*, 15(1) (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-11358-3>
4. X. Lu, Q. Zhang, Y. H. Ng, C. Zhao, *EcoMat*, 2(1) (2020). <https://doi.org/10.1002/eom2.12012>
5. Y. Ou, L. P. Twhight, B. Samanta, L. Liu, S. Biswas, J. L. Fehrs, N. A. Sagui, J. Villalobos, J. Morales-Santelices, D. Antipin, M. Risch, M. C. Toroker, S. W. Boettcher, *Nat. Commun.*, 14(1) (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43305-z>
6. Q. Kang, D. Lai, W. Tang, Q. Lu, F. Gao, *Chem. Sci.*, 12(11) (2021) 3818-3835. <https://doi.org/10.1039/d0sc06716d>
7. R. Farhat, J. Dhainy, L. I. Halaoui, *ACS Catal.*, 10(1) (2020) 20-35. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02580>
8. Q. Zhang, Y. Xie, F. Ling, Z. Song, D. Li, Y. Lu, X. Tang, Y. Li, X. Zhou, *Vacuum*, 196 (2022) 110764. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110764>
9. S. Cao, X. Lu, P. Gong, C. Quan, X. Fan, Z. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, 948 (2023) 117825. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117825>
10. M. K. Bates, Q. Jia, H. Doan, W. Liang, S. Mukerjee, *ACS Catal.*, 6(1) (2016) 155-161. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01481>
11. C. Cheng, F. Liu, D. Zhong, G. Hao, G. Liu, J. Li, Q. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, 606 (2022) 873-883. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.020>
12. J. Chang, L. Chen, S. Zang, Y. Wang, D. Wu, F. Xu, K. Jiang, Z. Gao, *J. Colloid Interface Sci.*, 569 (2020) 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.069>
13. F. Guo, T. J. Macdonald, A. J. Sobrido, L. Liu, J. Feng, G. He, *Adv. Sci.*, 10(21) (2023) 2301098. <https://doi.org/10.1002/advs.202301098>
14. M. R. Kandel, P. P. Dhakal, K. R. Chapagain, J. R. Thapa, L. Kandel, T. D. Bhatt, B. Karki, M. Ghimire, D. Bhandari, *Discov. Electrochem.*, 3(1) (2026) 8. <https://doi.org/10.1007/s44373-026-00095-5>
15. S. T. Nguyen, T. A. Le, T. B. T. Hoang, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 15(1) (2026) 87-93. <https://doi.org/10.62239/jca.2026.013>
16. M. Zhou, Y. Zhou, Z. Yin, X. Liu, X. Li, X. Ma, J. Li, Y. Han, *J. Mol. Struct.*, 1352 (2026) 144414. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144414>
17. S. K. Bikkarolla, P. Papakonstantinou, *J. Power Sources*, 281 (2015) 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.192>
18. W. Liu, Y. Gao, L. Wang, Y. Gong, *Int. J. Hydrogen Energy*, 51 (2024) 1229-1239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.227>
19. Y. Liu, P. Li, Z. Wang, L. Gao, *Materials*, 17(10) (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17102195>
20. Z. Gu, F. Bao, J. Wang, Y. Huang, C. Sun, K. Guo, X. Qiao, W. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 65 (2024) 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.032>
21. X. Yang, X. Zhang, N. Yang, L. Yang, W. Wang, X. Fang, Q. He, *Molecules*, 28(14) (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28145613>
22. X. Miao, S. Chen, C. Peng, Q. Bi, J. Liu, X. Han, E. Guo, M. Wei, C. Si, Q. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 71 (2024) 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.224>
23. Y. C. Zhang, C. Han, J. Gao, L. Pan, J. Wu, X. D. Zhu, J. J. Zou, *ACS Catal.*, 11(20) (2021) 12485-12509. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03260>