



Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác hợp kim oxit NiCoO_x ứng dụng trong thiết bị điện phân môi trường kiềm sử dụng màng trao đổi anion (AEMWE)
Synthesis and characterization of NiCoO_x mixed nanocatalysts for anion exchanger membrane water electrolysis (AEMWE)

Phạm Hồng Hạnh¹, Đỗ Chí Linh¹, Nguyễn Ngọc Phong¹, Nguyễn Đức Lam¹

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

**Email: hanhph@ims.vast.ac.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

Catalyst, AEMWE, OER, activity, NiCoO_x.

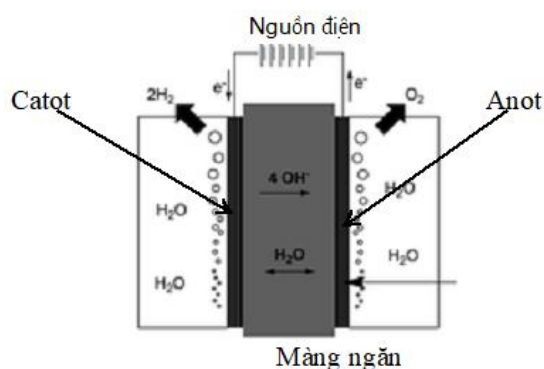
ABSTRACT

Anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) is a well developed technology for the conversion of water into hydrogen and oxygen. AEMWE is still a developing technology. One of the major advantages of AEM water electrolysis is the replacement of conventional noble metal electrocatalysts with low cost transition metal catalysts. In this study, we report characterization of NiCoO_x mixed metallic oxides synthesized by the hydrolysis method as anodic electrocatalysts for AEMWE. The mechanisms of the thermal decomposition process of precursors to form mixed metallic oxide powders were studied by means of thermal gravity analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) while transmission electron microscopy (TEM) were used to evaluate the crystallographic structure, morphology and size of catalyst particles. The surface reactivity and stability of these oxides was investigated by cyclic voltammetry (CV) electrochemical method in solution of 1 M KOH. Based on the given results, the good anodic electrocatalyst was found.

Gợi thiệu chung

Sản xuất hydro từ điện phân nước sử dụng màng ngăn trao đổi ion là một trong những công nghệ đang thu hút sự chú ý lớn vì hydro thu được từ phương pháp này có độ tinh khiết cao, hiệu suất cao, thân thiện với môi trường, có thể sản xuất ở qui mô lớn [1-3]. Hai dạng chính của điện phân nước hiện đại hiện nay là sử dụng màng polime trao đổi ion cụ thể là: điện phân màng trao đổi proton (PEM) và điện phân màng trao đổi anion (AEM) [4, 5]. Nguồn điện cần thiết để sản xuất hydro thông qua điện phân có thể được cung cấp từ các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời, năng lượng gió...

So với phương pháp điện phân màng trao đổi proton, phương pháp điện phân nước màng trao đổi anion (AEMWE) đang ngày càng được quan tâm chú ý [6, 7] vì phương pháp này là có ưu điểm là không sử dụng những xúc tác điện cực đắt tiền thuộc nhóm kim loại quý như Pt, Ru, Ir do đó làm giảm chi phí giá thành, tăng khả năng ứng dụng vào thực tế sản xuất. Thành phần chính của 1 cell điện phân nước sử dụng màng trao đổi anion bao gồm các điện cực anốt, catốt và màng trao đổi anion, dung dịch điện phân thường là K₂CO₃ 1% để cung cấp thêm các anion dẫn (hình 1). Tại khu vực catốt, nước bị tách thành H₂ và OH⁻, anion OH⁻ đi qua màng ngăn và di chuyển về anốt và tại đây chúng bị ôxy hóa thành O₂.



Hình 1: Nguyên tắc điện phân của AEMWE

Đối với điện phân nước thì phản ứng thoát oxy (OER) là bước chậm nhất, khống chế quá trình phản ứng, nên vật liệu xúc tác làm anot có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất cũng như tính chất của các AEMWE. Do đó, vấn đề nghiên cứu và phát triển các vật liệu xúc tác hiệu suất cao đối với OER vẫn đang là thách thức công nghệ đối với quá trình thương mại hóa của các AEMWE. Cho đến nay, chất xúc tác là các ôxit kim loại chuyển tiếp gồm Mn, Co, Ni và Fe thu hút sự chú ý lớn vì có hoạt tính và độ bền cao trong môi trường kiềm.

Có nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tìm chất xúc tác kim loại chuyển tiếp ít tốn kém hơn cho phản ứng OER trong điện phân AEM. Hiện nay, hợp kim IrO_2 , Ni, Ni-Fe, graphene, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ và $\text{Cu}_{0.7}\text{CO}_{2.3}\text{O}_4$ được nghiên cứu, sử dụng làm chất xúc tác OER [8-11] và đạt được hiệu quả cao khi áp dụng trong các bộ điện phân AEM trong phòng thí nghiệm.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi bước đầu nghiên cứu tổng hợp vật liệu bột xúc tác điện cực trên cơ sở hỗn hợp ôxit kim loại NiCoO_x với kích thước nano áp dụng cho trong điện phân nước sử dụng màng trao đổi anion (AEMWE). Các phương pháp nhiệt vi sai (DTA), nhiệt trọng lượng (TGA), nhiễu xạ tia X, TEM và các phương pháp điện hóa... được sử dụng trong quá trình nghiên cứu tổng hợp xúc tác và các tính chất vật lý và điện hóa của các vật liệu xúc.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chế tạo chất xúc tác

Các vật liệu xúc tác bột NiO , Co_3O_4 , $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{O}_x$, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{O}_x$, NiCo_3O_x , được chế tạo bằng phương pháp thủy phân. Các tiền chất $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,98 %, Aldrich) và $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,98 %, Aldrich) được hòa tan trong nước khử ion. Hỗn hợp này được khuấy và đun nóng ở 80°C rồi nhỏ dần dung dịch NaOH 1M vào đến dư để tạo thành kết tủa kim loại hydroxit. Lọc rửa hydroxit này nhiều lần bằng nước khử ion rồi sấy khô ở 90°C sau đó nung hỗn hợp ở nhiệt độ 350°C

trong 1 giờ với tốc độ tăng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Hỗn hợp bột xúc tác thu được được làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Chế tạo lớp xúc tác

Lớp xúc tác được chế tạo bằng cách quét mực xúc tác lên trên giấy cacbon (AvCarrb 1071-USA). Hỗn hợp mực xúc tác có thành phần: bột xúc tác, nước khử ion, isopropanol và dung dịch Fumion FAA-3-SOLUT-10 của hãng Fumapem (chiếm 30 % tổng trọng lượng chất rắn) được khuấy trộn bằng máy khuấy từ và rung siêu âm nhiều lần để tạo thành một hỗn hợp đồng nhất. Sau mỗi lần quét, mẫu được để khô trong không khí ở nhiệt độ phòng. Quá trình này được thực hiện lặp lại cho tới khi đạt được mật độ xúc tác kim loại $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Các phương pháp vật lý và điện hóa đánh giá các tính chất của vật liệu xúc tác

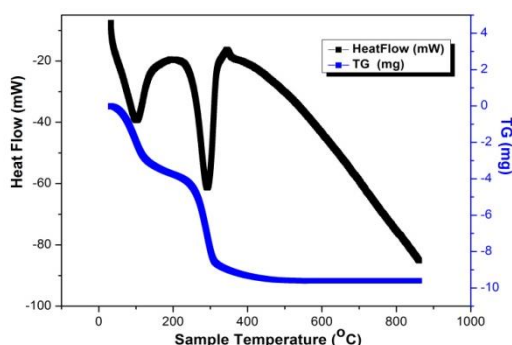
Cơ chế của quá trình phân hủy tiền chất $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tạo thành hỗn hợp ôxit được nghiên cứu bằng phương pháp nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TGA). Mẫu hỗn hợp hydroxit được nung từ nhiệt độ phòng đến 900°C trong môi trường không khí với tốc độ tăng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua TEM trên máy JEM 1010 (Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương). Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của các vật liệu xúc tác trên máy SIEMEN D5000 với tia $\text{CuK}\alpha$ có công suất 30kV (Viện Khoa học vật liệu), bước sóng của nguồn tia X là $0,154 \text{ nm}$ và tốc độ quét là $0,040/\text{s}$.

Phương pháp điện hóa quét thế vòng CV để đánh giá tính chất điện hóa vật liệu xúc tác trong dung dịch KOH 1M. Các phép đo điện hóa được thực hiện trong hệ ba điện cực với điện cực đối là điện cực platin và điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl ở nhiệt độ phòng với thiết bị điện hóa sử dụng là PCPA ioc HH5 (Viện Khoa học vật liệu). Các phép đo CV được quét trong khoảng điện thế $0,2-0,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) với tốc độ quét thế $50 \text{ mV}/\text{s}$ trong 1000 vòng để đánh giá hoạt tính và độ bền của xúc tác.

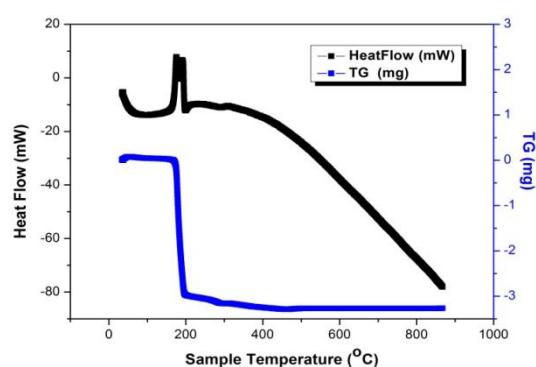
Kết quả và thảo luận

Các xúc tác ôxit được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân, cho các tiền chất muối clorua kim loại tác dụng với NaOH để tạo thành các hydroxit kim loại. Để xác định nhiệt độ và giải thích cơ chế hình thành ôxit kim loại từ các tiền chất bằng phương pháp phân thủy phân, các phép phân tích nhiệt DTA và TGA của

các sản phẩm hydroxit kim loại Ni và Co đã được thực hiện.

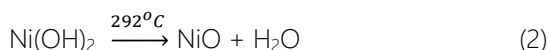
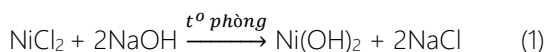


Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt TGA và DTA của Ni(OH)₂



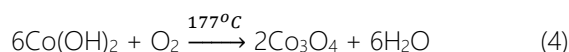
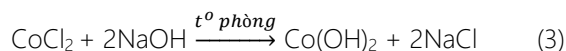
Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt TGA và DTA của Co(OH)₂

Hình 2 biểu diễn giản đồ nhiệt trọng lượng TGA và nhiệt vi sai DTA khi nung hydroxit Ni(OH)₂ trong không khí. Trên các giản đồ này, xuất hiện hai bước giảm khối lượng trên đường cong TGA tương ứng sự có mặt của hai pic nhiệt phản ứng trên đường cong DTA. Một đỉnh nhiệt phản ứng đầu nhỏ quan sát được ở khoảng 101 °C là do sự bay hơi của nước dư và loại bỏ nước kết tinh trong mẫu khô. Đỉnh còn lại là đỉnh thu nhiệt sắc nét ở 292 °C có thể liên quan đến sự ôxy hóa (phân hủy) của Ni(OH)₂ thành NiO. Như vậy quá trình phản ứng tạo thành các ôxit kim loại NiO bằng phương pháp thủy phân có thể xảy ra theo các phản ứng sau:

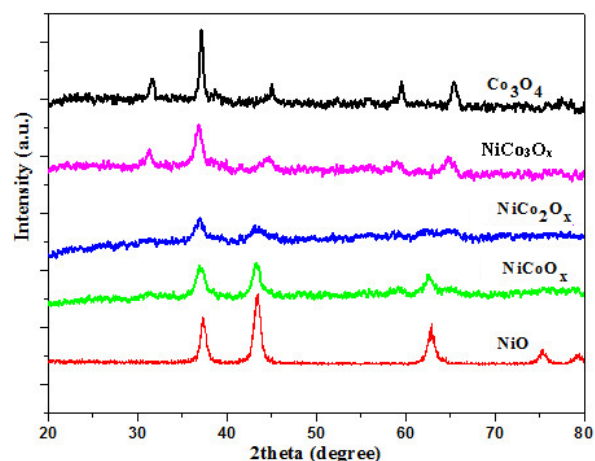


Quá trình tăng nhiệt từ 292 – 900 °C trên giản đồ DTA cho thấy khối lượng hầu như không thay đổi chứng tỏ phản ứng phân hủy tạo thành NiO đã kết thúc hoàn toàn.

Trong khi đó, quá trình phân hủy của Co(OH)₂, trên giản đồ TGA chỉ xuất hiện một bước giảm khối lượng rất lớn tương ứng với sự xuất hiện hai pic nhiệt phản ứng gần nhau tại các nhiệt độ 161 °C và 177 °C (hình 3). Khi tăng nhiệt độ lớn hơn 200 °C thì sự thay đổi khối lượng của mẫu trên giản đồ TGA đạt ổn định và thay đổi không đáng kể. Sự xuất hiện hai pic của nhiệt phản ứng này có thể do sự tạo thành của sản phẩm Co₃O₄ khi phân hủy phân hủy Co(OH)₂ trong phương pháp thủy phân theo các phản ứng sau:

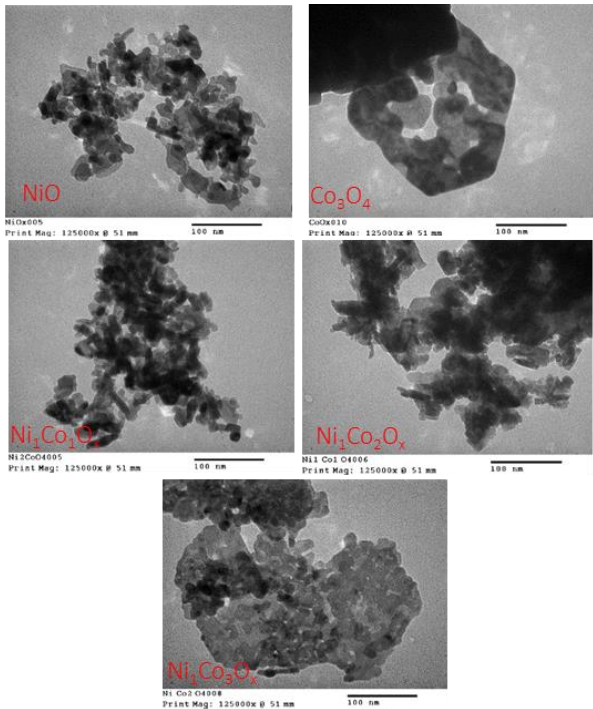


Như vậy, có thể xác định được nhiệt độ hình thành NiO và Co₃O₄ lần lượt là 292°C và 177°C. Vì vậy, để tổng hợp hỗn hợp ôxit NiCoO_x với tỉ lệ Ni/Co khác nhau, chúng tôi đã lựa chọn giá trị nhiệt độ nung 350 °C để đảm bảo các phản ứng phân hủy xảy ra hoàn toàn.



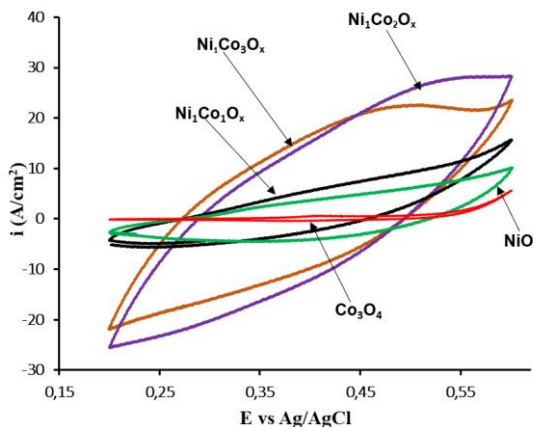
Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột xúc tác

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột xúc tác NiO, Co₃O₄, Ni₁Co₁O_x, Ni₁Co₂O_x, Ni₁Co₃O_x được nung ở 350 °C. Kết quả phân tích trên giản đồ nhiễu xạ của NiO, Co₃O₄, đều có đỉnh tín hiệu rõ ràng và trùng với phổ chuẩn của NiO và Co₃O₄. Các pic nhiễu xạ của hỗn hợp ôxit Ni₁Co₁O_x, Ni₁Co₂O_x, Ni₁Co₃O_x đều có cả tất cả các góc nhiễu xạ đặc trưng của hai ôxit tinh khiết và các pic này chuyển dịch từ từ về phía các pic của ôxit Co₃O₄ khi tăng dần nồng độ kim loại Coban. Điều này có thể được giải thích bởi sự có mặt của các kim loại Coban trong mạng tinh thể của NiO do quá trình đồng kết tủa trong tổng hợp ôxit kim loại NiCoO_x bằng phương pháp thủy phân.



Hình 5: Ảnh TEM với độ phóng đại 60.000 lần của các mẫu bột xúc tác

Hình 5 là ảnh TEM của các mẫu bột NiO, Co₃O₄, Ni₁Co₁O_x, Ni₁Co₂O_x, Ni₁Co₃O_x. Ảnh TEM cho thấy các hạt NiO có dạng hình cầu và tích tụ thành các đám nhỏ. Kích thước của các hạt NiO khá đồng đều với đường kính hạt dao động trong khoảng từ 10-20 nm. Tương tự, các hạt Co₃O₄ cũng có dạng hình cầu với kích thước lớn hơn (từ 20 -30 nm) nhưng các hạt này có hiện tượng khuếch tán và dính kết vào nhau. Điều này có lẽ do Co₃O₄ được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn NiO, nên khi nhiệt độ tăng lên đến 350 °C thì các hạt Co₃O₄ sẽ có xu hướng kết dính lại với nhau.

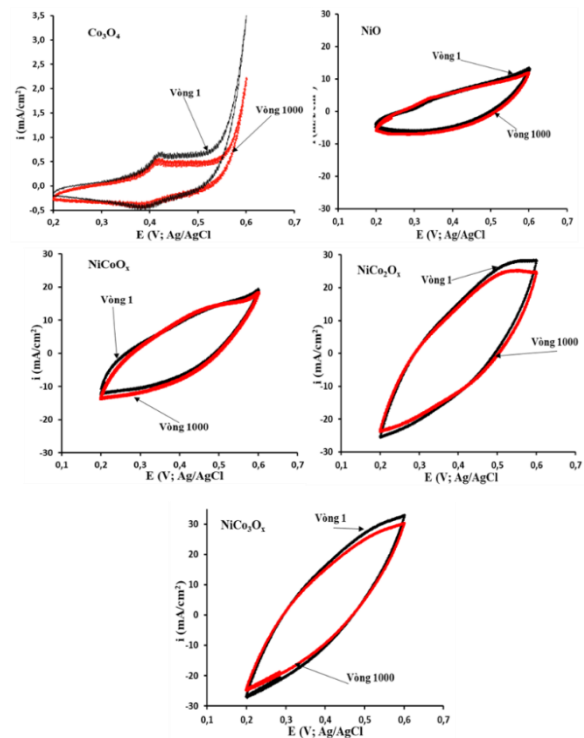


Hình 6: Đường CV vòng thứ 1 của các mẫu bột xúc tác đo trong KOH 1 M tốc độ quét 50 mV/s

Đối với các hỗn hợp ôxit thì hình thái học của chúng phụ thuộc vào tỉ lệ Ni/Co. Khi tỉ lệ Niken nhiều hơn thì các hạt có biên giới rõ ràng còn trong trường hợp tỉ lệ

Co chiếm ưu thế thì các hạt lại bị kết dính. Kích thước của các hạt oxit này cũng tương đối nhỏ chỉ khoảng 15-30 nm.

Sự khác biệt về thành phần và kích thước của các hạt sẽ ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính của các vật liệu xúc tác oxit kim loại. Hình 6 là đồ thị CV của các mẫu bột xúc tác NiO, Co₃O₄, Ni₁Co₁O_x, Ni₁Co₂O_x, Ni₁Co₃O_x trong môi trường KOH 1M. Đồ thị CV của các mẫu hỗn hợp xúc tác có hình dáng tương tự nhau nhưng diện tích của các đường này có một sự khác biệt đáng kể. Từ các đường cong CV, giá trị tổng điện tích q của mỗi mẫu đã được tính toán và được liệt kê trong bảng 1. Như đã biết, quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt xúc tác điện hóa tại giao diện với chất điện phân, cụ thể là xảy ra tại các điểm hoạt hóa trên bề mặt chất xúc tác. Các điểm hoạt hóa càng nhiều thì khả năng xúc tác của chất đó càng tốt. Giá trị tổng điện tích q tỷ lệ thuận với số lượng các điểm hoạt hóa của chất xúc tác. Chất xúc tác có điện tích càng lớn (ở cùng một tốc độ quét thế) thì có hoạt tính xúc tác càng cao. Từ các giá trị tổng điện tích vòng quét CV thứ nhất q₁, hoạt tính xúc tác của các mẫu xúc tác thay đổi theo xu hướng Co₃O₄ < NiO < Ni₁Co₁O_x < Ni₁Co₃O_x < Ni₁Co₂O_x. Mẫu Ni₁Co₂O_x có hoạt tính cao nhất có nghĩa tỉ lệ Ni/Co của mẫu này là tối ưu xúc tác cho phản ứng thoát ôxy trong môi trường kiềm.



Hình 7: Sự suy giảm đường CV của các mẫu bột xúc tác sau 1000 vòng quét đo trong KOH 1 M tốc độ quét 50 mV/s

Độ bền của các mẫu xúc tác được đánh giá qua sự suy giảm diện tích các đường CV sau 1 vòng và 1000 vòng quét trong môi trường KOH 1M với tốc độ quét 50 mV/s. Các kết quả đo được thể hiện trên hình 7 và bảng 1. Sự suy giảm nhỏ nhất là 2,11% và 2,53% tương ứng cho các mẫu xúc tác $Ni_1Co_2O_x$ và $Ni_1Co_3O_x$. Điều này đồng nghĩa hai mẫu xúc tác này có độ bền tốt nhất trong các mẫu xúc tác thử nghiệm.

Bảng 1: Thông số điện hóa của các mẫu $NiCoO_x$

Mẫu	Tổng điện tích vòng 1 (q_1 ; C/cm ² .mg)	Tổng điện tích vòng 1000 (q_{1000} ; C/cm ² .mg)	Suy giảm hoạt tính (%)
NiO	21,78	20,73	4,82
$Ni_1Co_1O_x$	28,18	27,30	3,11
$Ni_1Co_2O_x$	62,83	61,50	2,11
$Ni_1Co_3O_x$	55,75	54,34	2,53
Co_3O_4	2,05	1,48	28,05

Kết luận

Bằng phương pháp thủy phân, các vật liệu oxit kim loại NiO, Co_3O_4 , $Ni_1Co_1O_x$, $Ni_1Co_2O_x$ và $Ni_1Co_3O_x$ có kích thước nano đã được tổng hợp. Từ các kết quả nghiên cứu, mẫu xúc tác $Ni_1Co_2O_x$ thể hiện có hoạt tính cao và độ bền cao cho phản ứng thoát oxy trong môi trường kiềm và là vật liệu tiềm năng sử dụng làm điện cực anot trong thiết bị điện phân màng trao đổi anion.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam trong đề tài mã số NCVCC04.07/20-20.

Tài liệu tham khảo

- Vatamanu and D. Bedrov, *J. Phys. Chem. Lett.* 6:18, (2015) 3594-3609.
- P.C.K. Vesborg and T.F. Jaramillo, *RSC Adv.* 2:21, (2012) 7933-7947.
- M.I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D.R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A.K. Jain, H.S. Keshgi, K.S. Lackner and J.S. Lewis, *Science*, 298:5595, (2002) 981-987. <https://doi.org/10.1557/opl.2013.1085>
- Maccelo Carmo, David L. Fritz, Jurgen Mergel, Detlef Stolten, *International journal of hydrogen energy.* 38 (2013) 4901-4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- Sulay Saha, Koshal Kishor, Sri Sivakumar and Pala S. Raj Ganesh, *Journal of the Indian Institute of Science, A Multidisciplinary Reviews Journal.* 94:4 (2016) 325-350.
- I. Vincent, D. Bessarabov, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 1690-1704. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>
- M. K. Cho, A. Lim, S. Y. Lee, H. J. Kim, S. J. Yoo, Y. E. Sung, H. S. Park, and J. H. Jang, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 8:3 (2017) 183-196. <https://doi.org/10.5229/JECST.2017.8.3.183>
- C.C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi. *Angew Chem Int Ed*, 53 (2014) 1378-81.
- J. Parrondo, C. G. Arges, M. Niedzwiecki, E. B. Anderson, K. E. Ayers, V. Ramani, *RSC Adv.* 4 (2014) 9875-9879. <https://doi.org/10.1039/C3RA46630B>
- L. Xiao, S. Zhang, J. Pan, C. Yang, M. He, L. Zhuang, *Energy Environ Sci.* 5 (2012) 7869-7871. <https://doi.org/10.1039/C2EE22146B>
- M. Gong, H. Dai, *Nano Res.* 8 (2014) 23-23. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0591-z>
- M. Alagiri, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvam *J Mater Sci: mater Electron.* 23 (2012) 728-732. `