

Kết hợp Ag vào vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-CPEB nhằm gia tăng hoạt tính xúc tác điện cho phản ứng sinh khí hydro

Lê Viết Hải^{1*}, Trần Quang Bình¹, Nguyễn Thị Huỳnh Hoa¹,
Đoàn Lê Hoàng Tân^{1,2}, Cô Thanh Thiện¹, Trần Văn Mẫn^{1,3}

¹ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

² Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu cấu trúc nano và Phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³ Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (APC-Lab), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 24/4/2018; ngày chuyển phản biện 27/4/2018; ngày nhận phản biện 30/5/2018; ngày chấp nhận đăng 11/6/2018

Tóm tắt:

Vật liệu composite Ag@Zr-CPEB được tổng hợp trên cơ sở kết hợp kim loại Ag vào vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-CPEB. Vật liệu nền Zr-CPEB được tổng hợp từ muối kim loại Zr(IV) và 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl) benzene (H₂CPEB) theo phương pháp nhiệt dung môi. Kim loại Ag được đưa vào cấu trúc của Zr-CPEB theo quy trình hai giai đoạn gồm tẩm ion Ag(I) lên cấu trúc Zr-CPEB và khử Ag(I) về Ag bằng NaBH₄. Cấu trúc của Zr-CPEB được xác nhận bằng phép đo nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), sự hiện diện của Ag trong vật liệu composite được chứng minh bằng phương pháp đo UV-Vis, FESEM-EDS và TEM. Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch Na₂SO₄ 0,5M (pH 7,2). Kết quả nhận được cho thấy, Ag chiếm 2% khối lượng và có tác động tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu composite đối với phản ứng phân tách nước tạo H₂. Mật độ dòng sinh khí H₂ ở quá thế 850 mV/RHE của vật liệu Ag@Zr-CPEB tăng 2,5 lần so với vật liệu nền Zr-CPEB.

Từ khóa: phản ứng sinh khí hydro, vật liệu composite khung hữu cơ kim loại, vật liệu khung hữu cơ kim loại, xúc tác điện hoá.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Hydro được xem là nguồn nhiên liệu sạch và tái tạo do phản ứng đốt cháy hydro với oxy tạo ra nước sạch, không có sản phẩm phụ và không gây phát thải khí nhà kính. Trong tự nhiên, hydro có trữ lượng rất lớn nhưng chủ yếu ở dạng liên kết với oxy và carbon trong phân tử nước và các hợp chất hydrocarbon. Trong công nghiệp, hiện nay hydro được sản xuất chủ yếu từ khí tự nhiên. Tuy nhiên, sự cạn kiệt nguồn năng lượng hoá thạch kèm với vấn đề biến đổi khí hậu do sử dụng nhiên liệu hoá thạch đòi hỏi phải nghiên cứu sản xuất hydro từ các nguồn nguyên liệu sạch và tái tạo. Trong đó, sản xuất hydro từ nước là lựa chọn được quan tâm nhất hiện nay. Hydro có thể được sản xuất từ nước thông qua phản ứng phân tách nước tạo hydro và oxy. Phản ứng phân tách nước có thể thực hiện bằng phương pháp điện ly nước, quang phân ly nước hoặc kết hợp quang - điện ly nước trên cơ sở sử dụng các chất xúc tác phù hợp. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất hiện nay là phản ứng phân tách nước đòi hỏi năng lượng lớn ($\Delta G = + 237,2$ kJ/mol). Quá trình điện phân nước gồm phản ứng khử nước tạo hydro ở

cathod (hydrogen evolution reaction - HER) và phản ứng oxy hoá nước tạo oxy ở anod (oxygen evolution reaction - OER). Do thế khử chuẩn của cặp H⁺/H₂ và O₂/H₂O lần lượt là 0 V và 1,23 V (so với điện cực hydrogen, NHE), năng lượng tối thiểu cho phản ứng điện phân nước là 1,23 eV [1, 2]. Trong thực tế, cần sử dụng xúc tác để gia tốc quá trình điện phân nước. Đến nay, kim loại Pt và oxit IrO₂ tương ứng là chất xúc tác tốt nhất cho phản ứng HER và OER [1-3]. Tuy nhiên các xúc tác này khá đắt tiền, khó triển khai vào sản xuất công nghiệp. Do vậy các nghiên cứu hiện nay tập trung phát triển các vật liệu có hoạt tính xúc tác tốt thay thế Pt với giá thành rẻ hơn [1-4]. Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal organic frameworks - MOFs) làm vật liệu xúc tác, đặc biệt là xúc tác cho phản ứng phân tách nước thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu trên thế giới [5-7]. Do phản ứng điện phân nước xảy ra trong môi trường nước, vật liệu MOFs làm xúc tác cho phản ứng điện phân nước phải có độ bền cao trong môi trường nước ở các pH khác nhau. Các vật liệu MOFs trên cơ sở muối kim loại Zr, Cr, Ti đáp ứng được các yêu cầu này [8-10]. Ngoài ra, hoạt tính xúc tác của vật liệu MOFs cũng

*Tác giả liên hệ: Email: lvhai@hcmus.edu.vn

Incorporation of silver into a Zr-CPEB metal-organic framework to enhance the electrocatalytic activity of hydrogen evolution reaction (HER)

Viet Hai Le^{1*}, Quang Binh Tran¹,
Thi Huynh Hoa Nguyen¹, Le Hoang Tan Doan^{1,2},
Thanh Thien Co¹, Van Man Tran^{1,3}

¹University of Science - Vietnam National University, Ho Chi Minh City (VNUHCM)

²Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), VNUHCM

³Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science - VNUHCM

Received 24 April 2018; accepted 11 June 2018

Abstract:

Ag@Zr-CPEB composite was synthesized by the incorporation of Ag metal into the Zr-CPEB metal-organic framework. The Zr-CPEB was synthesized from Zr(IV) salt and 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB) linker by the solvent-thermal method. Ag metal was incorporated in Zr-CPEB via a two-step process, including (i) absorption of Ag(I) ions into the Zr-CPEB and (ii) reduction of the Ag(I) ions to Ag by $NaBH_4$. The structure of Zr-CPEB was studied by Powder X-Ray Diffraction (PXRD). The presence of Ag in the composite was investigated by UV-Vis spectroscopy, FESEM energy dispersive X-ray (EDX), and TEM methods. Electro-catalytic properties of the Zr-CPEB support and Ag@Zr-CPEB composite were examined by the cyclic voltammetry (CV) method in 0.5 M Na_2SO_4 (pH 7.2) aqueous solution. The results showed that the amount of Ag in the as-prepared composite was ca. 2% wt. Ag had increased the catalytic activity of the composite for the hydrogen evolution reaction (HER). The current density (at 850 mV/RHE) for HER of the Ag@Zr-CPEB composite was increased by 2.5 times compared to that of Zr-CPEB.

Keywords: electrocatalytic, hydrogen evolution reaction (HER), metal-organic frameworks (MOFs), metal-organic framework composite.

Classification number: 2.5

được nghiên cứu cải thiện thông qua việc kết hợp các kim loại chuyển tiếp, kim loại quý, oxit kim loại vào cấu trúc của MOFs [11, 12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi kết hợp kim loại Ag lên vật liệu MOF Zr-CPEB tạo thành composite Ag@ZrCPEB nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác điện hoá đối với phản ứng khử nước tạo hydro.

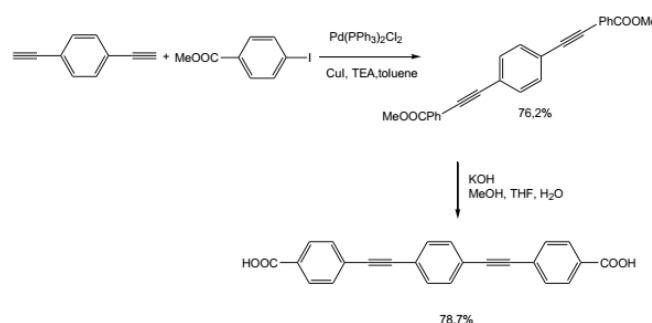
Hoá chất và phương pháp

Hoá chất

Methyl 4-iodobenzoate, 1,4-diethynylbenzene, toluene, acetic acid được cung cấp bởi Công ty Acros. Bis(triphenylphosphine) palladium (II) dichloride, triethylamine, zirconyl chloride octahydrate, copper (I) iodide, N,N-dimethylformamide (DMF), hydrochloric acid và tetrahydrofuran được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Sodium chloride, potassium hydroxide, n-hexane, ammonium chloride, diethyl ether, methanol và chloroform được cung cấp bởi Công ty Fisher. Silver nitrate, sodium borohydride được cung cấp bởi Công ty Merck.

Phương pháp tổng hợp

Tổng hợp linker H_2CPEB : linker 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB) được tổng hợp theo quy trình 2 giai đoạn (hình 1) [13].



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp linker 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB).

Giai đoạn đầu tiên là phản ứng ghép cặp Sonogashira giữa 1,4-diethynylbenzene và hai phân tử methyl 4-iodobenzoate thu được sản phẩm 1,4-bis(4-carbomethoxyphenyl)ethynyl)benzene (hiệu suất 76,2%), kết quả phân tích IR (cm^{-1}): 1720 (CO). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3,94 (s, 6H), 7,59 (d, 4H), 8,02 (m, 4H), 7,54 (s, 4H). Giai đoạn thứ hai là thủy giải sản phẩm từ phản ứng ghép cặp cho ra sản phẩm H_2CPEB (hiệu suất 78,7%, kết quả phân tích IR (cm^{-1}): 2804 (m, br), 1681 (s). 1H -NMR ($DMSO-d_6$): δ 7,66 (s, 4H), 7,68 (d, 4H), 7,98 (d, 4H)). Kết quả phân tích cấu trúc linker H_2CPEB bằng các phương pháp IR, NMR 1H và ^{13}C phù hợp với kết quả đã công bố [13].

Tổng hợp vật liệu Zr-CPEB: vật liệu Zr-CPEB được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình sau [13]: hoà tan 10,9 mg muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và 12,4 mg linker H_2CPEB

vào 4,0 ml hỗn hợp DMF/acetic acid (v/v = 3,8;0,2), cho hỗn hợp trên vào bình phản ứng bằng thủy tinh 10 ml có nắp đậy và gia nhiệt ở 120°C trong 36 giờ trong điều kiện tĩnh. Kết thúc phản ứng, để hỗn hợp phản ứng nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, ly tâm lấy sản phẩm rắn và rửa/ngâm sản phẩm với dung môi DMF (3 ngày, 3 lần mỗi ngày với 10 ml dung môi) và trao đổi với dung môi chloroform (3 ngày, 3 lần mỗi ngày với 10 ml dung môi). Sản phẩm rắn thu được sau khi trao đổi dung môi được làm khô ở nhiệt độ phòng và hoạt hoá ở 120°C dưới áp suất thấp trong 24 giờ thu được vật liệu Zr-CPEB.

Tổng hợp vật liệu Ag@Zr-CPEB: vật liệu composite Ag@Zr-CPEB được tổng hợp theo quy trình hai giai đoạn [14]: cho 50 mg Zr-CPEB dạng bột vào 3 ml nước cất, phân tán trong bể siêu âm 5 phút tạo huyền phù đồng nhất, thêm 2 ml dung dịch AgNO₃ 0,2M đã chuẩn bị trước đó vào huyền phù trên. Hỗn hợp được khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, sau đó ly tâm, rửa với nước cất và sấy khô ở 60°C trong 6 giờ với áp suất thấp thu được chất rắn màu vàng nhạt (giai đoạn 1). Ion Ag⁺ bám vào vật liệu Zr-CPEB được khử với NaBH₄ bằng cách phân tán sản phẩm rắn thu được trong giai đoạn 1 vào 3 ml dung dịch NaBH₄ 0,1M trong điều kiện khuấy trộn trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng (giai đoạn 2). Kết thúc giai đoạn 2, ly tâm tách và rửa chất rắn với nước cất, sấy khô ở 80°C trong 8 giờ được một hỗn hợp chất rắn màu nâu sẫm là composite Ag@Zr-CPEB.

Phân tích cấu trúc và hoạt tính xúc tác điện hoá

Phân tích cấu trúc: vật liệu Zr-CPEB được phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) sử dụng thiết bị Bruker D8 advance - nguồn phát xạ Cu Kα (λ = 1,54178 Å), đặc tính hấp thụ quang được phân tích trên thiết bị JASCO V-670 UV-Vis spectrophotometer. Hình thái vi cấu trúc của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) Hitachi S-4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM 1400.

Hoạt tính xúc tác điện hoá: hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử H⁺ được phân tích bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry-CV) sử dụng thiết bị AUTOLAB kết nối phần mềm NOVA (Eco Chemie, Netherlands). Tế bào điện hoá là hệ ba điện cực gồm điện cực làm việc làm từ thủy tinh dẫn điện FTO (dày 2,2 mm điện trở 7 ohm/sq, Solaronix), điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối là lưới Pt. Vật liệu nền Zr-CPEB và composite Ag@Zr-CPEB được phủ lên để thủy tinh dẫn FTO theo quy trình như sau: phân tán 5,0 mg vật liệu vào 2 ml isopropanol trong bể siêu âm (15 phút), lấy 10 µl huyền phù trên nhỏ lên mặt dẫn của tấm FTO (1×5 cm) với diện tích phủ 1,0 cm², sấy mẫu ở 120°C trong 1 giờ để loại bỏ dung môi trước khi đo điện hoá. Dung dịch điện ly là Na₂SO₄ 0,5M (pH 7,2) được sục khí N₂ 30 phút trước mỗi phép đo. Thế điện cực đo theo điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3,0M được quy đổi về thế RHE (Reversible Hydrogen Electrode) theo biểu thức (1).

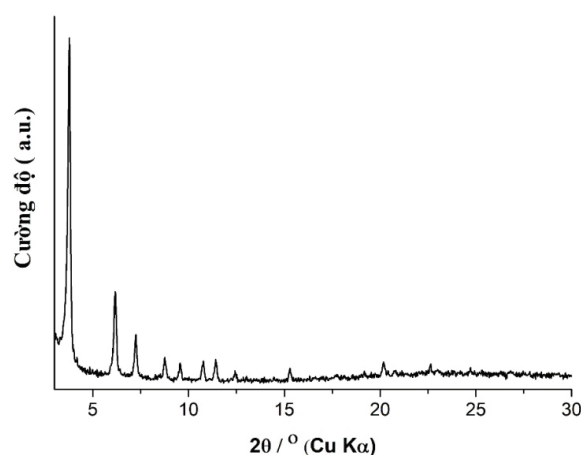
$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (1)$$

Trong đó, $E_{Ag/AgCl}$ là thế điện cực đo bằng điện cực Ag/AgCl, pH của dung dịch Na₂SO₄ 0,5M bằng 7,2, $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = +0,210 \text{ V}$ là thế khử chuẩn của điện cực Ag/AgCl/KCl 3,0M ở 25°C.

Kết quả và bàn luận

Phân tích cấu trúc của vật liệu Zr-CPEB

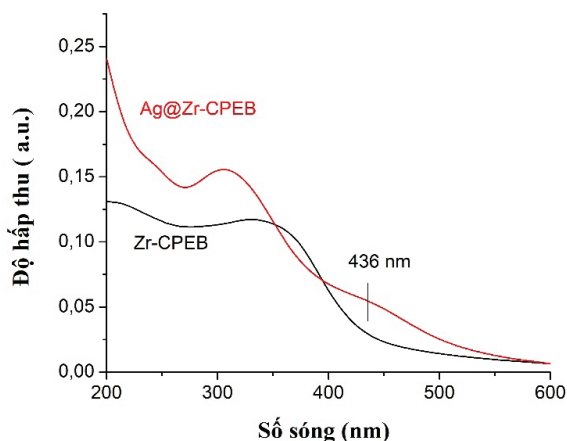
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của vật liệu Zr-CPEB (hình 2) cho thấy xuất hiện mũi nhiễu xạ có cường độ mạnh ở góc 2θ 3,8 đặc trưng cho cấu trúc xốp của vật liệu MOFs. Ngoài ra, các mũi nhiễu xạ đặc trưng khác trong vùng 2θ từ 5 đến 30 của vật liệu Zr-CPEB cũng được ghi nhận trên giản đồ PXRD cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu Zr-CPEB [13].



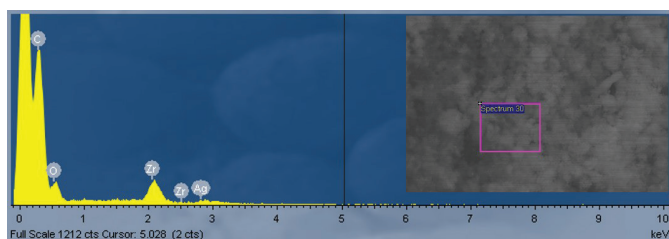
Hình 2. Giản đồ PXRD của vật liệu Zr-CPEB.

Phân tích cấu trúc của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB

Để chứng minh sự hiện diện của kim loại Ag trong cấu trúc của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB, chúng tôi phân tích đặc tính hấp thụ quang của vật liệu Ag@Zr-CPEB so sánh với vật liệu nền Zr-CPEB (hình 3). Kết quả đo UV-Vis cho thấy, ngoài vùng hấp thụ ở số sóng dưới 400 nm của vật liệu MOF nền, phổ hấp thụ của composite Ag@Zr-CPEB xuất hiện mũi hấp thụ mới ở số sóng 436 nm đặc trưng cho đặc tính hấp thụ của kim loại Ag ở kích thước nanomet [15] (hình 3). Cường độ mũi hấp thụ không mạnh cho phép dự đoán hàm lượng Ag trong composite nhỏ. Kết quả phân tích PXRD mẫu vật liệu Ag@Zr-CPEB không tìm thấy các mũi nhiễu xạ đặc trưng cho Ag do hàm lượng Ag trong mẫu thấp. Các kết quả công bố trên thế giới về các vật liệu composite chế tạo từ vật liệu MOFs và hạt nano kim loại cũng cho kết quả tương tự, theo đó phương pháp nhiễu xạ tia X góc rộng không xác định được các mũi đặc trưng của các hạt nano kim loại khi hàm lượng của chúng thấp hơn 4,9% khối lượng [16]. Để chứng minh sự hiện diện của Ag trong mẫu composite, chúng tôi sử dụng các kỹ thuật phân tích UV-Vis, EDS và TEM.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB so sánh với vật liệu MOF nền Zr-CPEB.



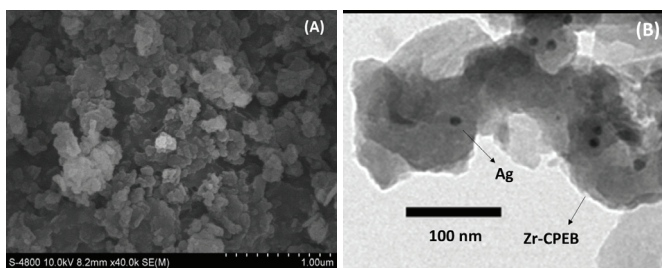
Hình 4. Phổ EDX của Ag@Zr-CPEB, ảnh nhỏ chèn vào chỉ vị trí phân tích EDS trên mẫu vật liệu.

Bảng 1. Thành phần phân trăm theo khối lượng (% wt) và theo nguyên tử (% at) của vật liệu Ag@Zr-CPEB

Nguyên tố	wt %	at %
C	80,21	86,85
O	8,98	8,73
Zr	8,75	4,23
Ag	2,06	0,19
Tổng	100,00	100,00

Kết quả phân tích FESEM-EDS xác nhận sự hiện diện của nguyên tố Ag trong mẫu composite với hàm lượng khoảng 2%. Kết quả EDS khá phù hợp với kết quả phân tích UV-Vis. Ngoài ra, phân tích EDS cũng ghi nhận được các nguyên tố chính C, O, Zr có trong thành phần của vật liệu MOF nền Zr-CPEB (hình 4, bảng 1). Các kết quả phân tích UV-Vis và EDS cho phép khẳng định đã kết hợp thành công kim loại Ag lên cấu trúc của vật liệu MOF Zr-CPEB theo quy trình hai giai đoạn. Theo đó, các liên kết alkyne (nối 3) trong cấu trúc của linker là các tâm hấp phụ mạnh đối với các ion kim loại chuyển tiếp [14], trong giai đoạn 1, ion kim loại Ag^+ bị hấp phụ và giữ lại trên các tâm này, sau đó bị khử thành kim loại Ag trong cấu trúc xốp của Zr-CPEB trong giai đoạn 2. Kết quả phân tích FE-SEM cho thấy vật liệu composite Ag@Zr-CPEB có cấu trúc đồng nhất, đơn pha bao gồm các chùm hạt được kết tụ từ

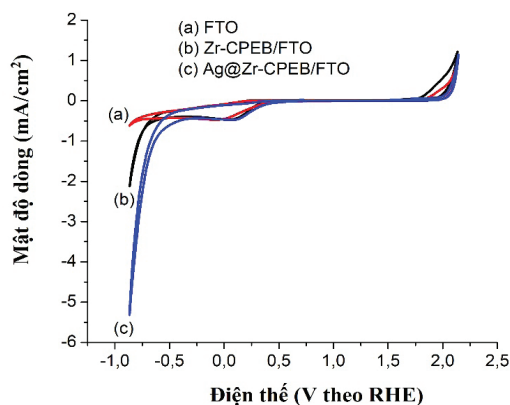
các tinh thể Zr-CPEB (hình 5A). Điều này cho thấy quá trình kết hợp kim loại Ag không làm phá hủy cấu trúc của vật liệu MOF nền. Kết quả phân tích TEM cho thấy các hạt nano kim loại Ag (đường kính <10 nm) phân bố bên trong cấu trúc của vật liệu nền Zr-CPEB với mật độ thấp (hình 5B). Kết quả phân tích TEM khá tương đồng với kết quả nhận được từ phương pháp PXRD, UV-Vis và EDS đều cho thấy hàm lượng Ag trong mẫu composite thấp.



Hình 5. Ảnh FE-SEM (A) và ảnh TEM (B) của composite Ag@Zr-CPEB.

Hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng HER

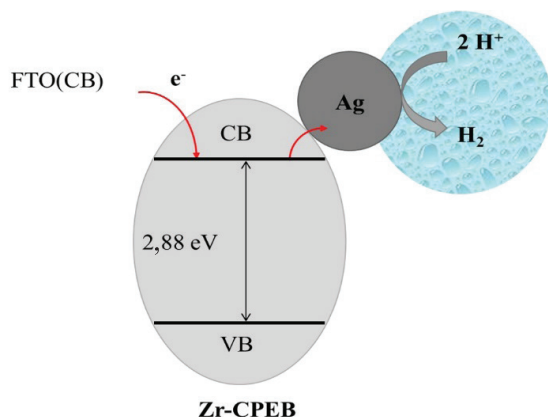
Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu Ag@Zr-CPEB đối với phản ứng sinh khí H_2 được khảo sát trên cơ sở so sánh đường cong CV của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB với vật liệu nền Zr-CPEB trong môi trường điện ly Na_2SO_4 0,5M (pH 7,2). Kết quả phân tích CV vật liệu nền Zr-CPEB trên đế thủy tinh dẫn điện FTO cho thấy hoạt tính xúc tác của vật liệu MOF nền Zr-CPEB cao hơn hẳn bán dẫn $F:SnO_2$ trên điện cực thủy tinh dẫn. Với cùng điều kiện đo, mật độ dòng khử tại quá thế 850 mV/RHE của vật liệu Zr-CPEB (2 mA/cm^2) cao gấp 4 lần vật liệu $F:SnO_2$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$). Quá thế phản ứng khử H^+ trên vật liệu Zr-CPEB dịch chuyển về phía dương so với thủy tinh dẫn (hình 6a,b). Kết thúc quá trình điện phân, lớp vật liệu vẫn còn bám chắc và cho đặc trưng CV không thay đổi khi quét nhiều chu kỳ cho thấy lớp phủ bám tốt và có độ bền cao trong dung dịch nước.



Hình 6. Đường CV của thủy tinh dẫn FTO (a) so với vật liệu Zr-CPEB (b) và Ag@Zr-CPEB (c) phủ trên đế FTO trong môi trường Na_2SO_4 0,5M (pH 7,2), tốc độ quét thế 100 mV/s.

Khi kết hợp kim loại Ag vào vật liệu MOF Zr-CPEB, hoạt tính xúc tác của vật liệu được cải thiện đáng kể. Theo đó, mật độ dòng khử của composite Ag@Zr-CPEB (5 mA/cm^2) tăng 2,5 lần so với vật liệu nền Zr-CPEB và 10 lần so với FTO tại cùng quá thế 850 mV/RHE. Quá thế khử H^+ trên vật liệu Ag@Zr-CPEB tiếp tục dịch chuyển về phía dương hơn so với vật liệu nền Zr-CPEB (hình 6b,c).

Sự gia tăng hoạt tính xúc tác khi có sự hiện diện của kim loại Ag trong thành phần của vật liệu composite có thể được giải thích theo cơ chế bẫy điện tử của các tâm kim loại Ag [17], theo đó điện tử cung cấp từ mạch ngoài qua bán dẫn FTO sau khi bơm vào vùng dẫn (CB) của vật liệu Zr-CPEB là bán dẫn có độ rộng vùng cấm 2,88 eV [13] dễ dàng chuyển qua các tâm kim loại Ag vốn có mức năng lượng Fermi thấp hơn năng lượng vùng dẫn của MOFs. Tại đây, các điện tử tồn tại lâu dài hơn và phân bố trên bề mặt của các hạt kim loại Ag trở thành nguồn cung cấp điện tử cho phản ứng khử H^+ tạo hydro (hình 7).



Hình 7. Sơ đồ minh họa cơ chế chuyển điện tử trên vật liệu composite Ag/Zr-CPEB cho phản ứng HER.

Kết luận

Việc kết hợp kim loại Ag vào vật liệu MOF Zr-CPEB cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu đối với phản ứng giải phóng hydro trong môi trường trung tính (pH 7,2) với mật độ dòng tăng 2,5 lần so với vật liệu nền ở quá thế 850 mV/RHE. Vật liệu Zr-CPEB có độ bền cao trong môi trường nước và có triển vọng ứng dụng làm vật liệu nền trong chế tạo các hệ composite làm xúc tác điện hoá cho phản ứng điện phân nước sản xuất hydro.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh qua đề tài mã số B2014-50-01 và được hỗ trợ phân tích kết quả bởi Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu cấu trúc nano và Phân tử (INOMAR), Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Zhang, J. Xiao, H. Wang, and M. Shao (2017), "Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions", *ACS Catal.*, **7** (11), pp.7855-7865.
- [2] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N.S. Lewis (2010), "Solar Water Splitting Cells", *Chem. Rev.*, **110**, pp.6446-6473.
- [3] A. Eftekhari, V.J. Babu, S. Ramakrishna (2017), "Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, pp.11078-11109.
- [4] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann (2014), "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **128**, pp.85-101.
- [5] A. Morozan and F. Jaouen (2012), "Metal organic frameworks for electrochemical applications", *Energy Environ. Sci.*, **5**, pp.9269-9290.
- [6] K. Meyer, M. Ranocchiari and J.A. van Bokhoven (2015), "Metal organic frameworks for photo-catalytic water splitting", *ACS Catal.*, **8**, pp.1923-1937.
- [7] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, and X.W. Lou (2017), "Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications", *Joule*, **1**, pp.77-107.
- [8] Y. Bai, Y. Dou, L.H. Xie, W. Rutledge, J.R. Li and H.C. Zhou (2016), "Zr-based metalorganic frameworks: design, synthesis, structure, and applications", *Chem. Soc. Rev.*, **45**, pp.2327-2367.
- [9] W. Wang, X. Xu, W. Zhou, and Z. Shao (2017), "Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting", *Adv. Sci.*, **4**(4), pp.1-21.
- [10] C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen and K. Li (2016), "Applications of water stable metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, **45**, pp.5107-5134.
- [11] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.Y. Su (2014), "Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.6011-6061.
- [12] C. Wang, K.E. deKrafft, and W. Lin (2012), "Pt Nanoparticles@Photoactive Metal-Organic Frameworks: Efficient Hydrogen Evolution via Synergistic Photoexcitation and Electron Injection", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, pp.7211-7214.
- [13] T.L.H. Doan, H.L. Nguyen, H.Q. Pham, N.N.T. Pham, T.N. Le, and K.E. Cordova (2015), "Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable ZrIV- and HfIVBased Metal-Organic Framework Photocatalysts", *Chem. Asian J.*, **10**, pp.2660-2668.
- [14] B. Gole, U. Sanyal, R. Banerjee, and Partha S. Mukherjee (2016), "High Loading of Pd Nanoparticles by Interior Functionalization of MOFs for Heterogeneous Catalysis", *Inorg. Chem.*, **55**(5), pp.2345-2354.
- [15] D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G.P. Sahoo, S.P. De, and A. Misra (2009), "Synthesis and UV-Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution", *J. Mol. Liq.*, **145**, pp.33-37.
- [16] H. Li, Z. Zhu, F. Zhang, S. Xie, H. Li, P. Li, and X. Zhou (2011), "Palladium Nanoparticles Confined in the Cages of MIL-101: An Efficient Catalyst for the One-Pot Indole Synthesis in Water", *ACS Catal.*, **1**, pp.1604-1612.
- [17] X. Sun, Q. Yu, F. Zhang, J. Wei and P. Yang (2016), "A dye-like ligand-based metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen production from aqueous solution", *J. Catal. Sci. Technol.*, **6**, pp.3840-3844.