

ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN CÔNG HỒNG NHẬT

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT XÚC TÁC
ĐIỆN HÓA Cu, Ce, Mn TRÊN NỀN NICKEL
FOAM CHO QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT
HYDROGEN VÀ OXI HÓA CÁC HỢP CHẤT
HỮU CƠ**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HUẾ, 2026

ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN CÔNG HỒNG NHẬT

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT XÚC TÁC
ĐIỆN HÓA Cu, Ce, Mn TRÊN NỀN NICKEL
FOAM CHO QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT
HYDROGEN VÀ OXI HÓA CÁC HỢP CHẤT
HỮU CƠ**

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 944.01.14

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Lê Trung Hiếu

2. TS. Nguyễn Chính Chiến

HUẾ, 2026

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh nhu cầu năng lượng toàn cầu ngày càng gia tăng cùng với các vấn đề nghiêm trọng liên quan đến ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu, việc phát triển các công nghệ chuyển hóa và lưu trữ năng lượng bền vững đang trở thành một trong những định hướng nghiên cứu quan trọng hiện nay. Hydrogen được xem là nguồn năng lượng sạch đầy tiềm năng nhờ mật độ năng lượng cao, khả năng tái tạo và không phát thải khí carbon trong quá trình sử dụng. Tuy nhiên, phần lớn hydrogen hiện nay vẫn được sản xuất từ nhiên liệu hóa thạch, gây tiêu tốn năng lượng và phát thải lượng lớn khí nhà kính [1]. Do đó, việc phát triển các phương pháp sản xuất hydrogen xanh hiệu quả, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường có ý nghĩa khoa học và thực tiễn đặc biệt quan trọng.

Trong số các công nghệ hiện nay, điện phân nước được đánh giá là một trong những giải pháp triển vọng để sản xuất hydrogen sạch. Tuy nhiên, quá trình điện phân nước truyền thống thường bị hạn chế bởi phản ứng giải phóng oxygen tại anode có động học chậm và yêu cầu thế hoạt động cao, làm gia tăng mức tiêu thụ năng lượng của toàn hệ điện phân. Để khắc phục hạn chế này, việc thay thế phản ứng giải phóng oxygen bằng phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc sinh khối đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ trong những năm gần đây [2]. Đặc biệt, phản ứng oxi hóa glucose không chỉ giúp giảm điện thế vận

hành của hệ điện phân mà còn tạo ra các hợp chất có giá trị gia tăng như gluconic acid và glucaric acid, mở ra tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp hóa chất, thực phẩm và dược phẩm [3].

Hiệu quả của các hệ điện phân phụ thuộc đáng kể vào đặc tính của vật liệu xúc tác điện hóa. Trong những năm gần đây, các vật liệu trên cơ sở kim loại chuyển tiếp như Cu, Ni, Co, Fe, Mn và CeO_2 đã được nghiên cứu rộng rãi nhờ giá thành thấp, trữ lượng phong phú và khả năng thể hiện hoạt tính xúc tác tốt trong môi trường kiềm. Đồng thời, các chiến lược như điều khiển cấu trúc nano, kỹ thuật giao diện và kỹ thuật tạo khuyết tật đang mở ra nhiều hướng tiếp cận mới nhằm nâng cao hiệu suất và độ bền của vật liệu xúc tác điện hóa. Bên cạnh đó, việc phát triển các vật liệu xúc tác được tổng hợp trực tiếp trên nền dẫn điện ba chiều như nickel foam (NF) cũng cho thấy nhiều ưu điểm trong việc cải thiện khả năng truyền điện tích và tăng cường hiệu quả xúc tác điện hóa.

Mặc dù đã đạt được nhiều kết quả đáng chú ý, việc thiết kế các hệ xúc tác điện hóa có cấu trúc tối ưu, độ bền cao và khả năng hoạt động hiệu quả cho các quá trình điện phân ghép cặp phản ứng hữu cơ vẫn còn là thách thức lớn. Đặc biệt, mối liên hệ giữa điều kiện tổng hợp, cấu trúc vật liệu, khuyết tật bề mặt và tính chất điện hóa vẫn cần được tiếp tục nghiên cứu nhằm định hướng phát triển các hệ vật liệu xúc tác hiệu suất cao phục vụ cho các công nghệ năng lượng bền vững trong tương lai.

Trên cơ sở đó, chúng tôi chọn đề tài luận án:
**“Nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác điện hóa Cu, Ce, Mn
trên nền nickel foam cho quá trình sản xuất hydrogen
và oxi hóa các hợp chất hữu cơ”**

Chương 1

TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. CƠ SỞ CỦA QUÁ TRÌNH TÁCH NƯỚC ĐIỆN HÓA

1.1.1. Phản ứng điện phân nước

1.1.2. Phản ứng điện phân nước trong môi trường kiềm

**1.1.3. Sản xuất hydrogen kết hợp với phản ứng oxi hóa
các hợp chất hữu cơ**

1.2. VẬT LIỆU XÚC TÁC ĐIỆN HÓA

1.2.1. Tổng quan về vật liệu xúc tác điện hóa

1.2.2. Vật liệu xúc tác điện hóa trên cơ sở Cu

1.2.3. Vật liệu xúc tác điện hóa trên cơ sở CeO₂

1.2.4. Vật liệu xúc tác điện hóa trên cơ sở Mn

1.2.5. Vật liệu cấu trúc nano trên nền Nickel Foam (NF)

**1.2.6. Chất điều hướng cấu trúc trong tổng hợp vật liệu
xúc tác điện hóa**

1.3. PHẢN ỨNG OXI HÓA ĐIỆN HÓA GLUCOSE

1.3.1. Xúc tác trên cơ sở kim loại quý

1.3.2. Xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp

**1.3.3. Chuyển hóa điện hóa glucose kết hợp sản xuất
hydrogen**

Chương 2

NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

– Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa Cu/Cu₂O/NF–Gly và ứng dụng vật liệu xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa glucose kết hợp với phản ứng giải phóng hydrogen.

– Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa Ce@NF–GA và ứng dụng vật liệu xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa glucose kết hợp với phản ứng giải phóng hydrogen.

– Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa Mn@NF và ứng dụng vật liệu xúc tác trong phản ứng oxi hóa điện hóa glucose kết hợp với phản ứng giải phóng hydrogen.

2.2. THỰC NGHIỆM

2.2.1. Hóa chất

2.2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa trên cơ sở các kim loại chuyển tiếp

2.2.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu đã tổng hợp

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

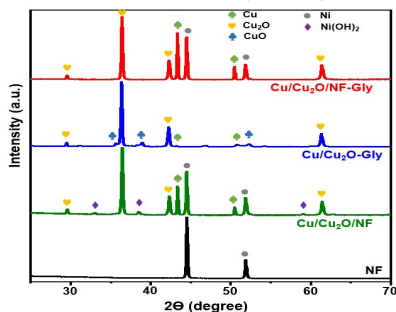
2.3.2. Các phương pháp đo điện hóa

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU Cu/Cu₂O TRÊN NỀN NICKEL FOAM ỨNG DỤNG CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA GLUCOSE KẾT HỢP SẢN XUẤT HYDROGEN

3.1.1. Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu

3.1.1.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

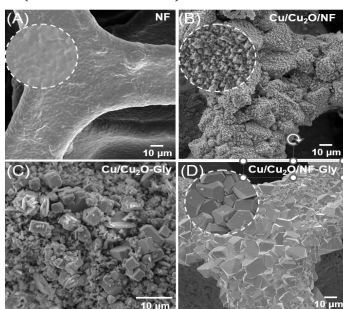


Hình 3.1. Giải đồ XRD của NF, Cu/Cu₂O/NF, Cu/Cu₂O–Gly và Cu/Cu₂O/NF–Gly

Mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly thể hiện các đỉnh nhiễu xạ được xác định rõ tập trung tại 43,3°, 50,4° và 29,6°, 36,4°, 42,3°, 61,2°, tương ứng với các mặt (111), (200) của Cu và (110), (111), (200), (220) của các hạt bát diện Cu₂O [175].

3.1.1.2. Hiển vi điện tử quét (SEM)

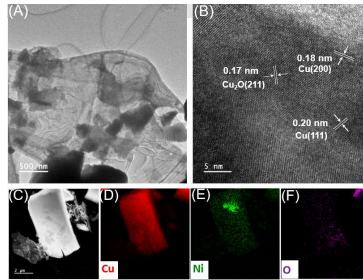
Mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly chứng kiến toàn bộ phạm vi bao phủ của các hạt bát diện nhẵn, là hình thái điển hình của các hạt Cu₂O (Hình 3.2D).



Hình 3.2. Ảnh SEM của NF (A), Cu/Cu₂O/NF (B), Cu/Cu₂O–Gly (C) và Cu/Cu₂O/NF–Gly (D)

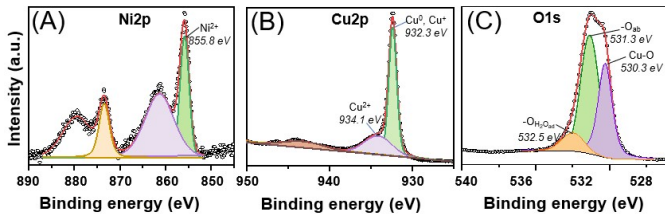
3.1.1.3. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM)

Quan sát hình thái của mẫu Cu/Cu₂O/NF-Gly thấy các hạt tinh thể có hình bát diện rõ rệt, phân bố rất đồng đều trên bề mặt. Hơn nữa, ảnh HR-TEM cũng chứng minh các viền mạng riêng biệt với khoảng cách giữa các mặt phẳng là 0,18 nm, 0,20 nm và 0,17 nm, tương ứng với các mặt phẳng (200), (111) của Cu và (211) của Cu₂O (Hình 3.5B) [225], [226].



Hình 3.5. Hình ảnh TEM (A), HR-TEM (B) và phổ EDS (C-F) của Cu/Cu₂O/NF-Gly

3.1.1.4. Quang phổ điện tử tia X (XPS)

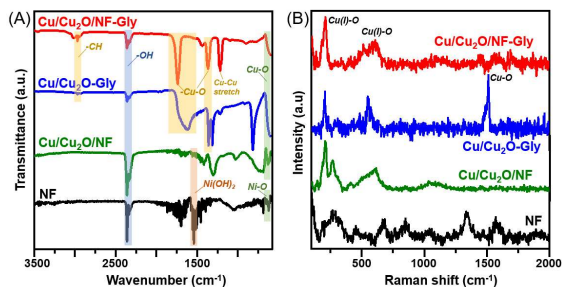


Hình 3.8. Phổ XPS của Ni (A), Cu (B) và O (C) của Cu/Cu₂O/NF-Gly

Phổ XPS Cu2p của vật liệu Cu/Cu₂O/NF-Gly có thể được diễn giải thành hai trạng thái hóa học (Hình 3.8B).

Đỉnh chính tại 932,3 eV được gán cho các trạng thái oxi hóa Cu(0) và Cu⁺, trong khi tín hiệu cường độ thấp hơn tại 934,1 eV được quy cho trạng thái oxi hóa Cu(II). Phổ XPS O1s của Cu/Cu₂O/NF–Gly được phân tách thành hai đỉnh chính, xuất hiện tại 530,30 eV và 531,3eV có thể được quy cho mạng tinh thể Cu₂O có nguồn gốc từ O, oxygen hấp phụ (Hình 3.8C). Sự tập trung đỉnh nhỏ ở 532,5 eV có thể được quy cho các phân tử H₂O được hấp phụ [183].

3.1.1.5. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ Raman



Hình 3.10. Phổ FTIR (A) và các phổ Raman (B) của các mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly, Cu/Cu₂O–Gly, Cu/Cu₂O/NF và NF

Phổ FTIR của mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly (Hình 3.10A) xuất hiện các peak tại 1742 cm⁻¹ và 1363 cm⁻¹, được gán cho dao động đặc trưng của liên kết Cu–O; ngoài ra, peak tại 1228 cm⁻¹ cho thấy sự hiện diện của dao động liên kết Cu–Cu [77].

Phổ Raman của vật liệu Cu/Cu₂O/NF–Gly (Hình 3.10B) có các peak tại 218 cm⁻¹ và 630 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Cu(I)–O, và peak tại 1510 cm⁻¹ quan sát được trên

phổ Raman của Cu/Cu₂O–Gly được gán cho dao động của liên kết Cu–O [240], [241].

3.1.1.6. Phổ hủy positron (PAS)

Bảng 3.3. Các thành phần thời gian sống positron và cường độ tương ứng thu được từ phép đo PAL cùng các tham số S và W đặc trưng từ phép đo DB

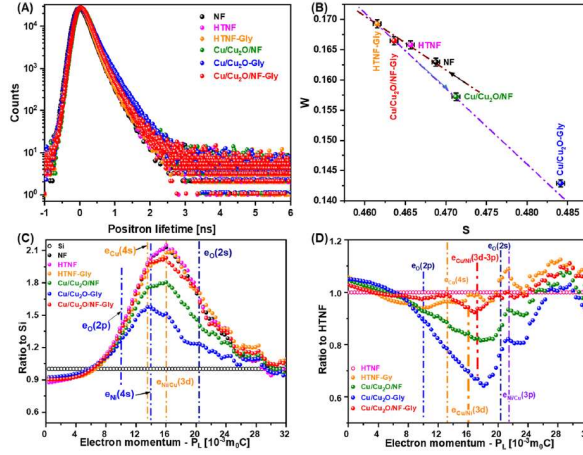
Mẫu	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	I_1 [%]	I_2 [%]	I_3 [%]	S	W
NF	0,121	0,278	0,931	71,3	27,9	0,80	0,4688	0,1629
Cu/Cu ₂ O–Gly	0,129	0,309	0,722	51,4	47,9	0,70	0,4841	0,1429
Cu/Cu ₂ O/NF	0,138	0,307	1,412	63,8	35,9	0,29	0,4712	0,1572
Cu/Cu ₂ O/NF–Gly	0,134	0,288	0,882	67,7	31,7	0,56	0,4636	0,1665

Đối với mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly, giá trị τ_1 đạt khoảng 0,134 ns, cao hơn so với NF (khoảng 0,121 ns), cho thấy các khuyết tật đơn (mono vacancies) là các trung tâm bẫy chiếm ưu thế trong mẫu này [254].

Phổ Doppler mở rộng (DB) (Hình 3.11B) cho thấy các mẫu chứa glycerol đều có giá trị S thấp nhất, minh chứng cho vai trò của glycerol trong việc ổn định bề mặt Ni, hạn chế hòa tan Ni²⁺ và giảm sự tạo thành lỗ rỗng lớn, từ đó tạo ra bề mặt đồng nhất và mật độ khuyết tật thấp hơn.

Phổ phân bố động lượng electron (EMD) sử dụng mẫu HTNF làm mẫu tham chiếu (Hình 3.11D) cho thấy sự gia tăng xác suất hủy positron với electron 4s trong mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly có thể bắt nguồn từ sự hiện diện của các liên kết Cu–Ni. Hơn nữa, phổ EMD của vật liệu tổ hợp Cu/Cu₂O/NF–Gly cho thấy các tín hiệu EMD mạnh hơn

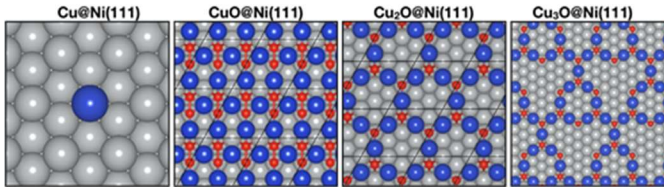
tương ứng với sự hủy positron với $e_O(2s)$ ($PL \sim 10.10^{-3} m_oC$), $e_O(3p)$ ($PL \sim 20,3.10^{-3} m_oC$) và $e_{Ni}(3p)$, cho thấy mật độ liên kết Ni–O–Cu cao hơn so với mẫu Cu/Cu₂O/NF [261].



Hình 3.11. Đặc trưng khuyết tật và trạng thái electron của các vật liệu nghiên cứu

3.1.1.7. Lý thuyết hàm mật độ (DFT)

Đối với nhóm Cu/Ni(111), do bán kính nguyên tử của Cu và Ni tương đương nhau (lần lượt là 128 pm và 124 pm [262]), việc pha tạp Cu vào vị trí khuyết của Ni là thuận lợi và tạo nên các cấu trúc ổn định.



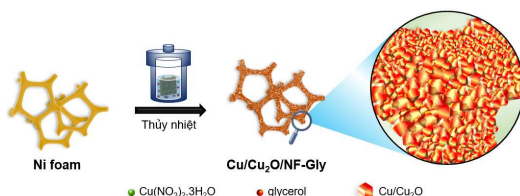
Hình 3.12. Cấu trúc nhìn từ trên xuống của hai nhóm cấu trúc khả dĩ của hệ Cu/Cu₂O/NF

Các tính toán DFT cho thấy $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}(111)$ là cấu trúc ổn định nhất với năng lượng hình thành bề mặt thấp nhất, đạt $0,43 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, và năng lượng liên kết giữa lớp Cu_2O và bề mặt $\text{Ni}(111)$ vào khoảng $0,8 \text{ eV}$.

3.1.1.8. Lý thuyết hàm mật độ (DFT)

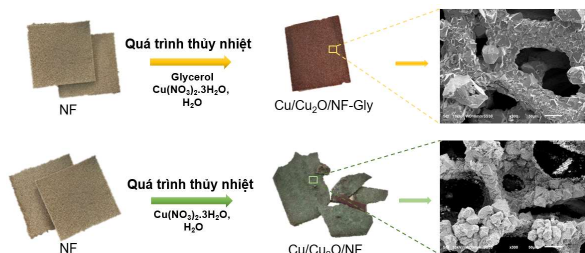
3.1.1.8. Vai trò điều hướng cấu trúc của glycerol trong quá trình hình thành vật liệu $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF-Gly}$

Quá trình tổng hợp vật liệu $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ trên nền NF có sử dụng chất điều hướng cấu trúc glycerol được mô phỏng như Hình 3.15.



Hình 3.15. Sơ đồ mô phỏng quá trình tổng hợp $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF-Gly}$

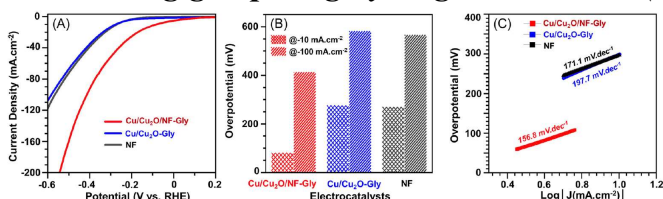
Mẫu tổng hợp không có glycerol trải qua quá trình sụp đổ về mặt cấu trúc bắt nguồn từ phản ứng hóa học giữa cation Cu^{2+} ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$) và kim loại Ni ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ V}$), như thể hiện trong Hình 3.2. Điều này đánh dấu một bước tiến trong quá trình tổng hợp vật liệu gốc Cu trên nền NF thông qua một phương pháp tổng hợp đơn giản.



Hình 3.16. Ảnh chụp vật liệu sau quá trình thủy nhiệt có và không có glycerol

3.1.2. Ứng dụng của vật liệu xúc tác trong phản ứng oxy hóa điện hóa glucose kết hợp sản xuất hydrogen.

3.1.2.1. Phản ứng giải phóng hydrogen ở cathode (HER)

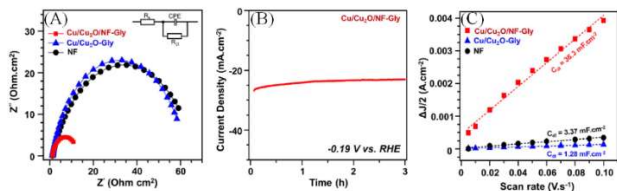


Hình 3.17. Đường cong LSV (A), quá thế tại các mật độ dòng điện đặc trưng (B) và độ dốc Tafel (C) của các vật liệu xúc tác đã tổng hợp

Điện cực Cu/Cu₂O/NF–Gly vượt trội so với các mẫu còn lại và chỉ yêu cầu một quá thế nhỏ (η_{10}) là 82,23 mV để đạt mật độ dòng -10 mA.cm^{-2} .

Ngoài ra, Hình 3.17C cho thấy hệ số Tafel của vật liệu Cu/Cu₂O/NF–Gly là $156,0 \text{ mV.dec}^{-1}$, thấp hơn đáng kể so với các mẫu Cu/Cu₂O–Gly và NF. Biểu đồ Nyquist của điện cực Cu/Cu₂O/NF–Gly cho thấy vòng bán nguyệt nhỏ hơn đáng kể so với các mẫu so sánh (Hình 3.18A), chứng minh rõ ràng khả năng thúc đẩy quá trình truyền điện tích.

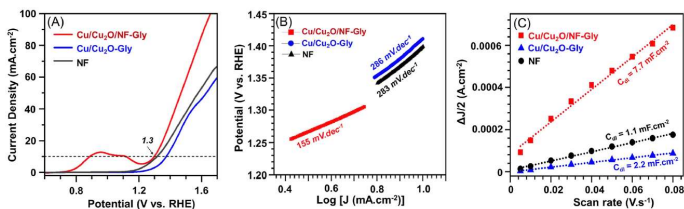
Bên cạnh đó, mẫu Cu/Cu₂O/NF–Gly còn duy trì điện thế –0,19 V so với RHE trong suốt ba giờ (Hình 3.18B), cho thấy độ bền cao của chất xúc tác này trong các ứng dụng HER. Điện cực Cu/Cu₂O/NF–Gly đạt giá trị điện dung lớp kép là 36,3 mF.cm⁻², cao hơn khoảng 11 và khoảng 28 lần so với điện cực NF trần và Cu/Cu₂O–Gly (Hình 3.19).



Hình 3.18. Đặc trưng EIS, độ bền điện hóa và Cdl của các vật liệu xúc tác đã tổng hợp

3.1.3.2. Phản ứng oxi hóa glucose ở anode

Điện thế 1,30 V so với RHE cần thiết để điện cực Cu/Cu₂O/NF–Gly đạt được mật độ dòng điện 10 mA.cm⁻² nằm trong số các giá trị thấp nhất đã được công bố.

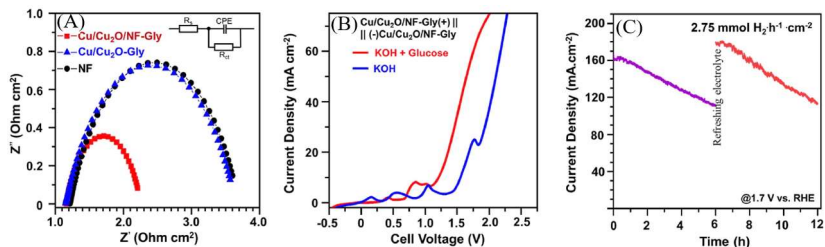


Hình 3.21. Đường cong LSV (A), Độ dốc Tafel (B) và Cdl của các vật liệu xúc tác đã tổng hợp (C)

Chất xúc tác Cu/Cu₂O/NF–Gly cho giá trị độ dốc Tafel nhỏ nhất (155 mV.dec⁻¹), cho thấy động học phản ứng oxi hóa glucose của mẫu này diễn ra nhanh chóng. Ngoài ra, mẫu còn duy trì được hoạt tính sau 3 giờ phản ứng.

Giá trị điện dung lớp kép thu được của điện cực Cu/Cu₂O/NF-Gly là 7,7 mF.cm⁻², cao hơn khoảng 3,5 và 7 lần so với điện cực NF trần và Cu/Cu₂O-Gly.

Đường cong Nyquist thu được của điện cực Cu/Cu₂O/NF-Gly cho thấy hình bán nguyệt nhỏ hơn rõ rệt so với các mẫu Cu/Cu₂O-Gly và NF nguyên bản.



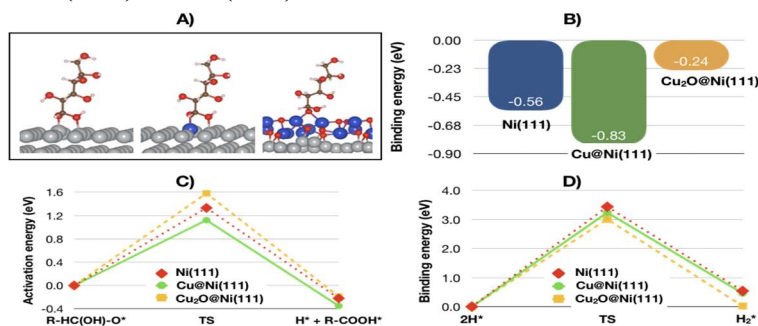
Hình 3.24. Đặc trưng EIS và hiệu suất điện phân glucose của điện cực Cu/Cu₂O/NF-Gly

Cấu hình hai điện cực được lắp ráp sử dụng các điện cực Cu/Cu₂O/NF-Gly làm cả cực dương và cực âm. Hệ thống (-)Cu/Cu₂O/NF-Gly || Cu/Cu₂O/NF-Gly(+) chỉ yêu cầu điện thế thấp là 1,21 V và 1,64 V so với RHE để đạt mật độ dòng 10 và 50 mA.cm⁻² (Hình 3.24B). Độ ổn định của chất xúc tác điện kép Cu/Cu₂O/NF-Gly, được đánh giá ở 1,7 V so với RHE, cho thấy mật độ dòng điện giảm nhẹ sau mỗi chu kỳ (Hình 3.24C).

3.1.2.3. Nghiên cứu cơ chế phản ứng

Các tính toán DFT đã được thực hiện nhằm khảo sát các đặc tính cấu trúc và năng lượng của các trạng thái trung gian quan trọng trong phản ứng oxi hóa glucose (GOR) và phản ứng giải phóng hydrogen (HER) trên các cấu trúc này.

Hình 3.26A cho thấy sự ổn định của R-HC(OH)O* trên Cu/Ni(111) có được là nhờ liên kết O-Cu. Về quá trình giải phóng hydrogen (HER) tại điện cực âm, Hình 3.26D cho thấy mức độ di chuyển của hydrogen và khả năng tạo thành H₂ trên Cu₂O/Ni(111) thấp hơn so với trên Cu/Ni(111) và Ni(111).



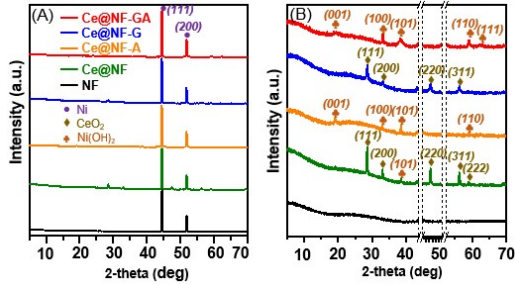
Hình 3.26. Kết quả tính toán DFT cho quá trình GOR và HER trên các bề mặt xúc tác

3.2. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC CeO_x GẮN TRÊN CÁC LỚP NANO β-Ni(OH)₂ TRÊN NỀN NICKEL XỐP ỨNG DỤNG TRONG SẢN XUẤT HYDROGEN THÔNG QUA PHẢN ỨNG OXI HÓA GLUCOSE

3.2.1. Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu

3.2.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

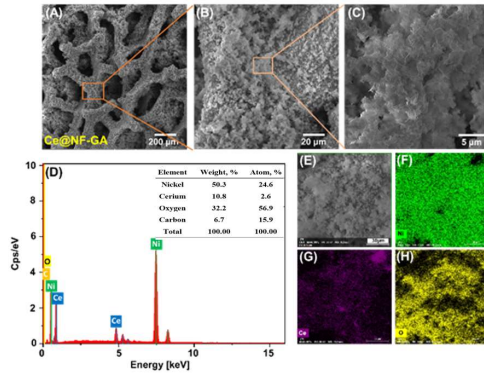
Phổ XRD của mẫu Ce@NF-GA thể hiện các tín hiệu đặc trưng có thể gán cho pha β-Ni(OH)₂ [287], [288], [289].



Hình 3.29. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (A), phóng đại tương ứng của giải đồ XRD (B) của các mẫu sau tổng hợp

3.2.1.2. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Vật liệu Ce@NF-GA thể hiện một hình thái đặc biệt với sự hình thành của các tấm nano (Hình 3.31A–C).

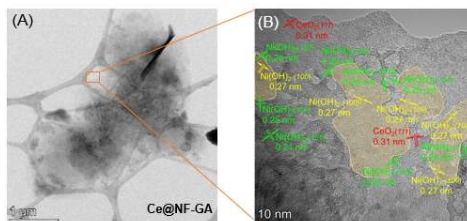


Hình 3.31. Ảnh SEM (A–C), phổ EDX (D) và bản đồ phân bố nguyên tố (E–H) của mẫu Ce@NF-GA

3.2.2.3. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM)

Ảnh TEM và HR-TEM của mẫu Ce@NF-GA cho thấy rõ ràng cấu trúc tấm nano (Hình 3.33). Các khoảng

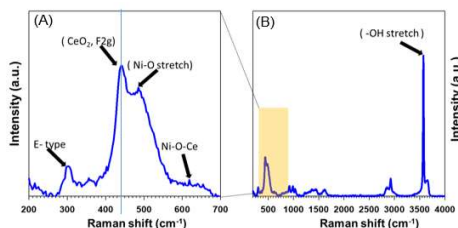
cách mạng tinh thể 0,25 nm và 0,27 nm có thể gán cho các mặt (110) và (100) của tấm nano β -Ni(OH)₂ [290], [291], [292].



Hình 3.32. Ảnh TEM (A) và HR-TEM (B) của mẫu Ce@NF-GA

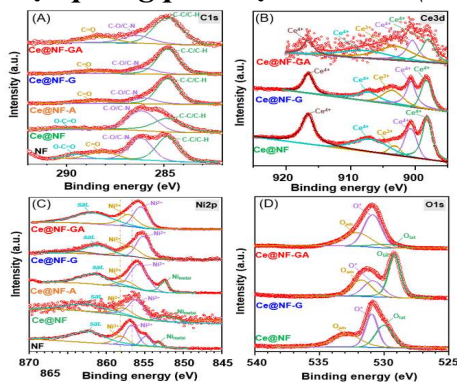
3.2.2.4. Quang phổ Raman

Phổ Raman của mẫu Ce@NF-GA ghi nhận sự dịch đỏ yếu của đỉnh Raman F_{2g} về 440 cm⁻¹ (Hình 3.36A), cho thấy sự hình thành các hạt CeO₂ kích thước nhỏ và tương tác giữa CeO₂ và các pha chứa Ni [299], [300], [301]. Ngoài ra, các đỉnh đáng chú ý tại 296 cm⁻¹, 486 cm⁻¹ và 3574 cm⁻¹ có thể lần lượt được gán cho dao động kiểu E của mạng tinh thể Ni-OH, dao động kéo dài Ni-O và dao động đối xứng của nhóm -OH trong β -Ni(OH)₂ [290], [302]. Đặc biệt, đỉnh tại 619 cm⁻¹ có thể được gán cho tương tác Ni-O-Ce [303], [304].



Hình 3.35. Phổ Raman của mẫu Ce@NF-GA

3.2.2.5. Kỹ thuật quang phổ điện tử tia X (XPS)



Hình 3.37. Phổ XPS tổng quan (A) và phổ XPS tập trung vào C1s (A), Ce3d (B), Ni2p (C), và O1s (D) của các mẫu được tổng hợp

Hình 3.37B thể hiện phân tích tách đỉnh Ce3d_{3/2} của mẫu Ce@NF-GA. Đỉnh tại 903,2 eV được gán cho trạng thái oxi hóa Ce³⁺, trong khi bốn đỉnh tại 898,2; 900,7; 907,1 và 916,5 eV được gán cho trạng thái Ce⁴⁺ [305], [306], [307]. Phổ Ni2p của mẫu Ce@NF-GA bao gồm ba thành phần chính (Hình 3.37C). Đỉnh tại 853,2 eV được gán cho kim loại Ni [310], trong khi các đỉnh tại 855,5 và 857,1 eV tương ứng với trạng thái oxi hóa Ni²⁺ và Ni³⁺ [311], [312]. Phổ O1s của mẫu Ce@NF-GA (Hình 3.38D) được tách thành ba đỉnh tại 529,8; 530,8 và 532,6 eV, lần lượt được gán cho oxygen mạng tinh thể, oxygen có liên kết kém và các phân tử H₂O hấp phụ [313], [314].

3.2.1.6. Vai trò điều hướng cấu trúc của glycerol và acetic acid trong quá trình hình thành vật liệu Ce@NF-GA

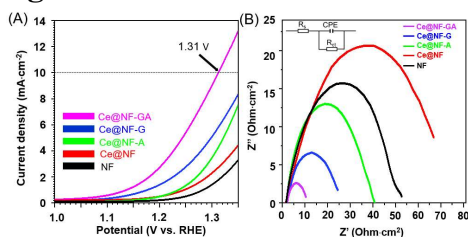
Quá trình tổng hợp điện cực $\text{CeO}_x/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ giàu khuyết tật được thực hiện thông qua phương pháp thủy nhiệt một bước, bao gồm sự tham gia của chất nền NF, như được mô phỏng trong Hình 3.38.



Hình 3.38. Sơ đồ mô phỏng quá trình tổng hợp mẫu Ce@NF-GA

Đáng chú ý, sự hiện diện của các phân tử glycerol và acetic acid tạo ra hiệu ứng cộng hưởng, thúc đẩy sự hình thành các tấm nano giàu khuyết tật trên khung NF.

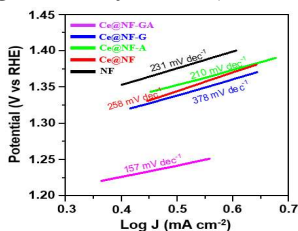
3.2.3. Ứng dụng của vật liệu xúc tác trong phản ứng oxy hóa điện hóa glucose



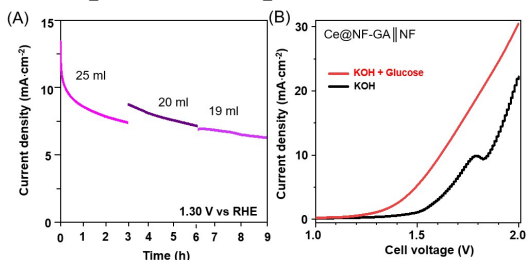
Hình 3.40. Đường cong LSV (A), đặc trưng EIS của các mẫu vật liệu xúc tác đã tổng hợp

Mẫu Ce@NF-GA cần điện thế thấp là 1,31 V so với RHE để đạt được mật độ dòng điện là 10 mA.cm^{-2} (Hình 3.40A). Mẫu Ce@NF-GA thể hiện điện trở chuyển điện

tích thấp nhất, chứng tỏ khả năng dẫn điện và chuyển tải điện tích vượt trội, có thể bắt nguồn từ cấu trúc tấm nano $\text{CeO}_x/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ giàu khuyết tật (Hình 3.40B).



Hình 3.41. Hệ số Tafel của các vật liệu xúc tác sau tổng hợp tại tốc độ quét $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$



Hình 3.43. Hiệu suất điện phân GOR của vật liệu xúc tác Ce@NF-GA

Xúc tác Ce@NF-GA duy trì độ ổn định tốt với sự suy giảm mật độ dòng sau 3 chu kỳ liên tiếp (tương đương khoảng 9 giờ vận hành) (Hình 3.43A). Ngoài ra, mẫu Ce@NF-GA cho tốc độ tạo hydrogen lần lượt là 0,15 và 0,8 $\text{mmol.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ tại 1,30 V và 1,56 V so với RHE, tương ứng với hiệu suất Faraday xấp xỉ 100%. Hơn nữa, cặp điện cực tế bào điện hóa $\text{Ce@NF-GA} \parallel \text{NF}$ yêu cầu điện áp 1,61 V để đạt mật độ dòng 10 mA.cm^{-2} trong ứng dụng GOR,

thấp hơn đáng kể so với phản ứng OER (1,85 V), như thể hiện trong Hình 3.43B.

3.2.4. So sánh hiệu suất xúc tác của các vật liệu đã tổng hợp

Trên cơ sở phương pháp tổng hợp này, bốn hệ vật liệu khác nhau đã được phát triển, bao gồm: (i) hệ Cu/Cu₂O/NF-Gly với cấu trúc dị thể kim loại–oxide, (ii) hệ CeO_x/β-Ni(OH)₂/NF với cấu trúc dạng tấm nano Ni(OH)₂ giàu khuyết tật oxygen, (iii) hệ Ce@NF với pha CeO₂ phân tán trên nền NF, và (iv) hệ Mn@NF với cấu trúc nano sợi MnOOH bao phủ bề mặt nền. Kết quả so sánh được trình bày trong Bảng 3.10.

Bảng 3.10. So sánh các điện thế cần thiết cho mật độ dòng điện 10 mA.cm⁻² đối với các vật liệu xúc tác điện hóa đã tổng hợp

Vật liệu xúc tác điện hóa	Phản ứng	Dung dịch điện phân	Điện thế
Ce@NF	Oxi hóa urea	KOH 1 M và Urea 0,33 M	1,41 V
Cu/Cu ₂ O/NF-Gly	Oxi hóa glucose	KOH 1 M và Glucose 0,1 M	1,30 V
Ce@NF-GA	Oxi hóa glucose	KOH 1 M và Glucose 0,1 M	1,31 V
Mn@NF	Oxi hóa glucose	KOH 1 M và Glycerol 0,1 M	1,35 V

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu đạt được, luận án đã làm rõ một số đóng góp khoa học quan trọng trong việc phát triển và tối ưu hóa vật liệu xúc tác điện hóa trên nền nickel foam, cụ thể như sau:

1. Đã sử dụng glycerol trong phương pháp thủy nhiệt đơn giản để tổng hợp thành công vật liệu Cu/Cu₂O trên nền NF (kí hiệu Cu/Cu₂O/NF–Gly) và thông qua phân tích các kết quả đặc trưng vật liệu, đã chứng minh được vai trò điều hướng cấu trúc của glycerol. Không chỉ là tác nhân then chốt thúc đẩy sự hình thành và phân bố của các tâm hoạt động xúc tác Cu và Cu₂O, glycerol còn đóng vai trò bảo vệ nền NF và duy trì độ bền cấu trúc vật liệu. Đặc biệt, bản chất giao diện của vật liệu được làm sáng tỏ thông qua sự tồn tại của các liên kết Cu–Ni và Ni–O–Cu, được chứng minh bằng phổ hủy positron (PAS) và tính toán DFT.

2. Đã sử dụng phối hợp glycerol và acetic acid để tổng hợp thành công vật liệu CeO_x/β–Ni(OH)₂ giàu khuyết tật được phân bố dưới dạng các tấm nano trên nền NF (kí hiệu Ce@NF–GA). Kết quả khảo sát bằng các phương pháp đặc trưng vật liệu đã thể hiện vai trò của glycerol là tham gia điều chỉnh quá trình khử và góp phần tạo khuyết tật oxygen, trong khi acetic acid định hướng tăng trưởng tinh thể thông qua hấp phụ chọn lọc, dẫn đến sự hình thành các tấm nano β–Ni(OH)₂. Sự hình thành liên kết giao diện Ni–O–Ce cùng với mật độ khuyết tật oxygen cao được xác nhận, góp phần tạo nên hệ CeO_x/β–Ni(OH)₂ có cấu trúc nano hai chiều và tương tác liên pha hiệu quả. Cách tiếp cận này thể hiện một hướng thiết kế vật liệu mới, cho thấy cấu trúc và khuyết tật của vật liệu có thể được hình thành và điều chỉnh ngay trong quá trình tổng hợp nhờ các chất điều hướng cấu trúc có bộ khung và nhóm chức hữu cơ.

3. Cả hai loại vật liệu này đều là xúc tác có hiệu quả cho phản ứng oxi hóa điện hóa glucose đồng thời giải phóng hydrogen. Vật liệu Ce@NF-GA chỉ yêu cầu điện thế 1,31 V so với RHE để đạt mật độ dòng 10 mA.cm⁻². Ngoài ra, Ce@NF-GA thể hiện khả năng vận chuyển điện tích cao và độ ổn định tốt trong 3 chu kỳ hoạt động liên tiếp, mang lại hiệu suất Faradaic cao (~100%) đối với quá trình sản xuất hydrogen. Điện cực Cu/Cu₂O/NF-Gly thể hiện hoạt tính xúc tác điện hóa vượt trội đối với cả HER và GOR, qua đó có thể được xếp vào nhóm những vật liệu có hiệu suất tốt nhất đã được công bố. Đáng chú ý, xúc tác Cu/Cu₂O/NF-Gly cho thấy diện tích bề mặt hoạt hóa điện hóa (ECSA) rất lớn cùng khả năng truyền điện tích được cải thiện đáng kể. Khi vật liệu được sử dụng đồng thời làm cathode và anode, nó đạt tốc độ giải phóng hydrogen lên đến 2,75 mmol.h⁻¹.cm⁻², tương ứng với hiệu suất Faradaic (FE) đáng chú ý là 100,1% trong hệ sản xuất hydrogen kết hợp oxi hóa glucose tại 1,7 V so với RHE. Ngoài ra, hệ (+) Cu/Cu₂O/NF-Gly || Cu/Cu₂O/NF-Gly (-) yêu cầu điện thế thấp, lần lượt là 1,21 và 1,64 V để đạt mật độ dòng 10 mA.cm⁻² và 50 mA.cm⁻² cho phản ứng oxi hóa glucose ở anode và phản ứng giải phóng khí hydrogen ở cathode.

Đây là một hướng tiếp cận mới trong tổng hợp vật liệu xúc tác điện hóa, dựa trên việc sử dụng các tác nhân hữu cơ nhằm điều chỉnh cấu trúc nano, trạng thái oxi hóa và mật độ khuyết tật của vật liệu. Bên cạnh đó, các đặc điểm hình thành và tương tác giao diện của hệ vật liệu cũng được

phân tích, qua đó cung cấp thêm cơ sở cho việc hiểu cơ chế hoạt động và cho thấy khả năng ứng dụng trong các hệ sản xuất hydrogen tiết kiệm năng lượng kết hợp oxy hóa các hợp chất hữu cơ. Những kết quả này có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

I. Tạp chí trong nước

1. **Nguyễn Công Hồng Nhật**, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Lê Lâm Sơn, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Cao Thành Lộc, Trần Thanh Thiện, Lê Trung Hiếu (2026), Vật liệu xúc tác điện hóa cerium trên nền nickel foam cho phản ứng oxy hóa urea, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế*, Tập 33, số 2, <https://doi.org/10.64302/joshusc.v33n2.1324>.

2. **Nguyễn Công Hồng Nhật**, Bùi Đức Duy, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Đình Minh Tuấn, Phan Thị Hằng Nga, Lê Lâm Sơn, Nguyễn Chinh Chiến, Lê Trung Hiếu (2026), Nghiên cứu vật liệu xúc tác mangan trên nền bột niken cho phản ứng điện hóa oxy hóa glycerol, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự Nhiên*, Tập 135, số 1A, <https://doi.org/10.26459/hueunijns.v135i1A.7760>.

II. Tạp chí quốc tế (WoS/Scopus)

3. **Cong Hong Nhat Nguyen**, Dinh Truong Nguyen, Trung Hieu Le, Lam Son Le, Nga Hang Thi Phan, Thi-Thao-Van Nguyen, Nguyen Van Tiep, Ekaterina Korneeva, Anh Tuyen Luu, My Uyen Dao, Minh Tuan Nguyen Dinh and

Chinh Chien Nguyen (2025), “CeO_x–anchored β–Ni(OH)₂ nanosheets onto nickel foam for efficient energy–saving hydrogen production via an electrocatalytic glucose oxidation reaction”, *Nanoscale Advances*, Volume 7, Article number: 1118, <https://doi.org/10.1039/d4na00892h>, (SCIE, Q1, IF = 4,7).

4. **Cong Hong Nhat Nguyen**, Chinh Chien Nguyen, To Luong Nguyen, Trung Hieu Le, Minh Tuan Nguyen Dinh, Do Thi Thuy Van, Hue Thi Pham, Hue Ngoc Thi Nguyen, Tuyen Anh Luu, Ngoc Linh Nguyen, My Uyen Dao, Quang Hung Nguyen, Hai Khoa Le, and Quyet Van Le (2025), “Cu/Cu₂O Nanoparticle–Decorated Nickel Foam as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution and Glucose Oxidation”. *ACS Applied Nano Materials* Volume 8, Article number: 10651, <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c01579>, (SCIE, Q1, IF = 5,5).

HUE UNIVERSITY
UNIVERSITY OF SCIENCES

NGUYEN CONG HONG NHAT

**SYNTHESIS OF Cu-, Ce-, AND Mn-BASED
ELECTROCATALYSTS ON NICKEL FOAM
FOR HYDROGEN PRODUCTION AND
OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

**SUMMARY OF THE DOCTORAL
DISSERTATION IN CHEMISTRY**

HUE, 2026

HUE UNIVERSITY
UNIVERSITY OF SCIENCES

NGUYEN CONG HONG NHAT

**SYNTHESIS OF Cu-, Ce-, AND Mn-BASED
ELECTROCATALYSTS ON NICKEL FOAM
FOR HYDROGEN PRODUCTION AND
OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

Major: Organic Chemistry

Code: 944.01.14

**SUMMARY OF THE DOCTORAL
DISSERTATION IN CHEMISTRY**

Scientific Supervisors:

- 1. Assoc. Prof. Dr. Le Trung Hieu**
- 2. Dr. Nguyen Chinh Chien**

HUẾ, 2026

INTRODUCTION

In the context of growing global energy demand and increasing environmental and climate challenges, the development of sustainable energy conversion and storage technologies has become a major research priority. Hydrogen is widely recognized as a promising clean energy carrier owing to its high energy density, renewability, and carbon-free utilization. However, most hydrogen is currently produced from fossil fuels, resulting in high energy consumption and significant greenhouse gas emissions [1]. Therefore, developing efficient and environmentally friendly routes for green hydrogen production is of great scientific and practical importance.

Among available technologies, water electrolysis is considered one of the most promising methods for clean hydrogen production. However, its efficiency is limited by the oxygen evolution reaction (OER), which exhibits sluggish kinetics and requires a high overpotential. Replacing the OER with the electrooxidation of biomass-derived organic compounds has emerged as an attractive strategy [2]. In particular, glucose oxidation can reduce the cell voltage while simultaneously producing value-added chemicals such as gluconic and glucaric acids, which are widely used in the chemical, food, and pharmaceutical industries [3].

The performance of electrolysis systems largely

depends on electrocatalytic materials. Transition metal-based catalysts, including Cu, Ni, Co, Fe, Mn, and CeO₂, have attracted extensive attention because of their low cost, abundance, and high catalytic activity in alkaline media. Meanwhile, nanostructure, interface, and defect engineering have provided effective approaches for enhancing catalytic activity and durability. Direct growth of catalysts on three-dimensional conductive substrates such as nickel foam (NF) further improves charge transfer and electrocatalytic performance.

Despite significant progress, developing electrocatalysts with optimized structures, high stability, and excellent performance for coupled organic electrooxidation remains challenging. In particular, the relationships among synthesis conditions, structural characteristics, surface defects, and electrochemical properties require further investigation to guide the design of advanced electrocatalysts for sustainable energy applications.

Based on these considerations, this dissertation focuses on **“Synthesis and Investigation of Cu-, Ce-, and Mn-Based Electrocatalysts on Nickel Foam for Hydrogen Production and Organic Compound Oxidation”**.

Chapter 1

LITERATURE REVIEW

1.1. FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL

WATER SPLITTING

1.1.1. Water Electrolysis Reactions

1.1.2. Water Electrolysis in Alkaline Media

1.1.3. Hydrogen Production Coupled with the Electrooxidation of Organic Compounds

1.2. ELECTROCATALYTIC MATERIALS

1.2.1. Overview of Electrocatalytic Materials

1.2.2. Cu-Based Electrocatalytic Materials

1.2.3. CeO₂-Based Electrocatalytic Materials

1.2.4. Mn-Based Electrocatalytic Materials

1.2.5. Nanostructured Materials on Nickel Foam (NF)

1.2.6. Structure-Directing Agents in the Synthesis of Electrocatalytic Materials

1.3. ELECTROCHEMICAL GLUCOSE OXIDATION

1.3.1. Noble Metal-Based Catalysts

1.3.2. Transition Metal-Based Catalysts

1.3.3. Electrochemical Conversion of Glucose Coupled with Hydrogen Production

Chapter 2

RESEARCH CONTENTS AND METHODOLOGY

2.1. RESEARCH CONTENTS

- Synthesis of Cu/Cu₂O/NF–Gly electrocatalytic materials and investigation of their catalytic performance toward electrochemical glucose oxidation coupled with hydrogen evolution reaction.
- Synthesis of Ce@NF–GA electrocatalytic materials and investigation of their catalytic performance toward

electrochemical glucose oxidation coupled with hydrogen evolution reaction.

- Synthesis of Mn@NF electrocatalytic materials and investigation of their catalytic performance toward electrochemical glucose oxidation coupled with hydrogen evolution reaction.

2.2. EXPERIMENTAL SECTION

2.2.1. Chemicals

2.2.2. Synthesis of Transition Metal-Based Electrocatalytic Materials

2.2.3. Evaluation of the Electrocatalytic Activity of the Synthesized Materials

2.3. RESEARCH METHODS

2.3.1. Material Characterization Techniques

2.3.2. Electrochemical Measurement Methods

Chapter 3

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SYNTHESIS OF Cu/Cu₂O MATERIALS ON NICKEL FOAM FOR GLUCOSE OXIDATION COUPLED WITH HYDROGEN PRODUCTION

3.1.1. Structural Characterization of the Materials

3.1.1.1. X-ray Diffraction (XRD) Patterns

The Cu/Cu₂O/NF–Gly sample exhibited well-defined diffraction peaks located at 43.3°, 50.4°, and 29.6°, 36.4°, 42.3°, and 61.2°, corresponding to the (111) and (200) crystallographic planes of metallic Cu, and the (110),

(111), (200), and (220) planes of octahedral Cu_2O particles, respectively [175].

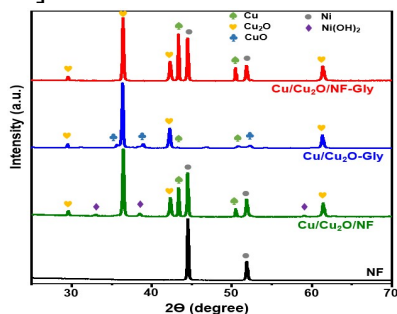


Figure 3.1. XRD patterns of NF, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}\text{-Gly}$, and $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF}\text{-Gly}$

3.1.1.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF}\text{-Gly}$ sample exhibited a surface fully covered with smooth octahedral particles, which is the characteristic morphology of Cu_2O particles (Figure 3.2D).

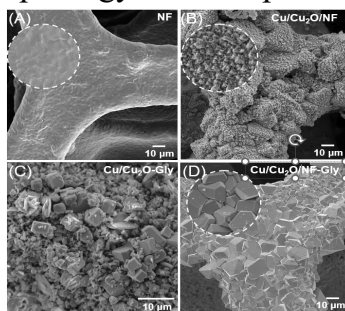


Figure 3.2. SEM images of NF (A), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF}$ (B), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}\text{-Gly}$ (C), and $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NF}\text{-Gly}$ (D).

3.1.1.3. Transmission Electron Microscopy (TEM) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM)

The morphological observation of the Cu/Cu₂O/NF–Gly sample revealed well-defined octahedral crystalline particles uniformly distributed over the surface. Furthermore, the HR–TEM image demonstrated distinct lattice fringes with interplanar spacings of 0.18 nm, 0.20 nm, and 0.17 nm, corresponding to the (200) and (111) planes of Cu and the (211) plane of Cu₂O, respectively (Figure 3.5B) [225], [226].

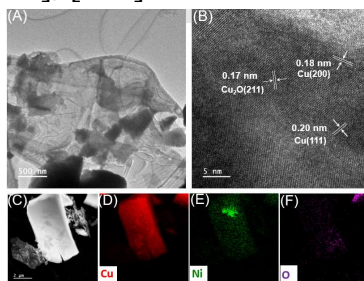


Figure 3.5. TEM image (A), HR–TEM image (B), and EDS spectra (C–F) of Cu/Cu₂O/NF–Gly.

3.1.1.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

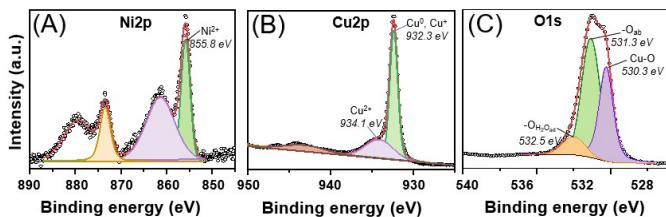


Figure 3.8. XPS spectra of Ni (A), Cu (B), and O (C) for the Cu/Cu₂O/NF–Gly sample

The Cu2p XPS spectrum of the Cu/Cu₂O/NF–Gly material can be deconvoluted into two chemical states (Figure 3.8B). The main peak at 932.3 eV was assigned to

Cu(0) and Cu⁺ oxidation states, whereas the lower-intensity signal at 934.1 eV was attributed to the Cu(II) oxidation state. The O1s XPS spectrum of Cu/Cu₂O/NF–Gly was resolved into two major peaks located at 530.30 eV and 531.3 eV, which can be attributed to lattice oxygen in Cu₂O and adsorbed oxygen species, respectively (Figure 3.8C). The small peak centered at 532.5 eV was assigned to adsorbed H₂O molecules [183].

3.1.1.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman Spectroscopy

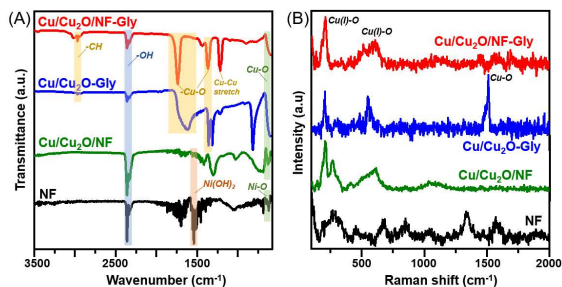


Figure 3.10. FTIR spectra (A) and Raman spectra (B) of Cu/Cu₂O/NF–Gly, Cu/Cu₂O–Gly, Cu/Cu₂O/NF, and NF samples

The FTIR spectrum of the Cu/Cu₂O/NF–Gly sample (Figure 3.10A) exhibited characteristic peaks at 1742 cm⁻¹ and 1363 cm⁻¹, which were assigned to the vibrational modes of Cu–O bonds. In addition, the peak at 1228 cm⁻¹ indicated the presence of Cu–Cu bond vibrations [77].

The Raman spectrum of the Cu/Cu₂O/NF–Gly material (Figure 3.10B) displayed characteristic peaks at 218 cm⁻¹ and 630 cm⁻¹ corresponding to Cu(I)–O bonds,

while the peak at 1510 cm^{-1} observed in the Raman spectrum of Cu/Cu₂O–Gly was attributed to the vibration of Cu–O bonds [240], [241].

3.1.1.6. Positron Annihilation Spectroscopy (PAS)

Table 3.3. Positron lifetime components and their corresponding intensities obtained from positron annihilation lifetime (PAL) measurements, together with the characteristic *S* and *W* parameters derived from Doppler broadening (DB) measurements.

Samples	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	I_1 [%]	I_2 [%]	I_3 [%]	S	W
NF	0,121	0,278	0,931	71,3	27,9	0,80	0,4688	0,1629
Cu/Cu ₂ O–Gly	0,129	0,309	0,722	51,4	47,9	0,70	0,4841	0,1429
Cu/Cu ₂ O/NF	0,138	0,307	1,412	63,8	35,9	0,29	0,4712	0,1572
Cu/Cu ₂ O/NF–Gly	0,134	0,288	0,882	67,7	31,7	0,56	0,4636	0,1665

For the Cu/Cu₂O/NF–Gly sample, τ_1 increased to ~ 0.134 ns compared with ~ 0.121 ns for NF, indicating that mono-vacancy defects were the predominant positron trapping centers [254].

The Doppler broadening spectra (Figure 3.11B) showed that glycerol-containing samples exhibited the lowest *S* values, confirming that glycerol stabilized the Ni surface, suppressed Ni²⁺ dissolution, and reduced large-void formation, thereby producing a more homogeneous surface with fewer defects.

The electron momentum distribution (EMD) spectra using HTNF as the reference (Figure 3.11D) revealed a

higher probability of positron annihilation with 4s electrons in Cu/Cu₂O/NF–Gly, suggesting the formation of Cu–Ni bonds. In addition, stronger EMD signals associated with eO(2s) (PL $\approx 10 \times 10^{-3}$ moc), eO(3p) (PL $\approx 20.3 \times 10^{-3}$ moc), and eNi(3p) indicated a higher density of Ni–O–Cu bonds than in Cu/Cu₂O/NF [261].

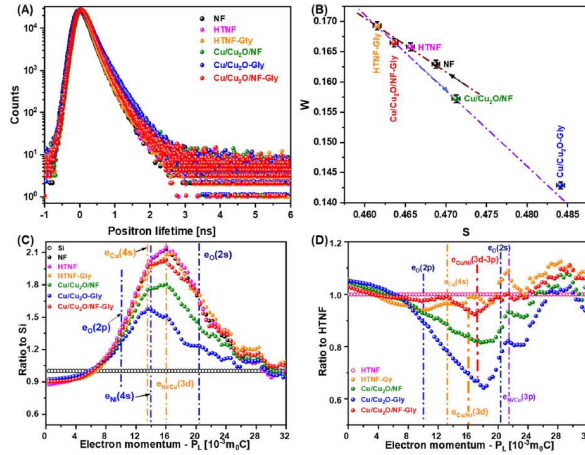


Figure 3.11. Defect characteristics and electron states of the investigated materials.

3.1.1.7. Density Functional Theory (DFT)

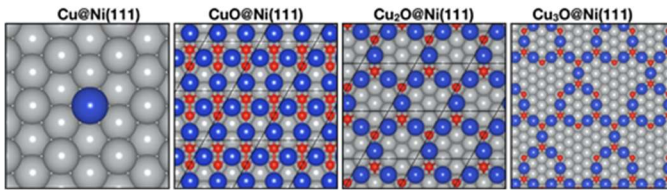


Figure 3.12. Top-view structures of two possible structural configurations of the Cu/Cu₂O/NF system

For the Cu/Ni(111) system, because the atomic radii of Cu and Ni are relatively similar (128 pm and 124 pm,

respectively [262]), the incorporation of Cu into Ni vacancy sites is energetically favorable and leads to the formation of stable structures.

The DFT calculations revealed that $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}(111)$ is the most stable structure, exhibiting the lowest surface formation energy of $0.43 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, while the binding energy between the Cu_2O layer and the $\text{Ni}(111)$ surface was approximately 0.8 eV .

3.1.1.8. Structure-Directing Role of Glycerol in the Formation of Cu/Cu₂O/NF–Gly Materials

The synthesis process of Cu/Cu₂O materials on NF in the presence of glycerol as a structure-directing agent is illustrated in Figure 3.15.

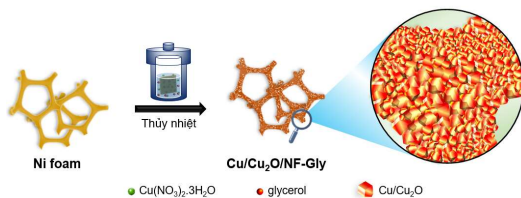


Figure 3.15. Schematic illustration of the synthesis process of Cu/Cu₂O/NF–Gly

The sample synthesized without glycerol underwent structural collapse due to the chemical reaction between Cu^{2+} cations and metallic Ni, as illustrated in Figure 3.2. This finding represents an important advancement in the

synthesis of Cu-based materials on NF through a simple synthetic approach.

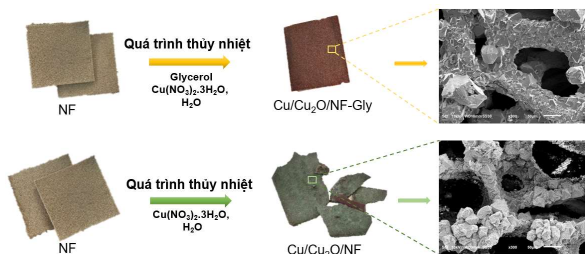


Figure 3.16. Photographs of the materials after the hydrothermal process with and without glycerol

3.1.2. Application of the Electrocatalytic Materials for Electrochemical Glucose Oxidation Coupled with Hydrogen Production

3.1.2.1. Hydrogen Evolution Reaction (HER) at the Cathode

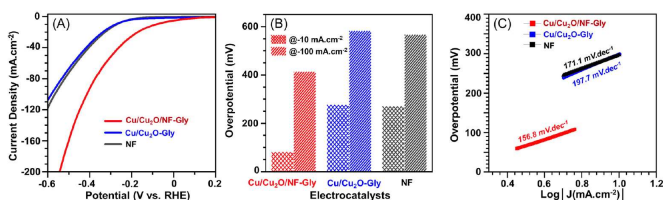


Figure 3.17. LSV curves (A), overpotentials at characteristic current densities (B), and Tafel slopes (C) of the synthesized electrocatalytic materials.

The Cu/Cu₂O/NF–Gly electrode exhibited superior performance compared with the other samples and required only a low overpotential (η_{10}) of 82.23 mV to achieve a current density of 10 mA·cm⁻².

Furthermore, the Cu/Cu₂O/NF-Gly catalyst exhibited a Tafel slope of 156.0 mV·dec⁻¹, markedly lower than those of Cu/Cu₂O-Gly and NF (Figure 3.17C). The smaller semicircle diameter observed in its Nyquist plot (Figure 3.18A) confirmed enhanced charge-transfer kinetics. Moreover, the catalyst maintained a stable potential of -0.19 V versus RHE for 3 h (Figure 3.18B), demonstrating excellent HER stability. The double-layer capacitance (C_{dl}) reached 36.3 mF·cm⁻², approximately 11 and 28 times higher than those of bare NF and Cu/Cu₂O-Gly, respectively (Figure 3.19)

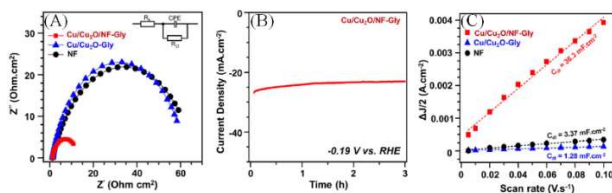


Figure 3.18. EIS characteristics, electrochemical stability, and C_{dl} values of the synthesized electrocatalysts.

3.1.3.2. Glucose Oxidation Reaction at the Anode

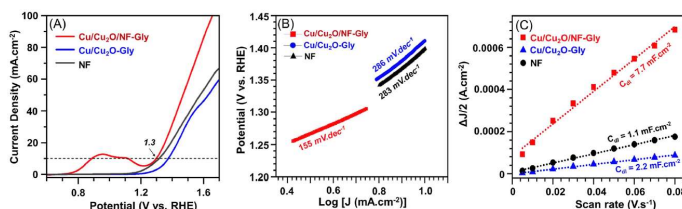


Figure 3.21. LSV curves (A), Tafel slopes (B), and double-layer capacitance (C_{dl}) values of the synthesized electrocatalytic materials (C)

The Cu/Cu₂O/NF–Gly electrode required only 1.30 V versus RHE to deliver 10 mA·cm⁻², among the lowest values reported to date. It also exhibited the lowest Tafel slope (155 mV·dec⁻¹), indicating fast glucose oxidation kinetics, and maintained stable activity for 3 h. Furthermore, its Cdl value (7.7 mF·cm⁻²) was approximately 3.5 and 7 times higher than those of bare NF and Cu/Cu₂O–Gly, respectively. The significantly smaller Nyquist semicircle further confirmed enhanced charge-transfer characteristics

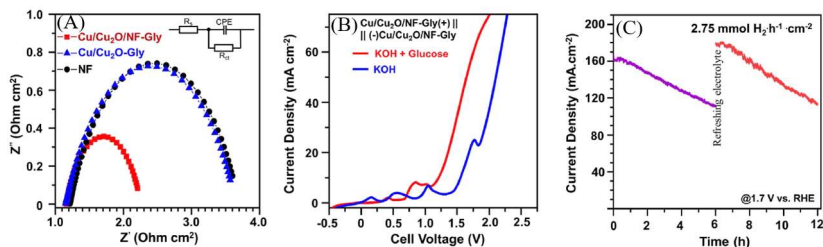


Figure 3.24. EIS characteristics and glucose electrolysis performance of the Cu/Cu₂O/NF–Gly electrode

A two-electrode configuration was assembled using Cu/Cu₂O/NF–Gly electrodes as both the anode and cathode. The (–)Cu/Cu₂O/NF–Gly || Cu/Cu₂O/NF–Gly(+) system required only low cell voltages of 1.21 V and 1.64 V versus RHE to achieve current densities of 10 and 50 mA·cm⁻², respectively (Figure 3.24B). The stability of the bifunctional Cu/Cu₂O/NF–Gly catalyst, evaluated at 1.7 V versus RHE, showed only a slight decrease in current density after each cycle (Figure 3.24C).

3.1.2.3. Investigation of the Reaction Mechanism

DFT calculations were conducted to elucidate the structural and energetic features of key intermediates involved in the glucose oxidation reaction (GOR) and hydrogen evolution reaction (HER). As shown in Figure 3.26A, the stability of the R–HC(OH)O* intermediate on Cu/Ni(111) is attributed to O–Cu bond formation. For HER, Figure 3.26D indicates that hydrogen migration and H₂ formation are less favorable on Cu₂O/Ni(111) than on Cu/Ni(111) and Ni(111).

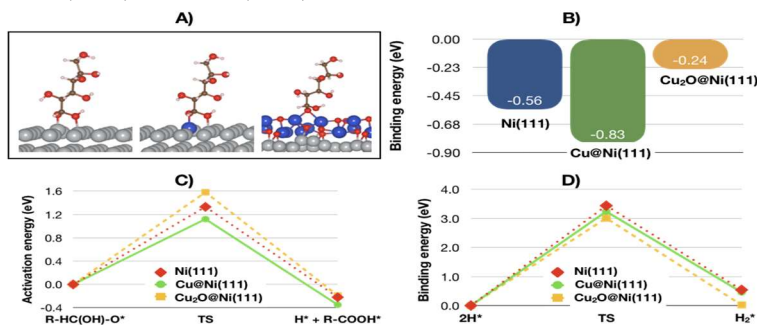


Figure 3.26. DFT calculation results for the GOR and HER processes on different catalytic surfaces.

3.2. SYNTHESIS OF CeO_x CATALYSTS ANCHORED ON β–Ni(OH)₂ NANOLAYERS SUPPORTED ON NICKEL FOAM FOR HYDROGEN PRODUCTION VIA GLUCOSE OXIDATION

3.2.1. Structural Characterization of the Materials

3.2.1.1. X-ray Diffraction (XRD)

The XRD spectrum of the Ce@NF–GA sample exhibited characteristic signals that can be assigned to the β–Ni(OH)₂ phase [287], [288], [289].

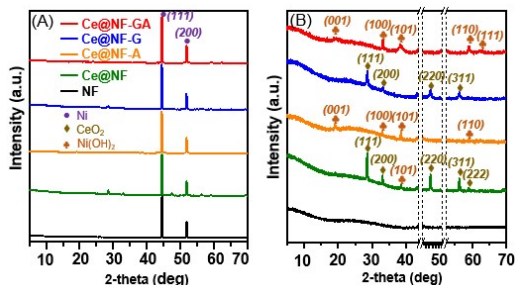


Figure 3.29. X-ray diffraction (XRD) patterns (A) and the corresponding enlarged XRD patterns (B) of the synthesized samples

3.2.1.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The Ce@NF-GA material exhibited a distinctive morphology characterized by the formation of nanosheets (Figure 3.31A–C).

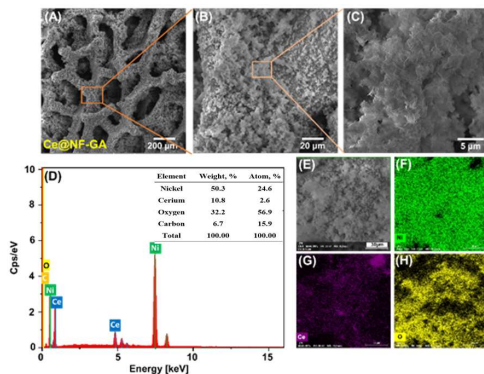


Figure 3.31. SEM images (A–C), EDX spectrum (D), and elemental mapping images (E–H) of the Ce@NF-GA sample.

3.2.2.3. Transmission Electron Microscopy (TEM) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM)

The TEM and HR-TEM images of the Ce@NF-GA sample clearly revealed the nanosheet structure (Figure 3.33). The lattice spacings of 0.25 nm and 0.27 nm can be assigned to the (110) and (100) planes of β -Ni(OH)₂ nanosheets, respectively [290], [291], [292].

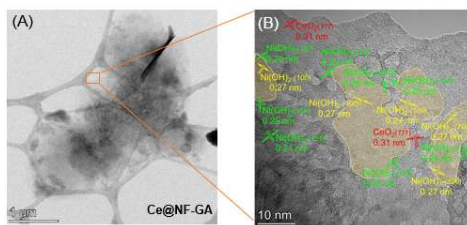


Figure 3.32. TEM image (A) and HR-TEM image (B) of the Ce@NF-GA sample.

3.2.2.4. Raman Spectroscopy

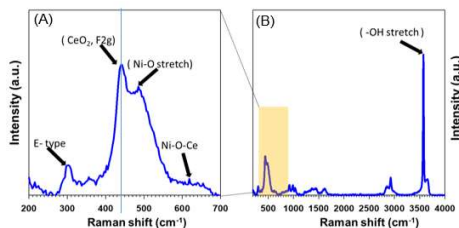


Figure 3.35. Raman spectrum of the Ce@NF-GA sample.

The Raman spectrum of Ce@NF-GA showed a slight red shift of the F₂g peak to 440 cm⁻¹ (Figure 3.36A), indicating the formation of small CeO₂ particles and their interaction with Ni-containing phases [299–301].

Additional peaks at 296, 486, and 3574 cm^{-1} were assigned to Ni–OH lattice vibrations, Ni–O stretching, and –OH vibrations in $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, respectively [290], [302]. The peak at 619 cm^{-1} further confirmed Ni–O–Ce interactions [303], [304].

3.2.2.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

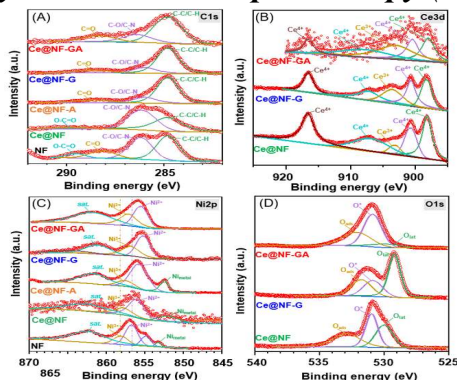


Figure 3.37. Survey XPS spectrum (A) and high-resolution XPS spectra focused on C1s (A), Ce3d (B), Ni2p (C), and O1s (D) of the synthesized samples.

XPS analysis of Ce@NF–GA revealed mixed $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ species in the Ce3d spectrum (Figure 3.37B). The Ni2p spectrum (Figure 3.37C) confirmed the coexistence of metallic Ni, Ni^{2+} , and Ni^{3+} species, while the O1s spectrum (Figure 3.38D) was composed of lattice oxygen, surface oxygen species, and adsorbed H_2O [305–314].

3.2.1.6. Structure-Directing Role of Glycerol and Acetic Acid in the Formation of Ce@NF–GA Materials

The synthesis of the defect-rich $\text{CeO}_x/\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{NF}$ electrode was carried out via a one-step

hydrothermal method involving the participation of the NF substrate, as illustrated in Figure 3.38.

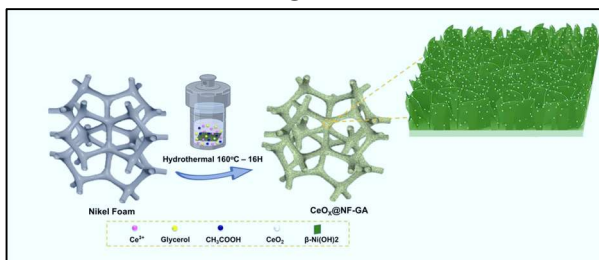


Figure 3.38. Schematic illustration of the synthesis process of the Ce@NF-GA sample.

Notably, the presence of glycerol and acetic acid molecules generated a synergistic effect, promoting the formation of defect-rich nanosheets on the NF framework.

3.2.3. Application of the Electrocatalytic Materials in the Electrochemical Glucose Oxidation Reaction

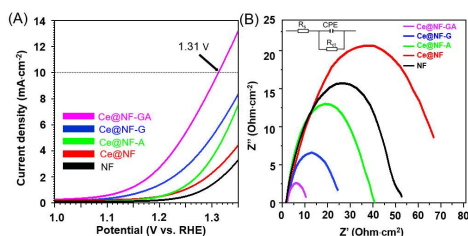


Figure 3.40. LSV curves (A) and EIS characteristics of the synthesized electrocatalytic materials.

The Ce@NF-GA sample required a low potential of 1.31 V versus RHE to achieve a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figure 3.40A). The Ce@NF-GA sample exhibited the lowest charge-transfer resistance, demonstrating its superior electrical conductivity and

charge-transport capability, which may originate from the defect-rich $\text{CeO}_x/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanosheet structure (Figure 3.40B).

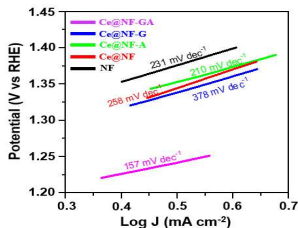


Figure 3.41. Tafel slopes of the synthesized electrocatalytic materials measured at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

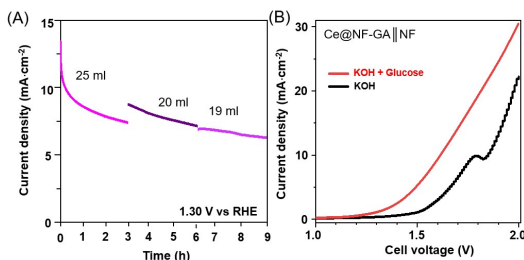


Figure 3.43. GOR electrolysis performance of the Ce@NF-GA electrocatalyst.

The Ce@NF-GA catalyst exhibited good stability, showing only a slight decrease in current density after three consecutive cycles ($\sim 9 \text{ h}$) (Figure 3.43A). It also achieved hydrogen production rates of 0.15 and $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at 1.30 and 1.56 V versus RHE, respectively, with a Faradaic efficiency of nearly 100%.

Moreover, the $\text{Ce@NF-GA} \parallel \text{NF}$ cell required only 1.61 V to reach $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for glucose oxidation,

substantially lower than the voltage required for OER (1.85 V) (Figure 3.43B).

3.2.4. Comparison of the Catalytic Performance of the Synthesized Materials

Based on this strategy, four material systems were developed: (i) Cu/Cu₂O/NF–Gly with a metal–oxide heterostructure, (ii) CeO_x/β-Ni(OH)₂/NF comprising oxygen-defect-rich β-Ni(OH)₂ nanosheets, (iii) Ce@NF with dispersed CeO₂ phases on NF, and (iv) Mn@NF with MnOOH nanofibers covering the substrate surface. A comparison of their properties is presented in Table 3.10.

Table 3.10. Comparison of the potentials required to achieve a current density of 10 mA·cm⁻² for the synthesized electrocatalytic materials

Electrocatalytic Material	Reaction	Electrolyte solution	Potential
Ce@NF	Urea oxidation	KOH 1 M và Urea 0,33 M	1,41 V
Cu/Cu ₂ O/NF-Gly	Glucose oxidation	KOH 1 M và Glucose 0,1 M	1,30 V
Ce@NF-GA	Glucose oxidation	KOH 1 M và Glucose 0,1 M	1,31 V
Mn@NF	Glucose oxidation	KOH 1 M và Glycerol 0,1 M	1,35 V

CONCLUSIONS

Based on the obtained results, this dissertation has clarified several important scientific contributions related to the development and optimization of nickel foam-based electrocatalytic materials, as summarized below:

1. Glycerol was employed in a simple hydrothermal method to successfully synthesize Cu/Cu₂O materials on NF (denoted as Cu/Cu₂O/NF-Gly). Through comprehensive material characterization analyses, the structure-directing role of glycerol was clearly demonstrated. Glycerol not only acted as a key agent promoting the formation and distribution of catalytically active Cu and Cu₂O sites, but also served to protect the NF substrate and preserve the structural stability of the material. In particular, the interfacial nature of the material was elucidated through the existence of Cu-Ni and Ni-O-Cu bonds, as confirmed by positron annihilation spectroscopy (PAS) and DFT calculations.

2. The combined use of glycerol and acetic acid enabled the successful synthesis of defect-rich CeO_x/β-Ni(OH)₂ materials distributed as nanosheets on the NF substrate (denoted as Ce@NF-GA). Material characterization results demonstrated that glycerol participated in regulating the reduction process and contributed to the formation of oxygen defects, while acetic acid directed crystal growth through selective adsorption, leading to the formation of β-Ni(OH)₂ nanosheets. The formation of interfacial Ni-O-Ce bonding together with the high density of oxygen defects was confirmed, resulting in a CeO_x/β-Ni(OH)₂ system possessing a two-dimensional nanostructure and effective interfacial interactions. This approach represents a novel material design strategy, showing that the structure and

defect characteristics of materials can be generated and controlled directly during synthesis through the use of organic structure-directing agents containing specific frameworks and functional groups.

3. Both materials exhibited excellent catalytic performance toward electrochemical glucose oxidation coupled with hydrogen evolution. The Ce@NF–GA material required only 1.31 V versus RHE to achieve a current density of 10 mA·cm⁻². In addition, Ce@NF–GA demonstrated excellent charge-transport capability and good stability over three consecutive operating cycles, delivering a high Faradaic efficiency (~100%) for hydrogen production. The Cu/Cu₂O/NF–Gly electrode exhibited outstanding electrocatalytic activity toward both HER and GOR, placing it among the best-performing materials reported to date. Notably, the Cu/Cu₂O/NF–Gly catalyst displayed a very large electrochemically active surface area (ECSA) together with significantly enhanced charge-transfer capability. When employed simultaneously as both the cathode and anode, the material achieved a hydrogen evolution rate as high as 2.75 mmol·h⁻¹·cm⁻², corresponding to an impressive Faradaic efficiency (FE) of 100.1% in the glucose oxidation-coupled hydrogen production system at 1.7 V versus RHE. Furthermore, the (+) Cu/Cu₂O/NF–Gly || Cu/Cu₂O/NF–Gly (-) system required low cell voltages of 1.21 and 1.64 V to achieve current densities of 10 mA·cm⁻² and 50 mA·cm⁻²,

respectively, for glucose oxidation at the anode and hydrogen evolution at the cathode.

This work presents a novel approach for the synthesis of electrocatalytic materials based on the use of organic agents to regulate the nanostructure, oxidation states, and defect density of the materials. In addition, the formation characteristics and interfacial interactions of the material systems were systematically analyzed, providing further insight into the operating mechanisms and demonstrating their potential applicability in energy-efficient hydrogen production systems coupled with the oxidation of organic compounds. These findings possess both significant scientific value and practical importance.

LIST OF PUBLICATIONS RELATED TO THE DISSERTATION

I. Domestic Journals

1. Nguyen Cong Hong Nhat, Nguyen Thi Hong Hanh, Le Lam Son, Nguyen Thi Thanh Huyen, Cao Thanh Loc, Tran Thanh Thien, and Le Trung Hieu (2026), “Cerium-Based Electrocatalytic Materials on Nickel Foam for the Urea Oxidation Reaction”, *Journal of Science and Technology, University of Sciences, Hue University*, Vol. 33, No. 2. <https://doi.org/10.64302/joshusc.v33n2.1324>.
2. Nguyen Cong Hong Nhat, Bui Duc Duy, Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Dinh Minh Tuan, Phan Thi Hang Nga, Le Lam Son, Nguyen Chinh Chien, and Le Trung Hieu (2026), “Investigation of Manganese-Based Catalytic

Materials on Nickel Foam for the Electrochemical Glycerol Oxidation Reaction”, *Hue University Journal of Science: Natural Science*, Vol. 135, No. 1A. <https://doi.org/10.26459/hueunijns.v135i1A.7760>.

II. International Journals (WoS/Scopus)

3. Cong Hong Nhat Nguyen, Dinh Truong Nguyen, Trung Hieu Le, Lam Son Le, Nga Hang Thi Phan, Thi-Thao-Van Nguyen, Nguyen Van Tiep, Ekaterina Korneeva, Anh Tuyen Luu, My Uyen Dao, Minh Tuan Nguyen Dinh, and Chinh Chien Nguyen (2025), “CeO_x–Anchored β–Ni(OH)₂ Nanosheets onto Nickel Foam for Efficient Energy–Saving Hydrogen Production via an Electrocatalytic Glucose Oxidation Reaction”, *Nanoscale Advances*, Vol. 7, Article number: 1118. <https://doi.org/10.1039/d4na00892h> (SCIE, Q1, IF = 4.7).

4. Cong Hong Nhat Nguyen, Chinh Chien Nguyen, To Luong Nguyen, Trung Hieu Le, Minh Tuan Nguyen Dinh, Do Thi Thuy Van, Hue Thi Pham, Hue Ngoc Thi Nguyen, Tuyen Anh Luu, Ngoc Linh Nguyen, My Uyen Dao, Quang Hung Nguyen, Hai Khoa Le, and Quyet Van Le (2025), “Cu/Cu₂O Nanoparticle–Decorated Nickel Foam as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution and Glucose Oxidation”, *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 8, Article number: 10651. <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c01579> (SCIE, Q1, IF = 5.5).