

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



Mai Thị Xuân

**NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU XÚC TÁC ĐIỆN HÓA CHỨA ĐỒNG VÀ
SẮT VỚI CÁC CHACOLGEN (O, S) CHO PHẢN ỨNG KHỬ CO_2**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9440119

Hà Nội - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện
Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Lê Thị Lý

Người hướng dẫn khoa học 2: GS.TS. Lục Huy Hoàng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học
viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học
và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng
năm 2026

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

**DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. **Xuan T. Mai**, Tuan M. Duong, Duc N. Nguyen, Tung H. To, Hoang H. Luc, Phong D. Tran, and Ly T. Le, “Sol–Gel Synthesis of CuO Nanoparticles and Its Use as Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction”, Energy Technol. 2024, 2401486 (ISI, IF 3.6).
2. **Xuan T. Mai**, Hoang H. Luc, Phong D. Tran, Ly T. Le, “Sol-Gel Synthesis of Copper Ferrite Spinel Oxide and Its Use as Catalyst for the H₂ Evolution and CO₂ to Acetate Reduction Reactions”, ChemistrySelect 2025, 10, e00515 (SCIE, IF 2.0).

MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật và công nghiệp thì nhu cầu sử dụng năng lượng toàn cầu ngày càng tăng. Trong đó, nguồn nhiên liệu hóa thạch là nguồn cung cấp năng lượng chủ yếu, việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch gây ra các vấn đề môi trường như dư thừa CO₂ gây ra hiệu ứng nhà kính dẫn đến biến đổi khí hậu đáng báo động. Do đó việc tìm ra các phương pháp loại bỏ CO₂ dư thừa là cần thiết và vô cùng cấp bách. Trong những năm vừa qua, quá trình khử CO₂ đã được nghiên cứu bằng các phương pháp nhiệt hóa học, quang hóa, điện hóa. Phương pháp đang được các nhà khoa học quan tâm nhất là phương pháp khử CO₂ bằng điện hóa do có nhiều ưu điểm hơn: điều kiện phản ứng dễ dàng; phản ứng xảy ra ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển; tốc độ phản ứng cũng như độ chọn lọc của sản phẩm kiểm soát được thông qua điện thế áp vào và việc lựa chọn xúc tác; có khả năng ứng dụng rộng rãi khi thiết kế được các máy điện phân có kết nối trực tiếp với nguồn năng lượng tái tạo (như năng lượng mặt trời hay tuabin gió) để sử dụng nguồn điện dư thừa một cách hiệu quả. Chính những ưu điểm này đã khiến khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa là một phương pháp hứa hẹn để tăng việc sử dụng nguồn năng lượng tái tạo trong các ngành công nghiệp hóa chất và nhiên liệu.

Hiệu quả của quá trình khử CO₂ điện hóa phụ thuộc phần lớn vào bản chất của chất xúc tác dị thể được sử dụng tại điện cực. Cho tới nay, có rất nhiều xúc tác dị thể được nghiên cứu làm xúc tác cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa. Các xúc tác này được phân làm 4 loại như sau: Au, Ag, Zn, Pd và Ga là nhóm xúc tác có ái lực vừa phải với các sản phẩm trung gian *CO, cho phép nó giải phóng khỏi bề mặt dưới dạng khí CO; Pb, Hg, In, Sn, Cd và Bi thuộc nhóm xúc tác tương tác yếu với *CO nhưng lại ổn định hóa trung gian *OCHO, dẫn đến sản phẩm chính là formate; Ni, Fe, Pt và Ti là nhóm xúc tác có ái lực rất mạnh với nguyên tử Hydro (H), khiến cho phản ứng cạnh tranh là khử H⁺ thành H₂ chiếm ưu thế, làm giảm hiệu suất khử CO₂. Cu là kim loại duy nhất cho đến nay có khả năng khử CO₂ thành các hydrocarbon và alcohol đa carbon (như ethylene, ethanol) với hiệu suất đáng kể. Điều này được lý giải bởi ái lực liên kết của Cu với các sản phẩm trung gian *CO là vừa đủ mạnh để cho phép quá trình khử tiếp diễn

(tạo *CHO hoặc *COH) và kết hợp các nguyên tử C-C, thay vì giải phóng ngay lập tức dưới dạng CO. Khả năng đa dạng hóa sản phẩm, từ hydrocarbon đến acid hữu cơ, khiến cho các xúc tác có chứa Cu trở thành đối tượng nghiên cứu lý tưởng và được xem là một trong những xúc tác tốt nhất cho phản ứng khử CO₂ trong môi trường điện ly nước. Tuy nhiên, xúc tác Cu kim loại vẫn tồn tại một số hạn chế như độ chọn lọc sản phẩm chưa cao (thường tạo ra hỗn hợp nhiều sản phẩm), khả năng ổn định lâu dài chưa tốt và hiệu suất chưa đạt mức tối ưu cho ứng dụng thực tế. Để khắc phục những hạn chế này, một hướng nghiên cứu mới nổi và rất tích cực trong những năm gần đây là phát triển các vật liệu xúc tác dựa trên cơ sở Cu nhưng được kết hợp với các nguyên tố nhóm Chalcogen (O, S, Se) hay kết hợp với một kim loại khác với Chalcogen để tạo hiệu ứng hiệp đồng (như Cu_xFe_{3-x}O₄). Các vật liệu xúc tác này có khả năng xúc tác điện hóa tốt, dẫn điện tốt, công suất cao, ... Vì vậy, các vật liệu chứa Đồng và Chalcogen là xúc tác tốt cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa và đây chính là các vật liệu đầy hứa hẹn ứng dụng thực tế trong tương lai.

Tại Việt Nam, mặc dù nhận thức về biến đổi khí hậu và nhu cầu chuyển đổi năng lượng ngày càng rõ nét, nhưng các nghiên cứu cơ bản và chuyên sâu về lĩnh vực khử CO₂ điện hóa, đặc biệt là phát triển vật liệu xúc tác vẫn còn rất hạn chế. Hầu hết các nghiên cứu đều chỉ mới đưa ra các dự đoán về sản phẩm mà chưa phân tích được sản phẩm cũng như độ chọn lọc của xúc tác. Việc tổng hợp vật liệu, đánh giá hiệu quả xúc tác một cách hệ thống và đặc biệt là phân tích định tính, định lượng sản phẩm tạo thành, xác định độ chọn lọc của xúc tác vẫn là một khoảng trống nghiên cứu. Xuất phát từ thực tiễn và nhu cầu nghiên cứu nêu trên, chúng tôi lựa chọn thực hiện luận án: **“Nghiên cứu vật liệu xúc tác điện hoá chứa Đồng và Sắt với các chalcogen (O, S) cho phản ứng khử CO₂”**.

Mục tiêu của luận án:

1. Tổng hợp được các vật liệu oxit CuO, oxit spinel Cu_xFe_{3-x}O₄ (0 < x < 3) và CuS.
2. Đánh giá được hoạt tính của mỗi loại xúc tác cho phản ứng khử CO₂ điện hóa. Định lượng chính xác các sản phẩm tạo thành. Từ đó, xác định được độ

chọn lọc của từng xúc tác đối với các sản phẩm của quá trình khử CO_2 điện hóa.

3. Làm sáng tỏ được sự biến đổi về cấu trúc và hình thái học của xúc tác sau quá trình điện phân. Đề xuất được tâm xúc tác phản ứng khử CO_2 trên các điện cực đã nghiên cứu.

Nội dung nghiên cứu:

Từ những mục tiêu nghiên cứu trên, luận án có những nội dung nghiên cứu sau:

- **Nội dung 1:** Tổng hợp và khảo sát các đặc trưng của vật liệu cấu trúc nano CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 3$), CuS .

Tổng hợp vật liệu xúc tác CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 3$) bằng phương pháp sol-gel.

Tổng hợp vật liệu xúc tác CuS bằng phương pháp nhiệt dung môi.

Khảo sát cấu trúc, hình thái học của vật liệu xúc tác thông qua các phương pháp phân tích hóa lý.

- **Nội dung 2:** Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 .

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu xúc tác bằng LSV, CA.

Khảo sát độ chọn lọc sản phẩm của quá trình khử CO_2 ở các điện thế khác nhau.

- **Nội dung 3:** Nghiên cứu cơ chế phản ứng của quá trình khử CO_2 thông qua việc khảo sát cấu trúc hình thái của vật liệu sau điện hóa.

Khảo sát đặc trưng lý hóa của vật liệu sau quá trình xúc tác.

Đề xuất tâm xúc tác của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.

Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài:

Cơ sở thực tiễn của luận án dựa trên mục tiêu Net Zero (phát thải ròng bằng 0) của Việt Nam vào năm 2050 tại Hội nghị thượng đỉnh Khí hậu trong khuôn khổ COP26 diễn ra tại Anh (năm 2021). Cơ sở khoa học của luận án dựa trên nền tảng phương pháp luận vững chắc hướng đến mục tiêu chuyển hóa CO_2 – một khí nhà kính gây nên biến đổi khí hậu thành các sản phẩm có ích, qua đó góp phần phát triển công nghệ sử dụng carbon tuần hoàn và giảm phát thải. Từ những cơ sở khoa học về xúc tác điện hóa khử CO_2 luận án sẽ áp dụng các phương pháp sau : (1) Tổng hợp vật liệu có định hướng là xúc

tác dựa trên cơ sở Đồng (xúc tác dị thể tốt nhất cho phản ứng khử CO_2 điện hóa): Tổng hợp vật liệu xúc tác CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng phương pháp sol-gel và CuS bằng phương pháp nhiệt dung môi; (2) Đánh giá hiệu suất khử CO_2 điện hóa thông qua các phép đo điện hóa kết hợp với phân tích sản phẩm bằng GC/IC để xác định độ chọn lọc. Từ đó, đánh giá hiệu suất Faraday của sản phẩm nhằm làm rõ khả năng xúc tác khử CO_2 trên mỗi loại xúc tác khi áp dụng vào thực tế; (3) Nghiên cứu tâm xúc tác thông qua phân tích đặc tính vật liệu sau quá trình hoạt động xúc tác bằng XRD, EDX, SEM, EDS mapping,. Qua đó, cung cấp thông tin để thiết kế các loại xúc tác thế hệ tiếp theo hướng đến việc sử dụng nguồn thải CO_2 một cách hiệu quả hơn.

Những đóng góp mới của luận án:

Luận án có những đóng góp mới mang tính nền tảng sau đây trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu cho phản ứng khử CO_2 điện hóa (CO_2RR) tại Việt Nam:

Luận án là công trình đầu tiên ở Việt Nam nghiên cứu các vật liệu dựa trên cơ sở Cu như CuS , CuO , spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ làm vật liệu xúc tác điện hóa cho phản ứng khử CO_2 . Luận án cung cấp một bộ dữ liệu đáng tin cậy, bao gồm hiệu suất Faraday và độ chọn lọc sản phẩm cho từng loại vật liệu, làm cơ sở khoa học cho các nghiên cứu tiếp theo trong nước. Cụ thể:

- Vật liệu CuO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel sử dụng agar làm chất tạo gel. Sự biến đổi cấu trúc tinh thể, kích thước hạt theo nhiệt độ nung được nghiên cứu bằng các phương pháp XRD, SEM-EDX, FT-IR. Việc sử dụng vật liệu CuO làm vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 tạo thành các sản phẩm hydrogen, formate, acetate, carbon monoxide đã được xác định.

- Vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Sự biến đổi về thành phần và cấu trúc tinh thể của sản phẩm thu được theo tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và nhiệt độ nung được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích: SEM-EDX, TEM, XRD, Raman, FT-IR và XPS. Việc sử dụng vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ làm vật liệu xúc tác cho phản ứng khử H^+ và khử CO_2 tạo thành sản phẩm hydrogen, formate, acetate đã được xác định.

- Vật liệu CuS được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Sự thay đổi cấu trúc cũng như hình thái học của vật liệu theo nhiệt độ nhiệt dung

môi được nghiên cứu bằng các phương pháp như: XRD, Raman, SEM-EDX, XPS, XANES, EXAFT, TEM, HR-TEM. Vật liệu được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 điện hóa tạo thành sản phẩm hydrogen và formate.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan chung về xúc tác khử CO_2 điện hóa

Phản ứng khử CO_2 là một phản ứng nhận nhiều điện tử khác nhau như $2e^-$, $4e^-$, $6e^-$ hoặc $8e^-$, việc nhận số điện tử này kết hợp với proton tương ứng sẽ tạo ra các sản phẩm khác nhau. Phản ứng khử CO_2 điện hóa diễn ra trong bình điện phân, có điện cực âm và điện cực dương được đặt ở hai bên tách biệt nhau bởi màng ngăn. Tại điện cực dương, nước bị oxy hóa thành oxy. Tại điện cực âm, CO_2 khử thành các sản phẩm khác nhau. Vì đây là phản ứng thu công nên cần cung cấp một điện thế bên ngoài để thúc đẩy phản ứng xảy ra. Thế nhiệt động học của quá trình khử 1 điện tử của CO_2 tạo thành $^*\text{CO}_2^-$ là $-1,49 \text{ V vs. RHE}$ khiến cho phản ứng này cần năng lượng cao và không thuận lợi. Tuy nhiên, ở các quá trình khử CO_2 về các sản phẩm khác như CO , HCOOH , CH_4 , CH_3OH ... lại có thế nhiệt động học E^0 từ $0,169$ đến $-0,025 \text{ V vs. RHE}$. Các thế này quá gần nhau tạo ra sản phẩm của quá trình khử CO_2 có độ chọn lọc không cao. Vì vậy, thách thức của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa là tìm ra được xúc tác có độ chọn lọc cao ngăn chặn những phản ứng phụ không mong muốn là điều hết sức cần thiết.

1.2. Tổng quan các vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2

Trong các xúc tác kim loại, Cu là kim loại duy nhất có khả năng liên kết và chuyển đổi chất trung gian $^*\text{CO}$ thành các sản phẩm có giá trị gia cao hơn như hydrocarbons hay alcohols. Tuy nhiên, xúc tác kim loại Cu cần điện thế cao cho quá trình khử CO_2 (gần -1 V) dẫn đến điện cực Cu có hiệu suất năng lượng thấp. Mặt khác, điện cực Cu có hoạt tính điện hóa giảm nhanh theo thời gian điện phân. Đây là những rào cản lớn khi ứng dụng điện cực Cu vào thực tế. Chalcogen kim loại, hỗn hợp oxit kim loại hay spinel là các chiến lược để nâng cao hiệu quả của xúc tác khử CO_2 bằng cách kết hợp thế mạnh của 2 kim loại khác nhau để điều chỉnh tính chất dẫn điện cũng như cấu trúc của chúng. Tuy nhiên, để ứng dụng các hợp chất này cho phản ứng khử CO_2 điện hóa vẫn còn nhiều thách thức trong việc kiểm soát thành phần, cấu trúc để đạt được hiệu suất khử và độ ổn định cao.

1.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

Hiện nay trên thế giới, có rất nhiều nhóm nghiên cứu về xúc tác khử CO_2 điện hóa và bước đầu đã có ứng dụng trong thực tế. Tại Việt Nam, các nghiên cứu cơ bản và chuyên sâu về lĩnh vực khử CO_2 điện hóa, đặc biệt là phát triển vật liệu xúc tác vẫn còn rất hạn chế. Hầu hết các nghiên cứu này đều chỉ mới đưa ra các dự đoán về sản phẩm mà chưa phân tích được sản phẩm cũng như độ chọn lọc của xúc tác. Việc tổng hợp vật liệu, đánh giá hiệu quả xúc tác một cách hệ thống và đặc biệt là phân tích định tính, định lượng sản phẩm tạo thành, xác định độ chọn lọc của xúc tác vẫn là một khoảng trống nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Tổng hợp vật liệu CuS bằng phương pháp nhiệt dung môi

Quy trình: Cho 2 mmol thiourea vào 60 ml dung dịch ethane-1,2-diol $\rightarrow$ dung dịch 1. Sau đó, thêm 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch 1, khuấy ở nhiệt độ phòng 30 phút. Hỗn hợp được đưa vào thiết bị thủy nhiệt và tiến hành gia nhiệt ở các nhiệt độ 120, 150, 180 $^\circ\text{C}$ trong 24 giờ. Sau khi để nguội về nhiệt độ phòng, mẫu được rửa, ly tâm 3 lần bằng EtOH. Sản phẩm sau khi lọc rửa được sấy chân không ở 60 $^\circ\text{C}$, qua đêm để thu được sản phẩm.

2.1.2. Tổng hợp vật liệu CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (CFO-x) ($x = 0.5, 1, 1.5, 2$) bằng phương pháp sol-gel

Cho HNO_3 vào 100 ml H_2O sau đó cho 1g Agar vào khuấy và gia nhiệt đến 80 $^\circ\text{C} \rightarrow$ dung dịch 1. Pha dung dịch gồm có $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ theo tỷ lệ mol trong 100 ml H_2O và khuấy đều cho đến khi các muối tan hết $\rightarrow$ dung dịch 2. Đổ dung dịch 2 vào dung dịch 1 tạo thành sol, tiếp tục khuấy 3h, 80 $^\circ\text{C}$ để tạo thành gel. Gel sẽ được mang đi sấy ở 100 $^\circ\text{C}$, nghiền thành bột. Bột được đem đi nung ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí thu được sản phẩm. Nếu tổng hợp CuO thì không cho muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu hóa lý

Vật liệu sau khi tổng hợp và vật liệu sau quá trình điện phân được đặc trưng bởi các phương pháp hóa lý sau:

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị D8-ADVANCE (Đức).

- Phương pháp quang phổ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific, Nhật Bản).
- Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS) được thực hiện trên thiết bị ESCALab 250 của hãng Thermo Scientific (Mỹ).
- Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được thực hiện thiết bị FTIR Nexus 670 (Mỹ).
- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và tán xạ năng lượng tia X (EDS) được thực hiện trên thiết bị FE SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản).
- Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) được thực hiện trên thiết bị JEM 2100, JOEL (Nhật Bản).

2.3. Phương pháp nghiên cứu điện hóa

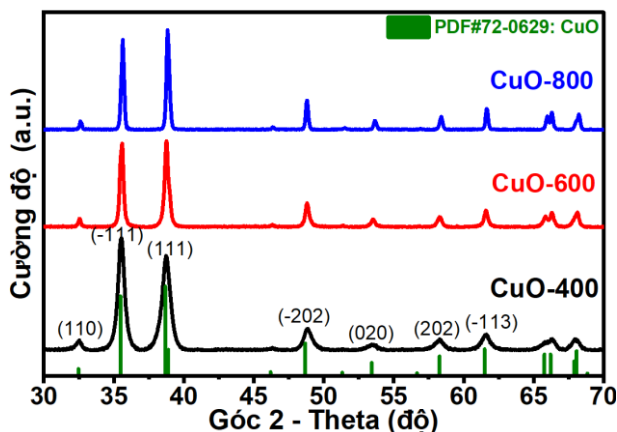
Các thí nghiệm về nghiên cứu tính chất điện hoá, hoạt tính của các xúc tác cho phản ứng khử CO_2 thực hiện trên thiết bị điện hóa Biologic SP 50 hoặc SP 300 (Pháp). Các phép đo điện hoá này bao gồm:

- Phương pháp quét thế tuyến tính (LSV).
- Phương pháp thế tĩnh (chronoamperometry-CA).

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN TRÊN VẬT LIỆU CuO

3.1. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuO

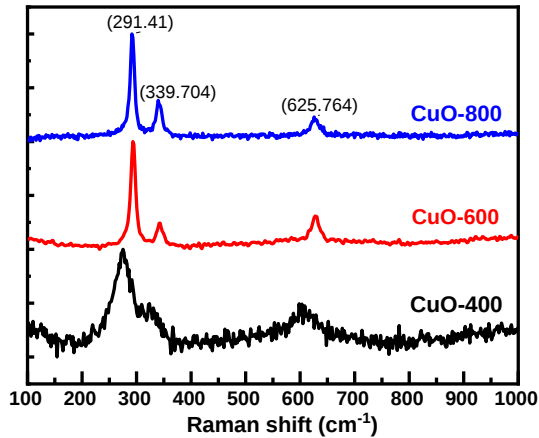
3.1.1. Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu CuO



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X trên vật liệu CuO .

Hình 3.1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CuO nung tại 400, 600 và 800 °C. Các đỉnh nhiễu xạ ở cả ba mẫu phù hợp với thẻ chuẩn PDF 01-085-7183, xác nhận pha CuO đơn tà (monoclinic). Từ phổ XRD, kích thước tinh thể (ước tính bằng phương pháp Scherrer) lần lượt khoảng 15 nm (400 °C), 17 nm (600 °C) và 31 nm (800 °C); tức khi tăng nhiệt độ nung từ 400 lên 800 °C, kích thước tinh thể tăng xấp xỉ gấp đôi. Kết quả này cho thấy vật liệu CuO đã được tổng hợp thành công và kích thước tinh thể tăng theo nhiệt độ xử lý nhiệt.

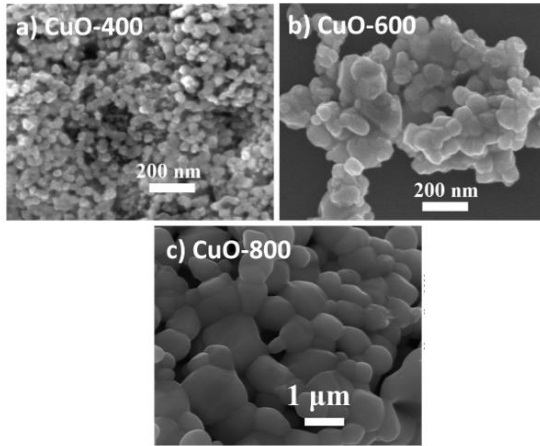
3.1.2. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CuO



Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman trên vật liệu CuO.

Hình 3.2 trình bày phổ Raman của các mẫu CuO nung tại 400, 600 và 800 °C. Cả ba mẫu đều xuất hiện ba đỉnh đặc trưng tại ~292, ~339 và ~625 cm^{-1} , quy cho các dao động Cu–O của CuO đơn tà. Mẫu CuO-400 có chân đỉnh rộng và đỉnh kém sắc nét hơn so với CuO-600 và CuO-800, phản ánh độ kết tinh thấp hơn/kích thước tinh thể nhỏ hơn và/hoặc mật độ khuyết tật cao hơn. So sánh với kết quả nghiên cứu phổ tán xạ Raman của mẫu CuO trong tài liệu (các đỉnh ~295, ~343 và ~630 cm^{-1}) cho thấy vị trí đỉnh có sự phù hợp tốt. Kết hợp với kết quả XRD, điều này khẳng định CuO đã được tổng hợp thành công ở cả ba nhiệt độ nung (400, 600, 800 °C).

3.1.3. Kết quả nghiên cứu hình thái học SEM của vật liệu CuO



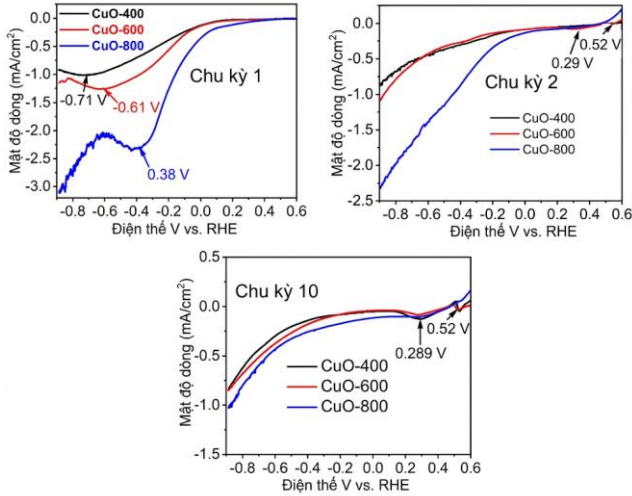
Hình 3.3. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuO.

Phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đối với vật liệu CuO cho thấy sự khác biệt về hình thái của các vật liệu CuO nung ở các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ nung tăng tương ứng với kích thước hạt tăng dần. Kích thước hạt của từng vật liệu được xác định thông qua phần mềm ImageJ, đo kích thước của các hạt trên ảnh SEM rồi từ đó xác định được kích thước trung bình của từng vật liệu. Mẫu CuO-400 có kích thước hạt trung bình là 33 ± 4 nm. Khi nhiệt độ nung tăng lên 600 °C, CuO-600 có kích thước trung bình là 81 ± 10 nm. Còn ở nhiệt độ nung là 800 °C, mẫu CuO-800 có kích thước trung bình là 824 ± 127 nm. Từ việc phân tích hình thái này cho thấy, nhiệt độ nung ảnh hưởng đến kích thước hạt của vật liệu CuO và khi tăng nhiệt độ nung thì kích thước hạt CuO tăng lên đáng kể.

3.1.4. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa

3.1.4.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CuO

Để đánh giá hoạt tính khử CO₂ phép đo đầu tiên được sử dụng đó là quét thế tuyến tính LSV. Phép đo này cho phép có thể xác định được các phản ứng diễn ra theo chiều khử cũng như xác định được quá thế bắt đầu để lựa chọn điện thế điện phân phù hợp với vật liệu CuO.



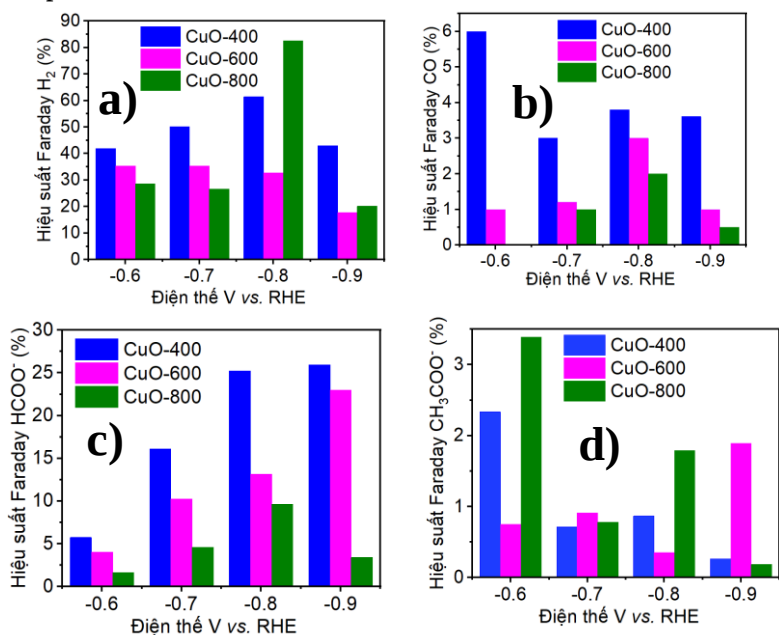
Hình 3.4. Kết quả LSV ở chu kỳ 1, 2, 10 của vật liệu CuO trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8) ở tốc độ quét 5 mV/s với khoảng thế từ 0,6 đến -0,9 V vs. RHE.

Trong nghiên cứu trước đây, CuO thường biểu hiện hai cặp oxi hóa-khử $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ và $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ trong khoảng 0,56-0,1 V vs. RHE xảy ra trước vùng dòng xúc tác khử CO_2 . Ở chu kỳ 1 (Hình 3.4), mẫu CuO-400 xuất hiện một đỉnh khử rộng, khởi phát từ $\sim 0,10$ V và đạt cực đại tại -0,71 V vs. RHE; độ rộng lớn của đỉnh gợi ý quá trình khử $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$. Các mẫu CuO-600 và CuO-800 có thể khởi phát tương tự nhưng vị trí cực đại dịch về phía anot, lần lượt tại -0,61 V và -0,38 V vs. RHE. Sự dịch chuyển này phù hợp với việc tăng nhiệt độ nung làm tăng độ kết tinh/độ dẫn của CuO và có thể được hỗ trợ thêm bởi phần cặn carbon dẫn điện còn lại sau nung. Từ chu kỳ 2, các đỉnh tại -0,71/-0,61/-0,38 V biến mất. Thay vào đó, trên CuO-400 và CuO-600 xuất hiện các đỉnh ở khoảng 0,50 và 0,30 V, đặc trưng cho các bậc khử tuần tự $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ và $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. Riêng CuO-800 không còn thấy các đỉnh này, cho thấy bề mặt đã khử về Cu^0 ngay từ chu kỳ đầu. Đến chu kỳ 10, các đỉnh trên dịch nhẹ ($\sim 0,52$ và $0,289$ V) và mật độ dòng xúc tác suy giảm so với chu kỳ 2, phản ánh sự suy hao hoạt tính trong quá trình tái cấu trúc/khử. Tại -0,90 V vs. RHE, ở chu kỳ 10, CuO-800 cho mật độ dòng lớn nhất $\sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Khi dòng xúc tác đã ổn định (chu kỳ 10), thế khởi phát nằm quanh

-0,50 V vs. RHE; do đó, các thế -0,60; -0,70; -0,80; và -0,90 V vs. RHE được lựa chọn cho phép điện phân đánh giá chọn lọc sản phẩm CO_2RR trên các điện cực CuO.

3.1.4.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuO

Để đánh giá độ chọn lọc sản phẩm của quá trình khử điện hóa, các điện cực đã được chuẩn bị sẽ được áp thế điện hóa cố định theo thời gian (CA) để xác định giá trị mật độ dòng xúc tác và điện tích theo thời gian. Các điện cực CuO được điện phân trong dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế -0,6; -0,7; -0,8; -0,9 V vs. RHE trong khoảng thời gian là 2 giờ liên tiếp. Cell điện hóa được thiết kế kín để có thể phân tích sản phẩm dạng khí và dạng lỏng sau quá trình điện hóa. Hiệu suất Faraday của từng sản phẩm được xác định và biểu diễn trên Hình 3.5.

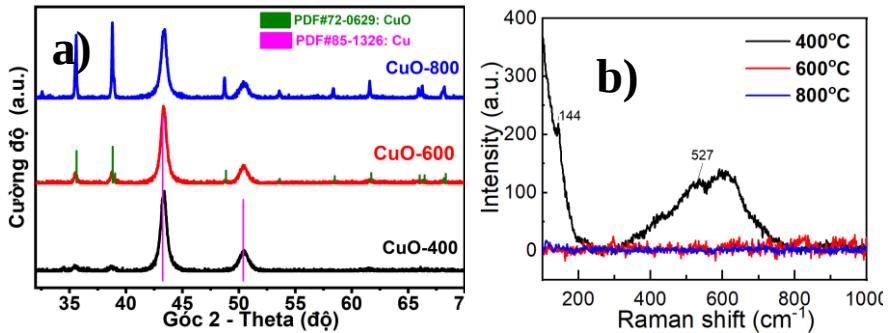


Hình 3.5. Hiệu suất Faraday của vật liệu CuO trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8) ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE đối với các sản phẩm khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa: a) Hydrogen, b) CO, c) HCOO^- , d) CH_3COO^- .

Các sản phẩm khí được định lượng bằng GC cho thấy CO_2RR tạo hỗn hợp H_2 và CO (Hình 3.5 a,b). Ở mọi điện thế khảo sát, H_2 là sản phẩm chiếm ưu thế với hiệu suất Faraday (FE) trung bình $\sim 49\%$, trong khi CO chỉ đạt 3-6%. Không phát hiện CH_4 hay C_2H_6 như một số báo cáo trước. Đối với pha lỏng (phân tích bằng sắc ký trao đổi ion), formate (HCOO^-) và acetate (CH_3COO^-) là hai sản phẩm chính. Acetate hình thành ở tất cả các điện thế nhưng FE thấp; giá trị cao nhất đạt $\sim 3,8\%$ tại $-0,6\text{ V vs. RHE}$ cho mẫu CuO-400. Formate cũng hiện diện ở toàn bộ dải điện thế và tăng mạnh tại $-0,7$; $-0,8$; $-0,9\text{ V vs. RHE}$; đặc biệt ở $-0,9\text{ V vs. RHE}$, CuO-400 đạt FE formate khoảng 26%. So sánh giữa các mẫu cho thấy CuO-400 luôn cho FE formate cao hơn CuO-600 và CuO-800 trong cùng điều kiện điện thế.

3.1.5. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CuO sau quá trình hoạt động xúc tác

Để gián tiếp xác định tâm xúc tác thực sự của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa, các điện cực sau khi điện phân 2 h ở thế $-0,8\text{ V vs. RHE}$ trong dung dịch $\text{NaHCO}_3\text{ } 0,1\text{ M}$ được đem đi phân tích gián đo nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman.



Hình 3.6. Gián đo nhiễu xạ tia X và phổ Raman của vật liệu CuO sau khi điện phân 2h ở điện thế $-0,8\text{ V vs. RHE}$ trong dung dịch $\text{NaHCO}_3\text{ } 0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 .

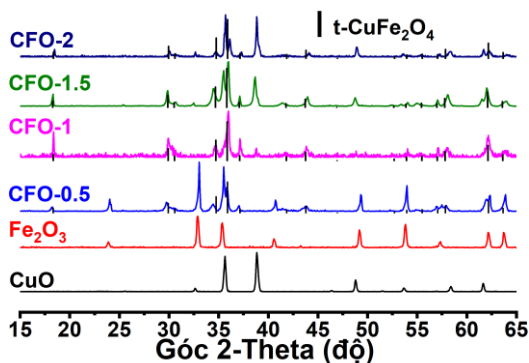
Hình 3.6 a (XRD) cho thấy sau điện phân, mẫu CuO-800 vẫn giữ các đỉnh đặc trưng của CuO ban đầu đồng thời xuất hiện hai đỉnh Cu kim loại (111), (200), phản ánh sự khử một phần $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$. Ngược lại, ở CuO-400 và CuO-600, các đỉnh Cu kim loại sắc nét trong khi tín hiệu CuO hầu như

biến mất, cho thấy CuO đã được khử gần như hoàn toàn thành Cu. Sự “bảo toàn” pha CuO ở CuO-800 có thể bắt nguồn từ nhiệt độ nung cao làm tăng độ kết tinh và giảm mật độ biên hạt, khiến cấu trúc bền hơn trước quá trình chuyển pha dưới điện thế khử. Tuy nhiên, độ kết tinh cao này lại bất lợi cho CO₂RR vì cản trở việc hình thành Cu⁰ - pha được xem là tâm xúc tác hoạt động thực sự. Cả ba mẫu đều không xuất hiện đỉnh Cu₂O trên XRD. Dù vậy, Hình 3.6 b (phổ tán xạ Raman) ghi nhận các dao động đặc trưng của Cu₂O ở riêng mẫu CuO-400. Điều này phù hợp với các báo cáo cho thấy Cu kim loại sau khi ngừng áp thế khử có thể bị oxy hoá trở lại thành Cu₂O. Chúng tôi cho rằng mật độ hạt/liên kết bề mặt cao hơn khiến mẫu CuO-400 hoạt hoá hoá học hơn, tạo điều kiện để oxy khuếch tán đến bề mặt và oxy hoá Cu. Ngược lại, ở CuO-600 và CuO-800, mật độ hạt thấp hơn và kích thước tinh thể lớn hơn (theo tính toán từ XRD) hạn chế sự oxy hoá sau điện phân, nên không quan sát thấy tín hiệu của pha Cu₂O trên phổ tán xạ Raman. Các nghiên cứu về các vật liệu xúc tác đồng oxit sau quá trình điện hóa chuyển về Cu kim loại nhưng cũng dễ dàng bị oxy hóa thành Cu₂O khi không áp điện thế khử. Điều này được cho là do mật độ của các hạt liên kết cao nên hoạt động hóa học hơn và có thể tạo điều kiện cho oxy khuếch tán đến bề mặt hiệu quả hơn. Các hạt Cu ở mẫu CuO-600 và CuO-800 không bị oxy hóa thành Cu₂O có mật độ hạt thấp hơn do kích thước tinh thể lớn hơn.

3.2. Nghiên cứu vật liệu xúc tác Cu_xFe_{3-x}O₄ (CFO)

3.2.1. Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO

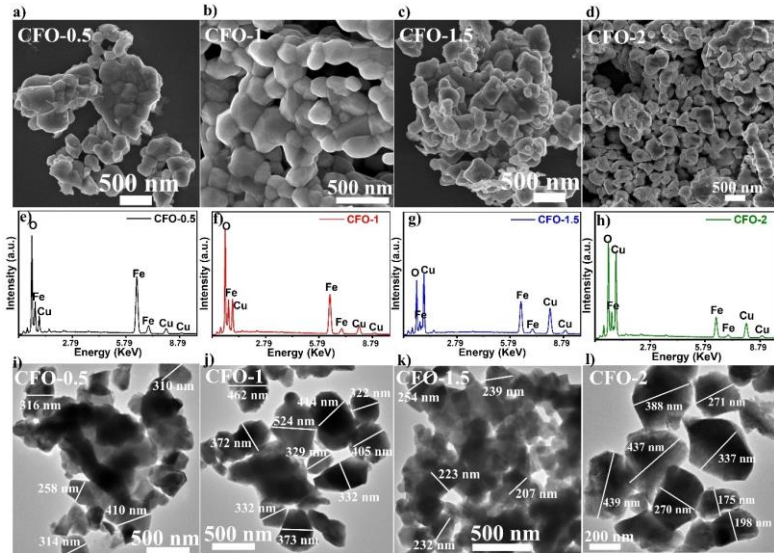
Vật liệu spinel CFO đã được tổng hợp theo tỷ lệ mol tiền chất khác nhau. Cấu trúc tinh thể và thành phần vật liệu được nghiên cứu thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3.7), hai oxit đơn CuO và Fe₂O₃ cũng được tổng hợp trong điều kiện tương tự vật liệu CFO và chỉ sử dụng một loại muối tiền chất.



Hình 3.7. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO và vật liệu CuO, Fe_2O_3 tổng hợp ở cùng điều kiện.*

Kết quả trên Hình 3.7 cho thấy mỗi loại vật liệu CFO sẽ bao gồm các thành phần vật liệu spinel và oxit đơn với tỷ lệ % khác nhau phụ thuộc vào tỷ lệ mol tiền chất ban đầu đưa vào tổng hợp. Vật liệu CFO-0.5 với tỷ lệ nồng độ mol Cu/Fe = 1/5 nghĩa là lượng tiền chất Fe đưa vào lớn gấp 5 lần lượng tiền chất của Cu, do đó, sản phẩm thu được ngoài vật liệu spinel với cấu trúc tinh thể thuộc hệ tứ diện, sẽ có thêm thành phần oxit đơn Fe_2O_3 (Hình 3.7, đường CFO-0.5 màu xanh dương). Khi tăng tỷ lệ nồng độ mol của Cu, vật liệu CFO-1 (tỷ lệ nồng độ mol Cu/Fe = 1/2) sẽ cho tỷ lệ sản phẩm spinel CuFe_2O_4 lớn nhất, sản phẩm oxit đơn Fe_2O_3 không còn dư ra mà chuyển toàn bộ vào vật liệu spinel, một lượng nhỏ oxit đơn CuO còn dư. Khi tăng tiếp tỷ lệ nồng độ mol của tiền chất Cu cân bằng với nồng độ mol của tiền chất Fe (tỷ lệ nồng độ mol Cu/Fe = 1/1), do lượng oxit đơn Fe_2O_3 đã phản ứng hết ở tỷ lệ nồng độ mol trước đó, nên ở tỷ lệ 1/1 này, oxit đơn dư ra vẫn là CuO với hàm lượng lớn hơn, định tính được biểu diễn qua cường độ đỉnh nhiễu xạ trên Hình 3.7, đường CFO-1.5 màu xanh lá. Và cuối cùng, khi nồng độ mol của tiền chất Cu gấp đôi nồng độ của tiền chất Fe (tỷ lệ Cu/Fe = 2/1) thì lượng oxit đơn dư ra tăng lên thể hiện ở cường độ đỉnh nhiễu xạ CuO cao hơn (Hình 3.7, đường CFO-2, đường màu xanh navy).

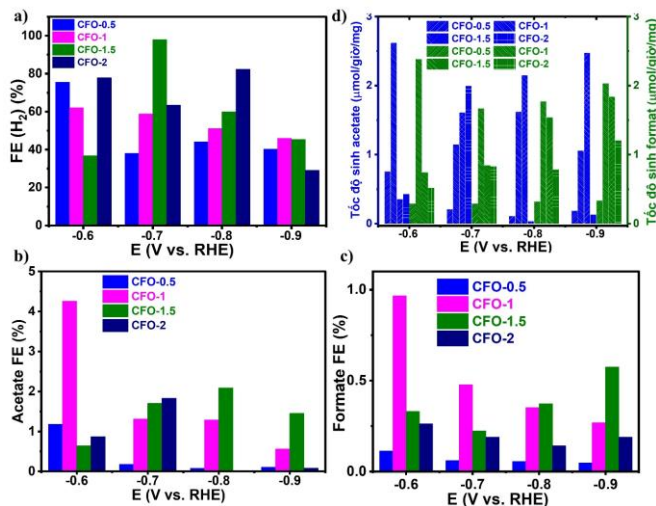
3.2.2. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM và EDX của vật liệu spinel CFO



Hình 3.8. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu CFO.

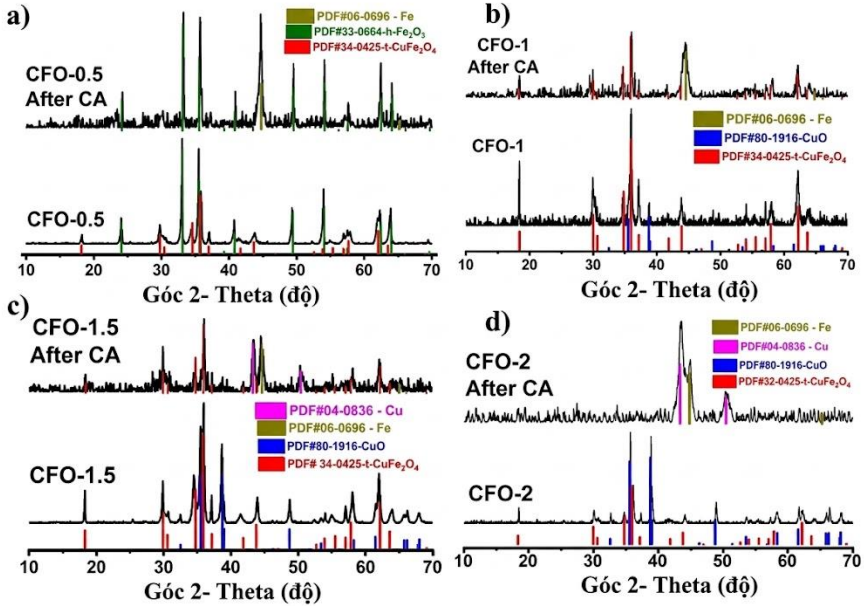
Hình thái học, kích thước hạt và thành phần nguyên tố của vật liệu CFO được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích ảnh hiển vi điện tử quét, ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được biểu diễn trên Hình 3.8. Ảnh SEM của vật liệu CFO (Hình 3.8, a-d) cho thấy sự kết tinh tinh thể tốt của cả 4 vật liệu CFO khi quan sát thấy các tinh thể rõ ràng, biên hạt rõ nét, kích thước hạt tương đối đồng đều. Thành phần vật liệu đã được phân tích chỉ rõ trên kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X, tuy nhiên trên ảnh SEM, không thể phân biệt được vật liệu vì kích thước hạt tương đối đồng đều sau khi nung. Kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên Hình 3.8 e-h cho thấy rằng vật liệu CFO có chứa nguyên tố Cu, Fe và O. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy các hạt có kích thước tương đối lớn, trong khoảng từ 200 đến 500 nm. Do kích thước hạt lớn nên kết quả TEM không thể quan sát được các vân nhiễu xạ giữa các lớp tinh thể để xác định được khoảng cách giữa các lớp tinh thể.

3.2.3. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CFO



Hình 3.9. Hiệu suất Faraday của các sản phẩm khí và lỏng trên vật liệu CFO sau khi áp thế điện hóa trong 2h ở các điện thế -0,6 đến -0,9 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO₃ 0,1M bão hòa CO₂ (pH=6,8).

Từ kết quả trên Hình 3.9 cho thấy quá trình hoạt động xúc tác, vật liệu CFO thu được ba sản phẩm khí và lỏng bao gồm chất khí hydro, chất lỏng acetate và format. Biểu đồ dạng cột của từng sản phẩm tại các giá trị điện thế khác nhau có thể so sánh hiệu suất của từng sản phẩm tại từng giá trị điện thế trên vật liệu CFO. Giảm hiệu suất Faraday của hydrogen cho thấy cả 4 điện cực CFO đều sinh ra hydrogen tại tất cả các giá trị điện thế với hiệu suất cao trong đó nổi trội là điện cực CFO-1 với hiệu suất sinh hydrogen trên 80 %. Điện cực CFO-0.5 ổn định hiệu suất Faraday của hydrogen khoảng 40 % tại các giá trị điện thế cao trừ điện thế thấp -0,6 V vs. RHE giá trị hiệu suất đạt gần 80 %. Quá trình xúc tác điện hóa khử CO₂ luôn đi kèm với quá trình xúc tác điện hóa khử proton nên hiệu suất Faraday của sản phẩm khí hydrogen luôn cao. Hiệu suất Faraday của H₂ thể hiện ở Hình 3.9 a lên đến khoảng 100 % đối với điện cực CFO-1 và CFO-1.5 ở điện thế -0,6 và -0,7 V vs. RHE. Các điện cực CFO-0.5 và CFO-2 cũng có hiệu suất tạo ra hydrogen lên đến khoảng 80 %. Sản phẩm khí thu được ở tất cả các điện thế trên 4 điện cực CFO đều không có sản phẩm CO. 3.2.4. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CFO sau quá trình hoạt động xúc tác



Hình 3.10. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO trước và sau khi điện phân 2h ở điện thế -0,6V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH=6,8).

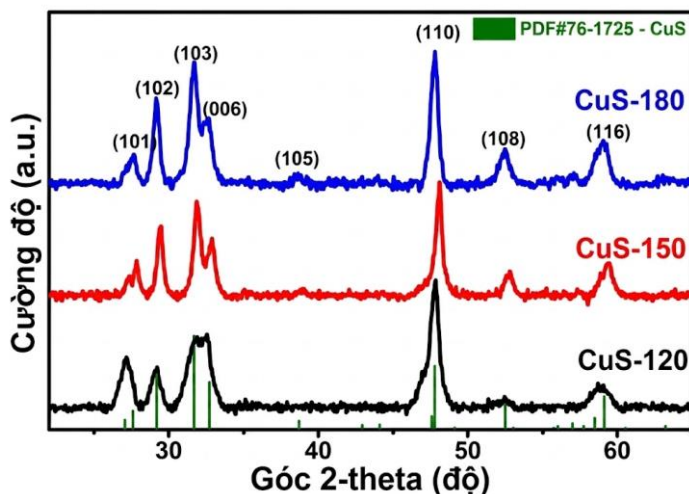
Sau quá trình hoạt động xúc tác liên tục 2 giờ tại giá trị điện thế -0,6 V vs. RHE, thành phần vật liệu trong mỗi CFO đều có sự thay đổi đáng kể so với vật liệu CFO ban đầu. Trên điện cực CFO-1 ban đầu gồm có vật liệu CuFe_2O_4 (83,8 %) và CuO (16,2 %), sau quá trình hoạt động xúc tác, vật liệu CuO không còn thấy đỉnh nhiễu xạ, vật liệu CuFe_2O_4 vẫn còn tồn tại đồng thời xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ của kim loại Fe (Hình 3.10 b). Sự xuất hiện của kim loại Fe sau quá trình hoạt động điện hóa chứng tỏ vật liệu spinel CuFe_2O_4 đã bị khử về kim loại với số oxy hóa thấp nhất, CuO cũng bị khử về kim loại tuy nhiên lượng CuO ban đầu ít nên giảm đồ nhiễu xạ tia X trên Hình 3.10 b không thể phát hiện ra đỉnh nhiễu xạ của kim loại Cu. Thật vậy, đối với điện cực CFO-1.5 và CFO-2, hàm lượng vật liệu oxit CuO trong hai điện cực này nhiều hơn (39,6 % trên CFO-1.5 và 48,9 % trên CFO-2), sau quá trình hoạt động xúc tác, CuO không còn thấy đỉnh nhiễu xạ trên cả hai giảm đồ Hình 3.10 c, d thay vào đó là đỉnh nhiễu xạ của kim loại Cu. Do tỷ lệ vật

liệu spinel CuFe_2O_4 trên điện cực CFO-1.5 (60,4 %) nhiều hơn trên điện cực CFO-2 (51,1 %) nên sau quá trình hoạt động xúc tác, toàn bộ lượng CuFe_2O_4 trên điện cực CFO-2 đã bị khử về kim loại Fe trong khi trên điện cực CFO-1.5 sau điện hóa vẫn tồn tại cả vật liệu spinel CuFe_2O_4 và kim loại Fe. Kết quả trên hai điện cực này càng khẳng định rằng quá trình hoạt động xúc tác đã khử oxit spinel CuFe_2O_4 về kim loại Fe và oxit CuO về kim loại Cu, lượng oxit spinel CuFe_2O_4 còn lại sau quá trình hoạt động xúc tác có thể là lớp vật liệu không tiếp xúc được với dung dịch điện ly trong quá trình hoạt động. Trên điện cực CFO-0.5 ban đầu gồm oxit spinel CuFe_2O_4 (33.2 %) và Fe_2O_3 (66.8 %) nên sau quá trình hoạt động xúc tác, thành phần oxit spinel bị khử hoàn toàn về kim loại Fe trong khi thành phần oxit Fe_2O_3 vẫn tìm thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng trên giản đồ (Hình 3.10 a).

Từ việc nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X trên các điện cực CFO sau quá trình hoạt động xúc tác đồng thời liên với sản phẩm dạng khí và dạng lỏng thu được sau quá trình điện hóa, kết quả cho thấy vật liệu trên điện cực bị khử về kim loại Cu và Fe trong quá trình xúc tác. Luận án cũng đã nghiên cứu các tài liệu tham khảo đã được công bố trước đó để có thể gián tiếp đưa ra kết luận của vật liệu CFO. Thông qua công trình nghiên cứu công bố năm 2015 trên tạp chí ACS Catalysis của nhóm tác giả Jian Zhao và các cộng sự đã chỉ ra rằng nano Cu được sinh ra từ quá trình khử vật liệu Cu_2O là một chất xúc tác điện hóa hiệu quả cho quá trình khử proton sinh H_2 trong dung dịch điện ly có môi trường trung tính pH 7. Một nghiên cứu khác cũng chỉ ra tâm hoạt động xúc tác cho phản ứng giải phóng H_2 trong môi trường kiềm cũng đã được báo cáo cho vật liệu Fe- N_x đơn tinh thể, tại vị trí đơn tinh thể Fe với nhiều điện tử lớp d hơn sẽ thuận lợi hơn cho quá trình giải phóng H_2 . Trong số các điện cực spinel CFO, thành phần vật liệu spinel CuFe_2O_4 còn lại sau quá trình hoạt động điện hóa rõ ràng nhất trong các điện cực CFO-1 và CFO-1.5, đồng thời sản phẩm dạng lỏng acetate trên hai điện cực này cũng nhiều hơn so với các điện cực còn lại chứng tỏ rằng oxit spinel chính là vật liệu tham gia vào quá trình khử CO_2 để tạo ra sản phẩm acetate.

3.3. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuS

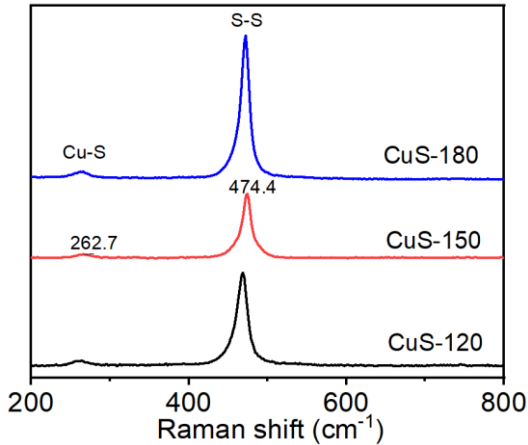
3.3.1. Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CuS



Hình 3.11. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CuS tại các nhiệt độ nhiệt dung môi khác nhau (120, 150, 180°C).*

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) biểu diễn trên Hình 3.11 thể hiện các mẫu CuS nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau (120, 150 và 180 °C). Kết quả cho thấy cả ba nhiệt độ tiến hành nhiệt dung môi đều cho sản phẩm có cấu trúc CuS do đỉnh nhiễu xạ trùng với các đỉnh của thẻ chuẩn PDF#76-1725. Các mẫu có sự khác nhau về giá trị hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể. Khi nhiệt dung môi ở 120 °C, kích thước tinh thể thu được là nhỏ nhất (7 nm) và ô mạng tinh thể với các kích thước $a = 0,3794$ nm, $c = 1,646$ nm. Khi nhiệt dung môi ở 150 °C và 180 °C, kích thước tinh thể thu được tương đối giống nhau với giá trị lần lượt là 15 và 16 nm, hằng số mạng tính được cho CuS-150 là $a = b = 0,37915$ nm, $c = 1,64135$ nm, hằng số mạng tính được cho CuS-180 là $a = 0,38174$ nm, $c = 1,60643$ nm. Có thể giải thích sự thay đổi này là do khi tăng nhiệt độ nhiệt dung môi sẽ dẫn tới tốc độ tinh thể hình thành cũng tăng, làm cho kích thước hạt tinh thể tăng lên so với khi nhiệt dung môi ở nhiệt độ thấp hơn.

3.3.2. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CuS



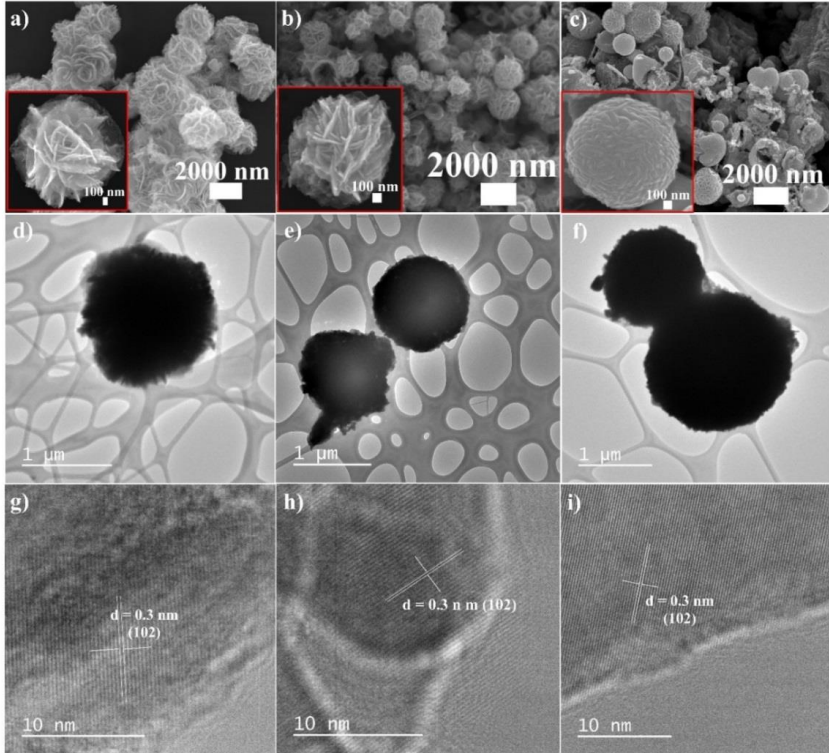
Hình 3.12.: Phổ Raman của vật liệu CuS tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau (120, 150, 180°C).

Phổ Raman của vật liệu CuS được đo ở laser 532 nm. Trên phổ Raman (Hình 3.12) ta thấy xuất hiện 2 đỉnh dịch chuyển Raman 264 và 474 cm^{-1} ở cả ba mẫu vật liệu. So sánh với vật liệu CuS mà Karikalan và đồng nghiệp tổng hợp ta cũng thấy xuất hiện các đỉnh ở vị trí 264 và 474 cm^{-1} giống như vật liệu CuS đã tổng hợp được các đỉnh này đặc trưng cho liên kết giữa Cu-S và S-S tương ứng trong tinh thể của CuS. Các kết quả XRD và Raman cho thấy, vật liệu CuS đã được tổng hợp thành công.

3.3.3. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM, HRTEM của vật liệu CuS

Ảnh SEM (Hình 3.13 a-c) cho thấy tất cả ba mẫu đều có hình thái học dạng khối cầu được tạo thành từ các khối cầu tạo nano trong khi hình thái chi tiết của từng mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ dung môi. Mẫu CuS-120 (Hình 3.13 a) thể hiện các khối cầu được tạo nên từ các phiến vật liệu mỏng, định hướng ngẫu nhiên dẫn đến cấu trúc có độ xốp cao. Khi tăng nhiệt độ dung môi, mẫu CuS-150 (Hình 3.13 b) có thể thấy các phiến nano dày lên đáng kể so với mẫu CuS-120, các phiến này cũng định hướng ngẫu nhiên khi tạo thành khối cầu. Việc tăng thêm nhiệt độ dung môi sẽ tạo thành các khối cầu với bề mặt mịn hơn do các phiến nano tiếp tục dày lên và phủ kín bề mặt khối cầu từ đó làm giảm độ xốp so với hai mẫu còn lại. Kết quả này cho thấy khi tăng nhiệt độ dung môi, các tinh thể nano có sự

kết tụ lại thành khối tinh thể lớn hơn. Kết quả ảnh TEM (Hình 3.13 d-f) cũng khẳng định lại cả ba vật liệu CuS đều có dạng khối cầu đồng nhất.

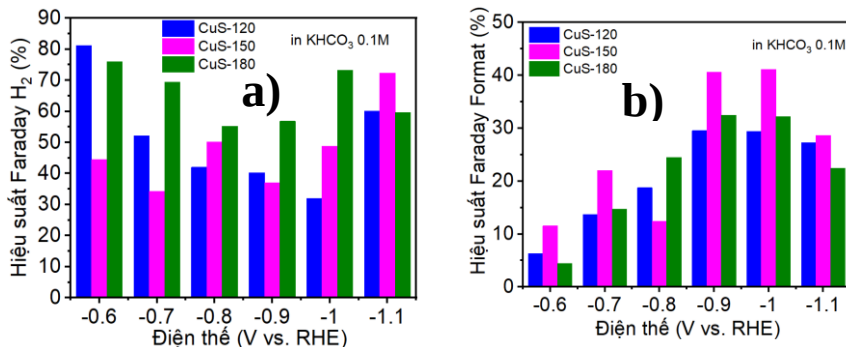


Hình 3.13. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuS nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau a) CuS - 120 °C, b) CuS - 150 °C, c) CuS - 180 °C.

Kết quả ảnh TEM độ phân giải cao (Hình 3.13 g-h) cho thấy các vân mạng tinh thể quan sát được rõ ràng với khoảng cách giữa các mặt phẳng là 0.3 nm được đo bằng phần mềm ImageJ. Khoảng cách này tương ứng với mặt phẳng (102) của cấu trúc lục giác trên vật liệu CuS. Đáng chú ý, so với hai mẫu CuS-120 và CuS-180 thì mẫu CuS-150 có sự khác biệt trên ảnh HRTEM, ảnh HRTEM của mẫu CuS-150 thể hiện các vùng có vân mạng biến dạng và có độ tương phản không đồng đều, điều này chứng tỏ trên mẫu CuS-150 tồn tại cả các miền có trật tự và không có trật tự ở cấp độ nano. Trên mẫu CuS-120 thì chỉ thấy các vân mạng dạng ngắn trong khi mẫu CuS-

180 các vân mạng rõ và dài liên quan tới sự hoàn hảo của tinh thể khi tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn.

3.3.4. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuS

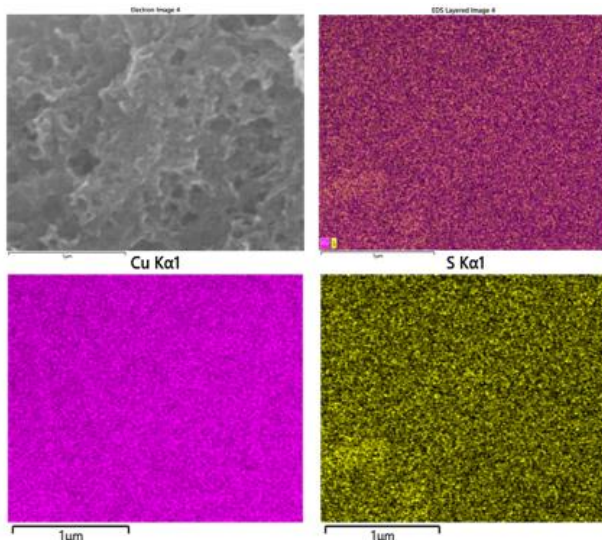


Hình 3.14. Hiệu suất Faraday của các vật liệu CuS nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau (120, 150, 180 °C) ở các điện thế khác nhau (từ -0,6 đến -1,1 V vs. RHE) trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 tạo ra các sản phẩm a) Hydrogen; b) Formate.

Để kiểm tra độ chọn lọc đối với các sản phẩm của các vật liệu CuS, các điện cực được điện phân trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế -0,6; -0,7; -0,8; -0,9; -1; -1,1 V vs. RHE. Trong 2 giờ, mật độ dòng xúc tác không giảm nhiều chứng tỏ vật liệu xúc tác CuS khá ổn định cho phản ứng khử CO_2 điện hóa. Hình 3.14 là hiệu suất Faraday của các vật liệu CuS ở các điện thế khác nhau tạo ra các sản phẩm chính là hydrogen và formate thấy rằng điều này phù hợp với tính toán lý thuyết phẩm hàm mật độ (DFT) kết hợp với việc đo phổ Raman thì vật liệu CuS_x có độ chọn lọc cao đối với sản phẩm HCOO^- . Ở điện thế thấp (-0,6; -0,7 V) sản phẩm chủ yếu là H_2 , hiệu suất Faraday đối với sản phẩm này lên đến hơn 80% của vật liệu CuS-120 ở điện thế -0,6 V vs. RHE. Khi tăng điện thế lên ở điện thế -0,9 và -1,0 V vs. RHE các thì sản phẩm H_2 giảm đồng thời sản phẩm formate (HCOO^-) tăng lên, hiệu suất Faraday của tất cả các vật liệu đối với sản phẩm HCOO^- tăng lên đáng kể (từ 30 đến 41,2 %), cao nhất là vật liệu CuS-150 có hiệu suất Faraday đối với HCOO^- là 41,2 %. Điều này phù hợp với kết quả LSV ở trên, vật liệu CuS-150 có hoạt tính điện hóa tốt nhất. Tiếp tục tăng điện thế

lên -1,1 V vs. RHE thì hiệu suất Faraday đối với sản phẩm HCOO^- giảm ở cả 3 vật liệu. Điều này chứng tỏ hình thái của vật liệu cũng như điện thế ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất của sản phẩm và vật liệu CuS-150 tạo ra nhiều sản phẩm HCOO^- nhiều nhất.

3.3.5. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CuS sau quá trình hoạt động xúc tác



Hình 3.15. Kết quả EDS mapping của các vật liệu CuS-150 sau điện phân 2h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE.

Sau quá trình điện phân trên bề mặt xuất hiện nguyên tố Cu là chủ yếu chỉ thấy một vài điểm xuất hiện nguyên tố S (kết quả EDS mapping Hình 3.15) không còn xuất hiện sự phân tán của các nguyên tố Cu và S đồng đều như ban đầu. Từ kết quả phân tích EDX thấy rằng nguyên tố Cu chiếm 94 - 95 % bề mặt trong khi nguyên tố S chỉ chiếm 4 – 6 %. Điều này chứng tỏ vật liệu CuS ở trên bề mặt đã biến đổi hình thành thành Cu kim loại.

KẾT LUẬN

1. Vật liệu CuO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở các nhiệt độ nung khác nhau (400, 600, 800°C). Kết quả cho thấy, nhiệt độ nung ảnh hưởng rõ rệt đến hình thái và độ kết tinh của vật liệu. Trong đó, CuO-400 (mẫu nung ở 400°C) có kích thước hạt nhỏ và mật độ biên hạt cao, thể hiện hoạt tính tốt nhất với hiệu suất Faraday đạt 26% cho sản phẩm formate

tại điện thế -0,9 V vs. RHE. Điều này được lý giải là do cấu trúc hạt mịn tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ và kích hoạt phân tử CO_2 , từ đó thúc đẩy quá trình tạo các sản phẩm hữu cơ (formate và acetate).

2. Các vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (với $x = 0.5, 1, 1.5, 2$) cũng được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Chúng tồn tại dưới dạng pha hỗn hợp giữa spinel CuFe_2O_4 với CuO hoặc Fe_2O_3 . Đáng chú ý, các vật liệu này thể hiện độ chọn lọc rất cao cho phản ứng thoát hydrogen (HER), với hiệu suất Faraday đạt gần 100% trên vật liệu CFO-1 và CFO-1.5 tại các điện thế -0,6 và -0,7 V vs. RHE. Bên cạnh đó, vật liệu CFO-1 cũng cho thấy khả năng tạo acetate với FE cao nhất là 4,5%, cho thấy vai trò của cấu trúc spinel trong việc tạo liên kết C-C.

3. Vật liệu CuS được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ 120, 150 và 180°C. Trong đó, CuS-150 (tổng hợp ở 150°C) thể hiện hoạt tính vượt trội với độ chọn lọc cao nhất cho sản phẩm formate với FE đạt 41,2% tại -1,0 V vs. RHE. Đây là hiệu suất cao nhất đối với sản phẩm formate trong số các vật liệu được nghiên cứu, khẳng định tiềm năng của vật liệu sulfide trong việc định hướng phản ứng khử CO_2 điện hóa ra sản phẩm formate.

4. So sánh độ chọn lọc của các vật liệu xúc tác tổng hợp trong luận án thấy rằng: Đối với sản phẩm khí H_2 thì vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ có độ chọn lọc cao nhất với hiệu suất Faraday cao nhất lên đến ~ 100 % đối với vật liệu CFO-1 và CFO-1.5 ở điện thế -0,6 và -0,7 V vs. RHE; đối với sản phẩm formate thì vật liệu CuS-150 có độ chọn lọc cao nhất với hiệu suất Faraday lên đến 41,2 % ở điện thế -1 V vs. RHE còn vật liệu CuO-400 với hiệu suất Faraday khoảng 26 % ở điện thế -0,9 V vs. RHE; đối với sản phẩm acetate thì vật liệu spinel CFO-1 có độ chọn lọc cao nhất với hiệu suất Faraday là 4,5 % ở điện thế -0,6 V vs. RHE.

5. Qua khảo sát cấu trúc, hình thái học của các vật liệu xúc tác sau quá trình điện phân. Vật liệu CuO , CuS chuyển hóa hoàn toàn thành đồng kim loại (Cu^0) - tâm xúc tác thực sự cho phản ứng khử CO_2 . Trong khi đó, vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bị khử một phần tạo thành sắt kim loại (Fe^0), đồng thời cấu trúc spinel đóng vai trò then chốt trong việc xúc tác quá trình tạo liên kết C-C để hình thành acetate. Kết quả này cung cấp cơ sở khoa học để giải thích sự khác biệt về độ chọn lọc sản phẩm giữa các vật liệu. Từ đó, tâm xúc tác của phản ứng khử CO_2 trên từng vật liệu đã được đề xuất.