

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, SẮT
VỚI CÁC CHALCOGEN (O, S) CHO PHẢN ỨNG KHỬ CO_2

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2026

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, SẮT
VỚI CÁC CHALCOGEN (O, S) CHO PHẢN ỨNG KHỬ CO_2

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9440119

Người hướng dẫn khoa học: TS. Lê Thị Lý

GS.TS. Lục Huy Hoàng

Hà Nội – 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “**Nghiên cứu vật liệu xúc tác điện hóa chứa Đồng, Sắt với các chalcogen (O, S) cho phản ứng khử CO₂**” là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)

Mai Thị Xuân

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận án này, lời cảm ơn sâu sắc nhất tôi xin được dành cho hai người hướng dẫn khoa học của tôi là TS. Lê Thị Lý và GS.TS. Lục Huy Hoàng. Trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án, các thầy cô đã tận tình định hướng tư duy khoa học, chỉ bảo chuyên môn, chia sẻ kinh nghiệm, động viên và tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành công trình nghiên cứu này.

Luận án nhận được sự đóng góp và hỗ trợ quý báu của nhiều thầy cô, nhà khoa học, đồng nghiệp, nghiên cứu sinh và sinh viên. Qua đây, tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới PGS.TS. Trần Đình Phong, Khoa Khoa học cơ bản và ứng dụng, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, vì những định hướng khoa học sâu sắc, những trao đổi chuyên môn có ý nghĩa và sự hỗ trợ trong quá trình tôi thực hiện luận án.

Tôi chân thành cảm ơn các cán bộ, nghiên cứu sinh và sinh viên Khoa Khoa học cơ bản và ứng dụng, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, đã luôn hỗ trợ tôi trong quá trình nghiên cứu. Đặc biệt, tôi cảm ơn TS. Nguyễn Ngọc Đức đã hỗ trợ thực hiện các phép đo SEM, EDX, EDS mapping và Raman; NCS. Đàm Thế An đã hỗ trợ đo giản đồ nhiễu xạ tia X; TS. Dương Minh Tuấn đã cùng tôi xây dựng đường chuẩn, tối ưu hóa hệ sắc ký trao đổi ion và hệ sắc ký khí phục vụ phân tích sản phẩm phản ứng. Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Đức Anh, TS. Tô Hải Tùng, PGS.TS. Lê Văn Hoàng, TS. Nguyễn Thị Quyên, TS. Trần Đức Tiến, TS. Phạm Hồng Ngọc, NCS. Hoàng Huy Tú, CN. Nguyễn Thị Thơm và các đồng nghiệp khác đã luôn giúp đỡ, khích lệ và chia sẻ trong suốt thời gian tôi thực hiện luận án. Sự lắng nghe, đồng hành và trao đổi của TS. Trần Bửu Đăng, NCS. Vũ Thị Trang và NCS. Đặng Nhật Minh về những vấn đề trong khoa học cũng như trong cuộc sống là nguồn động viên rất đáng quý đối với tôi.

Tôi biết ơn sự hỗ trợ của TS. Hyuksu Han và ThS. Nguyễn Thị Thu Thảo, Trường Đại học Konkuk, Hàn Quốc, trong việc thực hiện phép đo XPS. Tôi cũng xin ghi nhận và cảm ơn những đóng góp chuyên môn quan trọng của nhóm nghiên cứu GS. Chung-Li Dong và NCS. Tạ Thị Thúy Nga, Trường Đại học Tamkang, Đài Loan, thông qua việc hỗ trợ thực hiện các phép đo XANES và XPS.

Những lời cảm ơn chân thành xin được gửi tới các thầy cô trong Bộ môn Vật lý chất rắn, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, gồm PGS.TS. Đỗ Danh Bích, PGS.TS. Phạm Văn Hải, PGS.TS. Nguyễn Đăng Phú, TS. Phạm Đỗ Chung, TS. Trịnh Đức Thiện và các thầy cô khác. Những trao đổi học thuật, góp ý khoa học

trong các buổi seminar đã giúp tôi có thêm nhiều góc nhìn chuyên môn và góp phần hoàn thiện nội dung luận án.

Tôi luôn ghi nhớ sự quan tâm, động viên và tạo điều kiện thuận lợi của các anh, chị, em đồng nghiệp tại Phòng Điện hóa, Viện Hóa học. Sự hỗ trợ và chia sẻ của các đồng nghiệp là nguồn động lực quan trọng giúp tôi kiên trì trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Tác giả luận án bày tỏ lòng biết ơn tới Viện Hóa học và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án. Luận án nhận được sự hỗ trợ kinh phí từ Chương trình Vật lý, mã số ĐTĐL.CN-36/23, và Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia, đề tài mã số 103.02-2021.80.

Cuối cùng, tình cảm biết ơn sâu nặng nhất tôi xin dành cho bố mẹ, anh chị em hai bên gia đình, đặc biệt là chồng và các con tôi. Sự yêu thương, cảm thông, sẻ chia và động viên của gia đình là điểm tựa tinh thần to lớn, giúp tôi vượt qua những khó khăn trong quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	viii
DANH MỤC CÁC BẢNG	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	5
1.1. Vấn đề phát thải CO ₂ và vai trò của công nghệ khử CO ₂	5
1.1.1. Vấn đề phát thải CO ₂	5
1.1.2. Vai trò của công nghệ khử CO ₂	6
1.2. Nguyên lý chung của xúc tác điện hóa khử CO ₂	7
1.2.1. Cơ chế xúc tác điện hóa khử CO ₂	7
1.2.2. Các thông số đặc trưng cho xúc tác điện hóa khử CO ₂	12
1.2.3. Các sản phẩm của quá trình xúc tác điện hóa khử CO ₂	14
1.2.3.1. Sản phẩm khí	14
1.2.3.2. Sản phẩm lỏng	16
1.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa	18
1.2.4.1. Ảnh hưởng của điện thế áp vào điện cực làm việc	18
1.2.4.2. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác	19
1.2.4.3. Ảnh hưởng của dung dịch điện phân:	23
1.3. Tổng quan vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO ₂	24
1.3.1. Vật liệu xúc tác kim loại	24
1.3.2. Vật liệu xúc tác hợp kim	25
1.3.3. Vật liệu xúc tác dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại	26
1.3.3.1. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IVB (Ti)	26
1.3.3.2. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm VIB (Mo, W)	27
1.3.3.3. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm VIIIB (Fe, Co, Ni)	28
1.3.3.4. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IB (Ag, Au)	28
1.3.3.5. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IIB (Zn, Cd)	29
1.3.4. Vật liệu chứa đồng và sắt với các chalcogen	30
1.3.4.1. Vật liệu CuO	30
1.3.4.2. Vật liệu spinel Cu _x Fe _{3-x} O ₄	30
1.3.4.3. Vật liệu CuS	31
1.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu dựa trên chứa Cu và Fe với các chalcogen	32

1.4.1. Phương pháp nhiệt dung môi	32
1.4.2. Phương pháp khuôn mẫu (template method)	33
1.4.3. Phương pháp kết tủa điện hóa	34
1.4.4. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)	35
1.4.5. Phương pháp sol-gel	36
1.5. Tình hình nghiên cứu xúc tác điện hóa khử CO ₂ trong nước và thể giới	38
1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thể giới	38
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước	39
1.6. Kết luận tổng quan	41
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	43
2.1. Thực nghiệm	43
2.1.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng	43
2.1.3. Tổng hợp vật liệu CuO, Cu _x Fe _{3-x} O ₄ (CFO-x) (x = 0.5, 1, 1.5, 2) bằng phương pháp sol-gel	43
2.1.2. Tổng hợp vật liệu CuS bằng phương pháp nhiệt dung môi	45
2.1.3. Chế tạo điện cực	45
2.1.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu xúc tác	46
2.2. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu xúc tác	47
2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu	47
2.2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	47
2.2.1.2. Phương pháp phổ Raman	48
2.2.1.3. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)	49
2.2.1.4. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)	49
2.2.1.5. Phương pháp EDX	49
2.2.1.6. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA	50
2.2.1.7. Phương pháp ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) hay phương pháp plasma cao tần cảm ứng – khối phổ	50
2.2.1.9. Phương pháp phổ hấp thụ tia X cấu trúc cận biên - XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) và phổ hấp thụ tia X mở rộng –EXAFT (the extended X-ray absorption fine structure)	50
2.2.1.9. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	51
2.2.1.10. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM)	51
2.2.2. Các phương pháp điện hóa để nghiên cứu phản ứng khử CO ₂	51
2.2.2.1. Phương pháp quét thế tuyến tính (LSV)	51

2.2.2.2. Phương pháp thế tĩnh (chronoamperometry-CA)	51
2.2.3. Các phương pháp phân tích sản phẩm của phản ứng khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa	52
2.2.3.1. Phương pháp sắc ký khí (GC – Gas Chromatography)	52
2.2.3.2. Phương pháp sắc ký trao đổi ion (IC-ion exchange)	53
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	55
3.1. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuO	55
3.1.1. Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu CuO	55
3.1.2. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CuO	56
3.1.3. Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu CuO	58
3.1.4. Kết quả nghiên cứu phổ EDX của vật liệu CuO	59
3.1.5. Kết quả nghiên cứu hình thái học SEM của vật liệu CuO	60
3.1.6. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa	62
3.1.6.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CuO	62
3.1.6.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuO	63
3.1.6.3. Ảnh hưởng của chất điện ly đến độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuO	66
3.1.7. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CuO sau quá trình hoạt động xúc tác.	68
Kết luận về vật liệu xúc tác CuO	69
3.2. Nghiên cứu vật liệu xúc tác Cu _x Fe _{3-x} O ₄ (CFO)	70
3.2.1. Kết quả nghiên cứu xác định nhiệt chuyển pha và điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu spinel.	70
3.2.2. Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO	75
3.2.3. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CFO	78
3.2.4. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM và EDX của vật liệu spinel CFO	79
3.2.5. Kết quả nghiên cứu phổ FT-IR của vật liệu spinel CFO	80
3.2.6. Kết quả nghiên cứu phổ XPS của vật liệu CFO	82
3.2.7. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa	85
3.2.7.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CFO	85
3.2.7.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CFO	86
3.2.8. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CFO sau quá trình hoạt động xúc tác.	91
3.3. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuS	95

3.3.1. Kết quả nghiên cứu giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CuS	95
3.3.2. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CuS	97
3.3.3. Kết quả nghiên cứu phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu CuS	97
3.3.4. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM, HRTEM của vật liệu CuS	99
3.3.5. Kết quả nghiên cứu XAS của vật liệu CuS	101
3.3.6. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa	103
3.3.6.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CuS	103
3.3.6.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuS	104
3.3.7. Kết quả nghiên cứu đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu CuS sau quá trình hoạt động xúc tác.	107
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	112
DANH MỤC CÔNG TRÌNH	114
TÀI LIỆU THAM KHẢO	115

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
CA	Chronoamperometry	Áp thế không đổi
LSV	Linear sweep voltammetry	Quét thế tuyến tính
FE	Faradic Efficiency	Hiệu suất Faraday
GC	Gas Chromatography	Sắc ký khí
IC	Ion exchange	Sắc ký trao đổi ion
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
STEM	Scanning transmission electron microscopy	Kết hợp hiển vi điện tử quét – truyền qua
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
HR-TEM	High-Resolution Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
CO₂RR	CO ₂ reduction reaction	Khử CO ₂ bằng điện hóa
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure	Phổ hấp thụ tia X cấu trúc cận biên
EXAFT	The Extended X-ray absorption fine structure	Phổ hấp thụ tia X mở rộng
Q	Charge	Điện lượng
ECSA	Electrochemical surface area	Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry	Khối phổ - Cảm ứng cao tần plasma
XRD	X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
EDS - mapping	Energy Dispersive Spectroscopy elemental mapping	Phổ tán xạ năng lượng phân bố nguyên tố
FID	Flame Ionization Detector	Detector ion hóa ngọn lửa
TCD	Thermal Conductivity Detector	Detector đo độ dẫn nhiệt
vs	Versus	So với
h	Hour	Giờ

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Thế nhiệt động học (E^0) cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa [23].	8
Bảng 1.2. Một số sản phẩm của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.	14
Bảng 1.3. Kích thước hạt nhỏ nhất, lớn nhất và trung bình của các hạt CuS từ phân tích ảnh STEM [56].	21
Bảng 1.4. Kết quả kích thước tinh thể và các pha có trong vật liệu spinel của các chất ổn định và nhiệt độ nung khác nhau được phân tích từ giản đồ nhiễu xạ tia X [105]	37
Bảng 2.1. Tỷ lệ mol Fe/Cu được cho vào vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.	44
Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố có trong vật liệu CuO theo kết quả EDX.	59
Bảng 3.2. So sánh hiệu suất Faraday của vật liệu CuO-400 ở các điện thế khác nhau khi sử dụng điện ly NaHCO_3 0,1 M và KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 .	67
Bảng 3.3. Thành phần và thông tin cấu trúc của vật liệu CFO.	77
Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của Cu và Fe trong vật CFO.	79
Bảng 3.5. Kết quả diện tích đỉnh và thành phần vật liệu ở các vị trí tứ phương và bát diện được tính toán từ phổ XPS	84
Bảng 3.6. So sánh hiệu suất xúc tác của một số vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.	89
Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của Cu và S trong vật liệu CuS.	97
Bảng 3.8. Thành phần nguyên tố của Cu và S trong các vật liệu CuS sau điện hóa.	108

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Biểu đồ phân bố năng lượng tiêu thụ toàn cầu năm 2024 [1].	5
Hình 1.2. Mô hình sử dụng năng lượng trong tương lai dựa vào năng lượng bền vững chủ yếu từ năng lượng mặt trời và gió dưới dạng điện năng. Nguồn điện này sẽ được sử dụng để thực hiện điện phân để tạo ra H_2 và O_2 , chuyển đổi CO_2 thành các sản phẩm có ích khác [2].	6
Hình 1.3. Sơ đồ mô phỏng bình điện phân cơ bản của phản ứng CO_2 bằng phương pháp điện hóa bằng phương pháp điện hóa [21, 22].	8
Hình 1.4. So sánh cơ chế ghép cặp C-C giữa $*CO$ và $*CHO$ [26].	10
Hình 1.5. Phổ Raman <i>insitu</i> của vật liệu Cu dạng bột trong dung dịch $KHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế khác nhau [31].	11
Hình 1.6. (a) Biểu đồ Volcano liên kết của các kim loại với CO ở điện thế -0.8 V vs. RHE [32] và (b) Năng lượng liên kết của kim loại với $*CO$ và $*H$ [33].	11
Hình 1.7. (a) Ảnh SEM của vật liệu Cu_2S/Cu foam, (b) Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau trong môi trường điện ly là $KHCO_3$ 0,1 M; bão hòa CO_2 ; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [55].	20
Hình 1.8. Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau (-0,6; -0,8 V vs. RHE) trong môi trường điện ly là $KHCO_3$ 0,1 M; bão hòa CO_2 ; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [56].	21
Hình 1.9. (a) Ảnh SEM của vật liệu Cu_2S/Cu foam, (b) Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau trong môi trường điện ly là $KHCO_3$ 0,1 M; bão hòa CO_2 ; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [57].	22
Hình 1.10. (a) Điều kiện áp thế xung vuông trên điện cực Cu liên tục trong quá trình khử CO_2 , (b) Hiệu suất Faraday của các sản phẩm khử CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE khi không sử dụng xung và khi sử dụng xung vuông với các giá trị $E_a = 0$ V, 0,4 V; 0,6 V; 0,8 V. Quá trình CO_2 khử điện hóa trong 1h trong dung dịch $KHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2 với $t_a=t_c=1s$	23
Hình 1.11. Hiệu suất Faraday của Cu, Ag và các hợp kim CuAg thành phần khác nhau ở điện thế -0,4 V vs. RHE trong dung dịch KOH 3 M bão hòa CO_2 [70].	26
Hình 1.12. Hiệu suất Faraday cho các sản phẩm khử tạo ra bởi (a) ống CuS, (b) ống Cu_7S_4 , (c) ống Cu_2O ở các điện thế khác nhau trong chất điện ly $KHCO_3$ 0,5 M, (d) Mật độ dòng đáp ứng và hiệu suất Faraday của ống CuS ở điện thế -0,16 V vs. RHE [94].	31
Hình 1.13. Phổ Raman của vật liệu Cu và AC-CuS _x [95].	32

Hình 1.14. (a) Sơ đồ hệ điện hóa kết tủa CuS lên trên bề mặt điện cực FTO, (b) Mật độ dòng điện đáp ứng theo thời gian trong quá trình kết tủa ở điện thế -1,05 V vs. Ag/AgCl, ở nhiệt độ 80 °C [103].	34
Hình 1.15. (a) (b) Ảnh SEM, (c) Ảnh HR-TEM của vật liệu nano CuS tổng hợp bằng phương pháp điện hóa (d) Ảnh SEM tiết diện ngang của màng CuS/FTO [103]	35
Hình 1.16. Các sản phẩm Cu _{2-x} S được hình thành bằng phương pháp CVD [104].	36
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp CuO hoặc spinel Cu _x Fe _{3-x} O ₄ bằng các phương pháp sol-gel.	44
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp CuS bằng các phương pháp nhiệt dung môi.	45
Hình 2.3. Hệ điện phân chữ H.	46
Hình 2.4. Mô tả các bước chuyển năng lượng trong phổ tán xạ Raman [124].	48
Hình 2.5. Hệ sắc ký khí (GC).	53
Hình 2.6. Hệ sắc ký trao đổi ion (IC).	54
Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X trên vật liệu CuO.	56
Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman trên vật liệu CuO.	57
Hình 3.3. Phổ FT-IR của a) vật liệu CuO b) Agar ở các nhiệt độ nung khác nhau (400, 600, 800 °C).	58
Hình 3.4. Phổ EDX của vật liệu CuO.	60
Hình 3.5. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phân bố kích thước hạt của vật liệu CuO.	61
Hình 3.6. 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.	62
Hình 3.7. Kết quả áp thế theo thời gian (CA) 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: a, c, e) kết quả I-t; b,d, f) kết quả Q-t.	64
Hình 3.8. 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 ₃ COO ⁻ .	65
Hình 3.9. Độ chọn lọc của sản phẩm a) formate; b) acetate khi sử dụng vật liệu CuO làm xúc tác cho phản ứng khử CO ₂ bằng phương pháp điện hóa 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.	66

Hình 3.10. So sánh mật độ dòng điện của vật liệu xúc tác CuO-400 trong dung dịch điện ly: a) NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , b) KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE	66
Hình 3.11. Độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuO-400 khi sử dụng dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M và KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE.....	67
Hình 3.12. Giảm đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman của vật liệu CuO sau khi điện phân 2 h ở điện thế -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 .	68
Hình 3.13. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuO sau khi điện phân 2h ở điện thế -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2	69
Hình 3.15. Kết quả TGA và DTG trên bột gel của vật liệu CFO-1.	71
Hình 3.16. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO-1 khi nung ở nhiệt độ nung khác nhau: 500, 600, 700 và 800 °C.....	72
Hình 3.17. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO-1 nung ở 800 °C trong các thời gian khác nhau (1,5; 2,5; 3,5 và 4,5 h).....	73
Hình 3.18. Ảnh hiển vi điện tử quét và hàm phân bố kích thước hạt của vật liệu CuFe_2O_4 (CFO-1) khi nung ở các nhiệt độ khác nhau: a) CFO1-500, b) CFO1-600, c) CFO1-700 và d) CFO1-800	74
Hình 3.19. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu CFO-1 nung ở 800 °C trong các thời gian nung khác nhau a) CFO1-800–1.5h, b) CFO1-800-2.5h, c) CFO1-800–3.5h, d) CFO1-800- 4.5h.....	75
Hình 3.20. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO khi so sánh với giảm đồ nhiễu xạ của hai oxit đơn CuO và Fe_2O_3	76
Hình 3.21. Phổ tán xạ Raman của vật liệu CFO và hai oxit đơn CuO, Fe_2O_3	78
Hình 3.22. 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.	80
Hình 3.23. Phổ FT-IR của vật liệu CFO và Agar.....	80
Hình 3.24. Phổ XPS của vật liệu CFO.	82
Hình 3.25. Kết quả quét thế tuyến tính LSV trên vật liệu CFO trong khoảng điện thế từ 0,5 đến -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8): a) đường LSV đầu tiên, b) đường LSV thứ 2, c) đường LSV ổn định và d) độ dốc đường Tafel trên từng điện cực CFO.	85
Hình 3.26. Kết quả nghiên cứu quá trình áp thế theo thời gian (CA) của CFO trong thời gian 2 h ở các điện thế -0,6 đến -0,9 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).....	87

Hình 3.27. Kết quả điện lượng Q theo thời gian của điện cực CFO.	88
Hình 3.28. Hiệu suất Faraday của các sản phẩm khí và lỏng của vật liệu CFO sau khi áp thế điện hóa trong 2 h ở các điện thế -0,6 đến -0,9 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).	88
Hình 3.29. Hiệu suất và tốc độ sinh sản phẩm trên từng điện cực vật liệu CFO.	90
Hình 3.30. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO trước và sau khi điện phân 2 h ở điện thế -0,6V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH=6,8).	92
Hình 3.31. Phổ Raman đo tại 3 vị trí khác nhau trên các điện cực CFO: a) CFO-0.5, b) CFO-1, c) CFO-1.5 và d) CFO-2 sau khi điện phân ở điện thế -0,6 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).	94
Hình 3.32. Ảnh hiển vi điện tử quét của các vật liệu CFO a) CFO-0.5, b) CFO-1, c) CFO-1.5 và d) CFO-2 sau khi điện phân 2 h ở điện thế -0,6 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).	94
Hình 3.33. a) Giảm độ nhiễu xạ tia X; b) vùng phóng to với góc nhiễu xạ từ 45 đến 52 độ của các mẫu CuS-120, CuS-150 và CuS-180.	96
Hình 3.34. a) Phổ Raman của vật liệu CuS tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau, b) phổ Raman vùng phóng to từ dịch chuyển Raman 420 đến 520 cm^{-1}	97
Hình 3.35. Phổ tán xạ năng lượng tia X của các vật liệu CuS.	98
Hình 3.36. Kết quả EDS mapping của vật liệu CuS nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS -180.	98
Hình 3.37. Kết quả ảnh SEM, TEM, HRTEM của vật liệu CuS. a, d, g) CuS - 120; b, e, h) CuS – 150 và c, f, i) CuS -180.	100
Hình 3.38: Phổ hấp thụ tia X cạnh K của vật liệu CuS. a) Phổ cấu trúc biên gần hấp thụ tia X (XANES) cạnh K của Cu được chuẩn hóa với phổ tham chiếu của Cu, Cu_2O và CuO ; b) Phổ XANES cạnh K của Cu đạo hàm bậc nhất làm nổi bật vị trí cách tương đối và đặc điểm tiền cạnh yếu liên quan đến trạng thái Cu^{2+} ; c) Hình phóng to phổ XANES cạnh K của Cu.	101
Hình 3.39: Phổ EXAFS cạnh K của Cu trên vật liệu CuS: a) phổ EXAFS biến đổi Fourier trọng số k^3 trong không gian R; b) Dao động EXAFS có trọng số k^3 tương ứng trong không gian k.	102
Hình 3.40. Kết quả LSV của các vật liệu CuS trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , tốc độ quét 5 mV/s với khoảng thế từ 0,6 đến -0,8 V vs. RHE.	103

Hình 3.41. Kết quả áp thế theo thời gian (CA) của các vật liệu CuS trong dung dịch KHCO_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: a, c, e) kết quả I-t; b, d, f) kết quả Q-t.....	105
Hình 3.42. Hiệu suất Faraday của các vật liệu CuS 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.....	106
Hình 3.43. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuS sau điện phân 2 h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE	107
a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS -180.	107
Hình 3.44. Kết quả EDS mapping của các vật liệu CuS sau điện phân 2 h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE.....	108
a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS -180.	108
Hình 3.45. Kết quả EDX của vật liệu CuS sau điện phân 2 h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE.....	109
Hình 3.46. a) Phổ tán xạ Raman của các vật liệu sau khi điện phân 2 h ở điện thế -1 V vs. RHE trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , b) biểu đồ Pourbaix của các hợp chất giữa Cu và S [24].	109
Hình 3.47. a) Phổ hấp thụ tia X cạnh K của Cu của vật liệu CuS trước và sau điện hóa; b) phổ EXAFS biến đổi Fourier trọng số k^3 trong không gian R trước và sau điện hóa.	110
Hình 3.48. Phổ XANES cạnh K của S trên các mẫu CuS trước và sau điện hóa cho thấy các đặc điểm phổ đặc trưng liên quan đến các nhóm S^{2-} và S_2^{2-}	111

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. nguồn năng lượng hiện tại chủ yếu tới từ nguồn nhiên liệu hóa thạch như than đá, dầu mỏ. Tuy nhiên, việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch gây ra các vấn đề môi trường như dư thừa CO_2 gây ra hiệu ứng nhà kính dẫn đến biến đổi khí hậu đáng báo động [1]. Do đó việc tìm ra các phương pháp loại bỏ CO_2 dư thừa là cần thiết và vô cùng cấp bách. Trong những năm vừa qua, quá trình khử CO_2 đã được nghiên cứu bằng các phương pháp nhiệt hóa học, quang hóa, điện hóa [2]. Phương pháp nhiệt hóa học chuyển đổi CO_2 bằng quá trình tái cấu trúc (reforming), quá trình này không những yêu cầu nhiệt độ và áp suất cao mà còn cần một lượng H_2 tương ứng đóng vai trò là chất khử, đây là vấn đề về tiêu tốn năng lượng khi triển khai phương pháp này ở quy mô lớn. Phương pháp quang hóa: Sử dụng năng lượng ánh sáng (thường là ánh sáng Mặt Trời) để kích hoạt phản ứng khử CO_2 trên bề mặt chất xúc tác. Dù hứa hẹn về tính bền vững thì hiệu suất của phương pháp này còn thấp do tỷ lệ tái hợp điện tử - lỗ trống cao và khả năng hấp thụ quang kém. Phương pháp đang được các nhà khoa học quan tâm nhất là phương pháp khử CO_2 bằng điện hóa. Bởi vì, phương pháp này có nhiều ưu điểm hơn vì điều kiện phản ứng dễ dàng, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ và áp suất phòng. 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. Bên cạnh đó, phương pháp khử CO_2 bằng điện hóa còn có khả năng ứng dụng rộng rãi khi thiết kế được các hệ điện phân. Các hệ điện phân này dễ dàng kết nối trực tiếp với nguồn năng lượng tái tạo (như năng lượng mặt trời hay tuabin gió) để sử dụng nguồn điện tái tạo một cách hiệu quả [3]. Chính những ưu điểm này đã khiến khử CO_2 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 [3].

Hiệu quả của quá trình khử CO_2 điện hóa phụ thuộc phần lớn vào bản chất của các chất xúc tác dị thể được sử dụng làm điện cực. Cho tới nay, có rất nhiều xúc tác dị thể được nghiên cứu làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa [4]. Trong đó, các xúc tác thuộc nhóm kim loại được nghiên cứu nhiều hơn cả, nhóm kim loại được phân làm 4 loại gồm: Au, Ag, Zn, Pd và Ga, các kim loại này có ái lực vừa phải với các sản phẩm trung gian $^*\text{CO}$, cho phép nó giải phóng khỏi bề mặt dưới dạng CO ; Pb, Hg, In, Sn, Cd và Bi, chúng tương tác yếu với $^*\text{CO}$ nhưng lại ổn định hóa trung gian $^*\text{OCHO}$, dẫn đến sản phẩm chính là formate; Ni, Fe, Pt và Ti, các kim loại này có ái lực rất mạnh với nguyên tử Hydro (H), khiến

cho phản ứng cạnh tranh là khử H^+ thành H_2 chiếm ưu thế, làm giảm hiệu suất khử CO_2 [4]. Trong các xúc tác thuộc nhóm kim loại, Cu là kim loại duy nhất cho đến nay có khả năng khử CO_2 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 [5]. 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 CO_2 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) hay kết hợp với một kim loại khác với Chalcogen để tạo hiệu ứng hiệp đồng (như spinel $Cu_xFe_{3-x}O_4$). Các vật liệu xúc tác này có khả năng xúc tác điện hóa tốt, dẫn điện tốt, công suất cao, [6]... Vì vậy, các vật liệu chứa Đồng và Chalcogen là xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa và đây chính là các vật liệu đầy hứa hẹn ứng dụng thực tế trong tương lai [7-10].

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 CO_2 điện hóa, đặc biệt là phát triển vật liệu xúc tác vẫn còn rất hạn chế. Hầu hết các nghiên cứu trong nước đều chỉ mới dừng lại ở các dự đoán về sản phẩm mà chưa phân tích được sản phẩm cũng như độ chọn lọc sản phẩm của xúc tác [11], [12]. 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 hóa chứa Đồng, Sắt với các chalcogen (O, S) cho phản ứng khử CO_2 ”**.

Mục tiêu của luận án:

1. Tổng hợp được các vật liệu oxit CuO, oxit spinel $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 3$) và CuS.

2. Đánh giá được hoạt tính của mỗi loại xúc tác cho phản ứng khử CO_2 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. 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 phản ứng 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:

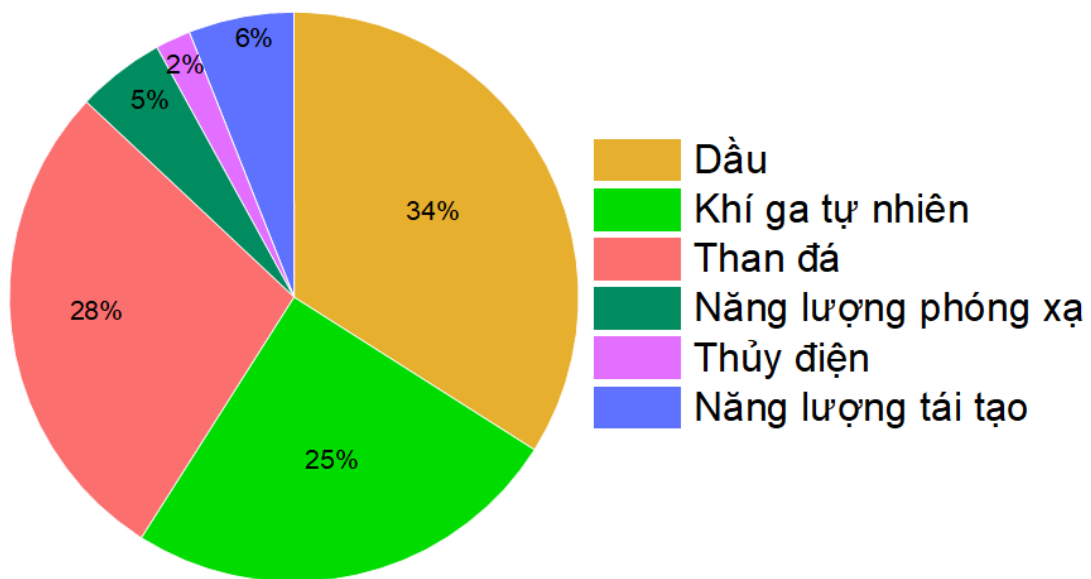
- Vật liệu CuO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel sử dụng agar làm chất tạo gel. Sự biến đổi cấu trúc tinh thể, kích thước hạt theo nhiệt độ nung được nghiên cứu bằng các phương pháp XRD, SEM-EDX, FT-IR. Việc sử dụng vật liệu CuO làm vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 tạo thành các sản phẩm hydrogen, 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, EXAFS, 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. Vấn đề phát thải CO₂ và vai trò của công nghệ khử CO₂

1.1.1. Vấn đề phát thải CO₂

Năng lượng hóa thạch là nguồn năng lượng quan trọng hiện nay vì nó cung cấp khoảng 90 % năng lượng thiết yếu cho hoạt động của con người (Hình 1.1). Tuy nhiên năng lượng hóa thạch đang gặp phải các vấn đề thách thức: nguồn hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt và quá trình sản sinh ra năng lượng từ nguồn hóa thạch gây nên những tác động tiêu cực tới môi trường. Theo thống kê, cứ đốt 1 tấn carbon trong nhiên liệu hóa thạch thì sẽ có 3,5 tấn CO₂ được tạo ra cùng với các loại khí thải khác gây ra hiệu ứng nhà kính dẫn đến biến đổi khí hậu [13].

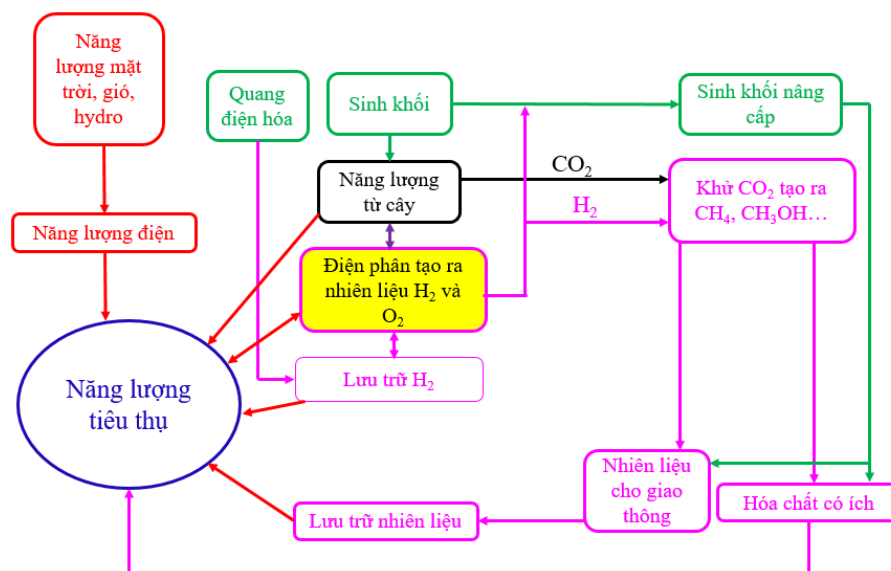


Hình 1.1. Biểu đồ phân bố năng lượng tiêu thụ toàn cầu năm 2024 [1].

Cùng với sự phát triển công nghiệp hóa và khoa học kỹ thuật, nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng cao, kéo theo đó là lượng CO₂ phát thải ra môi trường ngày càng lớn. Trước kia, nồng độ CO₂ trong khí quyển được cân bằng bởi các quá trình tự nhiên như quang hợp và các hiện tượng địa chất. Trong tự nhiên, có khoảng 203 tỷ tấn CO₂ được tái tạo mỗi năm. Và tự nhiên đã duy trì chu trình carbon dựa trên sự cân bằng giữa sử dụng và tái tạo CO₂ bằng các quá trình tự nhiên. Tuy nhiên, việc tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch quá mức và hoạt động của con người đang tạo ra hơn 30 tỷ tấn CO₂ bổ sung mỗi năm [8]. Vì vậy, chu trình carbon tự nhiên không thể đáp ứng được. Kết quả là nồng độ CO₂ tăng một cách đáng kể trong 100 năm qua, đi kèm với đó là hiện tượng hiệu ứng nhà kính có tác động lớn đến việc biến đổi khí hậu trên trái đất. Do đó, việc cần làm ở thời điểm hiện nay là tìm các giải pháp năng lượng bền vững.

1.1.2. Vai trò của công nghệ khử CO₂

Để giải quyết vấn đề về môi trường, giảm phát thải CO₂ cũng như sử dụng được năng lượng tái tạo và bền vững thì có 2 giải pháp hiện nay đang được con người hướng đến là: (1) tìm ra các nguồn năng lượng sạch, tái tạo, không gây ô nhiễm môi trường, có mật độ năng lượng lớn hơn so với các nguồn năng lượng khác, có thể thay thế năng lượng hóa thạch trong lĩnh vực giao thông vận tải. Nhiên liệu H₂ có thể được tạo ra thông qua phản ứng điện hóa khử proton (hydrogen evolution reaction – HER) kết hợp với sử dụng các nguồn năng lượng sạch vô tận có sẵn từ thiên nhiên như năng lượng mặt trời, gió... là một trong những giải pháp công nghệ hữu hiệu nhất để chế tạo H₂ một cách kinh tế và hiệu quả với độ tinh khiết cao, khối lượng lớn (Hình 1.2). (2) phát triển các công nghệ giảm thiểu CO₂ tích tụ trong môi trường. Trong đó, việc tạo ra một chu trình carbon nhân tạo bằng cách chuyển đổi CO₂ và H₂O tạo thành nhiên liệu và hóa chất cần thiết là một chiến lược để tái chế CO₂ dư thừa [14, 15]. Chiến lược này không chỉ giảm thiểu các vấn đề về năng lượng và môi trường liên quan đến phát thải CO₂, mà còn tạo ra một nền kinh tế carbon tuần hoàn [16, 17]. Trong một hệ thống như vậy, năng lượng tái tạo chuyển đổi sang năng lượng hóa học được lưu trữ trong nhiên liệu và hóa chất có nguồn gốc CO₂. Chìa khóa để đóng lại chu trình carbon nhân tạo là thông qua khử CO₂ thành các hóa chất hữu ích [11].



Hình 1.2. Mô hình sử dụng năng lượng trong tương lai dựa vào năng lượng bền vững chủ yếu từ năng lượng mặt trời và gió dưới dạng điện năng. Nguồn điện này sẽ được sử dụng để thực hiện điện phân để tạo ra H₂ và O₂, chuyển đổi CO₂ thành các sản phẩm có ích khác [2].

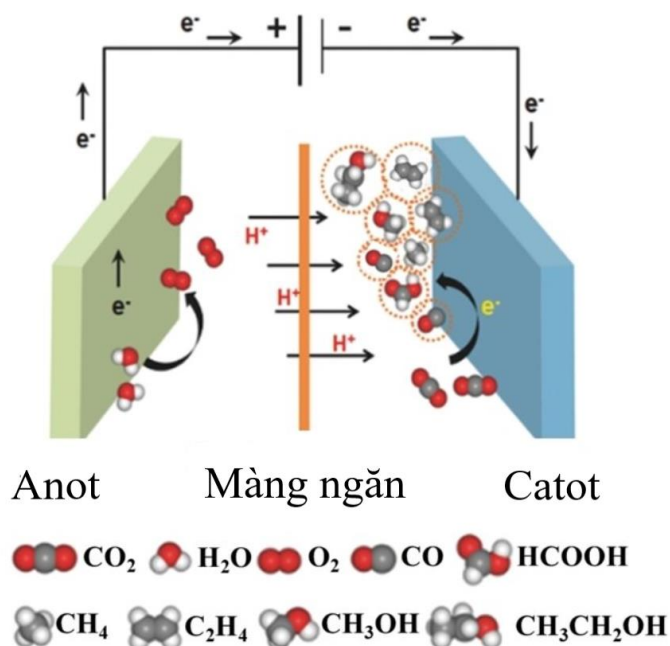
Có rất nhiều phương pháp tái chế CO_2 dư thừa như sinh học, nhiệt hóa, quang hóa, điện hóa. Phương pháp nhiệt hóa học chuyển đổi CO_2 bằng quá trình tái cấu trúc (reforming), quá trình này không những yêu cầu nhiệt độ và áp suất cao mà còn cần một lượng H_2 tương ứng đóng vai trò là chất khử, đây là vấn đề về năng lượng khi triển khai phương pháp này ở quy mô lớn [2, 18]. Phương pháp quang hóa cũng được báo cáo là có khả năng khử CO_2 , tuy nhiên độ chọn lọc cũng như tốc độ tạo ra sản phẩm của phương pháp này khá thấp nên không mang được nhiều lợi ích về kinh tế [19, 20]. Phương pháp điện hóa có ưu điểm hơn cả do điều kiện phản ứng dễ dàng, phản ứng có thể kiểm soát được tỷ lệ và độ chọn lọc sản phẩm thông qua việc điều chỉnh điện thế áp vào và có khả năng ứng dụng rộng rãi khi thiết kế được các hệ điện phân. Khử CO_2 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 [3].

1.2. Nguyên lý chung của xúc tác điện hóa khử CO_2

1.2.1. Cơ chế xúc tác điện hóa khử CO_2

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. Trong phản ứng khử CO_2 của chất xúc tác dị thể thì phản ứng chủ yếu xảy ra theo 5 bước: (1) CO_2 khuếch tán lên trên bề mặt của chất xúc tác, (2) hấp phụ các phân tử CO_2 lên trên bề mặt của xúc tác hình thành $^*\text{CO}_2^-$ thông qua quá trình nhận $1e^-$ trên điện cực, (3) $^*\text{CO}_2^-$ hoặc các sản phẩm trung gian khác nhận e^- và H^+ phản ứng hóa học tạo ra sản phẩm trên bề mặt xúc tác, (4) giải hấp sản phẩm, (5) khuếch tán sản phẩm ra bên ngoài [21]. Hình 1.3 biểu diễn sơ đồ mô phỏng bình điện phân cơ bản của phản ứng khử CO_2 , 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 (endergonic reaction), 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 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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. Ngoài ra, trong quá trình khử CO_2 có sự cạnh tranh của quá trình điện phân nước tạo thành sản phẩm H_2 (Bảng 1.1). Vì vậy, thách thức của

phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa là phải tìm ra được xúc tác có độ chọn lọc cao ngăn chặn những phản ứng phụ không mong muốn.

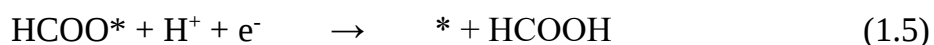
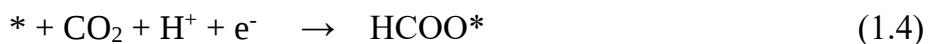
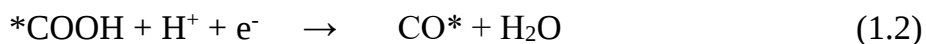


Hình 1.3. Sơ đồ mô phỏng bình điện phân cơ bản của phản ứng CO_2 bằng phương pháp điện hóa. bằng phương pháp điện hóa [22, 23].

Bảng 1.1. Thế nhiệt động học (E^0) cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa [24].

Điện cực	Phản ứng	Số e trao đổi	Thế nhiệt động học (E^0 V vs. RHE)
Âm	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2	-0,106
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	2	-0,250
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	4	-0,070
	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	6	0,016
	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8	0,169
	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	8	0,110
	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	10	0,060
	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	12	0,084
	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	12	0,064
	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	14	0,140
	$2\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$	16	0,090
	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	18	0,100
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	2	0,000
	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{*CO}_2^-$	1	-1,490
Dương	$\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	1,230

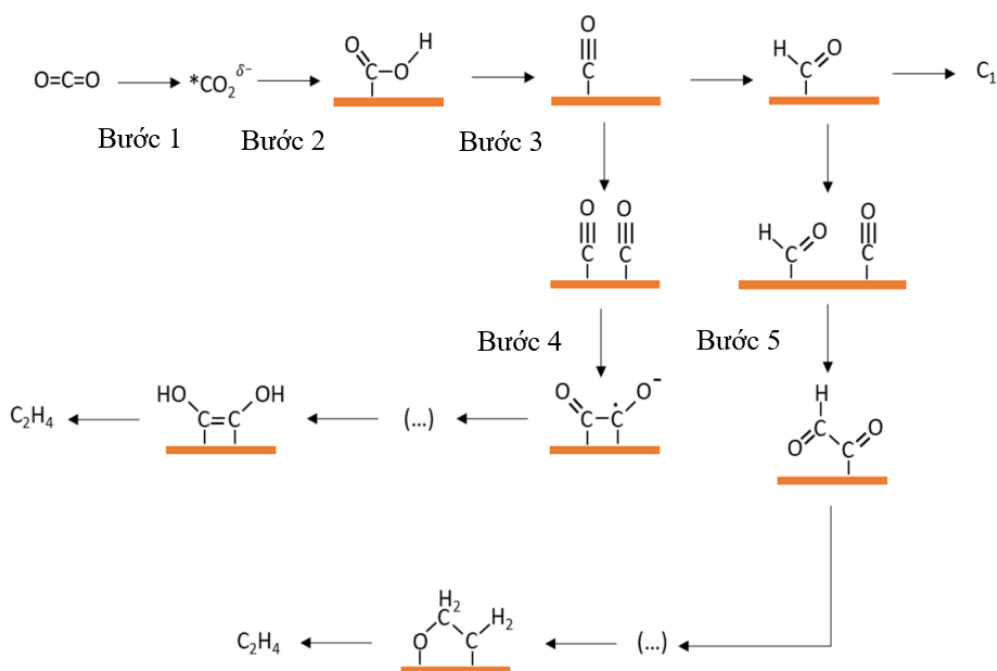
Cùng với việc nghiên cứu các xúc tác thích hợp cho phản ứng khử CO₂, các cơ chế của phản ứng khử CO₂ cũng được nghiên cứu để hiểu bản chất bên trong phản ứng. Sản phẩm thu được phổ biến nhất từ phản ứng khử CO₂ là CO và HCOOH quá trình trao đổi 2e⁻. Từ các nghiên cứu đã công bố, cơ chế phản ứng khử trao đổi 2e⁻ diễn ra như sau [25]:



Từ trên có thể thấy rằng, cơ chế khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa trong dung môi là nước xảy ra theo 2 con đường chính: (1) *CO₂⁻ (phân tử bị hấp phụ) thông qua quá trình hydro hóa bề mặt và giải hấp dưới dạng ion fomate (theo phương trình 1.4 và 1.5), (2) *CO₂⁻ sẽ chuyển hóa thành *CO sau đó giải hấp CO dưới dạng khí (theo phương trình 1.1, 1.2 và 1.3) hoặc phản ứng với các chất bị hấp phụ khác để tạo thành alcohols, hydrocarbons hoặc acid hữu cơ [26]. Điểm khác biệt giữa hai con đường này chính là tạo ra liên kết ban đầu của sản phẩm trung gian, trong đó (1) sẽ tạo thành sản phẩm trung gian HCOO* và (2) sẽ tạo thành sản phẩm trung gian *COOH. Việc trao đổi proton và electron quyết định sản phẩm của quá trình khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa, và việc liên kết C-C hình thành được coi là bước quan trọng nhất trong quá trình hình thành sản phẩm đa carbon [27].

Có nhiều nghiên cứu về cơ chế khử CO₂ thành các sản phẩm C₁ và C₂₊, và phản ứng này hầu như được thiết lập nhiều trên xúc tác có chứa Cu. Cheng và cộng sự đã nghiên cứu động học phản ứng trên xúc tác Cu thấy rằng CO₂ hấp phụ vật lý khi vượt qua hàng rào năng lượng tự do 0,43 eV sẽ trở thành *CO₂⁻ hấp thụ hóa học trên bề mặt Cu [5]. *CO₂⁻ sẽ đạt trạng thái ổn định khi hình thành mạng lưới liên kết hydro trong dung môi nước. Sau bước này, con đường tạo ra CO và HCOO⁻ sẽ được phân chia do bước chuyển điện tử đầu tiên: trong khi việc tạo ra CO bắt đầu bằng quá trình hấp phụ hóa học của *CO₂⁻ thì con đường tạo ra HCOO⁻ thông qua quá trình hydro hóa bởi *H trên bề mặt hoặc H⁺ từ dung dịch điện phân. Bước 3 là quá trình tách hydro của sản phẩm trung gian *COOH để tạo thành sản phẩm trung gian *CO. *CO được xem là sản phẩm trung gian chính của quá trình khử CO₂. *CO được hình thành có thể tách ra khỏi bề mặt tạo ra CO hoặc được khử sâu hơn để tạo các hydrocarbons, alcohols hoặc acid hữu cơ [5].

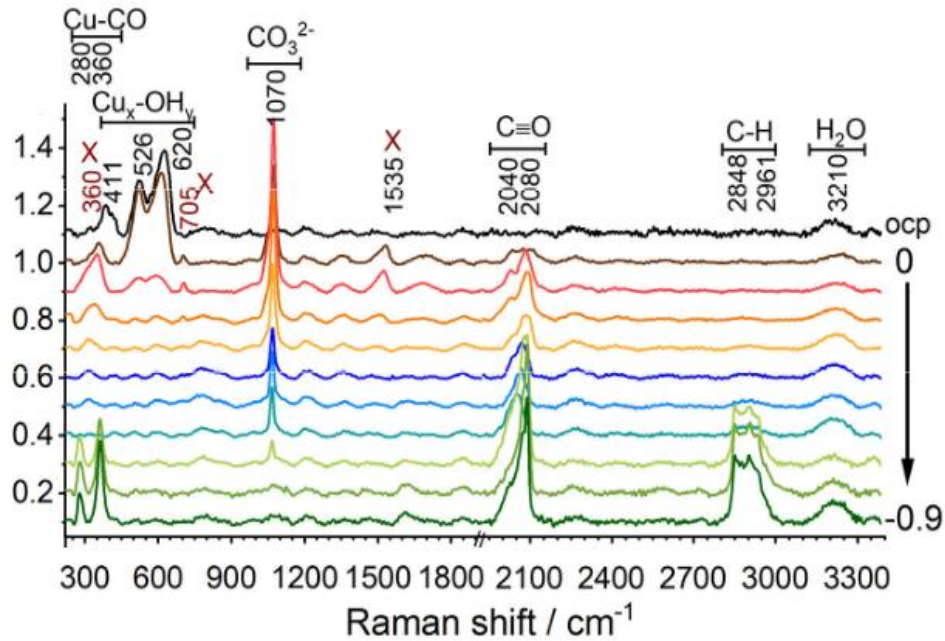
Nhóm nghiên cứu của K.J.P. Schouten và cộng sự đã nghiên cứu cơ chế hình thành khí methane thông qua các bước chuyển electron kết hợp proton phụ thuộc vào pH và họ quan sát thấy sự hình thành $^*\text{CHO}$ là sản phẩm trung gian chính [28]. Trong một phân tích khác về ảnh hưởng của điện thế đến tốc độ phản ứng giữa methane và ethylene trên Cu (111) thì họ lại kết luận rằng sự hình thành ethylene sẽ chiếm ưu thế. Vì vậy, trong một nghiên cứu trên một số bề mặt xúc tác, quá trình ghép cặp C-C của $^*\text{CO}$ tạo thành $^*\text{OC-CO}$ là bước quyết định tốc độ phản ứng và xuất hiện trước khi hydro hóa [29]. Trong Hình 1.4, cả hai con đường hình thành $^*\text{CO}$ và $^*\text{CHO}$ đều được mô tả, các $^*\text{CO}$ sẽ hấp thụ và trải qua quá trình ghép cặp C-C trước khi bị khử (bước 4), hoặc đầu tiên sẽ bị khử thành các sản phẩm trung gian C_1 , sau đó ghép cặp C-C và khử thêm thành sản phẩm C_2 . Điều này cho thấy, có rất nhiều con đường phản ứng khác nhau hình thành sản phẩm C_2 và sự hình thành sản phẩm C_1 hay C_2 phụ thuộc nhiều vào chất xúc tác cũng như điều kiện phản ứng.



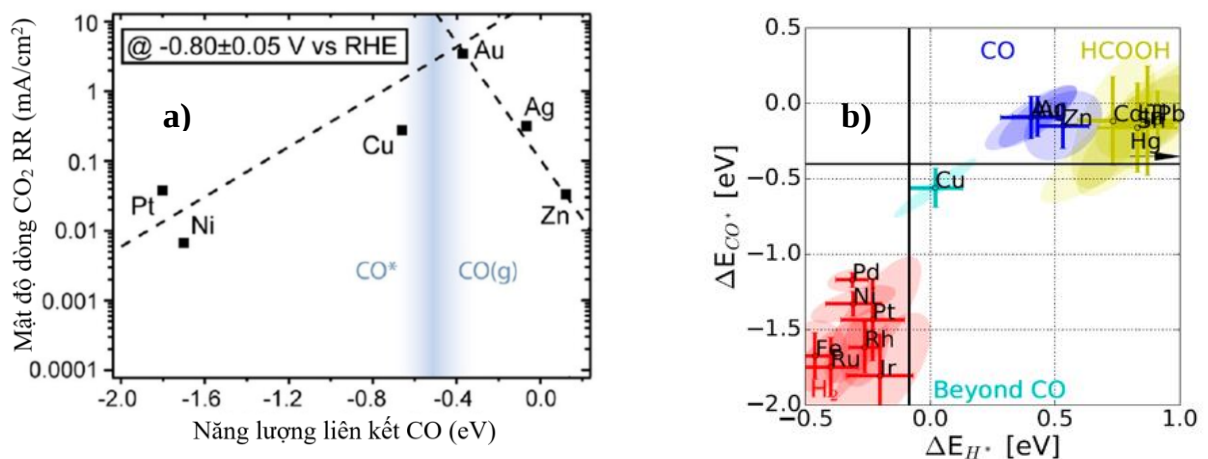
Hình 1.4. So sánh cơ chế ghép cặp C-C giữa $^*\text{CO}$ và $^*\text{CHO}$ [27].

Bằng tính toán lý thuyết, Giáo sư Mars Fontecave và cộng sự cũng đã chứng minh rằng bề mặt xúc tác Cu thuận lợi cho việc hình thành liên kết C-C thông qua sản phẩm trung gian $^*\text{CO}$ và cho rằng $^*\text{CO}$ chính là chìa khóa để hình thành sản phẩm C_2 [30]. Để chứng minh $^*\text{CO}$ là sản phẩm trung gian chính, Klingan và cộng sự đã đo phổ Raman *insitu* trên điện cực Cu dạng bọt (Cu-foam) trong dung dịch KHCO_3 0,1 M sục bão hòa CO_2 . Việc các tín hiệu Raman trên bề mặt oxit tại 411, 526, 620 cm^{-1} không còn xuất hiện ở điện thế -0,1 V vs. RHE (Hình 1.5) đã cho thấy

đồng oxit có thể đã bị khử hoàn toàn về đồng kim loại. Dao động xung quanh vị trí 2040 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $\text{C}\equiv\text{O}$ xuất hiện ở điện thế từ $-0,1$ đến $-0,4\text{ V vs. RHE}$ sau khi điện cực đã hoàn toàn khử về Cu kim loại. Điều này cũng là một minh chứng cho rằng Cu kim loại mới là tâm xúc tác thực sự cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Dao động đặc trưng cho liên kết Cu-CO ở vị trí 280 và 360 cm^{-1} cùng với sự xuất hiện của liên kết C-H ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) chỉ có thể quan sát khi áp thế sâu hơn ($-0,7$ đến $-0,9\text{ V vs. RHE}$). Do đó, họ kết luận rằng *CO liên kết với bề mặt điện cực Cu dạng bột chính là sản phẩm trung gian chính để hình thành các hydrocarbons và alcohol [31].



Hình 1.5. Phổ Raman insitu của vật liệu Cu dạng bột trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế khác nhau [31].



Hình 1.6. (a) Biểu đồ Volcano liên kết của các kim loại với CO ở điện thế -0.8 V vs. RHE [32] và (b) Năng lượng liên kết của kim loại với *CO và *H [33].

Từ các phân tích trên cho thấy các nghiên cứu đã chỉ ra rằng *CO chính là chìa khóa cho sự hình thành sản phẩm C_{2+} . Nếu liên kết giữa *CO và bề mặt xúc tác yếu thì nó sẽ giải hấp và tạo ra sản phẩm CO . Nếu liên kết giữa bề mặt xúc tác và *CO đủ mạnh, *CO sẽ trải qua quá trình hydro hóa tiếp theo hoặc các bước ghép nối C-C để tạo thành các hydrocarbons. Nếu liên kết giữa *CO và bề mặt xúc tác quá mạnh sẽ dẫn tới tình trạng ngộ độc xúc tác. Vì vậy, độ mạnh của liên kết giữa chất xúc tác và *CO chính là yếu tố chính điều khiển con đường phản ứng. Trong các nghiên cứu chất xúc tác kim loại về khử CO_2 tùy thuộc vào sản phẩm chính trong dung môi nước, các chất này được phân làm 4 loại như sau: Au, Ag, Zn, Pd và Ga tạo ra sản phẩm chủ yếu là CO ; Pb, Hg, In, Sn, Cd và Bi tạo ra sản phẩm $HCOO^-$; Cu là kim loại duy nhất có liên kết đủ lớn để tạo ra sản phẩm là các hydrocarbons, acid hữu cơ, alcohol; Ni, Fe, Pt và Ti có xu hướng thúc đẩy phản ứng thoát H_2 (HER), phản ứng này cạnh tranh với quá trình khử CO_2 . Tính chọn lọc sản phẩm này được giải thích thông qua năng lượng liên kết của các chất xúc tác với các sản phẩm trung gian. *CO là sản phẩm trung gian quan trọng của quá trình khử CO_2 , nếu liên kết *CO quá mạnh sẽ dẫn tới tình trạng ngộ độc CO và các dẫn xuất của nó. Nếu liên kết *CO quá yếu thì sản phẩm chủ yếu là CO do CO giải phóng ra khỏi bề mặt trước khi bị khử thêm (Hình 1.6 a). Nếu điện phân trong môi trường nước, các vật liệu xúc tác cũng sẽ liên kết với *H , nếu năng lượng liên kết này phù hợp thì sẽ có xu hướng xúc tác cho phản ứng thoát H_2 , do đó các chất xúc tác cho phản ứng HER thường không tốt cho phản ứng khử CO_2 . Với việc xúc tác dựa trên cơ sở Cu có thể tạo ra 16 hydrocarbons, acid hữu cơ, alcohols khác nhau, vì vậy xúc tác dựa trên cơ sở Cu được xem là xúc tác tốt nhất cho phản ứng khử CO_2 với môi trường điện phân là nước. Khả năng vượt trội của xúc tác dựa trên cơ sở Cu là do năng lượng hấp phụ của Cu với *CO âm còn năng lượng hấp phụ với *H lại dương nên cho phép các xúc tác dựa trên cơ sở Cu có thể tạo ra các hydrocarbons, acid hữu cơ, alcohols đồng thời tránh được phản ứng thoát khí hydrogen (Hình 1.6 b) [23].

1.2.2. Các thông số đặc trưng cho xúc tác điện hóa khử CO_2

Để đánh giá hiệu quả làm việc của một xúc tác đối với phản ứng khử CO_2 cũng như so sánh hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác với nhau, một số thông số đặc trưng được sử dụng như: hiệu suất Faraday, quá thế, mật độ dòng trao đổi, độ dốc Tafel, độ bền dòng xúc tác.... Những thông số này sẽ được xác định trực tiếp hoặc tính toán từ kết quả thực nghiệm.

i). Hiệu suất Faraday – FE (Faradic Efficiency)

Hiệu suất Faraday đặc trưng cho độ chọn lọc của phản ứng khử CO₂. FE có thể tính toán bằng phương trình 1.1:

$$FE = \frac{\alpha n F}{Q} \quad (1.1)$$

Trong đó: α là số electron trao đổi

n là số mol sản phẩm thu được từ quá trình khử CO₂

F là hằng số Faraday (96485 C/mol)

Q là điện lượng tổng của toàn bộ quá trình khử CO₂

Sản phẩm thu được của quá trình khử CO₂ là chất khí và chất lỏng. Chất khí sẽ được định lượng từ máy sắc ký khí (GC) còn chất lỏng sẽ được định lượng từ sắc ký trao đổi ion (IC) hoặc cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Điện lượng Q là giá trị thu được trên hệ đo điện hóa.

ii). Quá thế

Quá thế bắt đầu (onset overpotential, kí hiệu là η_o) được định nghĩa là điện thế mà ở đó bắt đầu xảy ra phản ứng. Vì quá trình khử CO₂ phải vượt qua hàng rào động học, nên thế bắt đầu luôn luôn thấp hơn so với thế khử chuẩn của CO₂. Sự khác biệt giữa thế bắt đầu và thế khử chuẩn được gọi là quá thế. Thế bắt đầu có thể trực tiếp cho thấy quá thế để khử CO₂ về các sản phẩm. Tuy nhiên, việc xác định thế bắt đầu hay lấy mật độ dòng ở thế bắt đầu vẫn còn gây tranh cãi. Về nguyên tắc, mật độ dòng điện nên được xác định bằng cách đo mật độ dòng điện nội tại. Tuy nhiên, trong thực tế các phép đo mật độ dòng nội tại không tách biệt với mật độ dòng trao đổi mà mật độ dòng trao đổi rất phức tạp. Thông thường mật độ dòng trao đổi không dựa trên cơ sở lý thuyết mà dựa vào kết quả thực nghiệm từ đó so sánh điểm thế bắt đầu của các xúc tác. Thông số này phụ thuộc vào hiệu quả của xúc tác trên bề mặt điện cực làm việc [34].

iii). Độ dốc Tafel (Tafel slop)

Độ dốc Tafel là đồ thị thể hiện quá thế so với logarit của mật độ dòng trao đổi. Cơ sở của độ dốc Tafel và phương trình Tafel là sự phụ thuộc vào hàm mũ của mật độ dòng điện vào các thế được thiết lập từ phương trình Butler – Volmer. Phân tích này hữu ích cho việc nghiên cứu cơ chế và đánh giá hiệu quả của xúc tác. Ví dụ, độ dốc Tafel là 118 mV/dec thường cho rằng giai đoạn hình thành chất trung gian *CO₂⁻ theo bước chuyển 1 electron là giai đoạn quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình. Còn với độ dốc Tafel là 59 mV/dec thì giai đoạn chuyển 1 electron lại nhanh hơn nên lúc này giai đoạn phản ứng hóa học tạo ra các sản phẩm mới là giai đoạn quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình [35].

iiii). Mật độ dòng trao đổi

Mật độ dòng trao đổi của phản ứng khử CO_2 thường được tính toán bằng cách chia dòng điện cho diện tích bề mặt hình học của điện cực làm việc. Mật độ dòng trao đổi là một phép đo tốc độ phản ứng vì thông số này rất quan trọng đối với ứng dụng thực tế vì nó xác định kích thước cũng như chi phí để vận hành của thiết bị điện phân. Trong các thí nghiệm cơ bản, người ta thường chuẩn hóa mật độ dòng trao đổi theo diện tích bề mặt hoặc khối lượng của xúc tác [35].

1.2.3. Các sản phẩm của quá trình xúc tác điện hóa khử CO_2

Một số sản phẩm có thể tạo ra trong phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa ở pha lỏng hoặc khí.

Bảng 1.2. Một số sản phẩm của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.

Sản phẩm	Công thức	Dạng
Ethylene	C_2H_4	Khí
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Lỏng
Methane	CH_4	Khí
Methanol	CH_3OH	Lỏng
Formaldehyde	HCHO	Lỏng
Formic acid	HCOOH	Lỏng
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Lỏng
Acetic acid	CH_3COOH	Lỏng
Carbon monoxide	CO	Khí
Hydrogen	H_2	Khí

Trong số các sản phẩm này thì các sản phẩm thu được phổ biến nhất là CO , HCOOH thông qua quá trình trao đổi $2e^-$. Ngoài ra, các sản phẩm C_2 phổ biến khác như C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH ... cũng được quan tâm nghiên cứu nên ở phần dưới đây sẽ giới thiệu về các sản phẩm này cũng như các nghiên cứu về xúc tác có độ chọn lọc cao tạo ra các sản phẩm này.

1.2.3.1. Sản phẩm khí

i). Sản phẩm CO

CO có nhiều ứng dụng trong công nghiệp. Nó là thành phần chính của khí tổng hợp (hỗn hợp CO/H_2). Nhiều sản phẩm tổng hợp hữu cơ hoặc sản phẩm trung gian thu được từ quá trình tổng hợp từ CO và H_2 như alcohols, carboxylic acid, anhydride, este, aldehyde, ether, amine, alkane, alkene. Trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thì sản phẩm CO là một trong những sản phẩm dễ dàng tạo ra nhất, đồng thời CO cũng là chất trung gian quan trọng để hình thành sản phẩm C_{2+} trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Có nhiều chất xúc tác điện hóa tiềm năng cho

quá trình chuyển đổi CO_2 thành CO trong công nghiệp. Các chất xúc tác này có thể duy trì được tính chọn lọc của CO tốt ở điện thế thấp và có độ bền cao. Trong đó, các xúc tác dựa trên cơ sở Au, Ag, Zn được xem là chất xúc tác đầy hứa hẹn cho quá trình sản xuất CO trong công nghiệp bằng phương pháp khử điện hóa. Ưu điểm của các chất xúc tác này là độ bền và khả năng hoạt động vượt trội. Tuy nhiên, nhược điểm của chúng là vì dùng các kim loại quý nên giá thành cao. Vì vậy, việc tìm ra được xúc tác thay thế cho các kim loại quý này đã được nghiên cứu. Như Xing Z. và cộng sự đã biến tính các hạt nano Cu với các hạt nano polytetrafluoroethylene (PTFE) kỵ nước, kết quả cho thấy khi có mặt PTFE kỵ nước đã cho hiệu suất Faraday cao đối với sản phẩm CO cũng như mật độ dòng điện là 250 mA/cm^2 cao gấp đôi khi không có PTFE [36]. Dựa trên xúc tác Ni-C-N, Moller T. và cộng sự cũng đã thử nghiệm xúc tác này trên máy điện phân CO_2 [37]. Trong điều kiện áp suất, nhiệt độ và pH trung tính cho thấy xúc tác này có độ chọn lọc cao đối với sản phẩm CO tương đương với chất xúc tác dựa trên cơ sở Ag hoặc Fe-C-N. Xúc tác Ni-C-N cho mật độ dòng đối với sản phẩm CO là 200 mA/cm^2 . Hiệu suất Faraday ổn định trên 80 % và có mật độ dòng tổng khoảng 300 mA/cm^2 . Các nghiên cứu này đã cho thấy tiềm năng của xúc tác M-N-C (M: Fe, Ni, Co...) trong việc thay thế các xúc tác dựa trên kim loại quý trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thành sản phẩm CO với hoạt tính cao cũng như độ chọn lọc mong muốn.

ii). Sản phẩm C_2H_4

C_2H_4 được ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp polyme như tổng hợp sợi, cao su, các polyme chứa chuỗi C_2H_4 . Nó cũng được ứng dụng trong nông nghiệp để thúc đẩy hoa quả chín nhanh hơn. Nhóm nghiên cứu của Sargent là nhóm nghiên cứu tiên phong cho chuyển đổi CO_2 thành sản phẩm C_2H_4 bằng phương pháp điện hóa trên xúc tác dựa trên cơ sở Cu. Đầu tiên Sargent đã chế tạo điện cực có cấu trúc giống như bánh sandwich bao gồm 4 lớp cấu trúc: một lớp màng PTEF kỵ nước tiếp theo là một lớp các hạt nano Cu, sau đó phủ lên các hạt carbon dẫn điện, cuối cùng là phủ lên một lớp than chì [38]. Chính sự khác biệt tính chất giữa các lớp tạo nên một bề mặt phản ứng đột ngột (abrupt reaction interface) xung quanh các hạt Cu tạo điều kiện thuận lợi cho việc khử CO_2 thành C_2H_4 . Hiệu ứng bề mặt này được điều chỉnh bởi độ dày của lớp xúc tác và nồng độ KOH trong dung dịch điện ly. Hiệu suất Faraday lên đến 70 % và ổn định trong 150 giờ với điện thế -0,55 V vs. RHE đạt được mật độ dòng là 750 mA/cm^2 . Sau đó bằng các tính toán DFT thấy rằng xúc tác Cu-Al sẽ là xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc cao. Đề

chứng minh điều này, nhóm Sargent lại tổng hợp vật liệu Cu-Al bằng phương pháp bốc bay hơi hóa học. Thí nghiệm cho thấy hiệu suất Faraday của C_2H_4 đối với vật liệu Cu-Al đạt 60 % cao hơn so với vật liệu Cu ($FE = 35 \%$) trong điều kiện thí nghiệm như nhau. Vật liệu xúc tác Cu-Al cũng được thử trên điện cực lớp sandwich như trên thì thấy hiệu suất Faraday của sản phẩm C_2H_4 đạt 80 % với mật độ dòng là 400 mA/cm^2 , mật độ dòng điện này cao hơn so với mật độ dòng điện có thể ứng dụng trong các máy điện phân công nghiệp [39].

Trong môi trường điện ly là nước, phản ứng khử proton để tạo ra H_2 luôn cạnh tranh với phản ứng khử CO_2 nên sản phẩm phụ H_2 là không thể tránh khỏi trong quá trình khử CO_2 .

1.2.3.2. Sản phẩm lỏng

i). Sản phẩm $HCOOH$

$HCOOH$ cũng là một trong những chất hữu cơ cơ bản được sử dụng rộng rãi trong chăn nuôi, sản xuất da và thuộc da. Đây cũng là chất trung gian cần thiết để tiến hành các phản ứng tổng hợp hóa học. Trong công nghiệp, $HCOOH$ được sản xuất thông qua phương pháp cacbonat hóa metanol. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là thải ra sản phẩm phụ amoni sunfat làm tăng chi phí năng lượng và ô nhiễm môi trường. Khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa để tạo ra sản phẩm $HCOOH$ đã được nghiên cứu từ lâu vì $HCOOH$ là sản phẩm lỏng quan trọng của quá trình trao đổi $2e^-$. Các chất xúc tác dựa trên cơ sở các kim loại như Bi, Pb, Sn, Cd được sử dụng nhiều cho quá trình khử CO_2 để tạo thành sản phẩm $HCOOH$. Trong đó, xúc tác dựa trên cơ sở Bi đã được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất $HCOOH$. Chất xúc tác điện hóa Bi_2O_3 chứa nhiều vị trí sai hỏng trong cấu trúc cũng đã được Gong Q. và cộng sự nghiên cứu. Trong bình điện phân dòng chảy (Flow cell), chất xúc tác dạng ống nano Bi_2O_3 đã chuyển CO_2 thành $HCOOH$ với hiệu suất Faraday lên đến 98 % và mật độ dòng điện lên đến 210 mA/cm^2 . Bằng phép đo *in-situ* bức xạ synchrotron (synchrotron radiation) và các tính toán mô phỏng, nhóm nghiên cứu đã chỉ ra rằng các vị trí sai hỏng trong cấu trúc của xúc tác dạng ống nano Bi_2O_3 làm tăng hiệu quả của xúc tác chuyển đổi CO_2 thành $HCOOH$ [40]. Ngoài ra, hợp kim Bi cũng cho hoạt tính và độ chọn lọc cao đối với sản phẩm $HCOOH$ cho phản ứng khử CO_2 . Bằng phương pháp điện hóa, Xing Y. và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc lõi - vỏ (core-shell) $Bi@Sn$. Phân tích cấu trúc cho thấy, xuất hiện ứng suất nén trong lớp vỏ Sn của vật liệu $Bi@Sn$. Chất xúc tác $Bi@Sn$ có hiệu suất Faraday là 92 %, mật độ dòng là 250 mA/cm^2 cao hơn nhiều so với vật liệu Sn. Điều này được giải thích do ứng suất nén của cấu trúc lõi-

vỏ của vật liệu xúc tác làm tăng hiệu quả của rào cản năng lượng phản ứng đối với sự hình thành H_2 và CO , giúp tăng tính chọn lọc của xúc tác đối với sản phẩm $HCOOH$ [41].

ii). Sản phẩm C_2H_5OH , CH_3OH

C_2H_5OH được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực y học, thực phẩm và năng lượng. Nó là dung môi quan trọng trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Có 3 cách để sản xuất C_2H_5OH : (1) hydrat hóa C_2H_4 , (2) nhờ quá trình sinh học lên men, (3) khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thành sản phẩm C_2H_5OH . Trong phòng thí nghiệm thì người ta sản xuất C_2H_5OH bằng cách chuyển đổi CO_2 nhờ quá trình sinh học hoặc điện hóa. Trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thì sản phẩm C_2H_5OH có giá trị kinh tế cao nhưng lại phức tạp do thường trải qua sản phẩm trung gian $*HOCCH^-$ mà đây cũng là sản phẩm trung gian tạo ra C_2H_4 . Chính sự cạnh tranh này tạo ra độ chọn lọc với sản phẩm C_2H_5OH không cao. Để có thể áp dụng vào công nghiệp thì sản phẩm C_{2+} có mật độ dòng điện lớn cũng như độ chọn lọc cao. Đây là một trong những thách thức vô cùng lớn đối với sản xuất các sản phẩm C_{2+} ở quy mô công nghiệp. Vì vậy, các nghiên cứu dưới đây chỉ mới là những đánh giá ban đầu ở quy mô phòng thí nghiệm.

Đối với chất xúc tác là hợp kim của Cu-Ag (Cu-Ag alloy), bằng các tính toán cho thấy vị trí xúc tác nằm giữa hai kim loại nên đã cải thiện độ chọn lọc đối với sản phẩm C_2H_5OH . Các nghiên cứu trước đây cho thấy xúc tác Cu có độ chọn sản phẩm C_2H_4 cao hơn C_2H_5OH trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Điều này là do phối trí trên bề mặt Cu thúc đẩy sự liên kết của sản phẩm trung gian của C_2H_4 hơn là C_2H_5OH . Sự xuất hiện của Ag đã phá vỡ phối trí của xúc tác Cu và làm mất độ ổn định của các sản phẩm trung gian tạo ra C_2H_4 . Hợp kim Cu-Ag được đưa lên nền PTFE có hiệu suất Faraday của sản phẩm C_2H_5OH là 41%, với mật độ dòng là 250 mA/cm^2 ở điện thế $-0,67 \text{ V vs. RHE}$ [42].

Trong nghiên cứu vật liệu xúc tác chứa Cu của Wang và các cộng sự đã chỉ ra rằng, chỉ bằng phương pháp tổng hợp đơn giản là phủ một lớp carbons pha tạp nitơ lên trên bề mặt xúc tác Cu (N-C/Cu) đã cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm C_2H_5OH lên đến 52 % [43]. Lớp phủ này làm cho chất xúc tác có khả năng cho electron nhiều hơn. Cơ chế hình thành C_2H_5OH đã được minh chứng thông qua phép đo Raman *insitu* để nghiên cứu sự tương tác giữa bề mặt xúc tác và sản phẩm trung gian $*CO$. Phổ Raman *insitu* cho thấy các đỉnh hấp phụ liên quan đến $*CO$ xuất hiện ở điện thế $-0,26 \text{ V vs. RHE}$ đối với xúc tác N-C/Cu thấp hơn so với xúc tác Cu là $-0,46 \text{ V vs. RHE}$. Hiệu suất Faraday của sản phẩm CO của xúc tác Cu là 34 % cao hơn nhiều so với xúc tác N-C/Cu, có thể thấy rằng liên kết CO với bề mặt N-

C/Cu mạnh hơn so với bề mặt Cu. Chính điều này đã làm cải thiện sự ghép nối của các liên kết C-C trong HOCCH* và giảm thoát khí CO trên bề mặt do đó tính chọn lọc đối với sản phẩm C_2H_5OH tăng cao. Tổng hiệu suất Faraday lên đến 83 % và mật độ dòng đạt trên 100 mA/cm^2 .

Một sản phẩm lỏng nữa mà các nhà khoa học đang hướng tới là CH_3OH , Dexin Yang và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác đồng selen $Cu_{2-x}Se(y)$ cho phản ứng khử CO_2 tạo thành methanol. Kết quả đo mật độ dòng và hiệu suất Faraday của các vật liệu xúc tác cho thấy các mẫu đều có khả năng xúc tác tốt, trong đó mẫu tốt nhất là mẫu $Cu_{1.63}Se$ có hiệu suất Faraday lên đến 77,6 % ở điện thế -2,1 V vs. Ag/AgCl. Sản phẩm thu được của quá trình khử gồm có CH_3OH , $HCOOH$, CO và H_2 . Đối với mẫu $Cu_{1.63}Se$ sản phẩm chủ yếu là CH_3OH , các sản phẩm khác chiếm tỷ lệ nhỏ [44].

iii). Sản phẩm CH_3COOH

CH_3COOH được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp may mặc, keo dính... và cũng là dung môi quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Acetic acid được sản xuất theo phương pháp sinh học và phương pháp tổng hợp. Ngày nay, 10 % acetic acid vẫn được sản xuất theo phương pháp sinh học để cung cấp giấm ăn theo quy định về độ an toàn thực phẩm. Khoảng 75 % acetic acid sản xuất bằng cách cacbonyl hóa methanol. Acetic acid cũng là một sản phẩm C_2 quan trọng của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.

Các nghiên cứu cho thấy, chỉ có xúc tác dựa trên cơ sở carbons cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CH_3COOH là hơn 50 % trong khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Liu và cộng sự đã pha nito vào kim cương cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CH_3COOH lên đến 72 % ở điện thế -0,55 V vs. RHE và hiệu suất Faraday đối với sản phẩm này tối đa đạt là 77,6 % ở điện thế -1,0 V vs. RHE [45]. Gevovese và cộng sự đã tổng hợp carbon pha tạp nito với Fe (Fe/N-C), kết quả hiệu suất Faraday đối với sản phẩm acetic acid là 60 % trong khi đó carbon pha tạp oxy với Fe (Fe/O-C) chỉ cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm formic acid là 2,5 % [46]. Xúc tác dựa trên cơ sở Cu (CuO/Cu dạng phiên nano) cũng cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm acetic acid là 18,6 % [7]. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu về xúc tác dựa trên cơ sở kim loại cho thấy sản phẩm acetic acid có hiệu suất Faraday thấp nên để tạo ra sản phẩm này cần nghiên cứu thêm [47-49].

1.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa

1.2.4.1. Ảnh hưởng của điện thế áp vào điện cực làm việc

Điện thế áp vào luôn là một vấn đề cần phải quan tâm do khi áp thế vào điện cực sẽ ảnh hưởng đến pH cục bộ trên bề mặt điện cực nên sẽ ảnh hưởng đến sản phẩm tạo thành của phản ứng khử CO_2 [50]. Điều này được giải thích do điện thế áp sẽ ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa, và sự bao phủ của $\ast\text{CO}$ và $\ast\text{H}$ [21]. Như xúc tác dựa trên cơ sở Cu, ở điện thế thấp (từ -0,3 đến -0,9 V vs. RHE) chỉ tạo ra CO và HCOOH do điện thế thấp thì phạm vi bao phủ của $\ast\text{CO}$ thấp và năng lượng cung cấp không thể vượt qua được năng lượng hoạt hóa của quá trình trùng hợp C-C. Ở điện thế vừa phải (từ -0,9 đến 1,1 V vs. RHE), mật độ dòng điện đủ cao để tạo ra sự bao phủ $\ast\text{CO}$ lớn trên bề mặt và năng lượng cung cấp cũng vượt qua hàng rào năng lượng của quá trình ghép nối C-C tạo thành sản phẩm C_2H_4 và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ là sản phẩm chủ yếu. Ở điện thế cao (từ -1,1 đến -1,3 V vs. RHE), sản phẩm tạo ra nhiều lại là H_2 , do $\ast\text{H}$ tạo ra nhiều cạnh tranh với $\ast\text{CO}$ làm giảm độ che phủ của $\ast\text{CO}$ trên bề mặt khiến cho liên kết C-C hình thành khó hơn và quá trình hydro hóa $\ast\text{CO}$ thành CH_4 dễ dàng hơn [21, 51, 52]. Do đó, đối với mỗi loại xúc tác khác nhau thì việc tìm ra một điện thế thích hợp rất quan trọng.

1.2.4.2. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác

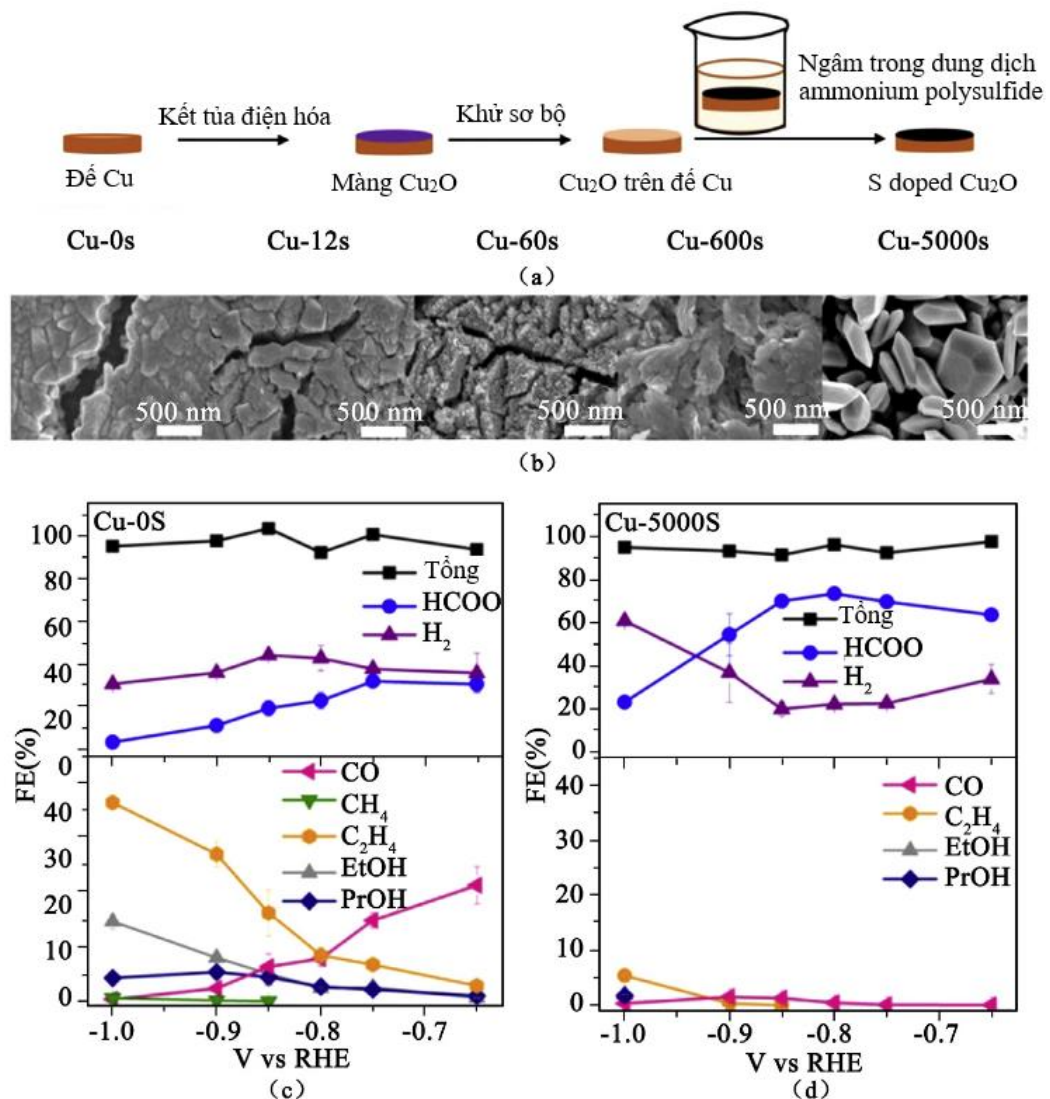
Ảnh hưởng của thành phần vật liệu

Một trong những cách để tăng độ chọn lọc của xúc tác dựa có chứa Cu là kết hợp với một vật liệu khác như Cu-Au, Cu-Ag [53], Cu_2O -Ag [54], hay pha tạp S lên trên điện cực $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ [55]...

Theo các nghiên cứu đã công bố, Ag là một xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa, vì vậy mà xúc tác dựa trên cơ sở Cu-Ag cũng đã được phát triển. Ting và cộng sự đã chuẩn bị cả hai vật liệu Cu_2O kết hợp Ag là tách pha và trộn pha. Kết quả hiệu suất Faraday của quá trình khử CO_2 tạo thành sản phẩm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cho thấy mẫu Ag- Cu_2O trộn pha có hiệu suất lớn nhất là 34,15 % lớn hơn nhiều so với mẫu Ag- Cu_2O tách pha và Cu_2O không chứa Ag. Hiệu suất Faraday đối với sản phẩm khí ethylene của vật liệu Cu_2O chiếm ưu thế nhưng lại bị ức chế khi sử dụng các mẫu vật liệu Cu_2O kết hợp Ag. Tuy nhiên, mật độ dòng tổng khử CO_2 lại khá thấp chỉ khoảng 3 mA/cm^2 ở điện thế -1,2 V vs. RHE đối với cả hai vật liệu xúc tác Cu_2O kết hợp Ag. Hiệu suất Faraday của vật liệu Ag- Cu_2O trộn pha tốt hơn so với mẫu Ag- Cu_2O tách pha do có nhiều nguyên tử Ag hơn và mật độ Ag ở ranh giới giữa Cu và Ag trên bề mặt Ag- Cu_2O trộn pha nhiều hơn Ag- Cu_2O tách pha. Chính các ranh giới giữa Ag-Cu tạo điều kiện thuận lợi cho việc ghép liên kết C-C để tạo ra ethanol [54].

Để nghiên cứu ảnh hưởng của S đến quá trình xúc tác điện hóa khử CO_2 , Yun Huang và cộng sự đã pha tạp S vào $\text{Cu}_2\text{O}/\text{đế Cu}$ thể hiện qua sơ đồ chế tạo (Hình

1.7 a) [55]. Tùy thuộc vào nồng độ (0 – 5000 μM) dung dịch amonium polysulfide (nguồn S) mà sản phẩm hình thành có thành phần S pha tạp vào $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ khác nhau nên hình thái học bề mặt cũng khác nhau (như Hình 1.7 b). Họ thấy rằng khả năng xúc tác khử CO_2 tỷ lệ thuận với việc pha tạp S vào trong $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (Hình 1.7 b, c). Chất xúc tác có hoạt tính cao nhất khi pha tạp S ở nồng độ 5000 μM cho hiệu suất Faraday lớn nhất là 75 % ở điện thế -0,8 V vs. RHE đối với sản phẩm của quá trình khử là HCOOH [55]. Tuy nhiên, nghiên cứu này chỉ mới xác định được là khi pha tạp S thì sản phẩm có tính chọn lọc cao đối với sản phẩm là HCOOH còn chưa xác định thành phần pha có trong vật liệu Cu_{2-x}S như Cu_2S , $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, CuS ...là xúc tác thực sự cho phản ứng khử CO_2 và điều này cần nghiên cứu thêm.



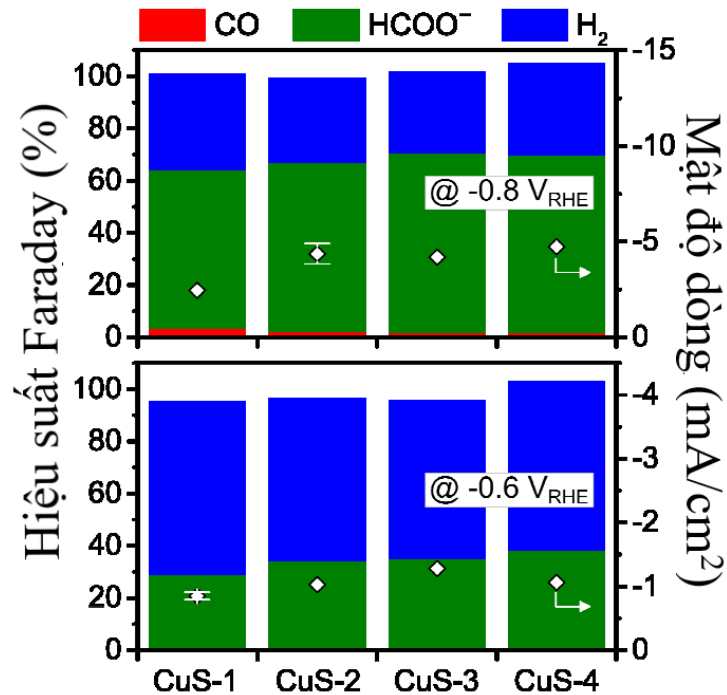
Hình 1.7.(a) Ảnh SEM của vật liệu $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ foam, (b) Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau trong môi trường điện ly là KHCO_3 0,1 M; bão hòa CO_2 ; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [55].

Ảnh hưởng của kích thước hạt nano:

Để xem xét ảnh hưởng này thì Tatsuya Shinagawa và cộng sự đã tổng hợp CuS bằng phương pháp nhiệt dung môi thay đổi tỷ lệ ban đầu của Cu và S thu được CuS-1, CuS-2, CuS-3, CuS-4 có kích thước khác nhau như Bảng 1.3 [56].

Bảng 1.3. Kích thước hạt nhỏ nhất, lớn nhất và trung bình của các hạt CuS từ phân tích ảnh STEM [56].

Mẫu	Kích thước (nm)		Kích thước trung bình (nm)
	Nhỏ nhất	Lớn nhất	
CuS-1	4	41	15
CuS-2	12	75	34
CuS-3	11	63	33
CuS-4	15	78	42



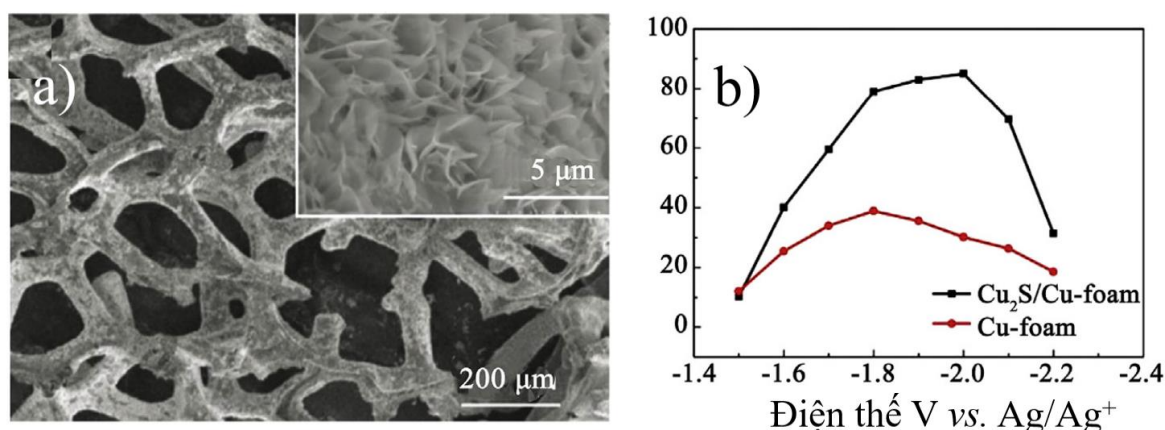
Hình 1.8. Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau (-0,6; -0,8 V vs. RHE) trong môi trường điện ly là KHCO₃ 0,1 M; bão hòa CO₂; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [56].

Hiệu suất Faraday (FE) được thể hiện qua Hình 1.8, ở cả 2 điện thế là -0,6 V và -0,8 V vs. RHE cho thấy sản phẩm chính là HCOOH và H₂, chỉ tạo ra một lượng rất

ít CO ở điện thế -0,8 V vs. RHE. Đặc biệt là ở điện thế -0,8 V vs. RHE thấy rằng hiệu suất tạo ra HCOOH của tất cả vật liệu CuS từ 63 đến gần 80 % cho thấy vật liệu CuS có độ chọn lọc cao đối với sản phẩm là HCOOH. Đối với mẫu CuS-3 và CuS-4 có hiệu suất Faraday gần 80 % cho thấy đây là vật liệu tiềm năng cho công nghệ điện hóa khử CO₂ ra sản phẩm lỏng mong muốn HCOOH.

Ảnh hưởng của hình thái học và cấu trúc:

Hai yếu tố này ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất Faraday của các sản phẩm khử trong công nghệ điện hóa khử CO₂. Zhu Qing Gong và cộng sự đã tổng hợp vật liệu nano Cu₂S/Cu foam bằng phương pháp điện hóa kết hợp xử lý nhiệt [57, 58].



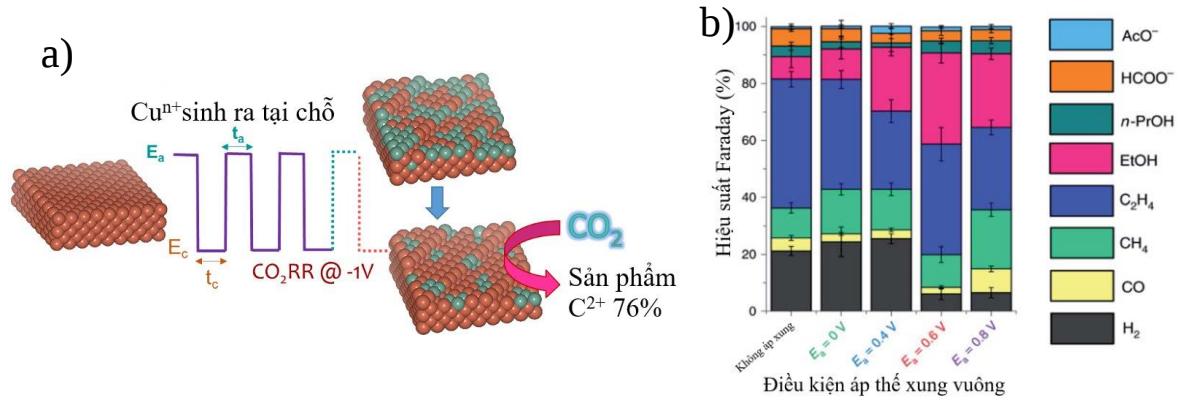
Hình 1.9. (a) Ảnh SEM của vật liệu Cu₂S/Cu foam, (b) Hiệu suất Faraday và mật độ dòng đáp ứng ở các điện thế khác nhau trong môi trường điện ly là KHCO₃ 0,1M; bão hòa CO₂; pH=6,7; ở nhiệt độ phòng [57].

Từ ảnh SEM (Hình 1.9 a) thu được vật liệu Cu₂S/Cu foam có dạng mạng xép từ các tấm nano Cu₂S. Vật liệu Cu₂S/Cu foam có hoạt tính tốt khi làm xúc tác cho phản ứng khử CO₂ tạo thành sản phẩm HCOOH (Hình 1.9 b). Hiệu suất Faraday đối với việc hình thành sản phẩm HCOOH đạt 85 % ở điện thế -2 V vs. Ag/AgCl. Độ chọn lọc của điện cực Cu₂S/Cu foam đối với HCOOH cao hơn nhiều so với điện cực Cu foam không pha tạp lưu huỳnh. Tính chọn lọc cao đối với sản phẩm HCOOH là do hình thái học bề mặt của Cu₂S có nhiều tâm xúc tác hơn Cu⁰ [57].

Ảnh hưởng của số oxy hóa:

Ngoài hình thái học của xúc tác thì trạng thái oxy hóa của Cu cũng đóng vai trò quan trọng trong sự hình thành chọn lọc sản phẩm ethanol, từ dữ liệu cho thấy rằng cả Cu^I và Cu⁰ đều có thể tăng cường quá trình ghép cặp C-C [59]. Aran-Ais và cộng sự đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của trạng thái oxy hóa của Cu bằng cách áp thế xung vuông lên xúc tác Cu, khi đó Cu^I sẽ được tái sinh liên tục tại chỗ nhờ quá trình áp thế. Độ chọn lọc của ethanol được tăng lên đáng kể khi điện thế áp vào cực dương là 0,6 V vs. RHE với hiệu suất Faraday là 32 % đối với ethanol và tổng là 76

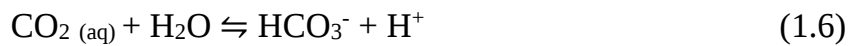
% đối với sản phẩm là C_{2+} . Trong khi đó, điện cực Cu^0 đo ở điều kiện khử CO_2 tương tự ở điện thế -1 V vs. RHE sản phẩm chỉ có hiệu suất Faraday 8 % ethanol trong khi độ chọn lọc với ethylen là 45 % (Hình 1.10) [60]. Điều này cho thấy, trạng thái oxy hóa của xúc tác kim loại có thể cho phép điều chỉnh độ chọn lọc sản phẩm của quá trình khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.



Hình 1.10. (a) Điều kiện áp thế xung vuông trên điện cực Cu liên tục trong quá trình khử CO_2 , (b) Hiệu suất Faraday của các sản phẩm khử CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE khi không sử dụng xung và khi sử dụng xung vuông với các giá trị $E_a = 0 V$, 0,4 V; 0,6 V; 0,8 V. Quá trình CO_2 khử điện hóa trong 1h trong dung dịch $KHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2 với $t_a = t_c = 1s$ [60].

1.2.4.3. Ảnh hưởng của dung dịch điện phân:

Trong các nghiên cứu trước đây, dung dịch điện ly của phản ứng khử CO_2 cả trong môi trường nước và không có nước đều được đánh giá. Đối với chất điện ly trong môi trường nước, chất điện ly được sử dụng phổ biến nhất là dung dịch $NaHCO_3$ hoặc $KHCO_3$ 0,1 đến 0,5 M sau khi sục bão hòa CO_2 có giá trị pH trung tính là 6,8 đến 7 [4, 42, 61]. Chất điện phân bicarbonat hoạt động như một chất đệm duy trì giá trị pH trên bề mặt điện cực. Trong chất điện phân dạng nước:



Hoặc trong chất điện ly cơ bản có pH > 7:



Hơn nữa đệm bicarbonat có thể trung hòa được OH^- được tạo ra trên bề mặt điện cực:



Ngoài ra, bicarbonat tương đối rẻ, dễ xử lý, thân thiện môi trường vì vậy nó được sử dụng phổ biến làm dung dịch điện ly cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.

Cùng với nghiên cứu về chất điện ly bicarbonat thì các chất điện ly khác cũng đã được nghiên cứu. Cả Lister và Kenis đều nghiên cứu ảnh hưởng của chất điện ly đến phản ứng khử CO_2 và họ kết luận rằng KOH có giá trị pH cao thuận lợi cho phản ứng khử CO_2 thuận lợi cho quá trình điện phân CO_2 hơn các chất điện ly KCl hay K_2SO_4 . Hiệu suất trong dung dịch điện ly KOH tốt có thể do sự hấp thụ ion âm trên bề mặt điện cực hoặc do giảm quá thế của điện cực dương [16, 62, 63]. Tuy nhiên, chất điện ly KOH áp dụng vào thực tế thì có rất nhiều vấn đề do KOH phản ứng mạnh với CO_2 để tạo thành các hợp chất cacbonat, hợp chất này rất trơ và khó bị khử bằng quá trình điện hóa ở điện cực âm catot. Có một số đề xuất dùng chất lỏng ion thay thế cho chất điện ly bicarbonat ví dụ như 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIM-BF₄), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIM-BF₄), và 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (EMIM-OTf) [64-66]. Mặc dù, các chất lỏng ion này có tính chất như độ hòa tan CO_2 cao hơn, quá thế thấp hơn tuy nhiên mật độ dòng điện lại rất thấp và độ ổn định kém khi có nước. Cùng với giá thành đắt nên chất lỏng ion cũng không được sử dụng nhiều trong thực tế.

Xét về mọi mặt thì dùng các chất điện ly cacbonat rẻ tiền và phổ biến như (NaHCO_3 , KHCO_3) vẫn là lựa chọn tốt nhất cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa [67].

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

1.3.1. Vật liệu xúc tác kim loại

Các điện cực kim loại khối cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa đã được nghiên cứu bởi nhóm của GS. Hori Yoshio. Trong thực tế, việc hình thành sản phẩm trung gian $^*\text{CO}_2^-$ là bước quyết định phản ứng khử CO_2 trong hầu hết các trường hợp. Do đó, một trong những chức năng chính của chất xúc tác điện hóa là ổn định sản phẩm trung gian quan trọng này. Tùy thuộc vào xu hướng liên kết các chất trung gian và sản phẩm cuối cùng khác nhau, điện cực kim loại có thể được phân loại thành ba nhóm. Nhóm 1 bao gồm Sn, Hg, Pb và In, v.v., tạo ra formate hoặc formic acid là sản phẩm chính. Au, Ag, Zn và Pd là những đại diện tiêu biểu của các kim loại nhóm 2, có khả năng liên kết $^*\text{COOH}$ đủ chặt để khử tiếp. Tuy nhiên, chất trung gian $^*\text{CO}$ thu được liên kết yếu với bề mặt kim loại. Do đó, CO dễ dàng tách khỏi bề mặt và trở thành sản phẩm phản ứng chủ yếu. Cu là kim loại duy nhất thuộc nhóm 3, 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

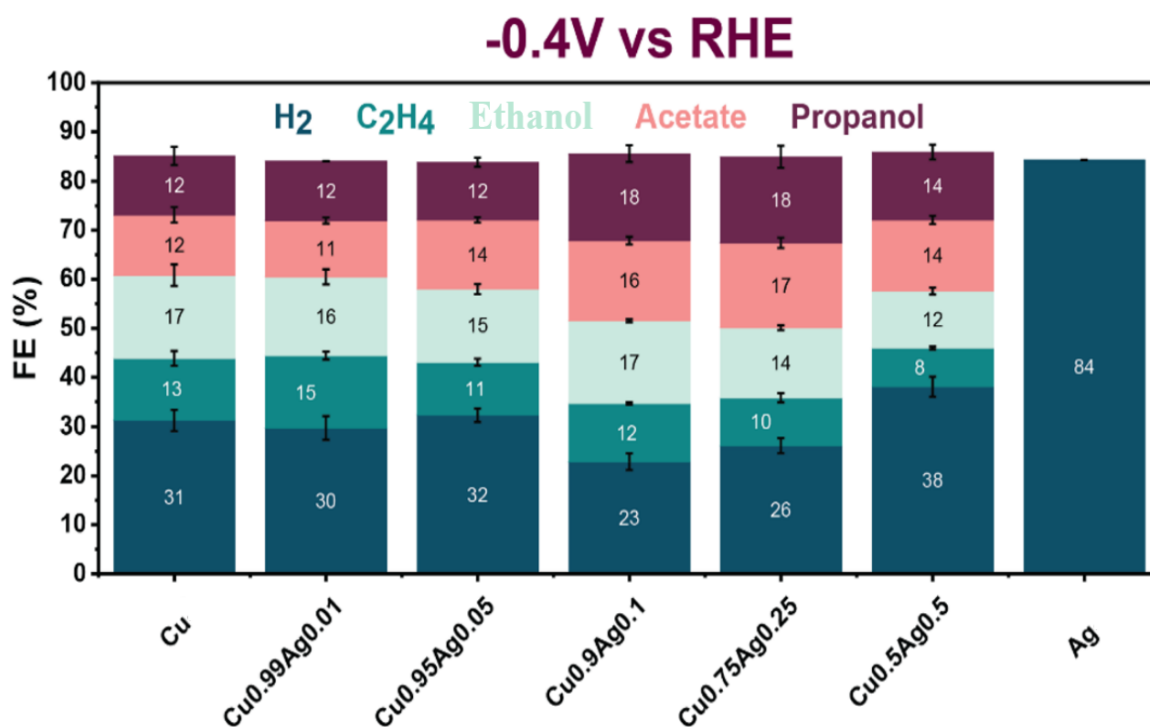
đến điện cực Cu có hiệu suất năng lượng thấp. Mặt khác, điện cực Cu có hoạt tính điện hóa giảm nhanh theo thời gian điện phân. Đây là những rào cản lớn khi ứng dụng điện cực Cu vào thực tế.

1.3.2. Vật liệu xúc tác hợp kim

Như đã phân tích ở phần trên, độ chọn lọc và hoạt tính khử CO_2 phụ thuộc nhiều vào cường độ liên kết của các chất trung gian. Gần đây, hợp kim được quan tâm do nó có thể nâng cao hiệu suất của chất xúc tác kim loại bằng cách điều chỉnh mức độ ổn định của các sản phẩm trung gian. Độ chọn lọc của hợp kim khác nhiều so với các vật liệu đơn lẻ thành phần do một trong các yếu tố sau: những thay đổi trong cấu trúc điện tử do hiệu ứng phối tử, có thêm không gian liên kết cho các sản phẩm trung gian, gây ra sai hỏng tinh thể, làm sai lệch hằng số mạng tạo ra ứng suất cơ học trên bề mặt xúc tác.

Hợp kim CuAu là hợp kim được nghiên cứu nhiều cho phản ứng khử CO_2 điện hóa. Do trên bề mặt Au thì sự giải hấp CO thuận lợi hơn về mặt động học so với trên bề mặt Cu. Và sự có mặt của CO trên bề mặt Cu cũng thúc đẩy sự giải hấp CO trên bề mặt Au nên hiệu suất Faraday của quá trình khử CO_2 với sản phẩm CO vượt trội [68]. Thật vậy, Winzely và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác hợp kim CuAu. Sau khi xử lý bằng quét thế tuần hoàn CV để loại bỏ lớp đồng oxit và làm giàu bề mặt bằng Au thu được hợp kim CuAu. Vật liệu xúc tác này có hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CO lên đến 81% cao hơn nhiều so với vật liệu chưa được xử lý CV ($\text{FE} = 23\%$). Điều này đã chứng minh vật liệu hợp kim CuAu có thể điều chỉnh thành phần bằng phương pháp điện hóa CV. Hơn nữa, phương pháp này cũng cho phép tái tạo các xúc tác theo thời gian do quá trình oxi hóa Cu, khôi phục được thành phần bề mặt và độ chọn lọc CO của xúc tác [69].

Một hợp kim khác cũng được quan tâm là hợp kim CuAg. Nhóm của Rollier đã tổng hợp hợp kim CuAg với các thành phần khác nhau bằng phương pháp sol-gel [70]. Thành phần tỷ lệ hợp kim ảnh hưởng đến độ chọn lọc của sản phẩm của quá trình khử CO_2 . Ở tỷ lệ $\text{Cu}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}$ không cải thiện hiệu suất Faraday đối với sản phẩm C_{2+} so với Cu kim loại. Nhưng khi tăng hàm lượng Ag lên 10% (hợp kim $\text{Cu}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$) đã tối ưu hóa được sản phẩm C_{2+} . Tiếp tục tăng hàm lượng Ag trong hợp kim CuAg thì lại thúc đẩy quá trình khử proton cạnh tranh với quá trình khử CO_2 (hình 1.11). Qua nghiên cứu, thấy rõ vai trò của hợp kim trong việc hình thành liên kết C-C tạo ra các sản phẩm C_{2+} trong phản ứng khử CO_2 .



Hình 1.11. Hiệu suất Faraday của Cu, Ag và các hợp kim CuAg thành phần khác nhau ở điện thế -0,4 V vs. RHE trong dung dịch KOH 3 M bão hòa CO₂ [70].

Hợp kim là một trong những chiến lược để nâng cao hiệu quả của xúc tác khử CO₂ 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 kim cho phản ứng khử CO₂ điện hóa vẫn còn nhiều thách thức trong việc kiểm soát thành phần, cấu trúc hợp kim để đạt được hiệu suất khử và độ ổn định cao.

1.3.3. Vật liệu xúc tác dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại

1.3.3.1. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IVB (Ti)

Bản thân Ti không có hoạt tính khử CO₂ vì nó thường được dùng làm vật liệu bán dẫn. Tuy nhiên TiS₂ có khả năng xúc tác vượt trội bởi vì TiS₂ có liên kết Van der Waals và thuộc nhóm vật liệu bán dẫn với độ dẫn tương tự như than chì. Màng mỏng TiS₂ dày 200 nm đã được Aljabour và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử (atomic layer deposition-ALD). Sau 16 giờ điện phân dòng không đổi -5 mA/cm² tại điện thế là -0,5 V vs. RHE thu được được sản phẩm chính là CO với hiệu suất cao nhất đến hơn 83 %. Để nghiên cứu cơ chế thì phép đo FTIR *insitu* đã được sử dụng. Từ phổ FTIR có thể thấy rằng S chính là tâm xúc tác thực sự cho phản ứng khử CO₂ tạo ra sản phẩm CO thông qua sản phẩm trung gian monothiocacbonat. Nghiên cứu này đã mở ra định hướng tổng hợp vật liệu kim loại bán dẫn disulfide cho khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa hướng đến xúc tác có độ chọn lọc tốt với sản phẩm CO [71].

1.3.3.2. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm VIB (Mo, W)

Trong các vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thì MoS_2 được sử dụng phổ biến nhất. Vì các tấm được lắp ráp bằng lực liên kết Van der Waals nên MoS_2 có thể ở dạng tấm đơn lớp hoặc tấm đa lớp do các cạnh kết thúc bằng Mo nên có các tâm hoạt động nhiều do đó MoS_2 có đặc tính giống kim loại và có mật độ electron ở lớp d lớn. Bởi vì phản ứng khử CO_2 cần có cả electron và proton nên mật độ electron lớn sẽ thuận lợi cho phản ứng. Năm 2014, lần đầu tiên có báo cáo về vật liệu xúc tác MoS_2 cho phản ứng khử CO_2 với hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CO là 98 % với mật độ dòng là 65 mA/cm^2 ở điện thế $-0,764 \text{ V vs. RHE}$ cao hơn rất nhiều so với kim loại quý là Au và Ag [72]. Điều này được giải thích bằng tính toán lý thuyết cho thấy rằng do nguyên tử Mo có mật độ electron ở phân lớp d cao hơn mật độ electron trên nguyên tử Ag ở bề mặt mỏng Ag.

Hiệu ứng cộng hưởng giữa hai kim loại chuyển tiếp trong phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa cho thấy hoạt tính, độ chọn lọc, độ ổn định cao của xúc tác này. Như Sun và cộng sự đã tổng hợp các tấm nano lưỡng kim loại Mo-Bi làm xúc tác khử CO_2 thành sản phẩm CH_3OH trong dung dịch điện phân Acetonitrile 0,5 M có hiệu suất Faraday lớn nhất là 71,2 % ở điện thế $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ và mật độ dòng đạt được là 12 mA/cm^2 . Nghiên cứu cơ chế trong dung dịch chất lỏng ion cho thấy rằng các vị trí Bi thuận lợi cho việc tạo ra CO còn các vị trí Mo thuận lợi cho việc tạo ra sản phẩm H_2 và cũng có thể liên kết với CO. Các CO liên kết hydro hóa để tạo thành sản phẩm CH_3OH [73]. Các hạt nano Cu xen kẽ với các hạt MoS_2 cũng đã được tổng hợp bởi Shi và cộng sự cho hoạt tính khử CO_2 tốt tạo ra sản phẩm CH_4 . Xúc tác Cu/ MoS_2 có hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CH_4 (17,08 % ở điện thế $-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) và mật độ dòng (-17 mA/cm^2 ở điện thế $-1,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) cao hơn so với vật liệu MoS_2 (hiệu suất Faraday của CH_4 là 2,4 % ở điện thế $-1,4 \text{ V vs. RHE}$ và mật độ dòng là -4 mA/cm^2 ở điện thế $-1,7 \text{ V vs. RHE}$). Hoạt tính của xúc tác Cu/ MoS_2 tăng lên do xúc tác có độ dẫn điện cao hơn, diện tích bề mặt cao hơn, sự hấp phụ CO_2 lên trên bề mặt được cải thiện khi có mặt các hạt Cu nano. Sự chọn lọc của xúc tác Cu/ MoS_2 của khử CO_2 thành sản phẩm CH_4 được cho là hiệu ứng cộng hưởng giữa Cu và MoS_2 [74].

Đối với vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen và W chưa thấy có nhiều công bố. Trong đó có Asadi và cộng sự đã so sánh các vật liệu chalcogen như Ag (111), nano Ag, MoS_2 và WSe_2 với nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy, WSe_2 có mật độ dòng ở điện thế $-0,764 \text{ V vs. RHE}$ là 330 mA/cm^2 trong khi đó mật độ dòng của Ag (111) là $3,3 \text{ mA/cm}^2$, nano Ag là 11 mA/cm^2 và MoS_2 là 65 mA/cm^2 . Tốc độ dòng xúc tác

(TOF- Turnover frequency) của WSe_2 cũng cao hơn nhiều so với nano Ag tại quá thế từ 150 đến 650 mV. Hiệu suất Faraday của sản phẩm CO của xúc tác WSe_2 là 24 % cao hơn so với các xúc tác còn lại ở các điện thế khác nhau. Bằng tính toán lý thuyết thấy rằng $^*\text{CO}$ hình thành thuận lợi trên các vật liệu chalcogen (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) thuận lợi hơn so với trên hạt nano Ag nên quá thế của các chalcogen mới thấp hơn [72]. Nghiên cứu này mở ra các vật liệu xúc tác thay thế cho xúc tác dựa trên kim loại quý.

1.3.3.3. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm VIIIB (Fe, Co, Ni)

Fe, Co, Ni là ba kim loại chuyển tiếp phổ biến nhất bởi vì chúng phân bố nhiều trên bề mặt trái đất và giá thành rẻ. Cả kim loại và hợp chất của chúng từ lâu đã được biết đến để làm vật liệu xúc tác [75, 76]. Xúc tác dựa trên cơ sở Fe có độ chọn lọc cao cho xúc tác điện hóa khử CO_2 để tạo ra các sản phẩm như HCOOH [77], CO [76] và CH_4 [78]. Gần đây, các xúc tác đơn tinh thể dựa trên cơ sở Fe/Co/Ni cũng đã được nghiên cứu [79]. Tuy nhiên có rất ít nghiên cứu về vật liệu dựa trên cơ sở Fe/Co/Ni và chalcogen làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 và khả năng khử CO_2 của các vật liệu này cần được nghiên cứu. Để nâng cao hoạt tính của xúc tác, các nhà nghiên cứu đang tập trung vào việc tìm ra cấu trúc thích hợp của vật liệu dựa trên cơ sở Fe/Co/Ni và chalcogen cho phản ứng khử CO_2 . Như Siqi Zhao và cộng sự đã tổng hợp thành công nanocompozit FeS_2/NiS cấu trúc bậc thang. Hỗn hợp này tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt truyền thống và có hoạt tính cao cũng như độ chọn lọc tốt với sản phẩm là CH_3OH [80]. So với FeS_2 và NiS , nanocompozit FeS_2/NiS có thể xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 ở điện thế bắt đầu (onset potential) thấp -0,28 V vs. RHE, hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CH_3OH đạt 64 % ở điện thế -0,6 V vs. RHE, trong khi quá trình tạo hydrogen giảm. Hơn nữa mật độ dòng điện ổn định ở 3,1 mA/cm^2 trong vòng 4h mà không có sự suy giảm rõ ràng. Họ giải thích hiệu suất đạt được cao như vậy là do cấu trúc bậc thang của vật liệu nanocompozit và các vị trí xúc tác nằm ở trên bề mặt tiếp xúc giữa FeS_2 và NiS .

Đối với vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen và Co đã được nhóm nghiên cứu Yan và cộng sự tổng hợp thành công vật liệu $\text{Co}_3\text{S}_4@\text{Co}_3\text{O}_4$ cấu trúc lõi vỏ, nhờ có hiệu ứng cộng hưởng giữa Co_3S_4 và Co_3O_4 làm giảm năng lượng hoạt hóa để chuyển đổi thành các chất trung gian hấp phụ do đó khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa của xúc tác này cho sản phẩm formate ở điện thế thấp là sản phẩm chính có hiệu suất Faraday lên đến 85,3 % [81]. Hơn nữa, electron tự do bị hạn chế trên bề mặt cùng với hiệu ứng cộng hưởng ngăn được các vị trí hoạt động xúc tác bị mất mát và ăn mòn nên độ bền của xúc tác cao.

1.3.3.4. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IB (Ag, Au)

Kim loại quý (Ag, Au) có mức năng lượng Fermi thấp thuận lợi cho việc truyền electron, có độ ổn định hóa học và tính dẫn điện vượt trội nên đã thu hút được các nhà khoa học nghiên cứu cho các xúc tác khác nhau. Cả Ag và Au đều được ứng dụng trong xúc tác khử CO_2 từ rất lâu. Với khả năng xúc tác vượt trội, các hạt nano Ag và Au được biết đến là xúc tác có độ chọn lọc cao đối với sản phẩm CO. Zhu và cộng sự đã tổng hợp các sợi nano Au siêu mỏng (2nm) bằng cách khử HAuCl_4 . Quá trình khử CO_2 thành CO trong dung dịch KHCO_3 0,5 M quá thế bắt đầu là -0,2 V vs. RHE. Ở điện thế -0,35 V vs. RHE có hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CO là 95 % và độ ổn định này được duy trì lên đến 6h mà không có sự thay đổi nào [82]. Mặc dù, kim loại quý (Ag, Au) có hoạt tính xúc cao nhưng việc sử dụng kim loại quý lại bị hạn chế do chúng có hàm lượng thấp và giá thành cao.

Vì vậy, người ta đã sử dụng lưu huỳnh để biến đổi các vật liệu Ag, Au. Zang và cộng sự đã tổng hợp các hạt nano vàng/ vàng sunfua trên đế carbon (Au-SS/C), kết quả khử CO_2 bằng điện hóa cho thấy mật độ dòng của xúc tác Au-SS/C đạt được $7,8 \text{ mA/cm}^2$ ở điện thế - 0,96 V vs. RHE cao hơn gấp 1,7 lần so với Au đa tinh thể ($4,6 \text{ mA/cm}^2$) [83]. Hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CO tối đa là 91,8 % ở điện thế là -0,68 V vs. RHE và mật độ dòng là $4,4 \text{ mA/cm}^2$. Để biến tính vật liệu Ag, Hu và cộng sự đã tổng hợp vật liệu dây nano cấu trúc lõi vỏ $\text{Ag@Ag}_2\text{S}$ bằng cách sunfua hóa dây nano Ag, kết quả cho thấy hiệu suất tạo ra sản phẩm CO của vật liệu $\text{Ag@Ag}_2\text{S}$ (81 %) và mật độ dòng cao hơn nhiều so với vật liệu dây nano Ag. Điều này được giải thích do vật liệu Ag sau khi biến tính tạo thành $\text{Ag@Ag}_2\text{S}$ sẽ có nhiều vị trí hoạt động hơn so với vật liệu Ag chưa biến tính [84].

1.3.3.5. Vật liệu dựa trên cơ sở chalcogen với kim loại nhóm IIB (Zn, Cd)

ZnS và CdS được biết đến là các vật liệu bán dẫn có độ rộng vùng cấm phù hợp nên được sử dụng nhiều trong quang xúc tác và lớp phủ quang. Việc sử dụng các vật liệu này làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 còn rất ít. Zhen và cộng sự đã tổng hợp điện cực ZnS/Zn bằng phương pháp sunfua hóa đơn giản sử dụng làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 trong dung dịch propylen cacbonat/ tetrabutylammonium perchlorate cho mật độ dòng ổn định là $6,72 \text{ mA/cm}^2$ ở điện thế -2,4 V vs. Fc/Fc^+ với hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CO lên đến 92 % [85]. Một số nghiên cứu về vật liệu CdS cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa cũng đã được khảo sát. Xúc tác CdS có độ chọn lọc cao đối với sản phẩm CO trong khi đó xúc tác Cd kim loại lại có độ chọn lọc cao với sản phẩm HCOOH . Do trong cấu trúc CdS gồm cation Cd^{2+} và anion S^{2-} phối trí với nhau thông qua liên kết cộng hóa trị của orbital lớp s và p, lai hóa sp này đóng vai trò hấp phụ CO_2 và hình thành sản phẩm trung gian $^*\text{COOH}$ và cuối cùng tạo ra sản phẩm CO [86].

1.3.4. Vật liệu chứa đồng và sắt với các chalcogen

Như chúng ta đã biết, kim loại Cu ngoài khử ra được các sản phẩm C_1 như CO, HCOOH mà còn tạo ra được các sản phẩm C_2 như CH_4 , C_2H_4 [4]. Do các phản ứng phức tạp xảy ra trên bề mặt Cu nên chất xúc tác dựa trên cơ sở Cu được nghiên cứu nhiều nhất. Gần đây một số xúc tác dựa trên cơ sở Cu và chalcogen cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa đã được tiến hành. Cho thấy hiệu suất của xúc tác phụ thuộc nhiều vào thành phần, cấu trúc pha và hình thái học như đã phân tích ở mục 1.2.4.

1.3.4.1. Vật liệu CuO

Vật liệu dựa trên cơ sở Cu và O cũng đã được tổng hợp để nghiên cứu phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Bằng cách tổng hợp hạt nano CuO với vật liệu carbon, carbon đưa vào với mục đích tăng diện tích bề mặt và truyền tải điện tử nhanh hơn làm hoạt tính của xúc tác cũng được cải thiện, Yang Yue và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu CuO/C có hiệu suất Faraday là 37 % đối với sản phẩm HCOOH ở điện thế -0,7 V vs. RHE phần còn lại là khí tổng hợp bao gồm (H_2 và CO) [87]. Xúc tác dựa trên cơ sở CuO và CNTs cũng đã được tổng hợp cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm C_{2+} khoảng 50 % ở điện thế -0,99 V vs. RHE [88]. Trong một nghiên cứu về độ chọn lọc trên chất xúc tác dựa trên cơ sở Cu, xúc tác có nguồn gốc từ đồng oxit (sẽ tạo ra Cu kim loại trong quá trình khử CO_2) có hoạt tính khác nhiều so với xúc tác Cu kim loại. Cụ thể, đối với xúc tác có nguồn gốc từ đồng oxit có hiệu suất Faraday đối với sản phẩm C_{2+} là 50 % trong khí đó xúc tác Cu kim loại chỉ tạo ra sản phẩm C_1 . Sự khác biệt này do trong quá trình khử CO_2 xúc tác có nguồn gốc đồng oxit vừa được khử về Cu kim loại ngay trên bề mặt nên có diện tích bề mặt lớn, các tâm hoạt động nhiều hơn so với xúc tác kim loại Cu [89, 90]. Qua các phân tích trên, cho thấy độ chọn lọc của sản phẩm của xúc tác CuO cho phản ứng khử CO_2 điện hóa vẫn còn gây tranh cãi. Trong luận án, vật liệu CuO sẽ được tổng hợp và xúc tác cho quá trình khử CO_2 điện hóa để xem xét độ chọn lọc sản phẩm đối với vật liệu này.

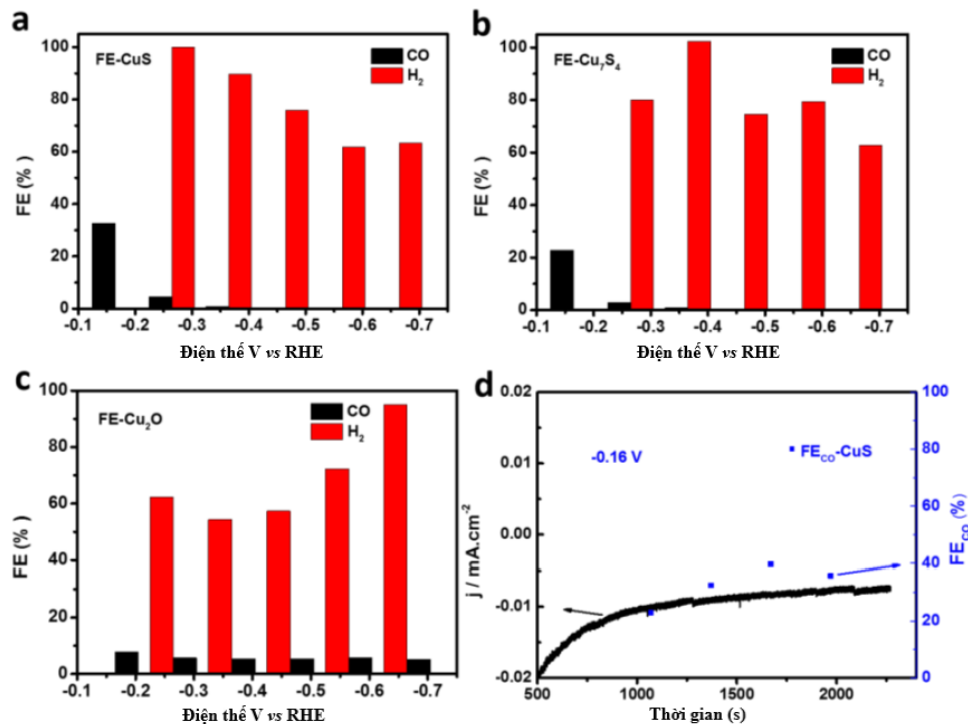
1.3.4.2. Vật liệu spinel $Cu_xFe_{3-x}O_4$

Do chọn lọc của các xúc tác CuO không cao nên người ta đã dựa vào hiệu ứng cộng hưởng để chế tạo các hợp chất như CuO-SnO₂ [87], CuO-Sn₂O₃ [91], CuO-Fe₂O₃ [92] hay các loại spinel như CuFe₂O₄ [9] để tạo ra sản phẩm khử CO_2 mong muốn cũng như cải thiện độ chọn lọc của xúc tác dựa trên cơ sở Cu và O. Nhóm của Zander đã tổng hợp thành công vật liệu CuFe₂O₄ lập phương bằng phương pháp vi sóng. Vật liệu CuFe₂O₄ cấu trúc lập phương được đem đi làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 điện hóa. Xúc tác cho thấy độ chọn lọc với 2 sản phẩm là CO và H_2 với hiệu suất Faraday lần lượt là 20 % và 60% ở điện thế -0,7 V vs. RHE. Điều này cho thấy xúc tác đã tạo ra tỷ lệ CO: H_2 là 1:3 ở điện thế thấp cho thấy khả năng ứng dụng của xúc tác này để làm

khí tổng hợp (syngas) [9]. Từ những kết quả thu được từ vật liệu CuFe_2O_4 lập phương (cubic), nhóm của Zander tiếp tục nghiên cứu tổng hợp vật liệu $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng cách thay đổi tỷ lệ Cu: Fe trong vật liệu. Khi tăng thành phần Cu trong vật liệu thì quá trình khử proton lại được thúc đẩy. Vật liệu spinel $\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ có độ chọn lọc thay đổi đáng kể với hiệu suất Faraday của sản phẩm CO là 13%, sản phẩm H_2 là 70% ở điện thế -0,69 V vs. RHE. Ngoài ra còn tìm thấy một sản phẩm khác nữa là HCOOH với hiệu suất Faraday là 3% [93]. Qua các nghiên cứu trên cũng phần nào sáng tỏ độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuFe_2O_4 lập phương. Vật liệu CuFe_2O_4 còn có một dạng cấu trúc khác là tứ phương (tetragonal) chưa được nghiên cứu. Nên trong luận án sẽ tổng hợp vật liệu spinel CuFe_2O_4 cấu trúc tứ phương, đồng thời thay đổi tỷ lệ Cu:Fe để nghiên cứu khả năng xúc tác cho phản ứng khử CO_2 điện hóa cũng như độ chọn lọc của sản phẩm của vật liệu này.

1.3.4.3. Vật liệu CuS

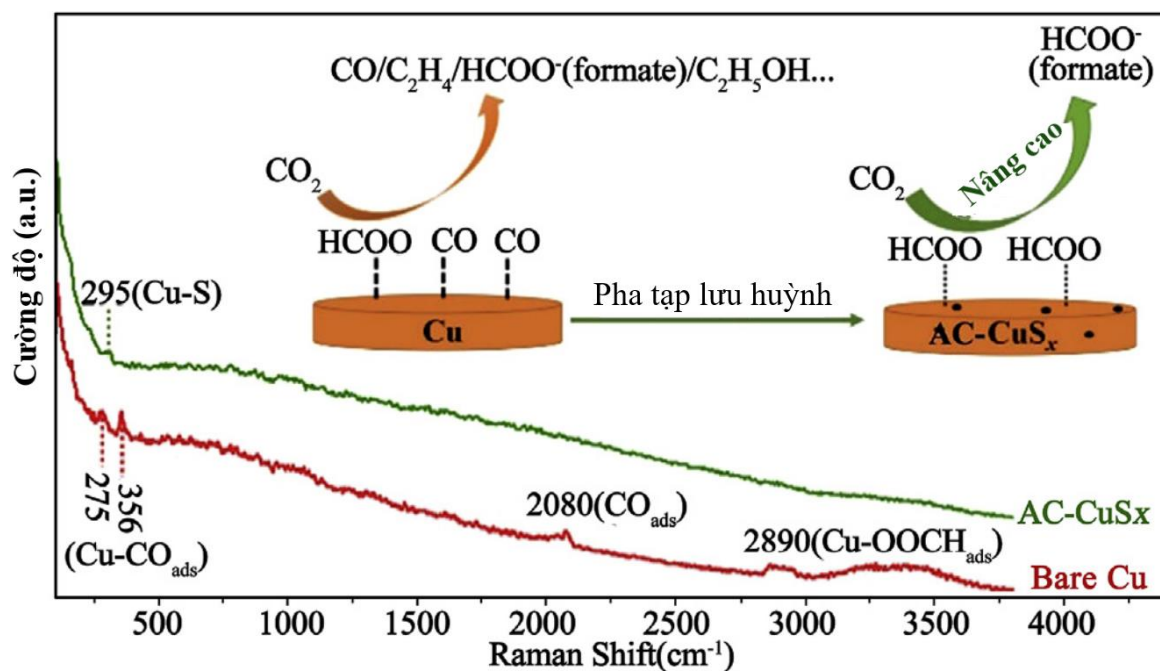
Đối với vật liệu CuS, Ping Shao và cộng sự đã tổng hợp thành công các vật liệu dựa trên cơ sở Cu và chalcogens như CuS, Cu_7S_4 , Cu_2O dạng ống kích thước cỡ micro, trong đó vật liệu xúc tác CuS thu được có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 thành CO có hiệu suất Faraday là 32,7 % ở điện thế khá thấp (khoảng -0,16 V vs. RHE) như Hình 1.12 [94].



Hình 1.12. Hiệu suất Faraday cho các sản phẩm khử tạo ra bởi (a) ống CuS, (b) ống Cu_7S_4 , (c) ống Cu_2O ở các điện thế khác nhau trong chất điện ly KHCO_3 0,5 M, (d) Mật độ dòng đáp ứng và hiệu suất Faraday của ống CuS ở điện thế -0,16 V vs. RHE [94].

Tuy nhiên ở một số nghiên cứu khác lại thấy rằng khi có sự xuất hiện của lưu huỳnh trong CuS thì lại hình thành sản phẩm chính là HCOOH. Kahsay và cộng sự đã chế tạo điện cực Cu₂O/CuO/CuS cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm HCOOH là 84 % cao hơn nhiều so với điện cực Cu [8]. Bằng phương pháp nhiệt dung môi khi thay đổi tỷ lệ thành phần Cu và S để tạo ra vật liệu CuS, kết quả thử nghiệm phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa cũng cho thấy sản phẩm chính được hình thành là HCOOH lên đến 80 % ở điện thế -0,8 V vs. RHE [56].

Cùng với việc tính toán phiếm hàm mật độ (DFT) kết hợp với việc đo phổ Raman để xác định sản phẩm trung gian, Yilin Deng và cộng sự đã tìm hiểu vai trò của S trong quá trình khử điện hóa chọn lọc HCOOH qua so sánh hiệu suất xúc tác của CuS_x và Cu. Kết quả cho thấy rằng khi S được pha tạp thì độ chọn lọc đối với sản phẩm HCOOH cao hơn rất nhiều so với Cu. Ngoài ra, tính toán cũng cho thấy quá trình tạo sản phẩm CO bị ức chế, còn quá trình hình thành sản phẩm HCOOH thì được ưu tiên (Hình 1.13) [95]. Do đó, luận án sẽ tổng hợp vật liệu CuS bằng phương pháp đơn giản nhiệt dung môi với mục đích tạo ra sản phẩm lỏng HCOOH.



Hình 1.13. Phổ Raman của vật liệu Cu và AC-CuS_x [95].

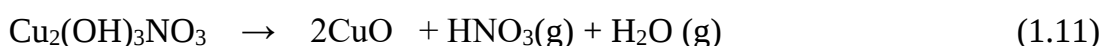
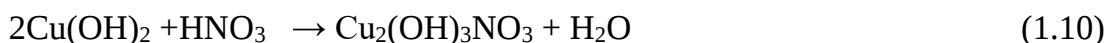
1.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu dựa trên chứa Cu và Fe với các chalcogen

1.4.1. Phương pháp nhiệt dung môi

Phương pháp nhiệt dung môi là phương pháp sử dụng dung môi làm môi trường phản ứng ở nhiệt độ cao và áp suất thích hợp trong bình phản ứng. Sau đó gia nhiệt bên ngoài bình phản ứng để điều chỉnh nhiệt độ và áp suất bên trong bình.

Do đó các chất sẽ được hòa tan hết sau đó kết tinh lại thành sản phẩm. Các sản phẩm được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có độ phân tán cao, kích thước nhỏ, đồng đều, có thể kiểm soát được kích thước hạt và giá thành thấp. Như Jing Zhang và cộng sự đã tổng hợp CuS dạng hình cầu có kích thước 2,5 đến 4 μm ghép từ các mảng có độ dày 10-15 nm từ nguồn $(\text{Bmim})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ là nguồn Cu và Thioure là nguồn S [96]. Hay như Victor I. Klimov và cộng sự đã tổng hợp CuS hình giống bông hoa bằng cách sử dụng clorua $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ là tiền chất, thioure là nguồn lưu huỳnh và etylen glycol $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ làm dung môi. Sản phẩm thu được có kích thước và hình dạng mong muốn khi thay đổi điều kiện phản ứng [97, 98].

Vật liệu CuO cũng được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi, M. Outokesh và cộng sự đã tối ưu hóa quy trình tổng hợp với điều kiện nhiệt dung môi là nhiệt độ 500°C , trong thời gian 2h, nồng độ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ là 0,1 mol/l, pH = 3 trong bình nhiệt dung môi được thiết kế đặc biệt chịu được nhiệt độ và áp suất. Ở điều kiện này sẽ tạo ra được vật liệu nano CuO có hiệu suất và độ tinh khiết cao. Ngoài ra, nhóm tác giả cũng đã nghiên cứu cơ chế tác động của điều kiện phản ứng đến kích thước vật liệu nano CuO được tạo ra. Các hạt nano ban đầu được hình thành dưới dạng $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sau đó biến đổi thành $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ và cuối cùng là tạo ra các hạt nano CuO. Trong đó, việc phân hủy nitric acid (HNO_3) cũng đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hình thành này [99]. Phương trình phản ứng xảy ra như sau:



Khi nung ở nhiệt độ cao HNO_3 bị phân huỷ thành NO, N_2 , O_2 và H_2O bay đi sẽ tạo được CuO có độ tinh khiết.

Ưu điểm của phương pháp là tạo ra các hạt có cấu trúc hình cầu được lắp ráp từ các thanh nano và tấm nano có diện tích bề mặt lớn. Do đó, luận án lựa chọn phương pháp nhiệt dung môi để tổng hợp vật liệu CuS.

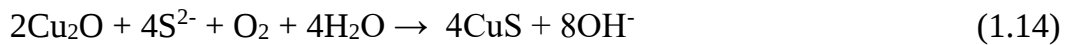
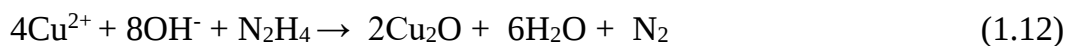
1.4.2. Phương pháp khuôn mẫu (template method)

Phương pháp khuôn mẫu được chia thành 2 dạng là khuôn mẫu mềm (soft template) và khuôn mẫu cứng (hard template). Khuôn mẫu mềm được hình thành do sự tập hợp các phân tử chất hoạt động bề mặt, khuôn cứng là khuôn được duy trì bằng liên kết cộng hóa trị. Phương pháp này có thể điều chỉnh được kích thước, hình thái, cấu trúc, sự sắp xếp và các yếu tố khác thông qua việc định hướng cấu trúc hoặc giới hạn không gian. Do đó, phương pháp khuôn mẫu này được các nhà

khoa học sử dụng rộng rãi để chế tạo vật liệu có cấu trúc nano như ống nano (nanotubes), dây nano (nanowires), hay dạng hình cầu rỗng (hollow spheres) [100].

Với việc sử dụng PVP làm khuôn mẫu thì Haitao Zhu và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc nano CuS từ nguồn là Cu₂O và thioacetamine. Đầu tiên S²⁻ sẽ được phủ lên trên bề mặt của Cu₂O, hình thành cấu trúc lõi-vỏ Cu₂O /CuS. Vì tốc độ khuếch tán của Cu²⁺ nhanh hơn của S²⁻ ở vỏ CuS nên CuS tạo ra ở bên ngoài vỏ nhanh hơn bên trong vỏ. Kết quả là cấu trúc lõi -vỏ Cu₂O /CuS đã bị biến đổi hoàn toàn thành CuS có dạng hình cầu rỗng [101]. Tương tự, Shaodong Sun và cộng sự đã tổng hợp thành công CuS có cấu trúc đa phương từ Cu₂O [102].

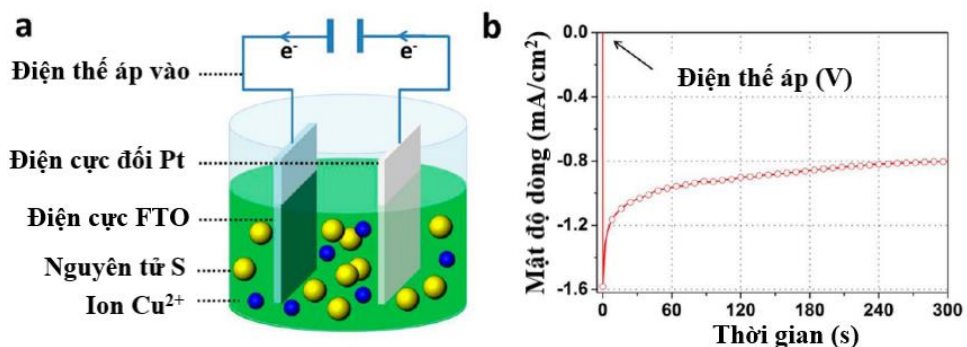
Phương trình phản ứng xảy ra như sau:



Ưu điểm của phương pháp là có thể tạo ra vật liệu có cấu trúc hình cầu rỗng có diện tích bề mặt lớn. Nhược điểm của phương pháp là cấu trúc hình cầu rỗng dễ dàng bị sụp đổ do quá trình rung siêu âm phân tán tạo mực xúc tác để chế tạo điện cực.

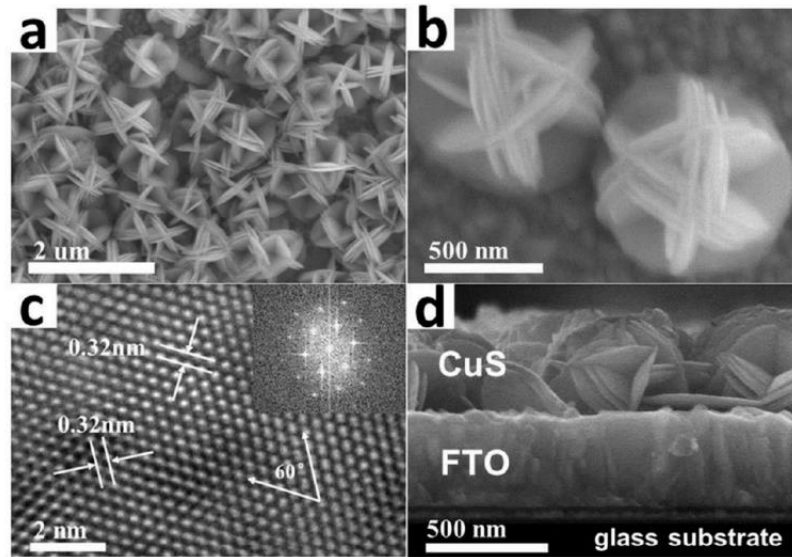
1.4.3. Phương pháp kết tủa điện hóa

Phương pháp kết tủa điện hóa (hay lắng đọng điện hóa) là một phương pháp tổng hợp vật liệu truyền thống. Dưới tác dụng của dòng điện, các ion trong dung dịch sẽ kết tủa trên điện cực âm hoặc điện cực dương. Ưu điểm của phương pháp điện hóa là tổng hợp dễ dàng, kích thước hạt có thể kiểm soát được, không gây ô nhiễm môi trường. Feifan Wang và cộng sự đã tổng hợp vật liệu CuS cấu trúc nano có kích thước khác nhau bằng cách điều chỉnh điện thế và nhiệt độ tổng hợp [103]. Hình 1.14 là sơ đồ tổng hợp CuS trong hệ điện hóa 2 điện cực.



Hình 1.14. (a) Sơ đồ hệ điện hóa kết tủa CuS lên trên bề mặt điện cực FTO, (b) Mật độ dòng điện đáp ứng theo thời gian trong quá trình kết tủa ở điện thế -1,05 V vs. Ag/AgCl, ở nhiệt độ 80 °C [103].

Phương trình phản ứng xảy ra trên điện cực như sau:



Hình 1.15. (a) (b) Ảnh SEM, (c) Ảnh HR-TEM của vật liệu nano CuS tổng hợp bằng phương pháp điện hóa (d) Ảnh SEM tiết diện ngang của màng CuS/FTO [103]

Từ ảnh SEM của vật liệu (Hình 1.15 a) cho thấy hình dạng của vật liệu CuS giống như đèn lồng với kích thước từ 500 - 700 nm. Hình 1.15 b là ảnh SEM có độ phân giải lớn hơn cho thấy các hạt đơn lẻ được xếp từ các tấm nano chồng chập lên nhau với các góc khác nhau tạo thành hình cầu đèn lồng. Ảnh HR-TEM Hình 1.15 c xác định được cấu trúc đơn tinh thể của mỗi tấm nano, khoảng cách giữa các mạng tinh thể là 3,2 Å cho thấy định hướng tinh thể là mặt (001) của CuS dạng covellite. Ảnh SEM tiết diện cắt ngang của màng CuS/FTO cho thấy độ dày lớp màng của CuS là 400-500 nm, không có sự tách rời giữa màng CuS và đế FTO chứng tỏ độ bám dính của màng CuS trên đế FTO rất tốt, đây chính là ưu điểm của phương pháp điện hóa [103]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp điện hóa là vật liệu không bao phủ hết bề mặt điện cực nên nền của điện cực sẽ ảnh hưởng đến các tính chất điện hóa của vật liệu muốn khảo sát.

1.4.4. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)

Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) là một phương pháp tạo ra sản phẩm là màng rắn hoặc lớp phủ bằng cách gia nhiệt, kích thích plasma, lazer... Quá trình phản ứng có thể chia thành 3 bước: (1) sử dụng khí làm vật liệu phản ứng hoặc làm bay hơi chất rắn, (2) chuyển các vật liệu (khí hoặc hơi ở bước 1) về khu vực lắng đọng, (3) phản ứng hóa học xảy ra trên nền rắn để tạo thành sản phẩm ở dạng rắn. CVD có nhiều ứng dụng như: tinh chế các chất, phát triển tinh thể mới, lắng đọng các loại vật liệu màng mỏng đơn lớp hoặc đa lớp, vật liệu màng mỏng vô cơ.

CVD được sử dụng để tổng hợp CuS có thành phần pha khác nhau, tính chất và cấu trúc tinh thể khác nhau. Như Nathaniel J. Freymeyer và cộng sự đã tổng hợp ra các dạng khác nhau của vật liệu Cu_{2-x}S thông qua việc điều chỉnh tỷ lệ dung môi oleic acid và dodecanthiol [104]. Để giải thích cơ chế hình thành sản phẩm cuối cùng là covellite CuS hay chalcocite Cu_2S có thể dựa vào số oxy hóa của lưu huỳnh (S) trong sản phẩm cuối cùng. Đối với covellite CuS chứa bao gồm cả S^{2-} và S_2^{2-} . Còn trong chalcocite Cu_2S chỉ chứa một trạng thái duy nhất là S^{2-} . Trong bất kỳ cân bằng nào thì S_2^{2-} cũng được tạo ra trong oleic acid dễ dàng hơn trong dodecanthiol vì vậy khi trong dung môi tăng tỷ lệ oleic acid thì tạo ra dạng covellite CuS. Ngoài ra, trong dung môi oleic acid thì Cu chỉ tồn tại ở trạng thái Cu^{2+} nên khi tăng tỷ lệ oleic acid/ dodecanthiol thì x sẽ lớn trong Cu_{2-x}S . Cùng với sự thay đổi dung môi là thay đổi tỷ lệ Cu:S ban đầu (1:2, 2:1) sẽ tạo ra chalcocite tứ phương hay degenite (Hình 1.16) [104].



Hình 1.16. Các sản phẩm Cu_{2-x}S được hình thành bằng phương pháp CVD [104].

Ưu điểm của phương pháp là có thể tạo ra vật liệu có thành phần như mong muốn bằng cách thay đổi dung môi. Nhược điểm của phương pháp là có thể trong vật liệu có nhiều pha khác nhau.

1.4.5. Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel là phương pháp có thể kiểm soát hình dạng và kích thước của vật liệu. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, chi phí thấp nhưng nhược điểm của phương pháp này là sản phẩm có độ tinh khiết không cao do chất ổn định vẫn còn lẫn trong mẫu. Tuy nhiên nhược điểm này có thể khắc phục được nếu mẫu

được đem đi xử lý nhiệt thì vật liệu có độ tinh khiết cao. Thông thường, các muối kim loại được sử dụng làm tiền chất. Các tác nhân tạo phức hay chất ổn định là citric acid, bột mì, lòng trắng trứng, agar... các hợp chất này có sẵn trong tự nhiên, rẻ tiền, không nguy hiểm hay độc hại [105]. Một số chất tạo phức sẽ hình thành vật liệu carbon mà vật liệu carbon thường được bổ sung vào vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa do có khả năng dẫn điện tốt, làm tăng diện tích bề mặt của xúc tác, truyền tải điện tử nhanh hơn nên hoạt tính của xúc tác được cải thiện [87]. Các chất phản ứng đều được trộn đều trong dung môi. Sau đó, các phản ứng thủy phân và ngưng tụ sẽ xảy ra để hình thành sol. Dưới tác dụng nhiệt, sol sẽ bị phân hủy, bay hơi dung môi lỏng và tạo thành gel. Gel được nung ở nhiệt độ cao để thu được sản phẩm mong muốn. Mahsha và cộng sự cũng đã tổng hợp vật liệu spinel CuFe_2O_4 bằng phương pháp sol-gel bằng cách thay đổi chất ổn định và nhiệt độ nung sẽ thu được vật liệu có kích thước tinh thể khác nhau như Bảng 1.4.

Bảng 1.4. Kết quả kích thước tinh thể và các pha có trong vật liệu spinel của các chất ổn định và nhiệt độ nung khác nhau được phân tích từ giản đồ nhiễu xạ tia X [105].

Chất ổn định	Nhiệt độ nung ($^{\circ}\text{C}$)	Pha tinh thể	Độ rộng bán phổ ($^{\circ}$)	Kích thước tinh thể ($\text{\AA}$)
Citric Acid	400	CuFe_2O_4	0,236	35 ± 6
		CuO	0,354	24 ± 3
	800	CuFe_2O_4	0,118	71 ± 24
Lòng trắng trứng	400	CuFe_2O_4	0,590	14 ± 1
	800	CuFe_2O_4	0,118	71 ± 24
Bột mì	400	CuFe_2O_4	0,118	71 ± 24
		CuO	0,148	57 ± 15
		Fe_2O_3	0,148	57 ± 15
	800	CuFe_2O_4	0,089	94 ± 42
		CuO	0,118	71 ± 24
		Fe_2O_3	0,089	94 ± 42

Để thay đổi tỷ lệ Fe/Cu trong vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thì phương pháp tổng hợp sol-gel là phù hợp. Trong luận án, vật liệu CuO và vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được tổng hợp theo phương pháp này.

1.5. Tình hình nghiên cứu xúc tác điện hóa khử CO₂ trong nước và thế giới

1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Nghiên cứu về phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa xuất hiện từ những năm 1950 [106]. Tuy nhiên, các nghiên cứu cơ bản của khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa bắt đầu nghiên cứu nhiều từ cuối thế kỷ 19, và đã thu hút được các nhà khoa học quan tâm trong những năm gần đây. Nhiều công trình đã được công bố trong hai thập kỷ qua. Dưới đây là một số nhóm tiêu biểu trên thế giới nghiên cứu phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa.

Người tiên phong trong lĩnh vực này là nhóm nghiên cứu của GS. Hori Yoshio (Đại học Chiba-Nhật Bản) đã có đóng góp quan trọng trong nghiên cứu các xúc tác dị thể kim loại. Vào năm 1985, nhóm nghiên cứu đã tiến hành định lượng sản phẩm khí và lỏng để tìm ra hiệu suất Faraday của các xúc tác kim loại ở mật độ dòng không đổi là 5 mA/cm² trong dung dịch điện ly KHCO₃ 0,5 M bão hòa CO₂ [107]. Sau đó, các yếu tố ảnh hưởng như dung dịch điện ly, pH, nhiệt độ, áp suất cho phản ứng khử CO₂ bằng điện hóa cũng đã được nhóm khảo sát [4]. Nhóm nghiên cứu cũng đã khảo sát ảnh hưởng của các mặt tinh thể xúc tác đến độ chọn lọc của sản phẩm [108].

Tại Trung tâm Năng lượng Nguyên tử Pháp (CEA-Grenoble, France) nhóm nghiên cứu của GS. Marc Fontecave và GS. Vincent Artero đã có đóng góp quan trọng trong việc chế tạo các xúc tác đồng thể, biến tính các xúc tác dị thể cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa. Trong đó, có thể kể đến việc biến tính hợp chất nitơ lên điện cực Cu₂O/Cu để cải thiện hoạt tính xúc tác của điện cực, kết quả cho thấy xúc tác này có hiệu suất Faraday lên đến 90 % đối với sản phẩm HCOOH, bằng phân tích SEM và XPS cũng cho thấy phụ gia hữu cơ thúc đẩy sự hình thành các hạt nano Cu làm các tâm xúc tác hoạt động từ Cu₂O trong quá trình điện phân [97]. Nhóm nghiên cứu cũng đã tổng hợp phức Co làm xúc tác đồng thể cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa. Phức Co này cho hiệu suất Faraday đối với sản phẩm HCOOH lên đến 90 ± 10 % đồng thời xúc tác có độ bền rất cao. Nghiên cứu cơ chế và tính toán lý thuyết cho thấy vai trò quan trọng của nhóm amin trong việc tăng độ bền của xúc tác, sản phẩm trung gian chính thông qua liên kết hydro với các phân tử nước trong quá trình chuyển hydrua từ tâm Co sang phân tử CO₂ [109].

Tại Mỹ, nhóm nghiên cứu của GS. Thomas Jaramillo - Đại học Stanford là một nhóm nghiên cứu nổi bật về xúc tác cho các quá trình điện phân nước cũng như khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa. Từ năm 2015 đến nay nhóm đã có những

công bố trên các tạp chí hàng đầu thế giới. Các vật liệu xúc tác cũng được nghiên cứu rất đa dạng: Ni/N-C [110], Au [111], Cu [112],... Cùng với đó, nhóm nghiên cứu cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của trạng thái oxy hóa cũng như cấu trúc bề mặt. Bằng phương pháp đo *insitu* phổ hấp thụ tia X (XAS) và nhiễu xạ tia X (XRD) ở vùng gần bề mặt của điện cực Cu cho thấy lớp oxit trên bề mặt bị khử hoàn toàn thành Cu kim loại trước thế bắt đầu của phản ứng khử CO₂ và chỉ có chất xúc tác Cu kim loại liên quan đến quá trình khử CO₂. Khi có mặt CO₂ bề mặt Cu sẽ ưu tiên biến đổi về Cu (100) cho thấy đây là một hiện tượng do CO thúc đẩy [113].

Tại Canada, nhóm nghiên cứu của GS. Đinh Cao Thắng – Đại học Queens có nhiều công bố liên quan đến khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa. Các nghiên cứu của nhóm hướng đến tìm ra các xúc tác có độ chọn lọc tạo ra các sản phẩm như CO [114], HCOOH [115], C₂H₄ [116], CH₄ [117], C₂H₅OH [43], ... mật độ dòng cao nhằm ứng dụng trong công nghiệp.

Hiện nay, công nghệ khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa đã bắt đầu được ứng dụng trong công nghiệp có một số công ty khởi nghiệp về lĩnh vực này như công ty Matra (Canada), Techwin (Hàn Quốc), Det Norske Veritas (Na Uy), Avatium (Hà Lan). Công ty Matra (Canada) đang nghiên cứu khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa để sản xuất HCOO⁻. Năm 2014, Matra đã chuyển đổi CO₂ 100 kg/ngày từ nhà máy khác. CO₂ sau khi vào nhà máy được chuyển đổi CO₂ thành HCOO⁻ đây là sản phẩm có giá trị được bán 1500 đô la/ tấn. Công ty Techwin (Hàn Quốc) cũng là một công ty chuyển đổi CO₂ thành HCOOH với công suất chuyển đổi CO₂ 500 kg/ ngày. Công ty Det Norske Veritas (Na Uy) sử dụng năng lượng tái tạo sử dụng năng lượng mặt trời và xúc tác được sử dụng là các xúc tác dựa trên cơ sở Sn làm catot. Công ty Avatium (Hà Lan) chuyển đổi CO₂ bằng điện hóa để sản xuất (COOH)₂ và HCOOH [118].

1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước

Ở Việt Nam, lĩnh vực nghiên cứu xúc tác cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa còn khá mới. Công trình đầu tiên về lĩnh vực này tại Việt Nam được công bố năm 2018 do nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Trần Văn Mẫn, Đại học Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBCD cho phản ứng khử CO₂ trong môi trường nước. Hoạt tính xúc tác của điện cực dựa trên cơ sở so sánh đường cong thế tuần hoàn CV của vật liệu trong môi trường điện ly K₂CO₃ 0,5 M trong môi trường bão hòa N₂ và bão hòa CO₂. Tuy nhiên nhóm nghiên cứu chưa phân tích thành phần các sản phẩm và hiệu suất của phản ứng khử chỉ mới đưa ra dự đoán là sản phẩm là

HCOOH [11]. Hay nhóm nghiên cứu của TS. Hoàng Thị Hương Thảo (Viện Hóa học-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) hợp tác với đại học Illinois (Mỹ) đã tổng hợp hợp kim CuAg cấu trúc 3D nano xoắn. Kết quả cho thấy hợp kim CuAg có hoạt tính và độ chọn lọc cao đối với quá trình khử CO_2 thành các sản phẩm C_2 (C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), với hiệu suất Faraday để tạo ra C_2H_4 và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lần lượt đạt gần 60 % và 25 % ở điện thế là -0,7 V và mật độ dòng điện tổng cộng là khoảng -300 mA/cm^2 [53].

Đến năm 2022, nhóm nghiên cứu của TS. Hồ Viết Thắng Đại học Bách Khoa – Đại học Đà Nẵng đã khảo sát bằng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) cho sự khử CO_2 điện hóa thành sản phẩm CO trên các lưỡng nguyên tử kim loại quý M_2 ($\text{M}_2 = \text{Pt}_2, \text{Pd}_2, \text{Pt}_1\text{Pd}_1$) gắn trên graphene (M_2/G). Kết quả phân tích cho thấy, các lưỡng tử kim loại gắn trên graphene có khả năng hoạt hóa CO_2 nhờ vào sự chuyển dịch điện tử từ các nguyên tử kim loại sang orbital phản liên kết π^* của CO_2 . Quá trình hoạt hóa trên bề mặt xúc tác làm cho phân tử CO_2 bị bẻ cong so với cấu trúc thẳng của phân tử CO_2 tự do. Quá trình tính toán biến thiên năng lượng tự do cho thấy quá trình giải hấp CO trên bề mặt xúc tác bất lợi về mặt nhiệt động học trong phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa [119]. Tuy nhiên, đó mới chỉ là kết quả tính toán lý thuyết mà chưa có kết quả thực nghiệm để kiểm chứng lại

Năm 2023, tại Đại học Quy Nhơn, nhóm nghiên cứu của TS. Huỳnh Thị Miền Trung đã tổng hợp xúc tác nano Cu trên đế ITO (indium tin oxide) bằng phương pháp lắng đọng điện hóa. Bằng cách khảo sát thế tuyến tính LSV trong dung dịch K_2CO_3 0,1 M ở điện thế từ 0 đến -1 V vs. Ag/AgCl bão hòa CO_2 và bão hòa N_2 cho thấy xúc tác nano Cu có phản ứng khử CO_2 xảy ra và đồng thời luôn có quá trình khử H^+ cạnh tranh với quá trình khử CO_2 . Còn về phân tích sản phẩm cũng như hiệu suất Faraday của các sản phẩm nhóm nghiên cứu vẫn chưa khảo sát [12].

Năm 2024, nhóm nghiên cứu của GS. TS. Nguyễn Quang Liêm - Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tổng hợp các vật liệu xúc tác MOF bao gồm: Al-fum, Cu@Al-fum và Cu-Zn@Al-fum. Các xúc tác này được phân tán trên điện cực khuếch tán khí kỵ nước (hydrophobic gas diffusion electrode – GDE). Các điện cực này làm xúc tác cho quá trình khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch KHCO_3 0,1 M sục CO_2 liên tục vào dung dịch điện ly với tốc độ 7,5 mL/ phút. Kết quả cho thấy khi xúc tác Cu pha tạp Zn (Cu-Zn@Al-fum) cải thiện hoạt tính khử CO_2 đáng kể so với xúc tác chỉ có Cu (Cu@Al-fum) và Al-fum (chỉ xúc tác cho phản ứng khử proton). Với hiệu suất Faraday của vật liệu xúc tác Cu-Zn@Al-fum cho quá trình khử CO_2 là 62%. Trong

đó, sản phẩm CO có hiệu suất Faraday là 27%; các sản phẩm CH₄, C₂H₄, C₂H₅OH là 28%; và HCOO⁻ là 7%. Độ chọn lọc này là do tính kỵ nước (ức chế quá trình khử proton) và các tâm xúc tác Zn và Cu thúc đẩy quá trình khử CO₂ thành sản phẩm HCOO⁻ (trên Zn), CO (trên Cu) sau đó tiếp tục khử CO thành CH₄ và các sản phẩm đa carbon (trên Cu) [120].

Năm 2025, nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Trần Đình Phong – Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội đã tổng hợp vật liệu xúc tác nano AuCu bằng quá trình khử hóa học muối kim loại Au (III) và Cu (II) cho phản ứng khử CO₂ điện hóa. Trong dung dịch KHCO₃ 0,1M bão hòa CO₂, vật liệu xúc tác khử cả CO₂ và H⁺ tạo ra H₂. Các sản phẩm của quá trình khử CO₂ gồm CO, CH₄, HCOOH, CH₃COOH. Độ chọn lọc sản phẩm phụ thuộc vào điện thế áp vào điện cực. Ở điện thế thấp, từ -0,2 đến -0,5 V vs. RHE sản phẩm chủ yếu là H₂. Đặc biệt, ở điện thế -0,2 V vs. RHE thì hiệu suất Faraday đối với sản phẩm CH₃COOH lên đến 7,1%. Ở điện thế cao hơn từ -0,6 đến -0,9 V vs. RHE, xúc tác AuCu lại có sản phẩm chủ yếu là CO từ quá trình khử CO₂. So với xúc tác nano Au và nano Cu thì xúc tác nano AuCu có độ chọn lọc đối với các sản phẩm khử CO₂ vượt trội hơn [121].

Luận án lựa chọn các xúc tác dựa trên cơ sở đồng như CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄, CuS là các xúc tác có giá thành thấp, không sử dụng kim loại quý như Au, Ag. Các vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel hoặc nhiệt dung môi đơn giản, dễ dàng mở rộng quy mô. So với các nghiên cứu trước đây của nhóm PGS.TS. Trần Văn Mẫn, nhóm TS. Huỳnh Thị Miền Trung và nhóm TS. Hồ Viết Thắng chỉ mới dừng lại ở việc phỏng đoán các sản phẩm của phản ứng khử CO₂ điện hóa thì các vật liệu trong luận án đã định lượng chính xác các sản phẩm của phản ứng khử CO₂. Từ đó, tính được hiệu suất Faraday cho từng sản phẩm trên mỗi loại xúc tác, cung cấp bức tranh toàn diện về độ chọn lọc. Ngoài ra, đối với cả 3 loại vật liệu xúc tác CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄, CuS đều chưa từng được công bố ở Việt Nam cho ứng dụng khử CO₂ điện hóa.

1.6. Kết luận tổng quan

Với tình hình tổng quan nêu trên, nhóm vật liệu đề tài lựa chọn để nghiên cứu gồm hợp chất của Cu và Fe với chalcogen (O, S) cụ thể là: CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄, CuS. Các xúc tác này đang còn gây tranh cãi về độ chọn lọc sản phẩm. Ngoài ra, tại Việt Nam, các xúc tác CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄, CuS vẫn chưa được nghiên cứu dùng làm xúc tác cho phản ứng khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa.

Trong luận án này, chúng tôi sẽ tiến hành tổng hợp vật liệu CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄ bằng phương pháp sol-gel, CuS được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi.

Sau khi tổng hợp thành công, các vật liệu được phân tích cấu trúc, hình thái học. Tiếp theo, các vật liệu này được khảo sát tính chất điện hóa, độ chọn lọc của sản phẩm thông qua hiệu suất Faraday. Vật liệu sau điện hóa cũng đã được đem đi phân tích cấu trúc, hình thái học với mục đích gián tiếp xác định tâm xúc tác thực sự cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa. Từ đó, đề xuất cơ chế xúc tác của phản ứng khử CO_2 trên các vật liệu xúc tác đã được nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

Trong chương 2, luận án sẽ trình bày về quy trình tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực và các phương pháp nghiên cứu cấu trúc, hình thái học, các phương pháp điện hóa, các phương pháp phân tích sản phẩm của quá trình khử CO₂ được sử dụng trong luận án.

2.1.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng

- Hóa chất sử dụng bao gồm: Copper (II) nitrate trihydrate- Cu(NO₃)₂.3H₂O (99,999%), Thiourea - NH₂CSNH₂ (>99%), Iron (III) nitrat nonahydrate - Fe(NO₃)₃.9H₂O (>98%), Sodium hydrogencarbonate - NaHCO₃ (>99,5%), potassium hydrogencarbonate- KHCO₃ (>99,5%), Nitric acid – HNO₃ (65%), Nafion™ 117 (5%) của hãng Sigma Aldrich. Ethanol - C₂H₅OH (99%), ethane-1,2-diol - C₂H₄O₂ (96%) của hãng Xilong - Trung Quốc. Agar (100%) - Công ty TNHH Hải Long, Carbon dioxide (99,99 %) - Công ty TNHH thiết bị khí công nghiệp Minh Anh - Việt Nam. Tất cả các hóa chất đều có sẵn thương mại, được sử dụng trực tiếp, không qua quá trình tinh chế thêm.

- Dụng cụ: Cốc thủy tinh với các dung tích khác nhau từ 25 đến 1000 mL; đĩa thủy tinh, thìa thủy tinh, thìa nhựa; pipet thủy tinh, pipet nhựa với thể tích 1 đến 20 mL; các bình định mức với các loại dung tích từ 50 đến 250 mL; màng bọc thực phẩm, màng nhôm; giấy nhám có độ nhám từ 400 đến 2000; đầu tip pipet từ 10 µL đến 10 mL, khuấy từ.

- Thiết bị: máy khuấy từ gia nhiệt IKA (Đức), tủ sấy Thermo Scientific (Mỹ), tủ sấy chân không Binder (Đức), lò nung Nabertherm (Đức), buồng thao tác chân không (Glove Box) Mbraun (Đức), cân phân tích Mettler – Toledo 4 số, 5 số (Thụy Sĩ), máy đo pH (Metrohm- Thụy Sĩ), máy ly tâm Thermo Scientific Labofuge 300 (Mỹ), pipet đơn kênh 10 µL đến 10 mL Research Plus – Eppendorf (Đức).

2.1.3. Tổng hợp vật liệu CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄ (CFO-x) (x = 0.5, 1, 1.5, 2) bằng phương pháp sol-gel

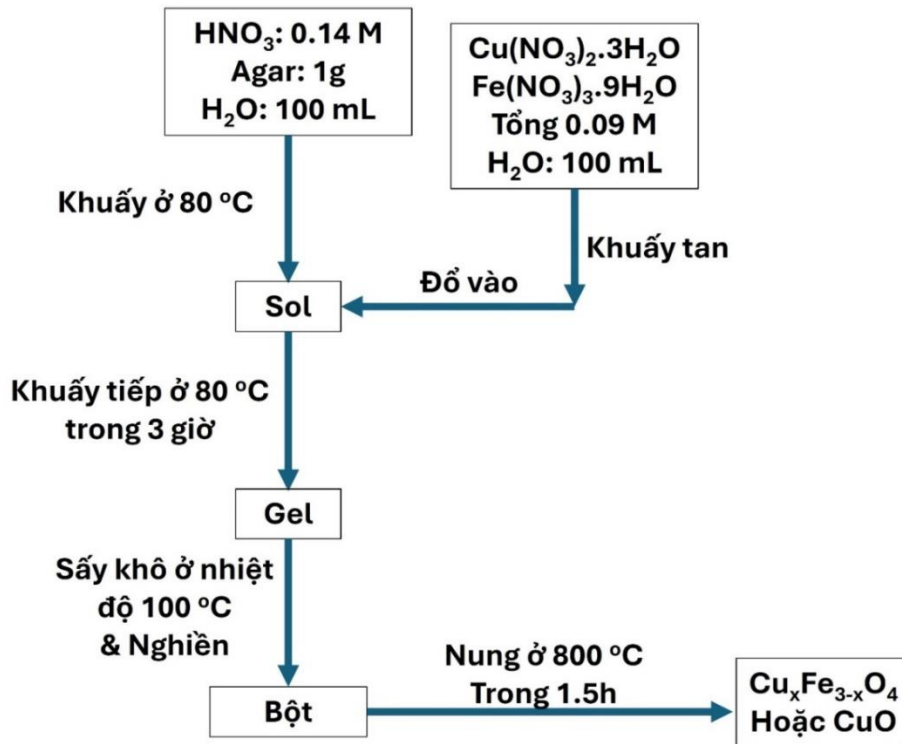
Quy trình tổng hợp vật liệu theo nhóm Mirzaei và cộng sự [105]:

- Bước 1: Cho HNO₃ vào 100 ml H₂O sau đó cho 1g Agar vào khuấy và gia nhiệt đến 80 °C.

- Bước 2: Pha dung dịch gồm có Cu(NO₃)₂.3H₂O và Fe(NO₃)₃.9H₂O theo tỷ lệ mol mong muốn (theo Bảng 2.1) trong 100 ml H₂O và khuấy đều cho đến khi các muối tan hết.

- Bước 3: Đổ dung dịch đã chuẩn bị ở bước 2 vào dung dịch đã chuẩn bị ở bước 1 tạo thành sol, tiếp tục khuấy 3h, 80 °C để tạo thành gel.
- Bước 4: Gel sẽ được mang đi sấy ở 100 °C, nghiền thành bột. Bột được đem đi nung ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí.
- Nếu tổng hợp CuO thì không cho muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Các mẫu CuO nung ở các nhiệt độ nung 400, 600, 800 được kí hiệu là CuO-400, CuO-600, CuO-800. Các vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được kí hiệu là CFO với các tỷ lệ khác nhau như ở Bảng 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp CuO hoặc spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng các phương pháp sol-gel.

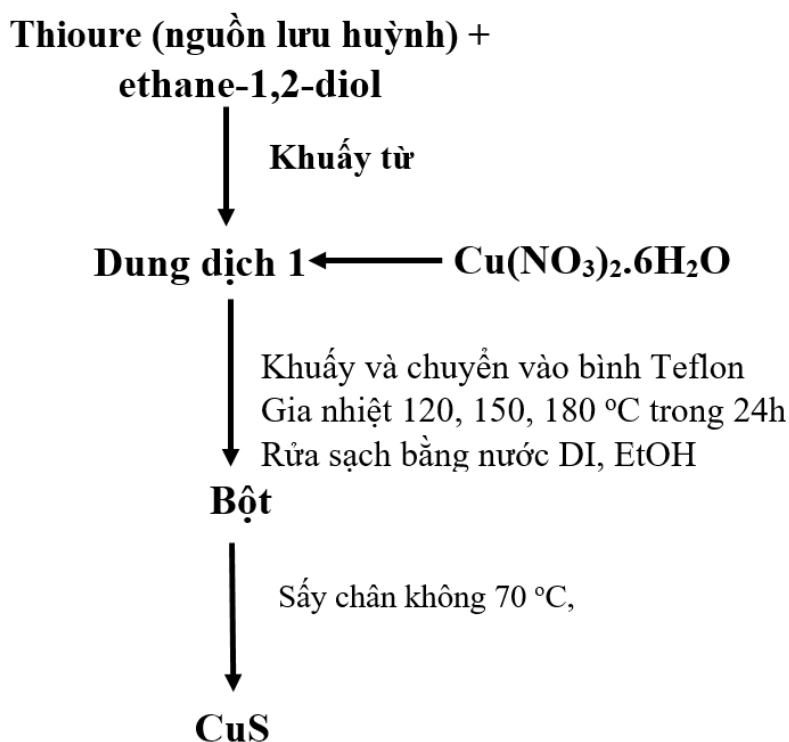
Bảng 2.1. Tỷ lệ mol Fe/Cu được cho vào vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Mẫu	Công thức	Giá trị x	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Tỷ lệ mol Fe/Cu
			Mol (M)	Mol (M)	
CuO	-	-	0,09	-	-
Fe_2O_3	-	-	-	0,09	-
CFO-0.5	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	0,5	0,015	0,075	5/1
CFO-1	CuFe_2O_4	1,0	0,03	0,06	2/1
CFO-1.5	$\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	1,5	0,045	0,045	1/1
CFO-2	Cu_2FeO_4	2,0	0,06	0,03	0,5/1

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

Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp nhiệt dung môi được tham khảo từ nhóm của Shinagawa và cộng sự [56]:

- Bước 1: Cho 2 mmol thiourea vào 60 ml dung dịch ethane-1,2-diol → dung dịch 1.
- Bước 2: 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.
- Bước 3: Hỗn hợp được đưa vào thiết bị nhiệt dung môi (bình Teflon bên trong, bên ngoài là vỏ thép không gỉ) và tiến hành gia nhiệt ở các nhiệt độ 120, 150, 180 °C trong 24 giờ.
- Bước 4: Sau khi để nguội về nhiệt độ phòng, mẫu được rửa, ly tâm 3 lần bằng EtOH.
- Bước 5: Sản phẩm sau khi lọc rửa được sấy chân không ở 70 °C, qua đêm để thu được mẫu bột phục vụ các mục tiêu khảo sát đặc trưng cấu trúc, hình thái và hoạt tính.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp CuS bằng các phương pháp nhiệt dung môi.

Các mẫu CuS có nhiệt độ nhiệt dung môi 120, 150 và 180 °C kí hiệu là CuS-120, CuS-150 và CuS-180.

2.1.3. Chế tạo điện cực

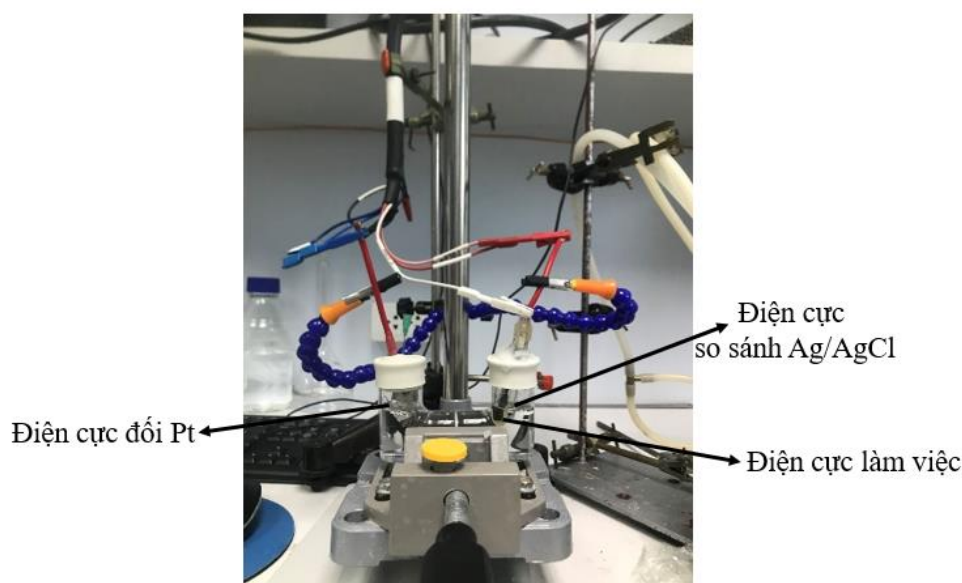
Sau khi tổng hợp vật liệu ở dạng bột, bột xúc tác (CuO , CuS , spinel) được phân tán trong dung môi để tạo thành mực xúc tác (catalyst ink). Bột xúc tác (3 mg) được

phân tán trong 1 ml dung dịch gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ thể tích 1:4 và thêm 10 μL polyme NafionTM 117 làm chất liên kết. Sau khi rung siêu âm 90 phút, hỗn hợp tạo thành huyền phù đồng nhất. Sau đó, mực xúc tác được nhả lên điện cực làm việc. Điện cực làm việc sử dụng là điện cực than chì (graphite) đường kính 6 mm, diện tích là $0,283 \text{ cm}^2$. Điện cực được đặt lên bếp gia nhiệt ở 50°C , mực xúc tác được đưa lên điện cực rồi để khô trong không khí. Cuối cùng, điện cực đem sấy ở 60°C , 2 – 3 giờ ở tủ sấy chân không trước khi đo điện hóa [122].

2.1.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu xúc tác

Các phép đo sử dụng hệ 3 điện cực: điện cực đối là tấm Pt, điện cực so sánh là điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực làm việc là điện cực than chì được chuẩn bị như trên. Bình điện phân có hình chữ H (H-cell) được sử dụng (Hình 2.3). Dung dịch điện ly được sử dụng là NaHCO_3 hoặc KHCO_3 bão hòa CO_2 với $\text{pH} = 6,8$. Để giá trị điện thế được chính xác hằng ngày, điện cực so sánh được chuẩn hóa bằng cách đo thế của cặp oxy hóa khử $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong dung dịch đệm photphat với $\text{pH} = 7$. Giá trị điện thế đo được sẽ quy đổi so với điện cực hydrogen thuận nghịch (Reversible Hydrogen Electrode – RHE) theo biểu thức sau:

$$E_{\text{vs.RHE}} = E_{\text{vs.Ag/AgCl}} + 0,21 + 0,059 \times \text{pH} \text{ (V)} \quad (2.1)$$



Hình 2.3. Hệ điện phân chữ H.

Các phép phân tích điện hóa được thực hiện trên máy điện hóa Biologic SP50 hoặc SP300 gồm: Quét thế tuyến tính (LSV) với tốc độ quét 5 mV/s , với các khoảng thế khác nhau tùy từng vật liệu như CuO là từ 0,6 đến $-0,8 \text{ V vs. RHE}$, CuS từ 0,6 đến $-0,9 \text{ V vs. RHE}$, spinel từ 0,4 đến $-0,8 \text{ V vs. RHE}$. Áp điện thế không đổi (CA) trong thời gian 2 giờ ở các điện thế khác nhau từ đó thu được điện lượng (Q)

kết hợp với các phép đo sắc ký khí (GC) và sắc ký trao đổi ion (IC) sẽ tính toán được hiệu suất Faraday của quá trình khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa.

Sau khi áp điện thế không đổi (CA) trong 2 giờ điện cực được rửa bằng nước DI 3 lần và ethanol 3 lần để loại bỏ các thành phần bị hấp phụ vật lý lên trên bề mặt. Sau đó điện cực được hút chân không, bảo quản trong môi trường khí trơ trước khi thực hiện các bước phân tích khác như (SEM, EDS-mapping, Raman, XRD).

2.2. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu xúc tác

2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu

2.2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X là phương pháp nhận diện nhanh và chính xác các pha tinh thể, đồng thời có thể sử dụng để định lượng pha tinh thể và kích thước hạt với độ tin cậy cao. Đây là phương pháp không phá hủy mẫu.

Theo nguyên lý cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể nguyên tử hay ion phân bố đều đặn trong không gian theo một quy luật nhất định, khoảng cách giữa các nút mạng vào khoảng vài Ångström (Å) tức là xấp xỉ với bước sóng tia Ronghen (tia X). Do đó khi chiếu chùm tia X tới bề mặt tinh thể và đi sâu vào bên trong mạng lưới tinh thể thì mạng tinh thể này đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đặc biệt. Các nguyên tử, ion bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ [123].

Hơn nữa các nguyên tử, ion này được phân bố trên các mặt song song. Do đó khoảng cách giữa hai mặt cạnh nhau được tính theo phương trình (2.2):

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Trong đó:

d: khoảng cách giữa hai mặt song song.

θ : góc giữa chùm tia X và mặt phẳng phản xạ.

Δ : hiệu quang trình của hai tia phản xạ.

Theo điều kiện giao thoa, để các sóng phản xạ trên hai mặt phẳng cùng pha thì hiệu quang trình phải bằng nguyên lần bước sóng (phương trình 2.3).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.3)$$

Đây là hệ thức Vulf - Bragg, phương trình cơ sở để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể. Căn cứ vào cực đại nhiễu xạ trên giản đồ (giá trị 2θ), có thể suy ra d theo công thức (2.4). So sánh giá trị d tìm được với d chuẩn sẽ xác định được thành phần cấu trúc mạng tinh thể của chất cần nghiên cứu. Từ chỉ số Miller (hkl) có thể xác định được hằng số mạng a, b, c. Chính vì vậy phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Phương pháp XRD còn cho phép xác định kích thước trung bình của tinh thể. Bản chất vật lý của phương pháp xác định kích thước tinh thể bằng phương pháp XRD là kích thước hạt và độ rộng của vạch nhiễu xạ có mối liên hệ phụ thuộc. Mẫu có các hạt với kích thước lớn thì độ rộng vạch nhiễu xạ bé và ngược lại. Scherrer đã đưa ra công thức tính toán kích thước hạt trung bình của tinh thể theo phương trình (2.4):

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.4)$$

Trong đó:

D: kích thước tinh thể (nm).

θ : góc nhiễu xạ ($^\circ$).

B: độ rộng pic đặc trưng (radian) ở độ cao bằng nửa pic cực đại. B (rad) được tính từ B ($^\circ$) theo công thức sau:

$$B(\text{rad}) = B(^{\circ}) \times \pi/180$$

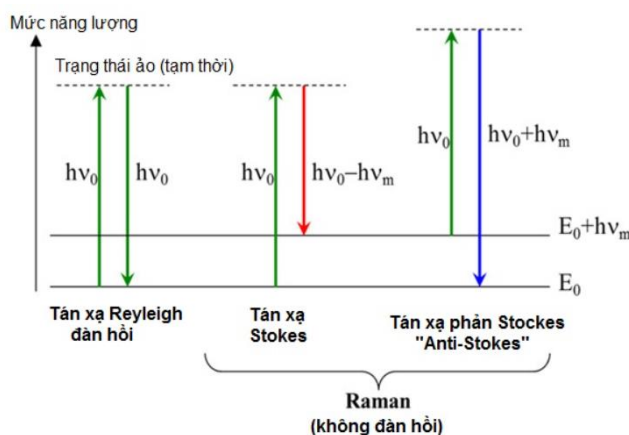
λ là bước sóng của tia tới (nm)

k là hằng số Scheerer phụ thuộc vào hình dạng của hạt và chỉ số Miller của vạch nhiễu xạ [123].

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định các pha tinh thể trong vật liệu CuO, Cu_xFe_{3-x}O₄ và CuS. Phép đo được thực hiện trên máy nhiễu xạ tia X của hãng Bruker AXS, cấu hình: D8 Advance nguồn phát xạ tia X Cu K α 0,15406 nm (Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội).

2.2.1.2. Phương pháp phổ Raman

Theo quan niệm lượng tử, các phân tử nằm ở trạng thái cơ bản hoặc mức năng lượng cao hơn cơ bản (năng lượng ở mức E_0 hoặc E_m) khi bị kích thích bởi bức xạ có tần số ν_0 sẽ nhảy lên mức năng lượng cao ($E_0 + h\nu_0$ hoặc $E_m + h\nu_0$), sau đó phần lớn phân tử trở về trạng thái cơ bản phát ra bức xạ ν_0 (tán xạ Rayleigh), còn một số ít không trở về trạng thái ban đầu, phát ra bức xạ $\nu_R = \nu_0 \pm \nu_m$ (tán xạ Stokes hoặc phản Stokes) như Hình 2.4 [124].



Hình 2.4. Mô tả các bước chuyển năng lượng trong phổ tán xạ Raman [124].

Trong phổ Raman thông thường, vạch kích thích ν_0 được chọn sao cho năng lượng của nó là thấp hơn nhiều so với trạng thái kích thích của điện tử (được mô tả với trạng thái ảo để phân biệt với trạng thái kích thích thực). Khoảng 99,99999% tất cả các photon đều phản hồi lại tán xạ Rayleigh, là tín hiệu không giúp ích trong phân tích cấu trúc phân tử. Chỉ có khoảng 0,00001% (10^{-7}) ánh sáng tới (tức là 1 photon trong 10 triệu photon được tán xạ với năng lượng giảm (Stokes) hoặc tăng (phản Stokes) do dao động trong phân tử) sinh ra tín hiệu không đàn hồi với tần số $\nu_0 \pm \nu_m$ [123]. Như vậy, cường độ của chúng rất yếu và cần sử dụng các phương pháp đặc biệt để phân tách khỏi tán xạ Rayleigh bằng cách sử dụng các thiết bị lọc, hệ quang phổ hai, ba lớp...

Trong luận án, phổ Raman dùng để xác định cấu trúc và độ kết tinh của vật liệu. Phổ Raman được thu trên máy quang phổ RAMAN của hãng Horiba (Nhật Bản) năm sản xuất 2021-2022, cấu hình: LabRAM HR Evolution. Vật liệu được kích thích bởi nguồn laser 532 nm. Các phép đo Raman được thực hiện tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH) và Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.1.3. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)

Quang phổ điện tử tia X (XPS) là phương pháp hữu ích để phân tích thành phần hóa học và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố có trong vật liệu bằng cách ghi lại năng lượng liên kết của các điện tử phóng ra từ bề mặt mẫu sau khi được chiếu tia X [123]. Phổ XPS của các mẫu thu được trong luận án được thu từ thiết bị quang phổ điện tử tia X ESCALab 250 của hãng Thermo Scientific (Mỹ) nguồn tia X là Al K_α đơn sắc, diện tích tối đa của mẫu là 60x60 mm, độ dày tối đa của mẫu là 20 mm tại Đại học Konkuk, Hàn Quốc.

2.2.1.4. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phương pháp phổ hồng ngoại dựa trên nguyên tắc hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại của phân tử do tần số dao động tự nhiên của các liên kết trong phân tử bằng tần số dao động của bức xạ tới và gây nên sự biến thiên momen lưỡng cực (dipole moment) của chúng [123]. Phổ FT-IR trong luận án được đo trên thiết bị FTIR Nexus 670 (Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Mẫu vật liệu được quét trong vùng số sóng 400 - 4000 cm^{-1} , sử dụng nền KBr.

2.2.1.5. Phương pháp EDX

Phổ tán xạ năng lượng tia X là kỹ thuật phân tích thành phần hoá học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử [123].

Phương pháp EDX được sử dụng để phân tích thành phần các nguyên tố hóa học trong vật liệu CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, CuS . Phép đo EDX được thực hiện trên thiết bị FE – SEM của hãng JEOL (Nhật Bản) cấu hình JSM – IT800SLH của Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.2.1.6. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA

Phân tích nhiệt (Thermogravimetric) là một nhóm các kỹ thuật phân tích trong đó các đặc trưng vật lý của mẫu hoặc sản phẩm phản ứng được đo như những hàm của nhiệt độ. Nhiệt độ của mẫu sẽ được điều khiển theo các chương trình định sẵn [123].

Trong luận án này, kỹ thuật phân tích nhiệt TGA được sử dụng để đánh giá quá trình phân hủy nhiệt của agar trong vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Discovery TGA (TA Instruments, New Castle, DE, USA) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Để phân tích TGA, vật liệu được đặt trong chén đựng mẫu và nhiệt độ được thay đổi từ 25 đến 900 °C với tốc độ tăng nhiệt là 10 °C/phút.

2.2.1.7. Phương pháp ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) hay phương pháp plasma cao tần cảm ứng – khối phổ

ICP-MS là một phương pháp phân tích dựa trên nguyên lý ion hóa các nguyên tố bằng plasma sau đó đo các ion này bằng máy quang phổ khối. ICP-MS dùng để xác định và định lượng các nguyên tố khác nhau trong các mẫu đặc biệt là các nguyên tố vi lượng. Do đó, phương pháp này có độ nhạy và độ chính xác cao [125]. Trong luận án, ICP-MS dùng để xác định thành phần Cu và Fe trong vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ để xem tỷ lệ Fe:Cu đã đi vào mẫu vật liệu sau khi tổng hợp. Kết quả ICP-MS thu được từ thiết bị ICP-MS, hãng Thermo Scientific, model: iCAP RQ, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.2.1.8. Phương pháp phổ hấp thụ tia X cấu trúc cận biên - XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) và phổ hấp thụ tia X mở rộng –EXAFT (the extended X-ray absorption fine structure)

Phổ XANES dùng để xác định cấu trúc 3 chiều của nguyên tử bị hấp phụ, trạng thái oxy hóa, liên kết hóa học trong vật liệu. Trong khi đó, EXAFS được sử dụng để xác định độ dài liên kết, số phối trí và loài của các nguyên tử lân cận của nguyên tử hấp thụ. Mẫu có thể ở dạng tinh thể hoặc vô định hình, và ở hầu hết mọi dạng (rắn, lỏng, khí, dung dịch, hỗn hợp, v.v.), và có thể được đo tại chỗ trong nhiều điều kiện khác nhau. Trong luận án, XANES và EXAFT được thực hiện trên

thiết bị quang phổ khối Balzer QMA 410, Đức tại Trung tâm nghiên cứu bức xạ Synchrotron Quốc gia, Đà Loan.

2.2.1.9. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp SEM được sử dụng để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu. Nguyên tắc của phương pháp SEM như sau: sử dụng chùm điện tử để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại rất lớn từ hàng nghìn đến hàng chục nghìn lần. Độ phóng đại của kính hiển vi điện tử quét thông thường từ vài chục ngàn đến vài trăm ngàn lần phụ thuộc vào đường kính của chùm tia chiếu hội tụ trên mẫu [123].

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu CuO, $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, CuS. Ảnh SEM của các vật liệu được chụp trên thiết bị FE – SEM của hãng JEOL (Nhật Bản) cấu hình JSM – IT800SLH, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.2.1.10. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission electron microscopy, TEM) là công cụ kỹ thuật cho nghiên cứu vi cấu trúc vật liệu. Dựa trên nguyên tắc hoạt động cơ bản của kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử truyền qua có ưu điểm nổi bật nhờ bước sóng của chùm electron ngắn hơn rất nhiều so với ánh sáng nhìn thấy nên có thể quan sát với độ phân giải 0,2 nm [123].

Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (High Resolution Transmission electron microscopy, HRTEM) dùng để nghiên cứu cấu trúc nguyên tử, cung cấp thông tin chi tiết và chính xác về cấu trúc tinh thể [123].

Ảnh TEM và HR-TEM của các mẫu trong luận án thu được trên thiết bị JEM 2100, JOEL, Nhật Bản tại Phòng thí nghiệm trọng điểm – Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Các phương pháp điện hóa để nghiên cứu phản ứng khử CO_2

2.2.2.1. Phương pháp quét thế tuyến tính (LSV)

Trong phương pháp này, điện thế áp vào điện cực làm việc được quét thay đổi theo thời gian. Dòng điện đo được là một hàm của thời gian. Do cả hai đại lượng điện thế áp và dòng điện đo được cũng thay đổi theo thời gian, nên kết quả thường được biểu diễn dưới dạng I-E [126].

Quét thế tuyến tính (LSV) với tốc độ quét 5 mV/s, với các khoảng thế khác nhau tùy từng vật liệu như CuO là từ 0,6 đến -0,8 V vs. RHE, CuS từ 0,6 đến -0,9 V vs. RHE, spinel từ 0,4 đến -0,8 V vs. RHE. Phép đo quét LSV được thực hiện trên

thiết bị điện hóa Biologic SP 50 hoặc SP 300, trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.2.2.2. Phương pháp thế tĩnh (chronoamperometry-CA)

Với kỹ thuật quét thế tĩnh, điện thế được áp lên điện cực làm việc không đổi theo thời gian, sự biến đổi của dòng điện trên điện cực được ghi theo thời gian. Do đó, kỹ thuật này có tên là kỹ thuật dòng-thời gian (chronoamperometry-CA) [126].

Các phép đo CA được thực hiện trên thiết bị Biologic SP 50 hoặc SP 300, trong dung dịch NaHCO_3 hoặc KHCO_3 với thời gian là 2 giờ ở các điện thế khác nhau.

2.2.3. Các phương pháp phân tích sản phẩm của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa

2.2.3.1. Phương pháp sắc ký khí (GC – Gas Chromatography)

Sắc ký khí (GC) là quá trình tách các chất trong một hỗn hợp mẫu ở trạng thái khí. Trong kỹ thuật sắc ký khí có pha tĩnh (chất nhồi cột) và pha động được gọi là các khí mang. Pha tĩnh chất rắn là các hạt rắn và xốp cỡ 3 – 5 μm , độ xốp từ 200 – 350 m^2/g , chịu được nhiệt độ cao (lên đến 550 $^\circ\text{C}$) và trơ với các chất khí Ar , N_2 , H_2 , He , CH_4 hay cả O_2 . Đây là loại pha tĩnh phổ biến của GC. Pha động thường là các chất khí, có thể sử dụng một khí như Ar , N_2 , H_2 , He hay hỗn hợp khí như Ar và 5 % CH_4 hay không khí và H_2 [127]. Pha động để giải hấp chất phân tích ra khỏi cột tách khi chạy sắc ký. Trong phân tích thành phần khí của sản phẩm khí của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa dùng cột Shincarbon ST 100/120 của hãng Restek có 2 Detector (phát hiện và đo tín hiệu sắc ký của chất ở dạng diện tích đỉnh S) là Detector ion hóa ngọn lửa (Flame Ionization Detector: FID) và Detector đo độ dẫn nhiệt (Thermal Conductivity Detector – TCD). Detector ion hóa ngọn lửa (FID) dùng để phát hiện các sản phẩm khí của phản ứng khử CO_2 như CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 . Detector đo độ dẫn nhiệt (TCD) dùng để phát hiện các sản phẩm như H_2 . Có 2 cách (bơm mẫu trực tiếp bằng tay hoặc bơm mẫu tự động) để cho mẫu vào cột tách GC, mỗi cách đều có những ưu nhược điểm nhất định. Phương pháp bơm mẫu trực tiếp bằng tay được lựa chọn để phù hợp với thiết kế của hệ điện phân ở trên, khí được bơm trực tiếp vào cổng B của thiết bị GC qua xylanh có van khóa. Từ thiết bị phân tích sẽ cho ta diện tích đỉnh của chất cần được phân tích, dựa vào đường chuẩn sẽ tính được số mol của sản phẩm khí của phản ứng khử CO_2 . Dựa vào phương trình 1.1 để tính hiệu suất Faraday đối với các sản phẩm khí.

Các phép đo phân tích sắc ký khí (GC) được thực hiện trên hệ GC Model Clarus 690 của hãng Perkin Elmer Hình 2.5. Thiết bị có quá trình tách tốt, mỗi chất có một đỉnh sắc ký khí riêng biệt.



Hình 2.5. Hệ sắc ký khí (GC).

2.2.3.2. Phương pháp sắc ký trao đổi ion (IC-ion exchange)

Sắc ký trao đổi ion là kỹ thuật tách và phân tích (xác định) các chất trong hỗn hợp mẫu dựa theo tính chất trao đổi ion. Giống như các loại sắc ký, sắc ký trao đổi ion cũng có pha tĩnh và pha động. Pha tĩnh có bề mặt phân cực vì trên bề mặt có nhóm chức trao đổi ion. Loại trao đổi cation có các nhóm chức trao đổi ion acid như $-\text{NO}_2\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$. Còn với loại trao đổi anion chứa các nhóm trao đổi anion là $-(\text{CH}_3)-\text{NH}_2\text{Cl}$, $-(\text{CH}_3)-\text{NH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. Cơ chế chính trong cột tách là quá trình trao đổi ion (anion hoặc cation) giữa những ion chất tan trong hỗn hợp mẫu (chất phân tích) và các ion đối (ion trao đổi) của pha tĩnh. Vì vậy, tính chất của cân bằng trao đổi ion là bản chất của sự tách, nó quyết định và ảnh hưởng đến quá trình tách [127]. Sắc ký trao đổi ion (IC) được dùng để phân tích sản phẩm lỏng (formate, acetate) sau khi điện phân. Thiết bị sử dụng là Dionex Integrion Ion Chromatography của hãng Thermo Scientific (Mỹ). Nước DI được sử dụng làm pha động với tốc độ dòng chảy là 1 mL/phút. Cột tách được sử dụng là cột trao đổi anion AS18. Đường chuẩn được dựng để phân tích ở mỗi lần đo bằng cách pha loãng từ dung dịch chuẩn formate và acetate 1000 ppm của hãng Sigma-Aldrich. Sau quá trình điện phân, dung dịch điện phân sẽ được đo độ dẫn để đảm bảo độ dẫn trong tiêu chuẩn cho phép (nhỏ hơn $100 \mu\text{S}/\text{cm}$) của cột được sử dụng, sau đó lọc qua màng lọc có đường kính là $0,22 \mu\text{m}$ trước khi đưa vào cột phân tích. Từ đó tìm ra được số mol của sản phẩm lỏng và tính được hiệu suất Faraday cho mỗi sản phẩm.



Hình 2.6. Hệ sắc ký trao đổi ion (IC).

Tính toán hiệu suất Faraday:

Hiệu suất Faraday đặc trưng cho độ chọn lọc của phản ứng khử CO_2 . FE có thể tính toán bằng phương trình 2.5:

$$FE = \frac{\alpha n F}{Q} \quad (2.5)$$

Trong đó: α là số electron trao đổi

n là số mol sản phẩm thu được từ quá trình khử CO_2

F là hằng số Faraday (96485 C/mol)

Q là điện lượng tổng của toàn bộ quá trình khử CO_2

Sản phẩm thu được của quá trình khử CO_2 là chất khí và chất lỏng. Chất khí sẽ được định lượng từ máy sắc ký khí (GC) còn chất lỏng sẽ được định lượng từ sắc ký trao đổi ion (IC). Còn điện lượng Q được hiển thị trên máy đo điện hóa.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuO

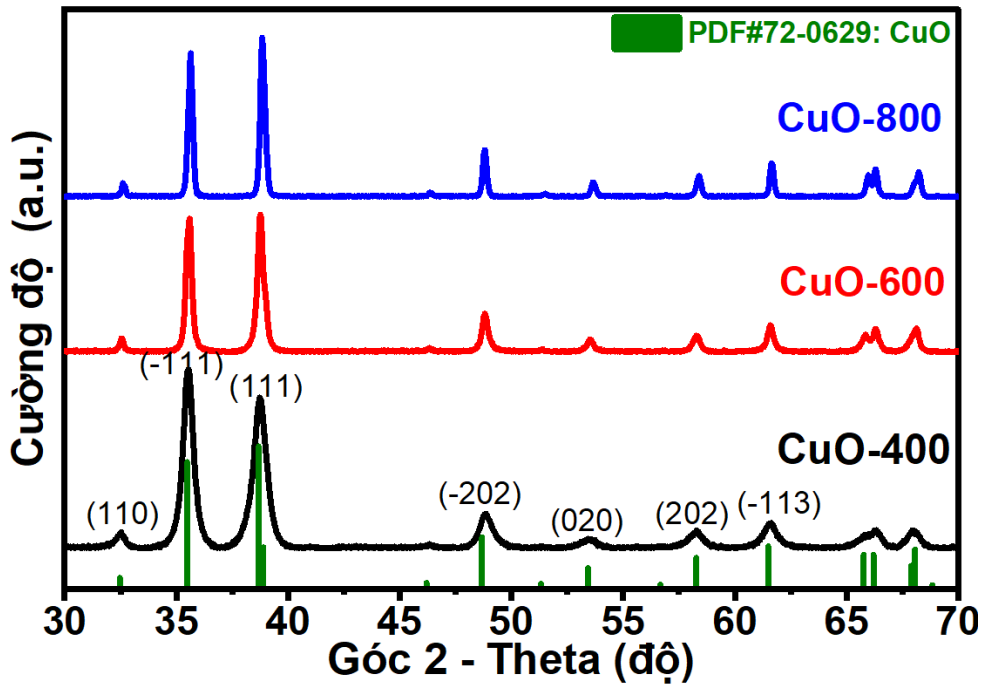
Trong phần này, đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu CuO thông qua các kỹ thuật XRD, Raman, SEM, FT-IR và EDX sẽ được trình bày. Tiếp theo, các phép đo điện hóa và điện phân được thực hiện nhằm đánh giá hiệu suất Faraday và xác định độ chọn lọc sản phẩm. Sau quá trình điện phân, mẫu được tái-phân tích cấu trúc và hình thái học bằng XRD, Raman và SEM để theo dõi những biến đổi cấu trúc, hình thái. Trên cơ sở các bằng chứng thực nghiệm trước-sau điện phân, cơ chế phản ứng khử CO₂ trên điện cực CuO được đề xuất và thảo luận.

Vật liệu CuO trong luận án được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có sử dụng bột agar làm chất tạo gel sinh học. Việc lựa chọn agar thay vì các chất tạo gel hóa học thông thường nhằm mục đích khai thác các đặc tính ưu việt của nó: khả năng tạo mạng lưới gel đồng đều, kiểm soát hình thái và độ xốp của vật liệu, đồng thời thân thiện với môi trường, có sẵn trong tự nhiên, không độc hại, không nguy hiểm và rẻ tiền. Khi phân hủy nhiệt, agar tạo ra các khí, góp phần tạo nên cấu trúc xốp đặc trưng, ảnh hưởng trực tiếp đến diện tích bề mặt và hoạt tính sau này của vật liệu. Các nhiệt độ nung thiêu kết đã được lựa chọn 400, 600 và 800 °C nhằm nghiên cứu sự ảnh hưởng của kích thước tinh thể đồng thời khảo sát sự ảnh hưởng của chất tạo gel tới hình thái, cấu trúc và hoạt tính của vật liệu CuO. Ở nhiệt độ 400 °C đã hình thành pha tinh thể CuO. Ở nhiệt độ này, kích thước tinh thể dự kiến sẽ nhỏ. Ở nhiệt độ 600 °C là nhiệt độ trung gian, quá trình kết tinh và sự phát triển hạt diễn ra rõ rệt. Ở nhiệt độ 800 °C, quá trình kết tinh và thiêu kết diễn ra mạnh mẽ dẫn đến sự gia tăng kích thước tinh thể đáng kể. Với ba nhiệt độ được chọn tạo thành một dải nghiên cứu rộng, cho phép quan sát một cách toàn diện sự tiến triển về cấu trúc tinh thể và hình thái của CuO từ trạng thái kết tinh ban đầu (400 °C) đến trạng thái kết tinh cao, hạt lớn (800 °C). Các giá trị nhiệt độ nung thiêu kết được lựa chọn là 400, 600 và 800 °C, ký hiệu mẫu của vật liệu bao gồm CuO-400, CuO-600 và CuO-800 tương ứng với các nhiệt độ nung.

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

Trong luận án, sau quá trình tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với chất tạo gel Agar và nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau (400, 600, 800 °C), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng như một công cụ đầu tiên để đặc trưng vật liệu. Phân tích XRD cho phép xác minh thành phần pha tinh thể, kiểm tra độ tinh khiết của sản phẩm tổng hợp, đồng thời ước tính kích thước tinh thể trung bình. Phần này trình bày và thảo luận kết quả giản đồ XRD của ba mẫu CuO (CuO-400,

CuO-600 và CuO-800), từ đó làm rõ mối quan hệ giữa nhiệt độ xử lý nhiệt với sự hình thành pha và sự phát triển kích thước tinh thể của vật liệu thu được.



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 thể chuẩn PFD#72-0629, xác nhận cấu trúc tinh thể CuO đơn tà (monoclinic). Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, kích thước tinh thể (được tính từ công thức Scherrer) lần lượt khoảng 15 nm (CuO-400), 17 nm (CuO-600) và 31 nm (CuO-800). Kết quả này cho thấy vật liệu CuO đã được tổng hợp thành công, thành phần cấu trúc tinh thể CuO tinh khiết, không có cấu trúc pha tạp và kích thước tinh thể tăng theo nhiệt độ xử lý nhiệt, cụ thể tinh thể của mẫu khi nung ở 800 °C tăng gấp đôi tinh thể của mẫu nung ở 400 °C. Điều này được giải thích là khi nhiệt độ tăng thì vật liệu sẽ tăng động học khuếch tán. Ở nhiệt độ cao, các nguyên tử và ion Cu^{2+} và O^{2-} trong mạng tinh thể được nhận nhiệt năng lớn hơn và dễ dàng khuếch tán qua các biên hạt. Điều này thúc đẩy sự di chuyển của các biên hạt, cho phép các tinh thể nhỏ liền kề hợp nhất thành tinh thể lớn. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy luật Arrhenius, hệ số khuếch tán tỷ lệ thuận với nhiệt độ [128, 129]. Phương trình Arrhenius như sau:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.1)$$

Trong đó: k là hằng số tốc độ phản ứng

A là hệ số Arrhenius đặc trưng cho tần số va chạm định hướng của phân tử

E_a là năng lượng hoạt hóa

R là hằng số khí lý tưởng

T là nhiệt độ tuyệt đối

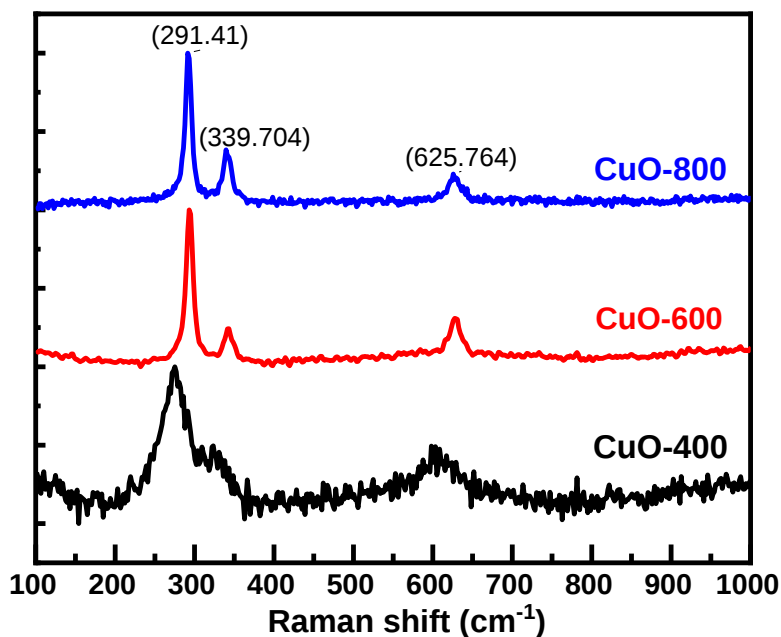
e là cơ số của logarit tự nhiên

Do đó, nhiệt độ càng cao quá trình di chuyển chất càng nhanh, kích thước hạt càng lớn. Vì vậy, khi nhiệt độ tăng thì năng lượng cung cấp để vượt qua rào cản khuếch tán tăng làm kích thước tinh thể CuO tăng theo nhiệt độ nung.

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

Trong phân tích vật liệu, mỗi kỹ thuật đặc trưng cung cấp một góc nhìn bổ trợ quan trọng về cấu trúc và tính chất. Trong khi nhiễu xạ tia X (XRD) là công cụ mạnh mẽ để xác định pha tinh thể và kích thước hạt, thì phổ tán xạ Raman lại đặc biệt nhạy với các dao động liên kết phân tử và trật tự cục bộ trong mạng tinh thể. Kỹ thuật này cung cấp thông tin quý giá về trạng thái liên kết, sự hiện diện của khuyết tật, mức độ kết tinh và các chuyển động đặc trưng của nguyên tử, từ đó bổ sung và làm sâu sắc thêm hiểu biết thu được từ XRD.

Sau khi đã xác nhận sự hình thành cấu trúc tinh thể CuO đơn tà bằng XRD, phần này trình bày kết quả phân tích phổ Raman của ba mẫu CuO được nung ở các nhiệt độ khác nhau (400, 600, 800 °C). Phân tích này nhằm mục đích kiểm chứng thêm cấu trúc pha, đồng thời nghiên cứu chi tiết hơn ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý nhiệt đến trật tự cục bộ, độ kết tinh và đặc tính dao động của vật liệu, từ đó cung cấp cơ sở khoa học để lý giải cho sự khác biệt về hoạt tính xúc tác điện hóa giữa các mẫu.

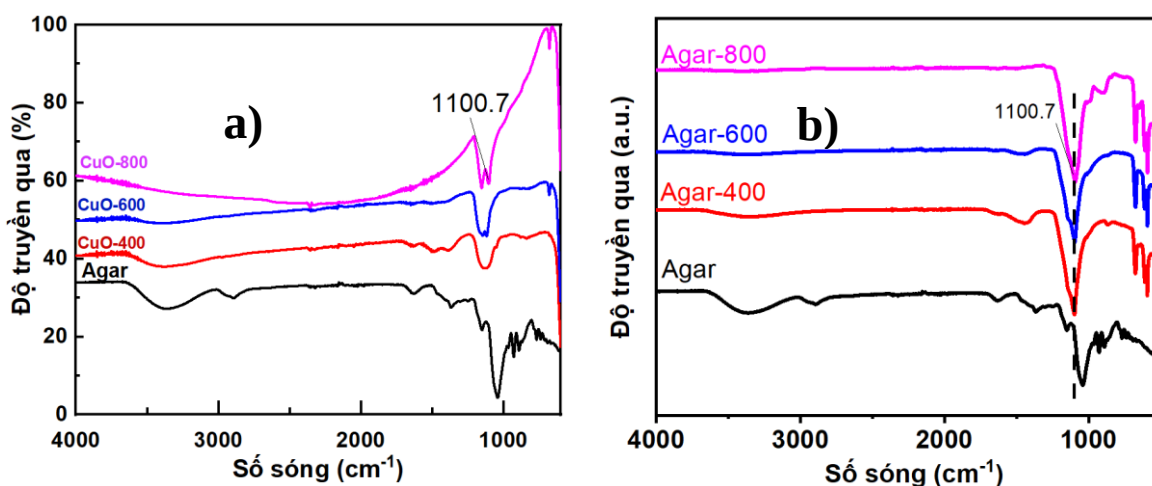


Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman trên vật liệu CuO.

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} , đó là các tín hiệu đặc trưng cho các dao động Cu–O của CuO đơn tà. Mẫu CuO-400 có chân 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 tham khảo [130] (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) và có độ tinh khiết cao.

3.1.3. Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu CuO

Phần này trình bày kết quả phân tích FT-IR của các mẫu CuO được nung ở 400, 600 và 800 °C, với mục tiêu trọng tâm là theo dõi quá trình phân hủy nhiệt của chất tạo gel agar theo nhiệt độ xử lý. Thông qua sự xuất hiện, suy giảm hoặc biến mất của các dải hấp thụ đặc trưng cho các liên kết hữu cơ (như O–H, C–O), phân tích FT-IR cho phép đánh giá mức độ loại bỏ nền carbon, từ đó xác định nhiệt độ để thu được vật liệu CuO có độ tinh khiết cao, đồng thời cung cấp thông tin về sự tồn tại sót lại của các sản phẩm phân hủy trung gian. Kết quả này bổ sung quan trọng toàn diện về ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến tính chất vật liệu.



Hình 3.3. Phổ FT-IR của a) vật liệu CuO b) Agar ở các nhiệt độ nung khác nhau (400, 600, 800 °C).

Hình 3.3 a trình bày phổ FT-IR của các mẫu CuO nung tại 400, 600 và 800 °C. Ở 400 °C, CuO đã hình thành nhưng nhiệt độ chưa đủ để loại bỏ hoàn toàn nền hữu cơ (agar): các dải hấp thụ tại 3375, 1654 và 1386 cm^{-1} xuất hiện rõ, tương ứng với dao động của liên kết O–H và C–O đặc trưng của agar. Cụ thể, dải hấp phụ ở 3375 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết O–H (nhóm hydroxyl), thường có nguồn gốc từ nước hấp phụ hoặc từ các nhóm –OH trong phân

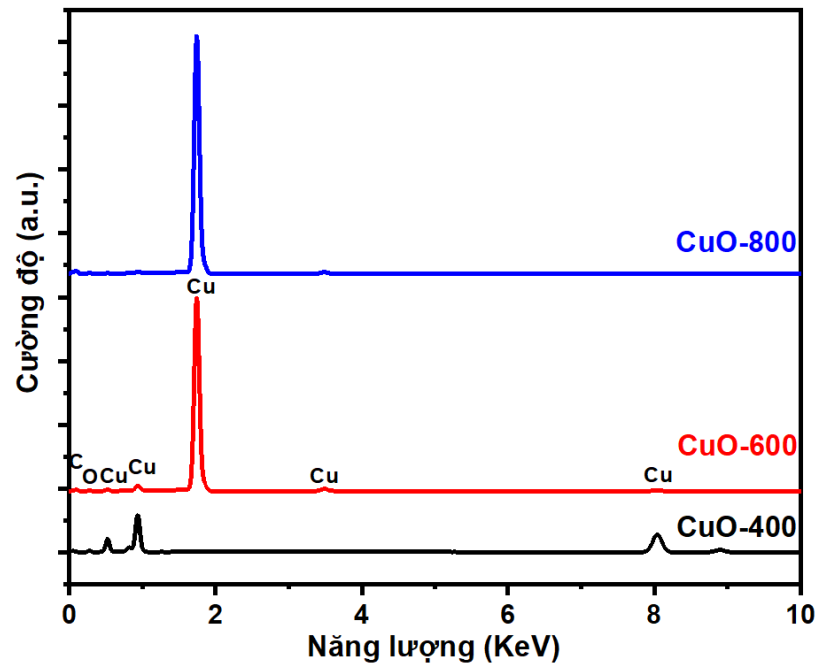
tử agar (agar là một polysaccharide có nhiều nhóm hydroxyl). Sự tồn tại của dải này chứng tỏ mẫu vẫn còn giữ lại một lượng đáng kể các nhóm chức hydroxyl sau khi nung ở 400 °C. Dải ở 1654 cm⁻¹ tương ứng với dao động biến dạng của nước hấp phụ (δ O–H) hoặc dao động của liên kết C=O trong các nhóm carbonyl còn sót lại từ quá trình phân hủy chưa hoàn toàn của agar. Dải ở 1386 cm⁻¹ có thể quy cho dao động đối xứng của nhóm carboxylate (–COO⁻) hoặc dao động của liên kết C–O và C–OH trong polysaccharide. Khi tăng nhiệt độ nung lên 600 và 800 °C, các dải này biến mất, cho thấy phần lớn thành phần hữu cơ đã bị phân hủy. Tuy vậy, một dải yếu quanh 1100 cm⁻¹ vẫn quan sát thấy ở cả ba mẫu; so sánh với phổ của agar sau nung (Hình 3.3 b) cho phép quy dải này cho dao động của liên kết C–O còn sót lại từ các sản phẩm carbon hóa của agar. Như vậy, khi nung ở 400 °C mẫu còn đáng kể tàn dư agar, trong khi ở 600–800 °C các tín hiệu hữu cơ gần như bị loại bỏ, dù vẫn có thể tồn tại vết tạp chứa C/O ở mức rất thấp.

3.1.4. Kết quả nghiên cứu phổ EDX của vật liệu CuO

Trong luận án, phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) không chỉ xác nhận sự có mặt của các nguyên tố chính cấu thành vật liệu (Cu và O) mà còn có khả năng phát hiện và định lượng các nguyên tố tạp, đặc biệt là carbon (C) – phần còn lại của chất tạo gel hữu cơ (Agar) sau quá trình nung. Phần này trình bày kết quả phân tích EDX của ba mẫu CuO, nhằm mục tiêu định lượng sự thay đổi thành phần hóa học theo nhiệt độ nung. Thông qua tỷ lệ nguyên tố Cu/O và hàm lượng C, phân tích này cung cấp bằng chứng trực tiếp và mang tính định số về mức độ phân hủy của Agar, từ đó bổ sung và củng cố vững chắc cho những nhận định của vật liệu đã được trình bày từ kết quả phân tích FT-IR trước đó.

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố có trong vật liệu CuO theo kết quả EDX.

Vật liệu \ Nguyên tố	Cu (%)	O (%)	C (%)
CuO-400	14,8	26,9	58,2
CuO-600	14,8	33,6	51,4
CuO-800	27,1	38,0	34,4

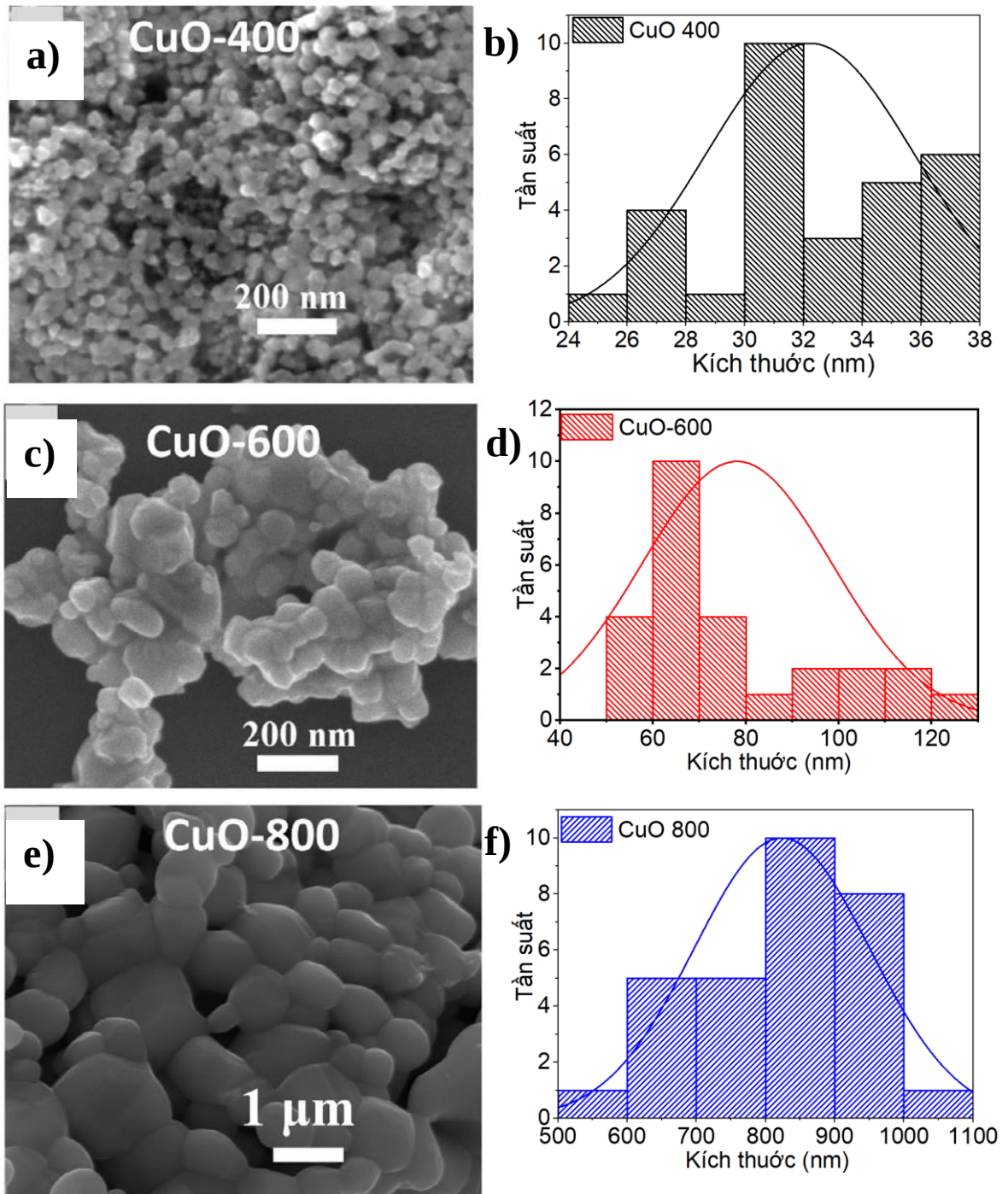


Hình 3.4. Phổ EDX của vật liệu CuO.

Hình 3.4 trình bày phổ EDX của các mẫu CuO nung tại 400, 600 và 800 °C. Ở cả ba mẫu đều ghi nhận sự có mặt của Cu, O và vết C. Sự xuất hiện của C là do agar - chất tạo gel trong quá trình sol-gel - chưa bị phân hủy hoàn toàn. Kết quả phân tích định lượng (Bảng 3.1) cho thấy (i) tỷ lệ nguyên tố Cu/O tiến gần giá trị lý thuyết của CuO khi nhiệt độ tăng và (ii) hàm lượng C giảm dần từ 400 → 800 °C, phản ánh mức độ phân hủy/khử bỏ nền hữu cơ (agar) ngày càng triệt để. Do đó, ở 400 °C mẫu vẫn còn tồn dư agar và/hoặc các sản phẩm carbon hóa bám trên bề mặt CuO; trong khi ở 600–800 °C, các tạp giàu C giảm xuống mức vết, để lại thành phần gần với CuO lý tưởng. Xu hướng này hoàn toàn phù hợp với kết quả FT-IR: các dải hấp thụ đặc trưng của agar (O–H $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$, C–H $\sim 2920/2850\text{ cm}^{-1}$, C–O $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) giảm cường độ và biến mất ở 600–800 °C, khẳng định agar đã bị phân hủy và loại bỏ. Sự tương thích giữa EDX và FT-IR chứng tỏ nhiệt độ nung quyết định độ tinh khiết và thành phần hóa học của CuO, qua đó ảnh hưởng đến tính chất bề mặt và hoạt tính xúc tác sau này.

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

Trong phần này, kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để khảo sát trực tiếp sự biến đổi hình thái của các mẫu CuO theo nhiệt độ nung (400, 600, và 800 °C). Phân tích SEM nhằm mục đích định tính sự phân bố, hình dạng hạt và đặc biệt là định lượng sự thay đổi kích thước hạt trung bình, từ đó thiết lập mối quan hệ định lượng giữa thông số nhiệt độ và đặc trưng hình thái học, làm cơ sở cho việc lý giải các tính chất hoạt động khác nhau của vật liệu.



Hình 3.5. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phân bố kích thước hạt của vật liệu CuO.

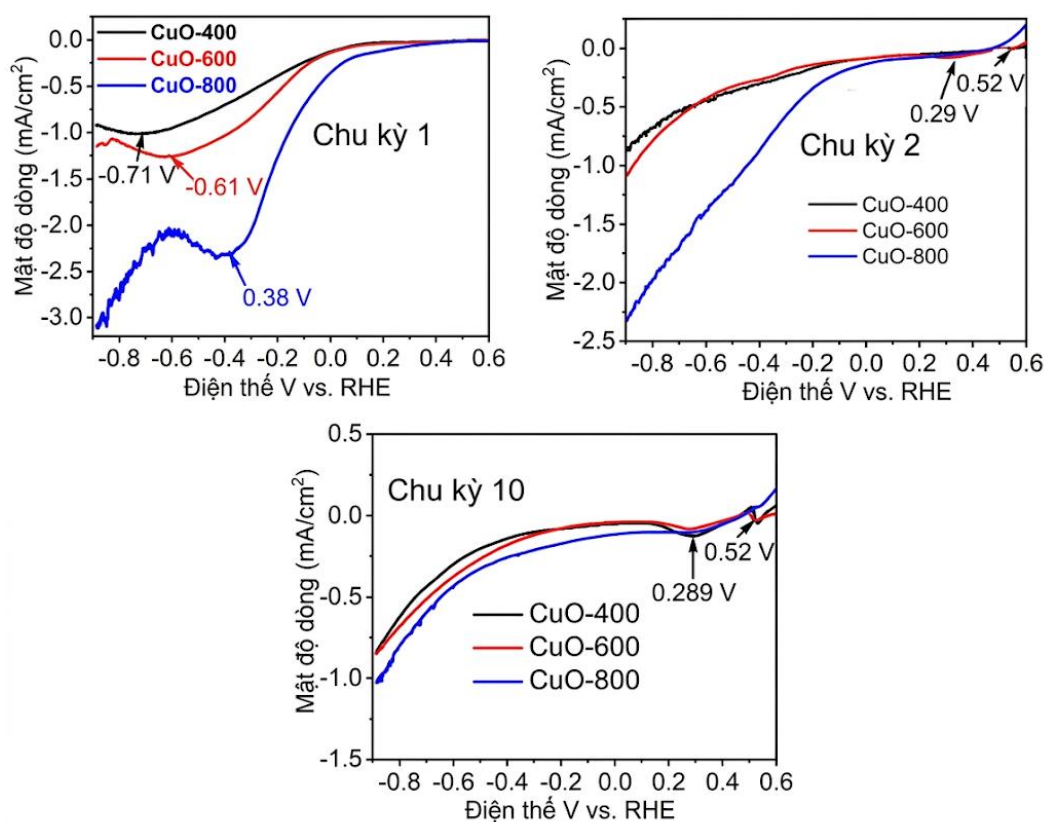
Phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đối với vật liệu CuO cho thấy sự khác biệt về hình thái của các vật liệu CuO nung ở các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ nung tăng tương ứng với kích thước hạt tăng dần. Kích thước hạt của từng vật liệu được xác định thông qua phần mềm ImageJ, đo kích thước của các 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.

3.1.6. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa

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

Để đánh giá hoạt tính khử CO_2 của vật liệu, 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 3.6. 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 ($\text{pH} = 6,8$) ở tốc độ quét 5 mV/s với khoảng thế từ 0,6 đến -0,9 V vs. RHE.

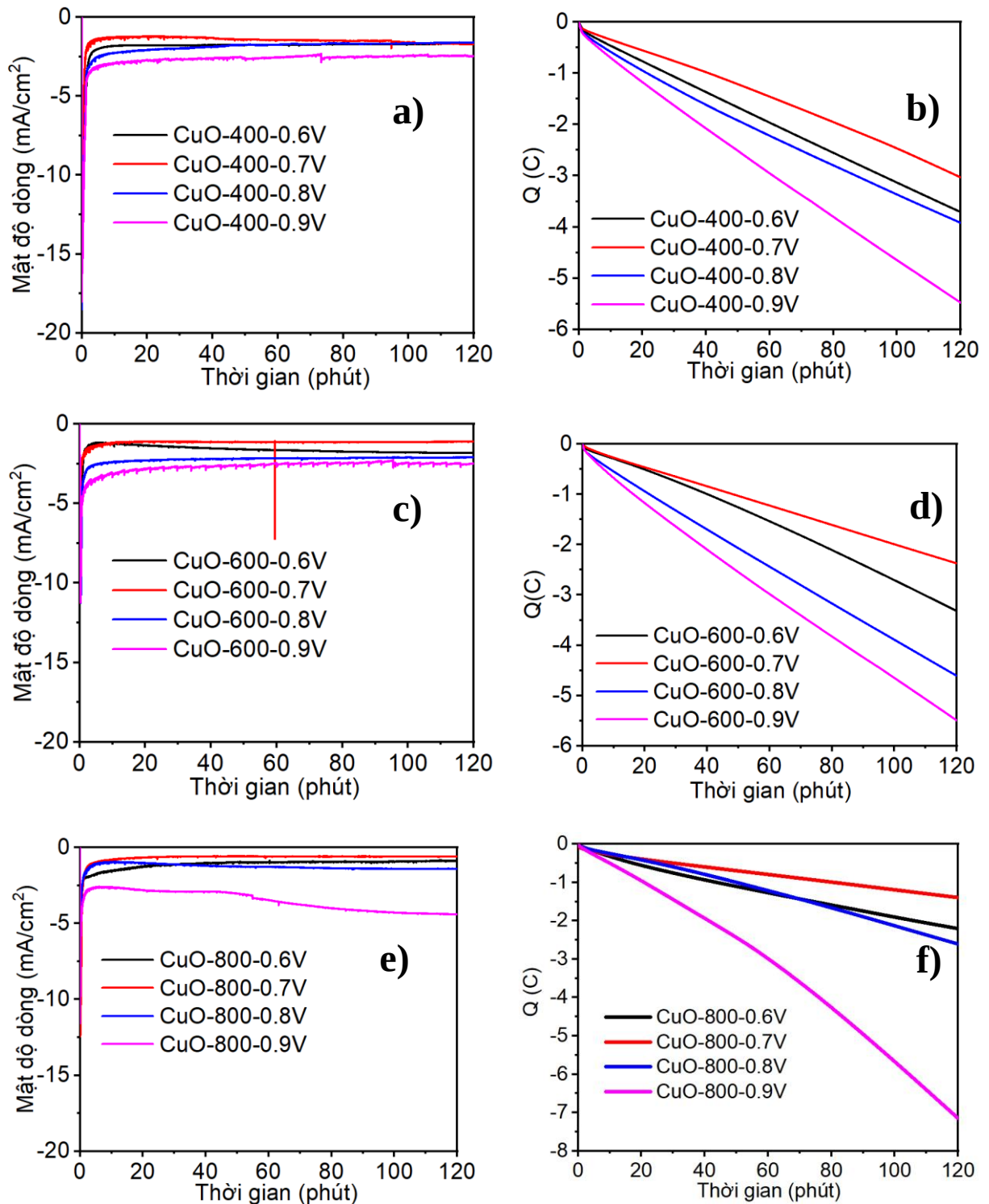
Trong nghiên cứu trước đây [130], CuO thường biểu hiện hai cặp oxi hóa-khử $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ và $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ trong khoảng 0,56 đến 0,1 V vs. RHE xảy ra trước vùng dòng xúc tác khử CO_2 . Ở chu kỳ 1 (Hình 3.6), mẫu CuO-400 xuất hiện một đỉnh khử rộng, khởi 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 dương, 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 carbon dẫn điện còn lại sau nung. Thế khử xuất hiện sớm hơn chứng tỏ các vật liệu có độ kết tinh cao hơn và không còn agar sẽ khử bản thân vật liệu dễ hơn, cần ít điện thế hơn. Từ chu kỳ 2, các đỉnh tại $-0,71/-0,61/-0,38$ V không còn xuất hiện, thay vào đó, trên CuO-400 và CuO-600 xuất hiện các đỉnh ở khoảng 0,52 và 0,29 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 ($\approx 0,52$ 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 $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$. 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. Sự suy giảm mật độ dòng xúc tác này được giải thích là do: (i) Vật liệu đã bị biến đổi từ chu kỳ đầu tiên do có sự khử về kim loại đồng nên đã làm thay đổi bề mặt xúc tác. (ii) Khi ở vùng thế càng âm thì quá trình khử CO_2 diễn ra tạo ra một số sản phẩm trung gian hoặc sản phẩm của quá trình khử như H_2 , CO, formate...hấp phụ mạnh lên trên bề mặt xúc tác, chiếm chỗ các tâm hoạt động. Dù bề mặt vật liệu vẫn có thể xúc tác ở các chu kỳ sau nhưng hoạt tính xúc tác cũng đã bị giảm. Điều này là không thể tránh khỏi trong quá trình xúc tác khử CO_2 điện hóa.

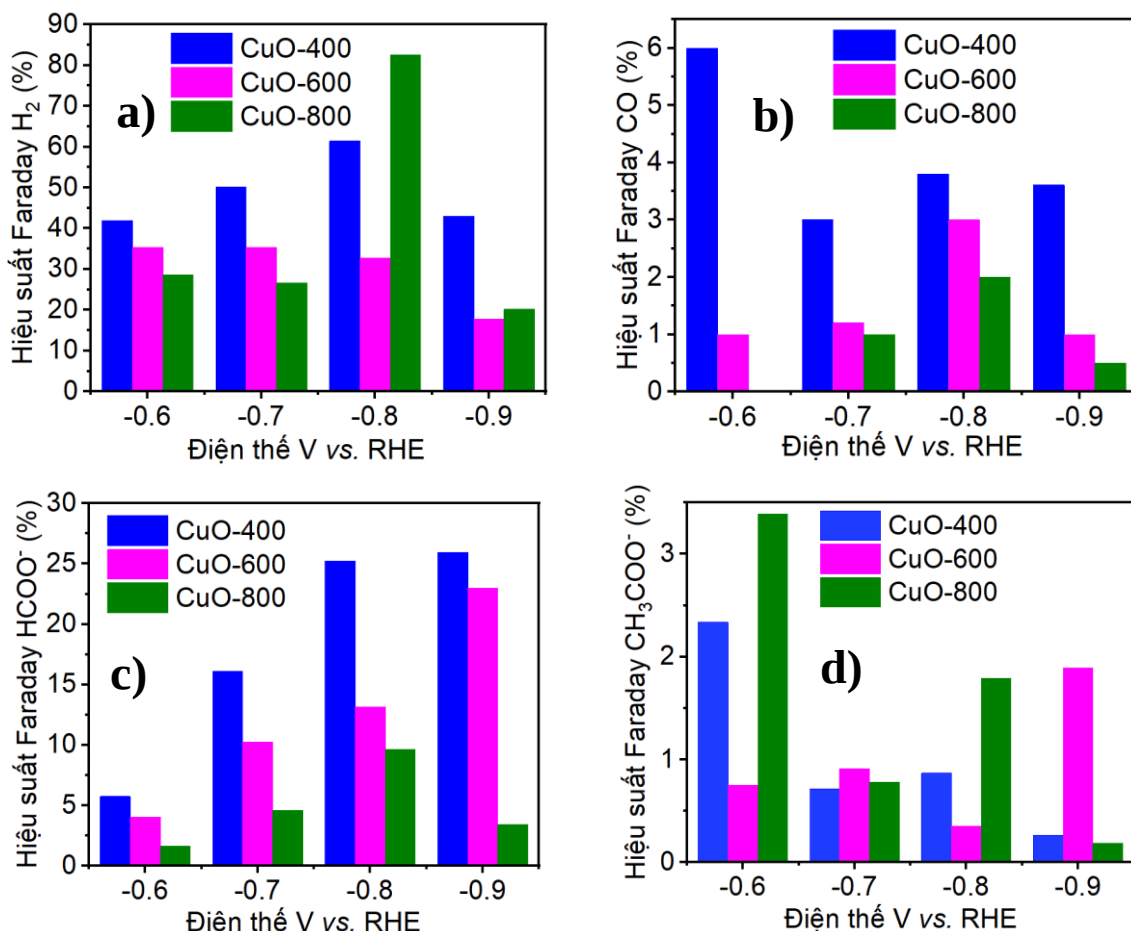
3.1.6.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuO

Để đánh giá độ chọn lọc sản phẩm của quá trình khử điện hóa, các điện cực đã được chế tạo từ các mẫu CuO-400, CuO-600 và CuO-800 sẽ được áp thế điện hóa cố định theo thời gian (Chronoamperometry - CA). Phép đo này được sử dụng để khảo sát hoạt tính của các điện cực đồng thời 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 (Hình 3.7). Hệ điện hóa được thiết kế kín để có thể phân tích sản phẩm dạng khí và dạng lỏng sau quá trình điện hóa. Tất cả sản phẩm đầu ra, bao gồm sản phẩm khí (như H_2 , CO) và sản phẩm lỏng (như HCOO^- , CH_3COO^-) sẽ được thu thập, định tính và định lượng bằng sắc ký khí (GC) và sắc ký trao đổi ion (IC). Hiệu suất Faraday của mỗi sản phẩm trên từng điện cực được tính toán tại các điện thế khác nhau theo công thức (2.6) thông qua kết quả đo

CA biểu diễn trên hình 3.7. Qua đó, độ chọn lọc của sản phẩm trên từng điện cực được đánh giá. Hiệu suất Faraday của từng sản phẩm được xác định và biểu diễn trên Hình 3.8.



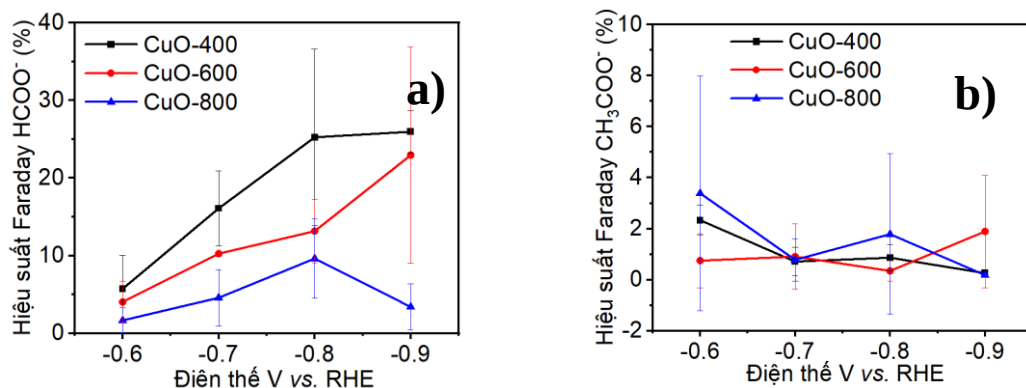
Hình 3.7. Kết quả áp thế theo thời gian (CA) của vật liệu CuO trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8) ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE: a, c, e) kết quả I-t; b,d, f) kết quả Q-t.



Hình 3.8. Hiệu suất Faraday của vật liệu CuO trong dung dịch NaHCO₃ 0,1 M bão hòa CO₂ (pH = 6,8) ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE đối với các sản phẩm khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa: a) Hydrogen, b) CO, c) HCOO⁻, d) CH₃COO⁻.

Để kiểm tra độ chọn lọc đối với các sản phẩm của các vật liệu CuO, các điện cực được điện phân trong dung dịch NaHCO₃ 0,1 M bão hòa CO₂ ở các điện thế -0,6; -0,7; -0,8; -0,9 V vs. RHE. Trong điều kiện điện phân 2 giờ trong dung dịch NaHCO₃ 0,1 M bão hòa CO₂, mật độ dòng xúc tác của các mẫu đều ổn định theo thời gian (Hình 3.7 a, c, e). Điều này cho thấy sự ảnh hưởng của thành phần còn lại từ quá trình phân hủy agar đã tạo thành vật liệu carbon vô định hình, tuy ở mẫu CuO-400 vẫn còn một số nhóm chức nhưng vật liệu carbon đã hình thành (phổ FT-IR, Hình 3.3). Vật liệu carbon vô định hình không những làm tăng diện tích bề mặt mà còn như những giá đỡ để tránh kết tụ trong quá trình khử vật liệu [87]. Do đó, mật độ dòng của tất cả các vật liệu CuO được duy trì ổn định trong khoảng thời gian khảo sát (2 h). Khi giảm điện thế về phía âm hơn, mật độ dòng tăng tương ứng, kéo theo điện lượng tích lũy cũng tăng (Hình 3.7 b, d, f). Các sản phẩm khí được định lượng bằng GC cho thấy CO₂RR tạo hỗn hợp H₂ và CO (Hình 3.8 a, b). Ở mọi điện thế khảo sát, H₂ là sản phẩm chiếm ưu thế với hiệu suất Faraday (FE) trung bình ~49 %, trong khi CO chỉ đạt 3–6 %. Không phát hiện CH₄ hay C₂H₆ như một số báo

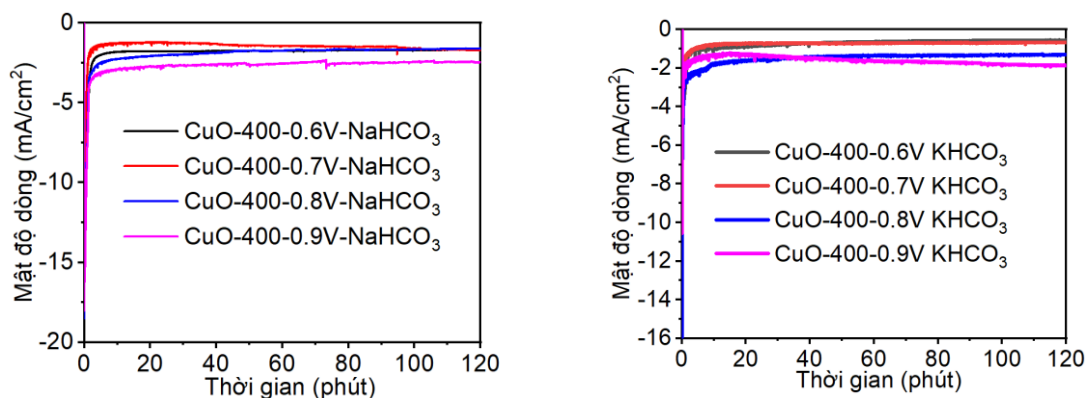
cáo công bố trước [89]. Đối với pha lỏng (phân tích bằng sắc ký trao đổi ion), formate (HCOO^-) và acetate (CH_3COO^-) là hai sản phẩm chính. Acetate hình thành ở tất cả các điện thế nhưng với hiệu suất Faraday thấp; giá trị cao nhất đạt $\sim 3,8\%$ tại $-0,6\text{ V vs. RHE}$ cho mẫu CuO-400 (Hình 3.9 b). 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% (Hình 3.9 a). 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 (Hình 3.9 a).



Hình 3.9. Độ chọn lọc của sản phẩm a) formate; b) acetate khi sử dụng vật liệu CuO làm xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch NaHCO_3 $0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 ($\text{pH} = 6,8$) ở các điện thế từ $-0,6\text{ V}$ đến $-0,9\text{ V vs. RHE}$.

3.1.6.3. Ảnh hưởng của chất điện ly đến độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuO

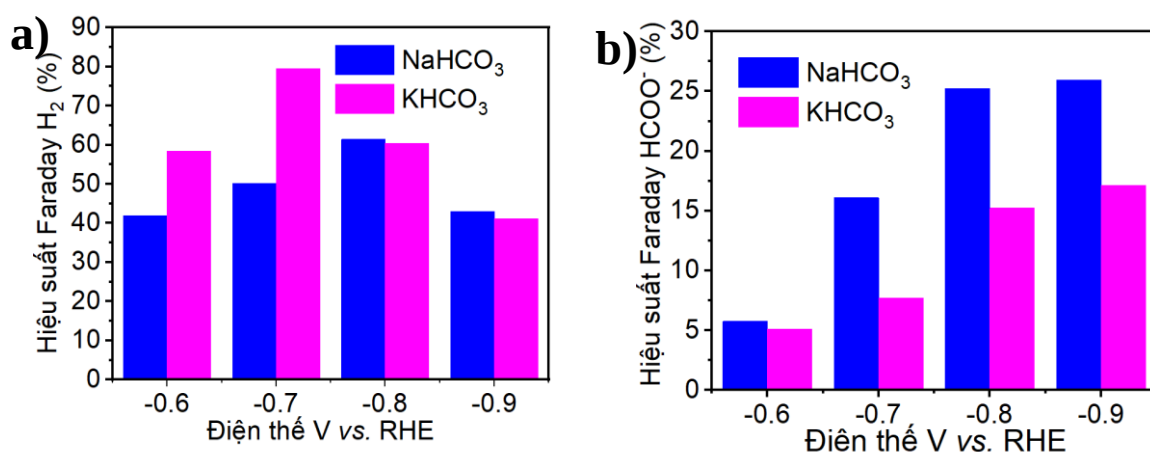
Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất điện ly đến độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuO-400. Tiến hành điện phân trong dung dịch điện ly NaHCO_3 $0,1\text{ M}$ và KHCO_3 $0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 từ đó tính ra hiệu suất Faraday đối với mỗi sản phẩm để so sánh độ chọn lọc của sản phẩm.



Hình 3.10. So sánh mật độ dòng điện của vật liệu xúc tác CuO-400 trong dung dịch điện ly: a) NaHCO_3 $0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 , b) KHCO_3 $0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 ở các điện thế từ $-0,6\text{ V}$ đến $-0,9\text{ V vs. RHE}$

Bảng 3.2. So sánh hiệu suất Faraday của vật liệu CuO-400 ở các điện thế khác nhau khi sử dụng dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M và KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2

	Dung dịch điện ly	Sản phẩm	Điện thế (V)			
			-0,6	-0,7	-0,8	-0,9
Hiệu suất Faraday (%)	NaHCO_3 0,1 M	H_2	41,89	50,16	61,45	43,04
		CO	6	3	3,8	3,61
		HCOO^-	5,74	16,1	25,25	25,96
		CH_3COO^-	2,33	0,71	0,87	0,26
	KHCO_3 0,1 M	H_2	58,37	79,54	60,43	41,14
		CO	3,36	5,6	2,11	2,47
		HCOO^-	5,11	7,71	15,24	17,14
		CH_3COO^-	0,74	2,15	0,81	0,50

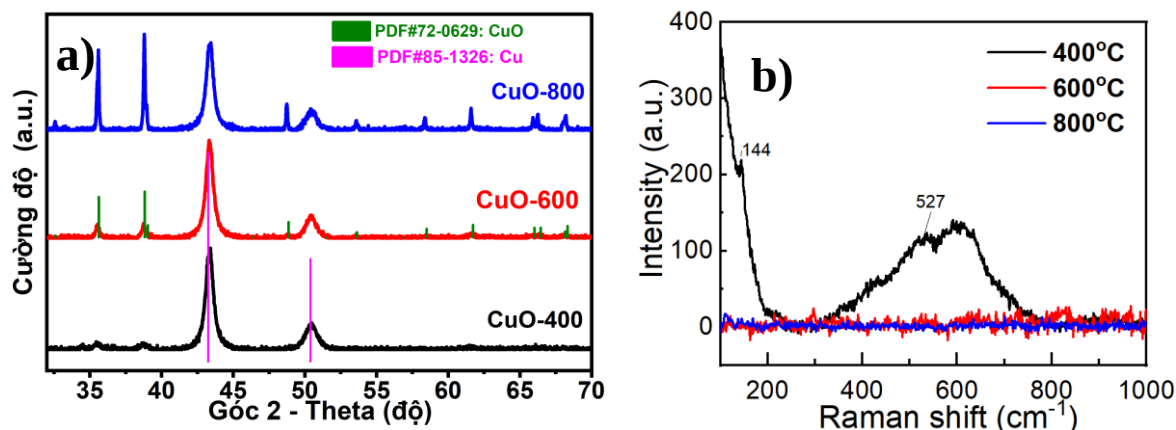


Hình 3.11. Độ chọn lọc sản phẩm của vật liệu CuO-400 khi sử dụng dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M và KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE.

Đầu tiên, về mật độ dòng điện thấy rằng ở cùng điện thế thì mật độ dòng điện trong dung dịch KHCO_3 thấp hơn so với mật độ dòng điện trong dung dịch NaHCO_3 (hình 3.10). Khi xem xét độ chọn lọc của sản phẩm thì thấy rằng ở các điện thế thấp -0,6 và -0,7 V vs. RHE quá trình điện phân trong dung dịch KHCO_3 0,1 M tạo ra nhiều H_2 . Trong khi ở các điện thế -0,8 và -0,9 V vs. RHE quá trình điện phân trong dung dịch điện ly NaHCO_3 và KHCO_3 có cùng hiệu suất Faraday đối với sản phẩm H_2 . Sản phẩm được quan tâm nhiều nhất là formate thì thấy rằng trong dung dịch điện ly là NaHCO_3 luôn có hiệu suất Faraday cao hơn so với trong dung dịch điện ly KHCO_3 (Hình 3.11 và Bảng 3.2).

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

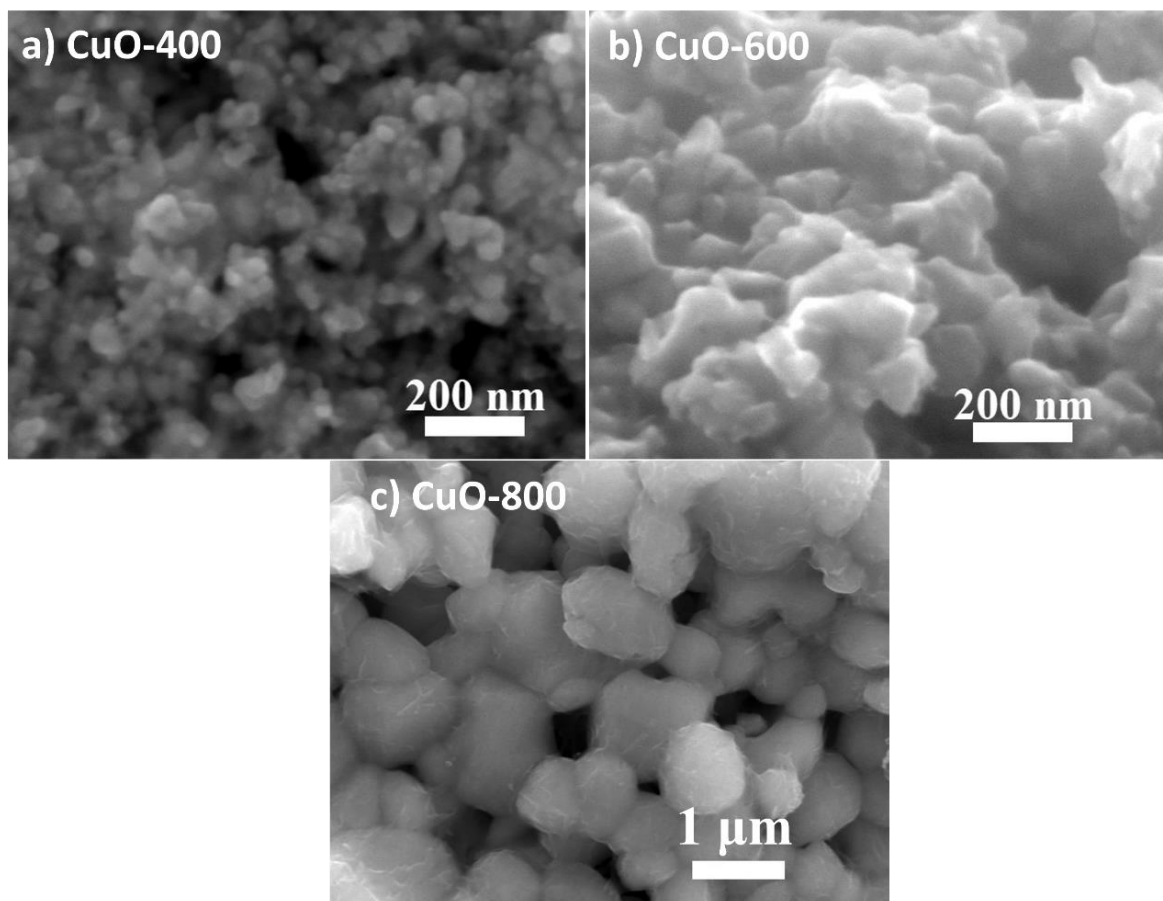
Để gián tiếp xác định tâm xúc tác thực sự của phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa, các điện cực sau khi điện phân 2 h ở thế $-0,8 \text{ V vs. RHE}$ trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M được đem đi phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman và hiển vi điện tử quét (SEM).



Hình 3.12. Giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman của vật liệu CuO sau khi điện phân 2 h ở điện thế $-0,8 \text{ V vs. RHE}$ trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 .

Hình 3.12 a (XRD) cho thấy sau điện phân, mẫu CuO-800 vẫn giữ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CuO ban đầu đồng thời xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của 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 nhiễu xạ đặc trưng cho 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 CO_2RR vì cản trở việc hình thành Cu^0 - pha được xem là tâm xúc tác hoạt động thực sự. Cả ba mẫu đều không xuất hiện đỉnh Cu_2O trên XRD. Dù vậy, Hình 3.12 b (phổ tán xạ Raman) ghi nhận các dao động đặc trưng của Cu_2O ở riêng mẫu CuO-400. Điều này phù hợp với các báo cáo đã công bố cho thấy Cu kim loại sau khi ngừng áp thế khử có thể bị oxy hoá trở lại thành Cu_2O . Chúng tôi cho rằng mật độ hạt/liên kết bề mặt cao hơn (Hình 3.12 a) 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 Cu_2O 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

Cu_2O khi không áp điện thế khử [89]. Điều này được cho là do mật độ của các hạt liên kết cao (Hình 3.13) 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 Cu_2O có mật độ hạt thấp hơn do kích thước tinh thể lớn hơn (kết quả XRD đã tính toán được kích thước tinh thể ở phần trên).



Hình 3.13. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuO sau khi điện phân 2h ở điện thế -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 .

Kết luận về vật liệu xúc tác CuO

Luận án đã tổng hợp thành công vật liệu CuO bằng phương pháp sol-gel. Các vật liệu CuO-400, CuO-600 và CuO-800 đã tổng hợp thành công khi nung ở các nhiệt độ khác nhau. Cấu trúc tinh thể CuO đơn tà (monoclinic) được hình thành ngay khi nung ở 400 °C và kết tinh tốt hơn khi tăng nhiệt độ nung. Tuy nhiên, khi nung ở nhiệt độ thấp thì agar chưa phân hủy hoàn toàn nên còn tồn dư trong mẫu, điều này dẫn tới thế khử vật liệu về tâm hoạt động xúc tác Cu lớn hơn trong khi nung ở 600 và 800 °C thì lượng agar trong tiền chất đã phân hủy hoàn toàn sẽ cần thế khử vật liệu nhỏ hơn. Hoạt tính xúc tác khử CO_2 của vật liệu CuO đã được khảo sát bằng phương pháp điện hóa. Quá trình xúc tác hoạt động theo hai bước (1) quá trình khử Cu^{2+} về kim loại Cu^0 và (2) Cu^0 mới sinh ra đóng vai trò tâm hoạt động

xúc tác của quá trình khử CO_2 sinh ra các sản phẩm khí và sản phẩm lỏng bao gồm H_2 , CO , HCOO^- và CH_3COO^- . Vật liệu CuO -400 với kích thước tinh thể nhỏ nhất đã thể hiện được độ chọn lọc sản phẩm khí CO (6 %) và sản phẩm lỏng HCOO^- (26 %) cao nhất sau cùng thời gian áp điện thế 2 giờ. Kết quả phần 3.1 sẽ là căn cứ để chế tạo xúc tác cho vật liệu spinel trên cơ sở của Cu và Fe trong phần tiếp theo.

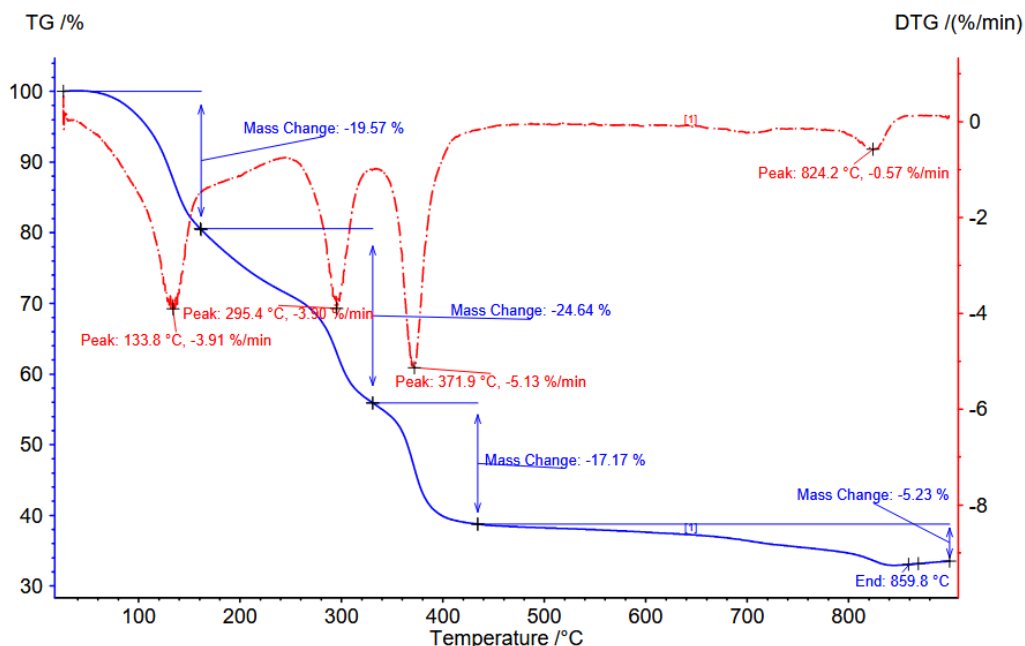
3.2. Nghiên cứu vật liệu xúc tác $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (CFO)

Tiếp nối kết quả của phần 3.1, trong phần 3.2 này, Luận án sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu trên vật liệu spinel trên cơ sở Cu và Fe, $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ với $x = 0,5; 1; 1,5$ và 2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel tương tự như vật liệu CuO với các tiền chất từ muối Cu và muối Fe theo tỷ lệ mol khác nhau. Vật liệu spinel vốn tồn tại dưới dạng pha lập phương và pha tứ phương. Trong một số nghiên cứu trước đây đã nghiên cứu vật liệu spinel lập phương cho phản ứng khử CO_2 điện hóa (mục 1.3.4.2). Nên trong phần 3.2 này vật liệu spinel sẽ được khảo sát nhiệt độ nung để từ đó xác định được giá trị nhiệt độ nung cho tỷ lệ hình thành sản phẩm spinel tứ phương tối ưu nhằm mục tiêu nghiên cứu khả năng xúc tác khử CO_2 của vật liệu spinel. Quy trình tổng hợp cũng sẽ được nghiên cứu và tối ưu. Thông qua nghiên cứu tỷ lệ cấu trúc và thành phần oxit khi thay đổi giá trị x sẽ cho thấy độ chọn lọc sản phẩm khử CO_2 của từng vật liệu từ đó rút ra kết luận vật liệu tối ưu nhất cho quá trình xúc tác điện hóa khử CO_2 . Các nghiên cứu về cấu trúc, hình thái của vật liệu sau quá trình điện hóa sẽ giúp luận án đề xuất cơ chế xúc tác trên vật liệu spinel.

3.2.1. Kết quả nghiên cứu xác định nhiệt chuyển pha và điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu spinel.

Để xác định được nhiệt chuyển pha và điều kiện tối ưu tổng hợp vật liệu spinel, luận án đã tập trung nghiên cứu một thành phần chính của spinel là CuFe_2O_4 (CFO-1), từ đó đề xuất được các giá trị nhiệt độ để nung thiêu kết cho quá trình nghiên cứu nhiệt chuyển pha. Thời gian nung cũng được khảo sát để đưa ra quy trình tối ưu.

Quá trình phân hủy nhiệt được khảo sát thông qua phép phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của sản phẩm gel sau khi sấy khô ở $100\text{ }^\circ\text{C}$ và nghiền thành dạng bột. Bột của gel được tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng trong điều kiện môi trường không khí, dải nhiệt độ từ nhiệt độ phòng cho đến $900\text{ }^\circ\text{C}$, tốc độ gia nhiệt $10\text{ }^\circ\text{C/phút}$. Trong quá trình gia nhiệt, khối lượng mẫu được xác định bằng vi cân của hệ TGA từ đó chỉ ra được nguyên nhân của sự hụt khối tương ứng với quá trình phân hủy thành phần nào trong mẫu (Hình 3.15).

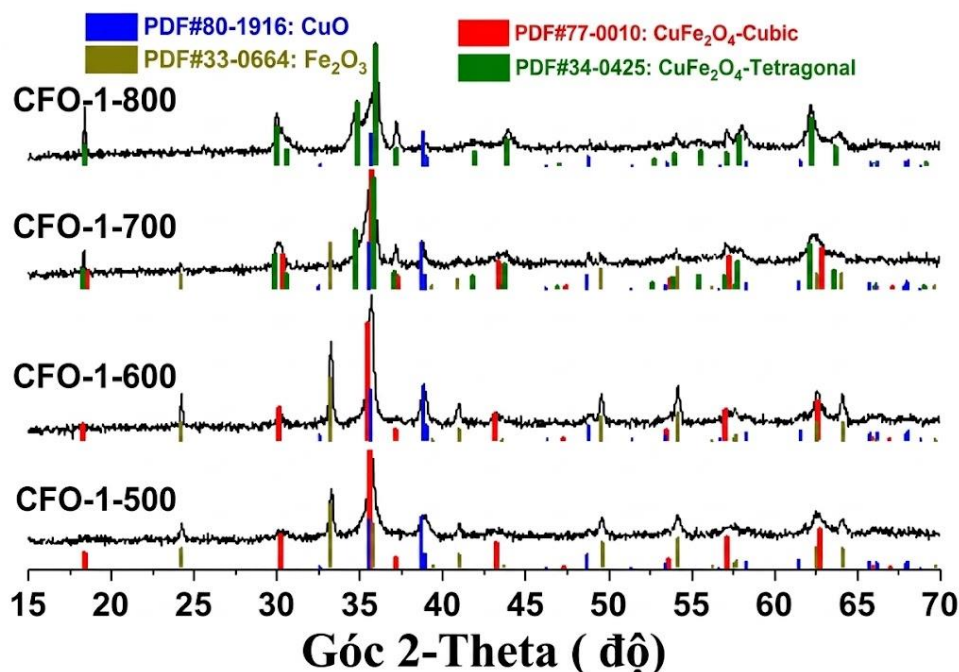


Hình 3.15. Kết quả TGA và DTG trên bột gel của vật liệu CFO-1.

Hình 3.15 là kết quả TGA trên bột gel của vật liệu CFO-1 cho thấy rằng từ nhiệt độ phòng đến 190 °C có sự sụt khối lượng 19,57 % so với khối lượng ban đầu và xuất hiện một đỉnh ở vị trí 133,8 °C trên đường DTG, nguyên nhân sụt khối giai đoạn này là do sự giải hấp của nước hấp thụ trong bột gel. Ở các giai đoạn tiếp theo, từ 190 đến 440 °C đường TGA có độ dốc hơn do mất khối lượng nhiều hơn ở giai đoạn 190 đến 340 °C khối lượng mất là 24,64 % và giai đoạn 340 đến 440 °C là 17,17 %. Ngoài ra, đường DTA xuất hiện 2 đỉnh ở vị trí 295,4 và 371,9 °C cho thấy giai đoạn này sự mất khối lượng do quá trình khử hydroxyl cũng như phá vỡ các liên kết glycosid trong chuỗi agar thành các đơn vị khối lượng thấp hơn và phá vỡ các liên kết hydro giữa các chuỗi polysaccharide [98]. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, agar sẽ phân hủy thành các mono của nó. Ở nhiệt độ trên 500 °C thì các phân tử hữu cơ còn lại của agar sẽ tạo thành than muối (vật liệu carbon) làm tăng độ dẫn điện cho vật liệu spinel. Sự phân hủy agar cũng được ghi nhận tương tự trong báo cáo của Fereshte Hassanzadeh-Afruzi và cộng sự [98]. Ở giai đoạn từ 440 đến 900 °C thấy rằng có sự xuất hiện một đỉnh ở vị trí 824,2 °C có thể đặc trưng cho sự phân hủy hoàn toàn của agar trong vật liệu. Do khi nung agar ở nhiệt độ 800 °C vẫn còn tạp chất của C và O (phổ FT-IR của agar ở các nhiệt độ 400, 600, 800 °C mục 3.1.3). Ở dải nhiệt độ từ 440 đến 900 °C, độ sụt khối lượng không nhiều chỉ 5,23 % cho thấy vật liệu đã có khối lượng ổn định, đồng thời dải nhiệt độ này cũng chính là dải nhiệt để nghiên cứu nhiệt chuyển pha của vật liệu. Vì vậy, luận án đã lựa chọn

các nhiệt độ 500, 600, 700, 800 °C để khảo sát và nghiên cứu sự hình thành và chuyển pha của spinel.

Vật liệu CFO-1 được nung tại các nhiệt độ khác nhau sau đó phân tích cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X cho kết quả trên Hình 3.16.

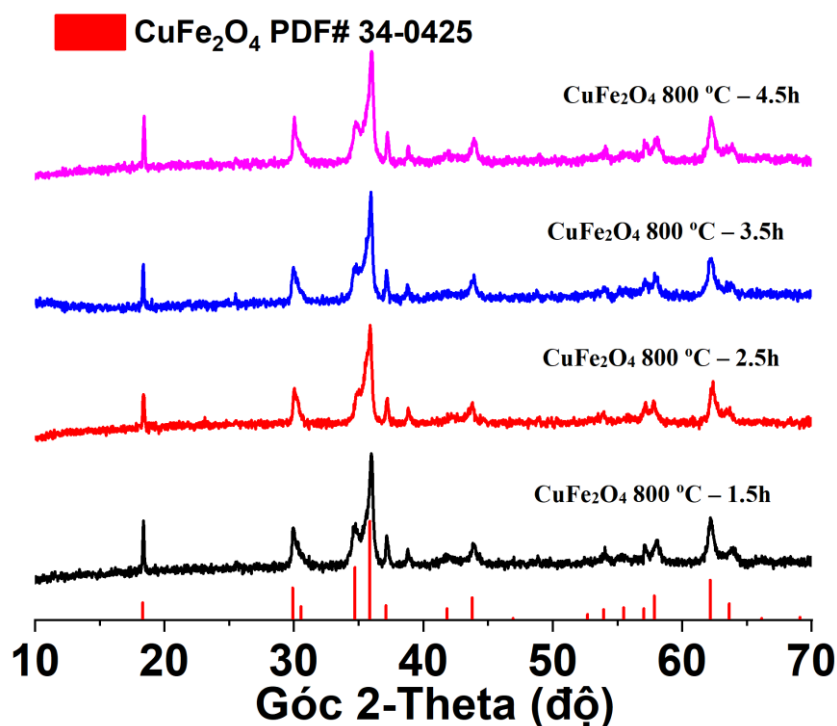


Hình 3.16. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO-1 khi nung ở nhiệt độ nung khác nhau: 500, 600, 700 và 800 °C.

Kết quả trên Hình 3.16 cho thấy, khi nung ở 500 °C, CFO-1 có sự tồn tại của các vật liệu CuO (tương ứng với thẻ chuẩn mã PDF#80-1916) với cấu trúc tinh thể thuộc hệ đơn tà (monoclinic), Fe₂O₃ (tương ứng với thẻ chuẩn mã PDF#33-0664) với cấu trúc tinh thể thuộc hệ lục giác (hexagonal) và spinel CuFe₂O₄ (tương ứng với thẻ chuẩn mã PDF#77-0010) với cấu trúc tinh thể thuộc hệ lập phương (cubic). Khi tăng nhiệt độ nung lên 600 °C thì thu được giản đồ nhiễu xạ tia X tương tự như khi nung ở 500 °C. Kết quả này chứng tỏ rằng khi nung ở 500 và 600 °C, vật liệu spinel với cấu trúc tinh thể thuộc hệ lập phương đã được hình thành, bên cạnh đó vẫn tồn tại hai vật liệu oxit đơn là CuO và Fe₂O₃. Khi tăng tiếp nhiệt độ lên 700 °C, đối với thành phần vật liệu spinel đã có sự xuất hiện của cả hai cấu trúc tinh thể là lập phương và tứ phương (tetragonal) (tương ứng với thẻ chuẩn mã PDF#34-0425), vật liệu spinel tồn tại cả hai cấu trúc tinh thể chứng tỏ tại nhiệt độ 700 °C, vật liệu spinel đã chuyển pha nhưng chưa hoàn toàn. Bên cạnh đó, thành phần vật liệu CuO và Fe₂O₃ cũng vẫn còn tồn tại tuy nhiên cường độ đỉnh nhiễu xạ cũng giảm chứng tỏ tỷ lệ vật liệu spinel tăng lên so với khi nung ở nhiệt độ thấp. Để khảo sát tiếp sự

chuyển pha, nhiệt độ nung được tiếp tục nâng lên 800 °C, kết quả giản đồ nhiễu xạ cho thấy vật liệu spinel với cấu trúc tinh thể đã chuyển hoàn toàn sang hệ tứ phương, không còn thấy cấu trúc tinh thể hệ lập phương. Trên giản đồ nhiễu xạ vẫn còn tín hiệu nhiễu xạ với cường độ thấp của vật liệu đơn oxit CuO tuy nhiên vật liệu đơn oxit Fe₂O₃ không còn thấy các tín hiệu nhiễu xạ nên quá trình hình thành vật liệu spinel được xem như đạt hiệu quả tối đa khi nung tại nhiệt độ này. Từ đó, nhiệt độ 800 °C được lựa chọn để nung thiêu kết khi tổng hợp hệ vật liệu spinel Cu_xFe_{3-x}O₄ (x = 0,5; 1; 1,5 và 2) với cấu trúc tinh thể tứ phương.

Sau khi lựa chọn được nhiệt độ nung, việc tối ưu thời gian nung giúp tối ưu quy trình tổng hợp vật liệu spinel nên vật liệu CFO-1 được khảo sát nhiệt độ nung tại 800 °C trong khoảng thời gian khác nhau, kết quả XRD trên Hình 3.17.

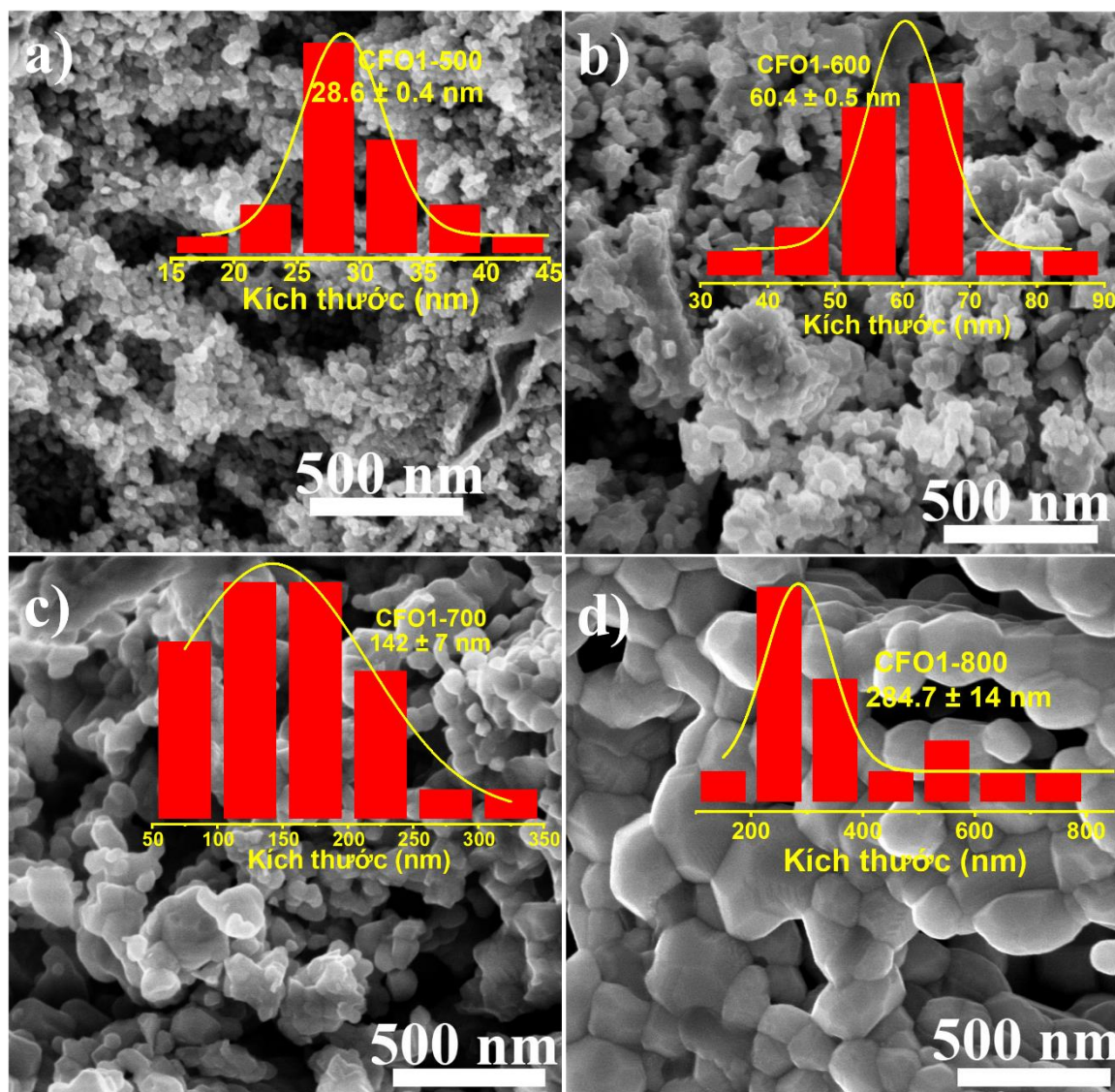


Hình 3.17. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO-1 nung ở 800 °C trong các thời gian khác nhau (1,5; 2,5; 3,5 và 4,5 h).

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X trên Hình 3.17 cho thấy, khi thay đổi thời gian nung (1,5; 2,5; 3,5; 4,5 h) đều hình thành vật liệu spinel CuFe₂O₄ với cấu trúc tinh thể thuộc hệ tứ phương và cường độ của các đỉnh nhiễu xạ gần như không thay đổi. Điều này cho thấy, thời gian nung không ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu. Thời gian nung tối ưu được chọn để tổng hợp vật liệu spinel tứ phương là 1.5 h.

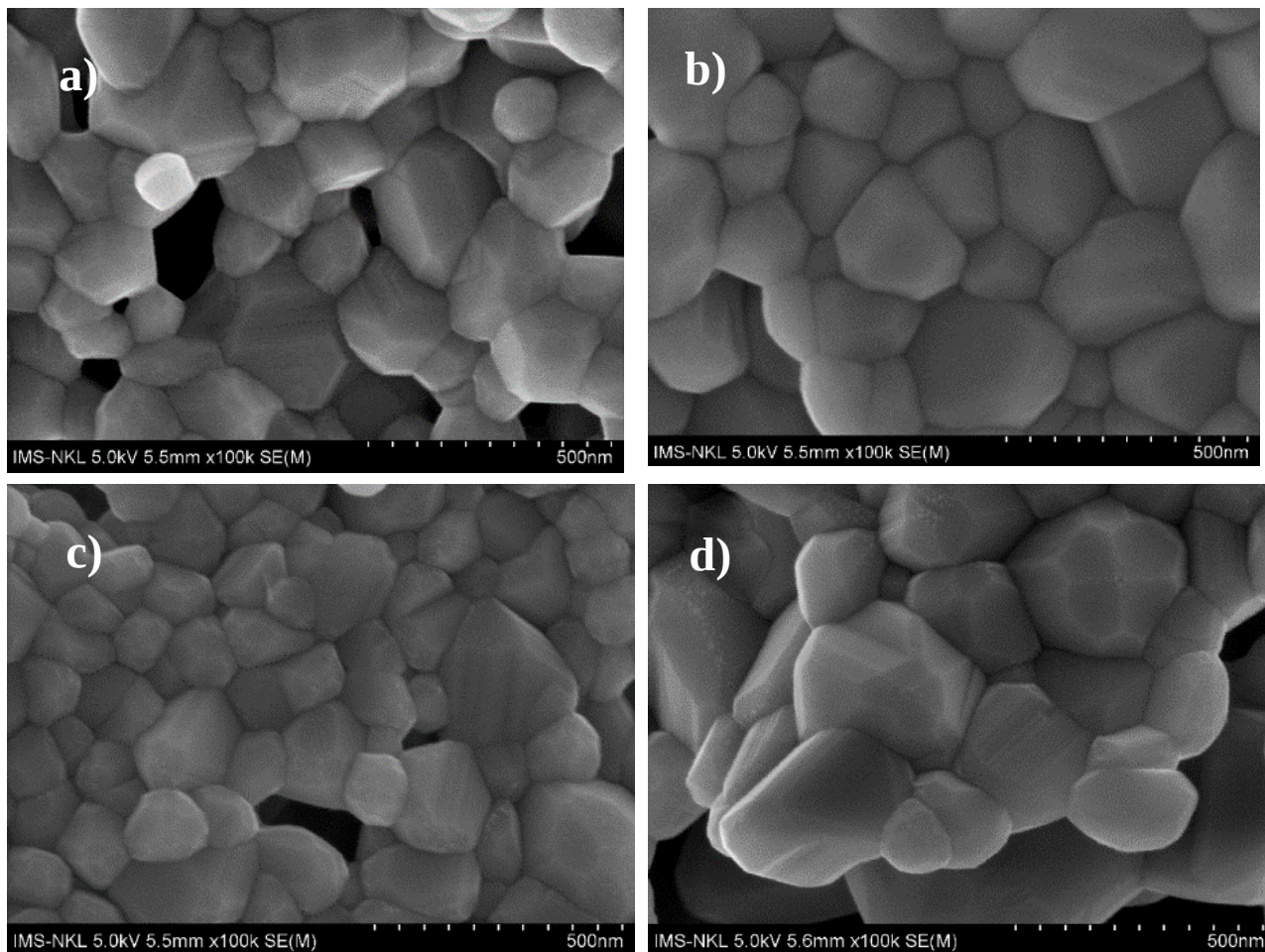
Bên cạnh nghiên cứu cấu trúc của vật liệu CFO-1, luận án cũng đã khảo sát hình thái học thông qua phép phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) khi nung ở

các nhiệt độ khác nhau (Hình 3.18) và khi nung ở 800 °C trong khoảng thời gian khác nhau (Hình 3.19).



Hình 3.18. Ảnh hiển vi điện tử quét và hàm phân bố kích thước hạt của vật liệu CuFe_2O_4 (CFO-1) khi nung ở các nhiệt độ khác nhau: a) CFO1-500, b) CFO1-600, c) CFO1-700 và d) CFO1-800.

Kết quả trên Hình 3.18 cho thấy khi tăng nhiệt độ nung, hình thái học của vật liệu CFO-1 cũng thay đổi với kích thước hạt trung bình tăng lên khi tăng nhiệt độ nung do thành phần cấu trúc tinh thể trong vật liệu thay đổi theo như phân tích kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X đã trình bày ở trên. Cho đến khi nhiệt độ nung tăng lên 800 °C tương ứng với thành phần spinel đạt tỷ lệ cao nhất thì hình thái vật liệu cũng đồng đều và độ kết tinh cao thể hiện ở biên của các hạt rõ ràng (Hình 3.18, ảnh CFO1-800).



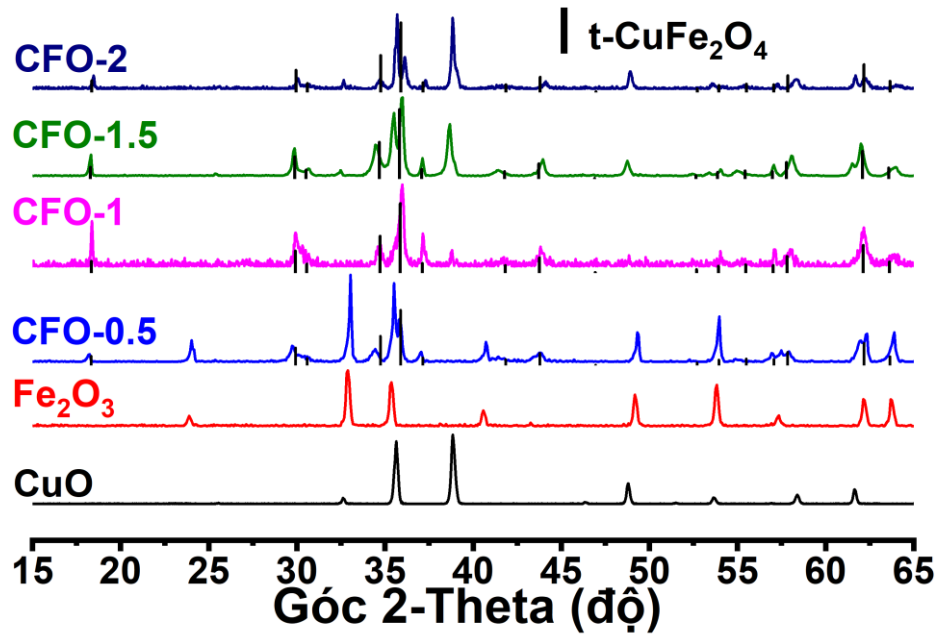
Hình 3.19. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu CFO-1 nung ở 800 °C trong các thời gian nung khác nhau a) CFO1-800-1.5h, b) CFO1-800-2.5h, c) CFO1-800-3.5h, d) CFO1-800-4.5h.

Việc tối ưu thời gian nung khi khảo sát nhiệt độ nung 800 °C trong các khoảng thời gian khác nhau cho kết quả hình thái học của vật liệu không thay đổi nhiều, các biên hạt rõ ràng và cũng không có sự khác biệt (Hình 3.19).

Qua những nghiên cứu khảo sát về nhiệt độ nung và thời gian nung đối với vật liệu CFO-1 kể trên, luận án lựa chọn nhiệt độ nung 800 °C trong thời gian 1,5 h để tiến hành tổng hợp cho các vật liệu khác thuộc spinel với tỷ lệ tiền chất Cu và Fe khác nhau. Các kết quả nghiên cứu dưới đây sẽ tập trung vào vật liệu $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,5; 1; 1,5$ và 2) được ký hiệu lần lượt là CFO-0.5; CFO-1; CFO-1.5 và CFO-2.

3.2.2. 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 theo như Bảng 2.1 ở chương 2. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha vật liệu được nghiên cứu thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3.20), hai oxit đơn CuO và Fe_2O_3 cũng được tổng hợp trong điều kiện tương tự vật liệu CFO và chỉ sử dụng một loại muối tiền chất.



Hình 3.20. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO khi so sánh với giản đồ nhiễu xạ của hai oxit đơn CuO và Fe₂O₃.*

Kết quả trên Hình 3.20 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 Fe/Cu = 5/1 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 phương, sẽ có thêm thành phần oxit đơn Fe₂O₃ (Hình 3.20, 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) như đã nghiên cứu trong mục 3.2.1, sẽ cho tỷ lệ sản phẩm spinel CuFe₂O₄ lớn nhất, sản phẩm oxit đơn Fe₂O₃ không còn dư ra mà chuyển toàn bộ vào vật liệu spinel, một lượng nhỏ oxit đơn CuO còn dư (Hình 3.16, đường CFO-1, màu hồng). 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 Fe₂O₃ 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 3.20, 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 3.20, đường CFO-2, đường màu xanh navy). Từ giản đồ nhiễu xạ tia X trên Hình 3.20, thông qua phần mềm MDI Jade 6, có thể tính toán được hằng số mạng của từng cấu trúc tinh thể, tính được kích thước tinh thể từ công thức Debye Scherrer, còn tỷ lệ của mỗi pha tinh thể trong mẫu vật liệu được ước lượng theo công thức [131]:

$$\% \text{ của CFO} = \frac{I_{CFO}}{I_{CuO} + I_{Fe_2O_3} + I_{CFO}},$$

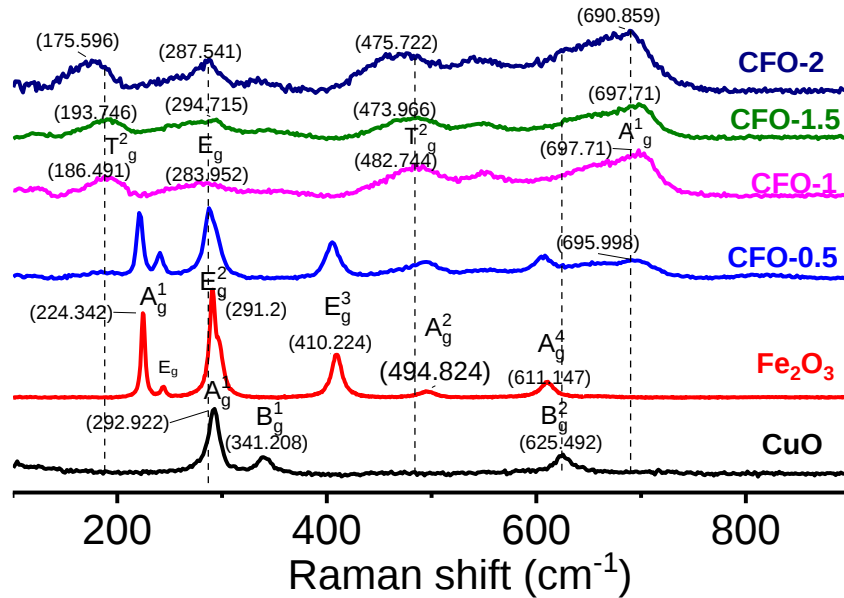
trong đó I_{CFO} là cường độ đỉnh nhiễu xạ cực đại của pha $CuFe_2O_4$, I_{CuO} là cường độ đỉnh cực đại của pha CuO và $I_{Fe_2O_3}$ là cường độ đỉnh cực đại của pha Fe_2O_3 . Kết quả của việc tính toán kể trên được liệt kê trong Bảng 3.3 dưới đây. Vật liệu CFO-1 với tỷ lệ pha tinh thể spinel đạt 83,8 % và một phần nhỏ 1,48 % là cấu trúc tinh thể của oxit CuO . Tỷ lệ tinh thể vật liệu spinel cao thứ 2 đối với vật liệu CFO-1.5 đạt 60,4 %, CFO-2 đạt 51,1 % và cuối cùng là CFO-0.5, tỷ lệ tinh thể spinel chỉ đạt 33,2 %.

Bảng 3.3. Thành phần và thông tin cấu trúc của vật liệu CFO.

x	Công thức hóa học	Ký hiệu mẫu	Pha tinh thể	Hằng số mạng (nm)	Kích thước tinh thể (nm)	Tỷ lệ pha tinh thể (%)	Tỷ lệ c/a
0,5	$Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	CFO-0.5	t- $CuFe_2O_4$	a = 0,583 c = 0,866	35	33.2	1,49
			h- Fe_2O_3	a = 0,504 c = 1,378	59	66,8	
1,0	$CuFe_2O_4$	CFO-1	t- $CuFe_2O_4$	a = 0,584 c = 0,866	32	83,8	1,48
			m- CuO	a = 0,469 b = 0,340 c = 0,511	> 100	16,2	
1,5	$Cu_{1.5}Fe_{1.5}O_4$	CFO-1.5	t- $CuFe_2O_4$	a = 0,583 c = 0,869	28	60,4	1,49
			m- CuO	a = 0,470 b = 0,344 c = 0,513	27	39,6	
2,0	Cu_2FeO_4	CFO-2	t- $CuFe_2O_4$	a = 0,578 c = 0,869	56	51,1	1,5
			m- CuO	a = 0,469 b = 0,343 c = 0,513	44	48,9	

3.2.3. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của vật liệu CFO

Phổ tán xạ Raman là một công cụ quan trọng để xác định dao động và cấu trúc của spinel. Hình 3.21 là phổ Raman của vật liệu CFO được đo ở số sóng 532 nm, với công suất laser là 3,2 mW và nguồn kích laser là Ar^+ với số sóng từ 100 - 900 cm^{-1} .



Hình 3.21. Phổ tán xạ Raman của vật liệu CFO và hai oxit đơn CuO, Fe_2O_3 .

Đường màu đen là phổ tán xạ Raman của vật liệu CuO, ta thấy xuất hiện 3 đỉnh ở 292, 339 và 625 cm^{-1} tương ứng với các dao động A^1_g , B^1_g and B^2_g của liên kết Cu-O. Phổ Raman của Fe_2O_3 có các dao động ở vị trí 224, 244, 291, 409, 495 và 610 cm^{-1} tương ứng với các dao động A^1_g , E_g , E^2_g , E^3_g , A^2_g và A^4_g . Như đã thảo luận ở trên, vật liệu CFO-0.5 có cả t- CuFe_2O_4 và h- Fe_2O_3 nên trên phổ có cả các dao động của Fe_2O_3 . Đối với cấu trúc t- CuFe_2O_4 cho các dao động mạnh ở các vị trí quanh 190, 258, 480, 550 và 695 cm^{-1} . Các nghiên cứu trước đây cho thấy, tần số Raman phụ thuộc vào chiều dài liên kết Cu-O hoặc Fe-O, điều này thay đổi theo sự biến dạng của mạng tinh thể, bán kính ion của Fe hoặc Cu và phân bố cation. Ở kết quả XRD trên cho thấy trong mỗi vật liệu CFO đều có cấu trúc và thành phần tinh thể spinel và đơn oxit khác nhau. Trước đây, Channagoudra và cộng sự đã quan sát thấy 7 dao động Raman xung quanh các vị trí 192, 286, 347, 482, 553, 660 và 702 cm^{-1} đối với t- CuFe_2O_4 [132]. Ngoài ra, Verma và cộng sự cho thấy phổ Raman của t- CuFe_2O_4 quanh các vị trí 218, 329, 489 và 661 cm^{-1} [133]. Sự dịch chuyển trong các chế độ Raman có liên quan đến liên kết kéo dài giữa Cu(Fe)-O khi kích thước tinh thể thay đổi. Sự thay đổi cường độ tương đối của các đỉnh Raman có liên quan đến quá trình chuyển pha, biến dạng và phân phối lại cation. Ngoài ra, đã có công trình công bố chỉ ra rằng tần số dao động Raman phụ thuộc vào chiều dài liên kết Fe với O hoặc Cu với O, liên kết này lại phụ thuộc vào hàm của sự biến dạng nút mạng, sự chuyển pha, bán

kính ion của Fe, Cu và sự phân bố các ion dương trong cấu trúc spinel của Cu và Fe. Sự thay đổi trong cường độ đỉnh của phổ Raman cũng liên quan mật thiết tới sự chuyển pha, biến dạng và phân bố các ion dương trong cấu trúc [134].

3.2.4. Kết quả nghiên cứu SEM, TEM và EDX của vật liệu spinel 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 3.22.

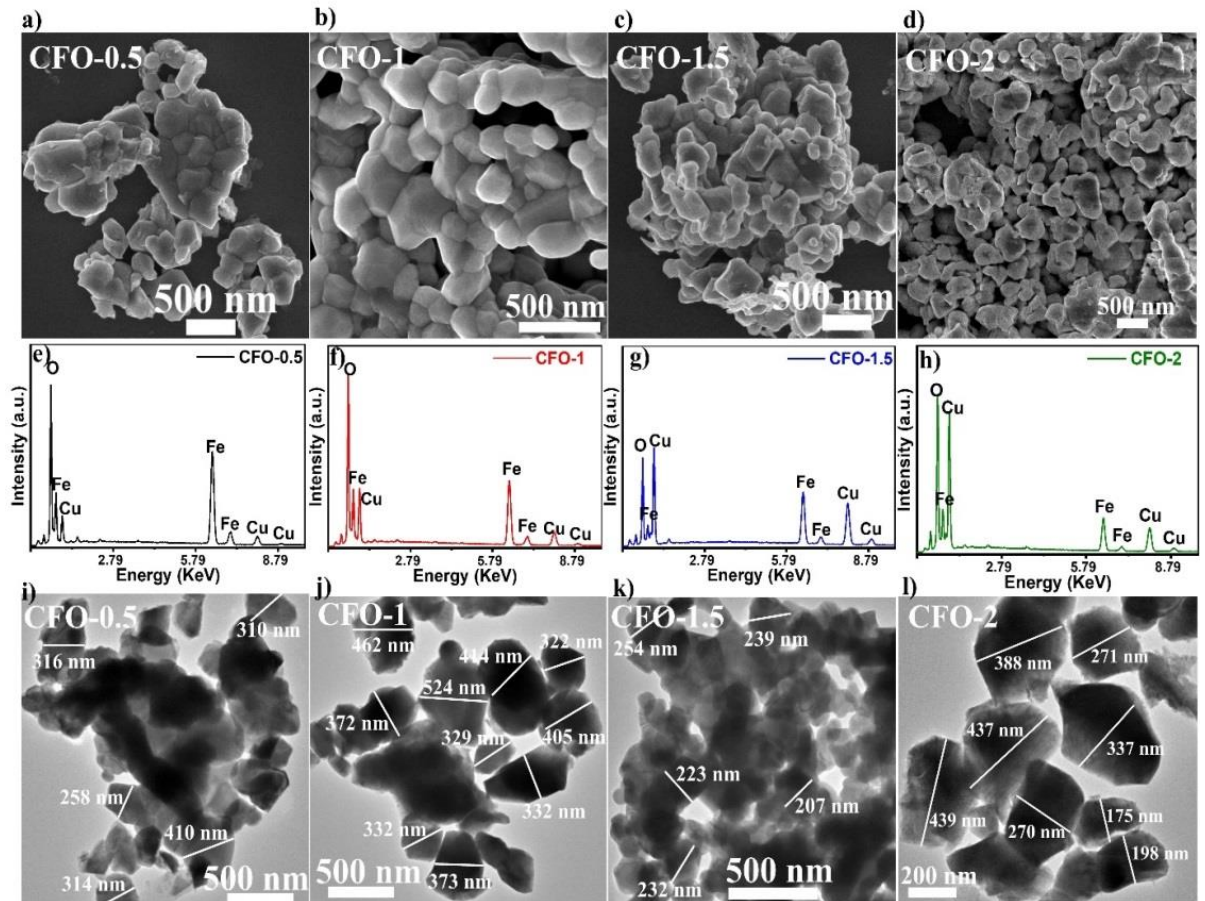
Ảnh SEM của vật liệu CFO (Hình 3.22 a-d) cho thấy sự kết tinh tinh thể tốt của cả 4 vật liệu CFO khi quan sát thấy các tinh thể rõ ràng, biên hạt rõ nét, kích thước hạt tương đối đồng đều. Thành phần vật liệu đã được phân tích chỉ rõ trên kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X, tuy nhiên trên ảnh SEM, không 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 3.22 e-h cho thấy rằng vật liệu CFO có chứa nguyên tố Cu, Fe và O. Từ Bảng 3.4 thấy rằng tỉ lệ mol Fe/Cu đưa vào ban đầu của các mẫu CFO và sản phẩm cuối cùng có tỉ lệ mol gần bằng nhau. Bằng cách đo ICP-MS các vật liệu cũng thấy rằng tỉ lệ mol Fe/Cu có kết quả gần bằng với kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X. Vì vậy, cùng với kết quả XRD ở trên có thể kết luận rằng phương pháp sol-gel và nung ở 800 °C trong 1,5 giờ cho hiệu suất tổng hợp vật liệu spinel cao.

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.

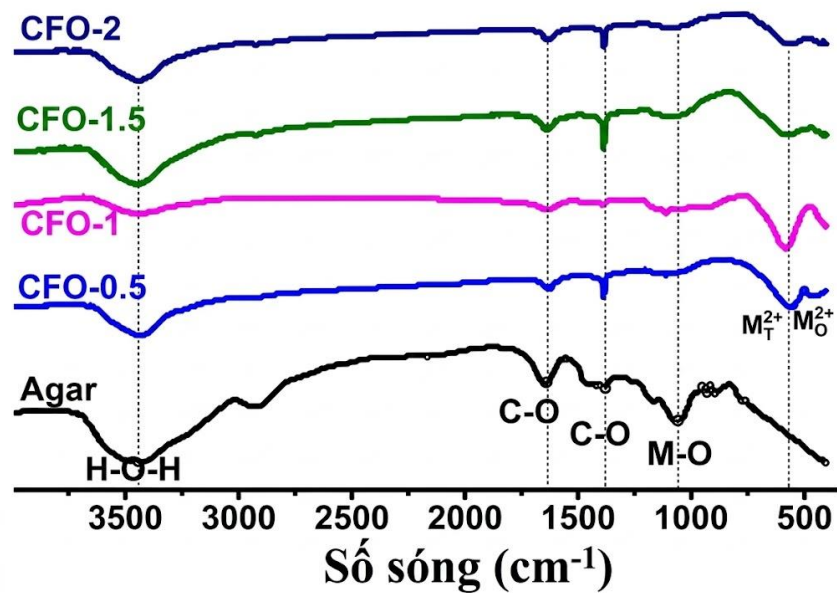
Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của Cu và Fe trong vật CFO.

Mẫu	Tỉ lệ mol Fe/Cu cho vào	Tỷ lệ mol Fe/Cu theo ICP-MS	Tỉ lệ mol Fe/Cu theo EDX
CFO-0.5	5/1	4,635/1	4,9/1
CFO-1	2/1	1,823/1	2/1
CFO-1.5	1/1	0,972/1	1,07/1
CFO-2	0.5/1	0,57/1	0,58/1



Hình 3.22. 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.

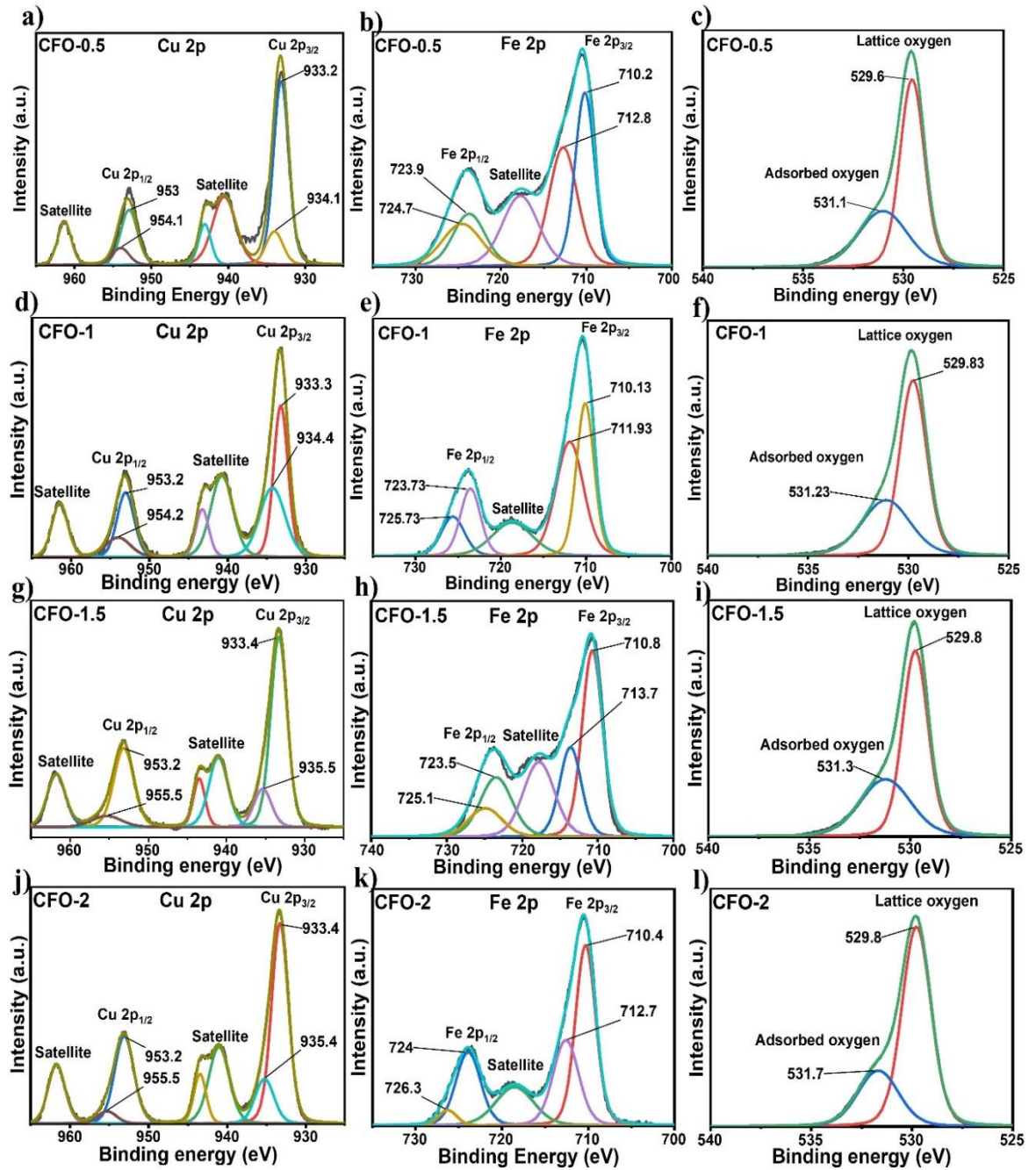
3.2.5. Kết quả nghiên cứu phổ FT-IR của vật liệu spinel CFO



Hình 3.23. Phổ FT-IR của vật liệu CFO và Agar.

Hình 3.23 là phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của các mẫu CFO. Các dao động hấp phụ liên quan đến liên kết của các ion kim loại trong mạng lưới tinh thể spinel. Các dao động xung quanh các vị trí 3450, 1630 và 1385 cm^{-1} liên quan đến dao động O-H của nước và các liên kết C-O của agar (như đã phân tích trong phần 3.1). Trên phổ có thể quan sát các dao động liên kết dưới 1000 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết M-O của kim loại ở cả vị trí tứ phương và bát diện trong cấu trúc của spinel [135]. Trong nghiên cứu của S.A.V. Prasad và cộng sự đã chứng minh rằng spinel của sắt có hai dao động đặc trưng ở khoảng 600 và 400 cm^{-1} tương ứng với cation M^{2+} lần lượt trong vị trí tứ phương và bát diện [136]. Dải hấp thụ quanh số sóng 584 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo của liên kết $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ tại vị trí tứ phương và dải hấp thụ quanh vị trí 412 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo của liên kết $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ tại các vị trí bát diện. Phổ FT-IR của các mẫu CFO (Hình 3.23) cho thấy sự xuất hiện đồng thời hai dải hấp thụ đặc trưng dưới 1000 cm^{-1} nằm tại 584 cm^{-1} và 412 cm^{-1} , tương ứng với dao động của liên kết $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ ở vị trí tứ phương và $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ở vị trí bát diện trong mạng lưới spinel. Kết quả này khẳng định cấu trúc spinel đã được hình thành thành công ở tất cả các mẫu. Bên cạnh đó, các dải hấp thụ ở vùng số sóng cao (3450, 1630 và 1385 cm^{-1}) các dải này được quy cho các dao động của các nhóm chức có nguồn gốc từ nước và các tạp chất hữu cơ còn sót lại trong vật liệu sau quá trình tổng hợp. Cụ thể, dải hấp thụ rộng và mạnh ở khoảng 3450 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị O-H của các phân tử nước bị hấp phụ vật lý hoặc hóa học trên bề mặt vật liệu. Dải hấp thụ ở khoảng 1630 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn của liên kết O-H trong các phân tử nước, hoặc có thể là dao động C=C trong các sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy agar. Dải hấp thụ tại khoảng 1385 cm^{-1} thường được gán cho dao động hóa trị C-O của các nhóm cacboxylat hoặc các liên kết C-O còn sót lại từ agar - chất tạo gel được sử dụng trong phương pháp sol-gel. Agar là một polysaccharide giàu carbon, và mặc dù đã trải qua quá trình nung ở nhiệt độ cao để tạo thành oxit, vẫn có thể còn một lượng nhỏ các sản phẩm phân hủy carbon hoặc các chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Sự tồn tại của các dải hấp thụ này là hoàn toàn phù hợp với các kết quả phân tích EDX đã được trình bày trước đó, cho thấy hàm lượng carbon giảm dần khi tăng nhiệt độ nung nhưng không bao giờ biến mất hoàn toàn. Tuy nhiên, cần nhấn mạnh rằng sự có mặt của nước hấp phụ và các tạp chất hữu cơ nói trên không làm thay đổi bản chất cấu trúc spinel của vật liệu. Như vậy, các kết quả FT-IR cung cấp bằng chứng rõ ràng về sự phân bố cation đặc trưng trong mạng tinh thể spinel, làm cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo về tính chất điện hóa của hệ vật liệu CFO.

3.2.6. Kết quả nghiên cứu phổ XPS của vật liệu CFO



Hình 3.24. Phổ XPS của vật liệu CFO.

Phân tích phổ XPS của các vật liệu spinel CFO đã cung cấp những thông tin quan trọng về trạng thái oxy hóa và sự phân bố cation trong mạng tinh thể. Hình 3.24 là kết quả nghiên cứu quang phổ quang điện tử tia X (XPS) của các vật liệu CFO cụ thể cho từng nguyên tố Cu, Fe và O. Từ năng lượng liên kết của Cu 2p và Fe 2p cho thấy sự xuất hiện của cation đồng và sắt trong cả 4 vật liệu spinel CFO. Trên Hình 3.24 a, d, g, j là phổ XPS của Cu 2p trong vật liệu CFO, tất cả 4 mẫu đều xuất hiện 2 vùng satellite có năng lượng liên kết cao hơn năng lượng liên kết của Cu

$2p_{3/2}$ và $Cu\ 2p_{1/2}$, kết quả này tương tự kết luận khoa học đã công bố trước đó cho thấy Cu ở trạng thái oxy hóa $2+$ (Cu^{2+}) [137]. Cũng theo các nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, vùng satellite này được gán cho sự chuyển đổi của một điện tử từ quỹ đạo $3d$ sang quỹ đạo $4s$ trống trong quá trình đẩy điện tử quang điện lõi $2p$ [138, 139]. Đỉnh ứng với cường độ cao hơn của $Cu\ 2p_{3/2}$ có năng lượng liên kết tại khoảng 933,2 đến 933,4 eV được gán cho số oxy hóa Cu^{2+} nằm trong các vị trí bát diện trong khi đỉnh ứng với cường độ thấp hơn tại mức năng lượng liên kết khoảng 934,1 đến 934,4 eV được gán cho Cu^{2+} ở vị trí tứ phương của cấu trúc spinel [140]. Như kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X đã nghiên cứu ở trên, trong các mẫu CFO-1, CFO-1.5 và CFO-2 có cả thành phần vật liệu CuO nên phổ XPS của $Cu\ 2p$ trên các vật liệu này cũng thể hiện phổ $Cu\ 2p_{3/2}$ đỉnh ứng với cường độ thấp hơn bị dịch chuyển sang vùng năng lượng liên kết cao hơn. Thật vậy, các tài liệu tham khảo cho thấy rằng mức năng lượng liên kết của $Cu\ 2p_{3/2}$ được tìm thấy trong oxit CuO nằm trong dải năng lượng từ 934,3 đến 935,4 eV [141, 142].

Tương tự như vậy trên Hình 3.24 b, e, h, k là phổ XPS của $Fe\ 2p$ trên vật liệu CFO. Phổ XPS của $Fe\ 2p$ cũng có đỉnh satellite đặc trưng cho sự chuyển điện tử từ quỹ đạo $3d$ sang $4s$ trống cho thấy sự có mặt của Fe^{3+} trong cấu trúc spinel. Ion dương Fe^{3+} trong vị trí bát diện đặc trưng bởi đỉnh phổ trong dải năng lượng liên kết 710-710,8 eV còn Fe^{3+} trong vị trí tứ phương được đặc trưng bởi đỉnh phổ trong dải năng lượng liên kết 711,9-713,7 eV, kết quả này cũng hoàn toàn tương đồng với các kết quả phân tích trên các tài liệu tham khảo đã được công bố [143, 144]. Trong vật liệu CFO-0.5 có sự tồn tại của vật liệu oxit đơn Fe_2O_3 nên trong kết quả XPS cần lưu ý tới phổ XPS của oxit đơn Fe_2O_3 có phổ của $Fe\ 2p_{3/2}$ tại dải năng lượng liên kết 710,6 – 711,2 eV [145]. Từ diện tích đỉnh ta có thể tính toán được các thành phần Cu và Fe trong các vị trí tứ phương và bát diện trong cấu trúc spinel như trong Bảng 3.5. Như ở Bảng 3.5 ta thấy cả Cu^{2+} và Fe^{3+} đều phân bố trên các vị trí tứ phương và bát diện, điều này chứng tỏ vật liệu spinel dạng hỗn hợp khi các ion kim loại tồn tại trong cả hai vị trí tứ phương và bát diện của cấu trúc spinel. Phân tích phổ XPS của các vật liệu spinel CFO đã khẳng định sự có mặt của Cu^{2+} và Fe^{3+} trong cấu trúc spinel thông qua các đỉnh satellite đặc trưng, đồng thời xác định được sự phân bố của các cation này trên cả hai vị trí tứ phương và bát diện. Kết quả này chứng tỏ vật liệu spinel CFO tồn tại ở dạng hỗn hợp (mixed spinel) với cả Cu^{2+} và Fe^{3+} cùng chiếm cả hai vị trí phối trí khác nhau. Sự khác biệt về năng lượng liên kết của $Cu\ 2p_{3/2}$ và $Fe\ 2p_{3/2}$ phản ánh sự thay đổi môi trường hóa học xung quanh các ion kim loại khi thành phần vật liệu thay đổi, cũng như ảnh hưởng của các pha oxit đơn

(CuO, Fe₂O₃) có mặt trong mẫu. Các kết quả XPS cung cấp bằng chứng trực tiếp về cấu trúc điện tử và sự phân bố cation trong mạng spinel, là cơ sở quan trọng để giải thích tính chất điện hóa và độ chọn lọc sản phẩm của các vật liệu CFO trong phản ứng khử CO₂.

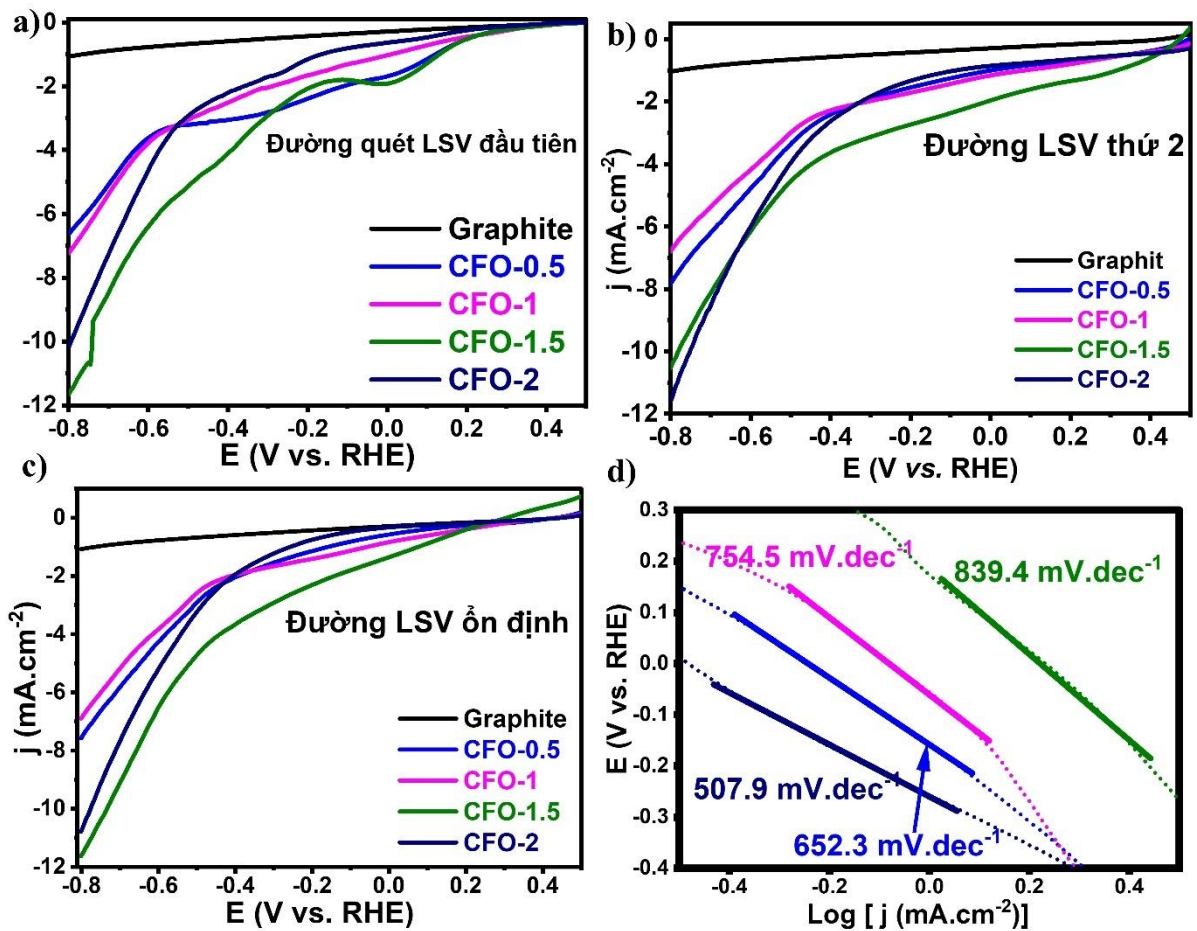
Bảng 3.5. Kết quả điện tích đỉnh và thành phần vật liệu ở các vị trí tứ phương và bát diện được tính toán từ phổ XPS.

Ký hiệu	Phổ nguyên tố	B.E. (eV)	Vị trí	Tỷ lệ (%)	Dạng công thức
CFO-0.5	Cu 2p _{3/2}	933,2	Octahedral Cu ²⁺	84,6	$(\text{Cu}_{0,077}^{2+}\text{Fe}_{1,015}^{3+})[\text{Cu}_{0,423}^{2+}\text{Fe}_{1,485}^{3+}]\text{O}_4$
		934,1	Tetrahedral Cu ²⁺	15,4	
	Fe 2p _{3/2}	710,2	Octahedral Fe ³⁺	59,4	
		712,8	Tetrahedral Fe ³⁺	40,6	
CFO-1	Cu 2p _{3/2}	933,3	Octahedral Cu ²⁺	68,6	$(\text{Cu}_{0,314}^{2+}\text{Fe}_{0,856}^{3+})[\text{Cu}_{0,686}^{2+}\text{Fe}_{1,144}^{3+}]\text{O}_4$
		934,4	Tetrahedral Cu ²⁺	31,4	
	Fe 2p _{3/2}	710,1	Octahedral Fe ³⁺	57,2	
		711,9	Tetrahedral Fe ³⁺	42,8	
CFO-1.5	Cu 2p _{3/2}	933,4	Octahedral Cu ²⁺	83,3	$(\text{Cu}_{0,251}^{2+}\text{Fe}_{0,488}^{3+})[\text{Cu}_{1,250}^{2+}\text{Fe}_{1,012}^{3+}]\text{O}_4$
		935,5	Tetrahedral Cu ²⁺	16,7	
	Fe 2p _{3/2}	710,8	Octahedral Fe ³⁺	67,5	
		713,7	Tetrahedral Fe ³⁺	32,5	
CFO-2	Cu 2p _{3/2}	933,3	Octahedral Cu ²⁺	81,8	$(\text{Cu}_{0,364}^{2+}\text{Fe}_{0,182}^{3+})[\text{Cu}_{1,636}^{2+}\text{Fe}_{0,818}^{3+}]\text{O}_4$
		935,2	Tetrahedral Cu ²⁺	18,2	
	Fe 2p _{3/2}	710,3	Octahedral Fe ³⁺	67,9	
		712,6	Tetrahedral Fe ³⁺	32,1	

3.2.7. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa

3.2.7.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CFO

Để nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa của vật liệu CFO, kỹ thuật quét thế tuyến tính LSV trong khoảng thế từ 0,5 đến -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M sục bão hòa CO_2 (pH = 6,8) đã được tiến hành trên từng điện cực CFO để phân tích quá trình khử xảy ra trên từng điện cực ở lần quét đầu tiên, lần quét thứ 2 và trạng thái khi ổn định (steady state) sau 5 lần quét LSV. Từ trạng thái hoạt động ổn định để xác định được độ dốc Tafel trên từng điện cực, tất cả kết quả được biểu diễn trên Hình 3.25.



Hình 3.25. Kết quả quét thế tuyến tính LSV trên vật liệu CFO trong khoảng điện thế từ 0,5 đến -0,8 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8):

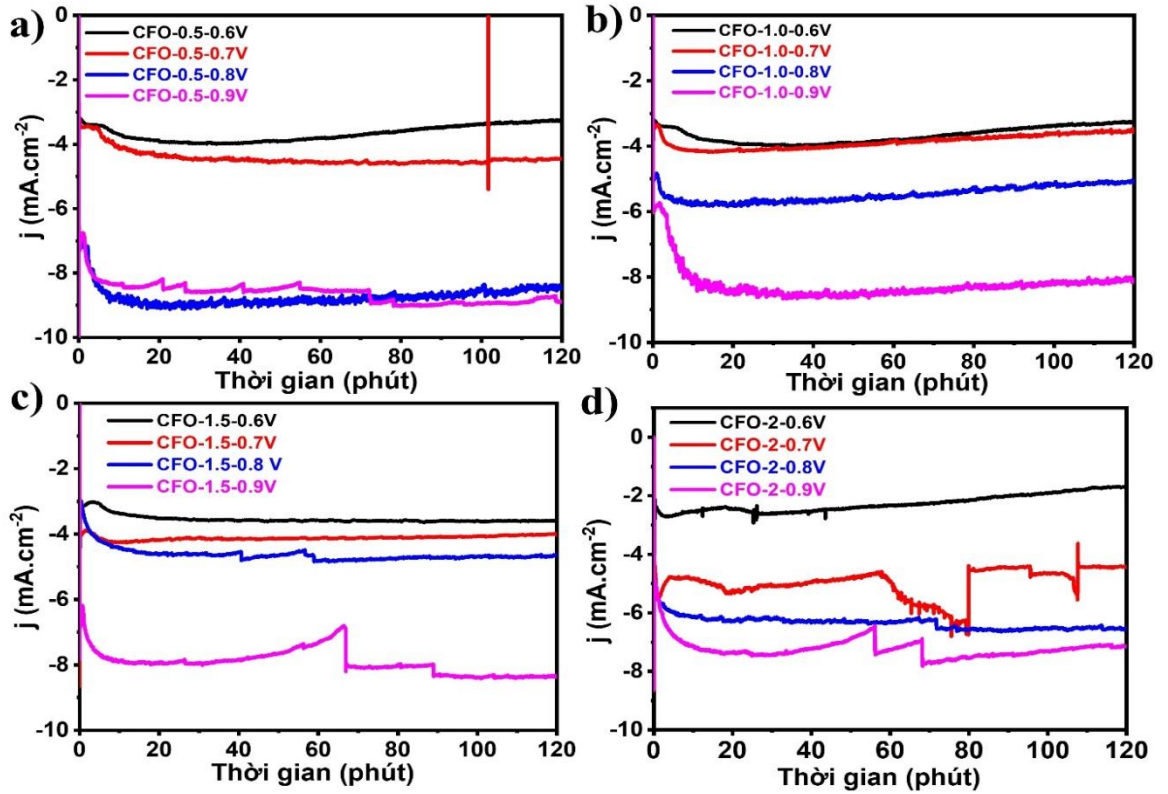
a) đường LSV đầu tiên, b) đường LSV thứ 2, c) đường LSV ổn định và d) độ dốc đường Tafel trên từng điện cực CFO.

Trên Hình 3.25 a là các đường LSV đầu tiên, điện cực được nhúng trong dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M sục bão hòa CO_2 (pH = 6,8) rồi tiến hành áp thế điện hóa theo chiều khử, các quá trình khử xảy ra trên đường LSV đầu tiên giúp đánh giá sơ bộ điện cực xúc tác cũng như khả năng hoạt động xúc tác của từng điện

cực khi so sánh với giá trị của đường nền graphite. Điện cực CFO cho trạng thái hoạt động xúc tác khi quét LSV vòng đầu tiên tương đương nhau trên hai điện cực CFO-1 và CFO-2 trong khi hai điện cực CFO-0.5 và CFO-1.5 lại có sự xuất hiện của một đỉnh khử quanh giá trị điện thế khoảng $-0,01$ V vs. RHE, quá trình khử này được gán cho đặc trưng của sự khử từ trạng thái oxi hóa Cu^{2+} về Cu^0 . Ngay sau vòng quét LSV đầu tiên, quá trình khử này không còn xuất hiện nữa (Hình 3.25 b), kết quả này cũng góp phần củng cố vào đề xuất xúc tác tự khử chính nó trước khi tham gia xúc tác khử CO_2 . Sau 5 lần quét LSV liên tục, giá trị mật độ dòng ổn định nên trạng thái ổn định được sử dụng để xác định giá trị độ dốc đường Tafel. Theo lý thuyết, độ dốc đường Tafel cho biết sự thay đổi cần thiết để tăng tốc độ phản ứng lên 10 lần, độ dốc Tafel phản ánh tốc độ của phản ứng điện hóa và năng lượng cần thiết để vượt qua rào cản năng lượng hoạt hóa, do đó tốc độ phản ứng càng nhanh khi độ dốc Tafel càng nhỏ, phản ứng dễ dàng xảy ra hơn với năng lượng hoạt hóa thấp hơn. Kết quả trên Hình 3.25 d cho thấy giá trị độ dốc nhỏ nhất được xác định cho điện cực CFO-2, tiếp theo là CFO-0.5, CFO-1 và CFO-1.5. Tuy nhiên kết quả này cũng chưa đủ để khẳng định hoạt tính xúc tác trên từng điện cực CFO. Để đánh giá và nghiên cứu sản phẩm của quá trình khử trên từng điện cực CFO, phương pháp áp thế theo thời gian (CA) sẽ được tiến hành trên từng điện cực CFO trong cùng dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M sục bão hòa CO_2 (pH = 6,8).

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

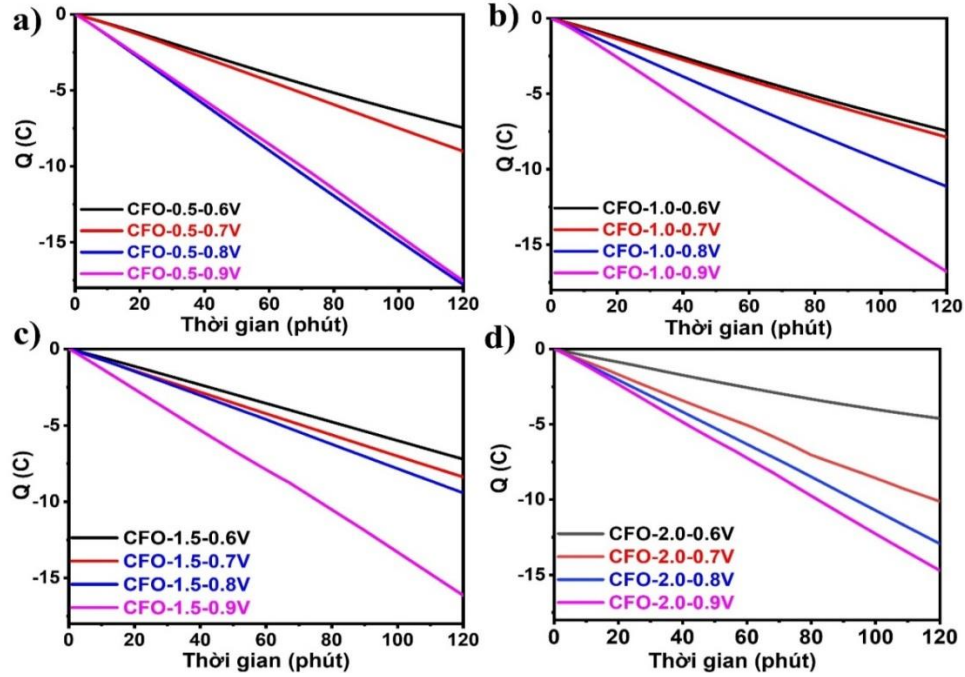
Để nghiên cứu kỹ hơn về sản phẩm của quá trình khử trên từng điện cực CFO, phép phân tích điện hóa CA được áp dụng với các giá trị thế cố định lần lượt là $-0,6$; $-0,7$; $-0,8$ và $-0,9$ V vs. RHE trong thời gian 120 phút với dung dịch NaHCO_3 0,1 M sục bão hòa CO_2 (pH = 6,8). Hệ gồm điện cực so sánh là Ag/AgCl , điện cực đối là sợi bạch kim và điện cực làm việc là các điện cực CFO trên nền cacbon. Để thu được sản phẩm khí và sản phẩm lỏng, phép phân tích CA được tiến hành trong bình điện phân chữ H kín khí đảm bảo khí sinh ra được trích xuất đưa vào hệ phân tích khí GC để định tính và định lượng các sản phẩm khí. Sản phẩm lỏng trong dung dịch điện ly được đưa vào hệ phân tích trao đổi ion (IC). Từ kết quả áp thế cố định theo thời gian sẽ thu được giá trị mật độ dòng theo thời gian của từng điện cực tại từng giá trị điện thế áp vào như biểu diễn trên Hình 3.26. Ngoài ra kết quả CA còn đánh giá được độ bền của điện cực trong thời gian hoạt động xúc tác liên tục tại một giá trị điện thế. Mật độ dòng điện không đổi theo thời gian sẽ là minh chứng cho độ bền của điện cực xúc tác.



Hình 3.26. Kết quả nghiên cứu quá trình áp thế theo thời gian (CA) của CFO trong thời gian 2 h ở các điện thế -0,6 đến -0,9 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).

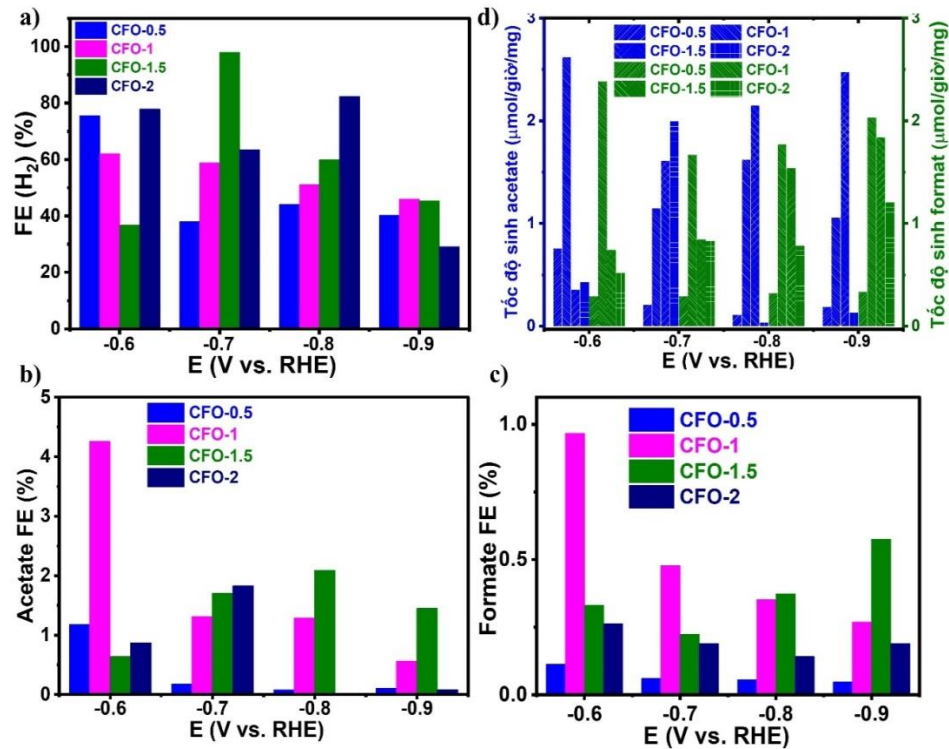
Kết quả trên Hình 3.26 cho thấy cả 4 điện cực CFO đều cho giá trị mật độ dòng tăng khi tăng điện thế áp vào từ -0,6 đến -0,9 V vs. RHE. Ở các điện thế thấp -0,6 và -0,7 V vs. RHE thấy rằng đường mật độ dòng theo thời gian ổn định hơn khi áp thế ở điện thế cao hơn -0,8 và -0,9 V vs. RHE. Việc áp thế cao hơn làm cho mật độ dòng tăng lên đồng thời sản phẩm sinh ra trên bề mặt nhiều hơn, đặc biệt là sản phẩm khí, khi lượng khí sinh ra lớn, hình thành các bong bóng khí trên bề mặt điện cực, bong bóng khí lớn dần rồi thoát ra khỏi bề mặt điện cực, do đó có hiện tượng mật độ dòng xúc tác giảm rồi lại tăng, đó là quá trình bong bóng khí lớn lên trên bề mặt điện cực ngăn cản sự tiếp xúc của bề mặt điện cực với dung dịch điện ly làm giảm mật độ dòng. Khi bong bóng thoát ra khỏi bề mặt đi vào dung dịch sẽ trả lại bề mặt điện cực tiếp xúc với dung dịch điện ly làm cho mật độ dòng tăng lên. Điện cực CFO-1 hoạt động ổn định hơn cả tại cả 4 giá trị điện thế áp vào so với các điện cực khác. Ngay cả tại giá trị điện thế cao nhất -0,9 V vs. RHE, đường mật độ dòng điện theo thời gian vẫn ổn định và không có hiện tượng bong bóng khí làm giảm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa.

Điện lượng Q là kết quả đo được khi áp điện thế theo thời gian CA. Kết quả điện lượng Q được biểu diễn trên Hình 3.27.



Hình 3.27. Kết quả điện lượng Q theo thời gian của điện cực CFO.

Từ kết quả hiệu suất Faraday của từng sản phẩm, độ chọn lọc sản phẩm được biểu diễn dưới dạng đồ thị cột so sánh giữa các điện cực trên từng sản phẩm khí và lỏng thu được như trên Hình 3.28.



Hình 3.28. Hiệu suất Faraday của các sản phẩm khí và lỏng của vật liệu CFO sau khi áp thế điện hóa trong 2 h ở các điện thế -0,6 đến -0,9 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).

Bảng 3.6. So sánh hiệu suất xúc tác của một số vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

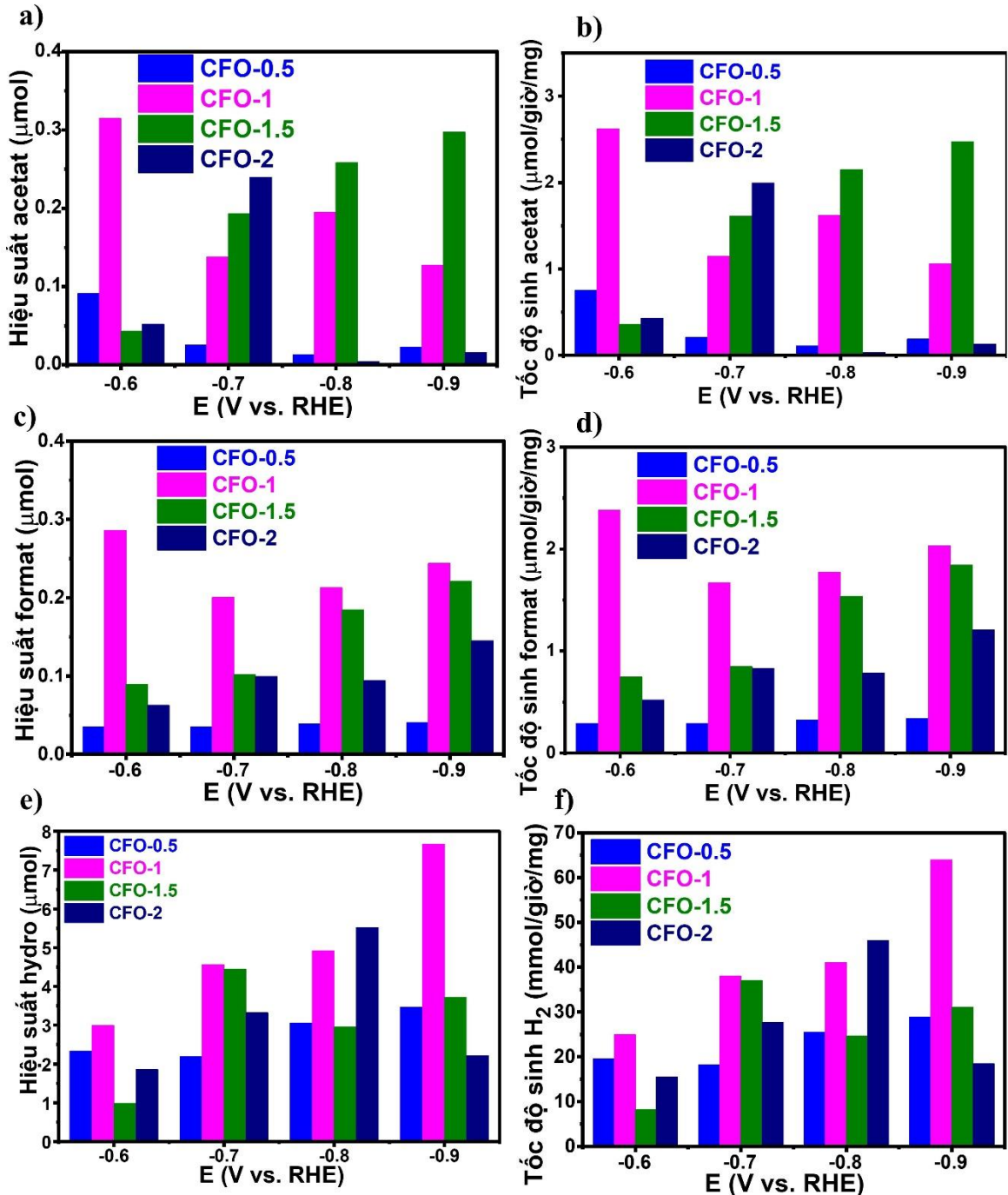
Xúc tác	Sản phẩm chính (hiệu suất Faraday)	Điện thế (V vs. RHE)	Điện ly	Phương pháp tổng hợp	TLTK
$\text{Cu}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	CO (13%) H ₂ (70%) HCOOH (~3%)	-0,69	KHCO ₃ 0,1 M	Vi sóng kết hợp nhiệt dung môi	[93]
CuFe_2O_4	CO (20%) H ₂ (60%)	-0,7	KHCO ₃ 0,1 M	Vi sóng kết hợp nhiệt dung môi	[9]
CFO-1 (CuFe_2O_4 và CuO)	H ₂ (~100%) HCOOH (~1%) CH ₃ COOH (~4,5%)	-0,6	NaHCO ₃ 0,1 M	Sol-gel kết hợp nung	Luận án

Từ kết quả trên Hình 3.28 cho thấy quá trình hoạt động xúc tác, vật liệu CFO thu được ba sản phẩm khí và lỏng bao gồm chất khí hydrogen, chất lỏng acetate và formate. 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 đồ 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 [9, 93]. Hiệu suất Faraday của H₂ thể hiện ở Hình 3.28 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 giống như kết quả của các nghiên cứu trên vật liệu tương tự đã trình bày trong Bảng 3.6. Tuy nhiên, lần đầu tiên sản phẩm lỏng acetate đã được tìm thấy với hiệu suất khoảng 4,5 % trên vật liệu spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Đây là điểm mới và khác với các nghiên cứu trước đây.

Các sản phẩm lỏng gồm acetate và formate đều được phát hiện ở tất cả các điện thế (Hình 3.28 b, c). Hiệu suất Faraday đối với sản phẩm HCOO⁻ cao nhất là ~ 1 % ở điện thế -0,6 V vs. RHE của điện cực CFO-1. Ngoài ra, ở điện thế -0,6 V vs. RHE hiệu suất Faraday cao nhất đối với sản phẩm CH₃COO⁻ là 4,5 % của điện cực CFO-

1. Tốc độ sinh hai sản phẩm lỏng acetate và formate được so sánh trong Hình 3.28 d cho thấy điện cực CFO-1 đạt tốc độ sinh ra hai sản phẩm lỏng lớn nhất ngay tại giá trị điện thế khử thấp nhất -0,6 V vs. RHE.

Để nghiên cứu tốc độ sinh ra sản phẩm và hiệu suất của từng sản phẩm, đồ thị hiệu suất và tốc độ được biểu diễn trên Hình 3.29.



Hình 3.29. Hiệu suất và tốc độ sinh sản phẩm trên từng điện cực vật liệu CFO.

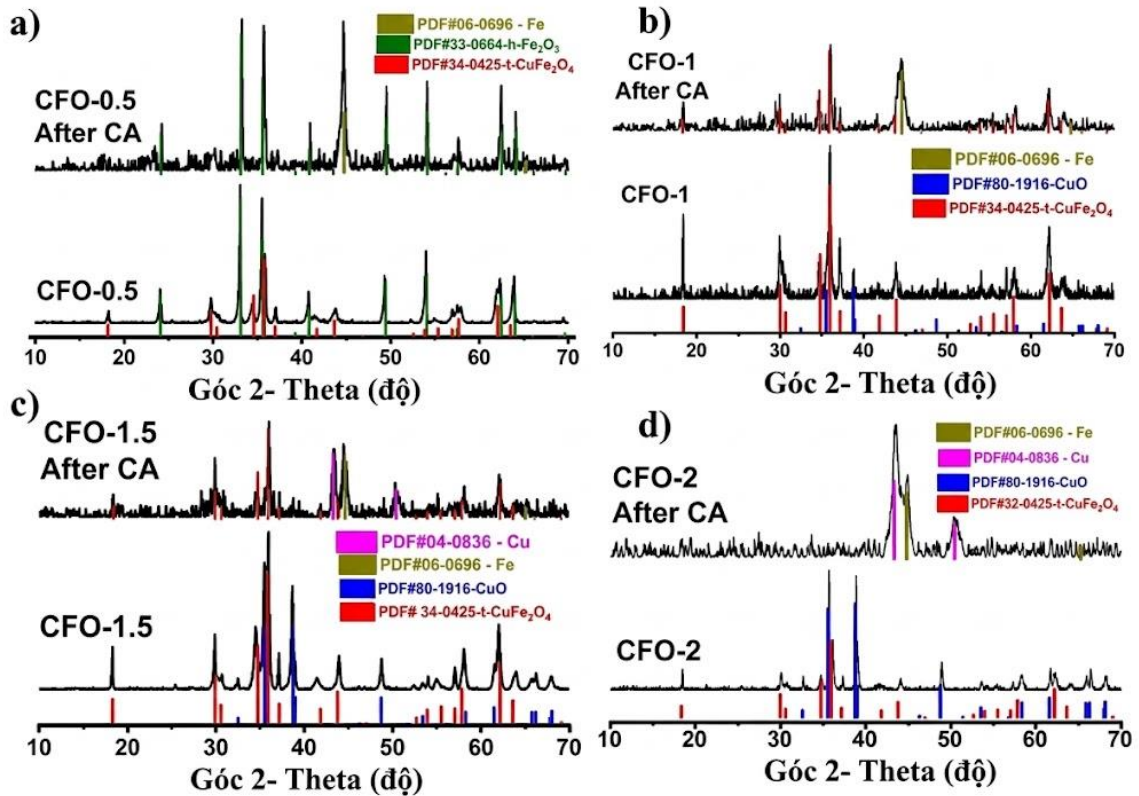
Hiệu suất sinh sản phẩm là lượng (mol) sản phẩm sinh ra trong thời gian áp điện thế CA (2 giờ) còn tốc độ sinh sản phẩm là lượng sản phẩm sinh ra trên một đơn vị

thời gian và trên một đơn vị khối lượng xúc tác đã sử dụng trên điện cực. Kết quả trên Hình 3.29 cho thấy cả hiệu suất và tốc độ sinh ra sản phẩm lỏng acetate và formate trên điện cực CFO-1 đạt giá trị cực đại ngay tại điện thế nhỏ nhất -0,6 V vs. RHE đồng thời với kết quả đó là tốc độ và hiệu suất sinh hydrogen tại điện thế này cũng thấp hơn các điện thế còn lại. Từ kết quả này có thể thấy ưu điểm của điện cực CFO-1 là khử CO_2 sinh ra sản phẩm lỏng ở điện thế thấp, càng áp thế cao thì lượng hydrogen sinh ra càng lớn.

Qua so sánh với các tài liệu tham khảo, sản phẩm lỏng acetate với tốc độ sản sinh đạt $2.6 \mu\text{mol/giờ/mg}$ thu được trên điện cực CFO-1 là tốc độ sinh sản phẩm acetate lớn nhất và sản phẩm acetate thu được trên điện cực CFO được xem là sản phẩm mới nhất thu được từ quá trình điện hóa xúc tác khử CO_2 trên vật liệu spinel từ Cu và Fe. Từ Hình 3.29 có thể thấy rằng tốc độ sinh hydrogen lớn hơn nhiều lần tốc độ sinh acetate và formate chứng tỏ rằng quá trình khử proton thuận lợi hơn nhiều so với quá trình khử CO_2 trên vật liệu CFO. Quá trình khử proton sinh hydrogen có thể trải qua giai đoạn sản phẩm trung gian hydrua (Cu-H) khi có mặt CO_2 trên chất trung gian này sẽ dẫn đến hình thành sản phẩm HCOO^- . Sự hình thành của CH_3COO^- cho thấy rằng liên kết C-C cũng có thể xảy ra trên vật liệu CFO này. Trong các điện cực vật liệu CFO ta thấy rằng điện cực xúc tác CFO-1 cho hiệu quả xúc tác tốt nhất do hiệu suất Faraday cao nhất với quá trình khử proton sinh H_2 đồng thời hình thành các sản phẩm HCOO^- và CH_3COO^- cũng với hiệu suất và tốc độ lớn nhất. Như đã thảo luận ở phần nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X, vật liệu CFO-1 có thành phần gồm vật liệu spinel CuFe_2O_4 tinh thể cấu trúc tứ phương và một lượng nhỏ vật liệu CuO. Trên các vật liệu CFO-0.5, CFO-1.5 và CFO-2 do tỷ lệ thành phần spinel ít hơn, lượng oxit CuO hoặc Fe_2O_3 nhiều hơn làm cản trở quá trình xúc tác hoạt động dẫn tới hiệu suất và tốc độ sản sinh các sản phẩm thấp hơn.

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

Để hiểu rõ hơn về bản chất xúc tác, các phép phân tích cấu trúc và hình thái của vật liệu sau điện hóa đã được tiến hành trên các điện cực CFO gồm giản đồ nhiễu xạ tia X, Raman và hiển vi điện tử quét. Các điện cực CFO sau quá trình hoạt động xúc tác tại giá trị điện thế -0,6 V vs. RHE trong vòng 2 giờ với dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M sục bão hòa khí CO_2 (pH = 6,8) sẽ được bảo quản trong hệ buồng thao tác chân không (glovebox) tránh sự oxi hóa ngược lại của các thành phần trên điện cực trước khi đem đi khảo sát các phép phân tích cấu trúc. Giản đồ nhiễu xạ tia X so sánh trước và sau khi chạy điện hóa được biểu diễn trên Hình 3.30.



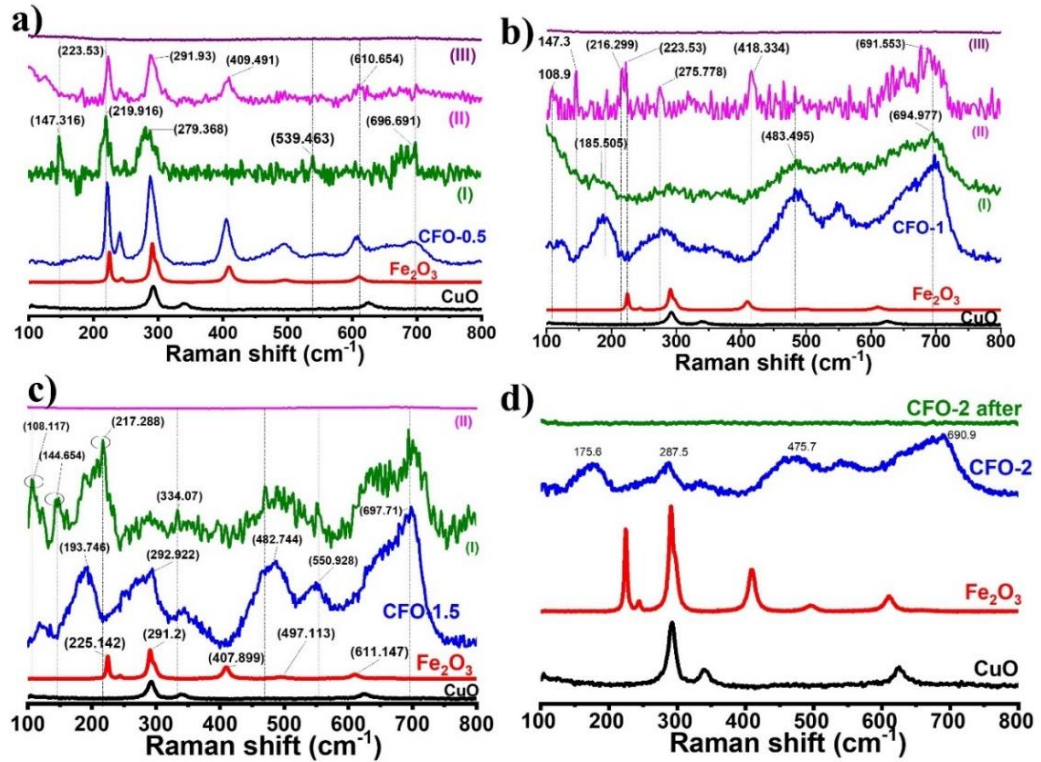
Hình 3.30. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO trước và sau khi điện phân 2 h ở điện thế $-0,6\text{V vs. RHE}$ trong dung dịch NaHCO_3 $0,1\text{ M}$ bão hòa CO_2 ($\text{pH}=6,8$).

Sau quá trình hoạt động xúc tác liên tục 2 giờ tại giá trị điện thế $-0,6\text{ V vs. RHE}$, thành phần vật liệu trong mỗi điện cực CFO đều có sự thay đổi đáng kể so với thành phần 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 3.30 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 oxi 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 3.30 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 3.30 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

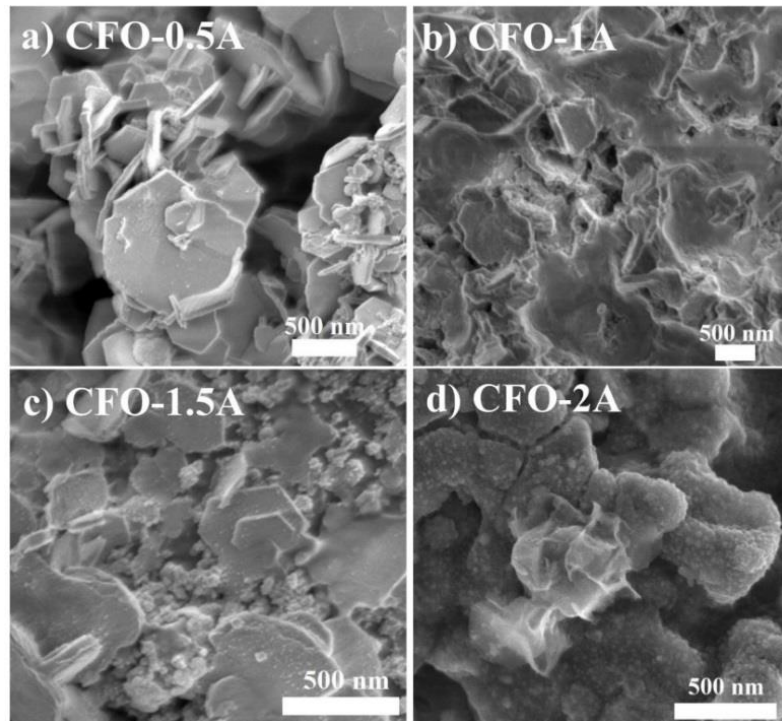
cực này càng khẳng định rằng quá trình hoạt động xúc tác đã khử oxit spinel CuFe_2O_4 về kim loại Fe và oxit CuO về kim loại Cu, lượng oxit spinel CuFe_2O_4 còn lại sau quá trình hoạt động xúc tác có thể là lớp vật liệu không tiếp xúc được với dung dịch điện ly trong quá trình hoạt động. Trên điện cực 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 3.30 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 hệ 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 hoạt tính khử CO_2 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 [146]. 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 [147]. Các kết quả nghiên cứu trước đó chứng tỏ thành phần oxit đơn của Cu và Fe trong điều kiện điện hóa khử sẽ ưu thế tạo ra sản phẩm 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.

Hình 3.31 là Phổ Raman của các vật liệu CFO sau quá trình điện phân. Điện cực sau khi được điện phân được đo ở nhiều vị trí khác nhau để thấy được đặc trưng của các pha sau quá trình điện phân trên điện cực. Các điện cực đều đo được các vị trí I, II, III như Hình 3.31. Phổ tán xạ Raman cho thấy các dao động ở các vị trí 108, 146, 217, 413 cm^{-1} đặc trưng cho oxy lai hóa trên bề mặt Cu để tạo thành Cu_2O [148]. Kết hợp với ảnh SEM (Hình 3.32) cho thấy sự thay đổi của hình thái bề mặt điện cực. Điện cực từ dạng kết tụ thành dạng tấm (Hình 3.32 a, b, c) hoặc ở các hạt nhỏ (Hình 3.32 d) đã cho thấy sự khử của các vật liệu CFO sau quá trình điện hóa.



Hình 3.31. Phổ Raman đo tại 3 vị trí khác nhau trên các điện cực CFO: a) CFO-0.5, b) CFO-1, c) CFO-1.5 và d) CFO-2 sau khi điện phân ở điện thế -0,6 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).



Hình 3.32. Ảnh hiển vi điện tử quét của các vật liệu CFO a) CFO-0.5, b) CFO-1, c) CFO-1.5 và d) CFO-2 sau khi điện phân 2 h ở điện thế -0,6 V vs. RHE trong dung dịch NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 (pH = 6,8).

Kết luận về vật liệu xúc tác spinel CFO

Vật liệu xúc tác spinel CFO - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,5; 1; 1,5; 2$) đã tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc tinh thể spinel chuyển pha hoàn toàn từ dạng lập phương sang tứ phương khi nung ở nhiệt độ 800 °C. Các mẫu tổng hợp thể hiện pha tinh thể hỗn hợp của spinel CuFe_2O_4 với m-CuO hoặc h- Fe_2O_3 tùy thuộc vào tỷ lệ mol Cu/Fe ban đầu. Khi điện phân trong dung dịch điện ly NaHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , các vật liệu xúc tác này đều tạo ra sản phẩm hydrogen, formate và acetate. Độ chọn lọc phụ thuộc vào hàm lượng oxit m-CuO và h- Fe_2O_3 thêm vào pha của spinel CuFe_2O_4 . Hydrogen là sản phẩm chính 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. Hiệu suất Faraday cao nhất đối với sản phẩm CH_3COO^- là 4,5 % của vật liệu CFO-1 ở điện thế -0,6 V vs. RHE.

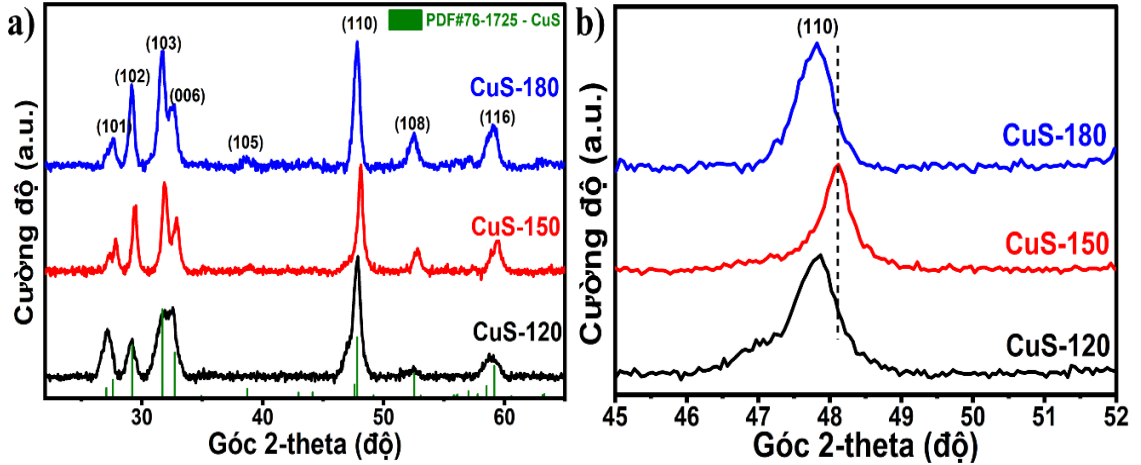
3.3. Nghiên cứu vật liệu xúc tác CuS

Trong phần này, đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu CuS tổng hợp được thông qua các kỹ thuật XRD, Raman, XANES, EXAFS, SEM, TEM, HR-TEM và EDX được trình bày. Tiếp theo, các phép đo điện hóa và điện phân được thực hiện nhằm đánh giá hiệu suất Faraday và xác định độ chọn lọc sản phẩm. Sau quá trình điện phân, mẫu được tái-phân tích bằng SEM, EDS-mapping, Raman để theo dõi những biến đổi cấu trúc/hình thái. Trên cơ sở các bằng chứng thực nghiệm trước-sau điện phân, cơ chế phản ứng khử CO_2 trên điện cực CuS sẽ được đề xuất và thảo luận.

Vật liệu CuS trong luận án được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến hình thái, cấu trúc và hoạt tính của vật liệu CuS. Ba giá trị nhiệt độ nhiệt dung môi được lựa chọn là 120, 150 và 180 °C, ký hiệu mẫu của vật liệu bao gồm CuS-120, CuS-150 và CuS-1800 tương ứng với các nhiệt độ nhiệt dung môi.

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

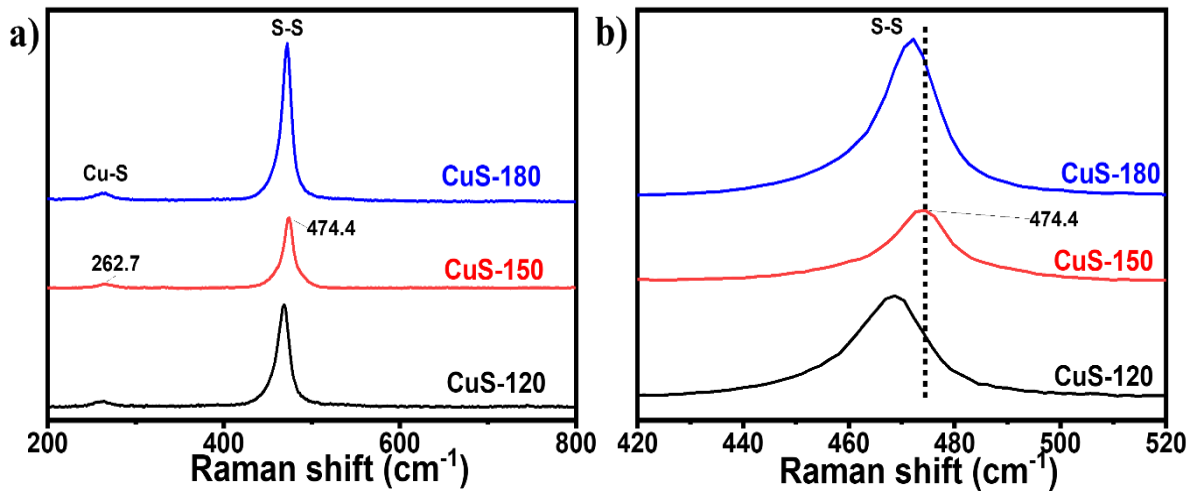
Cấu trúc tinh thể của 3 mẫu CuS tổng hợp ở nhiệt độ nhiệt dung môi khác nhau được nghiên cứu thông qua phép phân tích nhiễu xạ tia X (Hình 3.33).



Hình 3.33. a) Giản đồ nhiễu xạ tia X; b) vùng phóng to với góc nhiễu xạ từ 45 đến 52 độ của các mẫu CuS-120, CuS-150 và CuS-180.

Giản đồ nhiễu xạ tia X với góc nhiễu xạ từ 22 đến 65 độ trên Hình 3.33 a cho thấy cả ba mẫu CuS-120, CuS-150 và CuS-180 đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc lục giác covellite CuS tương ứng với thẻ chuẩn (màu xanh lá) PDF#76-1725. Cường độ đỉnh nhiễu xạ cực đại tại mặt (110) đối với cả ba mẫu. Ngoài ra không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể nào khác chứng tỏ cả ba điều kiện nhiệt dung môi đều tổng hợp được pha tinh thể lục giác CuS tinh khiết. Kích thước tinh thể được xác định từ giản đồ nhiễu xạ thông qua phần mềm MDI Jade 6. 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. Các giá trị hằng số mạng được xác định thông qua sử dụng phần mềm MDI Jade 6 để tinh chỉnh (cell refinement) các đỉnh nhiễu xạ so với thẻ chuẩn PDF#76-1725 từ đó tính toán trên phần mềm để cho ra kết quả hằng số mạng. Khi quan sát giản đồ nhiễu xạ vùng phóng to ở góc nhiễu xạ từ 45 đến 52 độ trên hình 3.35 b tương ứng với đỉnh nhiễu xạ với cường độ nhiễu xạ cực đại của mặt (110), ta thấy có sự dịch chuyển vị trí đỉnh nhiễu xạ của mẫu CuS-150 về phía góc nhiễu xạ lớn hơn so với vị trí đỉnh nhiễu xạ của cùng mặt (110) trên hai mẫu còn lại, đối chiếu với công thức nhiễu xạ Bragg, góc nhiễu xạ tăng sẽ làm giảm khoảng cách giữa các ô mạng tinh thể, các kết quả đã công bố cho thấy khả năng đã có sự co lại dọc theo trục c của ô mạng tinh thể và có thể đó là nguyên nhân làm thay đổi cấu trúc điện tử của mẫu CuS-150 so với hai mẫu còn lại [149].

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



Hình 3.34. a) Phổ Raman của vật liệu CuS tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau, b) phổ Raman vùng phóng to từ dịch chuyển Raman 420 đến 520 cm^{-1} .

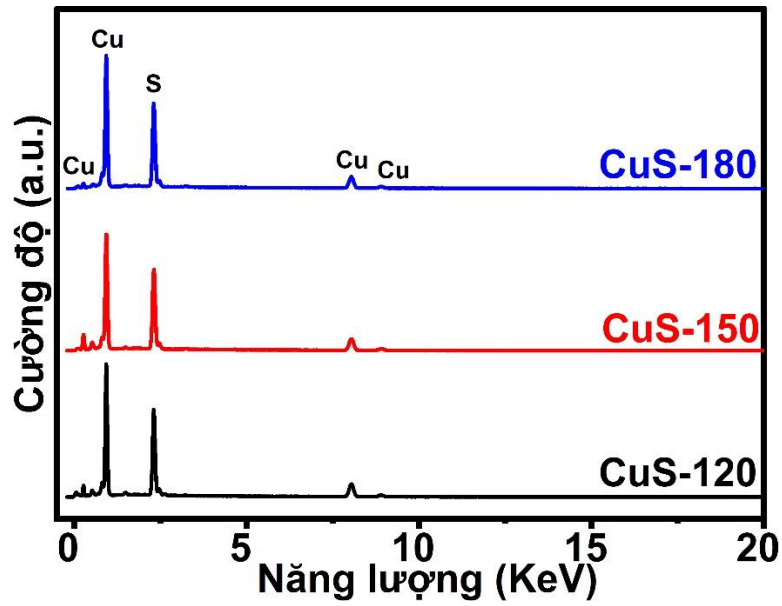
Phổ Raman của vật liệu CuS được đo ở laser bước sóng 532 nm. Trên phổ Raman (Hình 3.34 a) ta thấy xuất hiện 2 đỉnh dịch chuyển Raman 264 và 474 cm^{-1} ở cả ba mẫu vật liệu. So sánh với vật liệu CuS mà Karikalan và đồng nghiệp tổng hợp ta cũng thấy xuất hiện các đỉnh ở vị trí 264 và 474 cm^{-1} giống 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 [150]. Mặc dù các đặc điểm phổ Raman tổng quát là tương tự nhau nhưng khi quan sát phổ Raman vùng phóng to từ dịch chuyển Raman 420 đến 520 cm^{-1} (Hình 3.34 b), mẫu CuS-150 thể hiện sự dịch chuyển của dao động S-S tại đỉnh 474 cm^{-1} về phía phải đồng thời giảm cường độ đáng kể cho thấy sự mất trật tự cục bộ cao hơn và liên kết S-S bị biến đổi so với hai mẫu còn lại. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu gián đo nhiễu xạ tia X đã trình bày ở trên về sự biến dạng nhỏ của ô mạng tinh thể.

3.3.3. Kết quả nghiên cứu phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu CuS

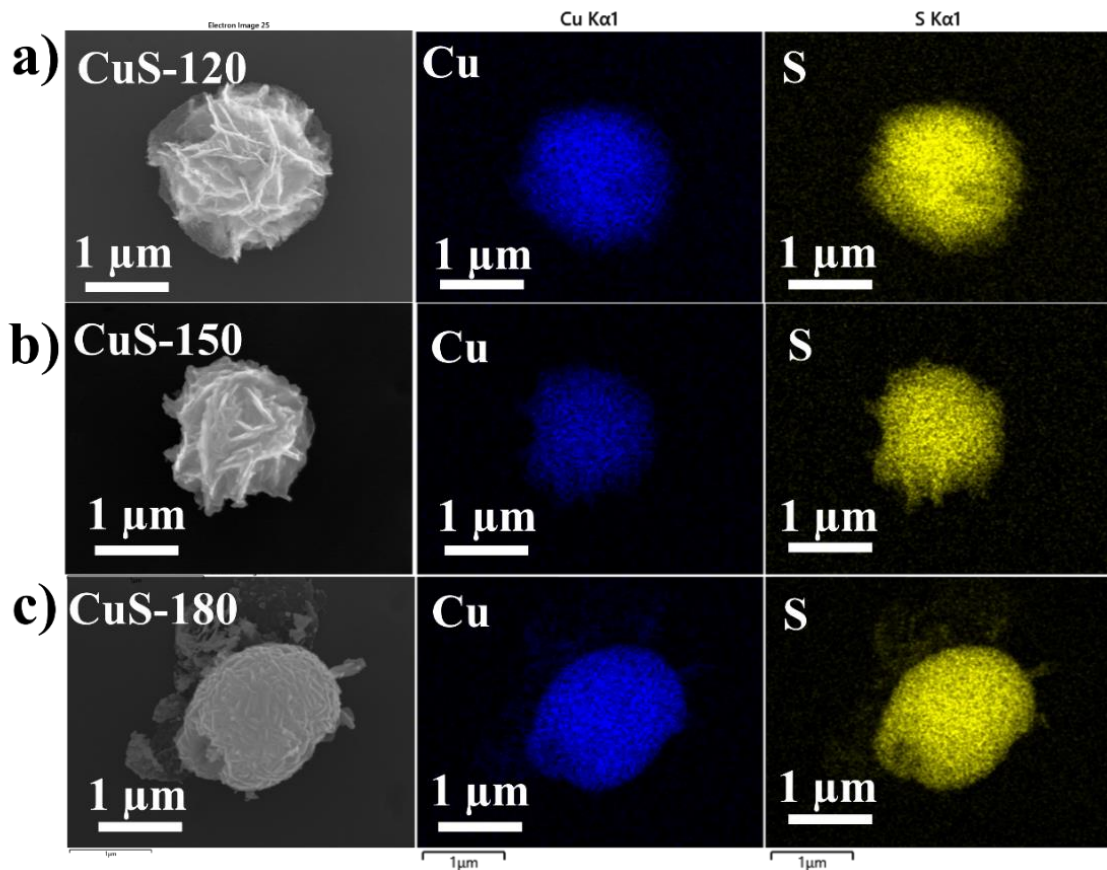
Để nghiên cứu thành phần nguyên tố trong vật liệu CuS, phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) đã được thực hiện và cho kết quả trong Bảng 3.7 và Hình 3.35.

Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của Cu và S trong vật liệu CuS.

Nhiệt độ nhiệt dung môi ($^{\circ}\text{C}$)	Tên mẫu	% nguyên tố Cu	% nguyên tố S
120	CuS-120	50,4	49,6
150	CuS-150	50,1	49,9
180	CuS-180	52,1	47,9



Hình 3.35. Phổ tán xạ năng lượng tia X của các vật liệu CuS.



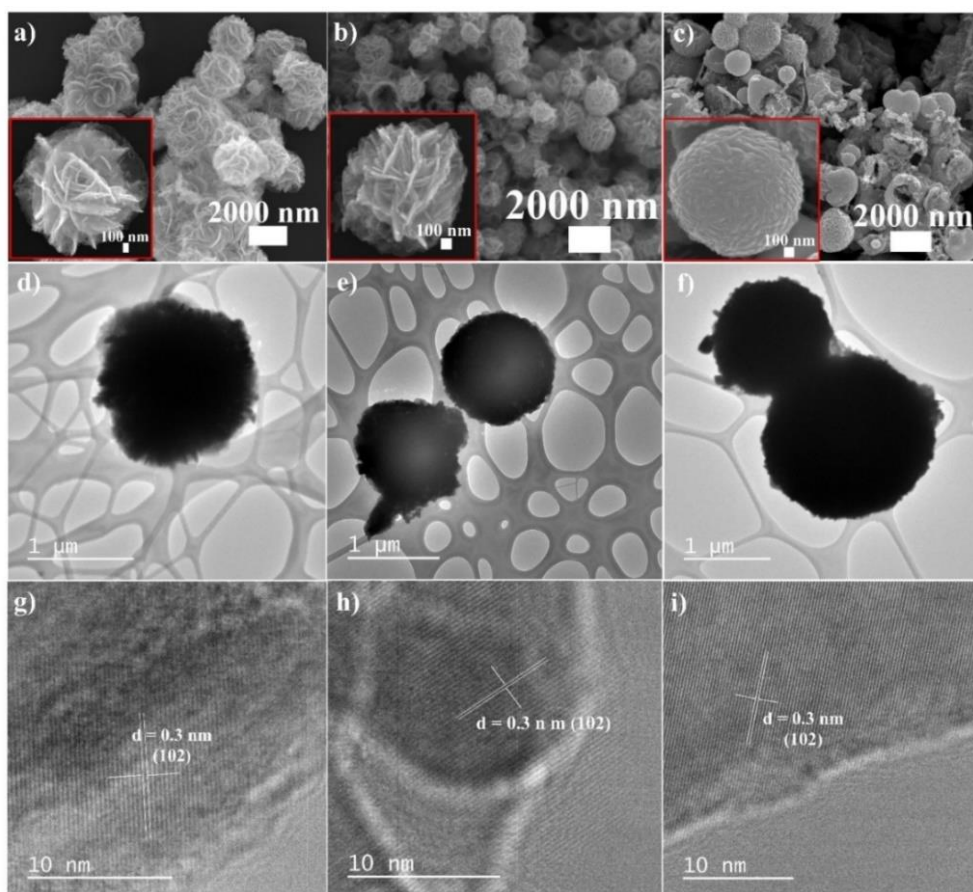
Hình 3.36. Kết quả EDS mapping của vật liệu CuS nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS - 180.

Hình 3.35 trình bày phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu CuS được tổng hợp ở ba nhiệt độ nhiệt dung môi khác nhau (120, 150 và 180 °C), trong khi Bảng 3.7 tổng hợp kết quả phân tích bán định lượng thành phần nguyên tố của các

mẫu. Các kết quả này cho thấy một số thông tin quan trọng về thành phần hóa học của vật liệu CuS. Trước hết, phổ EDX của cả ba mẫu CuS đều chỉ ghi nhận sự có mặt của hai nguyên tố chính là đồng (Cu) và lưu huỳnh (S), không phát hiện thấy bất kỳ nguyên tố tạp chất nào khác (như carbon hoặc oxy) với hàm lượng đáng kể. Điều này chứng tỏ rằng các mẫu vật liệu có độ tinh khiết cao và không bị nhiễm bẩn bởi các tiền chất hoặc dung môi còn sót lại trong quá trình tổng hợp. Kết quả phân tích định lượng trong Bảng 3.7 cho thấy tỷ lệ nguyên tử Cu:S ở cả ba mẫu đều rất gần với giá trị lý thuyết 1:1 của hợp chất CuS. Cụ thể, đối với mẫu CuS-120, hàm lượng Cu và S lần lượt là 50,4% và 49,6%; mẫu CuS-150 có Cu 50,1% và S 49,9%; và mẫu CuS-180 có Cu 52,1% và S 47,9%. Sự phù hợp gần như hoàn hảo giữa tỷ lệ đo được và tỷ lệ hợp thức của CuS (1:1) ở hai mẫu CuS-120 và CuS-150 khẳng định rằng sản phẩm thu được có thành phần hóa học đúng như mong đợi, không có sự thiếu hụt hay dư thừa đáng kể của bất kỳ nguyên tố nào. Điều này phù hợp với kết quả XRD và Raman đã trình bày ở trên, cả hai đều xác nhận sự hình thành pha CuS tinh khiết ở các nhiệt độ tổng hợp này. Ngoài việc xác định thành phần nguyên tố, sự phân bố không gian của Cu và S trong vật liệu cũng được đánh giá thông qua kỹ thuật EDS mapping (Hình 3.36). Kết quả cho thấy sự phân bố của các nguyên tố Cu và S trong vật liệu là đồng đều và xen kẽ nhau, không có hiện tượng tập trung cục bộ của bất kỳ nguyên tố nào. Điều này chứng tỏ rằng các nguyên tử Cu và S được phân bố một cách trật tự và đều đặn trong toàn bộ cấu trúc tinh thể, tạo thành một pha hợp chất đồng nhất. Sự phân bố đồng đều này có ý nghĩa quan trọng vì nó đảm bảo rằng toàn bộ bề mặt của vật liệu có thành phần hóa học tương tự nhau, không có sự khác biệt đáng kể giữa các vùng khác nhau trên bề mặt. Điều này rất quan trọng đối với các ứng dụng xúc tác, vì nó đảm bảo rằng các tâm hoạt động phân bố đều trên bề mặt, dẫn đến hiệu suất xúc tác ổn định và có thể lặp lại. Tóm lại, các kết quả EDX và EDS mapping đã khẳng định rằng các mẫu CuS được tổng hợp trong nghiên cứu này có thành phần hóa học phù hợp với hợp thức CuS, với tỷ lệ Cu:S gần 1:1 và sự phân bố các nguyên tố đồng đều trong toàn bộ vật liệu.

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

Hình thái học và vi cấu trúc của vật liệu CuS đã được nghiên cứu thông qua hệ thống các phép phân tích hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM). Kết quả biểu diễn trên Hình 3.37.



Hình 3.37. Kết quả ảnh SEM, TEM, HRTEM của vật liệu CuS. a, d, g) CuS - 120; b, e, h) CuS – 150 và c, f, i) CuS -180.

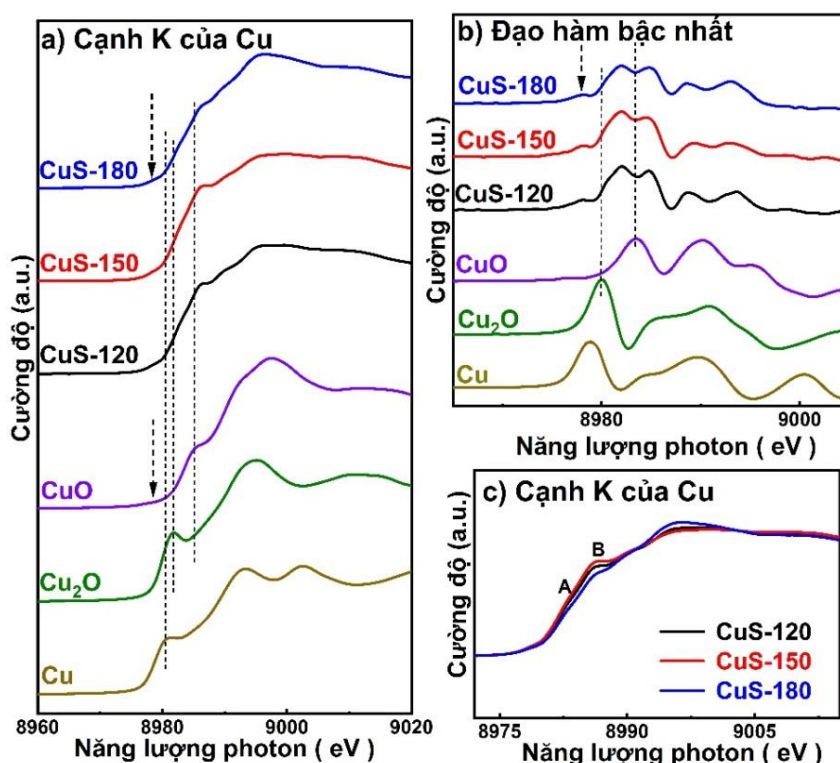
Ảnh SEM (Hình 3.37 a-c) cho thấy tất cả ba mẫu đều có hình thái học dạng khối cầu được tạo thành từ các khối cấu tạo nano trong khi hình thái chi tiết của từng mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ dung môi. Mẫu CuS-120 (Hình 3.37a) thể hiện các khối cầu được tạo nên từ các phiến vật liệu mỏng, định hướng ngẫu nhiên dẫn đến cấu trúc có độ xốp cao. Khi tăng nhiệt độ dung môi, mẫu CuS-150 (Hình 3.37 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 3.37 d-f) cũng khẳng định lại cả ba vật liệu CuS đều có dạng khối cầu đồng nhất.

Kết quả ảnh TEM độ phân giải cao (Hình 3.37 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.

3.3.5. Kết quả nghiên cứu XAS của vật liệu CuS

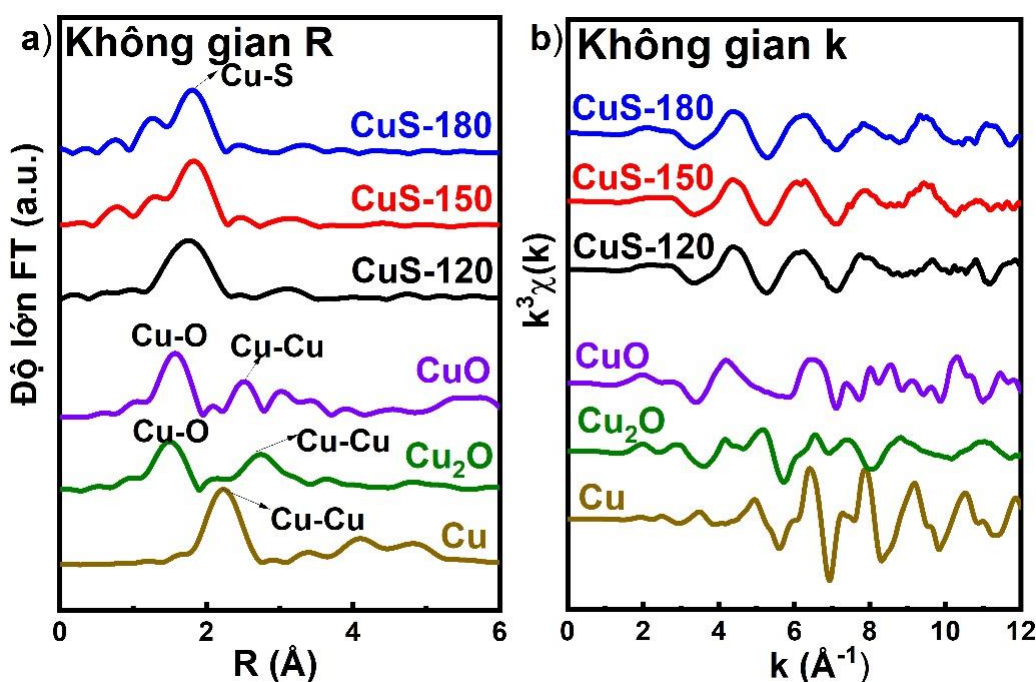
Phép phân tích quang phổ hấp thụ tia X đã được sử dụng để làm sáng tỏ cấu trúc điện tử và môi trường phối trí của Cu và S trong vật liệu nano CuS. Kết quả XAS sẽ cung cấp những thông tin liên quan đến số oxi hóa, số phối trí trong khoảng cách gần của từng nguyên tố và đặc điểm của quỹ đạo mà các kỹ thuật khác dựa trên nhiễu xạ không thể tiếp cận được. Hình 3.38 là kết quả XAS của vật liệu CuS.



Hình 3.38: Phổ hấp thụ tia X cạnh K của vật liệu CuS: a) Phổ cấu trúc biên gần hấp thụ tia X (XANES) cạnh K của Cu được chuẩn hóa với phổ tham chiếu của Cu, Cu₂O và CuO; b) Phổ XANES cạnh K của Cu đạo hàm bậc nhất làm nổi bật vị trí cạnh tương đối và đặc điểm tiền cạnh yếu liên quan đến trạng thái Cu²⁺; c) Hình phóng to phổ XANES cạnh K của Cu.

Trên hình 3.38 a, phổ cấu trúc biên gần hấp thụ tia X cạnh K của Cu (XANES Cu K-edge) đã chỉ ra rằng Cu K-edge của các vật liệu CuS nằm giữa phổ của Cu₂O và CuO, kết quả này giúp xác nhận sự cùng tồn tại hai số oxi hóa của Cu là Cu⁺ và Cu²⁺, phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã công bố trước đó [151]. Sự vắng mặt

của các đặc điểm phổ liên quan đến Cu kim loại cho thấy Cu chủ yếu được phối trí bởi các phối tử S^{2-} và S_2^{2-} . Phổ đạo hàm bậc nhất (Hình 3.40 b) biểu hiện một vai đỉnh nhỏ xung quanh vùng năng lượng photon 8977 eV, vai này bắt nguồn từ các chuyển tiếp lưỡng cực cấm $1s \rightarrow 3d$ tăng cường độ thông qua lai hóa $3d - 4p$. Đặc điểm này phản ánh sự phá vỡ đối xứng cục bộ xung quanh tâm Cu, phù hợp với sự cùng tồn tại môi trường phối trí của CuS_3 và CuS_4 . Quan sát kỹ hơn trên hình phóng to vùng cạnh tăng (Hình 3.38 c) cho thấy hai đặc điểm giống như vai (đánh dấu bằng vị trí của A và B). Từ các nghiên cứu đã công bố trước đây cho thấy đỉnh A có thể quy cho Cu_{D3h} , cụ thể là các trạng thái $1s \rightarrow 4p_z$ vuông góc với mặt phẳng tam giác bắt nguồn từ sự phá vỡ đối xứng cục bộ. Ngược lại đỉnh B liên quan đến các vị trí Cu_{Td} , nơi không có sự chuyển tiếp do có đối xứng cục bộ [152].



Hình 3.39: Phổ EXAFS cạnh K của Cu trên vật liệu CuS. a) phổ EXAFS biến đổi Fourier trọng số k^3 trong không gian R; b) Dao động EXAFS có trọng số k^3 tương ứng trong không gian k.

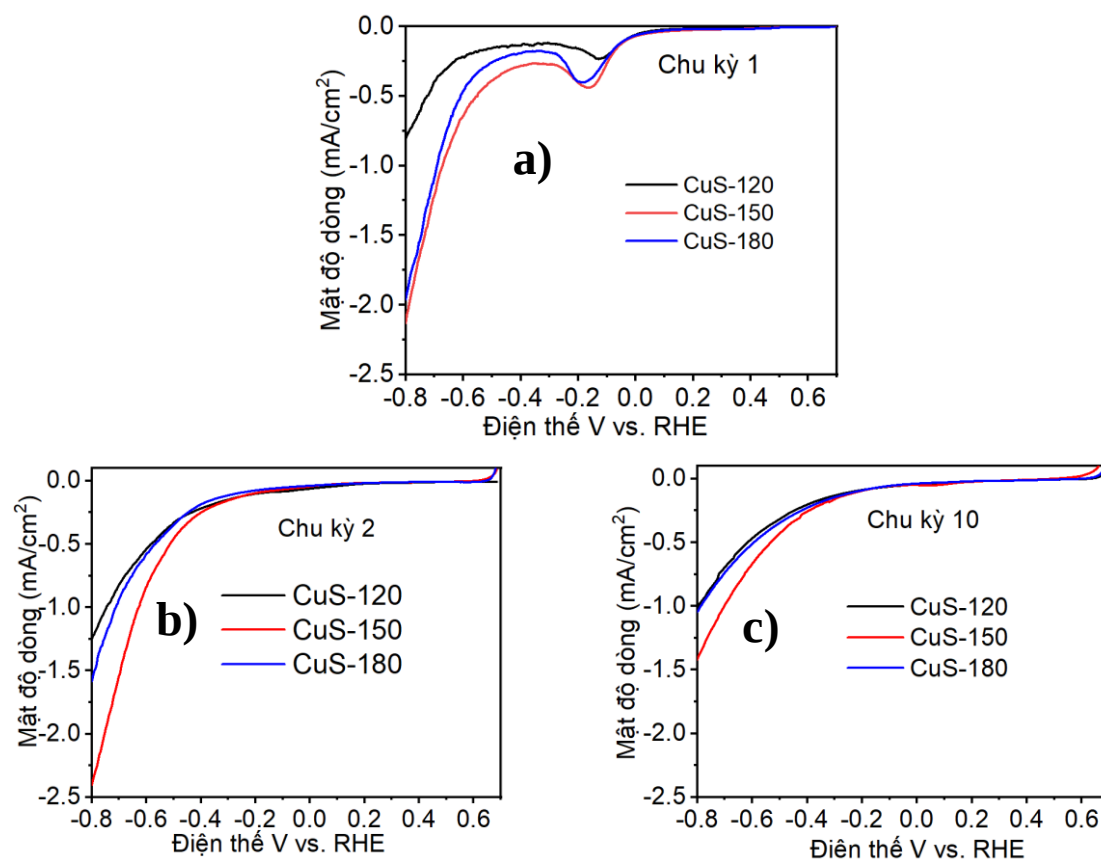
Môi trường phối trí cục bộ của Cu được kiểm tra thêm bằng phép phân tích cấu trúc hấp thụ tia X mở rộng (EXAFS), kết quả được biểu diễn trên hình 3.39. Trên hình 3.39 a, phổ biến đổi Fourier của các mẫu CuS có một đỉnh lớn tại khoảng 1.8 Å tương ứng với sự phối trí Cu-S lớp đầu tiên đồng thời không phát hiện thấy đường tán xạ tương ứng với phối trí Cu-Cu. Kết quả này khẳng định khi có mặt của sulfide thì sẽ không tồn tại trạng thái kim loại Cu trong vật liệu nano CuS. So với các mẫu CuS-120 và CuS-180, mẫu CuS-150 cho thấy cường độ EXAFS giảm nhẹ, cho thấy sự tăng cường trạng thái mất trật tự tĩnh hoặc sự phân bố rộng hơn của chiều dài liên kết Cu – S. Việc mất trật tự cục bộ phát sinh từ những biến dạng nhỏ trong sự phối trí đa diện Cu – S chứ không phải sự phân tách pha được kỳ vọng sẽ

điều chỉnh cấu trúc điện tử và tăng mật độ các vị trí có liên quan đến xúc tác, cụ thể là các vị trí Cu bị thiếu phối trí.

3.3.6. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa

3.3.6.1. Kết quả nghiên cứu đường quét thế tuyến tính LSV của vật liệu CuS

Vật liệu CuS sau khi tổng hợp xong bằng các phương pháp xác định cấu trúc như XRD, Raman và phương pháp xác định hình thái học bề mặt SEM, phổ EDX đã chỉ ra sự khác nhau trong cấu trúc, hình thái học và thành phần của các mẫu tổng hợp ở nhiệt độ nhiệt dung môi khác nhau. Trong phần này, tất cả các vật liệu được nghiên cứu tính chất điện hóa khử thông qua phép đo quét thế tuyến tính (LSV). LSV được quét với tốc độ 5 mV/s trong khoảng thế từ 0,6 đến -0,8 V vs. RHE và dung dịch điện ly là KHCO_3 0,1 M sục CO_2 bão hòa trong khoảng thời gian 30 phút trước khi áp thế. Điện cực được sử dụng là tấm than chì (graphit) với diện tích giới hạn phủ lớp xúc tác CuS là $0,283 \text{ cm}^2$.



Hình 3.40. Kết quả LSV của các vật liệu CuS trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , tốc độ quét 5 mV/s với khoảng thế từ 0,6 đến -0,8 V vs. RHE.

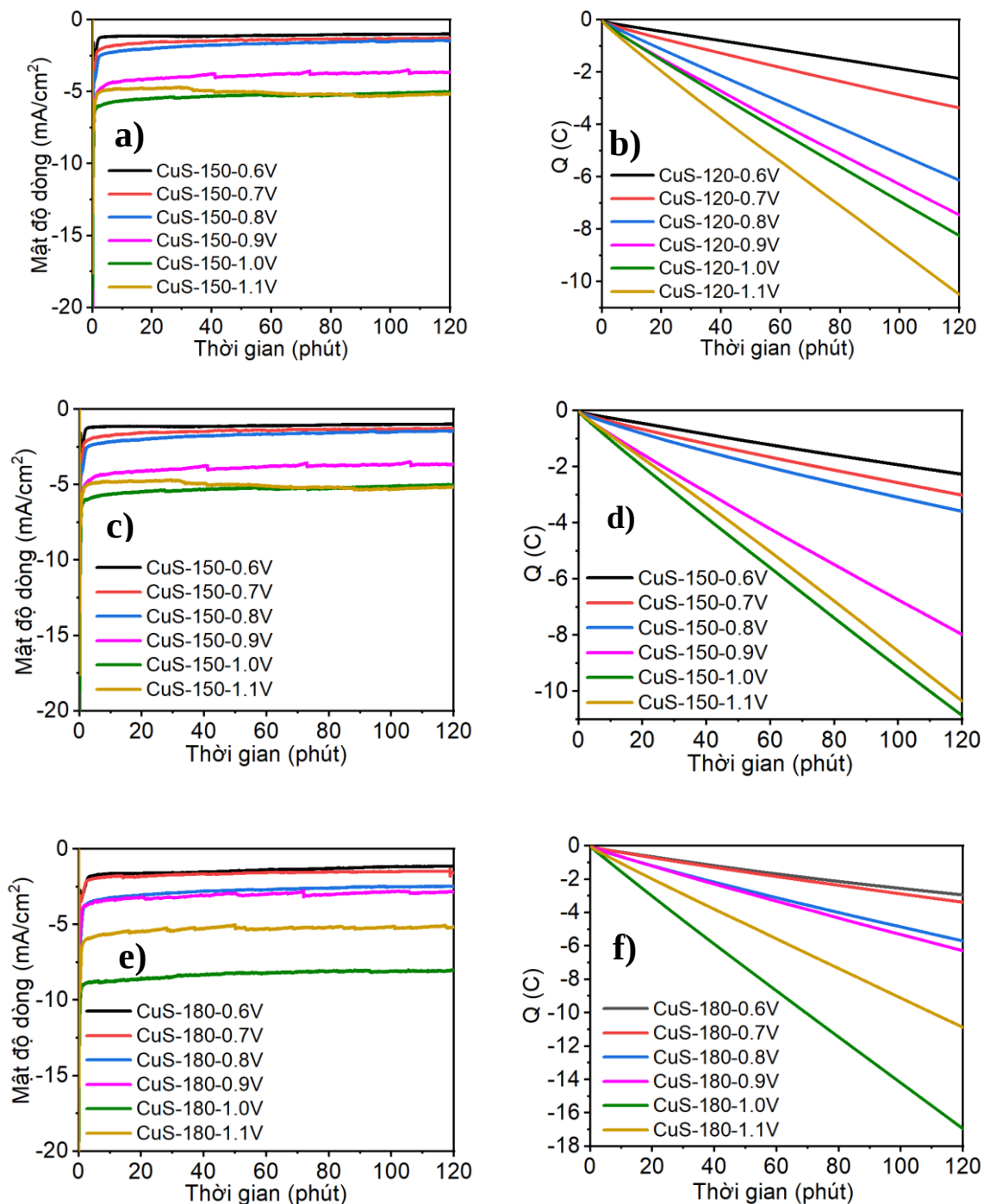
Hình 3.40. là đường quét LSV của các vật liệu CuS ở lần quét thứ 1, 2 và 10 để biết hoạt tính xúc tác của vật liệu CuS cũng như độ ổn định của xúc tác cho phản ứng khử CO_2 điện hóa. Ở lần quét đầu tiên, cả 3 vật liệu đều xuất hiện 1 đỉnh khử lần lượt ở -0,126; -0,163 và -0,185 V vs. RHE đối với CuS-120, CuS-150 và CuS-

180 đặc trưng cho sự khử từ Cu^{2+} về Cu^0 . Thế khử tăng dần khi nhiệt độ nhiệt dung môi tăng chứng tỏ độ kết tinh càng cao và cấu trúc có trật tự càng dài thì quá trình khử vật liệu về Cu kim loại càng khó. Thế khử này nhỏ hơn thế khởi phát (onset potential) của vật liệu chứng tỏ sự khử bản thân vật liệu xảy ra trong quá trình điện hóa diễn ra trước sự khử CO_2 . Các đường quét tuyến tính LSV tiếp theo không thấy xuất hiện các đỉnh khử này nữa chứng tỏ bề mặt điện cực đã khử hoàn toàn Cu^{2+} về Cu^0 sau lần quét đầu tiên. Khi quan sát mật độ dòng xúc tác ở các lần quét thứ 2 tới lần quét thứ 10, ta thấy mật độ dòng giảm dần chứng tỏ sự suy giảm hoạt tính xúc tác do các nguyên nhân điện cực bong cơ học hoặc do bản thân xúc tác bị suy giảm số tâm hoạt động xúc tác sau mỗi lần quét LSV. So sánh mật độ dòng của 3 vật liệu CuS thấy rằng ở tất cả các chu kỳ thì vật liệu CuS-150 cho mật độ dòng lớn nhất và ở chu kỳ 10 có mật độ dòng là $-1,4 \text{ mA/cm}^2$ ở điện thế $-0,8 \text{ V vs. RHE}$. Hoạt tính xúc tác vượt trội của mẫu CuS-150 có thể được giải thích bằng cách xem xét cả cấu trúc ban đầu và đặc tính điện tử của nó thông qua phép phân tích XAS. Như đã phân tích ở trên, CuS-150 sở hữu sự cân bằng tối ưu giữa độ kết tinh và sự rối loạn cấu trúc cục bộ được kỳ vọng sẽ tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự tương tác giữa các vị trí Cu trên bề mặt và phân tử khí CO_2 , từ đó thúc đẩy quá trình hấp phụ và hoạt hóa. Ngoài ra thì hình thái của vật liệu CuS-150 cũng tạo ra diện tích bề mặt vật liệu lớn có thể tiếp cận với dung dịch điện ly đồng thời duy trì tính bảo toàn của cấu trúc, cho phép vận chuyển điện tích hiệu quả trong toàn bộ lớp xúc tác. CuS-120 kích thước tinh thể nhỏ hơn và các phiến nano mỏng hơn sẽ có các vùng không ổn định nhiều hơn hoặc dẫn điện kém hơn, hạn chế sự truyền điện tích hiệu quả. CuS-180 có cấu trúc dày đặc và có độ kết tinh cao có thể hạn chế sự thâm nhập của chất điện ly làm giảm số lượng vị trí hoạt động tiếp xúc, dẫn đến hoạt tính thấp hơn. Ở chu kỳ 10, khi vật liệu đã ổn định có quá thế bắt đầu khoảng $-0,4 \text{ V vs. RHE}$. Phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa thường khử ở các thế khá sâu nên chọn điện thế từ $-0,6 \text{ V vs. RHE}$ trở xuống để điện phân xác định hiệu suất Faraday của các sản phẩm.

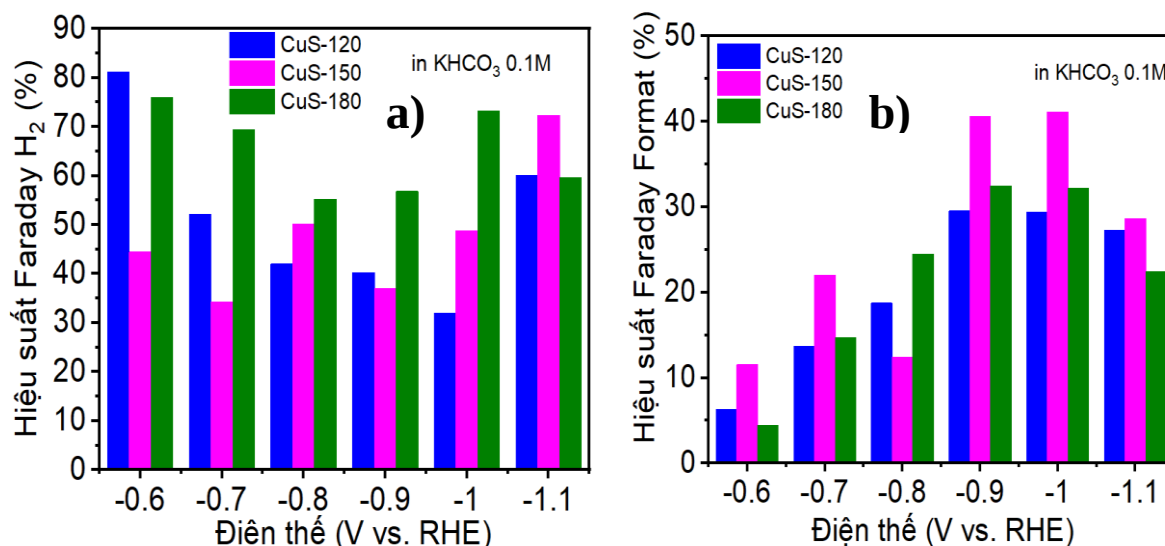
3.3.6.2. Kết quả nghiên cứu độ chọn lọc các sản phẩm của quá trình khử trên vật liệu CuS

Để kiểm tra độ chọn lọc đối với các sản phẩm của các vật liệu CuS, các điện cực được điện phân liên tục 2 giờ trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở các điện thế $-0,6$; $-0,7$; $-0,8$; $-0,9$; -1 ; $-1,1 \text{ V vs. RHE}$ (Hình 3.41). Hệ điện hóa được thiết kế kín để có thể phân tích sản phẩm dạng khí và dạng lỏng sau quá trình điện phân. Hiệu suất Faraday của từng sản phẩm được xác định và biểu diễn ở Hình

3.42. 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 3.41 a, c, e). Khi dịch chuyển điện thế sang vùng âm hơn, mật độ dòng tăng lên tương ứng, kéo theo điện lượng tích lũy cũng tăng lên (Hình 3.41 b, d, f).



Hình 3.41. Kết quả áp thế theo thời gian (CA) của các vật liệu CuS trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ($\text{pH} = 6,8$) ở các điện thế từ -0,6 V đến -0,9 V vs. RHE: a, c, e) kết quả I-t; b, d, f) kết quả Q-t.

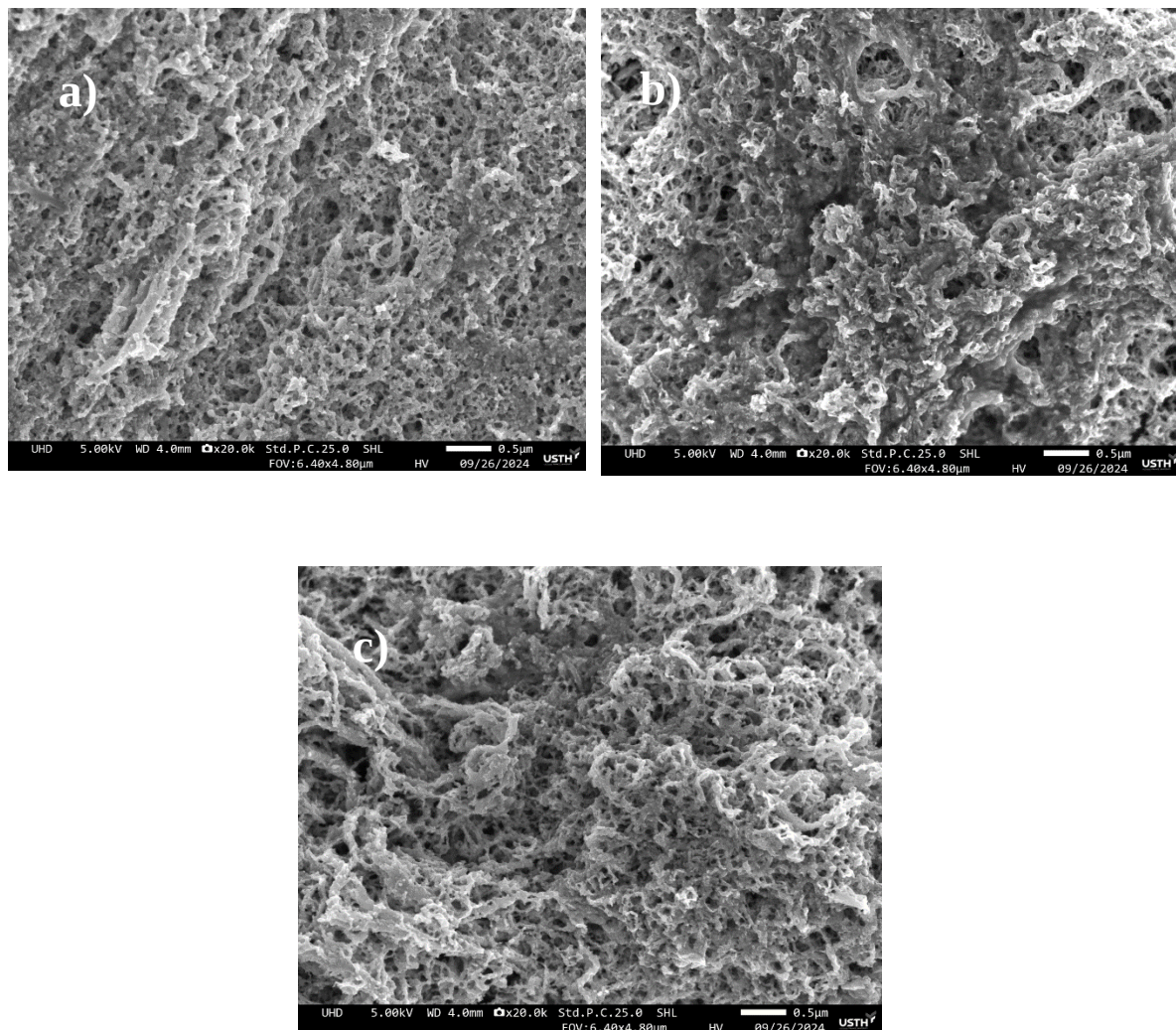


Hình 3.42. Hiệu suất Faraday của các vật liệu CuS ở các điện thế khác nhau (từ -0,6 đến -1,1 V vs. RHE) trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 tạo ra các sản phẩm a) Hydrogen; b) Formate.

Hình 3.42 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 phiếm 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^- [55]. 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. CuS-150 cũng thể hiện hiệu suất xúc tác cho sản phẩm HCOO^- tại tất cả các điện thế cao hơn hai mẫu CuS-120 và CuS-180. Xu hướng này cho thấy mẫu CuS-150 cung cấp môi trường bề mặt hóa học thúc đẩy hiệu quả hơn con đường sản xuất CO_2 thành formate đồng thời ức chế con đường giải phóng hydrogen. Việc hiệu suất tạo ra sản phẩm formate nhiều nhất trên điện cực CuS-150 được giải thích nhờ quá trình kết tinh tinh thể có những vùng đối xứng và bất đối xứng dẫn tới những liên kết tinh thể chưa ổn định từ đó hình thành các tâm hoạt động xúc tác sau quá trình khử vật liệu tốt hơn.

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

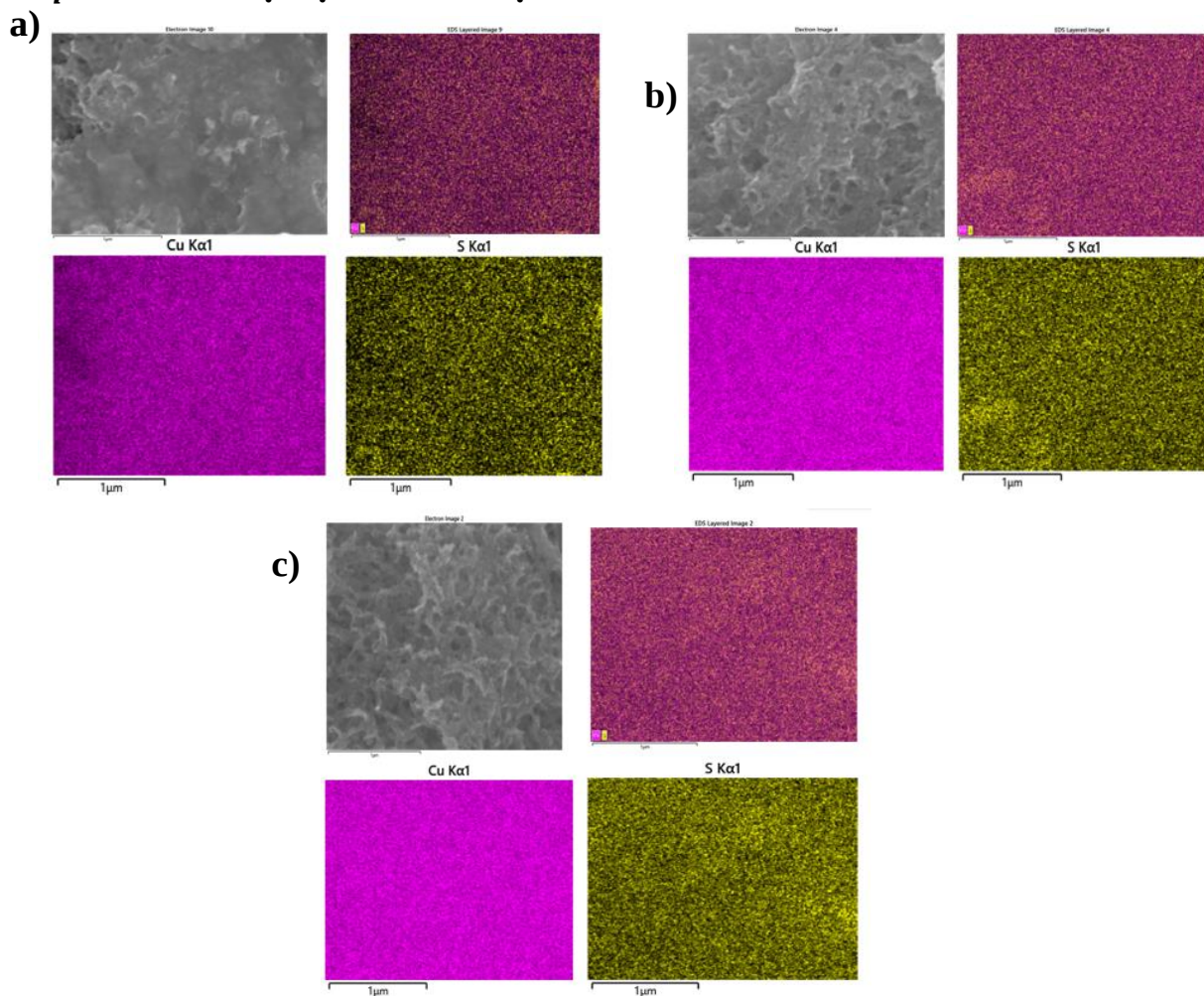
Để tìm hiểu về cơ chế hoạt động xúc tác trên các điện cực CuS, điện cực sau quá trình điện phân liên tục 2 giờ được khảo sát cấu trúc và hình thái. Kết quả ảnh SEM của vật liệu CuS sau điện phân.



Hình 3.43. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuS sau điện phân 2 h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE
a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS - 180.

Hình 3.43 là ảnh SEM của các vật liệu CuS sau quá trình điện phân 2h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE. Từ ảnh SEM của các vật liệu sau điện hóa có cấu trúc dạng dây liên kết với nhau biến đổi hoàn toàn khác so với cấu trúc hình thái học ban đầu (Hình 3.37 a, b, c).

Kết quả EDX của vật liệu CuS sau điện hóa

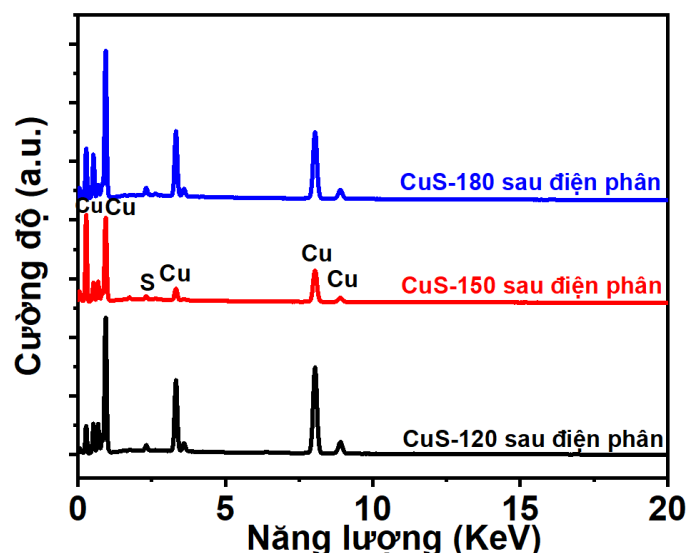


Hình 3.44. Kết quả EDS mapping của các vật liệu CuS sau điện phân 2 h trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 ở điện thế -1 V vs. RHE.

a) CuS - 120, b) CuS - 150, c) CuS - 180.

Bảng 3.8. Thành phần nguyên tố của Cu và S trong các vật liệu CuS sau điện hóa.

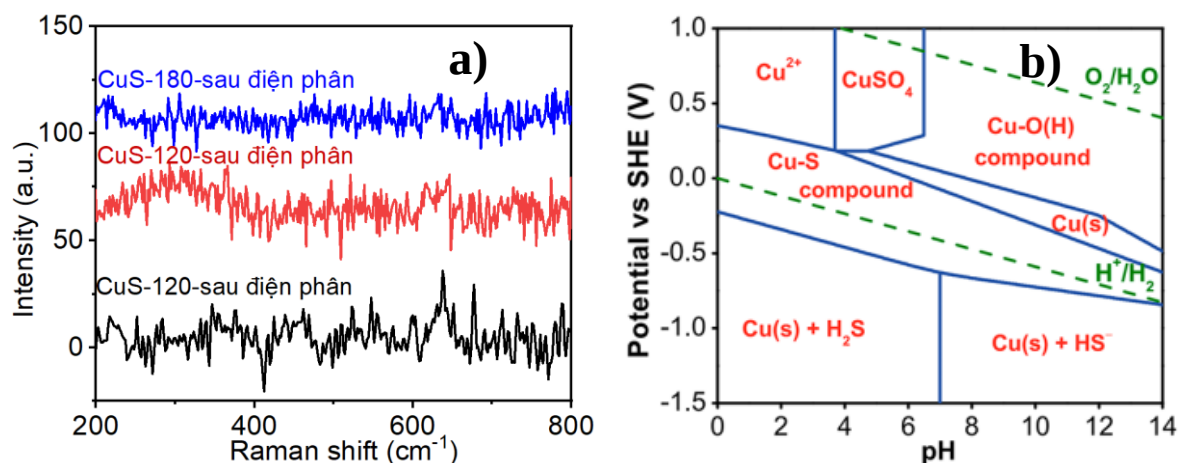
Vật liệu sau điện hóa	% nguyên tố Cu	% nguyên tố S
CuS-120	95,9	4,1
CuS-150	95,2	4,8
CuS-180	93,8	6,2



Hình 3.45. Kết quả EDX của vật liệu CuS sau điện phân 2 h 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 3.44) không còn xuất hiện sự phân tán của các nguyên tố Cu và S đồng đều như ban đầu (Hình 3.36). Từ Hình 3.45 và Bảng 3.8 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 Cu kim loại.

Phổ Raman của vật liệu CuS sau điện hóa



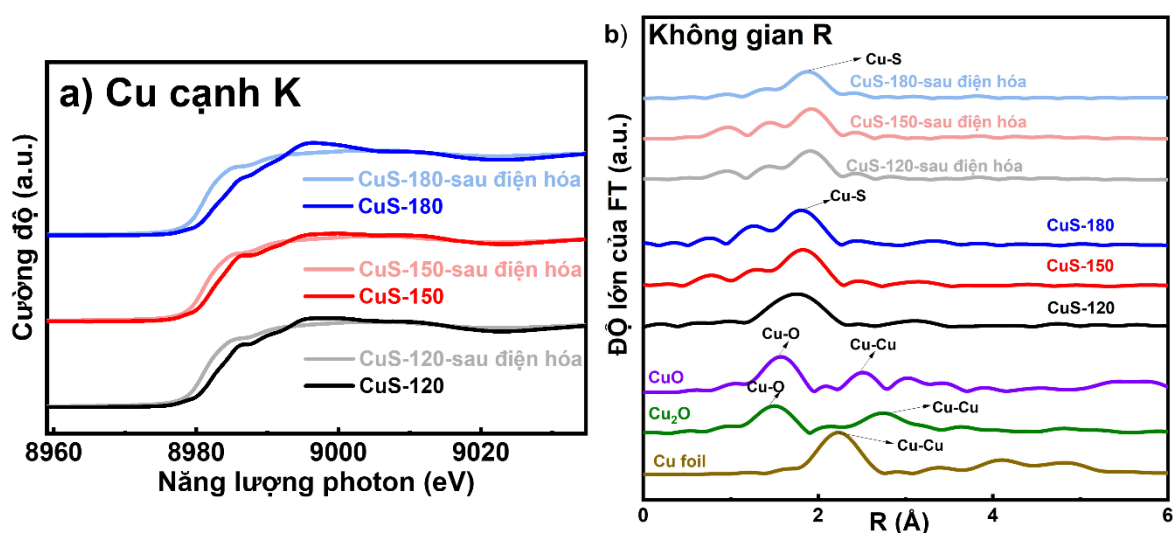
Hình 3.46. a) Phổ tán xạ Raman của các vật liệu sau khi điện phân 2 h ở điện thế -1 V vs. RHE trong dung dịch KHCO_3 0,1 M bão hòa CO_2 , b) biểu đồ Pourbaix của các hợp chất giữa Cu và S [25].

Hình 3.46 a là phổ Raman của vật liệu trước và sau điện phân, vật liệu CuS ban đầu ở cả ba vật liệu CuS-120, CuS-150, CuS-180 đều thấy xuất hiện hai đỉnh ở 262 và 274 đặc trưng cho liên kết Cu-S và S-S. Sau quá trình điện phân các đỉnh

đặc trưng này không thấy xuất hiện nữa và cũng không thấy bất kỳ tín hiệu nào trên phổ Raman, điều này chứng tỏ CuS đã bị khử hoàn toàn về kim loại Cu. Thật vậy, theo như biểu đồ Pourbaix của các hợp chất giữa Cu và S thì ở điện thế -1 V vs. RHE hay -1,6 V vs. SHE ở pH = 6,8 thì các vật liệu CuS sẽ biến đổi thành Cu kim loại và giải phóng khí H₂S (Hình 3.46 b). Điều này một lần nữa chứng minh sau quá trình khử CO₂ điện hóa vật liệu CuS biến đổi thành Cu kim loại và Cu mới thực sự là tâm xúc tác cho phản ứng khử CO₂ bằng điện hóa.

Kết quả nghiên cứu XAS của vật liệu CuS sau điện hóa

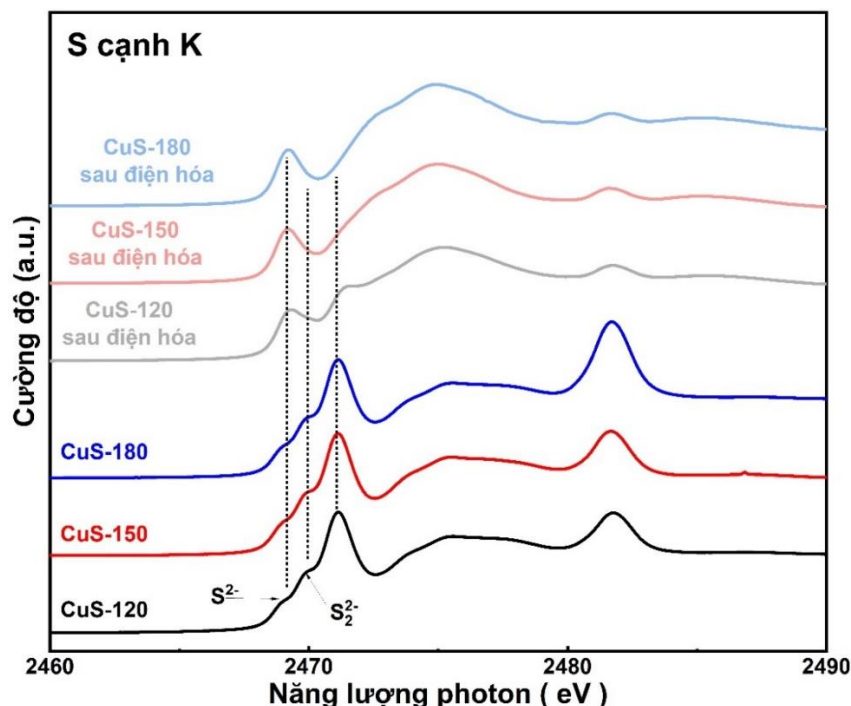
Kết quả XANES cạnh K của Cu (Hình 3.47 a) cho thấy sau quá trình hoạt động xúc tác liên tục, tất cả các mẫu đều có sự dịch chuyển rõ ràng của cạnh hấp thụ về phía năng lượng thấp hơn, điều này chứng tỏ sự khử một phần của Cu trong điều kiện điện hóa. Tuy nhiên, hình 3.47 b cho thấy phổ sau điện hóa không hội tụ về phổ giống với Cu kim loại chứng tỏ rằng không có sự chuyển đổi pha hoàn toàn từ CuS sang Cu thay vào đó vật liệu nano CuS vẫn giữ cấu trúc điện tử Cu-S



Hình 3.47. a) Phổ hấp thụ tia X cạnh K của Cu của vật liệu CuS trước và sau điện hóa; b) phổ EXAFS biến đổi Fourier trọng số k^3 trong không gian R trước và sau điện hóa.

Thông qua nghiên cứu phổ XANES cạnh K của S của các mẫu trước và sau điện hóa (Hình 3.48) sẽ cung cấp thêm thông tin về S. Các mẫu CuS trước khi chạy điện hóa cho thấy các đặc điểm đặc trưng liên quan đến sự cùng tồn tại của các phối tử S²⁻ và S₂²⁻, điều này đã được kiểm chứng trong các nghiên cứu đã được công bố [153]. Sau quá trình hoạt động điện hóa liên tục, phổ XANES cạnh K của S cho thấy sự suy giảm rõ rệt các đặc điểm liên quan đến S₂²⁻ kèm theo sự mở rộng phổ. Hiện tượng này chứng tỏ có sự phân cắt các liên kết S-S và một phần S ngay trên bề

mặt vùng tiếp xúc với dung dịch điện ly bị suy giảm trong khi S phía trong được bảo toàn.



Hình 3.48. Phổ XANES cạnh K của S trên các mẫu CuS trước và sau điện hóa cho thấy các đặc điểm phổ đặc trưng liên quan đến các nhóm S^{2-} và S_2^{2-} .

Kết luận về vật liệu xúc tác CuS

Tổng hợp các dữ liệu đã phân tích ở trên, chúng tôi kết luận rằng vật liệu CuS đã tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau khi hoạt động xúc tác khử CO_2 trong môi trường điện ly là dung dịch $KHCO_3$ 0.1 M sục bão hòa CO_2 sẽ giữ nguyên lõi CuS nhưng bề mặt tiếp xúc với dung dịch điện ly sẽ bị tái cấu trúc do quá trình khử CuS thành Cu kim loại. Bề mặt hóa học bao gồm phần lớn Cu kim loại nhưng vẫn còn tồn tại phối tử S^{2-} . Các công bố trước đây cũng chỉ ra rằng vật liệu CuS_x cũng bị biến đổi thành Cu kim loại trong đó S hoạt động như thành phần điều chỉnh cấu trúc và điện tử tạm thời trước khi bị loại bỏ một phần trong quá trình hoạt động xúc tác [154-156]. Cấu trúc ban đầu của vật liệu CuS cũng ảnh hưởng tới sự tái cấu trúc bề mặt và cách hoạt động trong quá trình khử CO_2 . Đối với mẫu CuS-150, độ kết tinh với mức độ vừa phải và biến dạng điện tử cục bộ tạo điều kiện thuận lợi cho sự suy giảm của S được kiểm soát và hình thành mạng lưới Cu giàu khuyết tật với sự điều chỉnh dị nguyên tử còn lại. Các nghiên cứu trước đây cũng đã chứng minh rằng bề mặt của Cu được làm biến đổi bằng S hoặc có nguồn gốc từ S có thể làm suy yếu sự hấp phụ hydro và tăng cường sự ổn định của chất trung gian *OCHO , do đó thúc đẩy con đường khử CO_2 thành formate thông qua quá trình trao đổi 2 điện tử [157, 158].

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Với mục tiêu là tổng hợp vật liệu xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa, luận án đã tập trung nghiên cứu chế tạo một số xúc tác dựa trên cơ sở Cu bao gồm: CuO, CuS, spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (CFO); nghiên cứu cấu trúc, hình thái học; độ chọn lọc của mỗi xúc tác cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa và nghiên cứu sự biến đổi của các vật liệu xúc tác sau quá trình khử CO_2 của các vật liệu trên. Từ kết quả nghiên cứu nhận được, có thể kết luận một số điểm chính sau:

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 (FE) đạt 26% cho sản phẩm formate (HCOO^-) 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 (CH_3COO^-) 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, cho mật độ dòng cao nhất (-1.4 mA/cm² tại -0.8 V sau 10 chu kỳ) và 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 -1,0 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.

Kiến nghị:

Các vật liệu khối trong luận án (CuO , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, CuS) sau điện phân đều chuyển về kim loại (Cu^0 , Fe^0) đóng vai trò trung tâm hoạt động. Tuy nhiên, chỉ một phần nhỏ nguyên tử bề mặt tham gia xúc tác. SAC (single atom catalyst) với các nguyên tử kim loại riêng lẻ được cố định trên chất mang, tối đa hóa hiệu suất sử dụng nguyên tử (~100%), đồng thời môi trường phối trí độc đáo xung quanh nguyên tử đơn (ví dụ: N, O, S, C) có thể được thiết kế để điều khiển chính xác quá trình hấp phụ chất phản ứng và ổn định chất trung gian, từ đó dẫn hướng phản ứng đến sản phẩm mong muốn với độ chọn lọc cực cao.

Trong luận án đã xác định cấu trúc, hình thái học của các vật liệu xúc tác sau quá trình điện phân. Qua đó, cơ chế phản ứng khử CO_2 được gián tiếp đề xuất. Hướng nghiên cứu sẽ thực hiện tiếp sau luận án là: áp dụng rộng rãi hơn các kỹ thuật phân tích *in-situ/operando* (như Raman, XAS, XRD) để quan sát trực tiếp sự biến đổi cấu trúc, trạng thái hóa trị của xúc tác và sự hình thành các chất trung gian trong quá trình phản ứng điện hóa. Cùng với việc kết hợp với phương pháp phiên mật độ hàm để tính toán lý thuyết. Những điều này là chìa khóa để thiết lập mối quan hệ cấu trúc - tính chất - hoạt tính một cách chắc chắn.

Luận án dùng hệ điện phân chữ H để điện phân, nếu sử dụng thời gian dài thì lượng CO_2 sẽ dần dần mất đi. Do đó, nhóm nghiên cứu sẽ thiết lập các thí nghiệm đánh giá hiệu suất trong các hệ điện hóa thể hệ khác như hệ điện phân có dòng chảy (flow cell), hệ điện phân nhiều lớp có màng ngăn (MEA - Membrane Electrode Assembly) với mật độ dòng cao để đánh giá tiềm năng ứng dụng thực tế của các vật liệu, vượt ra khỏi các điều kiện phòng thí nghiệm quy mô nhỏ.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH

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).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Rapier, 2025, *Global Energy Review 2025*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>.
2. G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, 2013, Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energy & Environmental Science*, 6(6), pp. 1711-1731.
3. Matthew J., Wesley L., Feng J., 2018, General techno-economic analysis of CO₂ electrolysis systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57 (6), pp. 2165 – 2177.
4. Y. Hori, 2008, Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 42, pp. 89-189.
5. T. Cheng, H. Xiao, W. A. Goddard, 2017, Full atomistic reaction mechanism with kinetics for CO reduction on Cu (100) from ab initio molecular dynamics free-energy calculations at 298 K, *PNAS*, 114(8), pp. 1795-1800.
6. Q. Ding, X. Li, H. Liang, Y. Ni, Y. Wang, J. Liu, 2023, Electrochemical CO₂ reduction by Cu-VIA (O, S, Se, Te) compounds and their derivatives: review, *Materials Today Sustainability*, 24, pp. 100516.
7. F. S. Ke, X. C. Liu, J. Wu, P. P. Sharma, Z. Y. Zhou, J. Qiao, X. D. Zhou, 2017, Selective formation of C₂ products from the electrochemical conversion of CO₂ on CuO-derived copper electrodes comprised of nanoporous ribbon arrays, *Catalysis Today*, 288, pp. 18-23.
8. A. W. Kahsay, K. B. Ibrahim, M. C. Tsai, M. K. Birhanu, S. A. Chala, W. S. Nien, B. J. Hwang, 2019, Selective and low overpotential electrochemical CO₂ reduction to formate on CuS decorated CuO heterostructure, *Catalysis Letters*, 149, pp. 860-869.
9. J. Zander, M. Weiss, R. Marschall, 2023, Fast and facile microwave synthesis of cubic CuFe₂O₄ nanoparticles for electrochemical CO₂ reduction, *Advanced Energy and Sustainability Research*, 4(4), p. 2200184.
10. J. Wang, J. Zhang, C. Chen, 2025, Electrochemical CO₂RR to C₂₊ products: A vision of dynamic surfaces of Cu-based catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 68, pp. 83-102.

11. Lê Viết Hải, Nguyễn Thị Trúc Quyên, Trần Văn Mẫn, 2018, Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hóa cho phản ứng khử CO₂ trong dung dịch nước, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 60(8), tr. 46-49.
12. Phan Thanh Hải, Huỳnh Thị Miên Trung, 2023, Study on synthesis and the CO₂ electrochemical reduction of Cu nanomaterials, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(2), pp. 15-19.
13. G. Marbán, T. V. Solís, 2007, *Towards the hydrogen economy?*, International Journal of Hydrogen Energy, 32(12), pp. 1625 – 1637.
14. Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, 2017, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 355(6321), pp. 4998.
15. J. Alboa, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño and A. Irabien, 2015, Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol, *Green Chemistry*, 17(4), pp. 2304–2324.
16. A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, 2013, Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation, *Chemical Reviews*, 113 (8), pp. 6621 – 6658.
17. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goeppert, 2011, Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future, *Journal of the American Chemical Society*, 133(33), pp. 12881-12898.
18. W. Luo, Z. Yang, Z. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, 2011, Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode, *Energy Environ. Sci.*, 4, pp. 4046-4051.
19. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, 2012, Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂, *Annual Review of Physical Chemistry*, 63(1), pp. 541-569.
20. S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, 2010, Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, *ACS Nano*, 4(3), pp. 1259-1278.

21. D. Ren, J. Fong, B. S. Yeo, 2018, The effects of currents and potentials on the selectivities of copper toward carbon dioxide electroreduction, *Nature Communications*, 9, pp. 1-8.
22. D. R. Kauffman, J. Thakkar, R. Siva, C. Matranga, P. R. Ohodnicki, C. Zeng, R. Jin, 2015, Efficient electrochemical CO₂ conversion powered by renewable energy, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(28), pp. 15626-15632.
23. J. Lin, Y. Zhang, P. Xu, L. Chen, 2023, CO₂ electrolysis: Advances and challenges in electrocatalyst engineering and reactor design, *Materials Reports: Energy*, 3(2), pp. 100194.
24. J. Choi, H. Lim, S. Surendran, S. Park, J. Shim, G. H. Jeong, U. Sim, 2025, Harnessing electrochemical CO₂ reduction and assisted water electrolysis via constrained thermodynamic modeling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 27(33), pp. 17198-17211.
25. D. Liu, Y. Liu, M. Li, 2020, Understanding how atomic sulfur controls the selectivity of the electroreduction of CO₂ to formic acid on genaelic Cu surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(11), pp. 6145-6153.
26. A. Garza, A. T. Bell, M. H. Gordon, 2018, Mechanism of CO₂ reduction at copper surfaces: pathways to C₂ products, *ACS Catalysis*, 8(2), pp. 1490-1499.
27. T. N. Nguyen, J. Guo, A. Sachindran, F. Li, A. Seifitokaldani, C. T. Dinh, 2021, Electrochemical CO₂ reduction to ethanol: from mechanistic understanding to catalyst design, *Journal of Materials Chemistry A*, 9(21), pp. 12474-12494.
28. K. J. P. Schouten, Z. Qin, E. P. Gallent, M. T. M. Koper, 2012, Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 134(24), pp. 9864-9867.
29. K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. V. Ham, Z. Qin, M. T. M. Koper, 2011, A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes, *Chemical Science*, 2(10), pp. 1902-1909.
30. T. K. Todrova, M. W. Schreiber, M. Fortecave, 2019, Mechanistic understanding of CO₂ reduction reaction (CO₂RR) toward multicarbon products by heterogeneous copper-based catalysts, *ACS Catalysis*, 10(3), pp. 1754-1768.

31. S. Jiang, K. Klingan, C. Pasquini, H. Dau, 2019, New aspects of operando Raman spectroscopy applied to electrochemical CO₂ reduction on Cu foams, *The Journal of Chemical Physics*, 150(4), pp. 041718.
32. K. P. Kuhl, T. Hatsukade, E. R. Cave, D. N. Abram, J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, 2014, Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 136(40), pp. 14107–14113.
33. A. Bagger, W. Ju, An. S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeis, 2017, Electrochemical CO₂ reduction: a classification problem, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 18(22), pp. 3266-3273.
34. Y. Wang, C. Niu, D. Wang, 2018, Metallic nanocatalysts for electrochemical CO₂ reduction in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 527, pp. 95-106.
35. D. D. Zhu, J. L. Liu, S. Z. Qiao, 2016, Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide, *Advanced Materials*, 28(18), pp. 3423-3452.
36. Z. Xing, L. Hu, D. S. Ripatti, X. Hu, X. Feng, 2021, Enhancing carbon dioxide gas-diffusion electrolysis by creating a hydrophobic catalyst microenvironment, *Nature Communications*, 12(136), pp. 1-11.
37. T. Moller, W. Ju, A. Bagger, X. Wang, F. Luo, T. N. Thanh, A. S. Varela, J. Rossmeisl, P. Strasse, 2018, Efficient CO₂ to CO electrolysis on solid Ni–N–C catalysts at industrial current densities, *Energy & Environmental Science*, 12, p. 640-647.
38. C. T. Dinh, T. Burdyny, M. G. Kibria, A. Seifitokaldani, C. M. Gabardo, F. P. G. Arquer, A. Kiani, J. P. Edwards, P. D. Luna, O. S. Bushuyev, Chengqin Zou, Rafael Quintero-Bermudez, Yuanjie Pang, David Sinton, Edward H. Sargent, 2018, CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface, *Science*, 360(6390), p. 783-787.
39. M. Zhong, K. Tran, Y. Min, C. Wang, Z. Wang, C. T. Dinh, P. D. Luna, Z. Yu, A. S. Rasouli, P. Brodersen, S. Sun, Ol. Voznyy, C. S. Tan, M. Askerka, F. Che, M. Liu, A. Seifitokaldani, Y. Pang, S. C. Lo, A. Ip, Z. Ulissi, E. H. Sargent, 2020, Accelerated discovery of CO₂ electrocatalysts using active machine learning, *Nature*, 581(7807), pp. 178-183.

40. Q. Gong, P. Ding, M. Xu, X. Zhu, M. Wang, J. Deng, Q. Ma, N. Han, Y. Zhu, J. Lu, Z. Feng, Y. Li, W. Zhou, Y. Li, 2019, Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction, *Nature Communications*, 10, pp. 2807.
41. Y. Xing, X. Kong, X. Guo, Y. Liu, Q. Li, Y. Zhang, Y. Sheng, X. Yang, Z. Geng, J. Zeng, 2020, Bi@Sn core-shell structure with compressive strain boosts the electroreduction of CO₂ into formic acid, *Advanced Science*, 7(22), pp. 1902989.
42. Y. C. Li, Z. Wang, T. Yuan, D. H. Nam, M. Luo, J. Wicks, B. Chen, J. Li, F. Li, F. P. G. Arquer, Y. Wang, C. T. Dinh, Oleksandr Voznyy, David Sinton, Edward H. Sargent, 2019, Binding site diversity promotes CO₂ electroreduction to ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, 141(21), pp. 8584-8591.
43. X. Wang, Z. Wang, F. P. G. Arquer, C. T. Dinh, A. Ozden, Y. C. Li, D. H. Nam, J. Li, Y. S. Liu, J. Wicks, Z. Chen, M. Chi, B. Chen, Y. Wang, J. Tam, J. Y. Howe, A. Proppe, P. Todorović, F. Li, T. T. Zhuang, C. M. Gabardo, A. R. Kirmani, C. McCallum, S. Fu Hung, Y. Lum, M. Luo, Y. Min, A. Xu, C. P. O'Brien, B. Stephen, B. Sun, A. H. Ip, L. J. Richter, S. O. Kelley, D. Sinton, E. H. Sargent, 2020, Efficient electrically powered CO₂-to-ethanol via suppression of deoxygenation, *Nature Energy*, 5(6), pp. 478-486.
44. D. Yang, Q. Zhu, C. Chen, H. Liu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, S. Liu, B. Han, 2019, Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts, *Nature Communications*, 10(1), pp. 677.
45. Y. Liu, S. Chen, X. Quan, H. Yu, 2015, Efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to acetate on nitrogen-doped nanodiamond, *Journal of the American Chemical Society*, 137(36), pp. 11631-11636.
46. C. Genovese, M. E. Schuster, E. K. Gibson, D. Gianolio, V. Posligua, R. G. Crespo, G. Cibir, P. P. Wells, D. Garai, V. Solokha, S. K. Calderon, J. J. Velasco-Velez, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Held, G. Centi, R. Arrigo, 2018, Operando spectroscopy study of the carbon dioxide electro-reduction by iron species on nitrogen-doped carbon, *Nature Communications*, 9(1), pp. 935.
47. E. L. Clark, J. Resasco, A. Landers, J. Lin, L. T. Chung, A. Walton, C. Hahn, T. F. Jaramillo, A. T. Bell, 2018, Data acquisition protocols and reporting standards for studies of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *ACS Catalysis*, 8(7), pp. 6560-6570.

48. M. G. Kibria, C. T. Dinh, A. Seifitokaldani, P. D. Luna, T. Burdyny, R. Q. Bermudez, M. B. Ross, O. S. Bushuyev, F. P. G. Arquer, P. Yang, D. Sinton, E. H. Sargent, 2018, A surface reconstruction route to high productivity and selectivity in CO₂ electroreduction toward C₂⁺ hydrocarbons, *Advanced Materials*, 30(49), pp. 180486.
49. C. Kim, T. Eom, M. S. Jee, H. Jung, H. Kim, B. K. Min, Y. J. Hwang, 2017, Insight into electrochemical CO₂ reduction on surface-molecule-mediated Ag nanoparticles, *ACS Catalysis*, 7(1), pp. 779-785.
50. S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, 2019, Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte, *Chemical Reviews*, 119(12), pp. 7610-7672.
51. K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, 2012, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy and Environmental Science*, 5(5), pp. 7050-7059.
52. J. J. Lv, M. Jouny, W. Luc, W. Zhu, J. J. Zhu, F. Jiao, 2018, A highly porous copper electrocatalyst for carbon dioxide reduction, *Advanced Materials*, 30(49), pp. 1803111.
53. T. T. H. Hoang, S. Verma, S. Ma, T. T. Fister, J. Timoshenko, A. I Frenkel, P. J. A. Kenis, A. A. Gewirth, 2018, Nanoporous copper–silver alloys by additive-controlled electrodeposition for the selective electroreduction of CO₂ to ethylene and ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, 140(17), pp. 5791-5797.
54. L. R. L. Ting, O. Pique, S. Y. Lim, M. Tanhaei, F. C. Vallejo, B. S. Yeo, 2020, Enhancing CO₂ electroreduction to ethanol on copper–silver composites by opening an alternative catalytic pathway, *ACS Catalysis*, 10(7), p. 4059-4069.
55. Y. Huang, Y. Deng, A. D. Handoko, G. K. L. Goh, B. S. Yeo, 2018, Rational design of sulfur-doped copper catalysts for the selective electroreduction of carbon dioxide to formate, *ChemSusChem*, 11(1), pp. 320-326.
56. T. Shinagarwa, G. O. Larrazábal, A. J. Martín, F. Krumeich, J. P. Ramirez, 2018, Sulfur-modified copper catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, *ACS Catalysis*, 8(2), pp. 837-844.

57. Zhu Q. G., Sun X. F., Kang X. C., Ma J., Qian Q. L., Han B. X., 2016, Cu₂S on Cu foam as highly efficient electrocatalyst for reduction of CO₂ to formic acid, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 32(1), pp. 261-266.
58. A. Mukherjee, M. Abdinejad, S. S. Mahapatra, B. C. Ruidas, 2024, Controlled synthesis of copper sulfide-based catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to formic acid and beyond: a review, *Energy Advances*, 3(11), pp. 2704-2737.
59. H. Xiao, W. A. Goddard, T. Cheng, Y. Liu, 2017, Cu metal embedded in oxidized matrix catalyst to promote CO₂ activation and CO dimerization for electrochemical reduction of CO₂, *PNAS*, 114(26), pp. 6685-6688.
60. R. M. Arán-Ais, F. Scholten, S. Kunze, R. Rizo, B. R. Cuenya, 2020, The role of in situ generated morphological motifs and Cu (i) species in C₂₊ product selectivity during CO₂ pulsed electroreduction, *Nature Energy*, 5(4), pp. 317-325.
61. Q. Lu, J. Rosen, F. Jiao, 2015, Nanostructured metallic electrocatalysts for carbon dioxide reduction, *ChemCatChem*, 7(1), pp. 38-47.
62. E. J. Dufek, T. E. Lister, M. E. McIlwain, 2012, Influence of electrolytes and membranes on cell operation for syn-gas production, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(4), pp. B48 –B50.
63. H. Shin, K. U. Hansen, F. Jiao, 2021, Techno-economic assessment of low-temperature carbon dioxide electrolysis, *Nature Sustainability*, 4(10), pp. 911-919.
64. J. M. Ramos, R. C. Pupillo, T. P. Keane, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, 2015, Efficient conversion of CO₂ to CO using tin and other inexpensive and easily prepared post-transition metal catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 137(15), pp. 5021-5027.
65. B. A. Rosen, A. S. Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, Richard I. Masel, 2011, Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials, *Science*, 334(6056), pp. 643-644.
66. J. M. Ramos, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, 2014, Efficient reduction of CO₂ to CO with high current density using *in situ* or *ex situ* prepared Bi-based materials, *Journal of the American Chemical Society*, 136(23), pp. 8361-8367.
67. C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. B. Kerr, J. Newman, 2007, Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H₂) from CO₂ and H₂O reduction at room temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1), p. B42-B49.

68. J. He, N. J. J. Johnson, A. Huang, C. P. Berlinguette, 2018, Electrocatalytic alloys for CO₂ reduction, *ChemSusChem*, 11(1), pp. 48-57.
69. M. Winzely, A. H. Clark, D. Balalta, P. Chauhan, P. M. Leidinger, M. Fikry, T.D. Wild, M. Georgi, A. Eychmuller, S. Bals, T. J. Schmidt, J. Herranz, 2025, Monitoring the Activation of a AuCu Aerogel CO₂-Reduction Electrocatalyst via Operando XAS, *Langmuir*, 41(17), pp. 11026-11036.
70. F. A. Rollier, V. Muraves, N. Kosivov, T. Wissink, D. Anastasiadi, B. Ligt, L. Barthe, M. C. Figueiredo, E. J. M. Hensen, 2025, Cu–Ag interactions in bimetallic Cu–Ag catalysts enhance C₂⁺ product formation during electrochemical CO reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 13(3), pp. 2285-2300.
71. A. Aljabour, H. Coskun, X. Zheng, M. G. Kibria, M. Strobel, S. Hild, M. Kehr, D. Stifter, E. H. Sargent, P. Stadler, 2019, Active sulfur sites in semimetallic titanium disulfide enable CO₂ electroreduction, *ACS Catalysis*, 10(1), pp. 66-72.
72. M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Klie, P. Kral, J. Abiad, A. Salehi-Khojin, 2014, Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges, *Nature Communications*, 5(1), pp. 4470.
73. X. Sun, Q. Zhu, X. Kang, H. Liu, Q. Qian, Z. Zhang, B. Han, 2016, Molybdenum–bismuth bimetallic chalcogenide nanosheets for highly efficient electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol, *Angewandte Chemie International Edition*, 128(23), pp. 6883-6887.
74. G. Shi, L. Yu, X. Ba, X. Zhang, J. Zhou, Y. Yu, 2017, Copper nanoparticle interspersed MoS₂ nanoflowers with enhanced efficiency for CO₂ electrochemical reduction to fuel, *Dalton Transactions*, 46(32), pp. 10569-10577.
75. C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J. M. Savéant, 2012, A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, 338(6103), pp. 90-94.
76. W. Ju, A. Bagger, G. P. Hao, A. S. Varela, I. Sinev, V. Bon, B. R. Cuenya, S. Kaskel, J. Rossmeisl, P. Strasser, 2017, Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO₂, *Nature Communications*, 8(1), pp. 944.

77. A. Taheri, E. J. Thompson, J. C. Fettinger, L. A. Berben, 2015, An iron electrocatalyst for selective reduction of CO₂ to formate in water: Including thermochemical insights, *ACS Catalysis*, 5(12), pp. 7140-7151.
78. C. Cometto, L. Chen, D. Mendoza, B. L. Kaiser, T. C. Lau, M. Robert, 2019, An iron quaterpyridine complex as precursor for the electrocatalytic reduction of CO₂ to methane, *ChemSusChem*, 12(19), pp. 4500-4505.
79. S. Back, J. Lim, N. Y. Kim, Y. H. Kim, Y. Jung, 2017, Single-atom catalysts for CO₂ electroreduction with significant activity and selectivity improvements, *Chemical Science*, 8(2), pp. 1090-1096.
80. S. Zhao, S. Guo, C. Zhu, J. Gao, H. Li, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, 2017, Achieving electroreduction of CO₂ to CH₃OH with high selectivity using a pyrite–nickel sulfide nanocomposite, *RSC Advances*, 7(3), pp. 1376-1381.
81. Y. Yan, K. Li, X. Chen, Y. Yang, J. M. Lee, 2017, Heterojunction-Assisted Co₃S₄@Co₃O₄ Core–Shell Octahedrons for Supercapacitors and Both Oxygen and Carbon Dioxide Reduction Reactions, *Advanced Science News*, 13(47), pp. 1701724.
82. W. Zhu, Y. J. Zhang, H. Zhang, H. Lv, Q. Li, R. Michalsky, A. A. Peterson, S. Sun, 2014, Active and selective conversion of CO₂ to CO on ultrathin Au nanowires, *Journal of the American Chemical Society*, 136(46), pp. 16132-16135.
83. Y. Zhang, L. Hu, W. Han, 2018, Insights into *in situ* one-step synthesis of carbon-supported nano-particulate gold-based catalysts for efficient electrocatalytic CO₂ reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(46), pp. 23610-23620.
84. L. Hu, Y. Zhang, W. Han, 2019, Boosting CO₂ electroreduction over silver nanowires modified by wet-chemical sulfidation and subsequent electrochemical de-sulfidation, *New Journal of Chemistry*, 43(8), pp. 3269-3272.
85. J. Z. Zhen, J. X. Liu, T. Y. Chen, F. Shi, Y. N. Dai, B. Yang, Y. F. Li, X. Wang, T. G. Nong, Y. Q. Hu, J. Shi, 2019, Fabrication of ZnS/Zn electrode using sulphur infiltration method for CO₂ reduction into CO in organic media, *Journal of Alloys and Compounds*, 771, pp. 994-999.
86. J. Xiong, X. Bi, S. He, C. Cao, 2021, Syngas production via carbon dioxide electroreduction over CdS nanorods, *International Journal of Electrochemical Science*, 16(3), pp. 210369.

87. Y. Yue, X. Zou, Y. Shi, J. Cai, Y. X. Xiang, Z. Li, S. Lin, 2023, A low crystallinity CuO-SnO₂/C catalyst for efficient electrocatalytic reduction of CO₂, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 928, pp. 117089.
88. S. J. Huo, Z. Weng, Z. Wu, Y. Zhong, Y. Wu, J. Fang, H. Wang, 2017, Coupled Metal/Oxide Catalysts with Tunable Product Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(34), pp. 28519 – 28526.
89. Y. Lum, J. W. Ager, 2019, Evidence for product-specific active sites on oxide-derived Cu catalysts for electrochemical CO₂ reduction, *Nature Catalysis*, 2(1), pp. 86-93.
90. C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan, 2014, Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper, *Nature*, 508(7497), pp. 504-507.
91. Y. Li, S. Chu, H. Shen, Q. Xia, A. W. Robertson, J. Masa, U. Siddiqui, Z. Sun, 2020, Achieving highly selective electrocatalytic CO₂ reduction by tuning CuO-Sb₂O₃ nanocomposites, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(12), pp. 4948-4954.
92. X. Yang, E. A. Fugate, Y. Mueanngern, L. R. Baker, 2017, Photoelectrochemical CO₂ reduction to acetate on iron–copper oxide catalysts, *ACS Catalysis*, 7(1), pp. 177-180.
93. J. Zander, M. F. Fink, M. Attia, C. Roth, R. Marschall, 2024, Selective optimisation of catalytic activity by tuning the structural composition in nanoparticulate CuFe₂O₄, *Sustainable Energy Fuels*, 8(20), pp. 4848-4863.
94. P. Shao, S. Ci, L. Yi, P. Cai, P. Huang, C. Cao, Z. Wen, 2017, Hollow CuS microcube electrocatalysts for CO₂ reduction reaction, *ChemElectroChem*, 4(10), pp. 2593-2598.
95. Y. Deng, B. S. Yeo, 2017, Characterization of Electrocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction Reactions Using *In Situ*/Operando Raman Spectroscopy, *ACS Catalysis*, 7(11), pp. 7873-7889.
96. J. Zhang, H. Feng, J. Yang, Q. Qin, H. Fan, C. Wei, W. Zheng, 2015, Solvothermal synthesis of three-dimensional hierarchical CuS microspheres from a Cu-based ionic liquid precursor for high-performance asymmetric supercapacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(39), pp. 21735-21744.

97. T. N. Huan, P. Simom, A. Berayad, L. Guetaz, V. Artero, 2016, Cu/Cu₂O electrodes and CO₂ reduction to formic acid: Effects of organic additives on surface morphology and activity, *Chemistry A European Journal*, 22 (39), 14029-14035.
98. H. F. Afruzi, Z. A. Khamakani, Z. Bahrami, M. R. Ahghari, A. Makeli, 2022, Assessment of catalytic and antibacterial activity of biocompatible agar supported ZnS/CuFe₂O₄ magnetic nanotubes, *Scientific Reports*, 12(1), pp. 4503.
99. M. Outokesh, M. Hosseinpour, S. J. Ahmadi, T. Mousavand, S. Sadjadi, W. Soltanian, 2011, Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: study on effects of operational conditions on yield, purity, and size of the nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(6), pp. 3540-3554.
100. Y. Chen, K. Chen, J. Fu, A. Yamaguchi, H. Li, H. Pan, J. Hu, M. Miyauchi, M. Liu, 2020, Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO₂ reduction, *Nano Materials Science*, 2(3), pp. 235-247.
101. H. Zhu, J. Wang, D. Wu, 2009, Fast synthesis, formation mechanism, and control of shell thickness of CuS hollow spheres, *Inorganic Chemistry*, 48(15), pp. 7099-7104.
102. S. Sun, X. Song, C. Kong, S. Liang, B. Ding, Z. Yang, 2011, Unique polyhedral 26-facet CuS hollow architectures decorated with nanotwinned, mesostructural and single crystalline shells, *CrystEngComm*, 13(20), pp. 6200-6205.
103. F. Wang, H. Dong, J. Pan, J. Li, Q. Li, D. Xu, 2014, One-step electrochemical deposition of hierarchical CuS nanostructures on conductive substrates as robust, high-performance counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34), pp. 19589-19598.
104. N. J. Freymeyer, P. D. Cunningham, E. C. Jones, B. J. Golden, A. M. Wiltrout, K. E. Plass, 2013, Influence of solvent reducing ability on copper sulfide crystal phase, *Crystal Growth & Design*, 13(9), pp. 4059-4065.
105. M. Mirzaei, M. Hosseinhabibi, H. Sabzyyan, 2022, Synthesis, characterization, and dye degradation photocatalytic activity of the nano-size copper iron binary oxide, *Environmental Science and Pollution Research*, 29(6), pp. 9173-9192.
106. X. Jiang, C. Zhang, R. Wang, E. Ma, S. Chen, X. Zhang, 2024, Research Progress on the Application of Liquid Metals in Carbon Dioxide Electrocatalytic Reduction, *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 76(8), pp. 129-140.

107. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, 1985, Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chemistry Letters*, 14(11), pp. 1695-1698.
108. Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, 2003, Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 199(1-2), pp. 39-47.
109. S. Roy, B. Sharma, J. Pecaut, P. Simon, M. Fontecave, P. D. Tran, E. Derat, V. Artero, 2017, Molecular cobalt complexes with pendant amines for selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, *Journal of the American Chemical Society*, 139(10), pp. 3685-3696.
110. D. M. Koshy, S. Chen, D. U. Lee, M. B. Stevens, A. M. Abdellah, S. M. Dull, G. Chen, D. Nordlund, A. Gallo, C. Hahn, D. C. Higgins, Z. Bao, T. F. Jaramillo, 2020, Understanding the origin of highly selective CO₂ electroreduction to CO on Ni, N-doped carbon catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(10), pp. 4043-4050.
111. E. R. Cave, J. H. Montoya, K. P. Kuhl, D. N. Abram, T. Hatsukade, C. Shi, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, 2017, Electrochemical CO₂ reduction on Au surfaces: mechanistic aspects regarding the formation of major and minor products, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(24), pp. 15856-15863.
112. C. Hahn, T. Hatsukade, Y. G. Kim, A. Vailionis, J. H. Baricuatro, D. C. Higgins, S. A. Nitopi, M. P. Soriagar, T. F. Jaramillo, 2017, Engineering Cu surfaces for the electrocatalytic conversion of CO₂: Controlling selectivity toward oxygenates and hydrocarbons, *PNAS*, 114(23), pp. 5918-5923.
113. S. H. Lee, J. C. Lin, M. Farmand, A. T. Landers, J. T. Feaster, J. E. Aviles Acosta, J. W. Beeman, Y. Ye, J. Yano, A. Mehta, R. C. Davis, T. F. Jaramillo, C. Hahn, W. S. Drisdell, 2020, Oxidation state and surface reconstruction of Cu under CO₂ reduction conditions from *in situ* X-ray characterization, *Journal of the American Chemical Society*, 143(2), pp. 588-592.
114. C. M. Gabardo, A. Seifitokaldani, J. P. Edwards, C. T. Dinh, T. Burdyny, M. G. Kibria, C. P. O'Brien, E. H. Sargent, D. Sinton, 2018, Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO, *Energy & Environmental Science*, 11(9), pp. 2531-2539.

115. X. Zheng, P. D. Luna, F. P. G. Arquer, B. Zhang, N. Becknell, M. B. Ross, Y. Li, M. N. Banis, Y. Li, M. Liu, O. Voznyy, C. T. Dinh, T. Zhuang, P. Stadler, Y. Cui, X. Du, P. Yang, E. H. Sargent, 2017, Sulfur-modulated tin sites enable highly selective electrochemical reduction of CO₂ to formate, *Joule*, 1(4), pp. 794-805.
116. J. Sisler, S. Khan, A. H. IP, M. W. Schreiber, S. A. Jaffer, E. R. Bobicki, C. T. Dinh, E. H. Sargent, 2021, Ethylene electrosynthesis: a comparative techno-economic analysis of alkaline vs membrane electrode assembly vs CO₂–CO–C₂H₄ tandems, *ACS Energy Letters*, 6(3), pp. 997-1002.
117. A. S. Rasouli, X. Wang, J. Wicks, G. Lee, T. Peng, F. Li, C. McCallum, C. T. Dinh, A. H. Ip, D. Sinton, E. H. Sargent, 2020, CO₂ electroreduction to methane at production rates exceeding 100 mA/cm², *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(39), pp. 14668-14673.
118. M. Y. Lee, K.T. Park, W. Lee, H. Kim, Y. Kwon, S. Kang, 2020, Current achievements and the future direction of electrochemical CO₂ reduction: A short review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(8), pp. 769-815.
119. Hồ Viết Thắng, Phạm Lê Minh Thông, Mai Văn Bảy, Nguyễn Thị Minh Xuân, 2022, A DFT investigation on the electrochemical reduction of CO₂ to CO over dual precious metal atoms decorated graphene, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 20 (11.2), tr. 1-5.
120. Ung Thi Dieu Thuy, Tran Ngoc Huan, S. Zanna, K. Wilson, A.F. Lee, Ngoc-Diep Le, S. Mensah, V. D. B. Dasireddy, Nguyen Quang Liem, 2024, Cu and Zn promoted Al-fumarate metal organic frameworks for electrocatalytic CO₂ reduction, *RCS Advances*, 14(5), pp. 3489-3497.
121. Tran Duc Tien, Le Thi Ly, Nguyen Ngoc Duc, Nguyen Thi Quyen, Tran Dinh Phong, 2025, Synthesis of AuCu nanoalloy and investigation on its electrocatalytic proton reduction and CO₂ reduction activity, *Physical Sciences: Physics, Chemistry, Engineering*, 67(1), pp. 20-27.
122. P. Ding, H. An, P. Zellner, T. Guan, J. Gao, P. M. Buschbanum, B. M. Weckhuysen, W. V. D. Stam, L. D. Sharp, 2023, Elucidating the roles of Nafion/solvent formulations in copper-catalyzed CO₂ electrolysis, *ACS Catalysis*, 13(8), pp. 5336-5347.

123. Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Lê Huy, Lê Viết Hải, 2017, *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
124. Nguyễn Đình Triệu, 2012, *Các phương pháp vật lý hiện đại ứng dụng trong hóa học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
125. M. L. De Oliveira, R. Romano, J. R. T. Oliveira, M. A. M. S. Veiga, 2026, A worldwide scientometric analysis of Isotope Dilution ICP-MS over four decades: a critical perspective, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 418(7), pp. 1811-1828.
126. Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong, 2012, *Điện hóa học nâng cao*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
127. Phạm Luận, 2014, *Phương pháp phân tích sắc ký và chiết tách*, Nhà xuất bản Bách Khoa Hà Nội.
128. S. Zhang, 2012, Size-Dependent Diffusion Coefficient in Nanocrystalline Materials, *Advanced Materials Research*, 391, pp. 418-421.
129. K. Taira, D. McInnes, L. Zhang, 2023, How many data points and how large an R-squared value is essential for Arrhenius plots?, *Journal of Catalysis*, 419, pp. 26-36.
130. J. Velasco-Velez, C. H. Chuang, D. Gao, Q. Zhu, D. Ivanov, H. S. Jeon, R. Arrigo, R. V. Mom, E. Stotz, H. L. Wu, T. E. Jones, B. R. Cuenya, A. K. Gericke, R. Schlögl, 2020, On the activity/selectivity and phase stability of thermally grown copper oxides during the electrocatalytic reduction of CO₂, *ACS Catalysis*, 10(19), pp. 11510-11518.
131. R. K. Selvan, C.O. Augustin, L. J. Berchmans, R. Sarawathi, 2003, Combustion synthesis of CuFe₂O₄, *Materials Research Bulletin*, 38(1), pp. 41-54.
132. G. Channagoudra, A. K. Saw, V. Dayal, 2021, Role of structure and cation distribution on magnetic and electrical properties in inverse spinel copper ferrite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154, pp. 110086.
133. K. Verma, A. Kumar, D. Varshney, 2013, Effect of Zn and Mg doping on structural, dielectric and magnetic properties of tetragonal CuFe₂O₄, *Current Applied Physics*, 13(3), pp. 467-473.

134. L. Malavasi, P. Galinetto, M. C. Mozzati, C. B. Azzonib, G. Flor, 2002, Raman spectroscopy of AMn_2O_4 (A= Mn, Mg and Zn) spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(15), pp. 3876-3880.
135. K. Cui, M. Sun, J. Zhang, J. Xu, Z. Zhai, T. Gong, L. Hou, C. Yuan, 2022, Facile solid-state synthesis of tetragonal CuFe_2O_4 spinels with improved infrared radiation performance, *Ceramics International*, 48(8), pp. 10555-10561.
136. S.A.V. Prasad, M. Deepty, P.N. Ramesh, G. Prasad, K. Srinivasarao, Ch. Srinivas, K. Vijaya Babuc, E. Ranjith Kumar, N. Krisha Mohan, D.L. Sastry, 2018, Synthesis of MFe_2O_4 (M= Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) spinel ferrites and their structural, elastic and electron magnetic resonance properties, *Ceramics International*, 44(9), pp. 10517-10524.
137. Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, 2014, Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, pp. 534-545.
138. Y. Ren, Q. Dong, J. Feng, J. Ma, Q. Wen, M. Zhang, 2012, Magnetic porous ferrosinell NiFe_2O_4 : a novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 382(1), pp. 90-96.
139. V.K. Mittal, P. Chandramohan, S. Bera, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan, 2006, Cation distribution in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ studied by XPS and Mössbauer spectroscopy, *Solid State Communications*, 137(1-2), pp. 6-10.
140. C. Reitz, C. Suchomski, J. Haetge, T. Leichtweiss, Z. Jaglic'ic', I. Djerdjc, T. Brezesinski, 2012, Soft-templating synthesis of mesoporous magnetic CuFe_2O_4 thin films with ordered 3D honeycomb structure and partially inverted nanocrystalline spinel domains, *Chem. Commun.*, 48(37), pp. 4471-4473.
141. N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero, 2014, Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu_2O and CuO, *Surface Science*, 620, pp. 17-22.
142. F. Arshad , A. Munir, Q. Q. Kashif, T. U. Haq, J. Iqbal, F. Sher, I. Hussain, 2020, Controlled development of higher-dimensional nanostructured copper oxide thin films as binder free electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Internationnal Journal of Hydrogen Energy*, 45(33), pp. 16583-16590.
143. C. Liu , J. Lu , J. Hu, L. Liu, W. An, Y. Liang, W. Cui, 2022, Dual reaction centers promote adsorption-photo Fenton synergistic efficient removal of

tetracycline by reduced graphene oxide/CuFe₂O₄-oxygen vacancies, *Applied Surface Science*, 606, pp. 154890.

144. S. Iraqui, B. Kalita, R. Star, M. Gupta, M. H. Rashid, 2023, Green synthesis of shape-tunable CuFe₂O₄ NPs: a magnetically retrievable and efficient catalyst for Chan–Lam type C–N coupling reactions under base-free conditions, *New J. Chem.*, 47(22), pp. 10564-10575.

145. T. Yamashita, P. Hayes, 2008, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Applied Surface Science*, 254(8), pp. 2441-2449.

146. J. Zhao, P. D. Tran, Y. Chen, Joachim S. C. Loo, J. Barber, Z. J. Xu, 2015, Achieving High Electrocatalytic Efficiency on Copper: A Low-Cost Alternative to Platinum for Hydrogen Generation in Water, *ACS Catalysis*, 5(7), pp. 4115-4120.

147. T. Chen, Y. Lin, L. Cao, W. Zhang, T. Chen, Y. Lin, H. Wang, Y. Wang, T. Yao, 2020, Active Sites of Single-Atom Iron Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(16), pp. 6691-6696.

148. Y. Lum, J. W. Age, 2018, Stability of residual oxides in oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction investigated with ¹⁸O labeling. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(2), pp. 551-554.

149. K. M. S. Barwal, Y. Gupta, N. Jaggi, N. K. Aggarwal, R. Sharma, 2025, Analysis of optimized CuS nanoparticles against both gram-positive and gram-negative bacteria, *Chemical Papers*, 79(10), pp. 7183-7195.

150. N. Karikalan, R. Karthik, S. M. Chen, C. Karuppiah, A. Elangovan, 2017, Sonochemical synthesis of sulfur doped reduced graphene oxide supported CuS nanoparticles for the non-enzymatic glucose sensor applications, *Scientific Reports*, 7(1), pp. 1-10.

151. P. Kumar, R. Nagarajan, R. Sarangi, 2013, Quantitative X-ray absorption and emission spectroscopies: electronic structure elucidation of Cu₂S and CuS, *Journal of Materials Chemistry C*, 1(13), pp. 2448-2454.

152. B. R. Tagirov, A.L. Trigub, K.O. Kvashnina, A. A. Shiryaev, D. A. Chareev, M. S. Nickolsky, V. D. Abramova, E. V. Kovalchuk, 2016, Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, pp. 58-69.

153. S. A. Azzam, A. Boubnov, A. S. Hoffman, T. L. Ausens, N. Chiang, G. Canning, P. Sautet, S. R. Bare, D. A. Simonetti, 2020, Insights into Copper Sulfide Formation from Cu and S K edge XAS and DFT studies, *Inorganic Chemistry*, 59(20), pp. 15276-15288.
154. Y. Gupta, N. Jaggi, 2025, Investigations on optical properties of synthesized covellite CuS hollow nano cubic structures, *Journal of Molecular Structure*, 1322, pp. 140382.
155. F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, 2010, Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures, *Powder Technology*, **198**(2), pp. 267-274.
156. R.A.D. Patrick, J.F.W. Mosselmans, J.M. Charnock, K.E.R. England, R.G. Helz, C.D. Garner, D.J. Vaughan, 1997, The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(10), pp. 2023-2036.
157. Y. Huang, Y. Deng, A. D. Handoko, G. K. L. Goh, B. S. Yeo, 2018, Rational design of sulfur-doped copper catalysts for the selective electroreduction of carbon dioxide to formate, *ChemSusChem*, 11(1), pp. 320-326.
158. D. Liu, Y. Liu, M. Li, 2020, Understanding how atomic sulfur controls the selectivity of the electroreduction of CO₂ to formic acid on genaelic Cu surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(11), pp. 6145-6153.