

Những tiến bộ về vật liệu xúc tác quang điện hóa dạng oxit làm điện cực cho phản ứng tách nước

Nguyễn Hoàng Tùng, Bùi Thị Hoa, Nguyễn Tiến Thành,
Đào Sơn Lâm, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Thanh Tùng*

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy,
Hà Nội, Việt Nam.

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

Nhận bài: 01/3/2024; Hoàn thiện: 08/5/2024; Chấp nhận đăng: 12/6/2024; Xuất bản: 25/6/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.96.2024.3-11>

TÓM TẮT

Trong bối cảnh toàn cầu đang đối diện với nhiều thách thức về cung cấp năng lượng và tác động nghiêm trọng của biến đổi khí hậu, năng lượng hydro được xem là một trong những lựa chọn quan trọng nhất để thay thế năng lượng hóa thạch và đóng góp vào mục tiêu phát triển năng lượng sạch và bền vững. Phản ứng tách nước là một quá trình quan trọng để sản xuất hydro thông qua thu thập và tách khí hydrogen từ nước. Điều này đòi hỏi sự hiện diện của chất xúc tác có hiệu suất cao, có khả năng tăng tốc độ phản ứng và đảm bảo tính bền vững trong quá trình hoạt động. Điểm mấu chốt của việc nghiên cứu và phát triển vật liệu xúc tác là để tối ưu hóa hiệu suất và giảm chi phí sản xuất hydro. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số những tiến bộ về tổng hợp chế tạo vật liệu xúc tác quang điện hóa cho phản ứng tách nước dạng oxit.

Từ khóa: Quang điện hóa; Xúc tác; Phản ứng tách nước; Vật liệu oxit.

1. MỞ ĐẦU

Nhu cầu năng lượng toàn cầu không ngừng gia tăng và được dự đoán sẽ đạt 30–50 terawatt vào năm 2050. Việc đáp ứng đầy đủ nhu cầu này là vấn đề gặp nhiều trở ngại vì gần 83% nguồn cung năng lượng toàn cầu ngày nay vẫn dựa trên nhiên liệu hóa thạch, chẳng hạn như khí đốt, dầu mỏ và than đá [1]. Sản phẩm chủ yếu từ việc đốt các nhiên liệu này là CO₂, loại khí chiếm gần 76% lượng phát thải khí nhà kính hàng năm [2]. Trong những thập kỷ qua, lượng khí thải này đã tăng lên đáng kể và đe dọa nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe cộng đồng, dẫn đến những hậu quả như: suy giảm các rạn san hô do sự nóng lên của đại dương, tình trạng lũ lụt ở các thành phố ven biển, các đợt nắng nóng chết người, bão mạnh, hạn hán khốc liệt, cháy rừng và ô nhiễm không khí.

Hydro là một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn để đáp ứng nhu cầu năng lượng hiện tại và tương lai do mật độ năng lượng trọng trường cao so với các nhiên liệu khác [3-5], khiến nó trở nên hấp dẫn đối với các ứng dụng khác nhau. Ví dụ, đối với các ứng dụng làm nhiên liệu vận tải (ví dụ xe oto), hydro có thể phản ứng với oxy bằng cách sử dụng pin nhiên liệu để sản xuất điện, sản phẩm phụ duy nhất là nước. Trong một bối cảnh khác, hydro cũng là một nguyên liệu quan trọng trong sản xuất nhiều hóa chất có giá trị gia tăng (ví dụ, amoniac, hydrocacbon, dược phẩm).

Tách nước quang điện hóa (photoelectrochemical - PEC) nổi bật như một phương pháp hấp dẫn để chế tạo hydro vì nó dựa trên nguồn cung năng lượng là ánh sáng mặt trời và có thể được xây dựng dựa trên việc sử dụng các chất bán dẫn chi phí thấp. Trong nhiệm vụ chuyển đổi năng lượng mặt trời thành hydro, nhiều thập kỷ nghiên cứu đã phát minh ra một số kiến trúc PEC, từ các quang điện cực đơn [6-8] đến điện cực đôi [9], với kỷ lục hiện tại về hiệu suất chuyển đổi năng lượng mặt trời là 19,3% [10]. Bên cạnh đó, việc tìm kiếm các vật liệu quang xúc tác trên các điện cực để cải tiến phản ứng tách nước PEC cũng là hướng nghiên cứu được nhiều quốc gia quan tâm. Đối tượng vật liệu quang xúc tác được nghiên cứu nhiều nhất có lẽ là các oxit bán dẫn với các nghiên cứu thay đổi bề rộng vùng cấm trong các vật liệu bán dẫn [11] để hấp thụ ánh sáng hiệu quả hơn hoặc tăng cường hiệu suất xúc tác thông qua thay đổi thành phần, pha tạp [12], dị thể [13, 14], tích hợp hạt nano plasmon [15, 16], kiểm soát hình thái học [17], tích hợp đồng xúc tác [18, 19], tích

hợp với các vật liệu hữu cơ [20]. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung giới thiệu một số tiến bộ đạt được trong nghiên cứu vật quang xúc tác oxit làm điện cực cho phản ứng tách nước thời gian gần đây.

2. HIỆU SUẤT TRONG QUÁ TRÌNH TÁCH NƯỚC QUANG ĐIỆN HOÁ

Tính toán hiệu suất trong các thiết bị tách nước PEC cung cấp thông tin định lượng về khả năng tách nước thành oxy và hydro của hệ thống khi có ánh sáng mặt trời. Có ba loại hiệu suất dựa trên cách chúng được đo bao gồm, hiệu suất chuyển năng lượng mặt trời thành hydro (STH), hiệu suất chuyển đổi quang thành dòng điện khi được áp thế (ABPE) và hiệu suất chuyển đổi photon tới thành dòng điện (IPCE).

Hiệu suất STH được định nghĩa là tỷ lệ giữa năng lượng hóa học của hydro được tạo ra với đầu vào năng lượng mặt trời và đóng vai trò là giá trị so sánh giữa thiết bị này với thiết bị khác vì nó đánh giá lại khả năng thực sự của chất bán dẫn khi được sử dụng trong thiết bị tách nước PEC ở mức 1 sun hoặc 100 mW/cm². Phương trình để tính hiệu suất STH là [21]:

$$STH = \frac{\text{Total energy generated}}{\text{Total energy input}} = \frac{\Delta G \times r_{H_2}}{P_{total} \times A^*} \quad (1)$$

Trong đó: ΔG , r_{H_2} , P_{total} và A^* tương ứng là năng lượng tự do Gibbs (237,2 kJ mol⁻¹), tốc độ tạo ra hydro (mmol s⁻¹), cường độ của nguồn sáng AM 1,5G (100 mW cm⁻²) và diện tích quang điện cực được chiếu sáng (cm²).

Do một số điều kiện (ví dụ, vị trí các dải năng lượng không phù hợp hoặc sự tái hợp cao của cặp điện tử lỗ trống), một số chất bán dẫn không thể tạo ra dòng quang điện mà không có điện thế áp vào. Lúc đó, hiệu suất chuyển đổi quang điện được tính theo ABPE [13] bằng công thức sau:

$$ABPE = \frac{P_{out} - P_{in}}{P_{sun}} = \frac{J_{ph}(1,23 - E_b)}{P_{sun}} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó, J_{ph} (mA/cm²) là mật độ dòng quang điện theo điện thế áp E_b (V). Cuối cùng, tỷ số giữa các hạt mang điện tích được tạo ra so với dòng quang điện đo được trên mỗi photon tới dưới dạng hàm của bước sóng hoặc năng lượng của ánh sáng đơn sắc được định nghĩa là IPCE. Nó đo lường mức độ hiệu quả của các chất bán dẫn trong việc tạo ra các hạt mang điện tích dưới một bước sóng, bao gồm cả các hệ số suy hao quang học trong quá trình truyền và phản xạ. Phép đo IPCE thường được thực hiện ở một điện thế áp cụ thể và có thể được xác định là:

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{Total energy of converted electrons}}{\text{Total energy of incident photons}} = \frac{\left(\frac{J_{ph}(\lambda)}{e}\right) \times \frac{hc}{\lambda}}{P(\lambda)} \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó, $J_{ph}(\lambda)$ là mật độ dòng quang ở một bước sóng cụ thể (mA cm⁻²), e là điện tích cơ bản (1,602 . 10⁻¹⁹ C), h là hằng số Planck (6,626 . 10⁻³⁴ J), c là tốc độ ánh sáng (3 . 10⁸ ms⁻¹), λ là bước sóng được sử dụng trong phép đo (nm), và $P(\lambda)$ là cường độ của bước sóng cụ thể đó (mW cm⁻²). IPCE cũng có thể được mô tả như là sản phẩm của hiệu suất của sự tạo ra electron và lỗ trống trên thông lượng photon tới (η_{e^-/h^+}), hiệu suất của sự tách hạt tải điện thông qua chất bán dẫn ($\eta_{separation}$), và hiệu suất truyền hạt tải qua giao diện chất bán dẫn và chất điện ly, ($\eta_{transfer}$) [22], được biểu thị bằng:

$$IPCE(\lambda) = \eta_{e^-/h^+} \times \eta_{separation} \times \eta_{transfer} \quad (4)$$

Ở đây, η_{e^-/h^+} được giả định là tương đương với số electron và lỗ trống được tạo ra bởi ánh sáng so với số photon bị hấp thụ và có thể được ước tính bằng Định luật Beer.

$$\eta_{e^-/h^+} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - 10^{-A} \quad (5)$$

Trong đó, A là độ hấp thụ có quan hệ logarit với cường độ truyền qua (I) trên cường độ tới (I_0).

Trong các cách tính hiệu suất ở trên, STH là giá trị thích hợp nhất để đánh giá chính xác các

thiết bị tách nước PEC trong các điều kiện nghiêm ngặt. Tuy nhiên, các hiệu suất khác bao gồm ABPE và IPCE có thể được coi là hiệu suất chuẩn đoán và cũng mang lại lợi ích cho việc phát triển và mô tả đặc tính của các vật liệu cho quá trình tách nước PEC.

3. VẬT LIỆU XÚC TÁC TÁCH NƯỚC QUANG ĐIỆN HÓA DẠNG OXIT

Ôxít kim loại (MO) là một nhóm chất bán dẫn vô cơ bao gồm các nguyên tử kim loại liên kết với nguyên tử oxy. Chúng có các đặc tính hóa lý riêng biệt, bao gồm cấu trúc, hình thái và đặc tính quang điện. Hơn nữa, MO là vật liệu mạnh mẽ, dễ tổng hợp và tiết kiệm chi phí, rất hấp dẫn đối với các ứng dụng chi phí thấp. Ví dụ, một số oxit kim loại được sử dụng phổ biến nhất bao gồm Fe, Zn và Ti, được sản xuất trên toàn cầu tương ứng là 3000, 12 và 5 triệu tấn mỗi năm theo Cơ quan Sản xuất Khoáng sản Thế giới [23]. Vì thế, MO đã trở thành một trong những vật liệu phổ biến nhất trong các ứng dụng quang điện và quang điện hoá, quang xúc tác, chẳng hạn như trong sản xuất hydro thông qua tách nước quang điện hoá [24], khử CO₂ [25], phân hủy chất ô nhiễm [26], và các đặc tính kháng vi sinh [27].

Trong những thập kỷ qua, nhiều MO hai thành phần (binary MOs) đã được nghiên cứu rộng rãi để tách nước PEC. Chúng bao gồm ZnO [28, 29], α -Fe₂O₃ [30, 31], Cu₂O [32, 33], TiO₂ [34, 35], SnO₂ [36, 37], MoO₃ [31, 38], WO₃ [39, 40], và V₂O₅ [41, 42], Bên cạnh đó, các MO ba thành phần (ternary Mos) chẳng hạn như BiVO₄ [43], Bi₂MoO₆ [38, 44], Bi₂WO₆ [45, 46], CuWO₄ [47], và ZnFe₂O₄ [48, 49], cũng đã xuất hiện như những lựa chọn khả thi. Tuy nhiên, việc xác định các MO hoạt động tốt nhất để tách nước PEC không phải là không có thách thức. Nhiều MO thường có độ rộng vùng cấm (E_g) rộng, dẫn đến phạm vi hấp thụ ánh sáng hẹp và hạn chế việc tạo ra các hạt mang điện. Ví dụ, ZnO, TiO₂, SnO₂ và NiO có E_g trong khoảng 3,2–3,6 eV. Mặc dù E_g rộng có thể thoả mãn mức chênh lệch của các bờ vùng năng lượng so với thế ô xy hoá khử cho quá trình tách nước PEC, nhưng nó chỉ hấp thụ ánh sáng trong phạm vi UV (chỉ đóng góp 5% vào quang phổ mặt trời). Một số MO có mức E_g thấp có thể hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy, chẳng hạn như α -Fe₂O₃ (2,1 eV), Cu₂O (2,2 eV), MoO₃ (2,2 eV), WO₃ (2,7 eV), V₂O₅ (1,9 eV) và BiVO₄ (2,4 eV), là một vài cái tên.

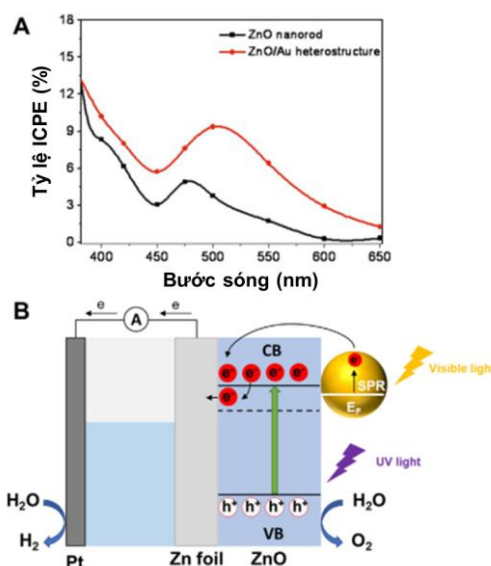
Nói chung, VB của MO nằm dưới E_{ox} (vì nó thường bị chi phối bởi các obitan O-2p), nhưng chỉ một số ít có mức CB cao hơn E_{re} (ví dụ: ZnO, NiO, Cu₂O và TiO₂). Hạn chế này có nghĩa là nhiều MO chỉ đủ cho nửa phản ứng OER, nhưng không đủ cho HER do vị trí CB không thuận lợi. CB của MO thường bị chi phối bởi các obitan s và d của kim loại với sự chồng lấp mạnh của các đám mây electron, trong khi VB bao gồm các obitan p của oxy phần lớn là được định vị [50]. Nói chung, các MO có độ linh động hạt tải thấp do mức tinh thể hoá thấp và mật độ khuyết tật cao (chẳng hạn như nút khuyết oxy [51]), hoạt động như các tâm tán xạ tạp chất, dẫn đến tái tổ hợp điện tích cao [52]. Bên cạnh đó, do bản chất ion của mạng tinh thể, các hạt tải điện trong MO tạo ra polarons bằng cách dịch chuyển các nguyên tử trong vùng lân cận. Hiện tượng này làm giảm năng lượng của các hạt tải điện khiến chúng bị giữ lại trong giếng thế năng [53]. Do đó, các MO thường có độ linh động hạt tải từ mức thấp đến trung bình (từ 0,05 đến 300 cm² V⁻¹ s⁻¹ tùy thuộc vào các điều kiện đo) [41, 43].

Khả năng oxi hóa khử của các MO cũng được xác định bởi hoạt tính kim loại của chúng (hoạt tính kim loại được định nghĩa là khả năng kim loại bị oxi hóa bằng cách giải phóng electron trong phản ứng oxi hóa khử). Thông thường, hoạt tính của kim loại giảm dần khi nguyên tố nằm ở phần dưới cùng bên trái của bảng tuần hoàn (ví dụ, Zn phản ứng mạnh hơn so với Fe). Động học OER trong MOs nói chung cũng chậm do các lỗ trống di chuyển nhanh hơn về khu vực giao diện rắn / lỏng so với tốc độ phun lỗ trống vào chất điện ly [11, 13]. Điều kiện này dẫn đến sự tích tụ lỗ trống và tăng tốc độ tái hợp điện tích. Các MO cũng có xu hướng tự khử và / hoặc tự oxi hóa bởi các điện tích tích lũy tùy thuộc vào thế tự khử và tự oxi hóa tương ứng của chúng so với E_{re} và E_{ox} . Trên hết, các hạt tải được tạo ra bởi ánh sáng của MO có thời gian sống ngắn từ pico đến nano giây để tham gia vào OER và HER [54], cũng góp phần vào sự tái tổ hợp điện tích cao. Cũng cần

lưu ý rằng, độ pH của chất điện ly ảnh hưởng đến sự ổn định của MO trong quá trình đo PEC. Ví dụ, TiO_2 thể hiện độ ổn định cao trong các điều kiện khắc nghiệt trong cả môi trường axit và kiềm [55], trong khi NiO chỉ cho thấy độ ổn định cao trong điều kiện pH cao [56].

Để cải thiện khả năng hấp thụ cũng như hoạt tính quang điện hoá của các ô xit kim loại, Các giải pháp có thể bao gồm là kết hợp các MO với các phân tử nhạy màu [57], chấm lượng tử [58], và gần đây là với các hạt nano kim loại [59]. Khi kết hợp với các oxit, các hạt nano kim loại (MNP) có thể tăng khả năng thu ánh sáng của chúng đến phạm vi nhìn thấy được, làm giảm sự tái hợp lỗ trống điện tử và tăng cường hoạt tính xúc tác MOs [59-61]. Đối với các trường hợp kết hợp này, Au và Ag thường được sử dụng cho các ứng dụng plasmonic trong dải quang phổ nhìn thấy được [62]. Các hạt nano Ag có cộng hưởng plasmon mạnh hơn trong toàn phổ (300–1200 nm), với tỷ lệ suy hao năng lượng nội tại thấp hơn [63]. Tuy nhiên, các hạt nano Au cho thấy độ ổn định cao, bề mặt không có oxit và khả năng tương thích sinh học nên thường được ưu tiên hơn.

3.1. Vật liệu xúc tác kẽm oxit (ZnO)



Hình 1. (A) Đường cong incident photon-to-current (IPCE) của mảng thanh nano ZnO nguyên sơ và quang tử có cấu trúc dị thể plasmonic ZnO/Au tương tự được đo từ 380 đến 600 nm ở +0,60V_{Ag/AgCl} và trong 0,1 mol / L Na₂SO₄ và dưới công suất chiếu sáng 100 mW/cm² (đèn xenon 150W với bộ lọc 1,5 AM). (B) Sơ đồ minh họa cơ chế phân tách điện tích dưới chiếu xạ ánh sáng đối với cấu trúc dị thể ZnO/Au [76].

Trong số các vật liệu MO, kẽm oxit (ZnO) đã thu hút sự chú ý trong xúc tác quang do các đặc tính đáng chú ý của nó, chẳng hạn như dễ tinh thể hoá, ổn định hóa học cao, tổng hợp dễ dàng, độ linh động điện tử cao (200-300 cm² V⁻¹ s⁻¹), và nhạy sáng. Tuy nhiên, độ rộng vùng cấm lớn (3,37 eV) và năng lượng liên kết exciton cao (60 meV) là những nhược điểm lớn đối với ứng dụng của nó trong xúc tác quang [64, 65].

ZnO đã được biến tính với một số kim loại quý như Ag, Au [66], và Cu [67]. Trong đó, Au thể hiện khả năng cao hơn trong việc thúc đẩy hiệu quả sự phân tách hạt tải điện, do công thoát của nó (5,1 eV). Công thoát chỉ ra hướng mà các điện tử sẽ di chuyển, và sự chuyển điện tử sẽ chỉ xảy ra khi có chênh lệch về công thoát [68]. Khi công thoát của hạt các nano (NP) cao hơn công thoát của MO, các electron sẽ chuyển từ NP sang MO. Ngược lại, khi công thoát của MO cao hơn, các electron sẽ được chuyển từ MO sang NP [69]. Do đó, khi công thoát của Au cao hơn, nó đảm bảo rằng quá trình chuyển điện tử sẽ xảy ra từ oxit sang Au, và ngăn cản sự dịch chuyển theo chiều

Tổng quan

ngược lại. Công thoát của Ag thấp hơn (4,26 eV) so với Au, nên kim loại này kém hiệu quả hơn để thúc đẩy sự phân tách hạt tải điện. Tuy nhiên, nó vẫn có thể đóng góp vào sự cải thiện hoạt tính của Mos và nó cũng được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng làm tăng hoạt tính của chất bán dẫn trong quang xúc tác [64, 70].

Các cấu trúc nano Au/ZnO đã được khám phá theo nhiều cách sắp xếp khác nhau, bao gồm dây nano [71, 72], phiến nano [73], mảng nano [74, 75]. Ví dụ, Wu và cộng sự [76] tạo ra một cấu trúc dị thể giống như que diêm, bao gồm các mảng dây nano ZnO với các khối cầu Au trên đầu của chúng và khảo sát hoạt tính xúc tác plasmonic của chúng (hình 1).

Cấu trúc dị thể được tổng hợp cho thấy một dải hấp thụ sắc nét dưới 390 nm, được cho là của ZnO. Tuy nhiên, dải này được mở rộng cho đến dải quang phổ nhìn thấy và tập trung ở 480 nm do bởi các NP Au làm tăng khả năng thu nhận ánh sáng của ZnO. Hơn nữa, phép đo phổ quang phát quang (PL) và trở kháng điện hóa (EIS) cho thấy hiệu ứng bẫy điện tử khi so sánh cấu trúc ZnO trần và cấu trúc ZnO-Au (xem hình 1) [76]. ZnO trần cho thấy hiệu suất được cải thiện khi chiếu xạ ánh sáng; Tuy nhiên, cấu trúc dị thể ZnO-Au thể hiện hiệu suất tăng gấp 16 lần so với ZnO. Dòng quang quan sát được là $9,11 \text{ mA/cm}^2$ ở $1,0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, trong khi hiệu suất chuyển đổi quang thành dòng điện đạt được 0,48%. Các phép đo IPCE cho thấy hoạt động phụ thuộc vào bước sóng của nguồn sáng. Hoạt động cao nhất được quan sát ở bước sóng 500 nm, phù hợp với dải LSPR của Au [76]. Khi cấu trúc dị thể bị chiếu xạ bởi ánh sáng, các điện tử VB của ZnO bị kích thích tới CB của nó, tạo ra các lỗ trống trong VB của oxit. Các điện tử bị kích thích được chuyển từ ZnO sang Au, làm giảm tốc độ tái kết hợp điện tử do bởi các bẫy điện tử trong hạt nano. Cuối cùng, Au LSPR dẫn đến việc tạo ra các electron nhiệt độ cao, được đưa vào CB của bán dẫn. Sau đó, các electron này di chuyển đến điện cực đối Pt để tạo ra hydro.

Mặc dù các hạt nano Ag ít được nghiên cứu hơn Au do thiếu tính ổn định, một số tác giả đã thảo luận về hoạt động plasmonic của chúng kết hợp với ZnO theo hướng HER. Khi kết hợp với ZnO, độ ổn định của Ag và hiệu suất plasmonic vượt trội được tăng lên [77]. Một số hình thái và sự sắp xếp của Ag/ZnO cũng đã được nghiên cứu và thảo luận trong các tài liệu [78-81].

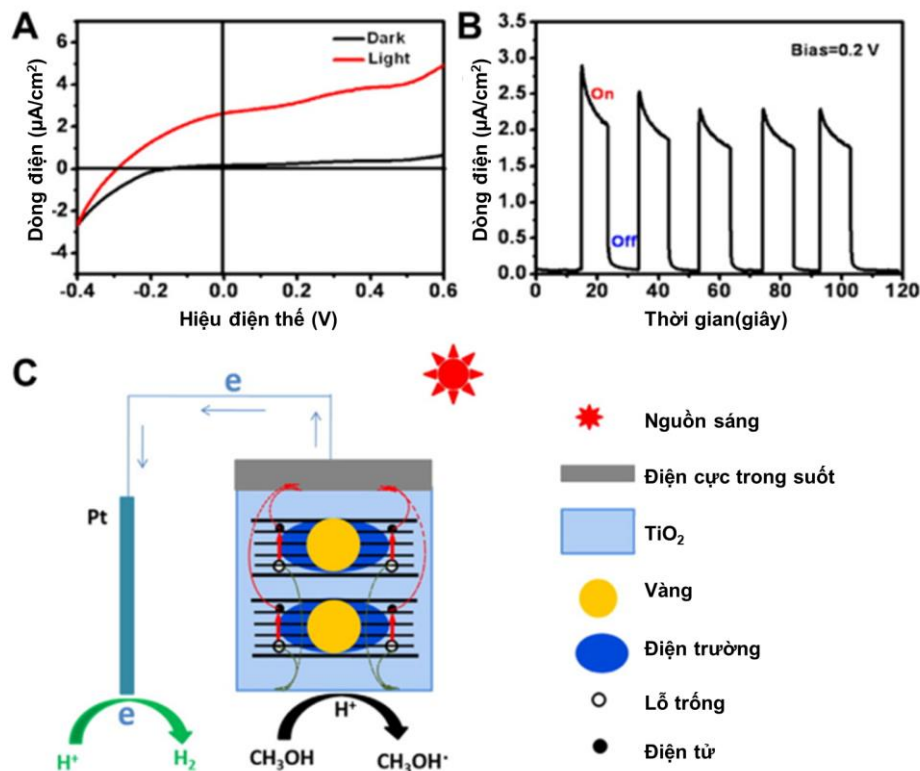
3.2. Vật liệu xúc tác titan oxit (TiO_2)

Một oxit kim loại chuyển tiếp khác cũng đã được nghiên cứu rộng rãi về phản ứng tách nước là titanium dioxide, kể từ lần đầu tiên Fujishima và Honda phát hiện ra [82]. Oxit này thu hút được nhiều sự chú ý do giá thành rẻ, độ ổn định cao và các đặc tính lý, hóa học ưu việt [83]. Tuy nhiên, ứng dụng của nó bị hạn chế bởi tốc độ tái tổ hợp điện tích cao [84], dải tần rộng (3,2 eV) và hiệu suất thu năng lượng mặt trời thấp (4-5% tổng quang phổ mặt trời) [85]. Vật liệu nano Au/ TiO_2 đã được ứng dụng trong HER trong một số nghiên cứu với các cấu trúc khác nhau như phiến nano [86], janus [87] và dị cấu trúc bán vòm [88], mảng [89].

Ví dụ, Zhan và cộng sự [90] đã đề xuất một mô hình Au ba chiều được tích hợp vào điện cực TiO_2 để thực hiện HER. Hệ thống có hiệu suất tốt nhất bao gồm hai lớp Au được tích hợp với TiO_2 . Cấu trúc cho thấy một dải hấp thụ được tăng cường trong dải nhìn thấy ở xung quanh 625 nm. Các tác giả đã giải thích sự hấp thụ này đến từ hiệu ứng tổng hợp của tương tác điện môi của NP và chất bán dẫn [90].

Cấu trúc 3D Au-in- TiO_2 cho thấy dòng quang điện $1,8 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ở $0,2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, cao hơn năm lần so với dòng điện quan sát được đối với Au-on- TiO_2 . Mặc dù sự tăng cường plasmonic đã được quan sát thấy, tuy nhiên, không thể giải thích nó do bởi sự chuyển điện tích trực tiếp của các electron và lỗ trống, vì các lớp TiO_2 cản trở hiệu ứng này. Bằng cách mô phỏng, người ta đã giải thích rằng, sự tăng cường trường điện từ cường độ cao trong cấu trúc nano 3D là nguyên nhân dẫn đến sự tăng cường dòng quang điện của cấu trúc Au- TiO_2 . Một trường điện từ cục bộ mạnh được hình thành trong vùng lân cận của Au- TiO_2 , gây ra sự hình thành các cặp điện tử-lỗ trống. Các cặp này bị bẫy trong cấu trúc được tích hợp, dẫn đến sự phân tách điện tích được cải thiện. Cuối cùng,

các điện tử được tạo ra được đưa vào điện cực đối Pt và tạo ra hydro, trong khi các lỗ trống sẽ được thu thập bởi các chất khử lỗ trống (xem hình 2) [90].



Hình 2. (A) Đường cong phân cực (polarization curves) trong điều kiện tối và sáng (đèn Xe) và (B) dòng điện bật-tắt chuyển tiếp theo thời gian phân cực 0,2 V_{Ag/AgCl} của điện cực TiO₂ được tích hợp với Au 3D. (C) Sơ đồ minh họa cơ chế tăng cường plasmon được đề xuất của điện cực TiO₂ được tích hợp Au 3D (hai lớp hạt Au được nhúng vào lớp TiO₂) [90].

TiO₂ cũng được kết hợp với các kim loại khác như Cu [91], Pd [92] và Ag [93], tạo ra khả năng thu ánh sáng trong phạm vi nhìn thấy và cận hồng ngoại của quang phổ mặt trời, và sử dụng năng lượng quang nhiệt từ NP để tăng khả năng xúc tác TiO₂.

3.3. Vật liệu xúc tác sắt oxit (Fe₂O₃)

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) là một photoanode đầy hứa hẹn cho các ứng dụng tách nước do tính ổn định nội tại, khả năng tương thích với môi trường và năng lượng dải tần thuận lợi (~1,9– 2,3 eV), có thể hấp thụ năng lượng mặt trời tối đa trên lý thuyết là 15% và sử dụng khoảng 40% bức xạ mặt trời tới [94–96]. Mặc dù có nhiều ưu điểm của nó, nhưng có một số hạn chế đối với khả năng ứng dụng của nó, chẳng hạn như hệ số hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tương đối thấp, thời gian sống và độ dài khuếch tán của các lỗ trống ngắn, tạo ra tỷ lệ tái hợp cao và động học OER thấp [97, 98]. Trong những năm gần đây, các hạt nano Au đã được sử dụng để cải thiện hiệu suất của các photoanode Fe₂O₃ bằng cách tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và hiệu quả khuếch tán các lỗ trống và electron do LSPR [99–102].

Đối với động học OER liên quan đến hematit với Au NP, các thông số như vị trí của Au trên vật liệu [103], độ dày của màng hematit [104] và sự tiếp xúc trực tiếp của oxit với các hạt nano Au [105] có thể gây ra, hoặc trong một số trường hợp, ảnh hưởng tiêu cực đến dòng quang điện của điện cực. Hiểu rõ hơn về những tương tác này và các cơ chế phân tách điện tích có tầm quan trọng rất lớn đối với việc xây dựng một photoanode hiệu quả.

Thimsen và cộng sự [103] so sánh các dòng quang điện của Fe_2O_3 ở dạng màng mỏng được nhúng các tấm nhỏ và hạt NP Au với các NP trên bề mặt. Người ta quan sát thấy rằng Fe_2O_3 biến tính với Au trên bề mặt, dẫn đến dòng quang điện thấp hơn. Sự biến tính với Au NPs tạo ra ảnh hưởng tiêu cực đến hoạt tính của chất xúc tác. Trong cấu hình nhúng, dòng quang điện tăng rất nhẹ, điều này là do sự xuất hiện của các bẫy trong bề mặt phân cách của Au và Fe_2O_3 . Thomann và cộng sự cũng quan sát thấy sự dịch đỏ (red shift) trong độ hấp thụ của vật liệu trong cấu hình nhúng [106] đã giảm thiểu sự dịch đỏ này bằng cách phủ AuNPs bằng một lớp silica mỏng. Với phương pháp luận này, độ hấp thụ của vật liệu plasmonic được duy trì ở khoảng 550 nm cả trên và dưới của màng Fe_2O_3 . Bằng cách loại bỏ sự tiếp xúc trực tiếp của oxit với các AuNP, dòng quang điện có thể được tăng cường do tránh được hiệu ứng tái hợp nhanh của các điện tích trong Fe_2O_3 .

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu tổng quan này, chúng tôi tổng hợp, phân tích và giới thiệu một số tiến bộ gần đây về các chất xúc tác tách nước dạng oxit. Xem xét tất cả các tính năng chi tiết cụ thể và những hạn chế đối với mỗi cấu trúc nano, có một số yêu cầu đối với chất xúc tác, bao gồm: độ ổn định quang điện hóa và độ bền hóa học cao, chi phí thấp, tổng hợp dễ dàng, dải hấp thụ rộng trong vùng khả kiến và thời gian sống của hạt tải dài. Sự kết hợp của các kim loại quý plasmonic và các oxit tạo thành một nhóm cấu trúc nano cung cấp hầu hết các nhu cầu thiết yếu, tuy nhiên, cần phải có những nghiên cứu và phát triển sâu hơn. Ngoài ra, các hướng nghiên cứu truyền thống vẫn tập trung chủ yếu vào thay đổi bề rộng vùng cấm trong các vật liệu oxit để hấp thụ ánh sáng hiệu quả hơn. Hướng nghiên cứu tăng cường hiệu suất xúc tác thông qua thay đổi thành phần, hình thái học, pha tạp, đồng xúc tác, tích hợp với các vật liệu hữu cơ cũng rất được quan tâm.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài mã số TDHYD0.04/22-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. M. I. Qureshy et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 9237–9247, (2019).
- [2]. A. du Plessis, “Springer International Publishing, Cham, pp. 27–53, (2019).
- [3]. M. Wang et al., *Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies Model @, USDOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE)*.
- [4]. R. Perez et al., *A Fundamental Look at Supply Side Energy Reserves for the Planet*, (2015).
- [5]. *Statistical Review of World Energy*, (2021).
- [6]. D. Commandeur et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 1570–1578, (2019).
- [7]. M. Lamers et al., *Chem. Mater.*, **30**, 8630–8638, (2018).
- [8]. Z. Ma et al., *J. Phys. Chem. C*, **122**, 19281–19288, (2018).
- [9]. J. Brilllet et al., *Nat. Photonics*, **6**, 824–828, (2012).
- [10]. W. H. Cheng et al., *ACS Energy Lett.*, **3**, 1795–1800, (2018).
- [11]. A. Chaves et al., *npj 2D Mater. Appl.*, **4**, 29, (2020).
- [12]. Y. F. Tay et al., *Water Joule*, **2**, 537–548, (2018).
- [13]. K. C. Kwon et al., *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2240–2248, (2016).
- [14]. B. Meena. et al., *Sustain. Energy Technol. Assess.*, **49**, 101775, (2022).
- [15]. M. Kumar et al., *Sustain. Energy Fuels*, **6**, 3961–3974, (2022).
- [16]. P. Subramanyam et al., *Catal. Today*, **379**, 1–6, (2020).
- [17]. D. Chen et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 12328–12336, (2018).
- [18]. S. E. Jun et al., *Small*, **17**, 1–10, (2021).
- [19]. S. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 8500–8504, (2017).
- [20]. N. T. Tung et al., *Environmental Research*, **231**, 115984, (2023).
- [21]. B. Moss, O. Babacan, A. Kafizas and A. Hankin, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 1–43, (2021).
- [22]. X. Sheng, T. Xu and X. Feng, *Adv. Mater.*, **31**, 1–29, (2019).
- [23]. X. Sheng, T. Xu and X. Feng, *Adv. Mater.*, **31**, 1–29, (2019).

- [24]. K.-H. Ye et al., *Nano Energy*, 18, 222–231, (2015).
- [25]. T. Ishibashi, M. Higashi, S. Ikeda and Y. Amao, *ChemCatChem*, 11, 6227–6235, (2019).
- [26]. C. J. Querebillo et al., *Chem.–Eur. J.*, 25, 16048–16053, (2019).
- [27]. A. Khan et al., *Ceram. Int.*, 46, 19691–19700, (2020).
- [28]. Z. Peng et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 2446–2453, (2019).
- [29]. K. Karmakar et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 1223–1231, (2020).
- [30]. W. Li et al., *Chem. Eng. J.*, 379, 122256, (2020).
- [31]. X. Liu, F. Zhan, D. Li and M. Xue, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 28836–28846, (2020).
- [32]. X. Fu et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, 18383–18397, (2014).
- [33]. S. S. M. Bhat et al., *Appl. Catal., B*, 259, 118102, (2019).
- [34]. H. Li et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 103, 1187–1196, (2020).
- [35]. M. A. Tekalgne et al., *J. Phys. Chem. C*, 124, 647–652, (2020).
- [36]. H. Bian et al., *Part. Part. Syst. Character.*, 35, 4–9, (2018).
- [37]. S. N. Lou et al., *J. Mater. Chem. A*, 4, 6964–6971, (2016).
- [38]. F. Zhan et al., *RSC Adv.*, 5, 69753–69760, (2015).
- [39]. M. K. Mohanta et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 7457–7466, (2019).
- [40]. F. K. Butt et al., *New J. Chem.*, 39, 5197–5202, (2015).
- [41]. C. S. Yaw et al., *Chem. Eng. J.*, 364, 177–185, (2019).
- [42]. F. F. Abdi et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2752–2757, (2013).
- [43]. Y. Ma et al., *Carbon*, 114, 591–600, (2017).
- [44]. S. Y. Chae et al., *RSC Adv.*, 4, 24032–24037, (2014).
- [45]. J. Li et al., *ChemElectroChem*, 5, 300–308, (2018).
- [46]. M. Zhou et al., *Chem. Eng. J.*, 370, 218–227, (2019).
- [47]. L. Yao et al., *Appl. Catal., B*, 268, 118460, (2020).
- [48]. Y. Chen et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 6174–6183, (2020).
- [49]. A. R. C. Bredar et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 66–98, (2020).
- [50]. F. Trier et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 51, 293002, (2018).
- [51]. M. S. Hammer et al., *Nanotechnology*, 19, 485701, (2008).
- [52]. A. J. E. Rettie et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 471–479, (2016).
- [53]. J.-W. Jang et al., *Adv. Energy Mater.*, 7, 1701536, (2017).
- [54]. M. Li et al., *Sci. Rep.*, 9, 1–12, (2019).
- [55]. A. Moysiadou and X. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 7, 25865–25877, (2019).
- [56]. L. Li et al., *Chem. Commun.*, 46, 7307, (2010).
- [57]. G. Wang, X. Yang, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.*, 10, 1088, (2010).
- [58]. Y.-C. Pu et al., *Nano Lett.*, 13, 3817, (2013).
- [59]. G. Baffou, R. Quidant, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 3898, (2014).
- [60]. Z. Zhang, L. Zhang, M. N. Hedhili, H. Zhang, P. Wang, *Nano Lett.*, 13, 14, (2013).
- [61]. G. V Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Adv. Mater.*, 25, 3264, (2013).
- [62]. M. Rycenga et al., *Chem. Rev.*, 111, 3669, (2011).
- [63]. R. Kavitha, S. G. Kumar, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 93, 59, (2019).
- [64]. K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *J. Alloys Compd.*, 727, 792, (2017).
- [65]. P. Fageria, S. Gangopadhyay, S. Pande, *RSC Adv.*, 4, 24962, (2014).
- [66]. S. Kattel, P. J. Ramírez, J. G. Chen, J. A. Rodriguez, P. Liu, *Science* (80), 355, 1296, (2017).
- [67]. S. Mubeen et al., *ACS Nano*, 8, 6066, (2014).
- [68]. Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, 112, 5520, (2012).
- [69]. N. Güy, M. Özacar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 20100, (2016).
- [70]. X. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4480, (2014).
- [71]. S. W. Kanget al., *Mater. Today Commun.*, 21, 100675, (2019).
- [72]. C. Mahala, M. D. Sharma, M. Basu, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 1153, (2020).
- [73]. W. Zhang et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 180, 25, (2018).
- [74]. Y. Liu et al., *Sci. Rep.*, 6, 29907, (2016).
- [75]. M. Wu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 15052, (2014).
- [76]. H. M. Chen et al., *Small*, 9, 2926, (2013).
- [77]. A. Sreedhar et al., *J. Electroanal. Chem.*, 832, 426, (2019).

- [78]. Y. Wei et al., *Nanotechnology*, 23, 235401, (2012).
- [79]. J. Zhang, W. Wang, X. Liu, *Mater. Lett.*, 110, 204, (2013).
- [80]. H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, B. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 355, 644, (2015).
- [81]. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37, (1972).
- [82]. X. Yang, X. Wu, J. Li, Y. Liu, *RSC Adv.*, 9, 29097, (2019).
- [83]. A. S. Hainer et al., *ACS Energy Lett.*, 3, 542, (2018).
- [84]. J. Abed et al., *Nanomaterials*, 10, 2260, (2020).
- [85]. H. Wang et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, 6490, (2012).
- [86]. J. Zhang et al., *ACS Nano*, 10, 4496, (2016).
- [87]. S. Choi, Y. S. Nam, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, acsaem.7b00262, (2018).
- [88]. M.-I. Mendoza-Diaz et al., *J. Phys. Chem. C*, 124, 25421, (2020).
- [89]. Z. Zhan et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 1139, (2014).
- [90]. R. Song, M. Liu, B. Luo, J. Geng, D. Jing, *AIChE J.*, 66, 1–10, (2020).
- [91]. Y. Zhu et al., *RSC Adv.*, 6, 56800, (2016).
- [92]. L. Sang, H. Ge, B. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 15787, (2019).
- [93]. M. Mishra, D.-M. Chun, *Appl. Catal. A Gen.*, 498, 126, (2015).
- [94]. J. E. Turner et al., *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1777, (1984).
- [95]. B. M. Hunter, H. B. Gray, A. M. Müller, *Chem. Rev.*, 116, 14120, (2016).
- [96]. J. Deng, X. Lv, J. Zhong, *J. Phys. Chem. C*, 122, 29268, (2018).
- [97]. K. G. Ubul Wijayantha et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 5264, (2011).
- [98]. Y. Fu et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 260, 118206, (2020).
- [99]. W. Xiong, Q. Zhao, X. Li, L. Wang, *Part. Part. Syst. Charact.*, 33, 602, (2016).
- [100]. L. Wang, H. Hu, N. T. Nguyen, Y. Zhang, P. Schmuki, Y. Bi, *Nano Energy*, 35, 171, (2017).
- [101]. E. Thimsen, F. Le Formal, M. Grätzel, S. C. Warren, *Nano Lett.*, 11, 35, (2011).
- [102]. L. Wang, X. Zhou, N. T. Nguyen, P. Schmuki, *ChemSusChem*, 8, 618, (2015).
- [103]. P. S. Archana, N. Pachauri, Z. Shan, S. Pan, A. Gupta, *J. Phys. Chem. C*, 119, 15506, (2015).
- [104]. J. Zheng et al., *Energy Environ. Sci.*, 12, 2345, (2019).
- [105]. I. Thomann et al., *Nano Lett.*, 11, 3440, (2011).
- [106]. X. Wang et al., *Nano Lett.*, 14, 18, (2014).

ABSTRACT

Recent advances in synthesis of metal oxides as photoelectrochemical catalysts for photoelectrodes in water splitting process

Amidst the global challenges of energy supply and the severe impacts of climate change, hydro energy is considered one of the most crucial options to replace fossil fuels and contribute to the goals of clean and sustainable energy development. The water-splitting reaction plays a vital role in hydro production by separating and collecting hydrogen gas from water. This necessitates the presence of highly efficient catalysts that can accelerate the reaction rate and ensure sustainability during operation. The key focus of catalyst research and development lies in optimizing performance and reducing the cost of hydro production. In this report, we present some advancements in the synthesis of photoelectrochemical catalyst materials for oxide-based water-splitting reactions.

Keywords: Photoelectrochemical; Catalysis; Water splitting; Metal oxides.