

Những tiến bộ về vật liệu xúc tác tách nước không chứa kim loại quý

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

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

Nhận bài: 04/11/2022; Hoàn thiện: 01/02/2023; Chấp nhận đăng: 02/02/2023; Xuất bản: 28/02/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.85.2023.3-17>

TÓM TẮT

Ngay từ cuối thế kỷ 20, thế giới đã phải đối mặt với thách thức nghiêm trọng về sự cạn kiệt nguồn năng lượng hóa thạch và những tác động nghiêm trọng của năng lượng hóa thạch tới sự biến đổi khí hậu, ô nhiễm môi trường. Năng lượng hydro được xem là nguồn năng lượng sạch và vô tận để kịp thời thay thế năng lượng hóa thạch khi nguồn năng lượng này bắt đầu suy giảm và cạn kiệt. Nhu cầu về việc sử dụng năng lượng hydro ngày càng tăng cao đòi hỏi sự phát triển công nghệ chuyển hóa hydro từ nước cần có những tiến bộ vượt bậc. Hiện nay, để tăng tốc độ phản ứng, hiệu suất của toàn bộ chu trình chuyển hóa năng lượng hydro, nhiều chất xúc tác khác nhau đã và đang được các nhà khoa học nghiên cứu phát triển. Rất nhiều nỗ lực đã và đang được thực hiện để tập trung vào việc tìm kiếm và phát triển các chất xúc tác điện hóa có hoạt tính xúc tác cao và độ bền tốt, giá thành thấp cho các phản ứng điện hóa trong phản ứng tách nước và pin nhiên liệu. Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp và giới thiệu một số tiến bộ gần đây về chất xúc tác cho phản ứng tách nước không chứa kim loại quý.

Từ khóa: Vật liệu xúc tác; Tách nước; Vật liệu 2D.

1. MỞ ĐẦU

Sự mất cân bằng liên tục gia tăng giữa cung và cầu năng lượng cùng với những biến đổi bất thường về khí hậu đã khẳng định tầm quan trọng của việc phát triển nguồn năng lượng bền vững và thân thiện với môi trường. Theo nghiên cứu gần đây của cơ quan năng lượng quốc tế, nhu cầu năng lượng toàn cầu sẽ tăng gần 30% vào cuối năm 2040. Trong khi đó, lượng khí thải CO₂ sẽ đạt 35,7 Gt/năm vào năm 2040 [1]. Trong bối cảnh này, pin nhiên liệu sử dụng hydro (H₂) được cho là giải pháp tối ưu cho việc cung cấp năng lượng trong tương lai nhờ hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao đồng thời không phát thải carbon (zero emissions) [2]. Tuy nhiên, tính động học chậm (sluggish kinetics) của phản ứng khử oxy (Oxygen Reduction Reaction – ORR) ở phía cực âm được coi là điểm hạn chế cho việc ứng dụng pin nhiên liệu trong thực tế. Để khắc phục điều này, chúng ta cần các chất xúc tác điện có hiệu quả cao để tăng tốc quá trình động học ORR [3]. Bên cạnh việc không phát thải carbon, hydro cũng được xem như vật liệu mang năng lượng lý tưởng do có mật độ năng lượng trọng trường cao nhất trong số các dạng vật liệu mang năng lượng hiện nay (142 MJ kg⁻¹) [4]. Trên Trái Đất, hydro không được tìm thấy ở dạng tự do mà chủ yếu có sẵn trong các hợp chất (ví dụ, hydrocacbon và nước), do đó, việc sản xuất hydro hiệu quả là điều tối quan trọng đối với việc phát triển nguồn năng lượng hydro. Hiện tại, gần 95% tổng lượng hydro được sản xuất bằng nguyên liệu hóa thạch (khí hóa than) và chế tạo từ hơi nước (steam reforming), trong khi chỉ 4% thu được từ quá trình tách nước [5]. Việc sản xuất hydro thông qua các nguồn nhiên liệu hóa thạch đang đe dọa nghiêm trọng đến môi trường do phát sinh khí thải CO₂ số lượng lớn [6]. Bên cạnh đó, quá trình chế tạo hydro từ hơi nước và khí mêtan là một quá trình tiêu thụ nhiều năng lượng, trong đó, hydrocacbon và nước phản ứng với nhau ở nhiệt độ cao để tạo ra CO₂ và hydro thông qua các phản ứng sau:



Trong các phản ứng này, cứ một mol hydro thu được lại tạo ra một mol CO₂. Điều này có tác động tiêu cực đến môi trường cũng như sự nóng lên toàn cầu, do đó cả hai phương pháp trên đều không được ưu tiên sử dụng trong sản xuất hydro bền vững.

Mặc dù tách nước bằng phương pháp điện hóa được cho là một cách tiếp cận hiệu quả để tạo ra hydro với chi phí tiết kiệm và bền vững ở quy mô lớn, nhưng phương pháp này có hiệu suất tương đối thấp và thiếu các chất xúc tác điện hiệu quả đảm bảo cho phản ứng giải phóng hydro (Hydrogen Evolution Reaction - HER) [7, 8]. Sự tách nước điện hóa lần đầu tiên được nghiên cứu vào năm 1789 nhưng chỉ đóng góp 4% sản lượng H₂ trên toàn thế giới, sau khoảng 200 năm phát triển, tốc độ quá trình động lực học của HER tại cực âm trong quá trình tách nước vẫn chưa được cải thiện đáng kể [9]. Tương tự như ORR, để xảy ra quá trình HER cũng phải vượt qua một rào cản năng lượng nhất định, gọi là mức quá thế (overpotential), đặc trưng bởi độ chênh lệch giữa điện thế áp và thế nhiệt động lực học (thermodynamic potential). Trong trường hợp này, để giảm mức quá thế và thúc đẩy tốc độ phản ứng, cả ORR và HER thường yêu cầu sự hỗ trợ của chất xúc tác điện hóa.

Cho đến nay, các xúc tác sử dụng kim loại quý, đặc biệt là chất xúc tác điện trên cơ sở Pt, được sử dụng rất nhiều trong việc thúc đẩy động học của ORR và HER [10]. Tuy nhiên, các kim loại quý bị hạn chế bởi chi phí cao và sự khan hiếm cho các ứng dụng trong thực tiễn sản xuất [11]. Do đó, việc phát triển các chất xúc tác điện hóa có hiệu quả cao với việc giảm thiểu thành phần các kim loại quý và thay vào đó là kim loại thường có giá rẻ hơn là vấn đề cấp thiết để phát triển năng lượng không carbon thân thiện với môi trường. Ngoài ra, việc phát triển một số vật liệu xúc tác điện có dạng 2D và dạng polyme mới nổi gần đây cũng là một chiến lược đầy hứa hẹn cho nền công nghệ tách nước. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày có chọn lọc một số tiến bộ gần đây trong việc phát triển chất xúc tác cho phản ứng tách nước không chứa kim loại quý.

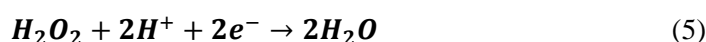
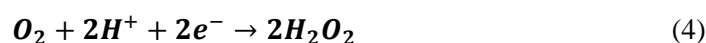
2. CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ TRONG QUÁ TRÌNH TÁCH NƯỚC

Để thiết kế, chế tạo các chất xúc tác ORR và HER hiệu quả, điều quan trọng là phải hiểu cách các phản ứng điện hóa này tiến hành trên bề mặt chất xúc tác [12]. Các chi tiết cơ học của ORR và HER được đưa ra trong phần sau.

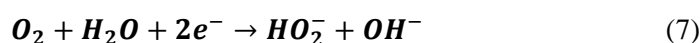
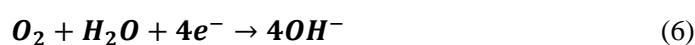
2.1. Cơ chế khử ô xy

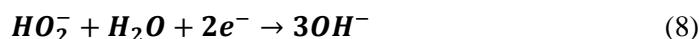
ORR là một phản ứng đa điện tử phức tạp có thể bao gồm một số bước cơ bản liên quan đến các chất trung gian phản ứng khác nhau. Cơ chế của ORR chưa được làm sáng tỏ hoàn toàn do sự phức tạp và tính chất thay đổi của quá trình phụ thuộc vào vật liệu điện cực, chất xúc tác và chất điện phân. Tuy nhiên, một số tài liệu cho rằng ORR có thể tiến hành thông qua một quá trình truyền trực tiếp bốn điện tử hoặc thông qua chuỗi quá trình truyền hai điện tử cho mọi chất điện ly. Quá trình hai điện tử dẫn đến tạo ra hydrogen peroxide (H₂O₂) và quá trình chuyển bốn điện tử dẫn đến việc tạo ra nước (H₂O) được minh họa trong các phương trình sau:

- Trong môi trường axit hoặc trung tính



- Trong môi trường kiềm

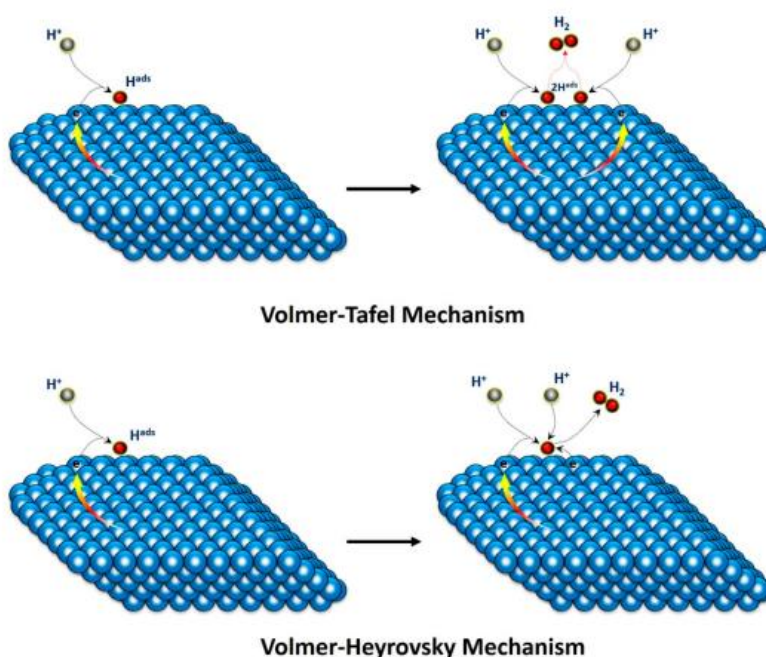




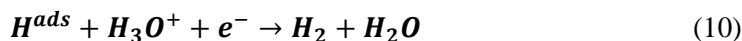
2.2. Cơ chế giải phóng hydro

Sự hiểu biết về cơ chế HER là yếu tố then chốt để thiết kế các chất xúc tác HER thế hệ tiếp theo. Tùy thuộc vào giá trị pH của dung dịch điện phân, HER tiến hành thông qua quá trình khử các phân tử proton (H^+) hoặc nước (H_2O) kèm theo sự giải phóng tiếp theo của hydro ở dạng khí (hình 1).

Trong môi trường axit ($pH < 7,0$), HER bao gồm hai bước liên tiếp trên bề mặt chất xúc tác. Phản ứng xả điện tử (discharge reaction) hay còn gọi là phản ứng Volmer diễn ra trong bước đầu tiên của HER. Trong bước này, một proton (H^+) được hấp phụ (adsorbed) trên vị trí hoạt động còn trống (empty active site) của bề mặt NC (nanocatalysts) để tạo ra một nguyên tử hydro bị hấp phụ (adsorbed hydrogen atom) (H^{ads}) (phương trình (9)). Cation hydronium (H_3O^+) là nguồn proton trong môi trường axit. Trong bước tiếp theo, một proton thứ hai (tức là H^+) kết hợp với một nguyên tử hydro bị hấp phụ (H^{ads} ; từ bước 1) và một điện tử (e^-) để tạo ra H_2 (phương trình (10)). Bước này được gọi là bước Heyrovsky hoặc bước giải hấp điện hóa (electrochemical desorption step) hoặc bước ion + nguyên tử. Ở đây, sự hình thành H_2 cũng có thể xảy ra thông qua một con đường thay thế, được gọi là bước Tafel hoặc bước giải hấp hóa học (chemical desorption step). Theo cách này, H_2 được tạo ra thông qua sự kết hợp của hai H^{ads} trên bề mặt NC (phương trình (11)).

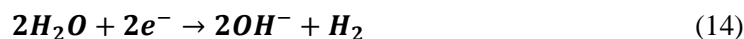
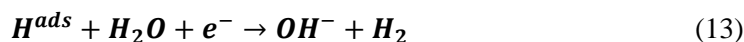


Hình 1. Quy trình phản ứng tách hydro (HER) trên bề mặt chất xúc tác [12].



HER tương đối chậm hơn trong môi trường kiềm ($pH > 7,0$) do thiếu proton. Trong môi trường kiềm, HER bắt đầu bằng cách phân ly các phân tử nước (H_2O) để tạo ra proton. Sự phân ly của H_2O liên quan đến cả hai bước Volmer (phương trình (12)) và Heyrovsky (phương trình

(13)) trong quá trình HER trong môi trường kiềm. Mặt khác, bước Tafel trong HER có tính kiềm cũng giống như bước trong HER có tính axit. HER tổng thể trong môi trường kiềm được mô tả trong phương trình (14).



Như đã thảo luận ở trên, năng lượng bổ sung là cần thiết để tạo ra proton trong môi trường kiềm, và HER xảy ra sẽ khó khăn hơn trong môi trường kiềm so với môi trường axit. Một số nghiên cứu cho rằng, hiệu suất của HER trong môi trường kiềm được kiểm soát đáng kể bởi sự cân bằng tốt giữa ΔG_{H^0} (năng lượng hấp phụ hydro) và năng lượng cần thiết để phân ly H_2O .

3. MỘT SỐ TIẾN BỘ GẦN ĐÂY VỀ VẬT LIỆU TÁCH NƯỚC KHÔNG CHỨA KIM LOẠI QUÝ

3.1. Ôxít kim loại chuyển tiếp

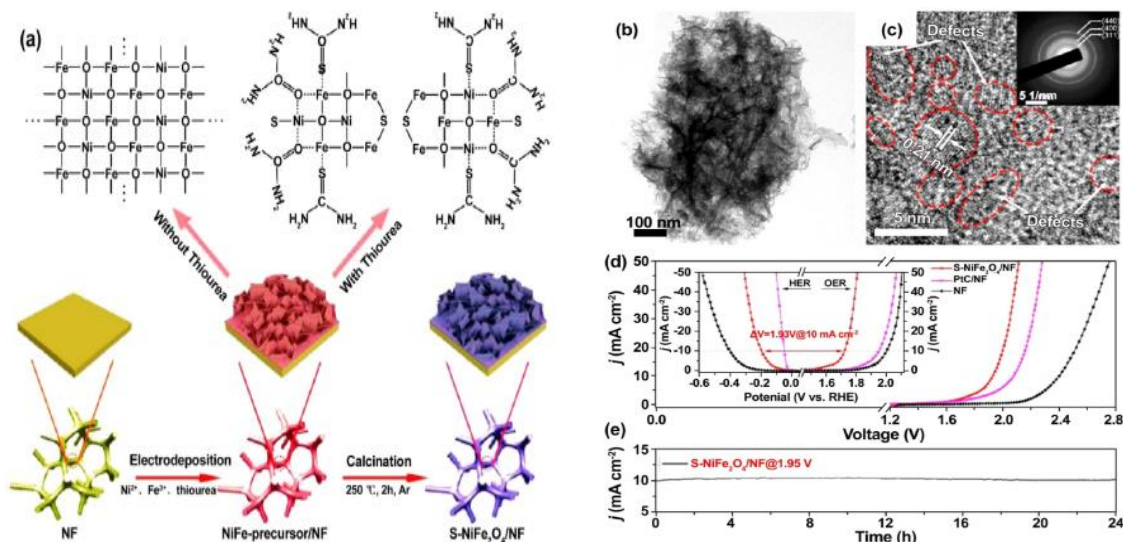
Ôxít kim loại chuyển tiếp (TMO) đã được khám phá rộng rãi như là vật liệu điện phân hai chức năng (bifunctional electrocatalytic materials) rất nổi bật để điện phân nước hoàn toàn trong môi trường kiềm [13, 14]. Tuy nhiên, do tính hòa tan mạnh của các kim loại chuyển tiếp trong axit và cơ chế phản ứng chậm, thiếu các chất xúc tác điện hai chức năng thực sự có thể thực hiện tốt trong các dung dịch không kiềm. Chỉ một số trường hợp phù hợp để tách nước trung tính có thể được tìm thấy [15-18]. Ví dụ, nhóm của Qiao đã chế tạo các tấm nano $NiFe_2O_4$ kết hợp với S trên bột Ni, được ký hiệu là S- $NiFe_2O_4/NF$, thông qua quá trình lắng đọng điện (electrodeposition) có sự hỗ trợ của thiourea và tiếp theo xử lý ủ nhiệt ở nhiệt độ thấp (hình 1a) [16]. Trong quá trình tổng hợp này, việc đưa thiourea vào có thể dẫn đến pha tạp S (S doping), và cũng ức chế sự phát triển của tinh thể nano (inhibit the nanocrystal growth). Theo hình ảnh TEM phân giải cao (HR-TEM), người ta quan sát thấy nhiều hạt nano siêu nhỏ liên kết với nhau với kích thước khoảng 2 nm được cấu tạo từ các tấm nano S - $NiFe_2O_4$ (hình 1b và c). Khi thử nghiệm trong chất điện ly trung tính, mẫu S - $NiFe_2O_4/NF$ này hiện thị cả hiệu suất HER và ORR tuyệt vời, đặc biệt với điện thế tương đối nhỏ, độ dốc Tafel thấp và mật độ dòng điện lớn. Hơn nữa, điện áp của pin có thể đạt 1,95 V ở mật độ dòng 10 mA cm⁻² cho việc tách nước tổng thể trong 1 M PBS và hoạt tính điện xúc tác có thể được giữ trong ít nhất 24 giờ (hình 1d và e). Hiệu suất tốt như vậy chủ yếu là do cấu trúc vi mô 3D phân tầng phù hợp, dẫn đến độ dẫn điện cao và mở ra nhiều tâm hoạt tính hơn, đồng thời tạo điều kiện cho việc truyền được một khối lượng lớn một cách nhanh chóng. Hao và các đồng nghiệp đã phát triển màng dây nano dựa trên $MnCo_2O_4$ làm chất xúc tác hiệu quả để tách nước trong điều kiện gần trung tính [18]. Trong các nghiên cứu này, các tác giả đề xuất rằng hoạt tính ORR có thể được tăng cường phần lớn khi các màng dây nano $MnCo_2O_4$ được oxy hóa điện hóa thành chuỗi dây nano Mn-Co-borat trong dung dịch kali borat. Do đó, với các màng dây nano Mn-Co-borat và $MnCo_2O_4$ lần lượt là chất xúc tác điện cực anot và catốt, bộ điện phân hai điện cực cho thấy hoạt động cân bằng và ổn định trong dung dịch kali borat 0,5 M, tạo ra mật độ dòng điện 10 mA cm⁻² ở 1,97 V trong 12 h. Những kết quả này đã chứng minh tiềm năng của các oxit kim loại chuyển tiếp đối với quá trình tách nước tổng thể trong môi trường không kiềm.

3.2. Nitrua hoặc cacbua kim loại chuyển tiếp

Các nitrua kim loại chuyển tiếp (Transition-metal nitrides - TMN) hoặc cacbua kim loại chuyển tiếp (Transition-metal carbides - TMC) đã nổi lên như những chất xúc tác đầy hứa hẹn trong một phạm vi pH rộng do khả năng chống ăn mòn mạnh và siêu dẫn. Tuy nhiên, tương tự như TMO, hầu hết các chất xúc tác điện được gọi là TMN hoặc TMC có chức năng kép để tách nước tổng thể cũng chỉ được ứng dụng rộng rãi trong môi trường kiềm [13]. Đây là bước đầu để

Tổng quan

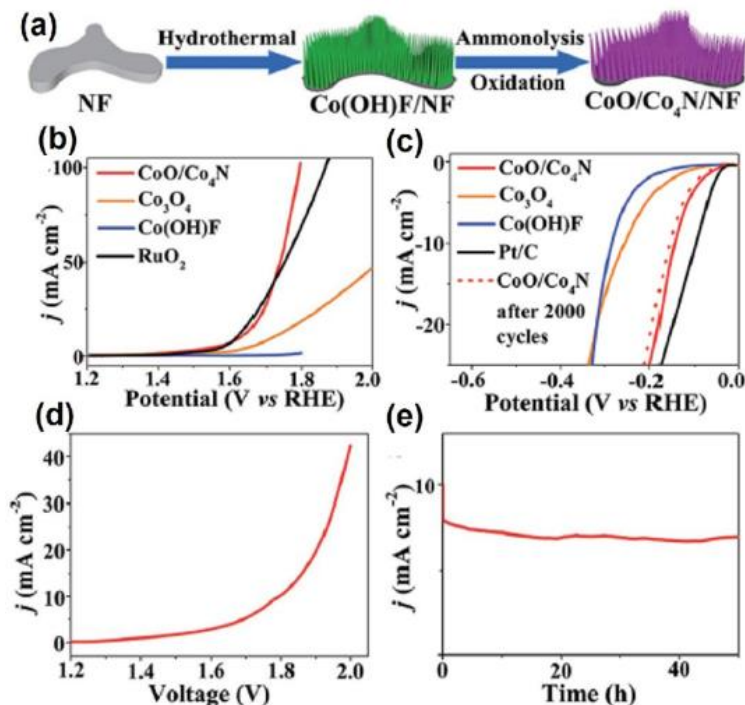
tìm kiếm một số chất xúc tác điện sinh học dựa trên TMN/TMC cho cả hai ORR và HER trong các điều kiện trung tính hoặc axit và cần phải thực hiện nhiều công việc [19–23]. Điểm mấu chốt để thiết kế và chế tạo các chất xúc tác điện chức năng kép dựa trên TMN/TMC này chính là cải thiện hoạt động xúc tác ORR của chúng.



Hình 2. (a) Quá trình điều chế $S - NiFe_2O_4/NF$. (b, c) Ảnh HR-TEM của màng nano $S - NiFe_2O_4$. (d) Đường cong LSV của vật liệu $S - NiFe_2O_4/NF$ và các mẫu đối chứng khác đối với sự tách nước tổng thể trong điều kiện trung tính. (e) Đường cong đo mật độ dòng theo thời gian ở điện thế cố định là 1,95 V đối với mẫu $S - NiFe_2O_4/NF$ theo hướng điện phân nước trung tính [16].

Đối với vật liệu dựa trên TMN, Li và cộng sự đã kiểm tra sự tách nước thông qua các cấu trúc CoO phát triển có kiểm soát trên sợi nano Co_4N xếp ở bề mặt bột Ni 3D ($CoO/Co_4N/NF$) bằng phương pháp xử lý thủy nhiệt kết hợp - phương pháp ủ nhiệt độ thấp (hình 3a). Kết quả chỉ ra mức quá thế thấp với 398 và 145 mV để đạt mật độ dòng 10 mA cm^{-2} tương ứng đối với ORR và HER trong dung dịch muối đệm photphat 1 M, (hình 3b và c), và có độ bền đáng kể trong chu kỳ 2000 CV [19]. Khi $CoO/Co_4N/NF$ được sử dụng làm vật liệu xúc tác cả anot và catốt cho quá trình điện phân nước hoàn toàn trong môi trường trung tính, điện áp nhỏ khoảng 1,79 V ở 10 mA cm^{-2} và độ ổn định siêu lâu dài trong ~ 50 giờ đã thu được (hình 3d và e). Các kết quả của lý thuyết hàm mật độ (density functional theory - DFT) cho thấy rằng, sự liên kết bề mặt mạnh mẽ trong dị liên kết CoO/Co_4N đã điều chỉnh tốt mật độ điện tử và tạo điều kiện vận chuyển điện tử nhanh, để giảm điện trở bên trong và tăng cường hoạt tính xúc tác. Hơn nữa, việc tích hợp các sợi nano Co_4N xếp với bột 3D Ni có thể đảm bảo đủ các kênh trục và diện tích bề mặt lớn để thu thập và vận chuyển ion hiệu quả. Tương tự, Xie và cộng sự đã thiết kế một chất xúc tác dị cấu trúc vỏ lõi $Ni_3N@Ni - Bi$ NS/Ti, bao gồm màng nano kim loại Ni_3N được bao phủ bởi màng Ni - Bi trên lưới Ti [20]. Nhờ thành phần hóa học và cấu trúc đặc biệt, chất xúc tác được điều chế đạt được hiệu quả phân tách nước cao trong điều kiện gần như trung tính, tạo ra mật độ dòng điện 10 mA cm^{-2} ở 1,95 V. Gần đây, trong một công trình khác của nhóm Liu, một hỗn hợp 3D của các hạt nano nitrua dựa trên NiCo được neo trên các bông nano $NiCo_2O_4$ trên chất nền sợi graphite ($NiCo$ -nitrides/ $NiCo_2O_4/GF$) được chế tạo thông qua quá trình lắng đọng điện hóa đơn giản và sau đó xử lý nitrid hóa, và lần đầu tiên được sử dụng làm vật liệu xúc tác toàn diện cho quá trình tách nước toàn phần trên một phạm vi pH rộng [21]. Do tận dụng được các lợi thế về cấu trúc và thành phần khác nhau, chẳng hạn như CoN, Ni_3N và $NiCo_2O_4$ có một mạng liên kết với số lượng lớn các vị trí hoạt động điện (electroactive sites), cấu trúc điện tử được tối ưu hóa

(optimized electronic structure), và ảnh hưởng điện trường tại bề mặt phân cách của các thành phần khác nhau, nên hiệu suất đối với cả ORR và HER ở tất cả độ pH thu được đối với vật liệu NiCo-nitrides /NiCo₂O₄/GF thì vượt qua đáng kể so với NiCo₂O₄.



Hình 3. (a) Sơ đồ minh họa cho thấy sự phát triển của CoO/Co₄N/NF. (b) Đường cong phân cực ORR và (c) HER của CoO/Co₄N, các mẫu đối chứng khác trong 1 M PBS. (d) Đường cong phân cực tách nước và (e) đường cong đo mật độ dòng theo thời gian tương ứng với mật độ dòng điện ban đầu là 10 mA.cm⁻² của CoO/Co₄N/NF trong hệ điện phân trung tính [19].

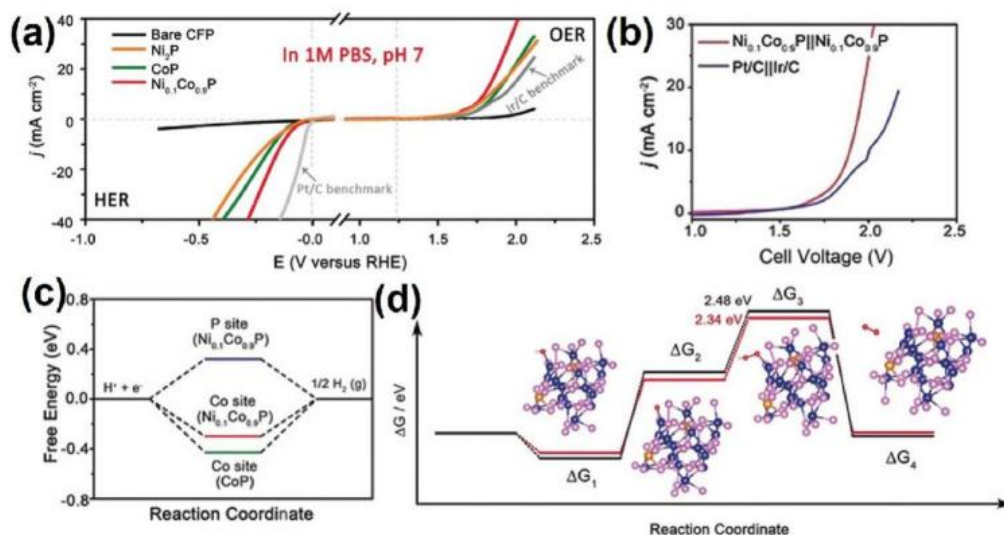
3.3. Phốt phua kim loại chuyển tiếp

Các photphua kim loại chuyển tiếp (Transition-metal phosphides - TMP) đã thể hiện ở một phạm vi pH rộng, hiệu suất xúc tác đáng chú ý đối với cả OER và HER, do đó, nhiều nhà nghiên cứu gần đây đã nỗ lực nghiên cứu các chất xúc tác này cho ứng dụng tách nước toàn phần [14, 22]. Ví dụ, Pu và cộng sự đã tổng hợp các mảng nano NiP₂ trên lưới cacbon (NiP₂/CC) thông qua chuyển đổi tại chỗ của các mảng nano Ni(OH)₂ và được ứng dụng làm chất xúc tác điện phân tách nước [22]. Nhờ cấu trúc cụ thể cho thấy, các vị trí hoạt động phong phú và đã thúc đẩy việc giải phóng khí sinh ra, vật liệu NiP₂/CC này cung cấp hoạt tính xúc tác tốt và độ bền cho ORR và HER trong điều kiện trung tính. Tương tự, một điện cực độc lập gồm các mảng nano CoP trên lưới cacbon (CoP NA/CC) dùng trong điện phân nước hoàn toàn trong môi trường trung tính đã được Liu và cộng sự [23] khảo sát với mức quá thế lần lượt là 536 và 145 mV tương ứng đối với ORR và HER, trong khi độ dốc Tafel là 257 và 123 mV dec⁻¹.

So với các photphua đơn kim loại, các photphua nhiều gốc kim loại chuyển tiếp mang lại các đặc tính xúc tác tuyệt vời hơn cho cả ORR và HER [14, 24]. Bằng cách pha tạp một lượng nhỏ Ni vào CoP, nhóm của Yu đã thiết kế một chất xúc tác điện photphua ba thành phần (Ni_{0.1}Co_{0.9}P) được chế tạo ở dạng tấm nano xếp trên giấy cacbon (carbon paper - CP) [15]. Vật liệu Ni_{0.1}Co_{0.9}P có thể xúc tác cả ORR và HER với hiệu suất cao trong các chất điện phân có pH trung tính (dung dịch muối đệm photphat 1 M) (hình 4a). Mức quá thế thấp hơn và độ dốc Tafel nhỏ hơn về phía cả ORR và HER được ghi lại trong Ni_{0.1}Co_{0.9}P so với chất xúc tác CoP. Trong hệ thống tách nước bao gồm các điện cực Ni_{0.1}Co_{0.9}P, để đạt mật độ dòng 10 mA/cm², điện áp của pin là 1,89

Tổng quan

V, nhỏ hơn điện áp của cặp Pt/C – Ir/C (2,01 V), chỉ ra đặc tính xúc tác điện đáng chú ý của $Ni_{0.1}Co_{0.9}P$ (hình 4b). Kết hợp các kết quả thực nghiệm và dữ liệu DFT, người ta đã chứng minh rằng, sự tham gia của Ni đóng góp rất lớn vào việc thúc đẩy vận chuyển điện tử, làm giảm năng lượng tự do của quá trình hấp phụ hydro đối với HER (hình 4c) và giảm năng lượng hình thành của *OOH chất trung gian đối với ORR (hình 4d), do đó dẫn đến những cải tiến lớn về cả thuộc tính ORR và HER.



Hình 4. (a) Đường cong phân cực ORR và HER của $Ni_{0.1}Co_{0.9}P$ và các mẫu đối chứng khác trong 1 M PBS. (b) Đường cong phân cực hướng tới sự tách nước hoàn toàn của các cặp $Ni_{0.1}Co_{0.9}P - Ni_{0.1}Co_{0.9}P$ được tạo ra và Pt/C – Ir/C chuẩn trong 1 M PBS. (c) Năng lượng tự do hấp phụ hydro được tính toán đối với HER tại các vị trí khác nhau của $Ni_{0.1}Co_{0.9}P$ và CoP. (d) Sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs của mỗi bước phản ứng OER trên $Ni_{0.1}Co_{0.9}P$ (vạch đỏ) và CoP (vạch đen) [15].

3.4. Chalcogenide kim loại chuyển tiếp

Chalcogenide kim loại chuyển tiếp chủ yếu bao gồm các sulfua kim loại chuyển tiếp (transition-metal sulfides - TMS), selen kim loại chuyển tiếp (Transition-Metal Selenides - TMSes) và các Telluride kim loại chuyển tiếp (Transition-Metal Tellurides - TMTes). Do cấu trúc giàu điện tử (electron-rich structure), chúng cho thấy điện trở suất nội tại tương đối nhỏ và sự vận chuyển hạt tải nhanh chóng trong quá trình ORR và HER. Bên cạnh đó, chúng có thể giữ ổn định về mặt hóa học trong môi trường khắc nghiệt (axit hoặc kiềm mạnh). Nhờ đó, các nghiên cứu gần đây đã tập trung đến việc phân tách nước hoàn toàn trong các chất điện phân với độ pH khác nhau trong vài năm qua [14, 26-29]. Những nỗ lực này được Anantharaj và các đồng nghiệp, những người đầu tiên khám phá các khối nano Ni_3Se_4 phân lớp làm chất xúc tác điện trong cả môi trường trung tính và kiềm và đã thể hiện các hiệu suất xúc tác vượt trội của chúng, chẳng hạn như điện thế quá mức của ORR là 480 mV ở 10 mA/cm² và điện thế quá mức của HER là 282 mV ở 50 mA/cm² trong dung dịch muối đậm photphat [26]. Một nghiên cứu tiêu biểu hơn, trong báo cáo của Yang và cộng sự, một cụm nano phân lớp tương tự, bao gồm các mảng nano Co_9S_8 và MoS_2 tương tác được neo trên các thanh nano Ni_3S_2 được tải trên bột Ni ($MoS_2/Co_9S_8/Ni_3S_2/Ni$, ký hiệu là CoMoNiS – NF), được thiết kế và tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt [27]. Bằng cách điều chỉnh lượng nguồn Mo và Co, họ nhận thấy CoMoNiS – NF-31 thể hiện hiệu suất xúc tác chức năng kép tuyệt vời nhất ở mọi pH khi hoạt động như một chất xúc tác điện phân tách nước hoàn toàn. Để đạt được mật độ dòng 10 mA/cm², các điện áp làm việc thấp là 1,45; 1,80 và 1,54 V là cần thiết tương ứng trong các điều kiện axit,

trung tính và kiềm, cùng với sự ổn định mạnh mẽ. Đặc biệt, trong dung dịch trung tính, hoạt tính xúc tác được xác định rõ ràng là tốt hơn cặp RuO₂-Pt/C chuẩn ($\eta = 1.85$ V). Cấu trúc đa thành phần phân lớp đã giúp cho vật liệu này có đặc tính xúc tác tuyệt vời trong phạm vi pH rộng, cụ thể là MoS₂ hoạt động tốt hơn đối với HER, trong khi Co₉S₈ đóng góp chủ yếu cho ORR và quan trọng hơn, sức mạnh tổng hợp của chúng đóng vai trò chủ đạo trong việc nâng cao hiệu suất cho cả hai HER và ORR. Các tính toán lý thuyết sâu hơn nhấn mạnh rằng sự truyền điện tích qua giao diện từ Co₉S₈ sang MoS₂ làm thay đổi hiệu quả năng lượng liên kết của các chất trung gian bị hấp phụ và do đó làm giảm mức quá thế.

Tương tự như TMP, chiến lược lai tạo với các loại thành phần khác để cải thiện hiệu suất tách nước cũng đã được áp dụng cho chalcogenide kim loại chuyển tiếp và các tích hợp khác nhau, chẳng hạn như CoO/CoSe₂, MoSe₂ NS/MoO₂ NB/CNT-M, NiCo₂Te₄/PTCDA, Mo – Co₉S₈ @ C, v.v., đã được báo cáo [28-32]. Trên cơ sở quy trình oxy hóa một phần in-situ, hỗn hợp vô định hình của các miền CoO được gắn trên các dây nano CoSe₂ (CoO/CoSe₂) được xây dựng và được phát hiện có khả năng xúc tác hiệu quả quá trình tách nước hoàn toàn trong môi trường trung tính (nước muối đậm đặc 0,5 M) [28]. Giá trị mật độ dòng điện đạt được khá ổn định, cỡ 10 mA/cm², ứng với giá trị điện áp làm việc không đổi là 2,18 V trong 10 giờ. Ngoài ra, vật liệu này cũng cho thấy hiệu suất Faraday (FE) cao khoảng 100%.

Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác nội tại của chalcogenide kim loại chuyển tiếp có thể được cải thiện thêm khi được pha tạp với các nguyên tố khác nhau (cation hoặc anion) [33-38]. Ví dụ, Xiong và các đồng nghiệp đã xác nhận rằng các tấm nano MoS₂ được pha tạp một lượng Co thích hợp (được đặt tên là Co – MoS₂-0,5) có độ dẫn điện cao hơn và năng lượng hấp phụ hydro thấp hơn đối với HER so với MoS₂, và tạo ra nhiều tâm hoạt động xúc tác ORR hơn, do đó dẫn đến hoạt động vượt trội hơn của ORR và HER trong môi trường axit so với MoS₂ không pha tạp [33].

3.5. Vật liệu 2D

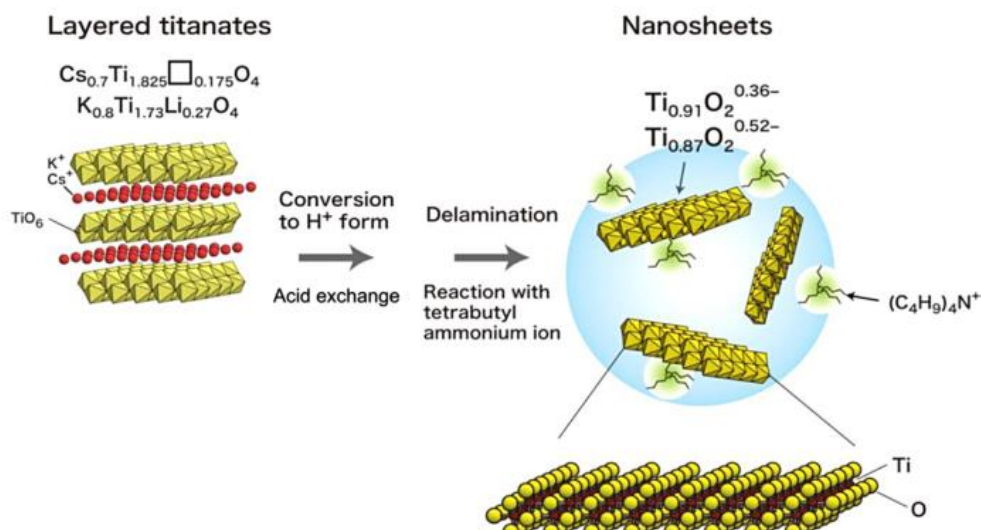
a. Ôxit kim loại

Ôxit kim loại là chất xúc tác quang được nghiên cứu kỹ lưỡng nhất cho đến nay do sự phong phú, ổn định và các đặc tính quang điện tử độc đáo [39]. Một số oxit kim loại 2D đã được chế tạo và sử dụng cho ứng dụng của xúc tác quang như TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃, Cu₂O, SnO₂, In₂O₃, NiO, HNb₃O₈, v.v. [40-42]. Những kết quả nghiên cứu quan trọng đầu tiên về xúc tác quang dị thể của Fujishima và Honda [43] về các hạt nano TiO₂ đã mở ra lĩnh vực sản xuất hydro sạch và bền vững. Tuy nhiên, các bước để tăng hiệu suất xúc tác của TiO₂ cho thấy cấu trúc phân lớp thường có hiệu quả cao do diện tích bề mặt được tăng cường và đường di chuyển điện tích rất nhỏ. Theo hướng này, Yang và cộng sự [44] đã chứng minh các tấm nano TiO₂ anatase đơn tinh thể định hướng theo mặt (001) có hoạt tính quang cao gấp 5 lần so với bột P25 Degussa. Sau đó, nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã được thực hiện trên TiO₂ - 2D chỉ ra rằng, quãng đường phân tách và khuếch tán hạt tải điện trong cấu trúc 2D có liên quan đến bản chất tinh thể học cụ thể của tấm nano TiO₂ [45, 46]. Do sự sắp xếp lớp đặc biệt của O-Ti-O-Ti-O trong các tấm nano nên các electron bị kích thích quang trong vùng dẫn (CB) có thể bị giới hạn trong cấu trúc 2D, trong khi các lỗ trống có thể di chuyển qua quỹ đạo 2p của oxy nằm trên bề mặt trên cùng của tấm nano. Các đặc điểm cấu trúc thú vị như vậy cho phép phân tách điện tích hiệu quả và chuyển điện tích hiệu quả [47].

Các lớp titanat có thể được tổng hợp bằng cách tiếp cận từ dưới lên, ví dụ như các phương pháp lắng đọng pha hơi, tổng hợp hóa học ướt hoặc bằng tiếp cận từ trên xuống bao gồm sự xen kẽ từng lớp, trương nở thẩm thấu và bóc tách hóa học/cơ học [45]. Ví dụ, các titanat proton hóa từ Cs_{0,68}Ti_{1,83}O₄ có thể được bóc tách bằng cách đưa vào các ion có kích thước lớn hơn như các ion amoni hữu cơ bậc bốn (hình 5), do đó, mở rộng vùng không gian liên kết của các titanat với kích thước ion lớn hơn (B1.2 nm) và mật độ điện tích bề mặt thấp hơn đáng kể. Sự mở rộng này

Tổng quan

làm giảm đáng kể lực hút tĩnh điện giữa titanate và các ion đưa vào và do đó làm giảm sự tương tác giữa chúng. Nhiều loại oxit kim loại phân lớp khác đã được nghiên cứu ứng dụng quang xúc tác như titanoniobat (Ti_2NbO_5 , Ti_2NbO_7 và $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$), pervoskites ($\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, Ln: La, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Nb), và $\text{HCaSrNB}_3\text{O}_{10}$ [40, 42].



Hình 5. Cấu trúc tinh thể của titanat loại lepidocrocite điển hình và sự tách lớp thành các tấm nano hai chiều $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2^{4\delta-}$ [39].

Tương tự như TiO_2 , một chất bán dẫn có nhiều trong đất khác là Cu_2O thể hiện hoạt tính tách hydro cao do vị trí vùng dẫn (CB) nằm ở mức âm 0,7 eV so với điện thế tách hydro [48]. Xie và cộng sự [48] đã chế tạo được cấu trúc dạng tấm nguyên tử siêu mỏng Cu_2O 0,62 nm, làm tăng tốc độ giải phóng của H_2 lên đáng kể (36 lần) so với vật liệu khối của nó. Mateo và cộng sự [49] báo cáo rằng tấm nano Cu_2O (200) trên graphene một vài đơn lớp thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn nhiều đối với quá trình tách nước tổng thể (gần 19,5 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) so với các hạt nano tương ứng do cách chế tạo đặc biệt của Cu_2O /graphene.

Trong những năm gần đây, các oxit dựa trên Bi và W đã trở thành một loại chất xúc tác quang mới và đầy hứa hẹn với ưu điểm về độ rộng vùng cấm (~2,3 eV) [50, 51]. Để thúc đẩy hơn nữa hoạt tính quang xúc tác, lớp Bi_2WO_6 đã được tổng hợp bởi Zhou và cộng sự [93] sử dụng cetyl trimethyl amoni bromua (CTAB) thông qua phương pháp thủy nhiệt làm giàu bề mặt Bi_2WO_6 với ion Bi³⁺ và cation CTA^+ . Các chất hấp phụ bề mặt như vậy mang lại lợi thế kép, vì ion Bi³⁺ ngăn cản sự xếp chồng của các đơn lớp Bi_2WO_6 bằng cách đẩy coulombic và chuỗi kỵ nước dài CTA^+ ngăn cản sự phát triển của tinh thể dọc theo trục c. Kết quả là, phiên Bi_2WO_6 đơn lớp có độ dày 0,8 nm với cấu trúc con $[\text{BiO}]^+[\text{WO}_4]^{2-}$ $[\text{BiO}]^+$ được xác nhận từ dữ liệu AFM. Nồng độ cao của các nguyên tử Bi không bão hòa phối trí trên bề mặt tiếp xúc của Bi_2WO_6 đóng vai trò là các vị trí hoạt động để khử hydro. Hơn nữa, dưới sự chiếu xạ ánh sáng, các lỗ trống được tạo ra trong $[\text{BiO}]^+$ và các điện tử trong $[\text{WO}_4]^{2-}$ cung cấp sự phân tách điện tích không gian hiệu quả tại bề mặt phân cách [50]. Những kết quả như vậy chứng minh rõ ràng rằng vật liệu 2D đóng góp to lớn vào lĩnh vực tách hydro, cung cấp một loạt các hiệu suất đặc biệt.

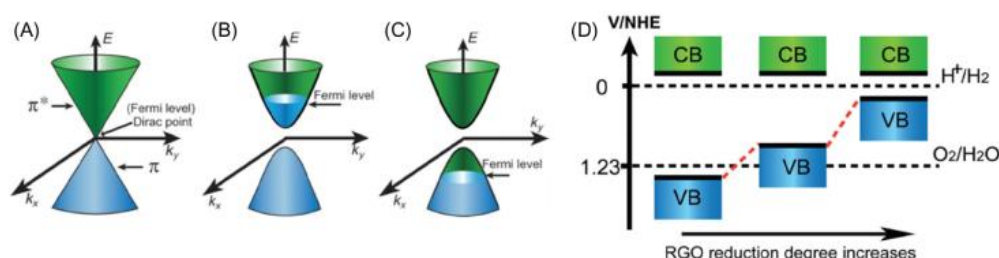
b. Chalcogenides kim loại

Nhiều chalcogenide kim loại 2D như CdS, MoS_2 , SnS, SnS_2 , WS_2 , TiS_2 , In_2S_3 , ZnInS_2 , SnSe, MoSe_2 , WSe_2 , ZnSe, v.v. hiện đang được quan tâm nghiên cứu như một loại vật liệu mới cho phản ứng tách hydro hoặc xúc tác HER. Những chất này đã thu hút được sự chú ý to lớn do các đặc tính quang điện tử đặc biệt, khả năng điều chỉnh cao của các đặc tính, hoạt tính xúc tác ấn tượng, và quan trọng là giá thành thấp hơn nhiều so với các kim loại quý [41, 52, 53]. Chowalla

và cộng sự [53] đã cung cấp những thông tin tổng quan nhưng sâu sắc về các chalcogenide kim loại dạng lớp cùng với các đặc tính xúc tác và hóa học bề mặt độc đáo của chúng theo loại liên kết phối trí. Trong các dichalcogenide kim loại chuyển tiếp (TMDs), các màng siêu mỏng MX_2 có các cạnh lăng trụ và mặt phẳng cơ bản tiếp xúc với M hoặc X ở đầu cạnh tùy thuộc vào điều kiện chế tạo. Kết quả là, quá trình tách lớp ngăn cản sự lai hoá của lớp MX_2 với tương tác của s - p_z gây ra sự mở rộng vùng cấm. Ngoài ra, khi kích thước X - M - X giảm theo chiều ngang, nó tạo ra các cạnh và đường gấp khúc, chi phối mặt phẳng cơ sở trên một giới hạn ngưỡng tới hạn nhất định và góp phần tạo ra cái gọi là “các vị trí mở” (open sites). Các vị trí mở này tạo nên các đặc điểm kim loại của TMDs có ý nghĩa quan trọng trong xúc tác [53].

c. Graphene

Graphene là các lưới 2D của các orbital lai hóa sp^2 của carbon hình lục giác với các liên kết π - π liên tục. Graphene được xem như một vật liệu kỳ diệu trong lĩnh vực khoa học nano sau báo cáo đầu tiên về phương pháp dải băng scotch để cô lập nó bởi Geim và Novoselov [54]. Graphene thể hiện nhiều đặc tính nổi bật như tính linh động của hạt tải đặc biệt cao ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), độ dẫn điện (đặc biệt cao (10^6 S cm^{-1}), diện tích bề mặt lý thuyết rất lớn ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), độ thấu quang tuyệt vời ($< 97,7\%$), độ dẫn nhiệt rất cao ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), và độ bền cơ học cao (1060 GPa) [55, 56]. Những đặc tính độc đáo này cho thấy, graphene có tiềm năng to lớn trong việc thiết kế các vật liệu quang điện hóa (photoelectrochemical - PEC) hoặc quang xúc tác lý tưởng để tạo ra hydro. Để thu được các đơn lớp graphene không có khuyết tật từ graphite, nhiều phương pháp vật lý (bóc tách bằng nhiệt, lắng đọng hơi hóa học, siêu âm) và hóa học đã được phát triển [57]. Trong phương pháp hóa học, người ta thực hiện quá trình oxy hóa graphite bằng các tác nhân mạnh như KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 để thu được graphite oxit bằng phương pháp Hummer's [58]. GO thu được được khử bằng nhiều cách khác nhau để tạo ra rGO hoặc graphene một hoặc vài lớp [56, 59]. rGO có nhiều oxy chứa các nhóm chức năng như epoxy, cacboxyl và hydroxyl trên các mặt cơ sở cũng như các cạnh. GO là chất cách điện do sự hiện diện của các nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 , nguyên tử này gây ra sự phá vỡ các liên kết π . Với sự khử GO, các đặc tính nội tại của graphene ban đầu được khôi phục một phần trong rGO và được xác định về cấu trúc bởi các miền sp^2 được bao quanh bởi các nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 . Do đó, một vùng cấm có thể điều chỉnh được từ chất cách điện đến gần như kim loại có thể được thực hiện bằng cách kiểm soát mức độ khử của rGO, vì vùng cấm có mối tương quan chặt chẽ với mật độ vị trí bị oxy hóa trong rGO. Điều này còn được chứng minh bằng nhiều lý thuyết và thực nghiệm rằng CB của rGO được cấu tạo bởi các obitan π^* phản liên kết, nằm trên thế khử của sự khử H_2 (hình 6). Do đó, một mình rGO có thể hoạt động như một chất xúc tác quang để tạo ra H_2 bằng cách tách nước [53].



Hình 6. (A) Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng thấp của graphene với hai hình nón chạm nhau tại điểm Dirac (Dirac point). Cấu trúc vùng năng lượng của loại n (B) và loại p (C) với sự hiện diện của vùng cấm. (D) Biểu đồ mức năng lượng của rGO với mức độ khử khác nhau so với thế khử và oxi hóa nước [60].

Nhiều chất bán dẫn đã được kết hợp với rGO hoặc graphene để tạo thành chất quang xúc tác đa chức năng như TiO_2 , ZnO , Cu_2O , SnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , InNbO_4 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$,

Tổng quan

CdS, MoS₂, SnS₂, CdSe, CdTe, C₃N₄, SiC, LDH và kim loại [39, 55, 59]. Graphene hoặc graphit oxit kết hợp với chất bán dẫn đặc biệt là với oxit kim loại được sử dụng rộng rãi cho quang xúc tác và phân hủy chất ô nhiễm. Ví dụ, Zhang và cộng sự đã [61] báo cáo rằng composite TiO₂ P25-graphene cho thấy sự tăng cường đáng kể trong việc phân hủy xanh methylen (MB) so với composite P25-CNT do cấu trúc lớn 2D của graphene. Ngoài ra, các phân tử MB có thể được chuyển từ dung dịch đến bề mặt TiO₂ theo hướng trực diện thông qua liên hợp $\pi - \pi$ giữa các vòng graphen thơm và MB. Điều này làm tăng sự hấp phụ của chất màu so với P25. Tương tự như graphene, TiO₂ kết hợp rGO cũng đã được chứng minh là chất xúc tác quang hiệu quả để tạo H₂ (B716 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) do các electron π chưa ghép đôi trên GO tương tác với nguyên tử Ti tạo thành liên kết Ti - O - C, giúp mở rộng sự hấp thụ ánh sáng ở vùng nhìn thấy [62]. Jaroniec và cộng sự [63] đã báo cáo sự tăng cường gần 41 lần hiệu suất tách H₂ do tương tác mật thiết trực diện của các tấm nano TiO₂ và tấm nano graphene so với TiO₂ nguyên sơ, do sự phân tách hiệu quả của các cặp lỗ trống điện tử. Việc đưa vào graphene, không chỉ thúc đẩy quang hoạt tính mà còn nâng cao tính ổn định của chất bán dẫn như Cu₂O, ZnO, và CdS là mối quan tâm chính đối với khả năng ứng dụng thực tế của bất kỳ chất xúc tác quang nào [64]. Các chất bán dẫn này trải qua quá trình ăn mòn quang học hoặc quá trình tự oxy hóa / khử trong quá trình phản ứng quang xúc tác kéo dài làm suy giảm độ quang hoạt tính của chúng. Graphene có khả năng tách nhanh các điện tích được tạo ra bởi ánh sáng và thúc đẩy sự di chuyển của chúng đến các tâm phản ứng tương ứng để tránh sự tương tác của các điện tích với chất xúc tác quang trong thời gian dài hơn.

d. g-C₃N₄

g-C₃N₄ hiện nay là một điểm nóng nghiên cứu mới và thu hút sự chú ý đáng kể của giới khoa học, bởi khả năng xúc tác quang trong phổ ánh sáng nhìn thấy của chúng. Wang và cộng sự [65] lần đầu tiên báo cáo về C₃N₄ như một chất xúc tác quang bán dẫn cho việc chế tạo H₂ vào năm 2009. Sau bước đột phá này, trọng tâm nghiên cứu của lĩnh vực này đã chuyển từ chất xúc tác quang bán dẫn vô cơ sang dạng polyme. Lý tưởng nhất, C₃N₄ bao gồm cấu trúc liên hợp cao phân tử π chứa cacbon và nitơ lai hóa sp², có thể thay đổi hóa học bề mặt và hoạt tính xúc tác mà không làm thay đổi thành phần hoặc cấu trúc cơ bản. Vật liệu này có các đặc tính bề mặt phong phú rất quan trọng đối với xúc tác như chức năng hóa bề mặt, đặc tính giàu điện tử và mô-típ liên kết H. C₃N₄ có độ rộng vùng cấm thấp 2,7 - 2,8 eV nên bắt đầu hấp thụ ánh sáng nhìn thấy ở khoảng 450 - 460 nm [66, 67]. Chúng có thể được tổng hợp bằng các cách khác nhau như liên kết trên phân tử, phương pháp vi sóng, phương pháp dùng khuôn hỗ trợ, nóng chảy muối, bóc tách ion dạng lỏng, phương pháp bóc tách hóa học, thủy nhiệt và đông lạnh nhanh [66]. Trong số đó, việc loại bỏ số lượng lớn C₃N₄ thành một vài lớp (hoặc một lớp C₃N₄), sau đó, bằng quá trình oxy hóa nhiệt đã trở thành cách tiếp cận được sử dụng rộng rãi nhất bởi hầu hết các nhà nghiên cứu để điều chỉnh các đặc tính bề mặt cụ thể có lợi cho xúc tác quang, do tính chất dễ dàng và dễ uốn nắn của quá trình.

e. Phốt pho đen

Phốt pho đen (Black Phosphorous - BP) về mặt nhiệt động lực học là dạng thù hình 2D phân lớp ổn định nhất của phốt pho trong số tất cả các dạng thù hình hiện có (phốt pho đỏ, trắng và đen) ở nhiệt độ phòng [39]. BP dạng khối được cấu hình ở dạng chồng lên nhau các lớp đơn lớp thông qua lực van der Waals yếu. Do đó, một cấu trúc lục giác gấp nếp không bằng phẳng được hình thành tương tự như cấu trúc tổ ong xếp nếp [68]. Ji và các đồng nghiệp [69] đã xác nhận bằng tính toán DFT rằng một lớp BP có độ rộng vùng cấm thẳng là 1,51 eV, trong khi hai lớp có độ rộng vùng cấm thấp hơn là 1,02 eV. Khi các lớp liên tiếp được thêm vào, sự phân tán của VB và CB trở nên lớn hơn và do đó, độ rộng vùng cấm rơi vào khoảng 0,1 - 0,36 eV. Giống như các vật liệu phân lớp 2D khác, sự hình thành của phosphorene thay vì vật liệu khối được xác nhận để điều chỉnh các đặc tính điện tử như cấu trúc dải, độ ổn định và sự di chuyển của hạt tải điện. So với BP khối, phosphorene thể hiện quang hoạt tính tốt hơn gấp 40 lần do độ rộng vùng cấm tăng lên, giúp tăng

cường khả năng khử và oxy hóa của điện tử và lỗ trống quang điện. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng thực tế của BP vẫn còn hạn chế do tính dễ phân hủy trong nước.

4. KẾT LUẬN

Hydro là một chất thay thế đầy hứa hẹn cho nhiên liệu hóa thạch vì mật độ năng lượng khối cao nhất và không phát thải ô nhiễm, cung cấp năng lượng sạch và tái tạo thay thế cho nhiên liệu hóa thạch. Sự phát triển của các tế bào tách nước như một hệ thống lưu trữ và chuyển đổi năng lượng hiệu quả đóng một vai trò quan trọng trong việc sản xuất hydro. Tuy nhiên, hiệu suất năng lượng của quá trình điện phân nước bị cản trở bởi động học phản ứng chậm của và HER do mức quá thế cao dẫn đến chỉ có khoảng 4% lượng hydro được tạo ra từ quá trình tách nước. Để tạo điều kiện thuận lợi cho việc sử dụng tách nước trong thực tế trong các ngành công nghiệp, việc thiết kế các chất xúc tác hiệu quả đóng một vai trò quan trọng trong cả ORR và HER để giảm mức quá thế và cải thiện hiệu quả năng lượng. Trong bài đánh giá này, chúng tôi đã nêu bật một số tiến bộ đáng kể trong việc phát triển các chất xúc tác điện tử không chứa kim loại quý cho các phản ứng HER và ORR. Những hiểu biết cơ bản về các loại vật liệu xúc tác này có thể dẫn đến những tiến bộ mới trong việc thiết kế các chất xúc tác điện tốt hơn.

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]. Zhao, G.; Rui, K.; Dou, S.X.; Sun, W. “*Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review*”. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1803291, (2018).
- [2]. Debe, M.K. “*Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells*”. *Nat. Cell Biol.* 486, 43–51, (2012)
- [3]. Markovic, N.; Gasteiger, H.; Ross, P.N. “*Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts*”. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1591–1597, (1997).
- [4]. Schlapbach, L.; Züttel, A. “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”. *Nat. Cell Biol.* 414, 353–358, (2001).
- [5]. Sarkar, S.; Peter, S.C. “*An overview on Pd-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*”. *Inorg. Chem. Front.* 5, 2060–2080, (2018).
- [6]. Zou, X.; Zhang, Y. “*Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting*”. *Chem. Soc. Rev.* 44, 5148–5180, (2015).
- [7]. Turner, J.A. Sustainable Hydrogen Production. *Sci.* 305, 972–974, (2004).
- [8]. Dresselhaus, M.S.; Thomas, I.L. “*Alternative energy technologies*”. *Nat. Cell Biol.* 414, 332–337, (2001).
- [9]. Morales-Guio, C.G.; Stern, L.-A.; Hu, X. “*Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution*”. *Chem. Soc. Rev.* 43, 6555–6569, (2014).
- [10]. Wang, H.-F.; Chen, L.; Pang, H.; Kaskel, S.; Xu, Q. “*MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions*”. *Chem. Soc. Rev.* 49, 1414–1448, (2020).
- [11]. Bhalothia, D.; Huang, T.-H.; Chou, P.-H.; Chen, P.-C.; Wang, K.-W.; Chen, T.-Y. “*CO-Reductive and O₂-Oxidative Annealing Assisted Surface Restructure and Corresponding Formic Acid Oxidation Performance of PdPt and PdRuPt Nanocatalysts*”. *Sci. Rep.* 10, 8457, (2020).
- [12]. Bhalothia, D., Krishnia, L., Yang, S.-S., Yan, C., Hsiung, W.-H., Wang, K.-W., & Chen, T.-Y. “*Recent Advancements and Future Prospects of Noble Metal-Based Heterogeneous Nanocatalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions*”. *Applied Sciences*, 10(21), 7708, (2020). doi:10.3390/app10217708
- [13]. Xiong B, Chen L, Shi J. “*Anion-containing noble-metal-free bifunctional electrocatalysts for overall water splitting*”. *ACS Catal.* 8:3688–3707, (2018).
- [14]. Yu, J., Dai, Y., He, Q., Zhao, D., Shao, Z., & Ni, M. “*A mini-review of noble-metal-free electrocatalysts for overall water splitting in non-alkaline electrolytes*”. *Materials Reports: Energy*, 1(2), 100024, (2021). doi:10.1016/j.matre.2021.100024

- [15]. He J, Peng Y, Sun Z, et al. "Realizing high water splitting activity on Co₃O₄ nanowire arrays under neutral environment". *Electrochim Acta*. 119:64–71, (2014).
- [16]. Liu J, Zhu D, Ling T, Vasileff A, Qiao S-Z. "S-NiFe₂O₄ ultra-small nanoparticle built nanosheets for efficient water splitting in alkaline and neutral pH". *Nanomater Energy*. 40:264–273, (2017).
- [17]. Zhang L, Liu B, Zhang N, Ma M. "Electrosynthesis of Co₃O₄ and Co(OH)₂ ultrathin nanosheet arrays for efficient electrocatalytic water splitting in alkaline and neutral media". *Nano Res*. 11:323–333, (2018).
- [18]. Hao S, Yang Y. "Water splitting in near-neutral media: using an Mn-Co-based nanowire array as a complementary electrocatalyst". *J Mater Chem*. 5: 12091–12095, (2017).
- [19]. Li R-Q, Hu P, Miao M, et al. "CoO-modified Co₄N as a heterostructured electrocatalyst for highly efficient overall water splitting in neutral media". *J Mater Chem*. 6: 24767–24772, (2018).
- [20]. Xie L, Qu F, Liu Z, et al. "In situ formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@ Ni-Bi nanosheet array: an efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions". *J Mater Chem*. 5:7806–7810, (2017).
- [21]. Liu Z, Tan H, Liu D, et al. "Promotion of overall water splitting activity over a wide pH range by interfacial electrical effects of metallic NiCo-nitrides nanoparticle/NiCo₂O₄ nanoflake/graphite fibers". *Adv Sci*. 6, 1801829, (2019).
- [22]. Pu Z, Xue Y, Li W, Amiin IS, Mu S. "Efficient water splitting catalyzed by flexible NiP₂ nanosheet array electrodes under both neutral and alkaline solutions". *New J Chem*. 41:2154–2159, (2017).
- [23]. Liu T, Xie L, Yang J, et al. "Self-standing CoP nanosheets array: a three-dimensional bifunctional catalyst electrode for overall water splitting in both neutral and alkaline media". *ChemElectroChem*. 4:1840–1845, (2017).
- [24]. Lai C, Liu X, Wang Y, et al. "Modulating ternary Mo-Ni-P by electronic reconfiguration and morphology engineering for boosting all-pH electrocatalytic overall water splitting". *Electrochim Acta*. 330, 135294, (2020)
- [25]. Wu R, Xiao B, Gao Q, et al. "A janus nickel cobalt phosphide catalyst for high efficiency neutral-pH water splitting". *Angew Chem Int Ed*. 130:15671–15675, (2018).
- [26]. Anantharaj S, Kennedy J, Kundu S. "Microwave-initiated facile formation of Ni₃Se₄ nanoassemblies for enhanced and stable water splitting in neutral and alkaline media". *ACS Appl Mater Interfaces*. 9:8714–8728, (2017).
- [27]. Yang Y, Yao H, Yu Z, et al. "Hierarchical nanoassembly of MoS₂/Co₉S₈/Ni₃S₂/Ni as a highly efficient electrocatalyst for overall water splitting in a wide pH range". *J Am Chem Soc*. 141:10417–10430, (2019).
- [28]. Li K, Zhang J, Wu R, Yu Y, Zhang B. "Anchoring CoO domains on CoSe₂ nanobelts as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting in neutral media". *Adv Sci*. 3, 1500426, (2016).
- [29]. Tao L, Huang M, Guo S, et al. "Surface modification of NiCo₂Te₄ nanoclusters: a highly efficient electrocatalyst for overall water-splitting in neutral solution". *Appl Catal B Environ*. 254:424–431, (2019).
- [30]. Najafi L, Bellani S, Oropesa-Nunez R, et al. "Carbon nanotube-supported MoSe₂ holey flake: Mo₂C ball hybrids for bifunctional pH-universal water splitting". *ACS Nano*. 13:3162–3176, (2019).
- [31]. Wang L, Duan X, Liu X, et al. "Atomically dispersed Mo supported on metallic Co₉S₈ nanoflakes as an advanced noble-metal-free bifunctional water splitting catalyst working in universal pH conditions". *Adv Energy Mater*. 10, 1903137, (2020).
- [32]. Yang L, Deng Y, Zhang X, Liu H, Zhou W. "MoSe₂ nanosheet/MoO₂ nanobelt/carbon nanotube membrane as flexible and multifunctional electrodes for full water splitting in acidic electrolyte". *Nanoscale*. 10:9268–9275, (2018).
- [33]. Xiong Q, Zhang X, Wang H, et al. "One-step synthesis of cobalt-doped MoS₂ nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting under both acidic and alkaline conditions". *Chem Commun*. 54:3859–3862, (2018).
- [34]. Zeng L, Sun K, Chen Y, et al. "Neutral-pH overall water splitting catalyzed efficiently by a hollow and porous structured ternary nickel sulfoselenide electrocatalyst". *J Mater Chem*. 7:16793–16802, (2019).
- [35]. Tan Y, Luo M, Liu P, et al. "Three-Dimensional nanoporous Co₉S₄P₄ pentlandite as a bifunctional electrocatalyst for overall neutral water splitting". *ACS Appl Mater Interfaces*. 11:3880–3888, (2019).

- [36]. Ray C, Lee SC, Sankar KV, et al. "Amorphous phosphorus-incorporated cobalt molybdenum sulfide on carbon cloth: an efficient and stable electrocatalyst for enhanced overall water splitting over entire pH values". ACS Appl Mater Interfaces. 9:37739–37749, (2017).
- [37]. Lei L, Huang D, Zhang C, Deng R, Chen S, Li Z. "F dopants triggered active sites in bifunctional cobalt sulfide@ nickel foam toward electrocatalytic overall water splitting in neutral and alkaline media: experiments and theoretical calculations". J Catal. 385:129–139, (2020).
- [38]. Li J, Xia Z, Zhou X, Qin Y, Ma Y, Qu Y. "Quaternary pyrite-structured nickel/cobalt phosphosulfide nanowires on carbon cloth as efficient and robust electrodes for water electrolysis". Nano Res. 10:814–825, (2017).
- [39]. Bhosale, R., Tonda, S., Kumar, S., & Ogale, S. B. "Two-dimensional materials for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. Nanostructured Photocatalysts", 173–227, (2020). doi:10.1016/b978-0-12-817836-2.00007-7
- [40]. S. Ida, T. Ishihara, "Recent progress in two-dimensional oxide photocatalysts for water splitting", J. Phys. Chem. Lett. 5, 25332542, (2014).
- [41]. J. Di, J. Xiong, H. Li, Z. Liu, "Ultrathin 2D photocatalysts: electronic structure tailoring, hybridization, and applications", Adv. Mater. 30, 130, (2018).
- [42]. B. Luo, G. Liu, L. Wang, "Recent advances in 2D materials for photocatalysis", Nanoscale 8, 69046920, (2016).
- [43]. H. Honda, H. Takamatsu, J.J. Wei, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature 68, 23272332, (1972).
- [44]. H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, et al., "Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO₂", J. Am. Chem. Soc. 131, 40784083, (2009).
- [45]. L. Wang, T. Sasaki, "Titanium oxide nanosheets: graphene analogues with versatile functionalities", Chem. Rev. 114, 94559486, (2014).
- [46]. H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, "First-principles study of twodimensional titanium dioxides", J. Phys. Chem. B 107, 98249828, (2003).
- [47]. Y. Matsumoto, S. Ida, T. Inoue, "Photodeposition of metal and metal oxide at the TiOx nanosheet to observe the photocatalytic active site", J. Phys. Chem. C 112, 1161411616, (2008).
- [48]. Y.X. Shan Gao, Y. Sun, F. Lei, J. Liu, L. Liang, T. Li, et al., "Freestanding atomically-thin cuprous oxide sheets for improved visiblelight photoelectrochemical water splitting", Nano Energy 8, 205213, (2014).
- [49]. D. Mateo, I. Esteve-adell, J. Albero, A. Primo, H. Garcı́a, Applied Catalysis B: "Environmental Oriented 2.0.0 Cu₂O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting", Appl. Catal. B, Environ. 201, 582590, (2017).
- [50]. Y. Zhou, Y. Zhang, M. Lin, J. Long, Z. Zhang, H. Lin, et al., "Monolayered Bi₂WO₆ nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis", Nat. Commun. 6, 18, (2015).
- [51]. J.K. Xu Fang, C. Huimin, X. Chaoya, W. Dapeng, G. Zhiyong, Q. Zhang, "Ultra-thin Bi₂WO₆ porous nanosheets with high lattice coherence for enhanced performance for photocatalytic reduction of Cr (VI)", J. Colloid Interface Sci. 525, 97106, (2018).
- [52]. Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, "2D Transition-metal dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions", Adv. Mater. 28, 19171933, (2016).
- [53]. H.Z. Manish Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, "The chemistry of twodimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", Nat. Chem. 5, 263275, (2013).
- [54]. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", Rev. Mod. Phys. 81, 109162, (2009).
- [55]. G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang, J.R. Gong, "Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting", Adv. Mater. 25, 38203839, (2013).
- [56]. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, et al., "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", Adv. Mater. 22, 39063924, (2010).
- [57]. D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, et al., "Preparation and characterization of graphene oxide paper", Nature 448, 457460, (2007).
- [58]. W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide" 13391339, J. Am. Chem. Soc. 80, 1339, (1958).

- [59]. Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts", Chem. Soc. Rev. 41, 782796, (2012).
- [60]. T. Sasaki, M. Watanabe, "Semiconductor nanosheet crystallites of quasi-TiO₂ and their optical properties", J. Phys. Chem. B 5647, 1015910161, (1997).
- [61]. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, "P25-graphene composite as a high performance photocatalyst", ACS Nano 4, 380386, (2009).
- [62]. J. Du, X. Lai, N. Yang, J. Zhai, D. Kisailus, F. Su, et al., "Hierarchically ordered macrographene composite films: improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities", ACS Nano 5, 590596, (2010).
- [63]. Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, "Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets", Nanoscale 3, 36703678, (2011).
- [64]. A. Kudo, Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", Chem. Soc. Rev. 38, 253278, (2009).
- [65]. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, et al., "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light", Nat. Mater. 8, 7680, (2009).
- [66]. W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, S.T. Yong, S.P. Chai, "Graphitic carbon nitride (gC₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?" Chem. Rev. 116, 71597329, (2016).
- [67]. J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S.A.C. "Carabineiro, Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis", ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 1644916465, (2014).
- [68]. B. Li, C. Lai, G. Zeng, D. Huang, L. Qin, M. Zhang, et al., "Black phosphorus, a rising star 2d nanomaterial in the post-graphene era: synthesis, properties, modifications, and photocatalysis applications", Small 15, 130, (2019).
- [69]. J. Qiao, X. Kong, Z.X. Hu, F. Yang, W. Ji, "High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus", Nat. Commun. 5, 17, (2014).

ABSTRACT

Recent advances in synthesis of noble metal and non-noble metal catalytic materials for hydrogen evolution reaction

Since the 20th century, the world has been challenged by the rapid exhaustion of fossil energy resources and their global influence on climate change, and environmental pollution. In this regard, hydrogen has been considered as an endless and green source of energy to replace fossil fuels, playing a vital role in the hydro economy of the 21st century onwards. Numerous catalytic materials have been studied and developed to accelerate the hydrogen evolution reaction rate and efficiency. Considerable efforts have been paid to look for strong, stable, and economical electrochemical catalysts for hydrogen production and fuel cells. In this report, we review recent advances in the synthesis of non-noble metal catalytic materials.

Keywords: Catalysis; Hydrogen evolution reaction 2D materials.