



Tác giả: Thạc sỹ Dương Hồng Phong

Đơn vị công tác: Collège de France, Paris, Pháp

Email: duong.hong.phong.vn@gmail.com

Dương Hồng Phong hiện đang làm nghiên cứu sinh tiến sĩ về vật liệu xúc tác điện cho phản ứng khử CO₂ thành các hợp chất có giá trị cao trong công nghiệp. Dự án nghiên cứu được tài trợ bởi tập đoàn TOTAL, dưới sự hướng dẫn của giáo sư Marc Fontecave và tiến sĩ Trần Ngọc Huân tại Collège de France. Năm 2019, Phong tốt nghiệp bằng thạc sĩ ngành kỹ thuật hoá học từ đại học Tohoku, dưới sự hướng dẫn của giáo sư Kakihana Masato và giáo sư Kato Hideki. Phong đã dành gần 4 năm nghiên cứu về các vật liệu xúc tác quang cho phản ứng tách nước, xúc tác điện cho phản ứng chuyển đổi hợp chất hữu cơ ở đại học Tohoku. Hướng nghiên cứu chính bao gồm vật liệu xúc tác tiên tiến và hệ thống phản ứng trong lĩnh vực sản xuất năng lượng.

<https://doi.org/10.15625/vap.2021.0007>

Ứng dụng của quang xúc tác trong đa lĩnh vực

Dương Hồng Phong

Nghiên cứu sinh tiến sĩ, Collège de France, Paris, Pháp.

TÓM TẮT:

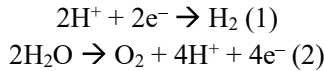
Được truyền cảm hứng từ công trình sử dụng vật liệu quang xúc tác titan đi-ô-xít (TiO₂) để tách phân tử nước thành hydro (H₂) và oxy (O₂) của hai nhà hoá học Fujishima Akira và Honda Kenichi vào năm 1972, nhiều nhóm nghiên cứu ở Nhật Bản và trên thế giới đã nghiên cứu TiO₂ và nhiều loại vật liệu quang xúc tác khác có độ bền cao và có khả năng hoạt động dưới nguồn sáng kích thích ở trong vùng ánh sáng khả kiến thay vì chỉ dưới vùng ánh sáng cực tím như TiO₂. Với việc H₂ dần được sử dụng rộng rãi như một nhiên liệu sạch, không phát thải khí nhà kính trong quá trình tiêu thụ và có tỉ khối năng lượng lớn, ví dụ như pin nhiên liệu hydro cho ngành công nghiệp ô tô. Quang xúc tác đã cho thấy tiềm năng của mình trong việc sản xuất nhiên liệu H₂ trên diện rộng với giá thành rẻ vì tận dụng nguồn năng lượng mặt trời dồi dào. Nguyên lý cơ bản của các vật liệu quang xúc tác là các điện tử và lỗ trống được sinh ra từ quá trình kích thích bằng ánh sáng sẽ được sử dụng cho phản ứng oxy hoá của phân tử nước thành O₂ và khử proton thành H₂. Dựa trên nguyên lý căn bản này, bên cạnh tách nước, quang xúc tác cũng có thể được ứng dụng trong nhiều mục đích khác như phân huỷ các hợp chất hữu cơ độc hại với môi trường, diệt vi-rút có hại trong quá trình sản xuất thực phẩm. Bài viết này sẽ cung cấp bức tranh tổng quan về những bước tiến nổi bật trong nghiên cứu và triển vọng ứng dụng của lĩnh vực quang xúc tác vào công nghiệp sản xuất nhiên liệu, vật liệu ở Nhật Bản nói riêng và thế giới nói chung, trong đó có Việt Nam.

Từ khoá: quang xúc tác, chất bán dẫn, năng lượng mặt trời, nhiên liệu sạch

1. Giới thiệu

Nhằm đối phó với những tác động tiêu cực đến môi trường và khí hậu của việc sử dụng nguồn nhiên liệu hoá thạch, nhiều quốc gia tiên tiến như Hoa Kỳ, Nhật Bản, và EU đã đầu tư vào nghiên cứu về lĩnh vực năng lượng tái tạo như một giải pháp thay thế. Ưu điểm của những nguồn năng lượng này là có mức phát thải các khí nhà kính như CO₂ rất thấp hoặc bằng không, đồng thời trữ lượng của chúng không phải hữu hạn như nhiên liệu hoá thạch. Trong số đó, nhiên liệu hydro (H₂) được đánh giá là một ứng cử viên sáng giá bởi tỉ khối năng lượng lớn dự trữ trong liên kết hoá học giữa hai nguyên tử hydro, đồng thời chỉ sinh ra nước sau khi kết hợp với oxy (O₂) thông qua quá trình oxy hoá khử bên trong pin nhiên liệu hydro [1]. Bên cạnh đó, H₂ cũng là một thành phần quan trọng trong việc sản xuất một số hoá chất thiết yếu như amonia. Để sản xuất được H₂ trong công nghiệp, phương pháp phổ biến là reforming, chuyển hoá nhiên liệu hoá thạch như khí methane (CH₄) dưới áp suất cao. Tuy nhiên, phương pháp này không thân thiện với môi trường vì đòi hỏi nguồn năng lượng đầu vào lớn và đồng thời phát thải CO₂.

Do đó, những phương pháp tận dụng được nguồn nguyên liệu sẵn có và không phát thải ra nhiều khí nhà kính đã và đang được chú trọng nghiên cứu [2]. Vào năm 1972, hai nhà hoá học người Nhật Bản là Honda Kenichi và Akira Fujishima đã công bố một công trình trên tạp san Nature về chất xúc tác bán dẫn TiO₂ sử dụng nguồn sáng kích thích ở vùng tử ngoại để tách nước [3], gồm hai quá trình khử proton thành H₂ (1) và oxy hoá phân tử nước thành O₂ (2), theo hai phương trình sau:



Ánh sáng tử ngoại là một phần trong dải phổ hấp thụ của ánh sáng mặt trời, do đó công trình này đã gợi mở một hướng đi tiềm năng tận dụng nguồn năng lượng mặt trời dồi dào, đặc biệt ở những nước có khí hậu phù hợp như Việt Nam, và đồng thời chỉ dùng nước làm nguồn nguyên liệu đầu vào để sản xuất nhiên liệu H₂. Đối với một đất nước nhiều thiên tai như động đất, sóng thần như Nhật Bản, đặc biệt là sau sự cố rò rỉ chất phóng xạ sau thảm hoạ kép ở Fukushima năm 2011, nghiên cứu này được cho là cần thiết để giảm bớt sự lệ thuộc vào nguồn năng lượng hạt nhân vốn tiềm ẩn những rủi ro về an toàn kĩ thuật. Trong lĩnh vực quang xúc tác, các nhà khoa học Nhật Bản đang tiên phong trong việc nghiên cứu những vật liệu mới có khả năng hoạt động dưới những điều kiện chiếu sáng có bước sóng trong vùng khả kiến, và ở những môi trường có điều kiện pH (nồng độ axit) khác nhau [4]. Bên cạnh ứng dụng trong việc sản xuất nhiên liệu H₂, quang xúc tác cũng đã được vận dụng vào những lĩnh vực khác như phân huỷ các hợp chất hữu cơ độc hại và sản xuất chất phụ gia trong công nghiệp chế biến thực phẩm [5]. Đối với một đất nước đang thúc đẩy phát triển về công nghệ như Việt Nam, yếu tố môi trường và phát triển bền vững cần được đảm bảo. Do đó, những nghiên cứu về quang xúc tác này có thể sẽ đóng vai trò quan trọng trong tương lai. Trong khuôn khổ bài viết này, tác giả sẽ giới thiệu một số khái niệm căn bản về cơ chế hoạt động và ứng dụng của quang xúc tác.

2. Cơ chế hoạt động căn bản và một số nghiên cứu tiêu biểu về quang xúc tác ở Nhật Bản

2.1. Cơ chế hoạt động cơ bản của quang xúc tác

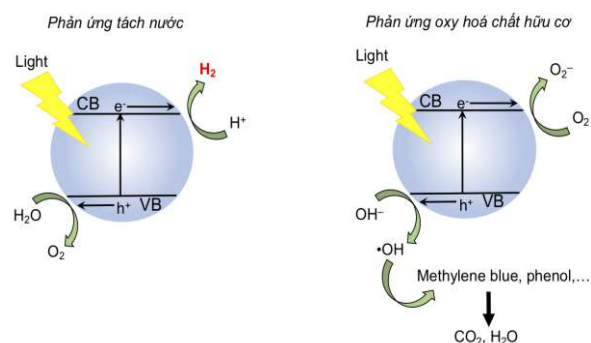
Việc lựa chọn loại xúc tác cho từng phản ứng tùy thuộc vào nhiều yếu tố, cơ bản bao gồm thế oxy hoá khử của phản ứng hoá học mục tiêu, dải quang phổ hấp thụ của chất quang xúc tác và pH của môi trường phản ứng. Nguyên lý cơ bản của một chất quang xúc tác dựa trên hiện tượng bán dẫn. Đối với phản ứng tách nước, khi chất quang xúc tác được chiếu sáng bởi nguồn sáng có

bước sóng nằm trong dải quang phổ hấp thụ, các electrons (điện tử) sẽ được kích thích để chuyển từ valence band (vùng hoá trị) sang conduction band (vùng dẫn), đồng thời các holes (lỗ trống) sẽ được sinh ra để lấp vị trí của các điện tử. Điện tử sau đó sẽ khử proton thành H₂, và lỗ trống sẽ oxy hoá nước thành O₂. Điểm quan trọng cần lưu ý ở đây là phản ứng tách nước là phản ứng không tự nhiên diễn ra và nó đòi hỏi một nguồn năng lượng đầu vào khá lớn (1.23 V theo thang điện cực chuẩn hydro), vậy nên chất xúc tác phù hợp cho phản ứng tách nước cần đảm bảo ít nhất có độ rộng giữa vùng hoá trị và vùng dẫn là 1.23 V [2].

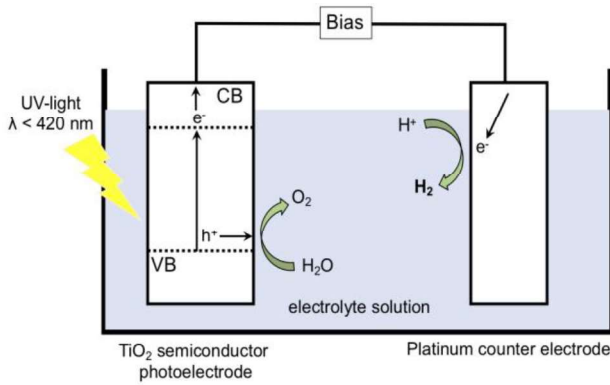
Bên cạnh phản ứng tách nước, điện tử và lỗ trống sinh ra ở trong quá trình kích thích chất quang xúc tác cũng có thể được dùng để tạo ra một số gốc tự do như •OH và O₂⁻ bằng việc thiết lập môi trường phản ứng phù hợp. Sau đó, các gốc tự do này có thể được sử dụng cho một số phản ứng oxy hoá khử khác. Ví dụ như, oxy hoá nhằm phân huỷ các hợp chất hữu cơ độc hại như phenol hay methylene blue. Các phản ứng này thường không yêu cầu nguồn năng lượng đầu vào lớn như phản ứng tách nước để cấp ở phần trên (Hình 1).

2.2. Một số nghiên cứu tiêu biểu về quang xúc tác ở Nhật Bản

Nghiên cứu về xúc tác TiO₂ dùng cho phản ứng tách nước bởi Honda-Fujishima năm 1972 (Hình 2) được coi là mô hình đầu tiên về việc dùng chất quang xúc tác để tách nước. Mô hình này kết hợp nguồn sáng với bước sóng vùng tử ngoại với một nguồn điện kích thích bên ngoài, nhằm thực hiện phản ứng oxy hoá nước thành O₂ ở điện cực làm việc (working electrode) TiO₂ và khử proton thành H₂ ở điện cực đối trọng (counter electrode) platinum.



Hình 1. Cơ chế hoạt động cơ bản của quang xúc tác, VB: valence band (vùng hoá trị), CB: conduction band (vùng dẫn), e⁻: electron, h⁺: hole

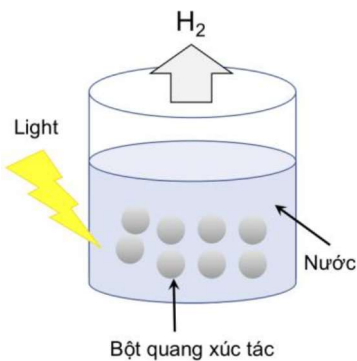


Hình 2. Phản ứng tách nước sử dụng điện cực quang TiO₂ với nguồn sáng kích thích ở vùng tử ngoại của Honda-Fujishima năm 1972. Bên trái: điện cực làm việc TiO₂. Bên phải: điện cực đối trọng platinum

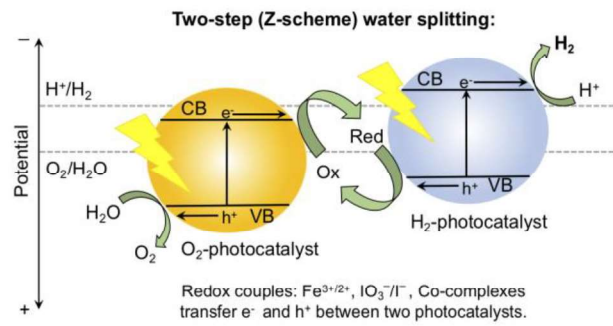
Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là TiO₂ chỉ hoạt động dưới vùng chiếu sáng tử ngoại. Ngoài ra, phương pháp này cũng đòi hỏi nguồn điện cung cấp bên ngoài để vận chuyển điện tử từ điện cực quang TiO₂ sang điện cực đối trọng platinum.

Do đó, một số nhà nghiên cứu khác đã tập trung vào một phương pháp đơn giản và kinh tế hơn là sử dụng chất xúc tác quang ở dạng bột, sau đó chiếu sáng trực tiếp hỗn hợp gồm nước và bột xúc tác (Hình 3). Có rất nhiều nghiên cứu ở Nhật Bản về các loại chất xúc tác hoạt động dưới cả vùng ánh sáng khả kiến để tận dụng được nguồn năng lượng mặt trời một cách hiệu quả hơn, và đặc biệt cần phải bền trong thời gian dài.

Trong số các nghiên cứu trên, hướng nghiên cứu sử dụng hai loại xúc tác khác nhau hoạt động cho hai phản ứng khử proton thành H₂ (1) và oxy hoá nước thành O₂ (2) đã được quan tâm rất nhiều (Hình 4), tiêu biểu là các công trình từ các nhóm nghiên cứu của giáo sư Kudo Akihiko ở đại học khoa học Tokyo, Domen Kazunari ở đại học Tokyo và Abe Ryu ở đại học Kyoto.



Hình 3. Phương pháp sử dụng chất quang xúc tác dạng bột cho phản ứng tách nước



Hình 4. Hệ quang xúc tác sử dụng hai loại xúc tác khác nhau cho phản ứng tách nước. H₂-photocatalyst: xúc tác H₂, O₂-photocatalyst: xúc tác O₂, redox couples: cặp oxy hoá khử.

Ưu điểm của phương pháp này giảm bớt những khó khăn trong việc nghiên cứu cấu trúc, phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác so với việc chỉ sử dụng duy nhất một loại xúc tác cho cả hai phản ứng (1) và (2). Cơ chế hoạt động của phương pháp này là khi cả hai loại xúc tác được kích thích bởi nguồn sáng bên ngoài, điện tử sinh ra từ xúc tác H₂ (ví dụ Rh-doped SrTiO₃, Cr-doped SrTiO₃, TaON, BaTaO₂N) sẽ khử proton thành H₂, lỗ trống sinh ra từ xúc tác O₂ (ví dụ WO₃, BiVO₄, Bi₂MoO₉) sẽ oxy hoá nước thành O₂. Đồng thời, lỗ trống sinh ra từ xúc tác H₂ sẽ kết hợp với điện tử sinh ra từ xúc tác O₂, nhằm tạo nên một hệ cân bằng. Bên cạnh hai loại xúc tác, một cặp oxy hoá khử (ví dụ như Fe^{3+/2+}, IO_{3⁻}/I⁻) có thể được bổ sung vào hệ phản ứng, với mục đích vận chuyển điện tử và lỗ trống giữa hai loại xúc tác, do đó thúc đẩy hiệu suất của phản ứng [2,4].}

Bên cạnh phản ứng tách nước để sản xuất nhiên liệu H₂, quang xúc tác cũng có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp sản xuất thực phẩm. Tiêu biểu như nghiên cứu sử dụng Rh-doped SrTiO₃ để loại bỏ vi-rút có hại mà không ảnh hưởng đến vi khuẩn có ích trong chế phẩm sinh học cho quá trình lên men [5]. Cơ chế của quá trình này đang được tiếp tục nghiên cứu.

3. Thông tin về một số nhóm nghiên cứu về quang xúc tác ở Nhật Bản

3.1. Nhóm nghiên cứu về xúc tác quang cho phản ứng tách nước và khử khí CO₂ tại đại học khoa học Tokyo

Website:

<https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/kudolab/en/index.html>

Giáo sư chủ nhiệm: Kudo Akihiko

Hướng nghiên cứu chính: Xúc tác quang dạng bột cho phản ứng tách nước.

3.2. Nhóm nghiên cứu về xúc tác quang cho phản ứng tách nước và sản xuất một số hoá chất quan trọng khác tại đại học Tokyo

Website: http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/english/index_framepage_E.html

Giáo sư chủ nhiệm: Domen Kazunari

Hướng nghiên cứu chính: Nhiều loại xúc tác khác nhau, đặc biệt là xúc tác dạng tấm có hiệu năng cao.

3.3. Nhóm nghiên cứu về xúc tác quang cho phản ứng tách nước và khử CO₂ tại đại học Kyoto

Website: <http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh41/home/abe/en/research/>

Giáo sư chủ nhiệm: Abe Ryu

Hướng nghiên cứu chính: Xúc tác quang điện, xúc tác quang dạng bột.

Tài liệu tham khảo

[1] N.S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* 351 (2016), <https://doi.org/10.1126/science.aad1920aad1920>.

[2] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278, <https://doi.org/10.1039/b800489g>.

[3] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) <https://doi.org/10.1038/238037a0>

[4] K. Maeda, Z-scheme water splitting using two different semiconductor photo-catalysts, *ACS Catal.* 3 (2013) 1486–1503, <https://doi.org/10.1021/cs4002089>

[5] Y. Yamaguchi, S. Usuki, Y. Kanai, K. Yamatoya, N. Suzuki, K. Katsumata, C. Terashima, T. Suzuki, A. Fujishima, H. Sakai, A. Kudo, K. Nakata, Selective Inactivation of Bacteriophage in the Presence of Bacteria by Use of Ground Rh-Doped SrTiO₃ Photocatalyst and Visible Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 31393-3140, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07786>