

CHUYỂN HÓA CO₂ THÀNH NHIÊN LIỆU TRÊN ĐIỆN CỰC ĐỒNG DẠNG BỘT BIỂN

Thu hồi và chuyển hóa CO₂ thành nhiên liệu đang được xem là cách thức hiệu quả để có thể ngăn chặn tác động của biến đổi khí hậu, đồng thời giảm thiểu sự phụ thuộc vào các nguồn năng lượng hóa thạch truyền thống. Từ lâu đồng đã được biết đến là kim loại duy nhất có khả năng làm điện cực để khử điện hóa CO₂ thành các dạng chất hữu cơ như hydrocarbon và dẫn xuất của hydrocarbon. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển hóa CO₂ trên điện cực đồng vẫn còn nhiều hạn chế. Gần đây, S. Sen và nhóm nghiên cứu đến từ Đại học Brown, Rhode Island, Mỹ đã chế tạo thành công điện cực đồng có hình thái bề mặt dạng bột biển giúp nâng cao rõ rệt hiệu suất chuyển hóa CO₂ thành các nguồn nhiên liệu hữu cơ có ích.

Thu hồi và chuyển hóa CO₂

Kể từ khi công nghiệp nặng phát triển trên quy mô toàn cầu, hàm lượng khí CO₂ trong khí quyển không ngừng gia tăng, chủ yếu đến từ sự gia tăng nhu cầu sử dụng năng lượng hóa thạch [1]. Báo cáo gần đây cho thấy, nồng độ CO₂ đã tăng từ 278 ppm năm 2005 đến ngưỡng 400 ppm vào năm 2013 và có khả năng tiếp tục tăng cao trong những năm tới [2]. Dựa trên những kết quả nghiên cứu về mô hình giả lập khí hậu, Solomon và các cộng sự đã chỉ ra những tác động của biến đổi khí hậu do sự gia tăng khí thải nhà kính có thể kéo dài đến hơn 1.000 năm, thậm chí cả khi trong tương lai không còn thải ra CO₂ nữa [3,4]. Điều đáng lo ngại là, hiện nay việc thải CO₂ ra môi trường từ các hoạt động công nghiệp và sinh hoạt cộng đồng gần như không được kiểm soát hiệu quả. Đây là những nguồn thải CO₂ trái với chu trình cacbon tự nhiên, vốn là một chu kỳ khép kín. Vì vậy, mặc dù nghiên cứu của Solomon [3, 4] chưa tính đến những tác động cô lập và xử lý khí thải nhà kính, chủ yếu là CO₂, đến từ các hoạt động sản có trong tự nhiên cũng như nhân tạo, nhưng việc thải CO₂ ra môi trường vẫn cần phải được chấm dứt càng sớm càng tốt để có thể giảm thiểu những tác động xấu của biến đổi khí hậu.

Về mặt lý thuyết, CO₂ hoàn toàn có thể được chuyển hóa thành các dạng nhiên liệu khác nhau. Điều này không chỉ giúp khép kín chu kỳ cacbon mà đồng thời còn giảm thiểu sự phụ thuộc của nhân loại vào năng lượng hóa thạch, vốn chiếm 80% năng lượng toàn cầu [5]. Việc chuyển hóa CO₂ thành nhiên liệu chủ yếu dựa trên quá trình khử CO₂ thành các hydrocarbon, muối của axit formic và rượu. Tuy nhiên, khử CO₂ không phải là quá trình đơn giản. Hiện nay, phương pháp duy nhất có

thể sử dụng là tiến hành khử điện hóa CO₂ ở nhiệt độ thấp để tạo thành các hợp chất có cacbon ở số oxy hóa thấp hơn. Nhiều nghiên cứu đã tiến hành khử điện hóa CO₂ với nhiều điện cực kim loại khác nhau [6] và nhận thấy, thành phần sản phẩm và độ chọn lọc của quá trình khử phụ thuộc rất lớn vào bản chất kim loại làm điện cực. Những kim loại như Au, Ag, Zn, Ga, Pd chủ yếu sinh ra CO trong quá trình khử CO₂, ngược lại Ni, Fe, Pt, Ti thì thúc đẩy quá trình hình thành H₂ [6].

Khác với các kim loại trên, đồng là kim loại có khả năng tạo ra được một lượng lớn hydrocarbon như metan và etylen cũng như các dẫn xuất của hydrocarbon trong môi trường nước [7]. Hori và các cộng sự [8, 9] đã khảo sát quá trình điện hóa khử CO₂ và CO trên điện cực đồng. Kết quả cho thấy, sự phân bố sản phẩm phản ánh mức độ nhạy cảm của các tiểu phân hydro hấp phụ đối với cấu trúc cơ bản của điện cực đồng và rằng mức độ gồ ghề của bề mặt cũng như các khuyết tật bề mặt bao gồm sự lệch mạng và lỗ trống nguyên tử sẽ thúc đẩy cho phản ứng của các nguyên tử hydro hấp phụ xảy ra. Kể từ đó, không ít nghiên cứu đã tập trung vào khả năng khử CO₂ trên điện cực đồng, đồng thời thay đổi nhiều yếu tố khảo sát khác nhau nhằm tối ưu hóa quá trình chuyển hóa CO₂. Một vài nhóm nghiên cứu đã thực hiện quá trình khử điện hóa CO₂ tại điện cực đồng trong các môi trường nước và không phải nước với các chất điện giải khác nhau [10,11]. Điện cực đồng chứa các hạt nano và các hạt nano xốp của đồng trên bề mặt cũng đã được khảo sát nhằm tìm hiểu sự ảnh hưởng của kích thước hạt và độ xốp của hệ vật liệu [12, 13]. Trong một nghiên cứu khác, Norskov và cộng sự [14] đã khảo sát ảnh hưởng của điện cực đồng với 3 dạng hình thái khác nhau (mài tinh điện, phun phủ, tráng lớp hạt nano đồng) lên độ

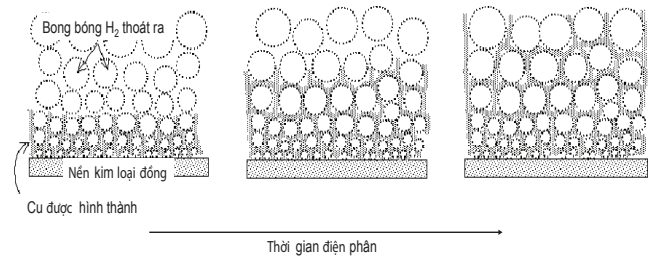
chọn lọc của phản ứng khử CO_2 . Họ nhận thấy rằng, hai dạng hình thái sau có độ chọn lọc tạo hydrocacbon cao hơn dạng thứ nhất nhờ vào hàm lượng lớn các vị trí chưa đủ phối trí trên bề mặt điện cực. Tính toán lý thuyết dựa trên mô hình DFT sau đó cũng đề nghị rằng những vị trí này có khả năng chính là tâm hoạt tính kích thích quá trình khử CO_2 [15]. Như vậy, hình thái và vi cấu trúc bề mặt của điện cực đồng có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình khử điện hóa CO_2 .

Cấu trúc phân nhánh 3 chiều của điện cực đồng

Gần đây, nhiều nghiên cứu đã được triển khai theo ý tưởng tạo ra các hình thái bề mặt khác nhau của đồng nhằm làm gia tăng hiệu suất và độ chọn lọc của phản ứng khử CO_2 , trong đó việc tạo ra điện cực đồng với các lớp bề mặt có cấu trúc phân nhánh 3 chiều đang được xem là hình thái lý tưởng cho các thiết bị điện hóa như pin nhiên liệu và đầu dò [16,17]. Cấu trúc xốp mở này có thể cho phép quá trình vận chuyển khí và chất lỏng trong hệ diễn ra nhanh hơn. Đồng thời diện tích bề mặt riêng lớn của hình thái phân nhánh 3 chiều lại thuận lợi cho các phản ứng điện hóa. Tuy nhiên, mặc dù cấu trúc phân nhánh 3 chiều của kim loại không khó để tạo ra, nhưng quá trình điều khiển vi cấu trúc để đạt được các tính chất mong muốn lại rất khó để thực hiện. Những nhánh rẽ trong vi cấu trúc xốp thường không đủ khả năng nâng đỡ khối lượng của các lớp phân nhánh phụ và vì vậy dễ sụp đổ trong môi trường chất điện giải. Hơn nữa, sự phát triển của cấu trúc phân nhánh thường diễn ra rất nhanh, khó kiểm soát, dẫn đến một lớp quá dày, khiến cho quá trình vận chuyển khí/chất lỏng xảy ra khó khăn.

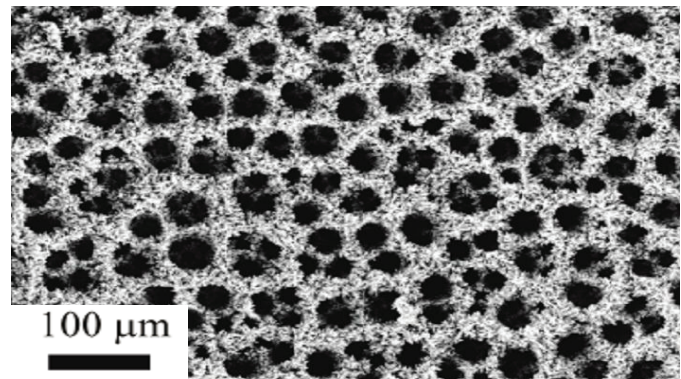
Chế tạo điện cực đồng với hình thái dạng bọt biển

Để khắc phục những hạn chế trên, S. Sen và các nhà khoa học [18] đến từ Đại học Brown, Rhode Island, Mỹ đã sử dụng một phương pháp mới để tổng hợp điện cực đồng với bề mặt có hình thái bọt biển (1 dạng cấu trúc phân nhánh 3 chiều) dựa trên quá trình điện hóa kết hợp với sự hình thành khí hydro. Trong phương pháp này, các bong bóng hydro đóng vai trò quan trọng đối với sự hình thành cấu trúc xốp. Cụ thể, đồng được mạ lên cực âm của hệ điện phân từ dung dịch đồng sunfat trong dung dịch điện phân với cường độ dòng được duy trì là $0,5 \text{ A/cm}^2$. Song song với quá trình mạ đồng, các bong bóng khí hydro cũng được hình thành từ phản ứng khử ở điện cực âm, từ đó hình thành một con đường thoát khí liên tục từ chất nền lên bề mặt dung dịch điện phân (hình 1).



Hình 1: cơ chế hình thành bề mặt dạng bọt biển dưới tác động của H_2

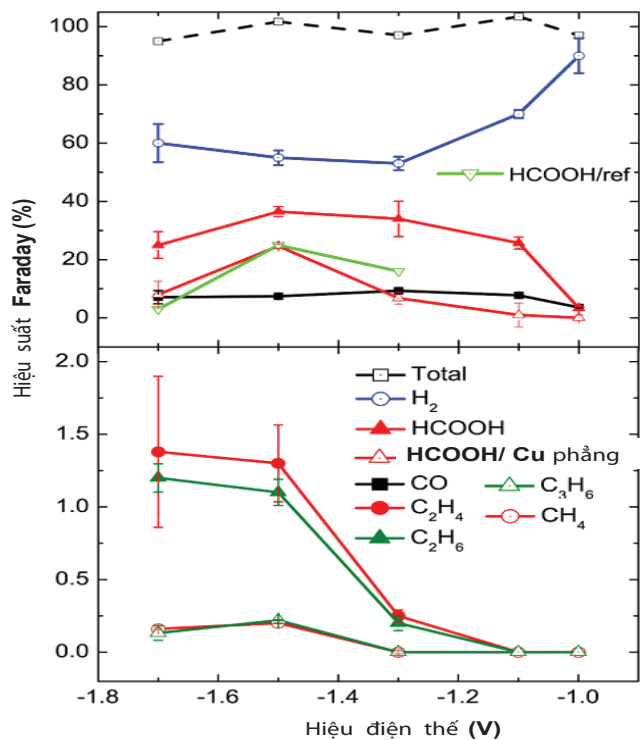
Sự giải phóng khí H_2 này sẽ cản trở quá trình tiếp xúc giữa điện cực với dung dịch đồng sunfat, khiến cho quá trình mạ đồng diễn ra khó khăn. Kết quả là, một lớp màng mỏng của dung dịch điện phân bao quanh bong bóng H_2 sẽ tiến đến tiếp xúc với điện cực và hoàn thành quá trình mạ đồng lên điện cực. Các bong bóng khí H_2 sau đó dần thoát ra để tạo thành một hệ thống kênh rãnh phân nhánh ngay trong các lớp đồng vừa được mạ, từ đó hình thành điện cực đồng có hình thái bề mặt như bọt biển, với các lỗ xốp có kích thước dao động từ 20 đến 50 μm (hình 2).



Hình 2: ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt dạng bọt biển của điện cực đồng

Khả năng khử điện hóa CO_2

Điện cực đồng nêu trên sau đó được nhóm nghiên cứu thử nghiệm trong phản ứng khử điện hóa CO_2 . Kết quả thí nghiệm được thể hiện trong hình 3, trình bày hiệu suất Faraday của các sản phẩm sinh ra theo hiệu điện thế điện phân sử dụng. Sau 15 phút điện phân, hiệu suất Faraday cho tất cả sản phẩm gần như đạt 100% dù ở các hiệu điện thế khác nhau. Thành phần sản phẩm chính là HCOOH , H_2 và CO , trong khi một lượng nhỏ sản phẩm phụ (< 2%) là C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 và C_3H_6 . Nhóm nghiên cứu cũng nhận thấy, hiệu suất tạo HCOOH phụ thuộc mạnh vào hiệu điện thế. Ở hiệu điện thế $-1,0 \text{ V Ag/AgCl}$,



Hình 3: hiệu suất Faraday của các sản phẩm khử CO₂ theo hiệu điện thế sử dụng

hiệu suất Faraday của HCOOH là 3-4%. Giá trị này tăng lên đến 26% ở -1,1 V, và khi hiệu điện thế là -1,5 V, hiệu suất Faraday của HCOOH đạt giá trị tối đa (37%). Kết quả này vượt trội hơn hẳn so với hiệu suất điều chế HCOOH khi sử dụng điện cực đồng phẳng không biến tính (chỉ khoảng 24% tại -1,5 V). Một điều thú vị trong nghiên cứu này là lần đầu tiên quá trình khử CO₂ sinh ra propylen, vốn chưa từng được báo cáo trong các nghiên cứu trước về việc khử CO₂ bằng phương pháp điện hóa.

Như vậy, bằng phương pháp mạ đồng kết hợp giải phóng hydro, S. Sen và nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công điện cực đồng với hình thái bề mặt dạng bọt biển (cấu trúc phân nhánh 3 chiều) có khả năng chuyển hóa hiệu quả CO₂ thông qua quá trình điện phân thành các sản phẩm nhiên liệu khác nhau, đặc biệt có hiệu suất tạo HCOOH vượt trội so với các điện cực đồng truyền thống. Theo giáo sư Tayhas Palmore, người đứng đầu Trung tâm thu hồi và chuyển hóa CO₂ của Đại học Brown: “Mục tiêu cuối cùng của nghiên cứu này là tìm ra một phương pháp thích hợp để có thể điều chế một số sản phẩm hóa chất cần thiết từ các nguồn cacbon mà Trái đất đang rất cần giảm thiểu. Đây cũng là một cách giúp chúng ta, những người hoạt động khoa học, bắt đầu suy nghĩ về việc làm thế nào để sản xuất hóa chất công nghiệp một cách thân thiện hơn với môi trường,

đồng thời có thể kiểm soát được giá cả sản xuất, vốn sẽ tiếp tục tăng cao chừng nào chúng ta còn phụ thuộc vào năng lượng hóa thạch” [19]

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

[1] C. Keeling, S. Piper, R. Bacastow, M. Wahlen, T. Whorf, M. Heimann, H. Meijer, Atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ exchange with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000: observations and carbon cycle implications, in: I.T. Baldwin, M.M. Caldwell, G. Heldmaier, R. Jackson, O.L. Lange, H.A. Mooney, E.D. Schulze, U. Sommer, J. Ehleringer, M. Denise Dearing, T. Cerling (Eds.), A History of Atmospheric CO₂ and its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems, Springer, New York (2005) 3.

[2] J. Ewald, Carbon dioxide at NOAA’s Mauna Loa Observatory Reaches New Milestone: Tops 400 ppm, National Oceanic and Atmospheric Administration (2013).

[3] S. Solomon, G.K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 106 (2009) 1704.

[4] S. Solomon, J.S. Daniel, T.J. Sanford, D.M. Murphy, G.K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107 (2010) 18354.

[5] Key World Energy Statistics 2012 (2012) 1.

[6] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrochim. Acta 39 (1994) 1833.

[7] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, J. Electroanal. Chem. 594 (2006) 1.

[8] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 85 (1989) 2309.

[9] Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma, Electrochim. Acta 50 (2005) 5354.

[10] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7050.

[11] C.W. Li, M.W. Kanan, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 7231.

[12] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B.R. Cuenya, P.J. Strasser, Am. Chem. Soc. 136 (2014) 6978.

[13] Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G.S. Hutchings, Y.C. Kimmel, J.G. Chen, F. Jiao, Nat. Commun. 5 (2014) 3242.

[14] W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 76.

[15] W.J. Durand, A.A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Surf. Sci. 605 (2011) 1354.

[16] E. Ben-Jacob, P. Garik, Nature 343 (1990) 523.

[17] R. Schetty, Circuit World 27 (2001) 17.

[18] S. Sen, D. Liu, G. Tayhas, R. Palmore, ACS Catal. 4 (2014) 3091.

[19] <http://www.sciencedaily.com/releases/2014/08/140812163717.htm>