

ĐIỆN CỰC NANO CẤU TRÚC 3D - PHÂN LỚP DỊ THỂ CỦA CdS/ZnO/Pt/WO₃ TRONG VIỆC NÂNG CAO HIỆU SUẤT TÁCH NƯỚC QUANG ĐIỆN HÓA

Trương Thị Hiền^{1,2,3}, Vũ Thị Bích^{1,4,5*}, Phan Thị Bình⁶, Mai Thị Thanh Thùy⁶, Mẫn Minh Tân^{1,2},
Nguyễn Tiến Đại^{1,2,3}, Trần Thị Trang⁷, Chu Thị Thu Hiền⁸, Trần Thị Minh Nguyệt⁸,
Nguyễn Mạnh Hùng⁹

¹ Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Hà Nội, 1 Phùng Chí Kiên, Cầu Giấy,
Hà Nội, Việt Nam

² Khoa Môi trường và Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Duy Tân, 254 Nguyễn Văn Linh, Thanh Khê,
Đà Nẵng, Việt Nam

³ Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy,
Hà Nội, Việt Nam

⁴ Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, 254 Nguyễn Văn Linh, Thanh Khê, Đà Nẵng, Việt Nam

⁵ Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

⁶ Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁷ Khoa Công nghệ Hóa học và Môi Trường, Trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật Hưng Yên, Khoái Châu,
Hưng Yên, Việt Nam

⁸ Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng, 55 Giải Phóng, Đồng Tâm, Hà Nội, Việt Nam

⁹ Bộ môn Vật liệu & Công nghệ Vật liệu, Khoa Cơ Khí, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt,
Hà Nội, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Vũ Thị Bích <vuthibich@duytan.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 22-06-2020; Ngày chấp nhận đăng: 06-09-2021)

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo điện cực có cấu trúc 3D phân lớp dị thể (cây – cành – nhánh) CdS/ZnO/Pt/WO₃ ứng dụng cho tách nước quang điện hóa. Điện cực được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và lắng đọng lớp nguyên tử. Hình thái học, cấu trúc tinh thể, và thành phần nguyên tố của điện cực này được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (FE–SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (HR–TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Nghiên cứu tính chất quang điện hóa của cấu trúc CdS/ZnO/Pt/WO₃, chúng tôi thu được mật độ dòng quang điện là 8,5 mA·cm⁻² và hiệu suất chuyển đổi năng lượng ánh sáng mặt trời thành năng lượng hydro 7,9 % tại thế cung cấp –0,85 V trong dung dịch chất điện ly Na₂S với nồng độ 0,5 mol/L. Cấu trúc 3D phân lớp này có mật độ dòng quang điện của điện cực cao hơn gấp hai lần so với các cấu trúc CdS/ZnO trên điện cực thủy tinh phủ oxit thiếc pha tạp bằng flo. Đây là một hướng tiếp cận rất hứa hẹn tổng hợp các cấu trúc nano phân lớp dị thể nhằm nâng cao hiệu quả sản xuất hydro.

Từ khóa: cấu trúc 3D, thanh nano ZnO/CdS cấu trúc phân lớp dị thể, tấm WO₃, tách nước quang điện hóa, sản xuất hydro

3D CdS/ZnO/Pt/WO₃ nanostructure electrode for enhancing photoelectrochemical water splitting

Trương Thị Hiền^{1,2,3}, Vũ Thị Bích^{1,4,5,*}, Phan Thị Bình⁶, Mai Thị Thanh Thủy⁶, Mạnh Minh Tân^{1,2}, Nguyễn Tiến Đại^{1,2,3}, Trần Thị Trang⁷, Chu Thị Thu Hiền⁸, Trần Thị Minh Nguyệt⁸, Nguyễn Mạnh Hưng⁹

¹ Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, 1 Phung Chi Kien St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

² Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 254 Nguyen Van Linh St., Thanh Khe, Da Nang, Vietnam

³ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

⁴ Faculty of Natural Science, Duy Tan University, 254 Nguyen Van Linh St., Thanh Khe, Da Nang, Vietnam

⁵ Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 10 Dao Tan St., Ba Dinh, Ha Noi, Viet Nam

⁶ Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

⁷ Faculty of Chemical and Environmental Technology, Hung Yen University of Technology and Education, Khoai Chau, Hung Yen, Vietnam

⁸ Faculty of Building Materials, National University of Civil Engineering, 55 Giai Phong St., Dong Tam, Hanoi, Vietnam

⁹ Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

* Correspondence to Vũ Thị Bích <vuthibich@duytan.edu.vn>

(Received: 22 June 2020; Accepted: 06 September 2021)

Abstract. In this work, we report the synthesis of the hierarchical structure of a CdS/ZnO/Pt/WO₃ electrode for photoelectrochemical water splitting application. The photoanode was synthesized via the hydrothermal and atomic layer deposition methods. The morphological and structural properties of CdS/ZnO/Pt/WO₃ nanoplates were carefully investigated by using SEM, TEM, and XRD techniques. The CdS/ZnO/Pt/WO₃-based photoelectrode has a photocurrent density of 8,5 mA·cm⁻² and a photoconversion efficiency of 7.9% at a supplied potential of -0,85 V in a 0.5 M Na₂S solution. This photocurrent density is twice higher than that of the CdS/ZnO/FTO electrode. Due to built-in potential and efficiently collecting the photo-carriers generated from the ZnO/CdS heterojunction under illumination, the CdS/ZnO/Pt/WO₃ electrode exhibits enhanced performance of the photoelectrochemical cell. This is a promising approach to the synthesis of heterojunction layers of semiconductor together with nanostructures for fabricating photoelectrodes of the photoelectrochemical cell to enhance hydrogen production efficiency.

Keywords: 3D structure, heterojunction layers, CdS/ZnO/Pt/WO₃ electrode, hydrogen production, photoelectrochemical cell

1 Mở đầu

Từ năm 1972 đến nay [1], khi ứng dụng tách nước quang điện hóa lần đầu tiên được công bố, đã có nhiều nỗ lực lớn trong việc chế tạo điện cực trong tế bào quang điện với độ bền quang, hóa cao

nhằm đạt được hiệu suất thực tế chuyển đổi năng lượng mặt trời để sản xuất hydro cao (>10%) [2-6]. Bên cạnh vấn đề bền hóa điện cực, các mục tiêu nhằm mang lại hiệu quả kinh tế cao cũng được quan tâm nghiên cứu gồm: các yếu tố bản chất bên

trong của vật liệu và các yếu tố cấu trúc bên ngoài. Việc phát triển các hệ điện cực có cấu trúc điện tử phù hợp là một yếu tố quan trọng để đạt được hiệu suất chuyển đổi quang điện hiệu quả. Thật vậy, việc nghiên cứu phát triển hệ điện cực có cấu trúc điện tử phù hợp dựa trên vật liệu đơn tinh thể đã được chứng minh, nhưng giá thành vẫn còn cao [7-10]. Nhằm thay thế vật liệu đơn tinh thể đắt tiền, vật liệu oxit kim loại với cấu trúc hóa học ổn định, rẻ đã và đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi [2-4]. Ngoài ra, dựa trên hiệu ứng lượng tử, việc chế tạo điện cực có cấu trúc thấp chiều để tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang học cũng đang được đẩy mạnh nghiên cứu [11-16]. Việc sử dụng điện cực dựa trên cấu trúc nano 3D (cây – cành – nhánh) với khả năng tăng cường diện tích của bề mặt điện cực cũng như tăng cường hiệu suất hấp thụ ánh sáng làm cho mật độ dòng quang điện tăng.

Một trong những phương pháp chế tạo cấu trúc 3D phân lớp dị thể thông thường là sử dụng một cấu trúc dạng khuôn để có thể tạo ra cấu trúc nano 3D mong muốn, ví dụ phương pháp thủy nhiệt tổng hợp các thanh nano và ống nano TiO_2 , ZnO và WO_3 [11-14]. Phương pháp thủy nhiệt có nhiều ưu điểm vượt trội so với các phương pháp khác như chi phí thấp, dễ chế tạo vật liệu với chất lượng cao và tổng hợp được số lượng mẫu lớn [17-19]. Đặc biệt, khi tổng hợp một hoặc nhiều lớp vật liệu lên trên vật liệu khuôn có sẵn để chế tạo điện cực cấu trúc 3D phân lớp dị thể cho các ứng dụng quang điện hóa thì phương pháp thủy nhiệt có nhiều tính ưu việt hơn hẳn như độ kết tinh cao, khả năng bao phủ tốt, chi phí thấp, tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và truyền hạt tải. Vật liệu khuôn thường dùng là vật liệu có độ bền hóa học cao nên thường là vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng thấp (do có cấu trúc vùng năng lượng lớn); do đó, lớp vỏ bên ngoài phải có cấu trúc vùng năng lượng nhỏ hơn để hấp thụ một dải rộng vùng phổ năng lượng mặt trời. Ngoài ra, việc kết hợp các loại vật liệu để tạo cấu trúc dị thể cũng cần được lựa

chọn cẩn thận vì cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu phải phù hợp mới tạo ra một kênh truyền dẫn hạt tải tốt trên toàn bộ điện cực. Nếu không phù hợp, nó sẽ ảnh hưởng rất lớn đến khả năng dẫn truyền cặp hạt tải sinh ra dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả này sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển đổi quang điện của linh kiện quang điện hóa. Chiều dài của thanh nano cũng phải được tối ưu hóa (không quá dài và cũng không quá ngắn) cho việc hấp thụ ánh sáng và khuếch tán hạt tải dọc theo các thanh nano. Chính vì vậy mà trong các công bố trước đây [20, 21], chúng tôi đã chỉ ra các điều kiện tối ưu về chiều dài của thanh nano để thu được hiệu suất cao nhất trong tế bào quang điện hóa. Một vấn đề khác cũng ảnh hưởng không nhỏ đến hiệu suất của tế bào quang điện hóa là độ dẫn điện của điện cực. Điện cực thông thường dùng trong nghiên cứu quang điện hóa thường được chế tạo từ các vật liệu oxit có độ dẫn kém hơn so với điện cực chế tạo từ kim loại. Do đó, khi di chuyển đến các điện cực, cặp điện tử và lỗ trống dễ tái hợp do điện trở lớn. Điều này có thể dẫn đến việc làm giảm tốc độ phản ứng trên các bề mặt điện cực và giảm hiệu suất chuyển đổi năng lượng mặt trời để sản xuất hydro. Tuy nhiên, quá trình truyền cặp hạt tải quang và cơ chế mất mát cặp hạt tải trong các điện cực chế tạo từ các oxit đến nay vẫn chưa được nghiên cứu một cách tường minh.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp các tấm nano WO_3 mọc thẳng đứng trên đế thủy tinh để làm khuôn ban đầu cho chế tạo điện cực quang điện hóa với cấu trúc nano 3D (cây – cành – nhánh). Một lớp Pt được phủ lên tấm nano WO_3 để tạo thành lớp dẫn điện tốt nhằm tăng cường hiệu suất quang điện hóa. Các thanh nano ZnO được gắn lên lớp dẫn điện Pt bằng phương pháp thủy nhiệt để tạo ra cấu trúc 3D cây – cành – nhánh. Tiếp theo, một lớp mỏng CdS ($E_g = 2,4 \text{ eV}$) được phủ lên lớp ngoài cùng của cấu trúc nano ZnO/Pt/WO_3 . Lớp CdS này có nhiệm vụ chính trong việc hấp thụ ánh sáng trong cấu trúc CdS/ZnO lõi – vỏ. Đó là một trong những cấu trúc

điện cực âm được nghiên cứu sâu cho việc tăng cường hiệu suất sản sinh hydro [20-24]. Bởi vì CdS có độ rộng vùng cấm nhỏ với biên vùng dẫn và vùng hóa trị bao quanh các mức năng lượng của các phản ứng hydro và oxi và có thể dễ dàng tổng hợp bằng phương pháp hóa học [17-19, 22, 23, 25-29].

2 Thực nghiệm

2.1 Nguyên vật liệu

Bia kim loại vonfram (W, 99,99%, công ty AXT, Mỹ); HNO₃ (60%) và Na₂SO₄ (98%), phức chất trimethyl(methylcyclopentadienyl) platinum (IV) ((MeCp)PtMe₃), Zn(NO₃)₂·6H₂O (98%), (Cd(NO₃)₂·4H₂O (98%), C₂H₁₂N₄ (99%) mua từ hãng Sigma-Aldrich (Mỹ); Na₂S·5H₂O (98%) và C₂H₅NS (98%) mua từ công ty Dae Jung Chemical and Metals, Hàn Quốc; nước cất đề ion từ Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (độ dẫn khoảng 18,4 μS/cm).

2.2 Tổng hợp điện cực tấm nano Pt/WO₃/thủy tinh

Một lớp màng mỏng của vonfram được lắng đọng lên đế thủy tinh (kích thước 1 × 2 cm) bằng phương pháp phun xạ magnetron dòng một chiều với điều kiện: công suất 30 W, thời gian phun 10 phút, dòng khí Ar là 7,5 sccm và áp suất làm việc 3 × 10⁻³ torr. Lớp màng mỏng vonfram (100 nm) này là lớp mầm cho quá trình thủy nhiệt để cấy các tấm WO₃ thẳng đứng trên đế thủy tinh. Sau khi phun xạ, lớp màng mỏng vonfram trên đế thủy tinh này được đưa vào bình Teflon chứa 50 mL dung dịch HNO₃ 1,5 M để thực hiện các phản ứng tổng hợp tấm nano (WO₃/nH₂O) bằng phương pháp thủy nhiệt ở 120 °C trong 2,5 giờ. Tấm nano WO₃/nH₂O sau đó được rửa bằng nước cất và xi khô bằng khí N₂ rồi tiến hành nung ủ trong không khí ở 450 °C trong 1 giờ để kết tinh thể các tấm nano WO₃ hoàn chỉnh. Ngay sau đó, mẫu được chuyển tới buồng

chân không của hệ lắng đọng nguyên tử (hệ ALD) để thực hiện lắng đọng một lớp Pt lên tấm nano WO₃ ở nhiệt độ đế 200 °C. Lớp màng mỏng Pt được lắng đọng lên tấm nano WO₃ với điều kiện: phức chất MeCp)PtMe₃ được nung nóng ở 75 °C thành hơi và trộn với oxi 99,99% ở buồng riêng; khí mang N₂ với tốc độ dòng 20 sccm được dẫn qua buồng của hỗn hợp phức chất và khí oxi, sau đó được dẫn vào buồng lắng đọng với 1000 chu kỳ.

2.3 Tổng hợp thanh nano CdS/ZnO cấu trúc lõi – vỏ trên tấm nano Pt/WO₃/thủy tinh

Cấu trúc tấm nano Pt/WO₃/thủy tinh, đã chế tạo giống như một điện cực khuôn nền, được đưa vào buồng chân không để lắng đọng một lớp mầm ZnO dày khoảng 40 nm. Lớp mầm này giúp cho việc cấy các thanh ZnO trên điện cực khuôn nền được đồng đều hơn. Quá trình lắng đọng lớp mầm ZnO trên Pt/WO₃/thủy tinh được thực hiện tại 80 °C với hỗn hợp phức Zn(C₂H₅)₂ và H₂O; sau đó trộn với 20 sccm khí mang N₂. Để tổng hợp các thanh ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt, mẫu tấm nano ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh được đưa vào bình Teflon chứa hỗn hợp gồm dung dịch Zn(NO₃)₂ 0,04 M và hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄) 0,04 M ở 90 °C trong 4 giờ [20, 30]. Sau đó mẫu được lấy ra và rửa sạch bằng nước khử ion và thổi khô bằng khí N₂. Để các thanh nano sau tổng hợp có độ kết tinh cao, tiếp đó mẫu được nung trong môi trường khí Ar ở 400 °C trong 1 giờ. Cuối cùng, một lớp màng mỏng CdS được tổng hợp phủ trên cấu trúc ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh bằng phương pháp ngâm ủ trong dung dịch gồm 10 mmol/L của Cd(NO₃)₂·4H₂O và 10 mmol/L của C₂H₅NS tại nhiệt độ phòng trong 30 phút [20, 31]. Điện cực CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh với cấu trúc 3D (cây – cành – nhánh) được rửa sạch bằng nước khử ion nhiều lần, thổi khô bằng khí N₂ và cuối cùng nung trong môi trường khí Ar ở 500 °C trong 1 giờ để kết tinh lớp CdS tổng hợp sau cùng.

2.4 Tổng hợp cấu trúc lõi vỏ CdS/ZnO trên đế FTO

Các thanh nano ZnO/CdS được tổng hợp trực tiếp trên điện cực thủy tinh phủ oxit thiếc pha tạp bằng flo (Fluorine-doped Tin Oxide – FTO) bằng phương pháp thủy nhiệt theo hai giai đoạn gồm tổng hợp ZnO và CdS với cùng điều kiện như được tổng hợp trên điện cực 3D Pt/WO₃/thủy tinh.

2.5 Nghiên cứu tính chất vật liệu

Chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Empyrean, PANalytical, nguồn bức xạ Cu-K_α, λ = 1.5406 Å) để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của tấm nano WO₃, thanh nano ZnO và lớp vỏ CdS. Kính hiển vi điện tử quét (FESEM; JSM-700F, JEOL) và điện tử truyền qua (HRTEM; JEM-ARM200F, JEOL) phân giải cao cũng được sử dụng để nghiên cứu hình thái và cấu trúc của vật liệu. Thành phần nguyên tử và sự phân bố thành phần hóa học của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng phổ tán sắc năng lượng tia X trong hệ SEM. Độ dẫn của mẫu được đo bằng phương pháp bốn mũi dò (CM20123, Jandel, Vương quốc Anh).

2.6 Khảo sát tính chất quang điện hóa của điện cực chế tạo

Điện cực làm việc được thiết kế cố định với diện tích 0,25 × 0,25 cm và sử dụng keo epoxy để che phủ các phần diện tích không cần thiết. Một hệ mô phỏng phổ chuẩn ánh sáng mặt trời (AM 1,5 G, đèn Xenon 150 W và công suất chiếu sáng 100 mW·cm⁻²) kết hợp với hệ điện hóa potentiostat/galvanostat (PGSTAT128N, Metrohm Autolab Instrument) được sử dụng để khảo sát các tính chất quang điện hóa của tế bào quang điện hóa. Để khảo sát tính chất quang điện hóa của các điện cực âm chế tạo được, chúng tôi sử dụng chúng làm điện cực làm việc trong hệ điện hóa với điện cực so sánh Hg₂Cl₂/Hg và điện cực đối là tấm Pt trong dung dịch Na₂S 0,5 M. Hiệu suất chuyển đổi quang điện hóa của điện cực được tính theo công thức (1) [20, 32, 33].

$$\eta(\%) = 100 \times \frac{J_p \times (E_{rev} - E_{app})}{I_0} \quad (1)$$

trong đó J_p là mật độ dòng quang điện đo được (mW·cm⁻²); I_0 là cường độ ánh sáng chiếu vào bề mặt điện cực làm việc (100 mW·cm⁻²); E_{rev} là điện thế nghịch đảo chuẩn hóa của phản ứng tách nước ở nhiệt độ phòng (1,23 V); E_{app} (= $E_{bias} - E_{aoc}$) là hiệu điện thế cung cấp. E_{bias} là thế điện cực, tại đó dòng quang điện đo được trên điện cực làm việc dưới điều kiện chiếu sáng và E_{aoc} là thế của điện cực làm việc tương tự nhưng trong điều kiện mạch hở.

3 Kết quả và thảo luận

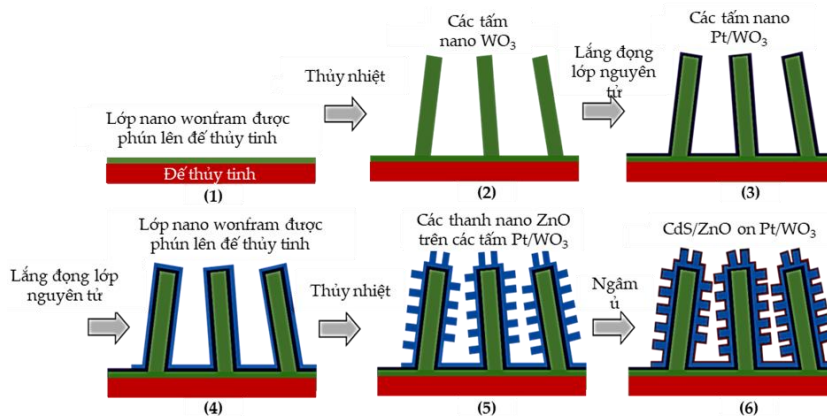
3.1 Hình thái học, cấu trúc, thành phần của điện cực chế tạo

Hình 1 mô tả tóm lược sơ đồ quy trình chế tạo điện cực 3D phân lớp của CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh từ bước (1) đến bước (6). Chúng tôi đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp các lớp vật liệu WO₃, ZnO và CdS. Xen giữa các quá trình thủy nhiệt là quá trình lắng đọng lớp Pt tạo lớp dẫn điện và lớp mầm ZnO làm nền cho việc cấy các thanh nano ZnO bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử ở bước (3) và (4). Ngoài ra, phương pháp ngâm ủ nhiệt (bước (6)) trong không khí cũng được sử dụng để gia tăng độ kết tinh của vật liệu. Chi tiết của quy trình tổng hợp được chúng tôi mô tả trong Phần 2.2 và 2.3 [34].

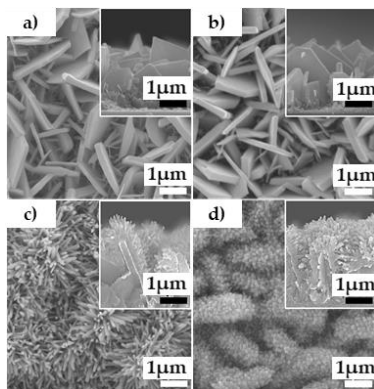
Hình 2 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu WO₃/thủy tinh, Pt/WO₃/thủy tinh, ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh và CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh đã tổng hợp. Ảnh SEM trong hình 2a cho thấy rất rõ các tấm nano WO₃ mọc thẳng đứng trên đế thủy tinh. Hình 2b cho thấy Pt/WO₃/thủy tinh có cấu trúc và hình thái giống như của WO₃/thủy tinh bởi vì lớp màng Pt mỏng đã được phủ rất đều và mịn lên trên các tấm nano bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử. Do đó, kỹ thuật SEM thông thường khó cho thấy sự khác biệt. Nếu quan sát kỹ hơn thì có thể thấy ở mẫu có lớp Pt (Hình 2b), các tấm Pt/WO₃ có vẻ dày hơn và hình ảnh sắc nét hơn

ở cùng một độ khuếch đại của ảnh so với mẫu chưa phủ lớp Pt. Trong trường hợp này, Pt làm cho độ dẫn của mẫu tăng lên. Đây là một trong những biện pháp kỹ thuật thường được sử dụng để tăng chất lượng ảnh hiển vi điện tử quét đối với mẫu với độ dẫn kém như các chất bán dẫn, oxit kim loại, hoặc các vật liệu polymer. Để xác định sự có mặt của lớp màng mỏng Pt trên tấm nano WO_3 , chúng tôi tiếp tục sử dụng các phương pháp khác như phổ nhiễu xạ tia X và quang phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả sẽ được thảo luận chi tiết trong phần tiếp theo. Quan sát Hình 2c và 2d, chúng tôi thấy hình thái bề mặt của mẫu thay đổi rất rõ rệt từ dạng tấm phẳng nano Pt/ WO_3 sang dạng cấu trúc 3D (cây – cành – nhánh) khi được phủ một lớp CdS/ZnO với cấu trúc lõi – vỏ. Các thanh nano ZnO với đường kính khoảng 50 nm mọc trên tấm Pt/ WO_3 có

mật độ không dày đặc mà cũng không thưa quá; mật độ phù hợp sẽ tăng cường hiệu suất hấp thụ ánh sáng tới. Bề mặt của thanh nano ZnO chuyển từ dạng nhẵn sang nhám khi cấu trúc ZnO/Pt/ WO_3 được phủ một lớp CdS dày khoảng 20 nm. Cấu trúc 3D này đã hoàn toàn bao phủ tấm nano Pt/ WO_3 trên Hình 2b. Hình ảnh chụp mặt cắt (hình chiếu đứng) của các mẫu được đưa vào ở các góc phải của các hình. Ngoài ra, cấu trúc 3D này có các thanh nano dị thể CdS/ZnO mọc trên các tấm Pt/ WO_3 /thủy tinh giống với cấu trúc kiểu lông nhím. Cấu trúc dạng này góp phần tăng cường hiệu suất hấp thụ ánh sáng thông qua sự tán xạ ánh sáng và sự đa hướng của ánh sáng tới như đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây [35-37].

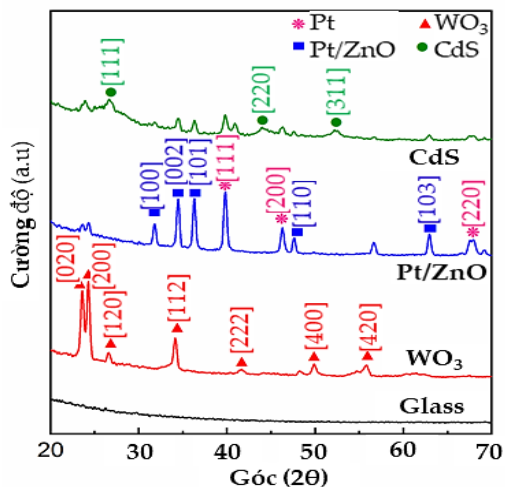


Hình 1. Sơ đồ mô tả quy trình chế tạo điện cực cấu trúc 3D (cây – cành – nhánh) CdS/ZnO/Pt/ WO_3 /thủy tinh



Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và lắng đọng lớp nguyên tử: a) WO_3 /thủy tinh; b) Pt/ WO_3 /thủy tinh; c) ZnO/Pt/ WO_3 /thủy tinh; d) CdS/ZnO/Pt/ WO_3 /thủy tinh

Hình 3 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu WO_3 /thủy tinh (WO_3) ZnO/Pt/ WO_3 /thủy tinh (Pt/ZnO) và CdS/ZnO/Pt/ WO_3 /thủy tinh (CdS) tương ứng với vị trí góc 2θ từ 20 đến 70°. Mẫu WO_3 có cấu trúc đơn tinh thể, đặc trưng tại các vị trí góc nhiễu xạ 23,4, 24,4, 26,6, 28,9, 33,6, 41,9, 49,9 và 55,9°, tương ứng với các mặt mạng [0 2 0], [2 0 0], [1 2 0], [1 1 2], [2 0 2], [2 2 2], [4 0 0] và [4 2 0], theo thẻ chuẩn JCPDS số 83-0950. Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu Pt/ZnO ở vị trí góc nhiễu xạ 31,79, 34,41, 36,32, 39,78, 47,67 và 62,9° tương ứng là các mặt [1 0 0], [0



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu WO_3 /thủy tinh, ZnO/Pt/WO_3 /thủy tinh, và CdS/ZnO/Pt/WO_3 /thủy tinh

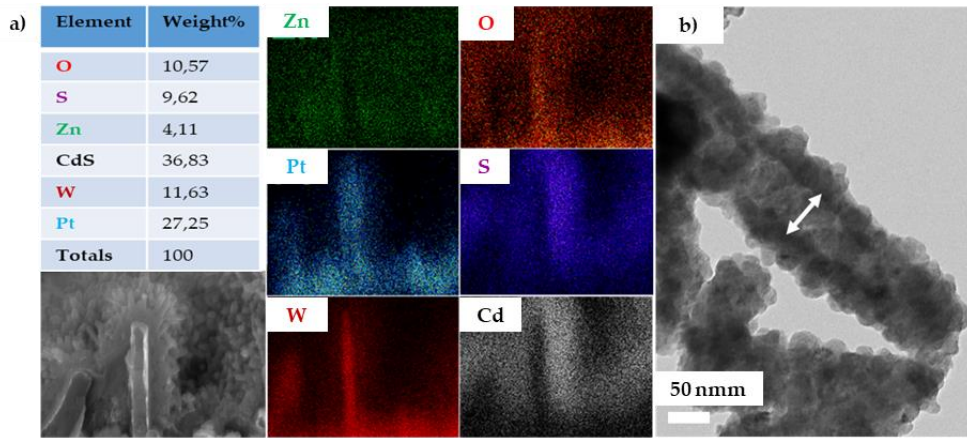
0 2], [1 0 1], [1 1 0], và [1 0 3]; các đỉnh này hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 36-1451 của tinh thể ZnO. Trong khi đó, mặt mạng [1 1 1], [2 0 0] và [2 2 0] tương ứng tại vị trí góc nhiễu xạ 39,79, 46,27 và 67,86° của Pt theo thẻ chuẩn JCPDS số 04-0802.

Đặc biệt, đối với mẫu cấu trúc phân lớp CdS/ZnO/Pt/WO_3 thủy tinh, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của WO_3 ([0 2 0], [2 0 0] và [1 1 1]), ZnO ([1 0 0], [0 0 2], [1 0 1] và [1 0 3]) và Pt ([1 1 1] và [2 0 0]) suy giảm cường độ, thậm chí biến mất. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ của lớp vỏ CdS tại vị trí góc nhiễu xạ 26,6, 43,9 và 52,29° tương ứng với mặt mạng [1 1 1], [2 2 0] và [3 1 1] của tinh thể CdS theo thẻ chuẩn JCPDS số 10-0454, lại thể hiện rõ nét so với các đỉnh nhiễu xạ của các lớp vật liệu bên trong. Sự suy giảm cường độ nhiễu xạ tại vị trí đỉnh đặc trưng của các vật liệu bên trong là do ảnh hưởng của lớp vỏ bên ngoài, khi lớp vỏ có chiều dày lớn hơn chiều dày tới hạn, khi đó nó sẽ bao phủ hoàn toàn lớp vật liệu phía trong. Khả năng đâm xuyên của chùm tia X giảm dần theo chiều dày, dẫn đến lượng tia nhiễu xạ tại vị trí các mặt mạng thu được

giảm dần đến tín hiệu tổng thu được giảm hơn so với lớp bên ngoài. Kết quả cường độ đỉnh nhiễu xạ bởi các lớp bên trong, giảm dần so với lớp bên ngoài.

Ảnh phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDS) trên bề mặt của mẫu CdS/ZnO/Pt/WO_3 cho thấy thành phần khối lượng của các nguyên tố thu được là 10,57, 9,62, 4,11, 36,83, 11,63 và 27,25%, tương ứng với các nguyên tố Zn, O, Pt, S, W và Cd trên bề mặt cấu trúc thanh nano phân lớp 3D (Hình 4a). Các thanh nano phân lớp 3D chỉ chứa các nguyên tố oxi, kẽm, lưu huỳnh, platin, wonfram và cadmi, mà không chứa các nguyên tố tạp khác. Điều này cho thấy quá trình tổng hợp mẫu cho độ tinh khiết cao và cấu trúc phân lớp 3D của CdS/ZnO/Pt/WO_3 /thủy tinh là khá rõ ràng: W phân bố ở lõi trong cùng, tiếp đó đến Pt bao bọc ngay bên ngoài của W; còn các nguyên tố Zn, Cd, S thì phân bố ở lớp vỏ ngoài.

Hình 4b trình bày ảnh hiển vi điện tử truyền qua của cấu trúc lõi – vỏ CdS/ZnO . Hình ảnh của một cấu trúc lõi – vỏ CdS/ZnO xuất hiện đồng nhất dọc theo chiều dài thanh ZnO. Từ kết quả đo TEM, chúng tôi xác định được chiều dày của lớp CdS là 20 nm, lắng đọng bao phủ toàn bộ thanh nano ZnO. Giữa lớp vỏ CdS và lớp lõi ZnO hình thành một lớp tiếp giáp giữa hai vật liệu. Sự khác biệt giữa hai lớp vật liệu khác nhau này thể hiện rất rõ ở màu sắc sáng tối phân biệt rõ rệt giữa hai lớp. Khi lớp tiếp giáp này hình thành tốt, khả năng liên kết chặt sẽ giúp tạo thành một điện thế nội tại (built-in potential), giúp cho quá trình phân tách và chuyển hạt tải dưới điều kiện ánh sáng kích thích xảy ra nhanh hơn. Thế hiệu nội tại hình thành là một trong những vấn đề đã và đang được quan tâm nghiên cứu trong chất bán dẫn dị cấu trúc (heterojunction) nhằm tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang điện tử trong các tế bào quang điện.

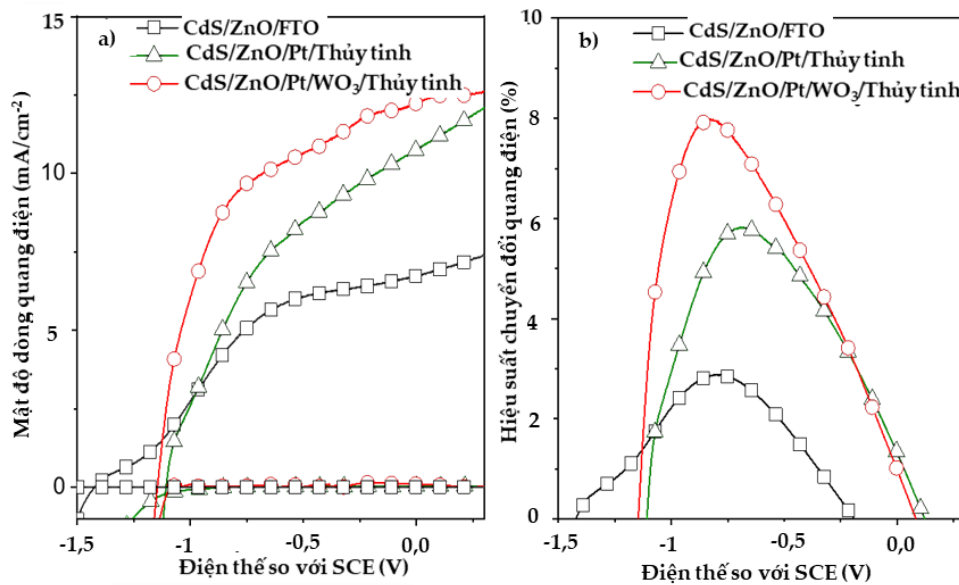


Hình 4. a) Kết quả đo quang phổ tán xạ năng lượng tia X trong SEM (SEM-EDS) trên bề mặt mẫu CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh với hình ảnh bản đồ phân bố thành phần kẽm (Zn), oxi (O), platin (Pt), lưu huỳnh (S), vonfram (W) và cadmi (Cd); b) ảnh hiển vi điện tử truyền qua của cấu trúc lõi - vỏ CdS/ZnO trong mẫu CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh

3.2 Tính chất quang điện hóa của điện cực chế tạo

Trên hình 5a, mật độ dòng quang điện (J) thu được là 4,3, 5,2 và 8,5 mA·cm⁻², tại điện thế cung cấp -0,85 V, tương ứng với các điện cực CdS/ZnO/FTO, CdS/ZnO/Pt/thủy tinh và CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh, sử dụng dung dịch Na₂S 0,5 M. Hiệu suất chuyển đổi quang điện (η)

được tính theo phương trình (1) đối với các điện cực trên và được trình bày trên Hình 5b. Tại điện thế cung cấp -0,85 V, hiệu suất chuyển đổi quang điện của các điện cực trên tương ứng là 2,7, 5,1 và 7,9%. Điện cực CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh có mật độ dòng quang điện cao gấp gần hai lần so với điện cực được chế tạo từ CdS/ZnO/FTO ở cùng điều kiện khảo sát. Mật độ dòng quang điện tăng nhanh



Hình 5. a) Mật độ dòng quang điện và b) Hiệu suất chuyển đổi quang điện của các điện cực chế tạo CdS/ZnO/FTO, CdS/ZnO/Pt/thủy tinh và CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh

khi thế hiệu cung cấp giảm dần và nhanh chóng bão hòa ở thế cung cấp 0 V (so với điện cực so sánh calomen bão hòa) do ảnh hưởng của độ dẫn cao của Pt trong cấu trúc CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh. Dòng quang điện của mẫu CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh này cũng nhanh chóng bão hòa, có thể là do quãng đường truyền dẫn các hạt tải ngắn; có thể thấy điều này được từ ảnh hình thái cấu trúc của các điện cực. Cấu trúc dị thể lõi – vỏ CdS/ZnO trong điện cực CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh ngắn và nhỏ hơn mọc trên cấu trúc 3D của các tấm Pt/WO₃/thủy tinh so với cấu trúc dị thể lõi – vỏ CdS/ZnO trên điện cực FTO. Bên cạnh đó, do ảnh hưởng của vai trò của Pt lên cấu trúc dị thể lõi – vỏ CdS/ZnO nên có thể thấy thế mở của mật độ dòng quang điện trên Hình 5a đã dịch chuyển về gần phía điện thế 0 V hơn trong những cấu trúc có lớp Pt.

4 Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công và nghiên cứu tính chất quang điện hóa của điện cực cấu trúc 3D (cây – cành – nhánh) của vật liệu CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh cho ứng dụng điều chế hydro từ nước. Cấu trúc thanh nano CdS/ZnO lõi – vỏ được tổng hợp trên tấm nano Pt/WO₃/thủy tinh nhằm tăng cường diện tích bề mặt của điện cực. Điện cực 3D cấu trúc phân lớp CdS/ZnO/Pt/WO₃/thủy tinh đã cho mật độ dòng quang điện và hiệu suất chuyển đổi quang là 8,5 mA·cm⁻² và 7,9% tại thế -0,85 V, cao hơn gấp hai lần so với điện cực chế tạo từ CdS/ZnO/FTO. Kết quả này mở ra một hướng nghiên cứu mới nhằm tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang điện của vật liệu quang điện hóa truyền thống.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí từ Học Viện khoa học và Công nghệ (GUST), VAST, mã số GUST.STS.ĐT2020-HH13.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng thí nghiệm Điện hóa ứng dụng, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) và Phòng thí nghiệm Công nghệ nano Ứng dụng (LAN), Đại học Duy Tân.

Tài liệu tham khảo

1. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-8.
2. Walter MG, Warren EL, McKone JR, Boettcher SW, Mi Q, Santori EA, et al. Solar water splitting cells. *Chemical reviews*. 2010;110(11):6446-73.
3. Li X, Yu J, Low J, Fang Y, Xiao J, Chen X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(6):2485-534.
4. Li Z, Luo W, Zhang M, Feng J, Zou Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. *Energy & Environmental Science*. 2013;6(2):347-70.
5. Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2010;11(4):179-209.
6. Van de Krol R, Grätzel M. Photoelectrochemical hydrogen production: Springer; 2012.
7. Khaselev O, Turner JA. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. *Science*. 1998;280(5362):425-7.
8. Peharz G, Dimroth F, Wittstadt U. Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(15):3248-52.
9. Licht S, Wang B, Mukerji S, Soga T, Umeno M, Tributsch H. Efficient solar water splitting, exemplified by RuO₂-catalyzed AlGaAs/Si photoelectrolysis. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(38):8920-4.

10. Heller A, Vadimsky RG. Efficient solar to chemical conversion: 12% efficient photoassisted electrolysis in the [p-type InP (Ru)]/HCl-KCl/Pt (Rh) cell. *Physical Review Letters*. 1981;46(17):1153.
11. Chen HM, Chen CK, Liu R-S, Zhang L, Zhang J, Wilkinson DP. Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(17):5654-71.
12. Lin Y, Yuan G, Liu R, Zhou S, Sheehan SW, Wang D. Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review. *Chemical Physics Letters*. 2011;507(4-6):209-15.
13. Cho IS, Chen Z, Forman AJ, Kim DR, Rao PM, Jaramillo TF, et al. Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Nano letters*. 2011;11(11):4978-84.
14. Wang G, Yang X, Qian F, Zhang JZ, Li Y. Double-sided CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nano letters*. 2010;10(3):1088-92.
15. Liu Y, Li W, Li J, Yang Y, Chen Q. Enhancing photoelectrochemical performance with a bilayer-structured film consisting of graphene-WO₃ nanocrystals and WO₃ vertically plate-like arrays as photoanodes. *RSC Advances*. 2014;4(7):3219-25.
16. Liu X, Wang F, Wang Q. Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14(22):7894-911.
17. Wang H, Bai Y, Zhang H, Zhang Z, Li J, Guo L. CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(39):16451-5.
18. Luo J, Ma L, He T, Ng CF, Wang S, Sun H, et al. TiO₂/(CdS, CdSe, CdSeS) nanorod heterostructures and photoelectrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(22):11956-63.
19. Chen C, Ali G, Yoo SH, Kum JM, Cho SO. Improved conversion efficiency of CdS quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube-arrays using CuInS₂ as a co-sensitizer and an energy barrier layer. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(41):16430-5.
20. Hieu HN, Dung NQ, Kim J, Kim D. Urchin-like nanowire array: a strategy for high-performance ZnO-based electrode utilized in photoelectrochemistry. *Nanoscale*. 2013;5(12):5530-5538.
21. Quang ND, Kim D, Hien TT, Kim D, Hong S-K, Kim C. Three-dimensional hierarchical structures of TiO₂/CdS branched core-shell nanorods as a high-performance photoelectrochemical cell electrode for hydrogen production. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(6):H434.
22. Qi X, She G, Liu Y, Mu L, Shi W. Electrochemical synthesis of CdS/ZnO nanotube arrays with excellent photoelectrochemical properties. *Chemical Communications*. 2012;48(2):242-4.
23. Tak Y, Hong SJ, Lee JS, Yong K. Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(33):5945-51.
24. Hieu HN, Vuong NM, Kim D. Optimization of CdS/ZnO electrode for use in photoelectrochemical cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(11):H852-H7.
25. Li J, Hoffmann MW, Shen H, Fabrega C, Prades JD, Andreu T, et al. Enhanced photoelectrochemical activity of an excitonic staircase in CdS@ TiO₂ and CdS@ anatase@ rutile TiO₂ heterostructures. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(38):20472-6.
26. Sun W-T, Yu Y, Pan H-Y, Gao X-F, Chen Q, Peng L-M. CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(4):1124-5.
27. Chi C-F, Lee Y-L, Weng H-S. A CdS-modified TiO₂ nanocrystalline photoanode for efficient hydrogen generation by visible light. *Nanotechnology*. 2008;19(12):125704.
28. Jang JS, Joshi UA, Lee JS. Solvothermal synthesis of CdS nanowires for photocatalytic hydrogen and electricity production. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(35):13280-7.
29. Lu Y-R, Yin P-F, Mao J, Ning M-J, Zhou Y-Z, Dong C-K, et al. A stable inverse opal structure of cadmium chalcogenide for efficient water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(36):18521-7.
30. Hieu HN, Vuong NM, Jung H, Jang DM, Kim D, Kim H, et al. Optimization of a zinc oxide urchin-like structure for high-performance gas sensing. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(3):1127-34.
31. Liu D, Kamat PV. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993;97(41):10769-73.

-
32. Myung Y, Jang DM, Sung TK, Sohn YJ, Jung GB, Cho YJ, et al. Composition-tuned ZnO– CdSSe core– shell nanowire arrays. *ACS nano*. 2010;4(7):3789-800.
 33. Luo J, Im J-H, Mayer MT, Schreier M, Nazeeruddin MK, Park N-G, et al. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science*. 2014;345(6204):1593-6.
 34. Hien TT, Kim C, Vuong NM, Quang ND, Kim D, Chinh ND, et al. Enhanced carrier collection efficiency in hierarchical nano-electrode for a high-performance photoelectrochemical cell. *Journal of Power Sources*. 2016;336:367-75.
 35. Abdi FF, Han L, Smets AH, Zeman M, Dam B, Van De Krol R. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature communications*. 2013;4(1):1-7.
 36. Brillet J, Yum J-H, Cornuz M, Hisatomi T, Solaraska R, Augustynski J, et al. Highly efficient water splitting by a dual-absorber tandem cell. *Nature Photonics*. 2012;6(12):824-8.
 37. Urbain F, Smirnov V, Becker J-P, Rau U, Ziegler J, Kaiser B, et al. Application and modeling of an integrated amorphous silicon tandem based device for solar water splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015;140:275-80.