

BIẾN TÍNH VẬT LIỆU TiO_2 MẢNG ỐNG NANO BẰNG CdS VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA CHÚNG

MODIFICATION OF TiO_2 NANOTUBE ARRAYS BY CdS AND THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Nguyễn Văn Mạnh*, Vũ Minh Tân,
Nguyễn Xuân Huy, Ngô Thúy Vân, Trần Quỳnh Trâm

TÓM TẮT

Trong bài báo này, vật liệu quang xúc tác ánh sáng nhìn thấy dạng mảng ống nano CdS/TiO_2 (TiO_2 NTAs) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điển các lượng tử CdS lên ống TiO_2 bằng kỹ thuật hấp thụ lớp lắng đọng hóa học (SILAR). Các vật liệu nano đã tổng hợp được đặc trưng bởi tán sắc năng lượng tia X (EDX), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất quang điện hóa của chúng đã được đặc trưng bởi phương pháp quét thế tuần hoàn (CV). Những kết quả đã cho thấy CdS điển lên TiO_2 NTAs có tính chất quang điện hóa tốt hơn TiO_2 NTAs.

Từ khóa: CdS ; TiO_2 ; xúc tác quang.

ABSTRACT

In this paper, A visible-light active photocatalyst, CdS/TiO_2 nanotube array (NTA) photoelectrode, was prepared by deposition of visible-light absorbable 2.4eV band-gap CdS quantum dots (QDs) using successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) methods onto TiO_2 NTAs. The synthesized nanomaterials are characterized by X-ray energy dispersion (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) methods. The photochemical properties of the catalyst were characterized by cyclic voltammetry method (CV). The results show that CdS (QDs) deposited TiO_2 NTAs exhibits higher photocatalytic activity than that of TiO_2 NTAs.

Keywords: CdS ; TiO_2 ; photocatalyst.

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyenvanmanh@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 12/01/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 22/06/2020

Ngày chấp nhận đăng: 26/02/2021

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, hệ vật liệu xúc tác quang trên cơ sở oxit titan và oxit kẽm đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1, 2], trong đó TiO_2 là vật liệu được lựa chọn tập trung nghiên cứu nhiều vì những tính chất quang điện hóa độc đáo như TiO_2 có năng lượng vùng cấm trung bình 3,2eV (anatase) và 3,0eV (rutile), không độc, diện tích bề mặt riêng cao, giá thành rẻ, có khả năng tái chế, hoạt tính quang hóa cao, bền hóa học và quang hóa. Vì vậy, vật liệu nano bán dẫn TiO_2 được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như môi trường, nông nghiệp, công nghiệp,

học,... Hình dạng và kích thước hình học của vật liệu nano TiO_2 đa dạng và phong phú, nó phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp và điều kiện chế tạo. Với vật liệu hạt TiO_2 kích thước nano hiện nay tổng hợp được cỡ vài đến vài chục nano mét, ngoài vật liệu nano TiO_2 dạng hạt còn có những dạng nano sợi [3], nano ống [4] và mảng ống nano [5]. Mỗi dạng vật liệu đều có những ưu nhược điểm riêng và phạm vi ứng dụng khác nhau, TiO_2 dạng mảng ống nano và mảng sợi nano cũng được tập trung nghiên cứu bởi khả năng bắt giữ ánh sáng, phân tách điện tích và tính chất cơ động cao, tất cả những đặc điểm đó là ưu điểm nổi bật của dạng vật liệu này. Bên cạnh đó các phần tử bán dẫn như CdS , ZnS , CdSe , SnS , ZnSe , CuS ... có năng lượng khe hẹp nhỏ phát huy tốt khả năng bắt giữ ánh sáng hiệu quả trong vùng ánh sáng nhìn thấy được sử dụng nhiều trong việc pha tạp với vật liệu TiO_2 để tăng cường tính chất quang điện hóa cho nhiều ứng dụng như xử lý môi trường nước [6, 7], cảm biến điện hóa [8, 9]. Từ kết quả nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu nano TiO_2 mảng ống chúng tôi đã công bố trước đây, trong bài báo này chúng tôi tiếp tục nghiên cứu kỹ hơn về ảnh hưởng của lượng điển CdS lên trên vật liệu TiO_2 mảng ống nano và khảo sát tính chất quang điện hóa của vật liệu điện cực chế tạo.

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Tấm Ti dày 0,14mm, độ tinh khiết 99,7% (xuất xứ Hàn Quốc), NaF (98% dạng hạt, màu trắng, xuất xứ Sigma), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98,5% dạng hạt, màu trắng, xuất xứ Trung Quốc), HF (99,9% dạng lỏng, không màu, xuất xứ Sigma), etanol, metanol (96% dạng lỏng, không màu, xuất xứ Sigma), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98% xuất xứ Trung Quốc, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99% xuất xứ Sigma, nước cất 2 lần sử dụng trong suốt quá trình thực nghiệm.

2.2. Chế tạo vật liệu TiO_2 NTAs

TiO_2 NTAs được tổng hợp theo phương pháp [7, 8]. Titan tấm (Titan tấm độ tinh khiết 99,7% độ dày 0,14mm) kích thước 1x3,5cm được làm sạch bề mặt bằng cách nhúng trong dung dịch HF 3% trong vài lần, rồi rửa sạch bằng nước cất sau đó đem anốt hóa ở điện thế 20(V) trong dung dịch NaHSO_4 0,5M và NaF 0,1M trong thời gian 2h. Mẫu thu được đem rửa, sấy khô sau đó cho vào lò

nung ở 500°C trong thời gian 3h để thu được dạng anatase TiO₂ màng ống nano.

2.3. Tổng hợp vật liệu CdS/TiO₂ nano composite dạng ống bằng phương pháp hấp phụ lớp ion và phản ứng (SILAR) (QDs)

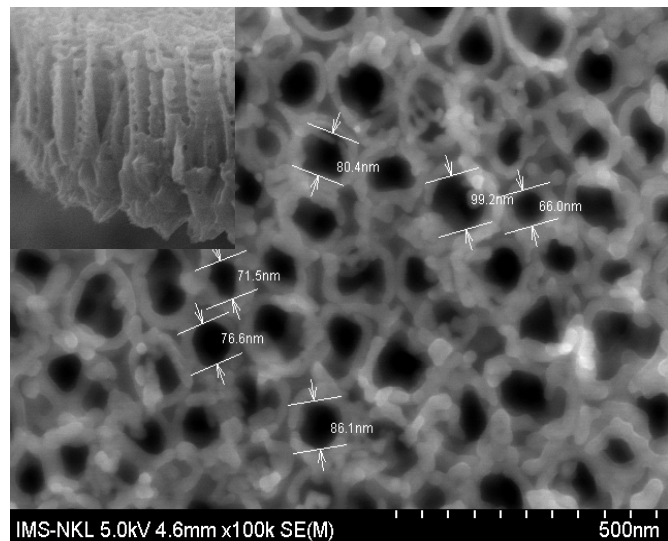
Điện cực nano TiO₂ lần lượt được nhúng trong dung dịch Cd(NO₃)₂ 0,5M trong 5 phút sau đó rửa bằng dung dịch etanol, rồi tiếp đến nhúng trong dung dịch Na₂S 0,5M trong 5 phút, sau đó rửa lại điện cực bằng dung dịch metanol. Mỗi chu kỳ như vậy được gọi là một bước SILAR. Thực hiện vài bước SILAR, điện cực được vớt ra và đem đi sấy khô ở nhiệt độ 50°C trong 2h. Sau đó nung điện cực ở 350°C trong vòng 60 phút với tốc độ tăng nhiệt 2°C/ phút để CdS ổn định nhiệt và bám dính chắc chắn vào bề mặt TiO₂.

2.4. Xác định đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác của vật liệu điện cực hỗn hợp màng ống nano CdS/TiO₂

Phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp tán xạ tia X (EDX), thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và xác định cấu trúc hình thái học bề mặt vật liệu được quan sát bằng chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electronic Microscopy) Model Jeol 6510LV, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp quét thể tuần hoàn (CV) được thực hiện bởi thiết bị điện hóa IM6 của hãng Zahner Elektrik - Đức (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu TiO₂ dạng ống nano



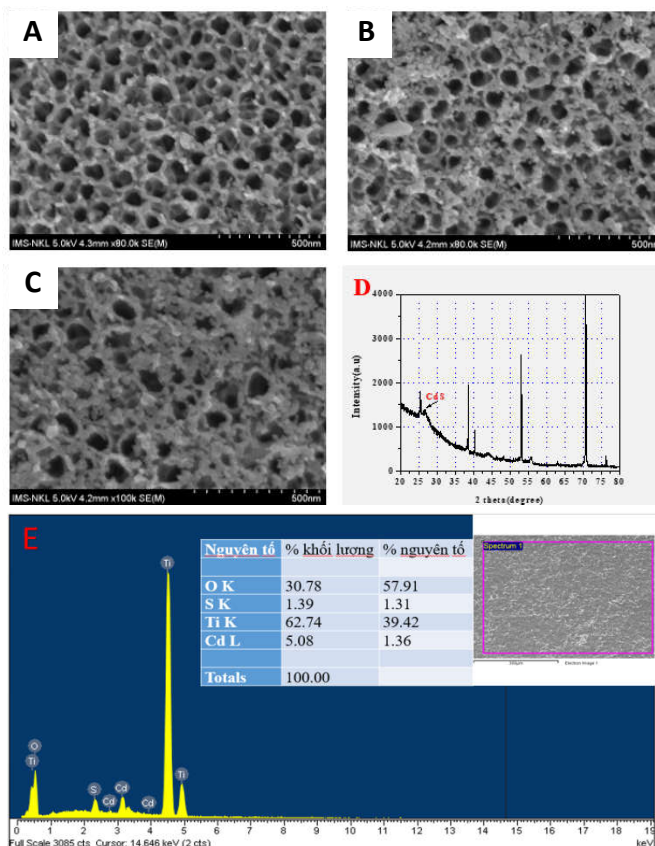
Hình 1. Ảnh SEM mẫu TiO₂ chụp bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét Jeol - 6610LA

Hình 1 cho thấy, TiO₂ tổng hợp được có dạng ống được sắp xếp ngăn nắp có kích thước lỗ ống từ 70 - 110nm, chiều dày thành ống vào khoảng 17nm, chiều dài ống vào khoảng 400nm. Kết quả hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu mà nhóm chúng tôi đã công bố trước đây [5]. Vật liệu tổng hợp được đem đi xác định tính chất quang điện và để biến tính bằng các lượng tử CdS (CdS QDs).

3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu nano composite CdS/TiO₂

Mẫu vật liệu nano composite CdS/TiO₂ tổng hợp được đem đi chụp ảnh SEM (hình 2 A, B, C) và phân tích XRD, EDX (hình 2D, E) để xác định thành phần nguyên tố và thành phần pha tinh thể của CdS và TiO₂.

Kết quả chụp ảnh SEM mẫu vật liệu cho thấy CdS được điển phân bố chủ yếu lên trên bề mặt các ống TiO₂, với 1 chu kỳ ngâm nhúng lượng CdS trên bề mặt ít (hình 2 A) và tăng lên nhiều sau 3 và 5 lần nhúng (hình 2B, C). Ở 5 lần nhúng lượng CdS gần như che phủ (bịt kín) hoàn toàn bề mặt lỗ ống và có hiện tượng dồn đống trên bề mặt vật liệu, điều này có ảnh hưởng đến tính chất quang điện nghiên cứu dưới đây. Kết quả EDX (hình 2 E) chỉ ra vật liệu tổng hợp được gồm các thành phần nguyên tố Ti, O, Cd và S với tỉ lệ Cd:S ≈ 1:1, lượng CdS chiếm khoảng 6,47% khối lượng. Hình 2D cho biết thành phần trạng thái pha của vật liệu. Các pic quan sát được ở 2θ bằng 25,3° tương ứng với pha anatase (101) TiO₂ còn ở các góc 2θ = 38,56°; 40,3°; 53,1°; 63,06°; 70,76° ứng với pha TiO₂ vô định hình vì nó liên quan đến pha kim loại Ti nền. Pic quan sát được ở 2θ = 26,8 ứng với pha tinh thể của hình lập phương tương ứng với mặt phẳng (111) của các lượng tử CdS [10, 11]. Như vậy mẫu TiO₂ sau khi biến tính bằng CdS và xử lý nhiệt ở 350°C là một composite của các tinh thể anatase TiO₂ và các lượng tử CdS, ở đó các lượng tử CdS được hấp phụ lớp ion và phản ứng hóa học gắn bám chặt lên bề mặt các tinh thể TiO₂ bởi quá trình SILAR.

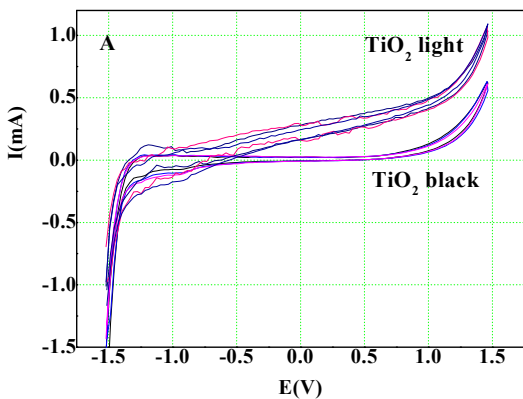


Hình 2A,B, C, D, E. Ảnh SEM các mẫu CdS/TiO₂ sau 1, 3 và 5 lần nhúng và XRD, EDX của mẫu CdS/TiO₂ sau 3 lần nhúng

3.3. Kết quả khảo sát tính chất quang điện hóa của vật liệu

Để đánh giá tính chất quang điện hóa của vật liệu, các mẫu chế tạo được đem phân tích mối tương quan I-V của các mẫu thông qua quét thế tuần hoàn CV trong dung dịch chứa 0,24M Na₂S và 0,35M Na₂SO₃ sử dụng thiết bị IM6 tại viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Diện tích bề mặt mẫu nghiên cứu bằng 0,3cm² (theo kích thước lỗ dương đo mẫu). Hệ thống gồm 3 điện cực: điện cực đối là điện cực Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl và điện cực làm việc kí hiệu (WE) là điện cực TiO₂ chế tạo. Kết quả đo CV ở hình 3 cho thấy, mẫu TiO₂ khi chưa có ánh sáng kích thích chiếu vào bề mặt điện cực (TiO₂ black) với 3 chu kì quét thế tuần hoàn các đường là khá trùng khít chứng tỏ điện cực TiO₂ chế tạo được hoạt động là khá ổn định và quan sát thấy xuất hiện các pic ở điện thế phân cực anot -1,163V với cường độ dòng phân cực anốt bằng 0,343.10⁻⁵A, còn điện thế phân cực catốt -0,121V với cường độ dòng phân cực catot bằng -1,6.10⁻⁵A. Kết quả cho thấy điện thế phân cực catot và anot rất gần nhau cho ta thấy điện cực khá bền và không bị ăn mòn trong môi trường chất điện li nghiên cứu. Hơn nữa biên độ rộng dòng anot va catot là nhỏ chứng tỏ tính thuận nghịch của điện cực kém các quá trình trên điện cực coi như không xảy ra. Dòng điện bắt đầu tăng mạnh ở điện thế áp 0,75V.

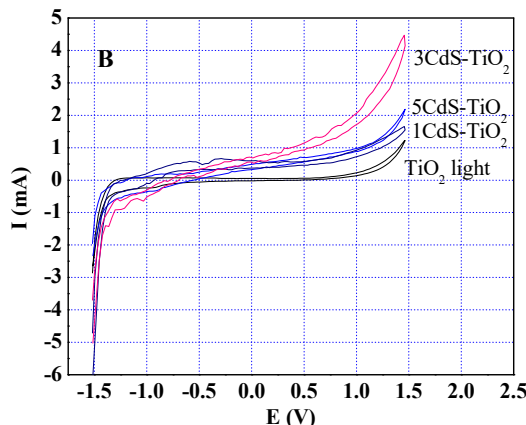
Khi có ánh sáng kích thích chiếu vào bề mặt điện cực tín hiệu dòng phân cực bị nhiễu loạn và tăng lên chứng tỏ ánh sáng đã kích thích bề mặt của điện cực và các điện tích được giải phóng trên điện cực catot còn ở điện cực anot có sự dung nạp điện tích. Điều này chứng tỏ các thành phần tia cực tím đã có tác động mạnh mẽ lên điện cực làm cho hoạt tính quang xúc tác của vật liệu thể hiện rõ rệt.



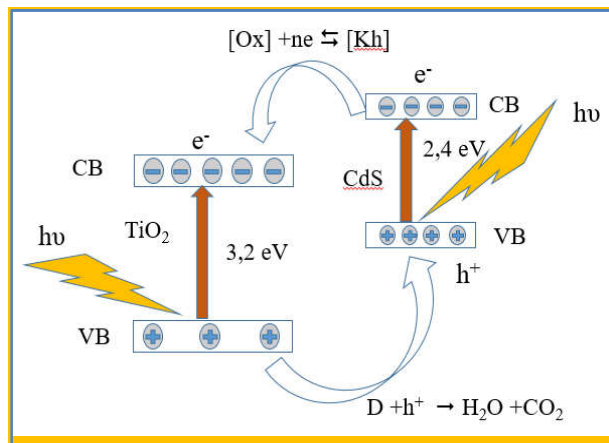
Hình 3. Phổ CV của TiO₂ đo trong dung dịch Na₂SO₄ 0,24M và Na₂SO₃ 0,35M với tốc độ quét 10mV/s, quét 3 chu kì

Ở điện thế bằng 0V mật độ dòng quang điện được tính theo tỉ lệ diện tích mẫu và cường độ dòng anot thực tế đo được là 0,214mA/cm² cao hơn 11,5 lần so với khi không chiếu sáng 0,018mA/cm². Độ dốc các đường quét thế tuần hoàn khi có chiếu sáng dốc hơn nhiều so với khi không chiếu sáng chứng tỏ khi tăng điện thế mật độ dòng tăng mạnh hơn khi điện cực được kích thích bởi ánh sáng, điều này có thể lí giải là do các điện tích sinh ra bởi quá trình quang hóa tham gia tích cực vào các quá trình phản ứng

điện cực đồng thời sự tái kết hợp e⁻ - h⁺ trong TiO₂ giảm mạnh khi tăng điện thế áp.



Hình 4. Chu kì 2 trong phổ CV của các mẫu TiO₂, 1CdS/TiO₂, 3CdS/TiO₂ và 5CdS/TiO₂ đo trong dung dịch Na₂SO₄ 0,24M và Na₂SO₃ 0,35M với tốc độ quét 10mV/s khi được chiếu sáng



Hình 5. Mô tả cấu trúc bandgap cho hiệu quả chuyển điện tích và lỗ trống giữa TiO₂ và CdS (kí hiệu D là chất màu hữu cơ)

Hình 4 chỉ ra các chu kì 2 trong phổ CV của các mẫu TiO₂, TiO₂ được điện lên CdS với lượng điện khác nhau theo số lượt nhúng (kí hiệu 1CdS/TiO₂, 3CdS/TiO₂ và 5CdS/TiO₂) đo trong dung dịch Na₂SO₄ 0,24M và Na₂SO₃ 0,35M với tốc độ quét 10 mV/s khi được chiếu sáng. Với các mẫu composite được điện lên CdS có mật độ dòng cao hơn hẳn so với mẫu TiO₂ không điện CdS. Điều này chứng tỏ CdS là chất nhạy sáng có tính chất quang hóa tốt khi đưa lên TiO₂ nó được kích thích bởi ánh sáng chiếu tới và sinh ra các cặp e⁻ - h⁺. Mật độ dòng càng cao thì hoạt tính xúc tác quang càng tốt và sự tái tổ hợp của các cặp điện tích càng ít. Ở đây CdS đã đóng vai trò như chất nắm bắt các photon ánh sáng chuyển hóa chúng thành năng lượng phân tách các điện tử - lỗ trống trong chất bán dẫn. Khi các điện tử hấp thụ photon bị kích thích di dời từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB) để lại các lỗ trống điện tích, quá trình lan tỏa từ trong chất bán dẫn CdS đến TiO₂ tạo thành một cấu trúc bandgap bậc thang điều này hoàn toàn tương quan phù hợp khi năng lượng khe hẹp của anatase TiO₂ bằng 3,2eV còn của CdS là 2,4eV (hình 5). Các điện tử - lỗ trống sẽ tham gia vào các phản ứng điện cực trong dung dịch chất điện li. Các pic oxi hóa ở điện cực làm việc có thể

âm hơn khi tăng lượng điện CdS từ 1 vòng lên 3 vòng sau đó giảm nhẹ sau 5 vòng điện CdS, điều này có thể do lượng CdS khi được tải lên nhiều chúng bịt kín các lỗ ống TiO₂ làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu đồng thời giảm tương tác dẫn điện dọc theo ống nano TiO₂ khi đó hoạt tính của xúc tác quang giảm. Có thể tính mật độ dòng quang điện của các điện cực khi được chiếu sáng tại điện thế điện cực bằng 0V; với các điện cực 1CdS/TiO₂, 3CdS/TiO₂ và 5CdS/TiO₂ có các mật độ dòng tương ứng bằng: 0,94mA/cm²; 2,3mA/cm² và 1,6mA/cm².

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu SEM, EDX, XRD cho thấy vật liệu màng ống nano CdS/TiO₂ được chế tạo thành công với các tinh thể CdS được điện lên trên vật liệu màng ống nano TiO₂ bằng phương pháp hấp phụ lớp ion và phản ứng hóa học (phương pháp SILAR). Bên cạnh đó kết quả quét thế tuần hoàn (CV) trong điều kiện có và không có chiếu sáng đã chứng tỏ vật liệu chế tạo được có hoạt tính quang xúc tác tốt là kết quả tăng đáng kể mật độ dòng quang điện khi mẫu có ánh sáng kích thích (ở 0V đạt 2,3mA.cm⁻²), đặc biệt với 3 bước SILAR tương ứng với một lượng CdS chiếm khoảng 6,47% về khối lượng (EDX) cho hiệu quả hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Kết quả này mở ra khả năng có thể ứng dụng làm điện cực xúc tác quang phân hủy các chất gây ô nhiễm môi trường, cảm biến quang điện hóa và xúc tác cho sản xuất nhiên liệu sạch hydro.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu trân trọng cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài mã số GUST.STS.ĐT2018/HH04

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Cao H., et al., 2020. *Well-organized assembly of ZnO hollow cages and their derived Ag/ZnO composites with enhanced photocatalytic property*. Materials Characterization 160: p. 110125.
- [2]. Cheng X., et al., 2020. *Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles*. Solid State Sciences 99: p. 106075.
- [3]. Aminirastabi H., et al., 2020. *Evaluation of nano grain growth of TiO₂ fibers fabricated via centrifugal jet spinning*. Nano-Structures & Nano-Objects 21: p. 100413.
- [4]. Zhang X., et al., 2019. *Synthesis of SnS/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its high photoelectrocatalytic performance for elimination of 2,4,6-trichlorophenol*. Separation and Purification Technology, 228: p. 115742.
- [5]. Nguyen V., Q. Cai, C.A. Grimes, 2016. *Towards efficient visible-light active photocatalysts: CdS/Au sensitized TiO₂ nanotube arrays*. Journal of Colloid and Interface Science 483: p. 287-294.
- [6]. Nguyen V., et al., 2016. *A CdS/ZnSe/TiO₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities*. Journal of Colloid and Interface Science 462: p. 389-396.

[7]. Ma Q., et al., 2018. *Construction of CuS/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic decomposition and mechanism of penicillin G*. Electrochimica Acta 283: p. 1154-1162.

[8]. Bindra P., A. Hazra, 2019. *Selective detection of organic vapors using TiO₂ nanotubes based single sensor at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical 290: p. 684-690.

[9]. Xu, Y., et al., 2020. *Chemiresistive Sensors Based on Core-shell ZnO@TiO₂ Nanorods Designed by Atomic Layer Deposition for n-butanol Detection*. Sensors and Actuators B: Chemical p. 127846.

[10]. Ai, Z., et al., 2018. *Phase junction CdS: High efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation*. Applied Catalysis B: Environmental 221: p. 179-186.

[11]. Lv, P., et al., 2019. *The influence of scattering layer thin film on photoelectric properties of Bi₂S₃/CdS/TiO₂ electrode*. Vacuum 161: p. 21-28.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Van Manh, Vu Minh Tan, Nguyen Xuan Huy, Ngo Thuy Van, Tran Quynh Tram

Hanoi University of Industry