

# Cấu trúc nano xếp trật tự 3 chiều CdS/ZnO cho hiệu suất cao trong ứng dụng quang điện hóa tách nước

Hoàng Nhật Hiếu<sup>1\*</sup>, Nguyễn Ngọc Khoa Trường<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Nghĩa<sup>1</sup>, Nguyễn Lê Hiền<sup>2</sup>, Đỗ Tiến Quang<sup>3</sup>, Đặng Xuân Kỳ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, phường Nguyễn Văn Cừ, TP Quy Nhơn, tỉnh Bình Định, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường THCS Nhơn Hội, phường Hội Thành, TP Quy Nhơn, tỉnh Bình Định, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường THPT Quang Trung, 55 Võ Văn Đồng, thị trấn Phú Phong, huyện Tây Sơn, tỉnh Bình Định, Việt Nam

<sup>4</sup>Trường THPT Dân tộc nội trú Đông Gia Lai, phường An Tân, huyện An Khê, tỉnh Gia Lai, Việt Nam

Ngày nhận bài 2/4/2022; ngày chuyển phản biện 5/4/2022; ngày nhận phản biện 24/4/2022; ngày chấp nhận đăng 27/4/2022

## Tóm tắt:

Cấu trúc nano xếp trật tự 3 chiều đã và đang được xem xét như là một thông số "chìa khóa" để chế tạo những điện cực quang cho hiệu suất cao trong ứng dụng quang điện hóa tách nước (PEC), nhờ vào khả năng hấp thụ ánh sáng cao và sở hữu một diện tích bề mặt lớn. Trong nghiên cứu này, cấu trúc CdS/ZnO xếp trật tự 3 chiều được chế tạo theo phương pháp khuôn cứng: Đầu tiên những quả cầu polystyrene (PS) được lắng đọng trên đế dẫn ITO (oxit thiếc indi), sau đó vật liệu ZnO được điền đầy vào những khe hở giữa những hạt cầu sử dụng phương pháp lắng đọng điện hóa, tiếp theo các hạt cầu PS được loại bỏ bởi nhiệt độ tại 500°C để hình thành cấu trúc xếp trật tự 2 chiều. Cuối cùng, các hạt nano CdS được lắng đọng trên bề mặt của ZnO theo phương pháp hóa ướt để hình thành cấu trúc CdS/ZnO xếp trật tự 3 chiều. Thuộc tính quang điện hóa tách nước của những cấu trúc chế tạo được nghiên cứu và so sánh một cách có hệ thống. Kết quả đo quang điện hóa cho thấy, dưới bức xạ của ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời, hiệu suất chuyển đổi năng lượng của cấu trúc CdS/ZnO xếp trật tự 3 chiều tối ưu là 3,4%, cao hơn gần 1,9 lần so với hiệu suất 1,8% của cấu trúc CdS/ZnO màng mỏng với cùng điều kiện chế tạo.

**Từ khóa:** cấu trúc xếp CdS/ZnO, năng lượng H<sub>2</sub>, quang điện hóa tách nước.

**Chỉ số phân loại:** 1.7, 2.5

## 1. Đặt vấn đề

Quang điện hóa tách nước (PEC) dựa trên nguyên lý chuyển đổi năng lượng mặt trời thành năng lượng hydro, một nguồn năng lượng sạch và vô tận đang được xem xét là nguồn năng lượng của tương lai [1, 2]. Trong nguyên lý này, điện cực quang đóng vai trò rất quan trọng, quyết định hiệu suất chuyển đổi năng lượng. Một điện cực quang làm việc hiệu quả phải liên quan đến một số bước trình tự như sau: Sự sinh ra lớn các cặp điện tử - lỗ trống bởi quá trình hấp thụ quang, sự phân tách và di chuyển của các điện tích đến bề mặt điện cực nhanh, và phản ứng oxi hóa/khử nước với các điện tử - lỗ trống sinh quang hiệu quả. Do đó, hầu hết những nghiên cứu hiện nay là tập trung trên việc tìm kiếm vật liệu cũng như thiết kế những cấu trúc nano phù hợp cho điện cực quang nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng hướng tới khả năng ứng dụng thực tế của kỹ thuật này. Kẽm ôxít là vật liệu bán dẫn rẻ tiền và sẵn có, với những hình dạng cấu trúc khác nhau như dây, ống, thanh, hoặc những cấu trúc phân nhánh trật tự cao [3-8]. Hiệu suất PEC của những cấu trúc này đã được cải thiện đáng kể nhờ vào hiệu ứng bẫy ánh sáng cao và vận chuyển

điện tử nhanh. Tuy nhiên, khả năng chuyển đổi năng lượng vẫn chưa đạt cực đại, do bề dày hấp thụ quang của điện cực vẫn chưa hiệu quả. Để tăng cường khả năng hấp thụ quang có thể có nhiều cách như: xếp chồng những cấu trúc nano hoặc thiết kế những cấu trúc chặt khít... Tuy nhiên, việc này đã làm hạn chế khả năng thấm của dung dịch điện phân vào bên trong màng điện cực, làm giảm vùng phản ứng xúc tác điện hóa của vật liệu với dung dịch điện phân. Thật may mắn, gần đây những cấu trúc xếp nano ba chiều trật tự cao của vật liệu ZnO, chế tạo bằng phương pháp hỗ trợ khuôn cứng sử dụng những quả cầu PS làm vật liệu khuôn, đã giải quyết được những hạn chế nêu trên [9, 10]. Cấu trúc này đã cho thấy, hiệu suất quang điện hóa tách nước tăng lên đáng kể nhờ vào diện tích bề mặt riêng và các vùng phản ứng điện hóa cực kỳ lớn. Do đó, cấu trúc này được xem là hứa hẹn cho ứng dụng trong lĩnh vực quang điện hóa tách nước. Tuy nhiên, một hạn chế lớn của ZnO là khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy bị giới hạn bởi khe năng lượng lớn. Gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu thiết kế các điện cực quang kết hợp những ưu điểm của cấu trúc trật tự cao với các vật liệu có khe quang thấp đã cho thấy hiệu suất tách nước của điện cực được cải thiện đáng kể [11-15].

\*Tác giả liên hệ: Email: hoangnhathieu@qnu.edu.vn

# Three-dimensional ordered CdS/ZnO porous nanostructures for high-performance photoelectrochemical water splitting

Nhat Hieu Hoang<sup>1\*</sup>, Ngoc Khoa Truong Nguyen<sup>1</sup>, Van Nghia Nguyen<sup>1</sup>,  
Le Hien Nguyen<sup>2</sup>, Tien Quang Do<sup>3</sup>, Xuan Ky Dang<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Natural Sciences, Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong Street,  
Nguyen Van Cu Ward, Quy Nhon City, Binh Dinh Province, Vietnam

<sup>2</sup>Nhon Hoi Secondary School,

Hoi Thanh Ward, Quy Nhon City, Binh Dinh Province, Vietnam

<sup>3</sup>Quang Trung High School, 55 Vo Van Dong Street,

Phu Phong Town, Tay Son District, Binh Dinh Province, Vietnam

<sup>4</sup>Dong Gia Lai Ethnic Minority Boarding High School,

An Tan Ward, An Khe District, Gia Lai Province, Vietnam

Received 2 April 2022; revised 24 April 2022; accepted 27 April 2022

## Abstract:

Three-dimensional ordered porous nanostructures have been considered as a key factor in developing high-performance photoelectrodes for photoelectrochemical (PEC) water splitting applications due to their high light absorption capacity and large surface area. In this study, the authors design and fabricate the three-dimensional ordered CdS/ZnO porous structures by the hard mould method. Firstly, polystyrene (PS) spheres were deposited on the indium tin oxide (ITO) conductive substrate; secondly, the gaps among the spheres were filled with ZnO material using electrochemical deposition; then the PS spheres were burned and formed the ordered porous structure of ZnO; finally, CdS nanoparticles were deposited on the surface of ZnO by wet chemical method to form a three-dimensional ordered CdS/ZnO porous structure. The photoelectrochemical water-splitting properties of the fabricated structures were studied and compared systematically. The results show that, under the irradiation of solar simulation, the efficiency of the optimised three-dimensional ordered CdS/ZnO porous structure is 3.4%, nearly 1.9 times higher than that of with 1.8% efficiency of thin-film CdS/ZnO structure at the same fabrication conditions.

**Keywords:** CdS/ZnO porous structure, hydrogen energy, photoelectrochemical water splitting.

**Classification numbers:** 1.7, 2.5

Trong nghiên cứu này, cấu trúc CdS/ZnO xốp nano trật tự ba chiều được chế tạo và ứng dụng làm điện cực quang hiệu suất cao cho ứng dụng quang điện hóa tách nước ánh sáng mặt trời. Cấu trúc này cho hiệu suất tách nước cao nhờ sự kết hợp của hai thuận lợi: *thứ nhất* là khả năng hấp thụ ánh sáng cao của cấu trúc xốp trật tự ba chiều; *thứ hai* là cấu trúc này có diện tích bề mặt riêng lớn, và khả năng thấm cao của dung dịch điện phân đến toàn bộ bề mặt vật liệu thông qua các lỗ xốp nano.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chuẩn bị điện cực để dẫn oxit thiếc indium

Đế ITO được cắt thành miếng nhỏ, kích thước 20x10 mm. Sau đó, được làm sạch trong acetone, ethanol và nước cất bằng máy rung rửa siêu âm trong thời gian 15 phút mỗi loại. Tiếp theo, để được sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C.

### 2.2. Lắng đọng cầu polystyrene lên đế oxit thiếc indium

Quá trình lắng đọng cầu PS lên đế ITO được thực hiện bằng 2 phương pháp:

*Phương pháp bay hơi tự sắp xếp:* Trộn 1 ml cầu PS kích thước 220 nm (2,5%) với 8 ml Ethanol rồi khuấy đều. Ngâm đế ITO đã làm sạch vào dung dịch cầu đã pha ở trên rồi cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 65°C trong 24 giờ, cho đến khi dung dịch bay hơi hết, ta thu được một lớp màng mỏng màu trắng đục, đó chính là cầu PS tự sắp xếp trên đế ITO.

*Phương pháp nhỏ phủ:* Đế ITO đã làm sạch được gia nhiệt trước trên một đế gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C. Nhỏ 3 giọt dung dịch PS đã pha ở trên lên đế ITO, sau đó để khô trong 5 phút, ta được màng mỏng cầu (PS) trên đế ITO.

### 2.3. Chế tạo điện cực ZnO cấu trúc xốp

Màng ZnO cấu trúc xốp được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa, sử dụng hệ điện hóa 3 điện cực (CS350). Đế ITO phủ PS chế tạo ở bước trên được sử dụng làm điện cực làm việc, điện cực đối là dây Pt và điện cực Ag/AgCl (trong KCl bão hòa) làm điện cực so sánh. Dung dịch điện hóa sử dụng là Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nồng độ 0,1 M. Điện thế lắng đọng là -1 V, nhiệt độ dung dịch được giữ không đổi ở 70°C, và thời gian lắng đọng điện là thay đổi 5, 7, 9 và 11 phút để khảo sát ảnh hưởng của bề dày màng tới hiệu suất PEC. Màng mỏng ZnO trên đế ITO không cầu PS cũng được chế tạo với điều kiện tương tự để làm mẫu so sánh. Các mẫu sau khi chế tạo được sấy khô ở 60°C, sau đó các quả cầu PS được loại bỏ bằng cách: ngâm mẫu trong dung dịch toluen nguyên chất trong 24 giờ và xử lý nhiệt tại nhiệt độ 500°C, thời gian 1 giờ trong không khí. Kết quả ở quy trình này ta được các mẫu điện cực ZnO cấu trúc màng

mỏng, ZnO cấu trúc xốp sử dụng để cầu PS chế tạo bằng phương pháp tự sắp xếp (ký hiệu mẫu là ZnO-A), ZnO cấu trúc xốp sử dụng để cầu PS chế tạo bằng phương pháp nhỏ phủ (ký hiệu mẫu là ZnO-P).

#### 2.4. Chế tạo điện cực CdS/ZnO cấu trúc xốp

Vật liệu CdS được mọc trên bề mặt ZnO bằng phương pháp hóa ướt, quy trình mọc được tiến hành như sau: các mẫu điện cực ZnO màng mỏng và ZnO-P chế tạo ở bước trên được ngâm vào trong dung dịch mọc CdS, bao gồm 0,01 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS và 0,01 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Quá trình mọc CdS được thực hiện tại nhiệt độ phòng với thời gian 30 phút. Mẫu sau khi mọc được rửa sạch với nước cất và sấy khô ở 60°C. Kết quả của bước này là hình thành các cấu trúc CdS/ZnO màng mỏng, CdS/ZnO-P cấu trúc xốp.

#### 2.5. Đo thuộc tính quang điện hóa tách nước (PEC)

Thuộc tính PEC được đo sử dụng hệ điện hóa đa năng (CS350 Potentiostat/Galvanostat). Những điện cực quang chế tạo được sử dụng như những điện cực làm việc (photoanode), điện cực đối là điện cực dây Pt (cathode) và điện cực tham chiếu (reference) là Ag/AgCl trong KCl bão hòa. Để đánh giá hiệu suất tách nước cho những cấu trúc vật liệu ZnO ta sử dụng dung dịch điện phân là Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với nồng độ 0,5 M và những cấu trúc CdS/ZnO sử dụng hỗn hợp dung dịch gồm Na<sub>2</sub>S (0,25 M) và Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,35 M). Nguồn ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời từ đèn Xenon với công suất 150 W, cường độ I<sub>0</sub>=75 W/cm<sup>2</sup>. Thế quét tuyến tính được quét tại tốc độ 100 mV/s và dòng quang tương ứng theo thế được ghi lại. Hiệu suất quang điện hóa tách nước (h%) được tính toán sử dụng công thức sau [16].

$$h(\%) = J_p(E_{rev} - E_{app}) * 100 / I_0$$

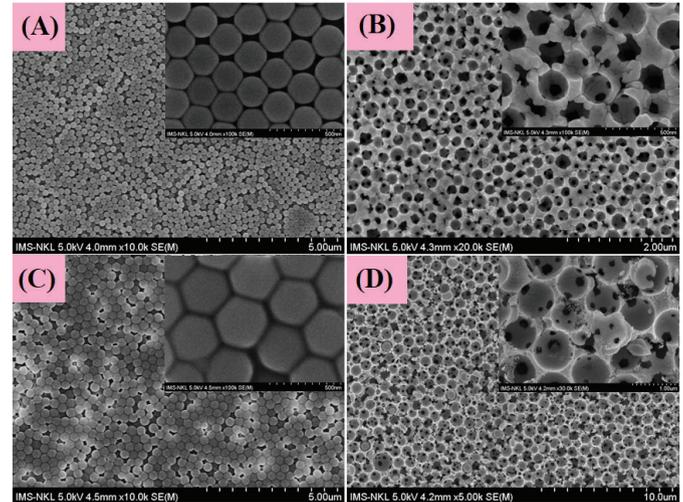
trong đó: J<sub>p</sub> là mật độ dòng quang (mAcm<sup>-2</sup>); I<sub>0</sub> là cường độ của nguồn sáng; E<sub>rev</sub> là thế tách nước có giá trị 1,23 eV và E<sub>app</sub> = E<sub>meas</sub> - E<sub>aoc</sub> là thế đặt vào hai điện cực, trong đó E<sub>meas</sub> là thế của điện cực làm việc theo dòng quang được đo dưới sự chiếu sáng và E<sub>aoc</sub> là thế của điện cực làm việc dưới điều kiện mở mạch.

### 3. Kết quả và bàn luận

Hình thái bề mặt của cầu PS lắng đọng trên đế ITO và ZnO cấu trúc xốp trật tự 3 chiều được quan sát trên máy kính hiển vi điện tử quét (SEM, S-4800) tại Viện Khoa học Vật liệu Việt Nam như trình bày trong hình 1.

Hình 1A và 1C là ảnh SEM của cầu PS trên đế ITO chế tạo bằng phương pháp nhỏ phủ và phương pháp bay hơi tự sắp xếp theo thứ tự. Quan sát các ảnh SEM cho thấy, đối với phương pháp nhỏ phủ các quả cầu sắp xếp có độ xốp cao hơn, do tốc độ bay hơi nhanh của dung môi trong thời gian 5 phút. Đối với phương pháp bay hơi tự sắp xếp thì sự sắp xếp của các quả cầu PS gần như xếp chặt và khít, do thời gian

bay hơi của dung môi là khá dài (24 giờ). Tuy nhiên, cấu trúc xếp chặt vẫn chưa được hoàn hảo. Ảnh SEM phóng đại cao xác định thêm các hạt cầu PS có kích thước khá đồng dạng và kích thước là khoảng 220 nm.

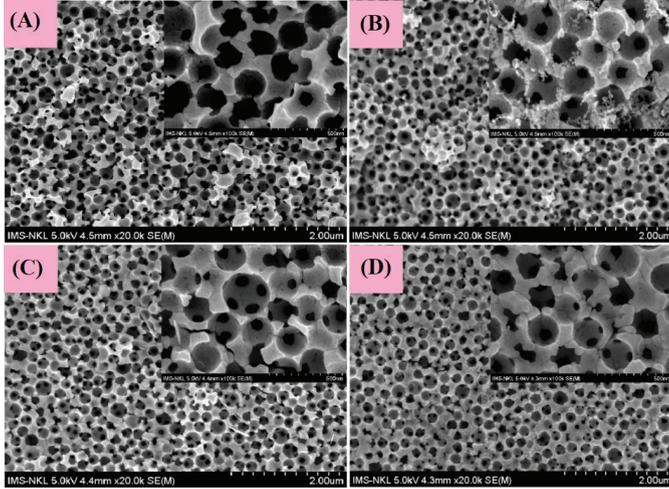


Hình 1. Ảnh kính hiển vi điện tử quét với cầu polystyrene trên đế oxit thiếc indi chế tạo bởi phương pháp nhỏ phủ (A), cấu trúc ZnO-P tương ứng (B), cầu polystyrene trên đế ITO chế tạo bởi phương pháp bay hơi tự sắp xếp (C) và cấu trúc ZnO-A tương ứng (D).

Hình 1B và 1D là ảnh SEM cấu trúc ZnO xốp chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa với thời gian 9 phút, sử dụng điện cực cầu PS (hình 1A) và cầu PS (hình 1C), sau đó ăn mòn cầu PS trong dung dịch Toluene thời gian 24 giờ và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ, theo thứ tự. Lồng vào là các ảnh SEM phóng đại cao. Từ hình ảnh SEM cho thấy, cả 2 phương pháp đều cho dạng cấu trúc ZnO lỗ xốp nano, các lỗ xốp được tạo ra bởi sự loại bỏ các hạt cầu PS. Tuy nhiên, có sự khác nhau một ít giữa 2 cấu trúc. ZnO-P lỗ xốp bị co lại, nhỏ hơn so với kích thước hạt cầu PS và bề dày vách ZnO là khá dày. Trong khi đó, ZnO-A thì kích thước lỗ xốp không thay đổi và bề dày vách là khá mỏng. Điều này xảy ra là bởi vì phương pháp nhỏ phủ tạo màng PS có khe hở lớn hơn, do đó bề dày vách ZnO dày hơn, nghĩa là hàm lượng vật liệu ZnO lớn. Khi ủ nhiệt ở 500°C thì ZnO kết tinh và làm cho kích thước lỗ xốp nhỏ lại. Cấu trúc ZnO-P được mong đợi sẽ cho hiệu suất PEC lớn hơn, nhờ vào bề dày vách dày sẽ thuận lợi hơn trong quá trình vận chuyển điện tử. Thật vậy, kết quả đo PEC trình bày ở phần sau cho thấy hiệu suất PEC của mẫu ZnO-P cho hiệu suất tốt hơn. Do đó, phương pháp nhỏ phủ cầu PS được chọn cho tất cả những bước khảo sát tiếp.

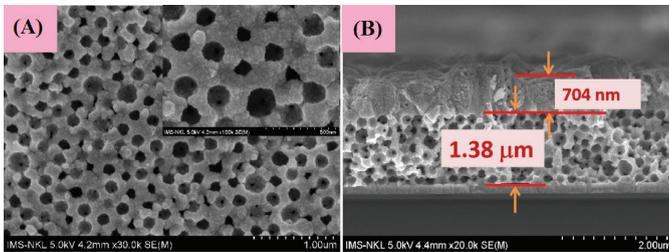
Hình 2 là ảnh SEM bề mặt của ZnO-P với thời gian lắng đọng điện hóa thay đổi: 5, 7, 9 và 11 phút theo thứ tự, lồng vào chúng là các ảnh SEM phóng đại. Kết quả ảnh SEM cho thấy, bề dày vách tăng lên khi thời gian lắng đọng điện hóa tăng và cấu trúc lỗ xốp ổn định với một bề mặt khá bằng phẳng ở thời gian điện hóa là lớn hơn 9 phút. Ở thời gian điện hóa nhỏ hơn 9 phút, thì cấu trúc vách khá mỏng và bề

mặt khá lồi lõm. Điều này cho thấy rằng, ở thời gian lắng đọng điện hóa nhỏ (5 và 7 phút) vật liệu ZnO chưa được điền đầy hết toàn bộ bề dày lớp cầu PS. Như vậy, cấu trúc ZnO-P hình thành tốt ở điều kiện thời gian điện hóa lớn hơn 9 phút.



Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của ZnO-P với thời gian lắng đọng điện hóa khác nhau. (A) 5 phút, (B) 7 phút, (C) 9 phút, (D) 11 phút.

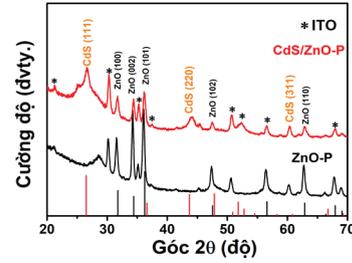
Hình 3A là mô hình bề mặt của mẫu CdS/ZnO-P với 30 phút mọc CdS. Quan sát mô hình cho thấy, sau khi mọc CdS thì cấu trúc lỗ xốp thay đổi rất nhiều, với bề dày vách dày hơn và kích thước lỗ xốp nhỏ hơn. Quan sát ảnh SEM mặt cắt ngang (hình 3B) cho thấy có hiện tượng hình thành hai lớp khác nhau, một lớp vật liệu xốp ở dưới có bề dày 1,38  $\mu\text{m}$  và một lớp vật liệu màng kết chặt ở bên trên có bề dày khoảng 704 nm. Điều này cho thấy, sau một khoảng thời gian đầu dung dịch mọc CdS có thể thấm đến toàn bộ màng thông qua các lỗ xốp để mọc CdS. Tuy nhiên, sau một khoảng thời gian nhất định CdS mọc nhiều và bịt kín các lỗ xốp, khi đó CdS chỉ mọc ở lớp bên trên và hình thành cấu trúc hai lớp như quan sát thấy.



Hình 3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của mẫu CdS/ZnO-P với thời gian mọc CdS là 30 phút.

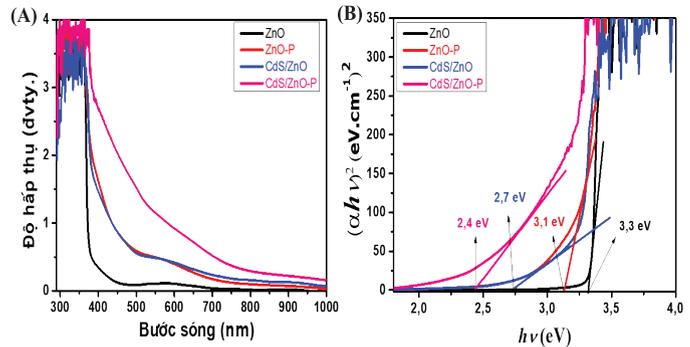
Cấu trúc tinh thể của các mẫu ZnO-P và CdS/ZnO-P được đặc trưng bởi phổ nhiễu xạ tia X trên máy BRUKER D2 tại Trường Đại học Quy Nhơn để chứng minh thêm sự mọc tinh thể của ZnO và CdS như cho thấy trên hình 4. Kết quả đo phổ XRD của cả hai mẫu đều cho thấy xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng ở 32, 34, 37, 47 và 63°. Các đỉnh phổ này

tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102) và (110) trùng khớp khá tốt với pha lục giác wurtzite của ZnO khối (JCDSD: No. 36-1451). Điều này chứng tỏ, mẫu là tinh thể ZnO có cấu trúc wurtzite. Đồng thời, trên giản đồ nhiễu xạ của mẫu CdS/ZnO-P còn cho thấy các đỉnh ở vị trí 26, 44 và 52° tương ứng với các mặt mạng (111) và (220) và (311) của CdS với pha lập phương cùng trục với pha lục giác của ZnO (JCPDS 10-0454). Điều này chứng tỏ rằng CdS được mọc thành công trên bề mặt ZnO.



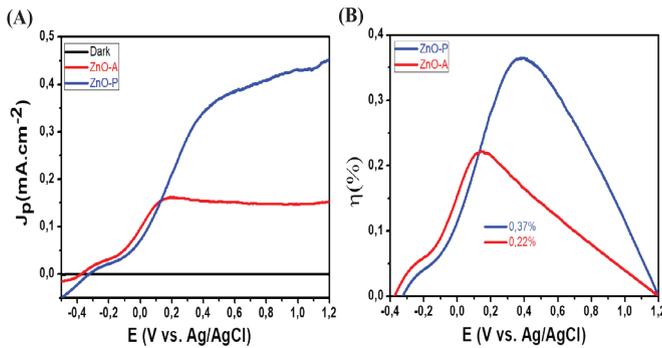
Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của hai cấu trúc ZnO-P và CdS/ZnO-P.

Phổ UV-Vis của các điện cực được đo và thể hiện ở hình 5. Kết quả đo cho thấy, đối với mẫu điện cực ZnO màng thì chỉ hấp thụ trong vùng UV tại bước sóng 380 nm nhờ vào khe năng lượng rộng (~3,3 eV) (đường màu đen). Tuy nhiên, đối với mẫu ZnO-P thì biên hấp thụ mở rộng đến vùng nhìn thấy (đường màu đỏ). Điều này cho thấy, cấu trúc lỗ xốp có khả năng tăng cường hấp thụ quang trong vùng nhìn thấy, có thể là nhờ vào khả năng bẫy ánh sáng trong các lỗ xốp. Khi CdS mọc thêm lên trên các cấu trúc ZnO thì biên hấp thụ mở rộng thêm, cụ thể với mẫu CdS/ZnO màng thì biên hấp thụ là 520 nm (đường màu xanh) và CdS/ZnO-P là 600 nm (đường màu hồng) như cho thấy trong hình 5A. Điều này chứng minh vai trò hấp thụ tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy của vật liệu CdS nhờ vào khe năng lượng nhỏ (~2,4 eV). Khe năng lượng hấp thụ quang của các điện cực cũng được xác định bằng phương pháp Tauc như cho thấy trong hình 5B. Cụ thể khe năng lượng là 3,3 và 3,1 eV cho các điện cực ZnO màng và ZnO-P, sau khi mọc thêm CdS thì khe năng lượng là 2,7 và 2,4 eV cho các điện cực CdS/ZnO màng và CdS/ZnO-P theo thứ tự.



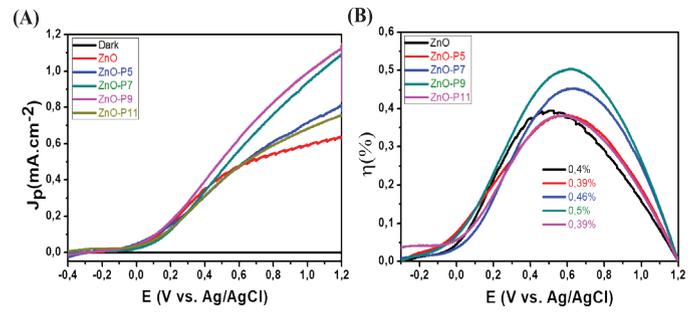
Hình 5. Phổ UV-Vis của các cấu trúc.

Thuộc tính PEC của hai cấu trúc ZnO-A và ZnO-P được đo và so sánh như thể hiện ở hình 6. Hình 6A là đường đặc trưng dòng quang theo thế được đo trong tối và dưới sự chiếu sáng của nguồn sáng đèn Xenon 150 W theo mức thế từ -0,6 đến 1,2 V, với dung dịch điện phân sử dụng là  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nồng độ 0,5 M và tương ứng hình 6B là hiệu suất chuyển đổi quang tương ứng. Kết quả cho thấy, mật độ dòng quang cũng như hiệu suất chuyển đổi quang của cấu trúc ZnO-P cao hơn nhiều so với cấu trúc ZnO-A. Cụ thể, hiệu suất PEC là 0,37% cho cấu trúc ZnO-P, cao gấp 1,7 lần hiệu suất 0,22% cho cấu trúc ZnO-A. Điều này chứng minh, cấu trúc vách dày của các lỗ xốp là thuận lợi hơn trong quá trình truyền dẫn điện tử.



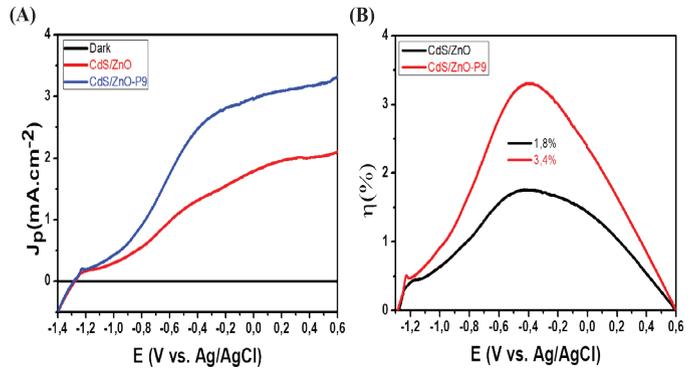
Hình 6. Mật độ dòng quang (A) và hiệu suất chuyển đổi quang (B) tương ứng của hai cấu trúc ZnO-A và ZnO-P.

Tính chất quang điện hóa tách nước phụ thuộc thời gian lắng đọng của các mẫu ZnO-P cũng được đo để tối ưu hiệu suất PEC theo bề dày (hình 7). Hình 7A là các đường cong J-V của các mẫu ZnO-P với thời gian mọc thay đổi và của mẫu ZnO màng mỏng chế tạo với cùng điều kiện và thời gian mọc là 9 phút, tương ứng hình 7B là hiệu suất PEC tính toán từ đường cong J-V. Kết quả, hiệu suất PEC đạt cực đại với mẫu ZnO-P9 (0,5%) cao hơn gấp 1,3 lần hiệu suất (0,4%) của mẫu ZnO màng mỏng. Nguyên nhân có thể được giải thích với 2 lý do: 1) Cấu trúc xốp hấp thụ quang mạnh hơn trong vùng ánh sáng nhìn thấy, do đó sinh ra nhiều hơn các cặp điện tử-lỗ trống; 2) Có tỷ số diện tích so với thể tích cực kỳ lớn, do đó tạo ra nhiều vùng xúc tác điện hóa. Thêm nữa, cấu trúc lỗ giúp cho các chất điện phân thấm dễ dàng đến toàn bộ bề mặt màng, điều này cũng làm tăng thêm vùng xúc tác điện hóa. So sánh hiệu suất PEC của các cấu trúc ZnO-P với thời gian điện hóa khác nhau cho thấy, ở thời gian mọc thấp (<9 phút) thì hiệu suất PEC thấp hơn. Cụ thể, hiệu suất 0,39% cho mẫu ZnO-P5 và 0,46% đối với ZnO-P7. Kết quả này khá phù hợp với sự quan sát mô hình bề mặt, ở thời gian mọc này, cấu trúc chưa ổn định và vật liệu chưa đủ nhiều để hấp thụ toàn bộ ánh sáng chiếu tới và các vách chưa đủ dày để vận chuyển dễ dàng các hạt tải điện. Cũng vậy, khi thời gian mọc quá dài thì hiệu suất PEC cũng giảm. Cụ thể, điện cực ZnO-P11 hiệu suất PEC giảm xuống chỉ còn 0,39%. Điều này có thể là do điện tử bị tái hợp khi vận chuyển đến điện cực với quãng đường đi dài.



Hình 7. Đường cong J-V (A) và hiệu suất chuyển đổi quang (B) của các cấu trúc ZnO màng và ZnO-P với các thời gian lắng đọng điện khác nhau.

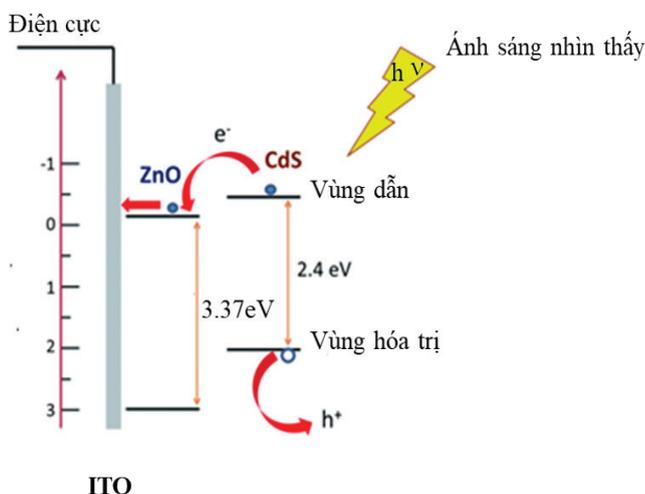
Hiệu suất quang điện hóa tách nước được tăng cường bởi mọc thêm vật liệu CdS có khe quang hẹp trên điện cực ZnO-P9 để hình thành cấu trúc CdS/ZnO-P9 và một mẫu đối chứng CdS/ZnO màng mỏng cũng được đo và so sánh như trình bày ở hình 8.



Hình 8. Đường cong J-V (A) và hiệu suất chuyển đổi quang (B) tương ứng của cấu trúc CdS/ZnO màng mỏng và CdS/ZnO-P9.

Hình 8A là đường cong J-V được đo trong mức thế từ -1,6 đến 0,6 V, dung dịch điện phân sử dụng là  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,25 M) và  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,35 M) và tương ứng hình 8B là hiệu suất PEC tính toán được. Kết quả, cấu trúc màng mỏng sau khi mọc thêm CdS thì hiệu suất tăng từ 0,4 lên đến 1,8%, tăng lên gấp 4,5 lần. Điều này chứng minh, vai trò hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng nhìn thấy của vật liệu CdS trong việc nâng cao hiệu suất PEC. Trong khi đối với cấu trúc xốp, hiệu suất tăng từ 0,5 lên đến 3,4%, tăng gấp 6,8 lần. So sánh hiệu suất PEC giữa 2 loại cấu trúc cũng cho thấy, với cấu trúc CdS/ZnO màng mỏng hiệu suất là 1,8%. Với cấu trúc CdS/ZnO-P9 xốp thì hiệu suất là 3,4%, tăng gấp 1,9 lần. Hiệu suất PEC đạt được là khá cao sau khi mọc thêm CdS là nhờ vào sự kết hợp của hai lý do: *thứ nhất* là khả năng hấp thụ quang tốt của vật liệu CdS và *thứ hai* là trật tự sắp xếp dải năng lượng của CdS so với ZnO là khá thuận lợi cho vấn đề truyền dẫn hạt tải. Mức năng lượng của dải dẫn và dải hóa trị của CdS nằm cao hơn ZnO, cho nên điện tử tạo ra từ dải dẫn của CdS dễ dàng vận chuyển đến dải dẫn của ZnO và lỗ trống di chuyển tới bề mặt trung gian giữa CdS-

electrolyte. Điều này có thể tách hiệu quả các cặp điện tử lỗ trống tạo ra và do đó ngăn chặn quá trình tái hợp. Sự sắp xếp phù hợp cấu trúc dải năng lượng của hai vật liệu có thể được mô tả ở hình 9.



Hình 9. Mô tả sự sắp xếp phù hợp dải năng lượng của hai vật liệu ZnO và CdS.

#### 4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công các vật liệu điện cực quang ZnO, CdS/ZnO cấu trúc xếp trật tự 3 chiều bằng phương pháp điện hóa kết hợp với phương pháp hóa ướt. Kết quả đo thuộc tính PEC cho thấy, dưới bức xạ của ánh sáng đèn Xenon (mô phỏng ánh sáng mặt trời) thì điện cực vật liệu ZnO với 9 phút mọc điện hóa cho hiệu suất tối ưu là 0,5%. Điện cực này sau khi dính thêm các hạt nano CdS với thời gian 30 phút bằng phương pháp thủy nhiệt thì hiệu suất đạt 3,4%, tăng gần 2 lần so với ban đầu chỉ có ZnO. Đây là giá trị khá cao so với những nghiên cứu gần đây về mô hình lõi vỏ CdS bọc ZnO. Hiệu suất cao đạt được của các điện cực chế tạo có thể được giải thích với các lý do sau: 1) Khả năng tăng cường hấp thụ quang trong vùng nhìn thấy của cấu trúc lỗ trật tự cao và vật liệu CdS, vấn đề này đã được chứng minh từ phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến; 2) Mô hình lỗ xếp trật tự 3 chiều có tỷ số diện tích bề mặt so với thể tích lớn, điều này không những tạo ra nhiều vùng phản ứng điện hóa mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình mọc CdS trên toàn bộ bề mặt vật liệu màng nhờ vào khả năng thấm cao của dung dịch.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo mã số B2021-DQN-03. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, et al. (2002), "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects", *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**(10), pp.991-1022, DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [2] F.E. Osterloh, B.A. Parkinson (2011), "Recent developments in solar water splitting photocatalysis", *MRS Bull.*, **36**, pp.17-22, DOI: 10.1557/mrs.2010.5.
- [3] E. Garnett, P.D. Yang (2010), "Light trapping in silicon nanowire solar cells", *Nano Letters*, **10**(3), pp.1082-1087, DOI: 10.1021/nl100161z.
- [4] K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, et al. (2009), "Recent advances in the use of TiO<sub>2</sub> nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry", *J. Phys. Chem. C*, **113**(16), pp.6327-6359, DOI: 10.1021/jp809385x.
- [5] I.S. Cho, Z. Chen, A.J. Forman, et al. (2011), "Branched TiO<sub>2</sub> nanorods for photoelectrochemical hydrogen production", *Nano Lett.*, **11**(11), pp.4978-4984, DOI: 10.1021/nl2029392.
- [6] H.N. Hieu, N.Q. Dung, J. Kima, et al. (2013), "Urchin-like nanowire array: A strategy for high-performance ZnO-based electrode utilised in photoelectrochemistry", *Nanoscale*, **5**(12), pp.5530-5538, DOI: 10.1039/C3NR00889D.
- [7] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J.T. Hupp, et al. (2007), "ZnO nanotube based dye-sensitised solar cells", *Nano Lett.*, **7**(8), pp.2183-2187, DOI: 10.1021/nl070160+.
- [8] K.S. Leschkie, R. Divakar, J. Basu, et al. (2007), "Photosensitisation of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices", *Nano Lett.*, **7**(6), pp.1793-1798, DOI: 10.1021/nl070430o.
- [9] Z. Liu, Z. Jin, W. Li, et al. (2006a), "Ordered porous ZnO thin films formed by dip-coating method using PS templates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **40**, pp.25-30, DOI: 10.1007/s10971-006-8421-8.
- [10] Z. Liu, Z. Jin, J. Qiu, et al. (2006b), "Preparation and characteristics of ordered porous ZnO films by an electrodeposition method using PS array templates", *Semiconductor Science and Technology*, **21**, DOI: 10.1088/0268-1242/21/1/011.
- [11] T. Yang, J. Xue, H. Tan, et al. (2018), "Highly ordered ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inverse opals with binder-free heterojunction interfaces for high-performance photoelectrochemical water splitting", *Journal of Materials Chemistry A*, **6**(3), pp.1210-1218, DOI: 10.1039/C7TA07798J.
- [12] C. Li, X. Zhu, H. Zhang, et al. (2015), "3D ZnO/Au/CdS sandwich structured inverse opal as photoelectrochemical anode with improved performance", *Adv. Mater. Interfaces*, **2**(18), DOI: 10.1002/admi.201500428.
- [13] Y.R. Lu, P.F. Yin, J. Mao, et al. (2015), "A stable inverse opal structure of cadmium chalcogenide for efficient water splitting", *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(36), pp.18521-18527, DOI: 10.1039/C5TA03845F.
- [14] R. Zhang, C. Wang, H. Chen, et al. (2020), "Cadmium sulfide inverse opal for photocatalytic hydrogen production", *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico*, **36**(3), DOI: 10.3866/PKU.WHXB201803014.
- [15] M. Zhou, J. Bao, Y. Xu, et al. (2014), "Photoelectrodes based upon Mo:BiVO<sub>4</sub> inverse opals for photoelectrochemical water splitting", *ACS Nano*, **8**(7), pp.7088-7098, DOI: 10.1021/nn501996a.
- [16] H.N. Hieu, N.V. Nghia, N.M. Vuong, et al. (2020), "Omnidirectional Au-embedded ZnO/CdS core/shell nanorods for enhanced photoelectrochemical water-splitting efficiency", *Chemical Communications*, **56**(28), pp.3975-3978, DOI: 10.1039/C9CC09559D.