

TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA MoS_2 LẮNG ĐỘNG TRÊN THANH NANO ĐỒNG ÔXIT

PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HYBRID STRUCTURE BETWEEN MoS_2 FILM AND COPPER OXIDE NANOROD

Trần Hữu Toàn¹, Nguyễn Tiến Đại^{2,3,*},
Vũ Thị Bích^{2,3}, Nguyễn Tiến Thành⁴, Dư Đình Viên¹

TÓM TẮT

Bài báo trình bày đặc trưng quang điện hóa của màng mỏng MoS_2 lắng đọng trên thanh nano đồng ôxít (CuO/MoS_2) được tổng hợp bằng phương pháp biến tính nhiệt và lắng đọng hơi hóa học cơ kim. Cấu trúc thanh nano CuO/MoS_2 này thể hiện sự tăng cường quá trình phân tách và truyền nhanh các hạt tải quang dưới điều kiện kích thích ánh sáng trong các tế bào quang điện hóa dựa vào thế hiệu nội tại hình thành giữa hai lớp tiếp giáp MoS_2 và CuO . Linh kiện quang điện hóa được chế tạo từ cấu trúc thanh nano MoS_2/CuO cung cấp mật độ dòng quang $8,7\text{mA}/\text{cm}^2$ và hiệu suất chuyển đổi quang học $0,70\%$ ở điện thế $-1,0\text{V}$ (giá trị này cao hơn so với tế bào quang điện hóa được chế tạo khi chỉ sử dụng thanh CuO ($6,12\text{mA}/\text{cm}^2$, $\eta = 0,42\%$). Dựa trên kết quả nghiên cứu này, chúng tôi hướng tới phát triển loại tế bào quang điện tử bằng sự kết hợp giữa màng mỏng MoS_2 và các vật liệu bán dẫn ô xít kim loại nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang học.

Từ khóa: Thanh nano đồng ôxít, MoS_2 , cấu trúc lai hóa, MOCVD, tính chất quang điện hóa

ABSTRACT

This paper reports on the synthesis of copper oxides (CuO) nanorods on indium tin oxide coated by thin film (2D) MoS_2 via the annealing and metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) methods. The 2D- MoS_2/CuO photocathode shows the photocurrent density of $8.7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\eta = 0.70\%$) at -1.0V , which is higher than the pristine CuO photocathode ($6.12\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\eta = 0.42\%$). The high PCD for CuO/MoS_2 is attributed to high stability and more active sites of 2D- MoS_2 , lowering the electrochemical proton reduction overpotential, as well as the built-in potential of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ rod and CuO/MoS_2 heterojunction. From this result, we suggest the fabrication of the hybrid structures (MoS_2 and photocatalytic materials) for enhancing efficient photoelectrochemical device.

Keywords: CuO nanorods, MoS_2 hybrid structure, MOCVD, photoelectrochemical.

¹Trung tâm Đào tạo Sau đại học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân

³Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Duy Tân

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: nguyentienai@duytan.edu.vn

Ngày nhận bài: 15/6/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/7/2021

Ngày chấp nhận đăng: 27/12/2021

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu bán dẫn ô xít kim loại có cấu trúc thấp chiều (1D) đã và đang thu hút đối với nhiều ứng dụng dựa vào một số ưu điểm nổi trội trong phương pháp chế tạo, ít độc hại, thân thiện với môi trường, giá thành thấp. Dựa và hiệu ứng giam giữ lượng tử, cấu trúc này có tỷ lệ thể tích đối với bề mặt lớn tạo ra nhiều tính chất vật lý thú vị như: hệ số hấp thụ cao trong giải rộng phổ ánh sáng mặt trời, độ linh động hạt tải cao, bền nhiệt và ổn định pha [1-10]. Đặc biệt, trong nhóm vật liệu này, đồng ô xít (CuO) đang cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng dựa vào các tính chất ưu việt như tồn tại nhiều trên bề mặt trái đất, cấu trúc mạng tinh thể đơn nghiêng, bán dẫn loại p với cấu trúc vùng năng lượng thẳng, dễ tổng hợp, giá thành thấp, bền nhiệt, và ổn định cấu trúc hóa học cao [2, 11-17]. Những ứng dụng chủ yếu dựa trên vật liệu CuO đó là cảm biến khí, tế bào quang điện, pin nhiên liệu, quang xúc tác [8, 11, 18-33]. Gần đây, CuO đang cho thấy hứa hẹn ứng dụng trong quang điện hóa (tách khí H_2 từ nước) trong pin nhiên liệu [11, 17, 23-26] bởi hiệu suất phân tách cao và tốc độ truyền cặp hạt tải nhanh dưới điều kiện kích thích quang [11, 12, 17, 26-29]. Do đó, trong những năm gần đây đã có nhiều cố gắng trong việc nghiên cứu, tìm kiếm phương pháp tổng hợp và tối ưu hóa cấu trúc CuO đã được công bố như biến tính nhiệt [18], phun xạ [30], lắng đọng xung laser (PLD) [31], lắng đọng pha hơi hóa học CVD [32], lắng đọng hóa học [33], đồng kết tủa [8], thủy nhiệt [34], ô xi hóa pha rắn - hơi [4]. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển đổi quang-điện từ các công bố trên vẫn còn chưa cao, thấp hơn so với tính toán lý thuyết dựa trên vật liệu CuO (hiệu suất $\eta = 18\%$) [11, 35, 36]. Nguyên nhân được cho là dựa vào một số yếu điểm như phương pháp chế tạo, cấu trúc chưa tối ưu, chất điện li chưa phù hợp dẫn đến mật độ thấp của tâm hoạt động, tốc độ tái hợp cặp hạt tải lớn, kém ổn định nhiệt [11, 15]. Bên cạnh đó, tổng hợp cấu trúc lai hóa giữa CuO và ô xít kim loại vẫn chưa được tối ưu, cơ chế hoạt động của linh kiện vẫn chưa tường minh [15, 37-40]. Do đó việc tổng hợp CuO và hợp chất lai hóa giữa CuO và các vật liệu khác nhằm ứng dụng quang điện hóa hiệu suất cao vẫn còn tiếp tục được nghiên cứu.

Gần đây, màng mỏng (2D) của một vài đơn lớp MoS_2 thể hiện bán dẫn cấu trúc vùng cấm thẳng [41, 42] đang được

chú trọng nghiên cứu trong quang xúc tác, quang điện hóa và thu năng lượng [43-47]. Dựa vào hiệu ứng giam giữ lượng tử, vật liệu 2D-MoS₂ thể hiện độ linh động điện tử cao, tốc độ phân tách và truyền cặp hạt tải lớn, nhiều tâm xúc tác tại biên cạnh, dễ dàng điều khiển được độ rộng vùng cấm thẳng trong khoảng từ 1,2 đến 1,8eV [42, 48-51]. Vật liệu 2D-MoS₂ có thể tổng hợp dễ dàng ở nhiệt độ thấp và kết hợp được với nhiều hệ thấp chiều khác có diện tích bề mặt lớn và phức tạp. Vì thế, tinh thể MoS₂ đã được tổng hợp thành công bằng nhiều phương pháp như lắng đọng hơi hóa học cơ kim (MOCVD) [47, 52], thủy nhiệt [47, 53], bóc màng bằng pha lỏng [43], bóc màng cơ học [49, 54], và bóc tách bằng tia laze [55]. Trong các phương pháp trên, thì lắng đọng hơi hóa học cơ kim được lựa chọn hơn cả bởi vì có thể tổng hợp cấu trúc 2D-MoS₂ và điều khiển được số đơn lớp với một lượng lớn trên cấu trúc để phức tạp, dễ dàng kết hợp được với các vật liệu khác và nhiệt độ tổng hợp không cao. Bên cạnh đó, tế bào quang điện chế tạo dựa trên vật liệu lai giữa 2D-MoS₂ và các ô xít kim loại khác [19, 29, 41, 44, 56, 57] đã chứng tỏ được khả năng tăng cường tính chất quang điện hóa dựa vào nhiều tâm hoạt động xúc tác, độ linh động hạt tải cao và ít khuyết tật trong tinh thể. Tuy nhiên, hệ vật liệu lai hóa này vẫn tồn tại nhiều hạn chế như tốc độ tái hợp hạt tải lớn, độ linh động chưa cao và nhiều khuyết tật dẫn đến hiệu suất chuyển đổi hạn chế. Nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi của linh kiện quang điện hóa, đã có nhiều nghiên cứu như biến đổi cấu trúc MoS₂ chứa nhiều tâm hoạt động [58-60], ít khuyết tật [48] và pha tạp kim loại quý (Pt, Au, Ag) [11, 61, 62] để tăng độ linh động hạt tải, cũng như thay đổi và tối ưu hóa phương pháp tổng hợp MoS₂ [47] nhằm nâng cao hiệu suất của tế bào quang điện.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp thành nano đồng ô xít (CuO) trên đế kẽm ô xít pha tạp indium (ITO), lắng đọng màng mỏng (2D) MoS₂ với một vài đơn lớp lên đó (ITO/CuO/MoS₂) và khảo sát các đặc trưng hình thái học, cấu trúc và tính chất quang của hệ vật liệu trên. Sau đó chúng tôi nghiên cứu sự sản sinh khí H₂ của tế bào quang điện hóa được chế tạo từ hệ vật liệu trên trong môi trường chất điện li Na₂SO₄ 0,5M dưới hiệu điện thế cung cấp từ -1,2V đến 0,3V. Tế bào quang điện hóa này cho mật độ dòng quang điện cao hơn so với tế bào quang điện chỉ được chế tạo từ thanh nano CuO. Kết quả nghiên cứu trên mở ra một hướng nghiên cứu mới, kết hợp giữa vật liệu MoS₂ với các vật liệu quang điện hóa truyền thống nói chung, và các bán dẫn ô xít kim loại nói riêng tăng cường hiệu suất tách H₂ từ nước.

2. THỰC NGHIỆM

Thanh nano đồng ô xít (CuO) được tổng hợp trên đế kẽm ô xít pha tạp indium (ITO) độ dày 300nm bằng phương pháp ủ nhiệt ngoài không khí. Trước tiên, chúng tôi lắng đọng một lớp Cu với độ dày 200nm lên đế ITO bằng phương pháp phún xạ đồng một chiều DC magnetron, với công suất 30W, khoảng cách giữa bia Cu và đế ITO là 8cm, thời gian phún xạ 3 phút. Màng mỏng Cu sau đó được ủ nhiệt tại nhiệt độ 300°C ngoài không khí trong 20 phút để

tạo các hạt nano Cu/CuO. Tiếp theo, hệ được tăng nhiệt độ lên 450°C, tốc độ gia nhiệt 3°C/phút và giữ tại nhiệt độ này thời gian 3 giờ ngoài không khí để tổng hợp thành nano CuO [13]. Sau khi tổng hợp xong thành nano CuO, mẫu được làm lạnh tự nhiên xuống nhiệt độ phòng và mẫu được chuyển sang buồng để lắng đọng hơi hóa học để tổng hợp MoS₂ lên đó. Đối với điều kiện lắng đọng MoS₂, áp suất làm việc 1,0mtorr, nhiệt độ đế là 200°C. Đầu tiên các tiền chất bao gồm hơi Mo(CO)₆ ở nhiệt độ 20°C và khí H₂S (với thông lượng dòng 75sccm trộn với 5% khí N₂) được chuẩn bị sẵn. Các tiền chất được trộn với nhau và được đưa vào buồng phản ứng MOCVD nhờ một khí mang Ar với thông lượng dòng khí là 25sccm [46, 56, 63]. Sau khi lắng đọng xong MoS₂ với thời gian 90 giây, mẫu được làm lạnh tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Chúng tôi không khảo sát độ dày của lớp MoS₂ lắng đọng lên CuO đối với thời gian lắng khác nhau mà chỉ sử dụng một thời gian cố định, đó là dựa vào các điều kiện tối ưu MoS₂ đã được khảo sát và công bố trước đây của nhóm [46, 53, 63].

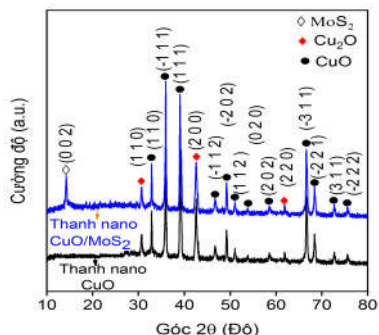
Để nghiên cứu các đặc trưng hình thái học, cấu trúc, thành phần hóa học, chúng tôi sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (FE-SEM, Hitachi, Japan, S4800), nhiễu xạ tia X (XRD, nguồn bức xạ Cu_K_α λ = 1,54 Å, Rigaku), phổ kế tán xạ tia X (EDS). Tính chất quang của mẫu được khảo sát bằng phổ kế Raman (micro-ANDOR), sử dụng bước sóng kích thích 532nm.

Đối với việc chế tạo tế bào quang điện hóa, diện tích làm việc của điện cực CuO/MoS₂ là 0,5cm × 0,5cm được chúng tôi sử dụng keo epoxy che phủ những phần diện tích không mong muốn. Một hệ điện hóa Autolab 302N cấu tạo gồm 3 điện cực (điện cực đối là tấm Pt, điện cực so sánh là AgCl/KCl bão hòa, điện cực làm việc là thanh nano CuO/MoS₂) với vận tốc quét 10mV/s, và chất điện li là Na₂SO₄ 0,5M. Một hệ mô phỏng phổ chuẩn mặt trời (AM 1,5G, bộ lọc ánh sáng (CWL 532 ± 2nm, FL532-10), công suất chiếu sáng 100mW/cm² và một nguồn dòng (Keithley 2400) được sử dụng để nghiên cứu các đặc trưng của linh kiện quang điện hóa.

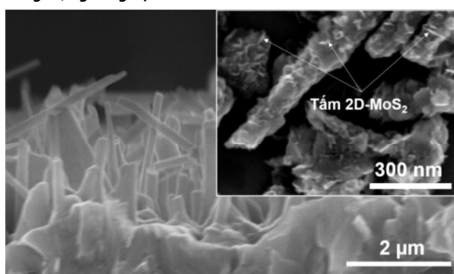
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 mô tả kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu thanh nano đồng ô xít (CuO) và mẫu thanh CuO/MoS₂. Các đỉnh nhiễu xạ XRD ở vị trí 2θ = 32,3; 35,4; 38,5; 46,2; 48,56; 51,3; 53,4; 58,3; 66,3; 68,5; 72,45; và 75,3° tương ứng được xác định là các mặt mạng tinh thể (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1), (-1 1 2), (-2 0 2), (1 1 2), (0 2 0), (2 0 2), (-2 2 1), (3 1 1) và (-2 2 2) của vật liệu CuO (theo thể chuẩn JCPDS N°. 01-08-1916). Các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ = 30,7; 42,5 và 61,6° được cho là mặt tinh thể Cu₂O (theo thể chuẩn JCPDS N°. 01-08-1916), trong khi đó đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ = 14,2° là mặt tinh thể (0 0 2) của MoS₂ (theo thể chuẩn JCPDS N°. 037-1492). Sự tồn tại của cả hai pha Cu⁺ và Cu²⁺ trong phổ nhiễu xạ, chứng tỏ rằng các nguyên tử Cu không thể hoàn toàn chuyển từ pha Cu₂O (Cu⁺) tại lõi thành pha CuO (Cu²⁺) ở lớp vỏ [13] của thanh tại nhiệt độ 450°C trong suốt quá trình ủ nhiệt, theo phương trình 2Cu₂O + O₂ → 4CuO. Các đỉnh nhiễu xạ này có sự dịch vị

trí không đáng kể ($\pm 0,015^\circ$) so với các thẻ chuẩn, tuy nhiên các vị trí nhiễu xạ vẫn được thể hiện rõ ở các vị trí đặc trưng đối với CuO. Bên cạnh đó, cường độ nhiễu xạ của mặt (0 0 2) của MoS₂ là lớn và sắc nét, độ rộng bán phổ nhỏ và đối xứng khi mẫu được lắng đọng MoS₂ trong 90 giây. Điều này chứng tỏ rằng quá trình tổng hợp tinh thể MoS₂ rất tốt.



Hình 1. Giải độ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu thanh nano CuO và CuO/MoS₂ với thời gian lắng đọng 90 giây

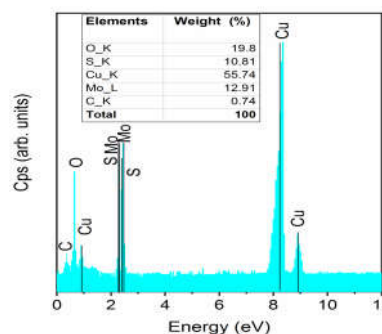


Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM) của mẫu thanh nano CuO được lắng đọng màng mỏng (2D) MoS₂ với thời gian 90 giây

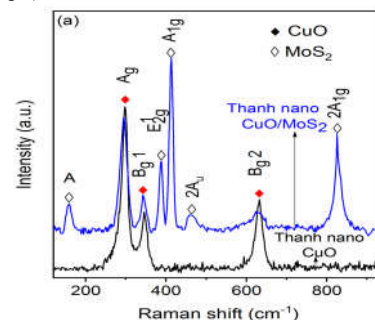
Hình 2 mô tả hình thái học của thanh nano CuO được lắng đọng màng mỏng MoS₂ lên đó trong thời gian 90 giây. Từ ảnh hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM) có thể thấy MoS₂ dạng hình vảy ốc hiện lên khá rõ, với các tấm xếp thẳng đứng bám trên cạnh của thanh. Dưới ảnh hưởng của MoS₂, bề mặt thanh CuO bị thay đổi từ dạng nhẵn phẳng sang bề mặt nhám. Đường kính của thanh chưa bọc MoS₂ thay đổi trong khoảng từ 60 đến 100nm khi mẫu được ủ ngoài không khí trong thời gian 3 giờ. Khi lắng đọng MoS₂ với thời gian 90 giây lên thanh, dọc theo cạnh thanh hình thành các tấm màng mỏng (2D) mọc thẳng đứng (xem tại góc phải hình 2). Các tấm 2D-MoS₂ này không quá dày (độ cao khoảng từ 10 đến 15nm), và cũng không mỏng quá phù hợp với việc tăng cường hiệu suất hấp phụ ánh sáng cũng như chứa nhiều tâm xúc tác phù hợp đối với ứng dụng tách H₂ từ nước.

Trong bài báo này, chúng tôi không thực hiện các bước khảo sát sự ảnh hưởng của độ dày MoS₂ theo thời gian lắng đọng, cũng như sự thay đổi nhiệt độ tổng hợp CuO mà thừa hưởng các điều kiện tổng hợp đã được tối ưu từ các công bố trước đây của nhóm [13, 46, 56, 64]. Để kiểm chứng sự có mặt của MoS₂ đã được lắng đọng lên thanh CuO, chúng tôi thực hiện phép đo phổ kế phân tán năng lượng tia X (EDS) của mẫu CuO/MoS₂ (hình 3). Kết quả chỉ ra rằng, mẫu chứa các thành phần đồng (Cu), ôxi (O), molybden (Mo) và lưu huỳnh (S) với thành phần khối lượng

tương ứng là 55,74; 19,8; 12,91 và 10,81% mà không nhận được nguyên tố indium (In) và kẽm (Sn) từ đế ITO. Tuy nhiên, trong kết quả EDS, chúng tôi nhận được 0,74% thành phần khối lượng của các bon (C). Thành phần này được cho là có nguồn gốc từ tạp chất dư thừa (chất bẩn khu rửa đế) khi mẫu được chuẩn bị trong môi trường không sạch. Điều này có thể được giải quyết khi mẫu được xử lý trong môi trường chân không cao, hoặc được xử lý ăn mòn khô trong buồng chân không trước khi thực hiện phép đo phổ kế phân tán năng lượng tia X.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ phân tán năng lượng tia X của mẫu CuO/MoS₂ với thời gian lắng đọng 90 giây



Hình 4. Phổ Raman của mẫu thanh nano CuO và CuO/MoS₂ với thời gian lắng đọng 90 giây, đo tại nhiệt độ phòng, bước sóng kích thích 532 nm

Hình 4 trình bày phổ Raman của mẫu thanh nano CuO và CuO/MoS₂. So sánh với mô hình lý thuyết về Raman của nhóm không gian C_{2h} đối với các dao động tần số của tinh thể CuO [16].

$$\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g \tag{1}$$

Ở đây, các dao động A_g và 2B_g (B_{g1}, B_{g2}) là các dao động Raman bậc 1, 4A_u là dao động âm và 5B_u các dao động hồng ngoại của mạng tinh thể CuO. Do đó, tần số dao động ở vị trí 297,73; 349,14; và 633,46cm⁻¹ tương ứng với các dao động A_g, B_{g1} và B_{g2}. Trong khi đó, tần số dao động tại vị trí 388,42 và 410,5cm⁻¹ tương ứng là dao động của E¹_{2g} và A_{1g} của tinh thể MoS₂. Các vị trí tương ứng với tần số E¹_{2g} và A_{1g} được xác định là dao động bên trong mặt phẳng (in-plane) và ngoài mặt phẳng (out-of-plane) của các nguyên tử S-Mo và lưu huỳnh (S). Trong khi đó hai dao động tại vị trí 462,3 và 820,7cm⁻¹ tương ứng là dao động bậc 2 của B_u, và dao động quang (2A_{1g}). Đáng chú ý, một dao động tại vị trí 15,8 cm⁻¹ là dao động Raman bậc 2 của tinh thể MoS₂, dao động này được hình thành giữa quá trình hấp thụ ánh sáng tới và dao động phonon (A_g(M)–LA(M)) [65].

Hình 5 trình bày kết quả khảo sát tính chất quang điện hóa của các mẫu thanh nano CuO và CuO/MoS₂ sử dụng chất điện li Na₂SO₄ 0,5 M với thế quét từ -1,2V đến 0,3V và vận tốc quét 10mV.s⁻¹. Quá trình khảo sát được thực hiện trong các điều kiện không chiếu sáng và chiếu sáng, cơ chế phản ứng được giải thích bởi phương trình 1, 2 và hình 5(a) [64]. Khi tế bào được chiếu sáng và cung cấp một điện thế, trên bề mặt điện cực Pt, các lỗ trống (h⁺) chuyển về tham gia vào quá trình phân tách H₂O thành khí O₂ (phương trình 2). Trong khi đó, các điện tử (e⁻) chuyển về bề mặt điện cực làm việc CuO/MoS₂ tham gia vào quá trình phân tách H₂O thành khí H₂ (phương trình 3). Điều này dẫn tới mật độ dòng quang phụ thuộc mạnh vào sự có mặt của điện tích (lỗ trống) đến bề mặt của điện cực.



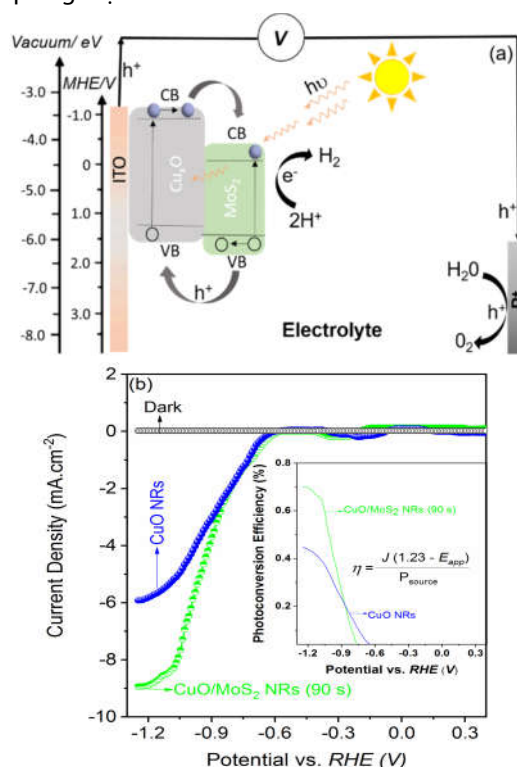
Hình 5(b) mô tả kết quả đo dòng quang điện trên điện cực thanh nano CuO và CuO/MoS₂, kết quả chỉ ra rằng mật độ dòng quang lớn nhất 8,7mA/cm², trong khi đó điện cực chỉ chứa thanh nano CuO chỉ có mật độ dòng quang lớn nhất khoảng 6,12mA/cm², ở điện thế cung cấp -1,0V. Chúng tôi cũng tiến hành tính toán hiệu suất chuyển đổi quang điện trên hai tế bào quang điện hóa (xem tại hình đưa vào trong Hình 5(b)) sử dụng mật độ dòng quang đo được và phương trình 4 [66]:

$$\eta = J \left(\frac{1,23 - V_{\text{app}}}{P_{\text{source}}} \right) \quad (4)$$

Ở đây, V_{app} là điện thế cung cấp, đơn vị là V; 1,23 là điện thế ngược chuẩn; J là mật độ dòng quang điện, đơn vị mA/cm²; and P_{source} là công suất dòng bức xạ đến, đơn vị là Watt/cm².

Kết quả chỉ ra hiệu suất chuyển đổi của điện cực thanh nano CuO/MoS₂ là 0,70% cao hơn so với điện cực chỉ có thanh nano CuO là 0,42%. Để giải thích cho hiện tượng tăng dòng quang điện của điện cực lai hóa CuO/MoS₂ cần phải hiểu về cơ chế phân tách và truyền cặp hạt tải dựa vào điện thế nội tại (built-in potential) hình thành giữa hai pha CuO-Cu₂O, và giữa lớp vỏ CuO-MoS₂. Bên cạnh đó, cấu trúc màng mỏng của MoS₂ chứa nhiều các tâm hoạt động xúc tác ở biên cạnh khi số đơn lớp khoảng từ 1-5 đơn lớp. Khi chiếu sáng, các tâm xúc tác sẽ sinh ra nhiều cặp hạt tải tham gia vào quá trình phản ứng trong phương trình 1 và 2, kích thích quá trình phân tách H₂O thành H₂ và O₂. Mật độ dòng quang phụ thuộc mạnh vào các tâm xúc tác (sự có mặt của MoS₂), khi số đơn lớp MoS₂ tăng lên dẫn tới hình thành cấu trúc dạng vật liệu khối. Cấu trúc này chứa ít tâm hoạt động xúc tác, cản trở quá trình sinh hạt tải tham gia vào phản ứng tách H₂O. Do vậy, chúng ta cần tối ưu hóa độ dày MoS₂ để đạt hiệu suất quang xúc tác lớn nhất. Để hiểu thêm về cơ chế và giải thích sự tăng/giảm dòng quang điện dưới ảnh hưởng của độ dày MoS₂ (số đơn lớp), chúng ta có thể tham khảo trong một số tài liệu [49, 56, 64, 67]. Tuy nhiên, vấn đề này cần được nghiên cứu chi tiết, tỉ mỉ hơn.

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi kế thừa nghiên cứu trước của nhóm, lựa chọn một điều kiện tổng hợp MoS₂ trên thanh CuO và khảo sát hợp chất lai này đối với ứng dụng quang điện hóa.



Hình 5. Cơ chế hoạt động của tế bào quang điện hóa (a); Mật độ dòng quang điện của các điện tế bào quang điện chế tạo từ thanh nano CuO và CuO/MoS₂ (b)

4. KẾT LUẬN

Màng mỏng (2D) MoS₂ được tổng hợp thành công trên thanh nano đồng ô xít (ITO/CuO/MoS₂) bằng phương pháp biến tính nhiệt và lắng đọng hơi hóa học cơ kim. Thanh nano đồng ô xít với hai pha CuO và Cu₂O đồng thời được hình thành tại nhiệt độ 450°C trong không khí, thời gian 3 giờ. Tế bào quang điện chế tạo từ thanh nano CuO/MoS₂ có mật độ dòng quang điện lớn nhất 8,7mA/cm² (hiệu suất 0,7%) ở điện thế cung cấp -1,0V, cao hơn tế bào quang điện chỉ có thanh nano CuO (6,12mA/cm², 0,42%) ở cùng điều kiện khảo sát. Tế bào quang điện có mật độ dòng cao hơn là do mật độ tâm hoạt động xúc tác ở biên cạnh của cấu trúc 2D-MoS₂ cao hơn, gây ra quá trình phân tách cặp hạt tải và hiệu suất truyền cặp hạt tải cao hơn thông qua lớp dị cấu trúc của MoS₂/CuO. Mặt khác, thế nội tại hình thành giữa MoS₂/CuO, và hai pha CuO/Cu₂O cũng giúp quá trình phân tách và truyền cặp hạt tải nhanh nhờ sự ổn định cấu trúc cao và lớp tiếp giáp bề mặt tốt khi được tổng hợp nhờ sự chuyển trực tiếp Cu⁺ của pha Cu₂O trong lõi thành Cu²⁺ của CuO tại vỏ ngoài. Cấu trúc này hứa hẹn các tính chất vật lý thú vị khi chế tạo tế bào quang điện. Từ kết quả trên, chúng tôi đề xuất một phương pháp lai hóa giữa MoS₂ và các vật liệu quang xúc tác khác nhằm nâng cao hiệu suất của tế bào quang điện hóa bằng việc kết hợp phương pháp lắng đọng hơi hóa học cơ kim và ủ nhiệt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội trong đề tài mã số 24-2021-RD/HĐ-ĐHCN và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong đề tài mã số GUST.STS.ĐT2020-HH10.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng thí nghiệm Công nghệ nano Ứng dụng (LAN), Đại học Duy Tân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.T. Hsieh, J.M. Chen, H.H. Lin, H.C. Shih, 2003. *Synthesis of well-ordered CuO nanofibers by a self-catalytic growth mechanism*. Appl. Phys. Lett., 82(19) 3316–3318.
- [2]. Cots, A., P. Bonete, R. Gómez, 2021. *Cupric oxide nanowire photocathodes stabilized by modification with aluminum*. J. Alloy. Compd., 867 158928.
- [3]. Le M.T., Y.U. Sohn, J.W. Lim, G.S. Choi, 2010. *Effect of Sputtering Power on the Nucleation and Growth of Cu Films Deposited by Magnetron Sputtering*. Mater. Trans., 51(1) 116-120.
- [4]. Nguyen T.D., T.C. Dang, A.T. Ta, K.A. Dao, 2016. *Direct growth of CuO/ITO nanowires by the vapor solid oxidation method*. J. Mater. Sci. -Mater. Electron., 27(5) 4410-4416.
- [5]. Rakhshani A.E., 1986. *Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide - a review*. Solid-State Electron., 29(1) 7-17.
- [6]. Raymo F.M., 2010. *Nanomaterials Synthesis and Applications: Molecule-Based Devices*, in *Springer Handbook of Nanotechnology*. B. Bhushan, Editor, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 17-45.
- [7]. S. Anandan, X. Wen, S. Yang, 2005. *Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells*. Mater. Chem. Phys., 93(1) 35-40.
- [8]. Wang F., H. Li Z. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie, H. Li, 2016. *A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized via a sol-gel method*. RSC Adv., 6(83) 79343-79349.
- [9]. Watson J., G. Castro, 2015. *A review of high-temperature electronics technology and applications*. J. Mater. Sci. -Mater. Electron., 26(12) 9226-9235.
- [10]. X. Jiang, T. Herricks, Y.N. Xia, 2002. *CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air*. Nano Lett., 2(12) 1333-1338.
- [11]. Dubale A.A., C.J. Pan, A.G. Tamirat, H.M. Chen, W.N. Su, C.H. Chen, J. Rick, D.W. Ayele, B.A. Aragaw, J.F. Lee, Y.W. Yang, and B.J. Hwang, 2015. *Heterostructured Cu₂O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction*. J. Mater. Chem. A, 3(23) 12482-12499.
- [12]. Engel C.J., T.A. Polson, J.R. Spado, J.M. Bell, A. Fillinger, 2008. *Photoelectrochemistry of Porous p-Cu₂O Films*. J. Electrochem. Soc., 155(3) F37.
- [13]. Nguyen T.D., T.C. Dang, A.T. Ta, K.A. Dao, 2016. *Direct growth of CuO/ITO nanowires by the vapor solid oxidation method*. J. Mater. Sci.- Mater. Electron., 27(5) 4410-4416.
- [14]. Sun H., S.C. Chen, C.K. Wen, T.H. Chuang, M. Arab Pour Yazdi, F. Sanchette, A. Billard, 2017. *p-type cuprous oxide thin films with high conductivity deposited by high power impulse magnetron sputtering*. Ceram. Int., 43(8) 6214-6220.
- [15]. Tsege E.L., S.K. Cho, L.T. Tufa, V.T. Tran, J. Lee, H.K. Kim, Y.-H. Hwang, 2018. *Scalable and inexpensive strategy to fabricate CuO/ZnO nanowire heterojunction for efficient photoinduced water splitting*. J. Mater. Sci., 53(4) 2725-2734.
- [16]. Xu J.F., W. Ji, Z.X. Shen, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Yin, 1999. *Synthesis and Raman Spectra of Cupric Oxide Quantum Dots*. MRS Proceedings, 571 229-234.
- [17]. Yang Y., D. Xu, Q. Wu, P. Diao, 2016. *Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction*. Sci. Rep., 6 35158.
- [18]. Benjamin J. Hansen, L. Ganhua, C. Junhong, 2008. *Direct Oxidation Growth of CuO Nanowires from Copper-Containing Substrates*. J. Nanomater., 2008 7
- [19]. Chen B., Y. Meng, J. Sha, C. Zhong, W. Hu, N. Zhao, 2018. *Preparation of MoS₂/TiO₂ based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective*. Nanoscale, 10(1) 34-68.
- [20]. Choi Y.M., S.Y. Cho, D. Jang, H.J. Koh, J. Choi, C.H. Kim, H.T. Jung, 2019. *Ultrasensitive Detection of VOCs Using a High-Resolution CuO/Cu₂O/Ag Nanopattern Sensor*. Adv. Funct. Mater., 29(9) 1808319.
- [21]. Gupta N., R. Singh, F. Wu, J. Narayan, C. McMillen, G.F. Alapatt, K.F. Poole, S.J. Hwu, D. Sulejmanovic, M. Young, G. Teeter, H.S. Ullal, 2013. *Deposition and characterization of nanostructured Cu₂O thin-film for potential photovoltaic applications*. J. Mater. Res., 28(13) 1740-1746.
- [22]. Scuderi V., G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P.M. Sberna, G. Impellizzeri, and V. Privitera, 2016. *Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires*. Mater. Sci. Semicond. Processing, 42 89-93.
- [23]. Guo X., P. Diao, D. Xu, S. Huang, Y. Yang, T. Jin, Q. Wu, M. Xiang, M. Zhang, 2014. *CuO/Pd composite photocathodes for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction*. Int. J. Hydrog. Energy, 39(15) 7686-7696.
- [24]. Kargar A., S. Seena Partokia, M. Tong Niu, P. Allameh, M. Yang, S. May, J.S. Cheung, K. Sun, K. Xu, D. Wang, 2014. *Solution-grown 3D Cu₂O networks for efficient solar water splitting*. Nanotechnology, 25(20) 205401.
- [25]. Koffyberg F.P., F.A. Benko, 1982. *A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO*. J. Appl. Phys., 53(2) 1173-1177.
- [26]. Nian J.N., C.C. Hu, H. Teng, 2008. *Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination*. Int. J. Hydrog. Energy, 33(12) 2897-2903.
- [27]. Morales-Guio C.G., S.D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, X. Hu, 2014. *Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst*. Nat. Commun., 5(1) 3059.
- [28]. Shinde P.S., P.R. Fontenot, J.P. Donahue, J.L. Waters, P. Kung, L.E. McNamara, N.I. Hammer, A. Gupta, S. Pan, 2018. *Synthesis of MoS₂ from [Mo₃S₇(S₂CNEt₂)₃] for enhancing photoelectrochemical performance and stability of Cu₂O photocathode toward efficient solar water splitting*. J. Mater. Chem. A, 6(20) 9569-9582.
- [29]. Zhao Y.F., Z.Y. Yang, Y.X. Zhang, L. Jing, X. Guo, Z. Ke, P. Hu, G. Wang, Y.M. Yan, K.N. Sun, 2014. *Cu₂O Decorated with Co-catalyst MoS₂ for Solar Hydrogen Production with Enhanced Efficiency under Visible Light*. J. Phys. Chem. C, 118(26) 14238-14245.
- [30]. Verma M., V. Kumar, and A. Katoch, 2018. *Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies*. Mater. Sci. Semicond. Process, 76 55-60.
- [31]. Chen A., H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, P. Lu, 2009. *Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition*. Vacuum, 83(6) 927-930.
- [32]. Markworth P.R., X. Liu, J.Y. Dai, W. Fan, T.J. Marks, and R.P.H. Chang, 2011. *Coherent island formation of Cu₂O films grown by chemical vapor deposition on MgO(110)*. J. Mater. Res., 16(8) 2408-2414.
- [33]. Golden T.D., M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, 1996. *Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films*. Chem. Mater., 8(10) 2499-2504.

- [34]. Siddiqui H., M.S. Qureshi, F.Z. Haque, 2014. *One-step, template-free hydrothermal synthesis of CuO tetrapods*. *Optik*, 125(17) 4663-4667.
- [35]. Ochoa-Fernández, E., H.K. Rusten, H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, 2005. *Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li_2ZrO_3 as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation*. *Catal. Today*, 106(1) 41-46.
- [36]. Paracchino A., N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefik, S.D. Tilley, and M. Grätzel, 2012. *Ultrathin films on copper(i) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability*. *Energy Environ. Sci.*, 5(9) 8673-8681.
- [37]. Chen S.L., Y.H. Ling, H.J. Fang, 2012. *Fabrication and Photoelectrochemical Properties of CuO/TiO_2 Heterojunction Nanotubes Array Film*. *Key Eng. Mater.*, 492 316-319.
- [38]. Mohd Nasir, S.N.F., M.K.N. Yahya, N.W. Mohamad Sapian, N. Ahmad Ludin, M.A. Ibrahim, K. Sopian, M.A. Mat Teridi, 2016. *Heterojunction $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}:\text{Ni}$ photocathodes for enhanced photoelectrochemical performance*. *RSC Adv.*, 6(62) 56885-56891.
- [39]. Patil R., S. Kelkar R. Naphade, and S. Ogale, 2014. *Low temperature grown CuBi_2O_4 with flower morphology and its composite with CuO nanosheets for photoelectrochemical water splitting*. *J. Mater. Chem. A*, 2(10) 3661-3668.
- [40]. Zhang S., X.b. Cao, J. Wu, L.-w. Zhu, L. Gu, 2016. *Preparation of hierarchical CuO/TiO_2 nanowire film and its application in photoelectrochemical water splitting*. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26(8) 2094-2101.
- [41]. He H., J. Lin, W. Fu, X. Wang, H. Wang, Q. Zeng, Q. Gu, Y. Li, C. Yan, B.K. Tay, C. Xue, X. Hu, S.T. Pantelides, W. Zhou, Z. Liu, 2016. *$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ Edge-On Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution*. *Adv. Energy Mater.*, 6(14) 1600464.
- [42]. Li Z., X. Meng, Z. Zhang, 2018. *Recent development on MoS_2 -based photocatalysis: A review*. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, 35 39-55.
- [43]. Ji S., Z. Yang, C. Zhang, Z. Liu, W.W. Tjiu, I.Y. Phang, Z. Zhang, J. Pan, T. Liu, 2013. *Exfoliated MoS_2 nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution*. *Electrochim. Acta*, 109 269-275.
- [44]. Li H., W. Dong, J. Zhang, J. Xi, G. Du, Z. Ji, 2018. *MoS_2 nanosheet/ ZnO nanowire hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 101(9) 3989-3996.
- [45]. Seo D.B., S. Kim, T.N. Trung, D. Kim, E.T. Kim, 2019. *Conformal growth of few-layer MoS_2 flakes on closely-packed TiO_2 nanowires and their enhanced photoelectrochemical reactivity*. *J. Alloys. Compd.*, 770 686-691.
- [46]. Trung T.N., D.B. Seo, N.D. Quang, D. Kim, E.T. Kim, 2018. *Enhanced photoelectrochemical activity in the heterostructure of vertically aligned few-layer MoS_2 flakes on ZnO* . *Electrochim. Acta*, 260 150-156.
- [47]. Xiaoli Z., 2014. *A review: the method for synthesis MoS_2 monolayer*. *Int. J. Nanomanufacturing*, 10(5-6) 489-499.
- [48]. Kushwaha A., M. Aslam, 2014. *Defect controlled water splitting characteristics of gold nanoparticle functionalized ZnO nanowire films*. *RSC Adv.*, 4(40) 20955-20963.
- [49]. Mak K.F., C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, 2010. *Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor*. *Phys. Rev. Lett.*, 105(13) 136805.
- [50]. Park J.W., H.S. So, S. Kim, S.H. Choi, H. Lee, J. Lee, C. Lee, Y. Kim, 2014. *Optical properties of large-area ultrathin MoS_2 films: Evolution from a single layer to multilayers*. *J. Appl. Phys.*, 116(18) 183509.
- [51]. Steinhoff A., J.H. Kim, F. Jahnke, M. Rösner, D.S. Kim, C. Lee, G.H. Han, M.S. Jeong, T.O. Wehling, C. Gies, 2015. *Efficient Excitonic Photoluminescence in Direct and Indirect Band Gap Monolayer MoS_2* . *Nano Lett.*, 15(10) 6841-6847.
- [52]. Endler I., A. Leonhardt, U. König, H. van den Berg, W. Pitschke, and V. Sottke, 1999. *Chemical vapour deposition of MoS_2 coatings using the precursors MoCl_5 and H_2S* . *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 482-488.
- [53]. Feng G., A. Wei, Y. Zhao, J. Liu, 2015. *Synthesis of flower-like MoS_2 nanosheets microspheres by hydrothermal method*. *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.*, 26(10) 8160-8166.
- [54]. Splendiani A., L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, 2010. *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS_2* . *Nano Lett.*, 10(4) 1271-1275.
- [55]. Compagnini G., M.G. Sinatra, G.C. Messina, G. Patanè, S. Scalese, O. Puglisi, 2012. *Monitoring the formation of inorganic fullerene-like MoS_2 nanostructures by laser ablation in liquid environments*. *Appl. Surf. Sci.*, 258(15) 5672-5676.
- [56]. Nguyen T.D., M.T. Man, M.H. Nguyen, D.B. Seo, E.T. Kim, 2019. *Effect of few-layer MoS_2 flakes deposited ZnO/FTO nanorods on photoelectrochemical characteristic*. *Mater. Res. Express*, 6(8) 085070.
- [57]. Tian N., Z. Li, D. Xu, Y. Li, W. Peng, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, 2016. *Utilization of MoS_2 Nanosheets To Enhance the Photocatalytic Activity of ZnO for the Aerobic Oxidation of Benzyl Halides under Visible Light*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(32) 8726-8732.
- [58]. Huang H., Y. Cui, Q. Li, C. Dun, W. Zhou, W. Huang, L. Chen, C.A. Hewitt, D.L. Carroll, 2016. *Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets for high-performance thermoelectric energy harvesting*. *Nano Energy*, 26 172-179.
- [59]. Liu Y., V. Wang, M. Xia, S. Zhang, 2016. *First-principles Study on Structural, Thermal, Mechanical and Dynamic Stability of T- MoS_2* . *J. Phys.: Condens. Matter*.
- [60]. Toh R.J., Z. Sofer J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Pumera, 2017. *3R phase of MoS_2 and WS_2 outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution*. *Chem. Commun.*, 53(21) 3054-3057.
- [61]. Liang P., B. Tai, H. Shu, T. Shen, Q. Dong, 2015. *Doping properties of MoS_2/ZnO (001) heterojunction ruled by interfacial micro-structure: From first principles*. *Solid State Commun.*, 204 67-71.
- [62]. Tian-you P., L. Hong-jin, Z. Peng, Z. Xiao-hu, 2011. *Preparation of ZnO Nanoparticles and Photocatalytic H_2 Production Activity from Different Sacrificial Reagent Solutions*. *Chin. J. Chem. Phys.*, 24(4) 464.
- [63]. Seo D.B., S. Kim T.N. Trung, D. Kim, E.T. Kim, 2019. *Conformal growth of few-layer MoS_2 flakes on closely-packed TiO_2 nanowires and their enhanced photoelectrochemical reactivity*. *J. Alloy. Compd.*, 770 686-691.
- [64]. Hien B.T.T., T.T.K. Chi, N.T. Thanh, M.M. Tan, N.T. Dai, N.M. Hung, T.D. Lam, V.T. Bich, 2020. *Photoelectrochemical characteristics of hybrid structure between ZnO nanorods and MoS_2 monolayers*. *HueUni-JNS*, 129(1C) 15-22.
- [65]. Chen J.M., C.S. Wang, 1974. *Second order Raman spectrum of MoS_2* . *Solid State Commun.*, 14(9) 857-860.
- [63]. Khan S.U.M., M. Al-Shahry, W.B. Ingler, 2002. *Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n- TiO_2* . *Science*, 297(5590) 2243-2245.
- [64]. Van Baren, J., G. Ye, J.-A. Yan, Z. Ye, P. Rezaie, P. Yu, Z. Liu, R. He, C.H. Lui, 2019. *Stacking-dependent interlayer phonons in 3R and 2H MoS_2* . *2D Mater.*, 6(2) 025022.

AUTHORS INFORMATION

**Tran Huu Toan¹, Nguyen Tien Dai^{2,3,*}, Vu Thi Bich^{2,3},
Nguyen Tien Thanh⁴, Du Dinh Vien¹**

¹Center for Post-Graduate Studies, Hanoi University

²Institute for Basic and Applied Research, DuyTan University

³Faculty of Natural Sciences, DuyTan University

⁴Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology