

DOI:10.22144/ctu.jsi.2020.103

TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC CẤU TRÚC DỊ THỂ TiO_2/ZnO

Lê Thị Ngọc Tú¹, Phạm Thiết Trường², Tôn Ngừ Quỳnh Trang³ và Vũ Thị Hạnh Thu³

¹Khoa Sư phạm Lý – Hóa – Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

²Phòng Đào tạo, Trường Đại học Đồng Tháp

³Khoa Vật lý - Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lê Thị Ngọc Tú (email: lntnu@dthu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 04/03/2020

Ngày nhận bài sửa: 24/04/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

Title:

Structural, morphological and photocatalytic properties of TiO_2/ZnO heterostructures

Từ khóa:

Điện hóa, phun xạ, quang xúc tác, TiO_2 , thủy nhiệt, ZnO

Keywords:

Electrochemical, hydrothermal, photocatalytic, sputtering, TiO_2 , ZnO

ABSTRACT

In this paper, three kinds of heterostructure of TiO_2/ZnO were fabricated by combining electrochemical, sputtering and/or hydrothermal methods. The crystal structure and morphology of ZnO/TiO_2 were studied by the X-ray diffraction method (XRD), scanning electron microscopy method (SEM), atomic force microscopy method (AFM). The photocatalytic performance of the TiO_2/ZnO heterostructures was examined by monitoring the degradation of methylene blue (MB) under ultraviolet (UV) or visible light irradiation. The results show that all the TiO_2/ZnO heterostructures exhibited the right crystal structure of ZnO and TiO_2 phases. All the TiO_2/ZnO heterostructures presented superior photocatalytic activities as compared to the TiO_2 or ZnO single material. In addition, amongst the three heterostructures, the TiO_2 -hydrothermal/ZnO rod obtained the highest reaction rate constant ($0,065 \text{ min}^{-1}$; $0,056 \text{ min}^{-1}$), followed by TiO_2/ZnO rod structure ($0,054 \text{ min}^{-1}$; $0,031 \text{ min}^{-1}$), and double-layer TiO_2/ZnO ($0,05 \text{ min}^{-1}$; $0,021 \text{ min}^{-1}$) under UV light and visible light respectively, primarily due to the effects of enhanced charge separation and generation and the characteristics of the surface area of each heterostructure.

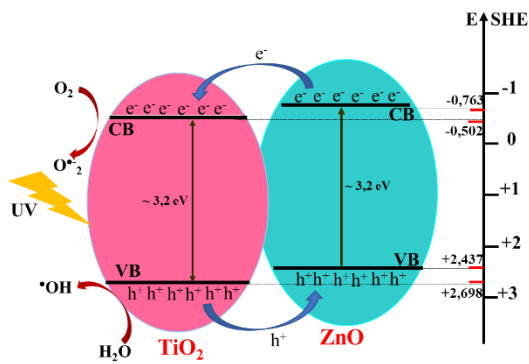
TÓM TẮT

Trong bài báo này, các cấu trúc dị thể TiO_2/ZnO được chế tạo bằng cách kết hợp các phương pháp điện hóa, phun xạ và/hoặc thủy nhiệt. Cấu trúc tinh thể và hình thái của TiO_2/ZnO được đánh giá bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi lực nguyên tử (AFM). Tính chất quang xúc tác được đánh giá thông qua độ mất màu của dung dịch xanh methylene (MB) dưới ánh sáng tia tử ngoại (UV) hoặc ánh sáng khả kiến. Kết quả thu được cho thấy, các cấu trúc dị thể TiO_2/ZnO được chế tạo bằng việc phối hợp các phương pháp trên đều thể hiện cấu trúc pha tinh thể đặc trưng của vật liệu TiO_2 và ZnO. Kết quả khảo sát tính chất quang xúc tác cho thấy hiệu quả phân hủy dung dịch MB của các cấu trúc dị thể được xếp theo thứ tự từ cao tới thấp lần lượt là TiO_2 -thủy nhiệt/ZnO rod, cấu trúc màng TiO_2/ZnO rod cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO chủ yếu do cơ chế phân tách và dịch chuyển điện tích và diện tích hiệu dụng bề mặt lớn.

Trích dẫn: Lê Thị Ngọc Tú, Phạm Thiết Trường, Tôn Ngừ Quỳnh Trang và Vũ Thị Hạnh Thu, 2020. Tính chất quang xúc tác của các cấu trúc dị thể TiO_2/ZnO . Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(Số chuyên đề: Khoa học tự nhiên)(1): 148-156.

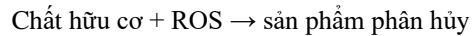
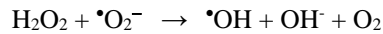
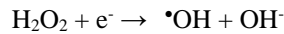
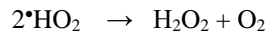
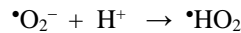
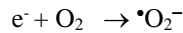
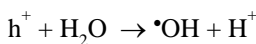
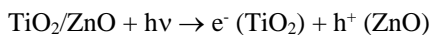
1 GIỚI THIỆU

Kết hợp hai vật liệu bán dẫn khác nhau nhằm tạo ra các cấu trúc dị thể cũng là một trong những phương pháp nhằm cải thiện tính năng quang xúc tác của vật liệu. Việc kết hợp được thực hiện trên các cặp bán dẫn khác nhau nhưng lại có độ rộng vùng cấm tương đương nhau: TiO₂/SnO₂, TiO₂/CdS, TiO₂/ZnO, TiO₂/WO₃, ZnO/SnO₂ (Khaki *et al.*, 2018; Patil *et al.*, 2018; Verma *et al.*, 2018; Low *et al.*, 2019; Wan *et al.*, 2019), ... Cơ chế dịch chuyển điện tích của hai bán dẫn ở đây là ZnO và TiO₂ trên Hình 1 cho thấy ưu điểm của cấu trúc dị thể này là hạn chế sự tái hợp của cặp điện tử (e⁻) – lỗ trống (h⁺) nên tăng hiệu suất quang xúc tác.



Hình 1: Sự dịch chuyển điện tích trong cấu trúc dị thể ZnO/TiO₂

Hình 1 cho thấy cơ chế dịch chuyển điện tích của cấu trúc dị thể TiO₂/ZnO, có thể thấy rằng mặc dù độ rộng vùng cấm quang (E_g) của vật liệu ZnO và TiO₂ là tương đương nhau (~ 3,2 eV) nhưng vị trí mức năng lượng vùng dẫn (CB) và vùng hóa trị (VB) của chúng có chênh lệch nhau. Khi hệ vật liệu được chiếu bằng ánh sáng có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm của chúng, các e⁻ sẽ chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và để lại các h⁺ tương ứng ở vùng hóa trị. Do thế vùng dẫn của ZnO âm hơn so với TiO₂ nên các e⁻ tại vùng dẫn của ZnO sẽ dễ dàng di chuyển sang vùng dẫn của TiO₂; ngược lại các h⁺ từ vùng hóa trị của TiO₂ cũng sẽ di chuyển sang vùng hóa trị của ZnO và dẫn đến trạng thái cân bằng của hệ cấu trúc này. Sự phân ly các hạt tải quang sinh ở ranh giới ZnO và TiO₂ có tác dụng ngăn cản quá trình tái hợp của cặp e⁻ h⁺ và tăng hiệu quả quang xúc tác. Quá trình quang xúc tác của cấu trúc dị thể TiO₂/ZnO diễn ra theo các phương trình:



Trong đó, ROS (reactive oxygen species) là các gốc tự do oxygen hoạt động bao gồm: $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{HO}_2$ hoặc OH^- .

Các khảo sát về cấu trúc dị thể TiO₂/ZnO trong thời gian gần đây đều cho thấy hiệu quả dịch chuyển bờ hấp thụ cũng như làm giảm độ rộng vùng cấm và tăng khả năng phân hủy chất màu hữu cơ khi được chiếu sáng. Cụ thể, Siuleiman *et al.* (2014) giải thích khả năng phân hủy chất màu hữu cơ của cấu trúc composite TiO₂/ZnO nanowire cao hơn cấu trúc dạng bột TiO₂ và bột ZnO nhờ vào: i) diện tích tiếp xúc cao giữa TiO₂ và ZnO nanowire, ii) hiệu quả hấp thụ quang xúc tác tại bề mặt cao và iii) hiệu quả phân tách cặp e⁻h⁺ dưới ánh sáng kích thích. Jain *et al.* (2015) đã tổng hợp cấu trúc ZnO/TiO₂ và TiO₂/ZnO trên đế Si bằng kỹ thuật lắng đọng xung laser (PLD), kết quả khảo sát cho thấy độ rộng vùng cấm của ZnO khi có lớp đệm TiO₂ và của TiO₂ khi có lớp đệm ZnO đều giảm do kích thước hạt tăng, làm giảm số lượng biên hạt. Ayed *et al.* (2016) cho thấy khi pha tạp TiO₂ từ 1% đến 7% thì độ rộng vùng cấm của ZnO/TiO₂ tăng nhẹ từ 3,1 eV đến 3,18 eV, còn giá trị năng lượng vùng cấm tăng đáng kể từ 4,75 eV đến 5,05 eV ứng với pha ZnTiO₃. Theo Halim *et al.* (2016), màng hai lớp TiO₂/ZnO chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron thể hiện pha tinh thể đặc trưng của hai vật liệu với tính năng quang xúc tác cao hơn so với màng đơn lớp TiO₂. Theo Naimi-Joubani *et al.* (2015), dưới ánh sáng UV cấu trúc ZnO/TiO₂ có thể phân hủy đến 99,99% Cr(VI) trong khi TiO₂ là 86,07% và ZnO là 83,33%. Kwiatkowski *et al.* (2017) cho rằng hiệu quả phân hủy tốt dung dịch xanh methylene của cấu trúc ZnO/TiO₂ core/shell được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với phương pháp sol-gel là do sự dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến nhiều hơn so với cấu trúc đơn TiO₂.

Trong bài báo này, cấu trúc dị thể TiO₂/ZnO được chế tạo bằng cách kết hợp các phương pháp khác nhau: điện hóa, phun xạ và thủy nhiệt. Sản phẩm thu được sẽ được đánh giá hiệu quả quang xúc

tác thông qua độ phân hủy dung dịch xanh methylene (MB) dưới ánh sáng UV và ánh sáng khả kiến.

2 QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM

2.1 Phương pháp chế tạo

Các cấu trúc dị thể TiO_2/ZnO bao gồm: màng hai lớp TiO_2/ZnO , cấu trúc màng TiO_2/ZnO rod và cấu trúc TiO_2 -thủy nhiệt/ ZnO rod được chế tạo bằng cách kết hợp các phương pháp phun xạ magnetron, điện hóa và thủy nhiệt. Cụ thể như sau:

Cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO : được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron. Đầu tiên màng ZnO có độ dày khoảng 330 nm được phun xạ trên đế thủy tinh với các thông số phun xạ: công suất $P = 60 \text{ W}$, thời gian $t = 60$ phút, áp suất $p = 1,1 \cdot 10^{-2}$ torr; sau đó màng TiO_2 có độ dày khoảng 290 nm với các thông số phun xạ: công suất $P = 100 \text{ W}$, thời gian $t = 10$ phút, áp suất $p = 1,1 \cdot 10^{-2}$ torr được phủ lên phía trên lớp màng ZnO để tạo thành cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO .

Cấu trúc màng TiO_2/ZnO rod: được chế tạo bằng cách kết hợp hai phương pháp điện hóa và phun xạ magnetron. Đầu tiên cấu trúc ZnO rod được chế tạo bằng phương pháp điện hóa trên lớp màng AZO (để ZnO pha tạp 2% Al) với độ dày khoảng 200 nm với các thông số về nồng độ dung dịch điện hóa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ là $C_M = 0,005 \text{ mol/l}$, thời gian $t = 30$ phút, cường độ $I = 1 \text{ mA}$. Sau đó cấu trúc ZnO rod thu được bằng phương pháp điện hóa tiếp tục được phủ màng TiO_2 bằng phương pháp phun xạ magnetron với các thông số phun xạ: công suất $P = 100 \text{ W}$, thời gian $t = 10$ phút, áp suất $p = 1,1 \cdot 10^{-2}$ torr.

Cấu trúc TiO_2 -thủy nhiệt/ ZnO rod: cấu trúc TiO_2 -thủy nhiệt/ ZnO rod được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trong đó cấu trúc ZnO rod chế tạo bằng phương pháp điện hóa trên lớp màng AZO sẽ được sử dụng như một lớp mầm để phát triển cấu trúc này bằng phương pháp thủy nhiệt. Các thông số thủy nhiệt được lựa chọn như sau: thời gian thủy nhiệt 22 giờ, nhiệt độ $T_h = 130^\circ\text{C}$, tiền chất bột TiO_2 , dung môi NaOH 10M với tỉ lệ khối lượng TiO_2 : NaOH là 4,56: 68,4.

2.2 Phương pháp đánh giá

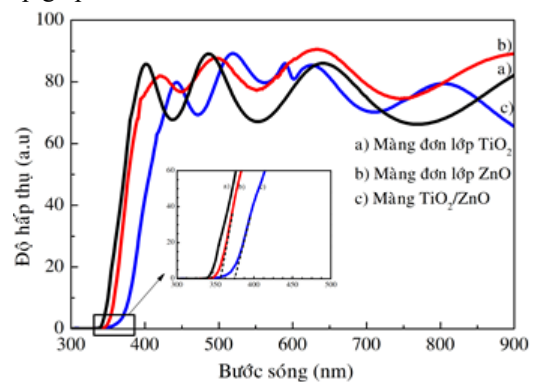
Các đặc điểm về hình thái và cấu trúc dị thể TiO_2/ZnO được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-ADVANCE), phân tích hình ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua SEM (FE-SEMS-4800 HITACHI), phổ hấp thụ UV-Vis (JASCO – V670), độ gồ ghề bề mặt AFM. Đánh giá và so sánh

khả năng quang xúc tác của vật liệu thông qua khả năng làm mất màu dung dịch xanh methylene (MB) dưới ánh sáng UV (đèn UV 25 W, Reptile UVB100 – PT 2187, mật độ công suất $\sim 45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) và ánh sáng khả kiến (đèn khả kiến 15 W, Rạng Đông, có $\lambda > 400 \text{ nm}$) thông qua phổ hấp thụ của dung dịch này. Nồng độ ban đầu của dung dịch xanh methylene là 50 mg/L với thể tích được sử dụng cho mỗi lần đo là 10 mL.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO bằng phương pháp phun xạ

Hình 2 là độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến của các màng đơn lớp ZnO , màng đơn lớp TiO_2 và màng hai lớp TiO_2/ZnO sau khi chế tạo. Kết quả cho thấy màng hai lớp có độ truyền qua là khá cao trong khoảng từ 80 - 85% và có phần cao hơn không đáng kể so với màng đơn lớp mặc dù độ dày màng hai lớp là lớn hơn. Điều này cho thấy sự khur phản xạ nhẹ của màng TiO_2 có chiết suất cao ($n_{\text{TiO}_2} \sim 2,61 > n_{\text{ZnO}} \sim 2,0$) được phủ ở phía trên làm tăng độ truyền qua của màng. Trong khi đó, so với màng đơn lớp ZnO và TiO_2 , bờ hấp thụ của màng hai lớp TiO_2/ZnO dịch về vùng ánh sáng khả kiến. Nguyên nhân của sự dịch bờ hấp thụ này được giải thích bởi sự kết hợp cấu trúc vùng năng lượng hình thành tại tiếp giáp dị thể của hai vật liệu ZnO và TiO_2 .



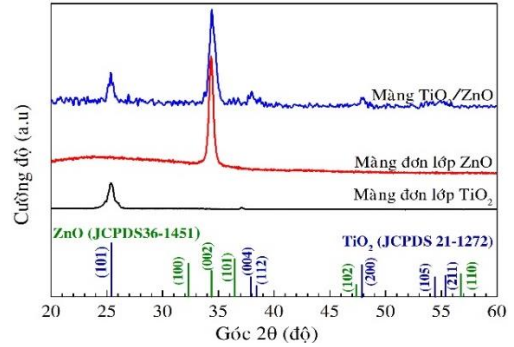
Hình 2: Độ truyền qua của màng hai lớp TiO_2/ZnO

Giản đồ nhiễu xạ tia X trên Hình 3 cho thấy màng hai lớp TiO_2/ZnO có độ kết tinh khá tốt và thể hiện cả hai pha tinh thể đặc trưng của ZnO và TiO_2 , với mặt mạng (002) của ZnO và mặt mạng anatase A(101), A(004) và A(200) của TiO_2 . Bên cạnh đó, cường độ đặc trưng tại đỉnh (002) của ZnO thay đổi không đáng kể khi có lớp phủ TiO_2 bên trên, điều này có thể được giải thích bởi sự khớp mạng của hai vật liệu ZnO và TiO_2 . Theo công thức Donal Smith, sự khớp mạng hoàn toàn khi hệ số khớp mạng ~

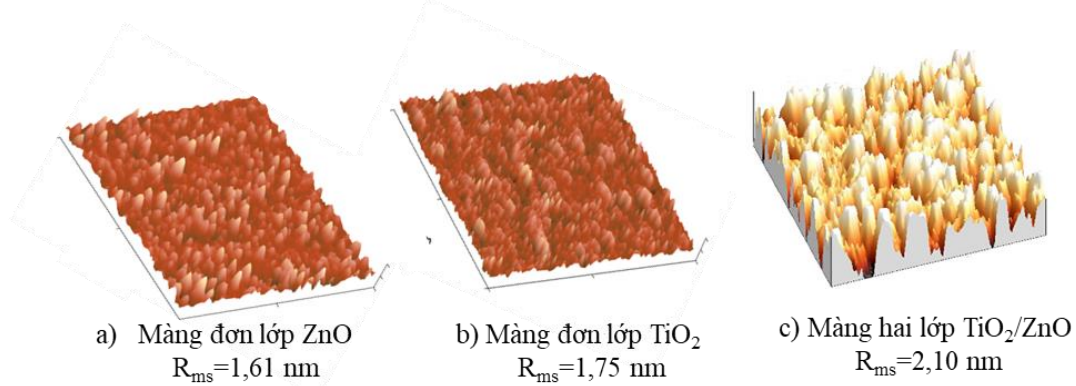
10%, ở đây hằng số mạng tương ứng của ZnO và TiO₂ lần lượt là $a_{ZnO} = 3,253 \text{ \AA}$ và $a_{TiO_2} = 3,7845 \text{ \AA}$ nên giá trị khớp mạng $f = (a_{TiO_2} - a_{ZnO})/a_{TiO_2}$ khoảng 16,8% là tương đối nhỏ nên cường độ đặc trưng tại đỉnh (002) của ZnO thay đổi không đáng kể có thêm lớp phủ TiO₂ bên trên. Trong khi đó, các đỉnh A(101), A(004) và A(200) của TiO₂ có chiều hướng tăng nhẹ do màng dày hơn nghĩa là sự lắng đọng của các hạt mang năng lượng diễn ra trong thời gian dài hơn nên làm tăng nhẹ độ kết tinh của màng.

Kết quả khảo sát diện tích hiệu dụng bề mặt các mẫu màng đơn lớp ZnO, TiO₂ và màng hai lớp TiO₂/ZnO trên Hình 4 cho thấy diện tích hiệu dụng bề mặt của màng hai lớp cao hơn so với các màng đơn lớp. Điều này được giải thích như trong công trình (Tao *et al.*, 2011), ở đó, trong phương pháp phun xạ, độ gồ ghề bề mặt của màng tăng theo độ dày màng là do hiệu ứng “tụ che chắn” của quá trình lắng đọng của các đám hơi vật liệu. Ngoài ra hình

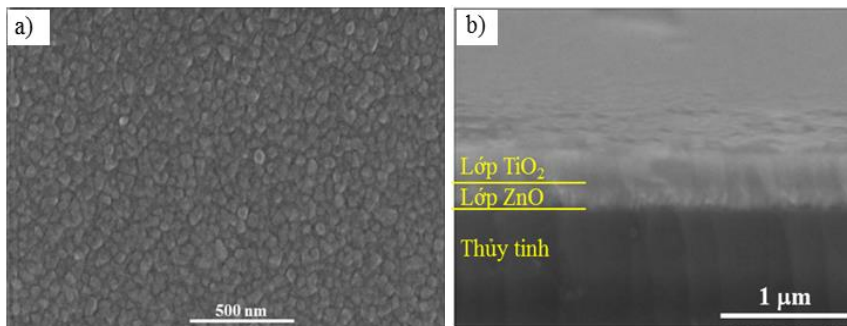
ảnh mặt cắt ngang của của cấu trúc màng hai lớp TiO₂/ZnO trên Hình 5 cũng cho thấy có sự phân cách rõ ràng giữa 2 lớp màng ZnO, TiO₂ với độ dày tương ứng là ~ 330 nm (đối với ZnO) và ~ 290 nm (đối với TiO₂), thể hiện rõ ràng sự mập mờ bề mặt.



Hình 3: Giải đồ XRD của màng đơn lớp ZnO, đơn lớp TiO₂ và màng hai lớp TiO₂/ZnO



Hình 4: Ảnh AFM của: a) màng đơn lớp ZnO, b) màng đơn lớp TiO₂ và c) màng hai lớp TiO₂/ZnO



Hình 5: Ảnh SEM: a) bề mặt và b) mặt cắt của màng hai lớp TiO₂/ZnO

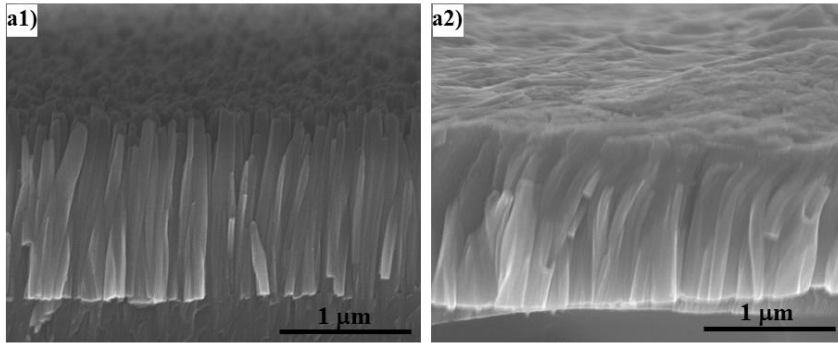
3.2 Khảo sát cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod

Ảnh SEM mặt cắt của cấu trúc ZnO rod trước và sau khi phủ màng TiO₂ trên Hình 6 cho thấy có sự hiện diện của lớp phủ khá xốp TiO₂ trên cấu trúc ZnO rod và quan sát được cấu trúc 3 lớp khá rõ gồm: lớp dưới cùng là lớp màng AZO, lớp giữa là thanh

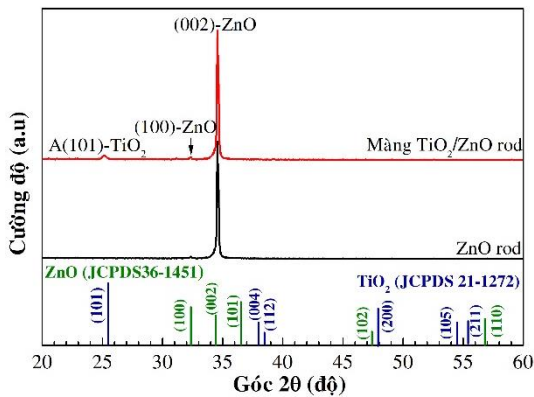
nano ZnO và lớp trên cùng là lớp màng TiO₂. Bề mặt của cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod quan sát được cũng khá xốp và gồ ghề. Cấu trúc tinh thể của màng TiO₂/ZnO rod (Hình 7) thể hiện đỉnh với cường độ nhỏ là A(101) của TiO₂, (100) của ZnO và đỉnh với cường độ lớn (002) của ZnO. Kết quả này chứng tỏ,

tinh thể rod ZnO phát triển định hướng ưu tiên khá nổi trội theo hướng trục c với mặt mạng (002) lấn áp các phát triển hướng tinh thể của TiO₂ và hướng tinh thể khác trong ZnO. So sánh với cấu trúc màng đơn lớp TiO₂, định hướng mặt (002) trong cấu trúc màng

TiO₂/ZnO rod có cường độ cao hơn khá nhiều. Điều này dễ hiểu do sự phát triển định hướng ba chiều của thanh nano rod ưu tiên theo trục c, trong khi màng ZnO lại phát triển định hướng hai chiều cũng ưu tiên trục c.



Hình 6: Ảnh SEM: a1) mặt cắt của ZnO rod trước và a2) sau khi phủ màng TiO₂

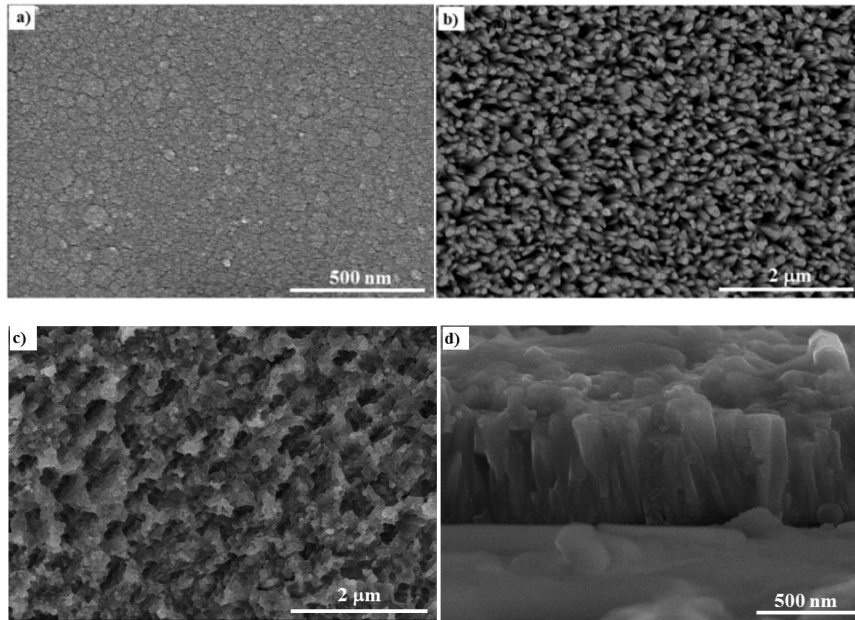


Hình 7: Giảm đồ XRD của ZnO rod và màng TiO₂/ZnO rod

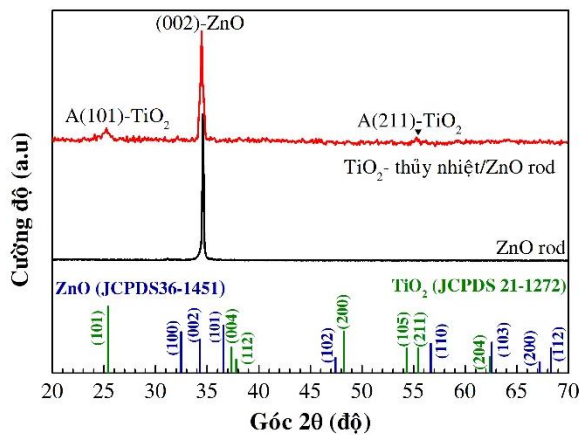
3.3 Khảo sát cấu trúc TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod

Ảnh SEM bề mặt của cấu trúc kết hợp TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod trên Hình 8 cho thấy mặc dù sử dụng điều kiện chế tạo ống nano TiO₂, nhưng ống TiO₂ không hình thành trên thanh nano ZnO mà là một lớp phủ rất xốp TiO₂ với bề mặt rất gồ ghề, chứa khá nhiều các lỗ xốp. Điều này được giải thích bởi sự lệch mạng tinh thể không quá lớn giữa TiO₂ và ZnO

(khoảng 16%) và chênh lệch năng lượng Gibbs ($\Delta G_{ZnO} = - 630$ kJ/mol và $\Delta G_{TiO_2} = 840$ kJ/mol ở 400°C) của hai loại vật liệu nên khó có thể hình thành ống nano phát triển trên thanh rod. Bên cạnh đó, do điều kiện chế tạo thủy nhiệt có năng lượng chế tạo thấp hơn so với điều kiện chế tạo phun xạ magnetron nên lớp phủ TiO₂ của cấu trúc TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod (Hình 8.b) xốp hơn cấu trúc màng màng đơn lớp (Hình 8.a). Điều này có ý nghĩa khá lớn trong việc tăng diện tích hiệu dụng bề mặt của vật liệu. Kết quả phân tích độ kết tinh của cấu trúc TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod trên Hình 9 cho thấy vật liệu thể hiện cả hai pha tinh thể đặc trưng của ZnO và TiO₂ ứng với các mặt mạng (002)-ZnO và A(101)-TiO₂, A(211)-TiO₂. Kết quả này tương tự như cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod, ở đó cường độ cao nhất cũng là đỉnh (002) của ZnO bên cạnh đỉnh cường độ nhỏ của TiO₂ là A(101). Điều này cho thấy, vật liệu TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt (với năng lượng chế tạo thấp) thể hiện tính đa tinh thể hơn là màng TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron (với năng lượng chế tạo cao hơn).



Hình 8: Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt ngang của cấu trúc: a) màng TiO₂, b) ZnO rod và c), d) TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod

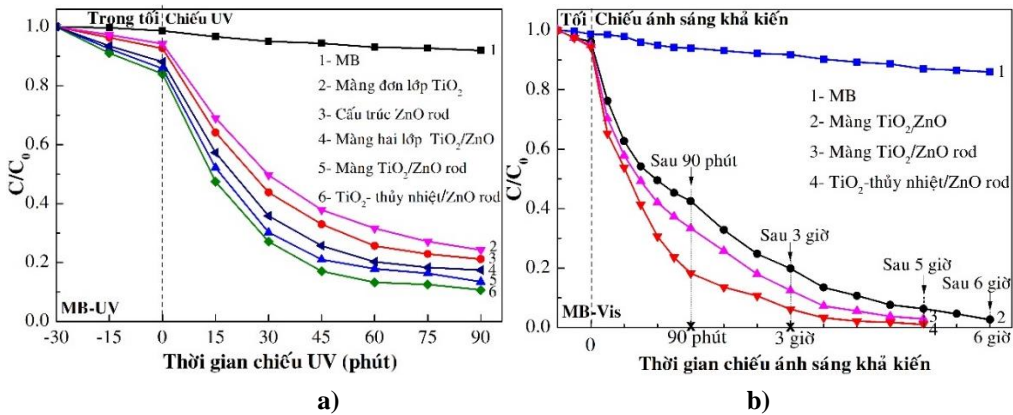


Hình 9: Giải đồ XRD của cấu trúc ZnO rod và TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod

3.4 Hiệu quả quang xúc tác của các cấu trúc dị thể

Kết quả đánh giá hiệu quả quang xúc tác của các cấu trúc dị thể TiO₂/ZnO thông qua độ phân hủy dịch xanh methylene dưới ánh sáng UV được thể hiện trên Hình 10a. Kết quả thu được cho thấy tốc độ phân hủy tăng dần theo thứ tự màng hai lớp TiO₂/ZnO < màng TiO₂/ZnO rod < TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod, ở đó mẫu TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod

cho tốc độ phân hủy cao nhất. Kết quả này được giải thích bởi diện tích hiệu dụng bề mặt của cấu trúc TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod và màng TiO₂/ZnO rod đều cao hơn so với cấu trúc màng hai lớp TiO₂/ZnO và các cấu trúc đơn lớp ZnO, TiO₂. Cụ thể sau 90 phút chiếu sáng UV, mẫu màng hai lớp TiO₂/ZnO phân hủy khoảng 83%, cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod phân hủy khoảng 87% trong khi mẫu TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod phân hủy khoảng 92%.

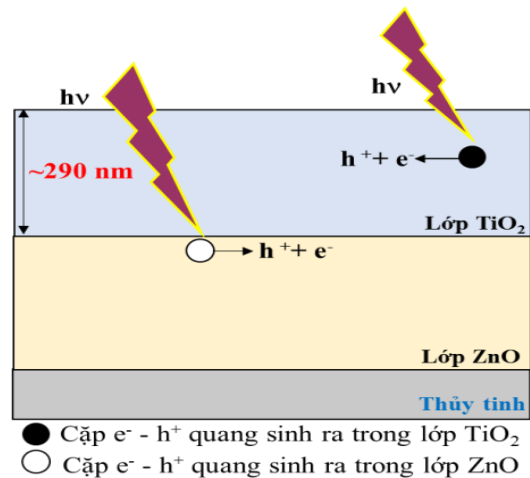


Hình 10: Độ phân hủy dung dịch MB của các cấu trúc dị thể: màng hai lớp TiO₂/ZnO, màng TiO₂/ZnO rod và TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod theo thời gian chiếu UV (a) và khả kiến (b)

Kết quả khảo sát hiệu quả quang xúc tác trong vùng khả kiến cũng có quy luật tương tự, nhưng tốc độ diễn ra khá chậm, màng hai lớp TiO₂/ZnO phải mất khoảng 6 giờ mới có thể giảm đến 98% dung dịch xanh methylene (Hình 10b). Trong khi đó mẫu màng TiO₂/ZnO rod và mẫu TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod chỉ cần khoảng 3,5 giờ để có thể đạt được tốc độ phân hủy gần 99% thì mẫu màng TiO₂/ZnO rod cần khoảng 5 giờ. Sau 5 giờ, mẫu TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod cho thấy có độ phân hủy xanh methylene gần như hoàn toàn (100%). Ngoài ra, do cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod và TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod có lớp phủ TiO₂ ở trên khá xốp nên chất hữu cơ xanh methylene vẫn có khả năng xuyên qua lớp phủ này và bám vào thành thanh nano ZnO, ở đó lỗ trống dịch chuyển vào ZnO và vẫn có khả năng thực hiện phản ứng quang xúc tác. Nhờ vậy, các hạt thực hiện phản ứng quang xúc tác nhiều hơn và làm cho khả năng quang xúc tác của vật liệu cao hơn.

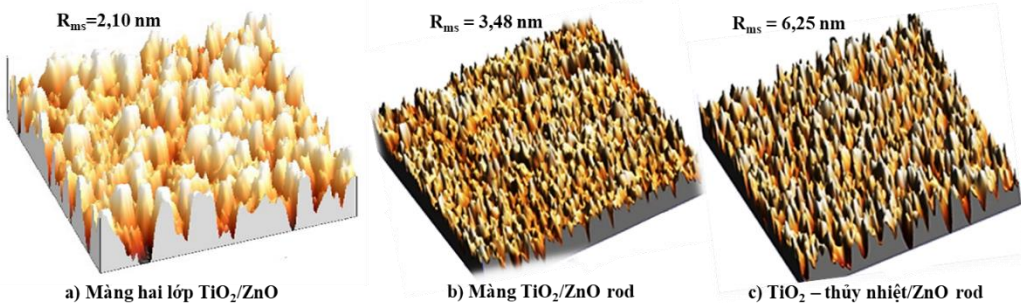
Mô hình quang xúc tác của cấu trúc kết hợp dưới ánh sáng UV được mô tả như trên Hình 11, cụ thể cặp điện tử (e⁻) – lỗ trống (h⁺) quang sinh trong màng TiO₂ sẽ khuếch tán lên bề mặt, cặp e⁻ - h⁺ quang sinh tại vùng tiếp giáp giữa hai vật liệu sẽ được phân tách và khuếch tán lên bề mặt, do sự chênh lệch vị trí các mức năng lượng vùng dẫn và vùng hóa trị của ZnO và TiO₂, các e⁻ dịch chuyển về phía TiO₂, trong khi h⁺ dịch chuyển về phía ZnO. Điều này dẫn đến tăng số lượng e⁻ bên cạnh lượng e⁻ - h⁺ quang sinh trong TiO₂. Với độ kết tinh tốt, độ dày lớp phủ không quá dày (cỡ 290 nm) và thời gian sống của các e⁻ và h⁺ đủ dài, chúng có thể khuếch tán lên bề mặt, ở đó với diện tích hiệu dụng bề mặt lớn chúng sẽ nhanh

chóng phản ứng với các O₂, H₂O hấp phụ trên bề mặt để sinh ra các gốc tự do và oxy hóa khử các gốc hữu cơ. Kết quả là hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được cải thiện so với cấu trúc đơn lớp.



Hình 11: Giải đồ minh họa sự hình thành cặp e⁻-h⁺ quang sinh của cấu trúc dị thể TiO₂/ ZnO khi được chiếu sáng

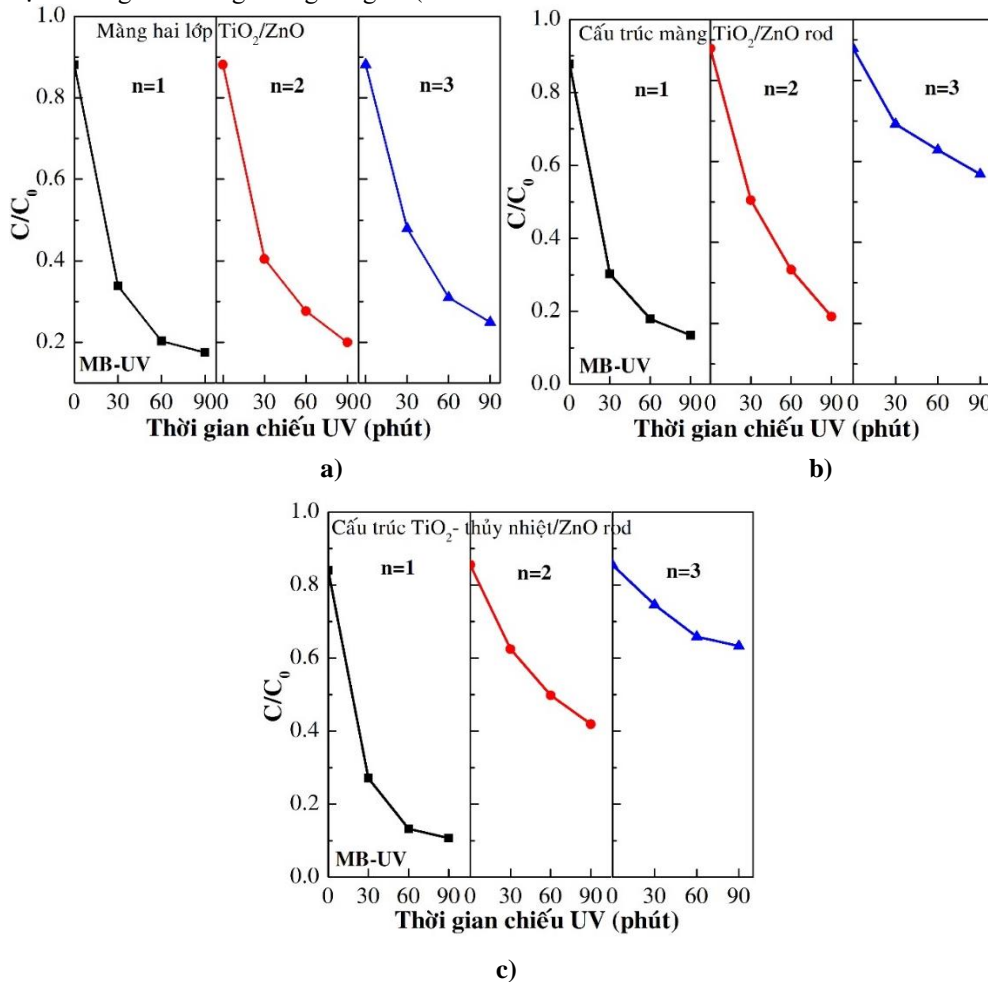
Kết quả khảo sát độ gồ ghề bề mặt của cấu trúc màng hai lớp TiO₂/ZnO, màng TiO₂/ZnO rod và TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod trên Hình 12 cho thấy, diện tích hiệu dụng bề mặt được sắp xếp theo thứ tự TiO₂-thủy nhiệt/ZnO rod > màng TiO₂/ZnO rod > màng hai lớp TiO₂/ZnO. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đánh giá tính năng quang xúc tác trên hình 10 và cho thấy diện tích hiệu dụng bề mặt đóng vai trò cải thiện hiệu quả quang xúc tác của vật liệu.



Hình 12: Ảnh AFM của các cấu trúc dị thể: a) TiO₂/ZnO, b) màng TiO₂/ZnO rod và c) TiO₂ - thủy nhiệt/ZnO rod

Kết quả đánh giá sự ổn định và độ bền của các mẫu vật liệu dị thể TiO₂/ZnO sau ba lần dùng lại được thể hiện trên Hình 13. Kết quả thu được cho thấy so sánh độ bền sau ba lần dùng lại cho thấy tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ của màng hai lớp TiO₂/ZnO vẫn tốt mặc dù có giảm nhưng không đáng kể (Hình

13a) chứng tỏ cấu trúc màng hai lớp TiO₂/ZnO khá bền sau ba lần sử dụng; còn độ hấp thụ chất màu hữu cơ của các mẫu màng TiO₂/ZnO rod và TiO₂ - thủy nhiệt/ZnO rod có sự thay đổi đáng kể (Hình 13b, 13c), chứng tỏ cấu trúc màng TiO₂/ZnO rod và TiO₂ - thủy nhiệt/ZnO rod có độ bền kém.



Hình 13: Độ phân hủy dung dịch MB của mẫu: a) màng hai lớp TiO₂/ZnO, b) màng TiO₂/ZnO rod và c) TiO₂- thủy nhiệt/ZnO rod dưới ánh sáng UV sau 3 lần sử dụng

Tóm lại, các cấu trúc dị thể màng hai lớp TiO_2/ZnO , màng TiO_2/ZnO rod và TiO_2 – thủy nhiệt/ ZnO rod đã được chế tạo thành công bằng việc kết hợp nhiều vật liệu và nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, cấu trúc bền quang xúc tác và ổn định nhất là màng hai lớp TiO_2/ZnO , mặc dù hiệu suất quang xúc tác lần đầu không cao bằng hai mẫu còn lại nhưng mẫu này sau ba lần dùng lại có hiệu suất chỉ giảm nhẹ. Do đó, nếu xét về hiệu quả cải thiện tính năng quang xúc tác thì cấu trúc kết hợp TiO_2 – thủy nhiệt/ ZnO rod là tốt nhất với tốc độ phản ứng là $0,065 \text{ min}^{-1}$ (trong điều kiện chiếu UV) và $0,056 \text{ min}^{-1}$ (trong điều kiện chiếu khả kiến) nhưng xét về hiệu quả tái sử dụng thì cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO là bền nhất.

4 KẾT LUẬN

Trong bài báo này, các cấu trúc dị thể: màng hai lớp TiO_2/ZnO , cấu trúc màng TiO_2/ZnO rod và TiO_2 – thủy nhiệt/ ZnO rod được chế tạo thành công bằng việc kết hợp các phương pháp khác nhau. Đối với cấu trúc dị thể TiO_2 – thủy nhiệt/ ZnO rod được chế tạo bằng hai phương pháp điện hóa và thủy nhiệt với bề mặt gồ ghề, nhiều lỗ xốp cho thấy hiệu quả phân hủy xanh methylene nhanh hơn so với hai cấu trúc dị thể còn lại là màng hai lớp TiO_2/ZnO và màng TiO_2/ZnO rod. Cơ chế dịch chuyển điện tích của hai vật liệu dị thể có độ rộng vùng cấm tương đương nhau là một trong những yếu tố cải thiện hiệu quả quang xúc tác của vật liệu bên cạnh đó diện tích hiệu dụng bề mặt lớn cũng là yếu tố cải thiện đáng kể hiệu quả hấp thụ bề mặt tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Tuy nhiên nếu xét đến yếu tố độ bền cấu trúc và hiệu quả tái sử dụng thì cấu trúc màng hai lớp TiO_2/ZnO là phù hợp nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Ayed, S., Belgacem, R. B., Zayani, J. O. and Matoussi, A., 2016. Structural and optical properties of ZnO/TiO_2 composites. *Superlattices and Microstructures*. 91: 118-128.

Halim, W., Moumen, A., Ouaskit, S. and Errien, N., 2016. Photocatalytic properties of TiO_2/ZnO thin film. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 627(1) :49-55.

Jain, P. K., Salim, M. and Kaur, D., 2015. Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO/TiO_2 and TiO_2/ZnO thin films. *Optik-*

International Journal for Light and Electron Optics. 126(21): 3260-3262.

Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. and Daud, W. M. A. W., 2018. Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO_2/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*. 258: 354-365.

Kwiatkowski, M., Chassagnon, R., Heintz, O., Geoffroy, N., Skompska, M. and Bezverkhyy, I., 2017. Improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activity of ZnO/TiO_2 core/shell system through additional calcination: Insight into the mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 204: 200-208.

Low, J., Dai, B., Tong, T., Jiang, C. and Yu, J., 2019. In Situ Irradiated X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on a Direct Z-Scheme TiO_2/CdS Composite Film Photocatalyst. *Advanced Materials*. 31(6):1802981.

Naimi-Joubani, M., Shirzad-Siboni, M., Yang, J. K., Gholami, M. and Farzadkia, M., 2015. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO_2 composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 22: 317-323.

Patil, S. M., Dhodamani, A. G., Vanalakar, S. A., Deshmukh, S. P. and Delekar, S. D., 2018. Multi-applicative tetragonal $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites for photocatalysis and gas sensing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 115: 127-136.

Siuleiman, S., Kaneva, N., Bojinova, A. et al., 2014. Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO_2 powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO_2 thin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 460: 408-413.

Tao, J., Luttrell, T. and Batzill, M., 2011. A two-dimensional phase of TiO_2 with a reduced bandgap. *Nature Chemistry*. 3(4): 296-300.

Verma, N., Yadav, S., Marí, B., Mittal, A. and Jindal, J., 2018. Synthesis and characterization of coupled ZnO/SnO_2 photocatalysts and their activity towards degradation of cibacron red dye. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 77(1): 1-7.

Wan, D., Zhang, P., Zhao, J., Hu, J. and Shao, G., 2019. One-dimensional Z-scheme TiO_2/WO_3 composite nanofibres for enhanced photocatalytic activity of hydrogen production. *International Journal of Nanomanufacturing*. 15(1-2): 227-238.