



Thanh nano Hematit pha tạp Sn ứng dụng quang điện hóa tách nước hiệu năng cao Sn doped Hematite Nanorods for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting

Trương Thị Hiền^{1,2,3,*}, Vũ Thị Bích^{2,4,5}, Phan Thị Bình⁶, Mai Thị Thanh Thùy⁶, Mẫn Minh Tân^{2,4,*}, Nguyễn Tiến Đại^{1,3,4}, Trần Thị Trang⁷, Chu Thị Thu Hiền⁸, Chu Văn Tuấn⁹, Nguyễn Thị Nguyệt⁷

¹Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

²Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi

³Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, Da Nang

⁴Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang

⁵Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

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

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

⁸Department of Chemistry, Faculty of building materials, Ha Noi University of Civil Engineering, 55 Giai Phong, Dong Tam, Ha Noi

⁹Hung Yen University of Technology and Education, Khoai Chau, Hung Yen

*Email: manminhtan@duytan.edu.vn, truongthien1@duytan.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 11/3/2021

Accepted: 15/5/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Photoelectrochemical Cell;
Water Splitting; Hematite; Sn
doping; Photoanode.

ABSTRACT

Photoelectrochemical water splitting is of great attention due to its environmentally friendly generation of clean fuels. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is considered a promising candidate due to its intrinsic properties for the high-performance photoelectrochemical electrode, such as favorable bandgap (2.0–2.2 eV), a suitable energy band position non-toxicity, low cost, and excellent chemical stability. Herein, we report about Sn-doped hematite nanorods and their implementation as photoanodes for photoelectrochemical water splitting. We provide the simple but efficient route to incorporate the Sn into the hematite without structural damage in the nanostructure and scrutinize the effect of Sn dopant on the photoelectrochemical activity of the hematite. Sn can be successfully incorporated into the hematite by the two-step heat treatment process, which reveals the enhanced photoelectrochemical responses compared with undoped hematite. We elaborate on the effect of Sn dopant in the hematite on the photoelectrochemical activities, thereby suggesting the optimum concentration of Sn dopant.

Giới thiệu chung

Kể từ sau cuộc khủng hoảng dầu khí vào những năm 1970, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc chuyển đổi và lưu trữ năng lượng mặt trời bền vững. Quang điện hóa (QĐH) tách nước đã được coi là một công nghệ đầy hứa hẹn để chuyển đổi năng lượng mặt trời trực tiếp thành năng lượng hóa học dưới dạng hydro và oxy.[1,2] Bên cạnh nhiều loại oxit khác, hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) đã được coi là một quang điện cực âm rất được kỳ vọng vì có độ rộng vùng cấm rất phù hợp (2,0–2,2 eV) cho việc hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, độc tính, chi phí thấp và bền quang điện hóa. Tuy nhiên, việc sử dụng hematit trong thực tế bị hạn chế bởi một số đặc tính của nó là độ di động thấp của điện tử và lỗ trống, thời gian tồn tại ngắn của chất mang điện tích làm cho động học phản ứng hóa oxy trở nên chậm.[3-6] Để giải quyết những hạn chế này, các nhà nghiên cứu đã pha tạp hematit với các nguyên tố khác nhau, chẳng hạn như Si, Ti, Al, Zn, Mo, Cr và Sn, bởi vì pha tạp có thể tăng cường hoạt động xúc tác quang của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và dịch chuyển độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn này [7-9].

Báo cáo đầu tiên về việc pha tạp Sn từ đế FTO cho thấy hiệu quả cải thiện hiệu suất QĐH của hematit được thực hiện ở nhiệt độ cao và nó có hai nhược điểm lớn là: (1) cấu trúc nano hematit co lại và biến dạng bằng cách ủ nhiệt độ cao, làm giảm diện tích bề mặt của cấu trúc nano. Thứ hai, sự khuếch tán liên tục từ chất nền FTO dẫn đến sự phân bố không đồng đều của Sn trong hematit [4-8].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển một quy trình đơn giản với hai bước xử lý nhiệt ở tốc độ nung nhiệt khác nhau để chế tạo các NR hematit pha tạp chất Sn với sự phân bố chất pha tạp Sn đồng đều trong khi vẫn bảo toàn hình thái cấu trúc của các NR hematit giữ diện tích bề mặt lớn để hấp thụ ánh sáng một cách tối đa.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Để thủy tinh oxit thiếc pha tạp flo (FTO) có điện trở tấm 10 Ω /sq. Sắt (III) clorua hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%), urê (NH_2CONH_2), thiếc (IV) clorua pentahydrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 98%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99%) và natri hidroxit (NaOH 97%) được mua từ Sigma Aldrich.

Tổng hợp NR Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$): Các NR Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) được tổng hợp trên đế FTO bằng phương pháp thủy nhiệt. Một bình thép không gỉ

lót Teflon chứa đầy 100 ml dung dịch nước chứa 2,43 g $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và 0,54 g NH_2CONH_2 . Miếng FTO sạch kích thước 2,5 cm x 2 cm được đặt vào bình Teflon và thủy nhiệt ở nhiệt độ 100 °C trong 10 giờ trong tủ sấy. Sau đó rửa bằng nước khử ion (DI) và làm khô trong tủ sấy ở 80 °C trong 2 giờ.

Tổng hợp NR hematit pha tạp chủ ý Sn và NR hematit không pha tạp chủ ý: Hai mươi microlit có các nồng độ khác nhau của thiếc (IV) clorua (SnCl_4), 0, 0,025, 0,05 và 0,1 mol/l, trong dung dịch etanol được phủ lên FeOOH trên đế FTO (2,5 cm x 2 cm) và để khô tự nhiên trong không khí. Sau đó các mẫu này được nung trong môi trường không khí ở 550 °C với tốc độ lên nhiệt nhanh 8,75 °C/phút và với tốc độ lên nhiệt chậm 5 °C/phút trong 2 giờ. Cuối cùng, mẫu được ủ trong môi trường khí Ar ở 750 °C với tốc độ tăng nhiệt 25 °C/phút trong 20 phút. Mạng các NR Fe_2O_3 nguyên bản được nung với cùng một quy trình nhưng không có bước nhỏ dung dịch thiếc clorua.

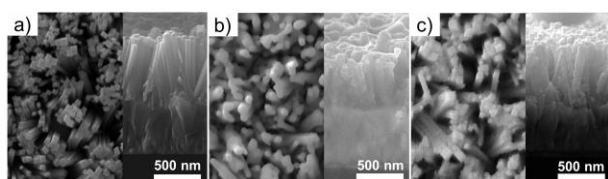
Đặc tính vật liệu: Đặc tính cấu trúc của các mẫu được khảo sát thông qua các phương pháp kính hiển vi điện tử quét chùm ion hội tụ (FIB-SEM, LYRA3 XMU) và nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku D / MAX-RC) sử dụng bức xạ Cu K α với bộ lọc niken. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS, K-Alpha +) được sử dụng để phân tích thành phần hóa học của các mẫu. Tốc độ ăn mòn của Fe_2O_3 là khoảng 0,54 nm/giây (sai số ~ 10%). Kính hiển vi điện tử truyền qua được sử dụng để khảo sát cấu trúc vi mô của các mẫu (FE-TEM, Tecnai G² F30 S-Twin).

Phép đo quang điện hóa: Các phép đo QĐH của các mẫu được thực hiện trên hệ điện hóa Autolab với cấu hình ba điện cực và đèn giả năng lượng mặt trời, trong đó các mẫu chế tạo thiết kế cùng diện tích 0,25 cm² được sử dụng làm điện cực làm việc (WE). Điện cực phụ trợ (CE) và điện cực so sánh (RE) lần lượt là tấm Pt và điện cực tiêu chuẩn Calomen (SCE). Dung dịch NaOH 1 M (pH ~ 13,5) được sử dụng làm chất điện li cho quá trình đo quang điện hóa. Một bộ đèn mô phỏng năng lượng mặt trời có công suất 100 mW/cm² được sử dụng làm nguồn chiếu sáng.

Kết quả và thảo luận

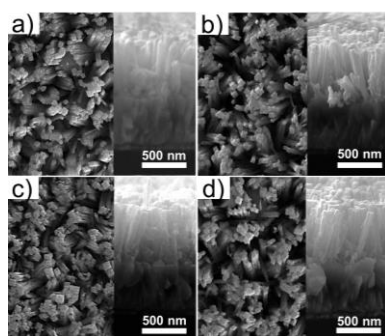
Hình 1 (a) hiển thị ảnh SEM của các NR akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) thủy nhiệt trong 10 tiếng có chiều dài khoảng 750 nm. Hình 1 (b) và (c) là ảnh SEM của các NR Fe_2O_3 sau quá trình nung ủ 2 giai đoạn với các tốc độ gia nhiệt khác nhau ở giai đoạn nung ủ đầu tiên. Mặt chiếu bằng của các hình 1 (a) và (c) cho thấy gần như

cấu trúc của các NR FeOOH và Fe₂O₃ không thay đổi nhiều trong sau quá trình nung. Cấu trúc lập phương vuông vẫn cùng với chiều dài của các thanh FeOOH và Fe₂O₃ gần như được giữ nguyên.



Hình 1: Ảnh SEM (a) của β -FeOOH trên đế FTO, Fe₂O₃ sau các quá trình nung ủ với (b) tốc độ gia nhiệt chậm ở giai đoạn nung đầu tiên và (c) tốc độ gia nhiệt nhanh ở giai đoạn nung đầu tiên. Thang tỷ lệ của tất cả hình ảnh là 500 nm

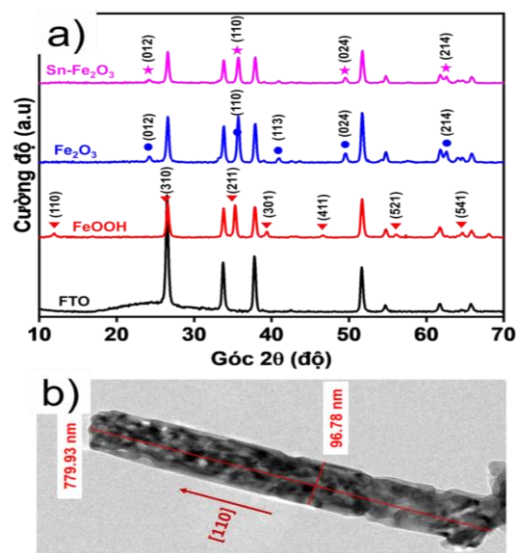
Riêng hình 1 (b) cho thấy các thanh Fe₂O₃ sau quá trình nung ủ và gia nhiệt chậm ở giai đoạn nung đầu tiên đã bị biến đổi, các NR Fe₂O₃ có vẻ tròn hơn, chiều dài của các NR này cũng trở nên ngắn hơn. Điều này có thể được giải thích là do sự gia nhiệt chậm sẽ làm mềm và tan chảy FeOOH dẫn đến sự kết tụ của cấu trúc nano [11-13]. Tuy nhiên, các NR Fe₂O₃ được hình thành bởi quá trình xử lý nhiệt hai bước và giai đoạn xử lý nhiệt đầu tiên được gia nhiệt nhanh có thể tránh được sự biến dạng hoặc kết tụ của các NR thông qua quá trình chuyển hóa FeOOH thành hematit nhanh chóng. Nhiệt độ pha tạp cao trên 1000 °C để tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán Sn ở khoảng cách xa có thể là nguyên nhân chính làm mất cấu trúc nano. Trong nghiên cứu này, nguồn chất pha tạp Sn được cung cấp từ bên ngoài bằng cách nhỏ phủ lớp dung dịch SnCl₄, và nhiệt độ tương đối thấp (750 °C) để khuếch tán vào trong các NR. Quy trình này cũng đảm bảo sự phân bố đồng đều của Sn dọc theo các NR Fe₂O₃.



Hình 2: Ảnh SEM của các NR Fe₂O₃ pha tạp Sn với mặt cắt ngang (trái) và (phải) với các dung dịch SnCl₄ nồng độ khác nhau là (a) 0, (b) 0,025, (c) 0,05 và (d) 0,1 mol/l. Thang tỷ lệ của tất cả hình ảnh là 500 nm

Hình 2 cho thấy ảnh SEM của các NR hematit pha tạp Sn với dung dịch SnCl₄ ở các nồng độ 0, 0,025, 0,05 và 0,1 mol/l. Hình thái của tất cả các NR hematit pha tạp

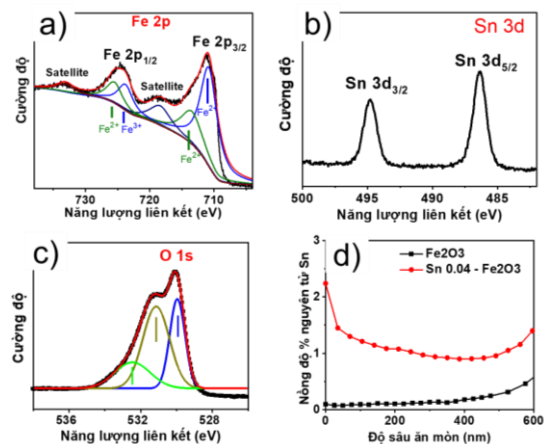
Sn không bị thay đổi bởi quá trình pha tạp hoặc nồng độ của dung dịch SnCl₄. Đường kính và chiều dài của các mẫu lần lượt là ~ 80 nm và ~ 750 nm, gần giống với các NR Fe₂O₃ không pha tạp.



Hình 3: (a) Phổ XRD của đế FTO, FeOOH, Fe₂O₃ nguyên sinh và Fe₂O₃ pha tạp Sn. (b) Ảnh TEM có độ phóng đại thấp của một NR Sn-Fe₂O₃

Phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu được trình bày trong hình 3a. Cấu trúc của FeOOH được xác nhận là β -FeOOH (akaganeit).[11] Sau khi ủ ở 550 °C trong 2 giờ và ở 750 °C trong 20 phút, cả Fe₂O₃ không pha tạp và pha tạp Sn (0,05 M) đều biểu lộ pha α -Fe₂O₃ (ICDD PDF số 99-100-0141).[10, 12] Không quan sát thấy các pha tinh thể khác, chẳng hạn như γ -Fe₂O₃ hoặc Fe₃O₄. Hình ảnh TEM của NR hematit riêng lẻ (hình 3b) cho thấy cấu trúc xoắn của Sn-Fe₂O₃. Ảnh TEM cũng xác nhận kích thước của NR hematit pha tạp Sn có đường kính và chiều dài tương ứng khoảng 80 nm và 750 nm. XPS được đo để khảo sát cấu trúc điện tử của thành phần trong Fe₂O₃ pha tạp Sn (0,05 M). Năng lượng liên kết cho Fe 2p_{1/2} và Fe 2p_{3/2} lần lượt là ~ 724,5 và ~ 710,9 eV (hình 4 (a)), sinh ra từ tương tác quỹ đạo spin. Ngoài ra, hai cực đại rộng bổ sung ở 719,2 eV và 733 eV là các cực đại vệ tinh của Fe 2p. Mỗi đỉnh Fe 2p có thể được biểu hiện bằng hai đỉnh, điều này khẳng định trạng thái bề mặt hỗn hợp của Fe²⁺ và Fe³⁺ trong các NR Fe₂O₃. [12] Theo nghiên cứu phổ XRD, cấu trúc tinh thể tổng thể là hematit, tuy nhiên, sự thiếu hụt oxy ở bề mặt có thể dẫn đến sự hình thành của Fe²⁺. Trong quang phổ Sn 3d, hình 4 (b), hai cực đại ở 486,4 và 494,8 eV được quy về tương ứng là Sn 3d_{5/2} và Sn 3d_{3/2}, vị trí phù hợp với trạng thái của Sn⁴⁺ trong oxit.[13, 14] Trạng thái +4 của Sn trong mạng tinh thể của Fe₂O₃ hoạt động như một chất cho điện tử, dẫn

đến trạng thái bán dẫn loại n của Fe_2O_3 . [14] Quang phổ O 1s (hình 4 (c)) có thể được biểu hiện bằng ba cực đại. Trong khi đỉnh ở $\sim 530,0$ eV được cho là do oxit mạng của Fe_2O_3 và SnO_2 , các cực đại ở $\sim 531,1$ và $\sim 532,4$ eV là kết quả của nhóm hydroxyl và chất hấp thụ bề mặt [12 - 14].

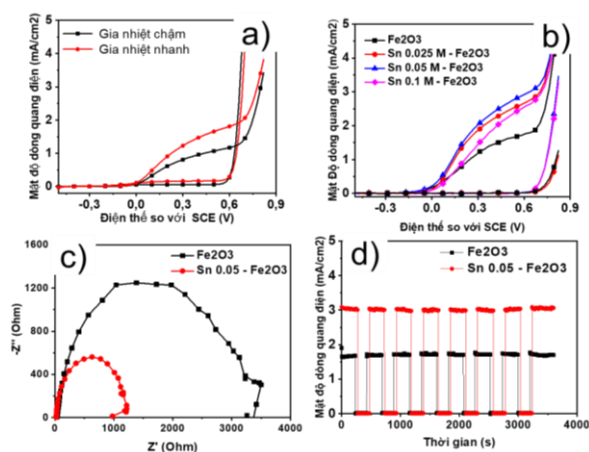


Hình 4: (a) Phổ XPS của Fe 2p, (b) O 1s, và (c) Sn 3d trong Sn-pha tạp Fe_2O_3 (0,05 M) và (d) SIMS cấu hình sâu của Fe_2O_3 và Fe_2O_3 pha tạp Sn (0,05 M)

Phổ SIMS ăn mòn theo độ sâu thu được trong khi ăn mòn từ đỉnh NR đến đế FTO được thể hiện trong hình 4d. Hematit nguyên bản cho thấy sự pha tạp Sn nhỏ tăng dần từ đỉnh của các NR ($\sim 0\%$ phần trăm nguyên tử của Sn) xuống dưới cùng ($< \sim 0,3\%$ phần trăm nguyên tử của Sn) do sự khuếch tán từ đế FTO về phía các NR hematit. Ngược lại, các NR Fe_2O_3 pha tạp Sn cho thấy nồng độ % Sn lớn hơn 1 trên toàn bộ chiều dài NR chứng tỏ quá trình pha tạp là một phương pháp hiệu quả. Nồng độ giảm dần về phía gốc của các NR có thể do lớp phủ dung dịch Sn dày hơn ở phần đỉnh các NR, và nồng độ tăng dần ở gần đáy là do có cả sự pha tạp từ đế FTO.

Mật độ dòng QĐH của các NR Fe_2O_3 được gia nhiệt khác nhau trong giai đoạn nung đầu tiên và pha tạp Sn ở các nồng độ khác nhau của dung dịch tiền chất SnCl_4 được đo bằng phép đo điện thế quét tuyến tính (LSV) trong dung dịch điện phân NaOH 1 M (pH $\sim 13,5$) ở tốc độ quét 50 Mv/s dưới 100 Mw/cm² mô phỏng ánh sáng mặt trời chiếu sáng (hình 5 (a) và (b)). Tất cả các điện cực cho thấy dòng điện không đáng kể trong bóng tối. Khi chiếu, điện cực Fe_2O_3 nguyên bản đạt được mật độ dòng QĐH $\sim 1,0$ mA/cm² ở 0,5 V (so với SCE) trong điều kiện gia nhiệt chậm của giai đoạn nung đầu tiên và đạt $\sim 1,8$ mA/cm² với điều kiện gia nhiệt nhanh ở giai đoạn nung đầu tiên này. Dòng quang cao hơn như đã giải thích ở trên là do sự bảo tồn được cấu trúc và độ xốp giúp tăng cường hấp thụ

ánh sáng của các NR hematit do tốc độ gia nhiệt nhanh. Mật độ dòng QĐH cũng tăng ở các điện cực có sự pha tạp chủ yếu Sn. Đặc biệt, Fe_2O_3 pha tạp Sn với dung dịch tiền chất 0,05 M cho thấy dòng QĐH cao nhất là $\sim 3,1$ mA/cm², tăng gấp 1,7 lần so với Fe_2O_3 nguyên bản không pha tạp chủ yếu. Trong khi đó, dòng QĐH giảm khi nồng độ dung dịch tiền chất tăng thêm; $\sim 2,5$ và $\sim 2,0$ mA/cm² cho dung dịch tiền chất 0,025 và 0,1 M tương ứng.



Hình 5: (a) Các phép đo hiệu suất QĐH của các NR Fe_2O_3 nguyên bản được nung với tốc độ gia nhiệt khác nhau ở giai đoạn nung đầu tiên và (b) của các NR Fe_2O_3 có pha tạp chất Sn với các nồng độ khác nhau. (c) Phổ tổng trở của các điện cực. (d) độ bền của các điện cực trong điều kiện chiếu sáng và tối liên tục trong 1 giờ

Phổ tổng trở (EIS) của các điện cực được đo ở 0,5 V (so với SCE) dưới ánh sáng giả mặt trời trong khi thay đổi tần số xoay chiều từ 100 kHz đến 0,1 Hz (hình 5 (c)). Có thể nhận thấy sự nhỏ hơn của bán kính của hình bán của điện cực Fe_2O_3 pha tạp Sn 0,05M so với Fe_2O_3 nguyên bản trong hình 5 (c) rất rõ rệt. Sự nhỏ hơn của bán kính này nghĩa là phổ tổng trở của mẫu có pha tạp Sn 0,05M nhỏ hơn khá nhiều so với mẫu nguyên bản. Tính ổn định của phản ứng QĐH được khảo sát qua mật độ dòng quang điện so với đường cong thời gian (Jt) của các NR Fe_2O_3 nguyên bản và các NR pha tạp Sn ở 0,5 V (so với SCE) dưới ánh sáng bật tắt trong khoảng thời gian 3 phút bật và tắt 2 phút (hình 5 (d)). Sự xuất hiện và phân rã đột ngột của mật độ dòng quang có dạng hình chữ nhật sắc nét trong quá trình chiếu sáng bật/tắt cho thấy sự dẫn truyền nhanh chóng của các điện tử được sinh ra do sự chiếu sáng đến các bề mặt điện cực/chất điện phân để thực hiện các phản ứng oxy hóa khử nước. Mật độ các dòng QĐH trong các đường cong J – t giống với các dòng từ phép đo điện thế quét tuyến tính và không bị

suy giảm theo thời gian, cho thấy rằng tất cả các điện cực Fe₂O₃ nguyên bản hay pha tạp đều rất ổn định.

Kết luận

Kết luận, xử lý nhiệt hai giai đoạn với tốc độ gia nhiệt nhanh ở giai đoạn nung đầu tiên Fe₂O₃ có thể bảo toàn hình thái của các NR hematit trong khi vẫn đạt được độ pha tạp Sn cao đến giới hạn hòa tan của nó. Nồng độ pha tạp Sn tối ưu cho các hoạt động QĐH đã được khảo sát bằng các công cụ phân tích khác nhau. Hematit pha tạp Sn cho thấy mật độ dòng quang tăng cường so với hematit nguyên bản, được cho là làm tăng chất mang điện tích và tăng cường đồng thời sự dẫn điện. Trong khi đó, pha tạp Sn quá giới hạn hòa tan có thể dẫn đến sự hình thành lớp bề mặt có thể làm giảm hiệu suất QĐH.

Lời cảm ơn

Công trình nghiên cứu này do Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam tài trợ, Mã số: GUST.SIS.ĐT2020-HH13.

Tài liệu tham khảo

1. M. Grätzel, *Nature.*, 414 (2001) 338. <https://doi.org/10.1038/35104607>
2. J. Gan, X. Lu, Y. Tong, *Nanoscale.*, 6 (2014) 7142-7164. <https://doi.org/10.1039/c4nr01181c>
3. M. Mishra, D.-M. Chun, *Appl. Catal. A Gen.*, 498 (2015) 126-141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>
4. J. Brillet, M. Gratzel, K. Sivula, *Nano Lett.*, 10 (2010) 4155-4160. <https://doi.org/10.1021/nl102708c>
5. M. Gaudon, N. Pailhé, J. Majimel, A. Wattiaux, J. Abel, A. Demourgues, *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 2101-2109. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.043>
6. Y. Ling, G. Wang, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* 11 (2011) 2119-2125. <https://doi.org/10.1021/nl200708y>
7. Y. Ling, Y. Li, *Part. Part. Syst. Char.*, 31 (2014) 1113-1121. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400051>
8. R.M. Guanjie Ai, H. Li, J. Zhong, *Nanoscale.* 7 (2015) 6722-6728. <https://doi.org/10.1039/C5NR00863H>
9. M. Li, Y. Yang, Y. Ling, W. Qiu, F. Wang, T. Liu, Y. Song, X. Liu, P. Fang, Y. Tong, Y. Li, *Nano Lett.* 17 (2017) 2490-2495. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00184>
10. H. Naono, K. Nakai, T. Sueyoshi, H. Yagi, *J. Colloid Interface Sci.* 120 (1987) 439-450. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90370-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90370-5)
11. N. D. Quang, T.T. Hien, N.D. Chinh, D. Kim, C. Kim, D. Kim, *Electrochim. Acta.* 295 (2019) 710-718. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.008>
12. L. Mei, L. Liao, Z. Wang, C. Xu, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2015) 1-10. <https://doi.org/10.1155/2015/250836>
13. H. Song, L. Zhang, C. He, Y. Qu, Y. Tian, Y. Lv, J. Mater. Chem. 21 (2011) 5972. <https://doi.org/10.1039/C0JM04331A>
14. N.T. Hahn, C.B. Mullins, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6474-6482. <https://doi.org/10.1021/cm1026078>