



Nghiên cứu tổng hợp xúc tác dị hợp Cu₂O-BiVO₄ cho quá trình phân tách nước quang điện hóa

Study on the synthesis of heterojunction Cu₂O-BiVO₄ catalysts for the photoelectrochemical water splitting

Nguyễn Thị Mơ^{1,*}, Nguyễn Minh Châu¹, Nguyễn Minh Bách¹

¹ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, số 136 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam

* Email: ntmo@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 06/04/2024

Accepted: 01/05/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Photoelectrochemical water splitting;
 Cuprous oxide; Bismuth vanadate

ABSTRACT

Photoelectrochemical water splitting to convert solar energy into chemical energy stored in hydrogen fuel is a challenging task. In this work, BiVO₄ was synthesized by the hydrothermal method. Cu₂O was incorporated with BiVO₄ by the reduction of Cu²⁺ with ascorbic acid on the BiVO₄ particles, varying the Cu:Bi ratio in the reaction and reaction time. The prepared samples were characterized by XRD, SEM and UV-Vis DRS. Cu₂O was formed with a low content and was well dispersed on the surface of BiVO₄. The synthesized Cu₂O-BiVO₄ can absorb radiation in both UV and vision ranges with a wavelength less than 465 nm. The incorporation of Cu₂O and BiVO₄ can lead to an increase in the photocatalytic performance of the materials with both higher photogenerated current density and dark current density. The 3:10 Cu:Bi ratio in the reaction mixture is considered the optimum ratio for better photoelectrochemical activity of the synthesized catalyst.

Giới thiệu chung

Trước thực trạng nhu cầu về các nguồn năng lượng bền vững và thân thiện với môi trường ngày càng tăng, việc sử dụng năng lượng mặt trời được xem là giải pháp có nhiều triển vọng nhất và thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu hiện nay. Tuy nhiên, do năng lượng mặt trời có cường độ thấp và không liên tục nên đòi hỏi cần phải có một chiến lược thu giữ và lưu trữ hiệu quả. Quá trình phân tách nước quang điện hóa tạo nhiên liệu hydrogen đã được nghiên cứu như một công nghệ năng lượng đầy hứa hẹn và có tiềm năng lớn trong tương lai. Phản ứng phân tách nước quang điện hóa là quá trình đòi hỏi năng lượng cao do có thế phân cực là 1,23V, bao gồm phản ứng thoát hydrogen ở cathode (hydrogen

evolution reaction – HER: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) và phản ứng thoát oxygen ở anode (oxygen evolution reaction – OER: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$). Trong đó, OER liên quan đến sự chuyển 4 electron và là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ của phản ứng. Yếu tố quan trọng hàng đầu ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình OER quang điện hóa là vật liệu photoanode [1]. Trong các vật liệu quang xúc tác OER đang được nghiên cứu, bismuth vanadate (BiVO₄) nổi lên như một trong những vật liệu hứa hẹn nhất làm photoanode cho quá trình phân tách nước do khả năng hấp thụ ánh sáng tốt, khoảng cách vùng cấm hẹp cho phép hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, giá thành thấp [2-4]. Tuy nhiên, vật liệu này có tốc độ tái tổ hợp electron – lỗ trống cao. Phương pháp hiệu quả để khắc phục nhược điểm này là kết hợp BiVO₄, chất bán dẫn loại n,

với một chất bán dẫn khác để tạo hệ bán dẫn có khả năng phân tách electron quang sinh và lỗ trống quang sinh [4-6]. Trong đó, tạo hệ bán dẫn dị hợp p-n được coi là phương pháp đặc biệt hiệu quả trong việc tăng khả năng phân tách điện tích cũng như tăng tuổi thọ (giảm khả năng tái tổ hợp) của chúng trong các vật liệu bán dẫn [7-8]. Trong các chất bán dẫn oxide kim loại chuyển tiếp, Cu_2O dễ dàng tổng hợp được dưới dạng chất bán dẫn loại p. Cu_2O có độ rộng vùng cấm hẹp nên nó có khả năng hấp thụ và chuyển hoá ánh sáng trong vùng khả kiến một cách hiệu quả. Hơn nữa, Cu_2O có giá thành tương đối thấp, không độc hại cũng như có thể dễ dàng chế tạo từ các chất có nguồn cung lớn trong tự nhiên [9-10]. Như vậy, việc kết hợp chất bán dẫn loại n BiVO_4 với chất bán dẫn loại p Cu_2O hứa hẹn sẽ có khả năng làm vật liệu photoanode hiệu quả cho quá trình phân tách nước [11-16]. Tuy nhiên, cho đến nay, việc nghiên cứu sử dụng hệ bán dẫn dị hợp $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$ làm xúc tác quang điện cực cho quá trình phân tách nước vẫn còn rất hạn chế. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp hệ xúc tác dị hợp $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$ ứng dụng làm photoanode cho quá trình phân tách nước quang điện hóa nhằm xác định ảnh hưởng của sự kết hợp Cu_2O với BiVO_4 cũng như điều kiện tổng hợp đến hiệu suất OER.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm bismuth nitrate pentahydrate, copper sulphate pentahydrate, ascorbic acid, potassium sodium tartrate tetrahydrate, sodium hydroxide, nitric acid, ammonium metavanadate, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), acetone, fluorine doped tin oxide (FTO) đều đạt tiêu chuẩn phân tích và có xuất xứ từ Trung Quốc. FTO được rửa sạch bằng cách siêu âm trong 30 phút lần lượt với acetone, ethanol và nước cất.

Tổng hợp BiVO_4

BiVO_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Trong quy trình tổng hợp, 14,52 gam $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan vào 45 mL nước cất, sau đó thêm 12 mL HCl, khuấy đều để tạo dung dịch chứa $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. 3,48 gam NH_4VO_3 được thêm vào 60 mL dung dịch NaOH 4M, sau đó thêm 6,00 gam EDTA để tạo dung dịch chứa NH_4VO_3 . Tiếp theo, dung dịch chứa NH_4VO_3 được nhỏ từ từ vào dung dịch chứa $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ và chỉnh pH = 7 bằng dung dịch NaOH. Hỗn hợp thu được được chuyển vào autoclave và gia nhiệt ở 180°C trong 24 giờ. Sản phẩm kết tủa màu vàng được lọc, rửa và sấy ở 60°C trong 12 giờ.

Tổng hợp $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$

Hòa tan các dung dịch: NaOH trong 72 mL nước cất, thêm $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$; CuSO_4 trong 72 mL nước cất; và ascorbic acid. Sau đó cho 1,00 gam BiVO_4 đã tổng hợp vào dung dịch chứa $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$; tiếp theo, thêm dung dịch chứa CuSO_4 vào dung dịch chứa $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$, và tiếp tục cho dung dịch ascorbic vào hệ sao cho tỉ lệ số mol các chất như sau: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 : \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 34,9 : 70 : 35 : 70 : 35$ và tỉ lệ số mol Cu : Bi đưa vào hệ phản ứng thay đổi từ 0,5:10, 1:10, 2:10, 3:10, đến 4:10. Sau đó chỉnh pH đến 10 bằng dung dịch NaOH. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục trong khoảng thời gian 2 giờ và 15 giờ. Sản phẩm thu được sau khi được lọc, rửa và làm khô bằng acetone có màu cam đặc trưng của Cu_2O và màu cam đậm dần khi tỉ lệ Cu : Bi tăng lên. Các mẫu $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4$ được kí hiệu là $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BiVO}_4\text{-x:y-t}$ với x:y là tỉ lệ số mol Cu : Bi đưa vào hệ phản ứng; t là thời gian khuấy trộn hỗn hợp phản ứng tạo Cu_2O . Mẫu Cu_2O được tổng hợp tương tự, tuy nhiên không đưa BiVO_4 vào hỗn hợp phản ứng ban đầu. Để thực hiện các phép đo điện hóa các mẫu bột được phủ lên FTO bằng phương pháp doctor blade.

Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD) trên máy D8 Advance-Brucker với ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$), cường độ dòng 40mA, góc quét 2θ từ $20-70^\circ$, tốc độ quét $0,02^\circ/\text{s}$. Hình thái học của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy - SEM) sử dụng máy SEM-JEOL JSM.5410LV với điện thế 5 kV. Khả năng hấp thụ quang của vật liệu được kiểm tra bằng phương pháp phổ UV-Vis DRS trên máy quang phổ UV-Vis PE Lambda 950. Các phân tích được xác định trong khoảng $300-800$ nm với gương phản xạ chuẩn BaSO_4 . Khoảng cách vùng cấm (ΔE) được xác định theo phương pháp Kubelka–Munk, sử dụng đồ thị Tauc:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

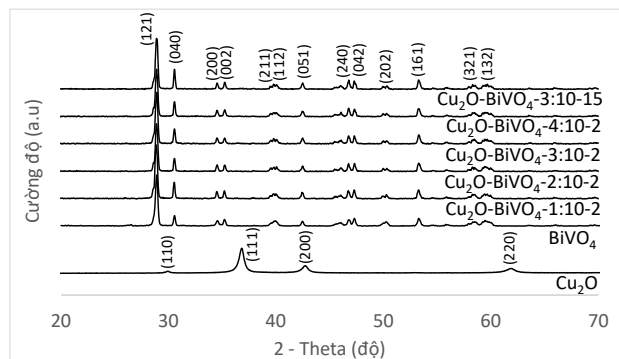
Trong đó: h là hằng số Planck, C là hằng số, E_g là năng lượng vùng cấm; ν là tần số của bức xạ kích thích.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ ba điện cực sử dụng máy đo điện hóa đa năng Autolab với dung dịch chất điện ly là dung dịch đệm phosphate PBS 0,1 M (có pH = 7,4) ở nhiệt độ phòng. Tất cả các giá trị thế trong nghiên cứu đều được chuyển sang thế so với điện cực hydrogen thuận nghịch RHE theo công thức: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{\text{AgCl vs NHE}} + 0.059\text{pH}$.

Kết quả và thảo luận

Kết quả đặc trưng xúc tác

Giản đồ XRD của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ tổng hợp với tỉ lệ Cu : Bi khác nhau và thời gian tổng hợp Cu_2O trong 2 giờ và 15 giờ được chỉ ra trên hình 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của BiVO_4 ; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -0,5:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -1:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -2:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -4:10-2; và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15

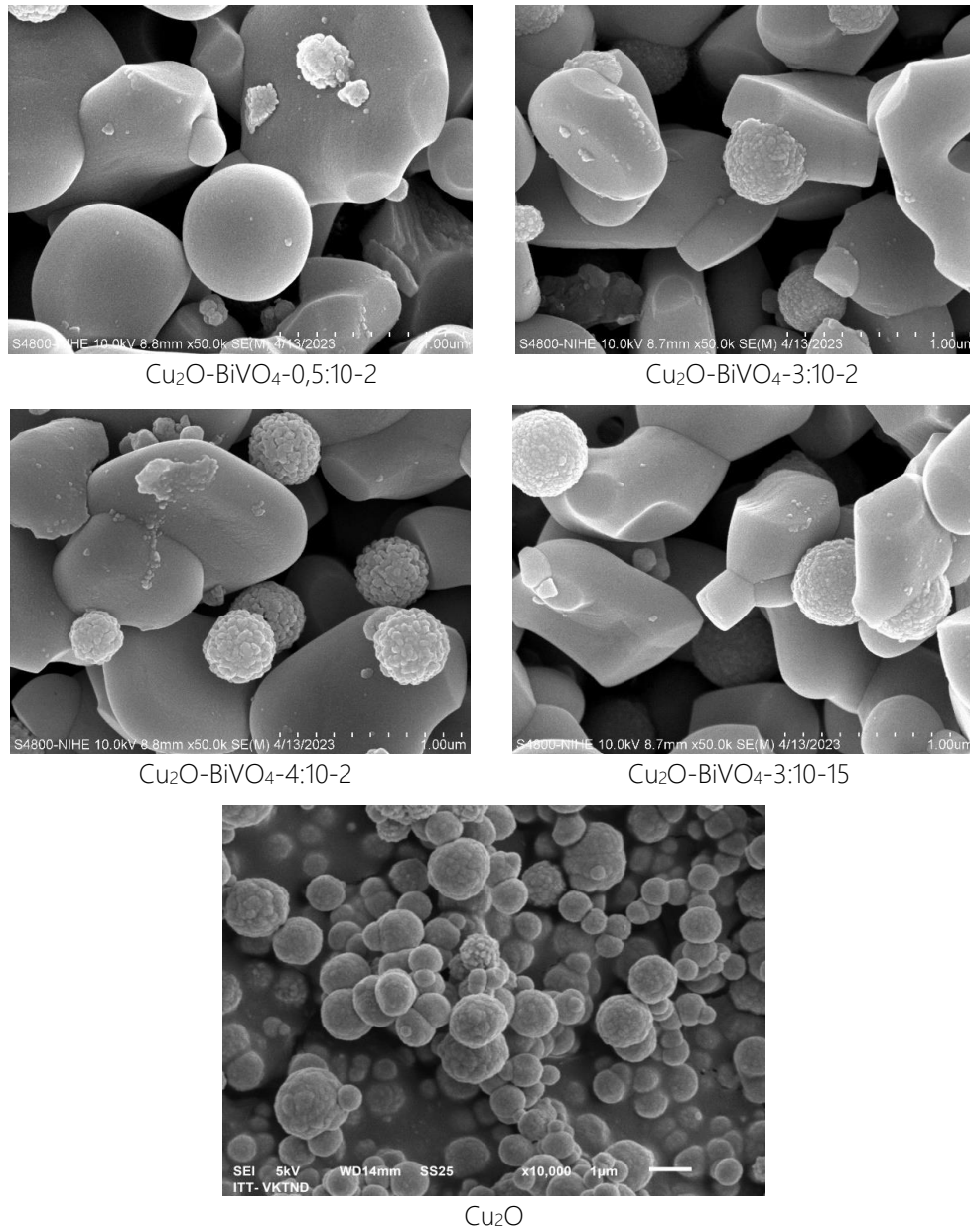
Trên giản đồ XRD của BiVO_4 quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc monoclinic của BiVO_4 với các giá trị góc 2θ tương ứng với các mặt như sau: $2\theta = 18,9^\circ$ (101); $28,9^\circ$ (121); $30,6^\circ$ (040); $34,5^\circ$ (200); $35,2^\circ$ (002); $39,5^\circ$ (211); $40,2^\circ$ (112); $42,5^\circ$ (051); $46,8^\circ$ (240); $47,3^\circ$ (042); $50,3^\circ$ (202); $53,3^\circ$ (161); $55,8^\circ$ (251); $58,5^\circ$ (321); $59,5^\circ$ (132) (JCPDS 14-0688). Ngoài ra, không quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tứ diện của BiVO_4 . Sự xuất hiện của các pic nhiễu xạ ứng với các mặt có chỉ số cao như (002), (321), (132) và (121) cho thấy vật liệu tổng hợp được bao bọc bởi các mặt tinh thể với nhiều chỉ số cao. Trên giản đồ XRD của Cu_2O quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc $2\theta = 29,5^\circ$; $36,4^\circ$; $42,3^\circ$ và $61,3^\circ$ tương ứng các mặt (110), (111), (200), và (220) trong cấu trúc lập phương của Cu_2O (JCPDS 65-3288). Tuy nhiên, khi khử Cu^{2+} bằng ascorbic acid tạo Cu_2O trên BiVO_4 , chỉ quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng của BiVO_4 mà không quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng của Cu_2O trên các giản đồ XRD của các mẫu này. Điều này có thể do hàm lượng Cu đưa vào thấp và do Cu_2O phân tán tốt trên bề mặt của BiVO_4 .

Hình thái học của vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả thu được được chỉ ra trên hình 2. Có thể dễ dàng quan sát thấy, BiVO_4 có dạng khối không đồng nhất có kích thước khoảng $1,0\div 1,5 \mu\text{m}$. Bề mặt các khối khá trơn mịn. Cu_2O tổng hợp được hình thành dưới dạng các khối cầu có kích thước không đồng đều, từ 200nm đến 1000nm. Trong các mẫu dị hợp $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$, bên cạnh các khối BiVO_4 có thể quan sát các hạt Cu_2O hình

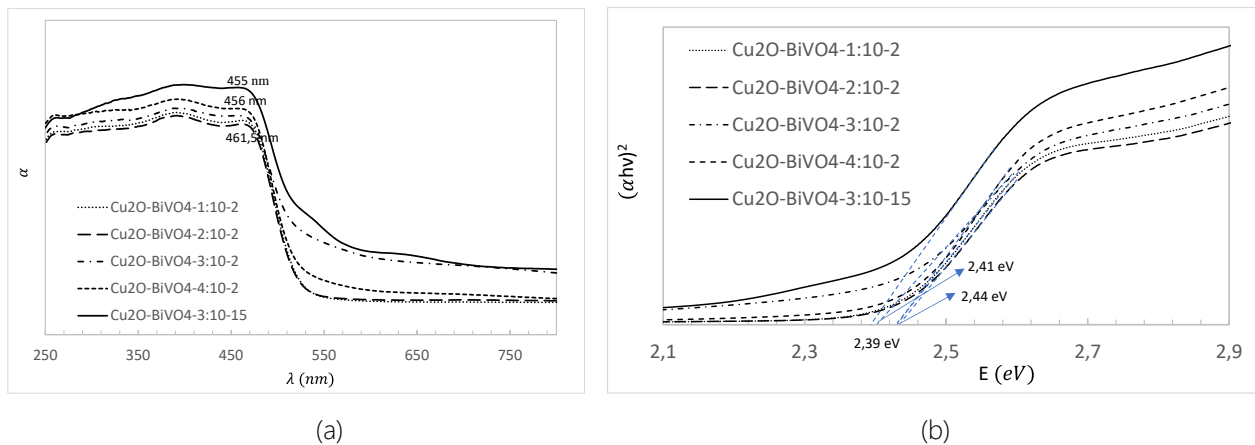
thành với hình dạng và kích thước thay đổi khi hàm lượng Cu_2O đưa lên BiVO_4 khác nhau. Với mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -0,5:10-2 có thể quan sát được lác đác các đốm nhỏ Cu_2O có hình dạng không đồng đều với kích thước nhỏ, khoảng 100–200nm bám trên bề mặt BiVO_4 . Khi tăng hàm lượng Cu_2O , có thể quan sát được sự hình thành các khối Cu_2O có dạng cầu khuyết bám lên bề mặt BiVO_4 . Khi tiếp tục tăng hàm lượng Cu_2O đến tỉ lệ Cu:Bi là 4:10 có thể quan sát được sự hình thành các khối cầu Cu_2O có kích thước khoảng 300nm. Các khối cầu này đều có bề mặt thô và gồ ghề. Tuy nhiên, hình dạng khối cầu khá hoàn hảo với kích thước rất đồng đều. Đối với mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15, khi tỉ lệ Cu:Bi là 3:10 nhưng thời gian thực hiện phản ứng là 15 giờ, có thể cũng quan sát được sự hình thành của các khối cầu Cu_2O . Như vậy, khi thời gian và nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch tổng hợp đủ lớn, Cu_2O sẽ hình thành dưới dạng các khối cầu đồng đều xen kẽ với các khối BiVO_4 .

Kết quả UV-Vis và kết quả xác định giá trị khoảng cách vùng cấm (ΔE) theo phương pháp Kubelka–Munk, sử dụng đồ thị Tauc của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -1:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -2:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -4:10-2; và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15 được trình bày trên hình 3. Từ các đường hấp thụ UV-Vis của các mẫu có thể thấy các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ đều quang hoạt và đều có khả năng hấp thụ tốt ở vùng bức xạ tử ngoại và khả kiến với bước sóng nhỏ hơn 465 nm. Trên phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu tổng hợp đều xuất hiện pic hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến với cường độ hấp thụ tương đối lớn ở khoảng bước sóng gần 460 nm. Pic hấp thụ của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -1:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -2:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -4:10-2 xuất hiện tại các giá bước sóng tương ứng là 461,5nm; 460,5nm; 456,5 nm; và 456nm. Như vậy, khi tỉ lệ Cu:Bi tăng lên 1:10 đến 4:10 bước sóng của pic hấp thụ giảm dần từ 461,5 đến 456 nm. Mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15 có đỉnh hấp thụ cực đại tại 455,0 nm, thấp hơn so với các mẫu có thời gian tổng hợp là 2 giờ.

Kết quả xác định giá trị khoảng cách vùng cấm (ΔE) sử dụng đồ thị Tauc như sau: khoảng cách vùng cấm của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -1:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -2:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -4:10-2 lần lượt là 2,44 eV; 2,44 eV; 2,41 eV và 2,44 eV. Kết quả này phù hợp với khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến của $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$. Như vậy, mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2 có khoảng cách năng lượng vùng cấm thấp nhất, 2,41 eV. Mặc dù vậy, mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15 hình thành với thời gian tổng hợp Cu_2O lâu hơn, 15 giờ, có năng lượng vùng cấm thấp hơn cả, 2,39 eV.



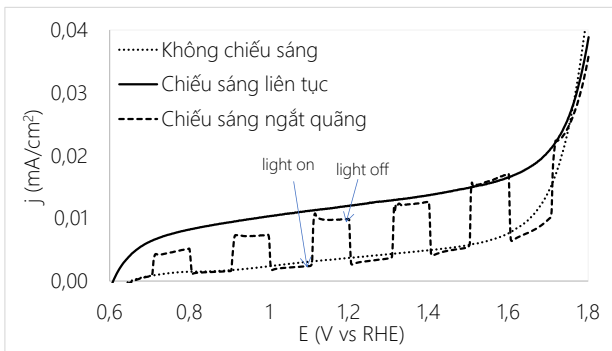
Hình 2: Ảnh SEM của Cu₂O-BiVO₄-0,5:10-2; Cu₂O-BiVO₄-3:10-2; Cu₂O-BiVO₄-4:10-2; Cu₂O-BiVO₄-3:10-15 và Cu₂O



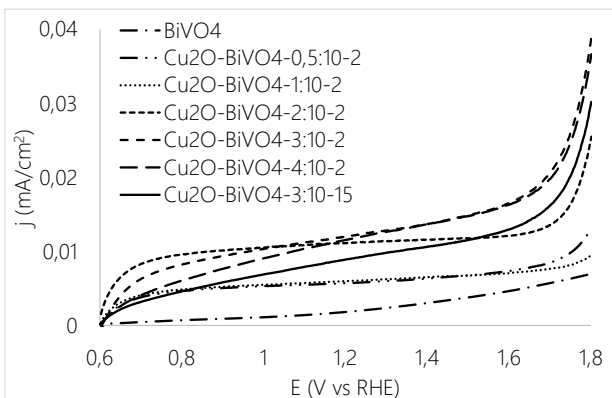
Hình 3: Phổ UV-Vis (a) và đồ thị Tauc (b) của Cu₂O-BiVO₄-1:10-2; Cu₂O-BiVO₄-2:10-2; Cu₂O-BiVO₄-3:10-2; Cu₂O-BiVO₄-4:10-2; Cu₂O-BiVO₄-3:10-15

Kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác quang điện hóa cho quá trình thoát oxygen OER

Để đánh giá khả năng xúc tác quang điện hóa của vật liệu đối với quá trình thoát oxygen (oxygen evolution reaction - OER), của phản ứng phân tách nước, phương pháp đo đường cong phân cực (cực linear sweep voltammetry - LSV) được thực hiện với các mẫu và kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang điện hóa của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ được chỉ ra trên hình 4.



Hình 4: Đường cong phân cực của $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ trong các điều kiện chiếu sáng khác nhau



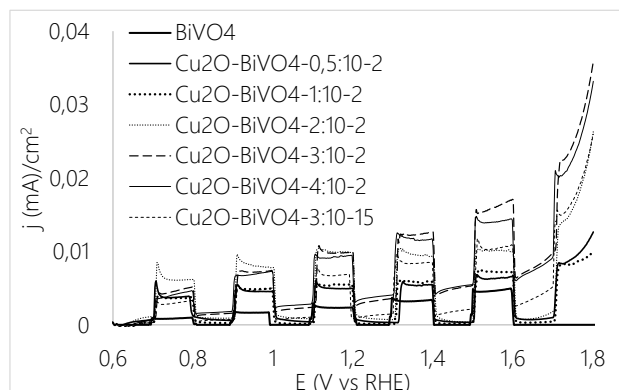
Hình 5: Đường cong phân cực của $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-0,5:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-1:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-2:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-4:10-2}$ và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-15}$ trong điều kiện chiếu sáng liên tục

Để dàng nhận thấy, khi không được chiếu sáng, mật độ dòng xuất hiện trên điện cực tăng dần trong khoảng thế từ 0,6V đến 1,8 V so với điện cực hydrogen thuận nghịch RHE. Tuy nhiên, mật độ dòng trong trường hợp này tương đối thấp, chỉ cỡ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Điều này có thể do trong vật liệu chứa thành phần dẫn điện với hàm lượng thấp. Tuy nhiên, trong điều kiện chiếu sáng, mật độ dòng tăng lên đáng kể. Ngay ở thế 1,0V mật độ dòng đã đạt $0,01 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Ngoài ra, có thể nhận thấy mật độ dòng khi chiếu sáng lớn hơn mật độ dòng trong điều kiện không chiếu sáng khoảng $0,009 \text{ mA}/\text{cm}^2$ trong toàn bộ khoảng thế khảo sát. Để làm sáng tỏ hơn điều này, đường LSV được xác định trong

điều kiện chiếu sáng ngắt quãng. Khi đó, nếu cung cấp ánh sáng, mật độ dòng lớn hơn so với khi không cung cấp ánh sáng. Sự chênh lệch về mật độ dòng tăng lên khi thế đặt vào điện cực tăng dần. Đường LSV trong điều kiện ngắt ánh sáng trùng với đường LSV trong điều kiện không chiếu sáng và đường LSV trong điều kiện cung cấp ánh sáng khá trùng khớp với đường LSV trong điều kiện chiếu sáng. Kết quả này chứng tỏ rằng, mật độ dòng xuất hiện khi chiếu sáng lên vật liệu là mật độ dòng quang, do sự sinh ra của các electron và lỗ trống khi vật liệu được chiếu sáng.

Đường LSV của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ trong điều kiện chiếu sáng liên tục được chỉ ra trên hình 5. Có thể nhận thấy, khi chiếu sáng lên bề mặt điện cực, mật độ dòng của các mẫu đều tăng khi thế tăng. Đồng thời, dễ dàng quan sát thấy, mật độ dòng của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ đều lớn hơn mật độ dòng của mẫu BiVO_4 ở tất cả các khoảng thế khảo sát. Như vậy, sự kết hợp Cu_2O với BiVO_4 đã làm tăng mật độ dòng quang sinh của vật liệu. Khi thay thế thế từ 0,6 đến 1,23V, không có sự khác biệt quá lớn giữa $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-0,5:10-2}$ và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-1:10-2}$. Các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-2:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-4:10-2}$ thể hiện hoạt tính vượt trội so với các mẫu có hàm lượng Cu thấp. Trong đó mật độ dòng trong khoảng thế này giảm khi tăng tỉ lệ Cu:Bi từ 2:10 đến 4:10; mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-2:10-2}$ có mật độ dòng lớn nhất. Tuy nhiên khi tăng thế từ 1,2 – 1,8V, mật độ dòng lại tăng khi tỉ lệ Cu:Bi tăng từ 0,5:10 đến 3:10 và gần như không thay đổi khi tiếp tục tăng lên 4:10. $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-4:10-2}$ có độ dốc của đường cong phân cực lớn, nghĩa là có mật độ dòng tăng nhanh khi thế tăng, các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-0,5:10-2}$ và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-1:10-2}$ vẫn cho thấy mật độ dòng tương đối thấp. Mật độ dòng của $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-4:10-2}$ không có sự khác biệt đáng chú ý ở khoảng thế đang xét. Như vậy, khi tăng tỉ lệ Cu:Bi, mật độ dòng biến đổi theo thế nhanh hơn và mẫu với tỉ lệ Cu:Bi là 3:10 cho mật độ dòng quang sinh lớn hơn trong cả khoảng thế từ 0,6V đến 1,8V so với RHE. Tại thế bằng 1,23 so với RHE, mật độ dòng của các mẫu có tỉ lệ Cu:Bi 0,5:10; 1:10; 2:10; 3:10 và 4:10 lần lượt có giá trị bằng 5,87; 6,06; 11,2; 12,3 và $11,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. So sánh đường LSV của các mẫu với cùng tỉ lệ Cu:Bi là 3:10 và thời gian tổng hợp khác nhau là 2 giờ và 15 giờ, $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ với $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-15}$ cho thấy, mật độ dòng của mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-2}$ luôn lớn hơn so với $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-15}$ trong cả khoảng thế nghiên cứu. Mật độ dòng với mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4\text{-3:10-15}$ ở thế 1,23 V vs RHE có giá trị bằng $9,17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sự giảm mật độ dòng khi tăng thời gian tổng hợp Cu_2O có thể là do khi thời gian tổng hợp lớn, Cu_2O có xu hướng hình thành các tinh thể lớn tạo các

khối cầu Cu_2O tách ra khỏi bề mặt BiVO_4 . Điều này có thể dẫn đến giảm sự tương tác giữa Cu_2O và BiVO_4 , do đó giảm hoạt tính xúc tác quang điện hóa của vật liệu.



Hình 6: Đường cong phân cực của $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -0,5:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -1:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -2:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2; $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -4:10-2 và $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-15 trong điều kiện chiếu sáng ngắt quãng

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được thể hiện rõ hơn trên đường LSV khi chiếu sáng ngắt quãng như trên hình 6. Khi chiếu sáng, mật độ dòng của các mẫu tăng khi thế tăng, khi dừng chiếu sáng, mật độ dòng của BiVO_4 bằng 0, chứng tỏ mật độ dòng trên điện cực BiVO_4 hoàn toàn là dòng quang sinh. Khi ngừng chiếu sáng, mật độ dòng của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ giảm đáng kể nhưng lớn hơn 0. Như vậy, ngoài dòng quang sinh, các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ còn có dòng của vật liệu dẫn. Mật độ dòng dẫn tăng lên khi hàm lượng Cu tăng. Ngoài ra, mật độ dòng quang sinh (chênh lệch giữa mật độ dòng khi chiếu sáng và khi ngừng chiếu sáng) của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ cao hơn mật độ dòng quang sinh của BiVO_4 . Có thể thấy, khả năng hấp thụ quang của vật liệu tăng khi kết hợp Cu_2O với BiVO_4 .

Kết luận

Trong nghiên cứu này, Cu_2O và BiVO_4 được kết hợp với nhau tạo thành hệ dị hợp $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ làm xúc tác quang điện cực cho quá trình OER của phản ứng phân tách nước. Khi tỉ lệ Cu:Bi trong hỗn hợp phản ứng thay đổi từ 0:10 đến 4:10 và thời gian tẩm-khử là 2 giờ và 15 giờ, Cu_2O hình thành bám trên bề mặt BiVO_4 dưới dạng các khối cầu với độ phân tán tốt. Vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng tốt ở vùng bức xạ UV-Vis có bước sóng nhỏ hơn 465 nm. Vật liệu dị hợp đồng thời có mật độ dòng quang sinh và mật độ dòng dẫn khi không chiếu sáng lớn hơn của BiVO_4 . Khi thay đổi hàm lượng Cu_2O trong hệ vật liệu, cả mật độ dòng quang sinh và mật độ dòng dẫn đều tăng theo chiều tăng tỉ lệ Cu:Bi. Tỉ lệ Cu:Bi tối ưu trong

điều kiện tổng hợp là 3:10 và thời gian tổng hợp Cu_2O tối ưu là 2 giờ. Mẫu có hoạt tính xúc tác quang điện hóa tốt nhất trong điều kiện tổng hợp là $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ -3:10-2 với mật độ dòng tại thế 1,23 V vs RHE là 1,23 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Như vậy, với các kết quả thu được, có thể nhận định rằng, vật liệu xúc tác dị hợp $\text{Cu}_2\text{O-BiVO}_4$ có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm vật liệu điện cực cho quá trình phân tách nước quang điện hóa.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2022-SPH-15.

Tài liệu tham khảo

1. S. Manna, A.K. Satpati, C.N. Patra, A.K. Tyagi, ACS Omega. 9(6) (2024) 6128. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07867>
2. K. Ren, J. Zhou, Z. Wu, Q. Sun, L. Qi, Small 20(1) (2024). <https://doi.org/10.1002/sml.202304835>
3. S. Xia, F. Xu, B. Weng, J. Mater. Chem. A 12 (2024) 4635–4642. <https://doi.org/10.1039/D3TA06532D>
4. X. Fan, Q. Chen, F. Zhu, T. Wang, B. Gao, L. Song, J. He, Molecules 29(2) (2024) 372. <https://doi.org/10.3390/molecules29020372>
5. Song, Y. Zhang, Z. Li, J. Hu, Mater. Sci. Eng. B. 302 (2024) 117241. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117241>
6. Song, P. Bogdanoff, A. Esau, I. Y. Ahmet, I. Levine, T. Dittrich, T. Unold, R. van de Krol, S. P. Berglund, ACS Appl. Mater. Interfaces 12(12) (2020) 13959–13970. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c00696>
7. S. Liu, W. Wang, Y. Cheng, L. Yao, Y. Liu, M. Lin, H. Chen, Y. Liang, J. Fu, L. Wang. Ceram. Int. 48(6) (2022) 7613–7621. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.305>
8. S. D.Tilley, ACS Energy Lett. 8(5) (2023) 2338–2344. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.3c00578>
9. J. Cheng, L. Wu, J. Luo, Chem. Phys. Rev. 3 (2022) 031306. <https://doi.org/10.1063/5.0095088>
10. M. Ma, L. E, D. Zhao, Y. Xin, X. Wu, Y. Meng, Z. Liu, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 633(1) (2022) 127834. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127834>
11. J. Jian, R. Kumar, J. Sun, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 10408–10414. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01198>
12. S. Bai, J. Han, Y. Zhao, H. Chu, S. Wei, J. Sun, L. Sun, R. Luo, D. Li, A. Chen, Renew. Energy 148 (2020) 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.044>
13. H. Kim, S. Bae, D. Jeon, J. Ryu, Green Chem. 20 (2018), 3732–3742. <https://doi.org/10.1039/C8GC00681D>
14. M. Liaqat, T. Iqbal, Z. Ashfaq, S. Afsheen, R. R. M. Khan, M. A. Sayed, A. M. Ali, J. Chem. Phys. 159 (2023) 204704. <https://doi.org/10.1063/5.0176106>
15. S.S.R. Raghavan, N.G. Andrews, R. Sellappan, Catalysts 13 (2023) 144. <https://doi.org/10.3390/catal13010144>
16. H. Jeong, H. Ryu, J. S. Bae, J. Ind. Eng. Chem. 104 (2021) 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.037>