

ĐẶC TRƯNG QUANG ĐIỆN HÓA CỦA TẤM NANO $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUAY PHỦ VÀ THỦY NHIỆT

Nguyễn Tiến Đại^{1,2*}, Nguyễn Văn Mạnh³, Lâm Văn Năng⁴, Hoàng Trọng Phúc⁵,
Lê Văn Công Hậu⁶, Bùi Văn Ban⁶

¹ Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng (ITAR), Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam

² Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, 3 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

³ Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, Hà Nội, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Hoa Lu, Thành phố Ninh Bình, Việt Nam

⁵ Trung tâm Thí nghiệm, Đại học Duy Tân, 3 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

⁶ Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Tiến Đại <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 23-02-2024; Hoàn thành phản biện: 22-06-2024; Ngày chấp nhận đăng: 22-06-2024)

Tóm tắt. Tấm nano MoS_2 trên màng mỏng TiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$) được chế tạo thành công bằng phương pháp quay phủ và thủy nhiệt nhằm ứng dụng trong quang điện hóa. Các tấm nano MoS_2 có độ dày từ vài chục nano đến vài trăm nano được tổng hợp thành công tại nhiệt độ 180 °C, thời gian 4-8 giờ, giúp tăng cường hiệu suất quang điện hóa thông qua tăng cường mật độ tâm hoạt động xúc tác tại vị trí biên cạnh và trên mặt phẳng. Cấu trúc dị thể $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ thể hiện pha lục giác của MoS_2 và anatase của TiO_2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử X-ray. Phổ huỳnh quang của tấm nano MoS_2 tại nhiệt độ phòng thể hiện sự bất đối xứng với đỉnh phát xạ tại bước sóng 688 nm với chất lượng tinh thể tốt. Tế bào quang điện hóa chế tạo từ cấu trúc tấm nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ thu được mật độ dòng 3,5 mA. cm^{-2} tại điện thế -0,8 V (so sánh với SCE) sử dụng dung dịch điện li H_2SO_4 với nồng độ 0,5 M. Từ kết quả nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến tiềm năng chế tạo hợp chất lai giữa tấm nano MoS_2 với các vật liệu màng mỏng xúc tác truyền thống như ô xít kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp thủy nhiệt, nhằm ứng dụng trong các linh kiện quang điện-điện tử hiệu năng cao.

Từ khóa: Tấm nano MoS_2 , hạt nano TiO_2 , thủy nhiệt, quay phủ, quang điện hóa tách nước

The Spin-Coater, Hydrothermal Synthesis and Characterizations of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ Nanoflake for Photoelectrochemical Application

Nguyen Tien Dai^{1,2*}, Nguyen Van Manh³, Lam Van Nang⁴, Hoang Trong Phuc⁵,
Le Van Cong Hau⁶, Bui Van Ban⁶

¹ Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, Vietnam

² Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, 3 Quang Trung St., Da Nang, Vietnam

³ Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien St., Hanoi, Vietnam

⁴ Hoa Lu University, Ninh Binh City, Vietnam

⁵ Laboratory Center, Duy Tan University, 3 Quang Trung St., Da Nang, Vietnam

⁶ Faculty of Physics, Hanoi University of Science- Vietnam National University, 334 Nguyen Trai St., Hanoi, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Tien Dai <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Received: 23 February 2024; Revised: 22 June 2024; Accepted: 22 June 2024)

Abstract. MoS₂/TiO₂ nanoflakes (NFs) have been synthesized using the spin-coater and hydrothermal method at a temperature of 180 °C for photoelectrochemical application. The thick-MoS₂ nanoflakes are about a few nano to tens of nano for 4 – 8 h, which consist of highly active sites at edges and planes to improve photoconversion efficiency. XRD pattern of MoS₂/TiO₂ NFs showed both hexagonal and anatase phases for MoS₂ and TiO₂, respectively, with a high crystal quality. At room temperature, the photoluminescence spectra of MoS₂ NFs exhibited an asymmetric shape and good emission peak at 688 nm. The photoelectrochemical cell of the MoS₂/TiO₂ nanostructure obtained a photocurrent density of 3.5 mA. cm⁻² at -0.8 V (vs. SCE), using 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. As a result, we propose a potential fabrication of high-efficiency optoelectronic devices through the synthesis of MoS₂ NFs hybrid with traditional photocatalyst oxide materials by the one-step hydrothermal approach.

Keywords: MoS₂ nanoflake, TiO₂ nanoparticle, hydrothermal, spin-coater, photoelectrochemical water splitting

1 Đặt vấn đề

Những năm gần đây, nghiên cứu, tìm kiếm và thay thế các vật liệu quang điện hóa tác nước truyền thống hiệu năng cao, thân thiện với môi trường, sẵn có trong tự nhiên đang thu hút các nhà nghiên cứu khắp nơi trên thế giới [1-4]. Hợp chất bán dẫn của kim loại chuyển tiếp MX₂ (M = Ti, V, Mo, W, Zn và X = S, Te, Se) cấu trúc nano với nhiều tâm hoạt động xúc tác, ổn định pha, bền nhiệt và hóa học, hiệu suất chuyển đổi quang điện-điện tử cao, tốc độ phân tách và truyền cặp hạt tải quang sản sinh cao đang được tập trung nghiên cứu. Đặc biệt vật liệu màng mỏng (2D) MoS₂ đang nổi lên như một vật liệu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các linh kiện quang điện-điện tử, quang xúc tác tách nước [5] và siêu tụ [6] dựa trên sự tự sắp xếp pha -2H và -3R thông qua sự xếp chồng lên nhau giữa các đơn lớp phân tử, ảnh hưởng hiệu ứng giam giữ lượng tử của hệ hai chiều tới vật liệu 2D-MoS₂ thể hiện nhiều tính chất ưu việt như điều khiển được độ rộng khe năng lượng vùng cấm (1,2 eV < E_g < 1,9 eV), độ linh động điện tử và độ dẫn điện lớn ($\mu > 600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), hệ số hấp thụ ($\alpha > 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$) cao và có thể mở rộng từ vùng tử ngoại đến hồng ngoại, diện tích bề mặt lớn, có thể dễ dàng kết hợp được với các vật liệu quang xúc tác khác. Vì thế cho đến nay đã có nhiều phương pháp chế tạo thành công tinh thể 2D-MoS₂ [7] như thủy nhiệt [3, 8], lắng đọng hơi hóa học hữu cơ kim loại (MOCVD) [9-11], sol-gel [4], bóc tách màng cơ học

[12] pha lỏng [13] và tia la-ze [14]. Trong các phương pháp trên thì thủy nhiệt được lựa chọn hơn cả bởi vì phương pháp tổng hợp đơn giản, có thể điều chỉnh dễ dàng được số đơn lớp màng mỏng thông qua thời gian và độ pH [8], linh hoạt trong sử dụng các đế khác nhau và dễ dàng lai hóa và tổng hợp với các vật liệu khác [9-11, 15] do nhiệt độ tổng hợp thấp (~ 150 °C) [3, 8].

Bên cạnh đó, nghiên cứu về hệ vật liệu lai hóa giữa màng mỏng 2D-MoS₂ và ô xít kim loại (MO) (MO/MoS₂) nhằm tăng cường hiệu suất quang điện-điện tử đối với ứng dụng quang xúc tác, quang điện hóa tách nước và xúc tác đang thu hút nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới [3, 9-11]. Trong đó vật liệu dị thể TiO₂/MoS₂ [11, 16] có cấu trúc nano được ứng dụng nhiều trong quang điện hóa, quang xúc tác đã và đang thể hiện được những tính chất ưu việt như hiệu suất phân tách khí H₂ và O₂ cao, cấu trúc ổn định, bền nhiệt và hóa học, thân thiện với môi trường và sẵn có trên bề mặt trái đất. Dựa vào các đặc trưng như khả năng phân tách cặp hạt tải lớn, mật độ tâm hoạt động xúc tác cao, thời gian sống của cặp hạt tải lớn, các điện tử quang sản sinh ra có năng lượng lớn (E_g ≥ 3,2 eV) đủ để phân tách H₂ từ nước nên bán dẫn TiO₂ đã thu được hiệu suất chuyển đổi quang điện cao (~ 23,0%) [17-21]. Mặc dù vậy hiệu suất quang điện hóa tách nước của vật liệu TiO₂ vẫn còn thấp (dưới 10%) [18, 21-23]. Nguyên nhân là do một số yếu tố ảnh hưởng như tốc độ tái hợp cặp hạt tải nhanh, sự thay đổi phổ hấp thụ phổ năng lượng

mặt trời của tinh thể TiO_2 phụ thuộc lớn vào kích thước tinh thể, sự thất thoát điện tử và sự nóng lên của linh kiện do chưa hoàn toàn tiếp xúc Schottky. Cùng với đó là cấu trúc và phương pháp chế tạo vật liệu MoS_2 chưa được tối ưu hóa, vật liệu sau khi chế tạo chưa phải đơn lớp, độ dày màng mỏng còn lớn hơn giới hạn cho phép và nhiều khuyết tật tồn tại trong cấu trúc [12, 13, 24-27]. Những trở ngại trên đang thu hút các nhà khoa học trên khắp thế giới nhằm giải quyết để tiệm cận đến giá trị hiệu suất chuyển đổi quang điện tính toán lý thuyết. Đã có nhiều nhóm nghiên cứu đang tập trung tìm kiếm giải pháp khoa học công nghệ, phương pháp chế tạo nhằm tổng hợp thành công vật liệu TiO_2 chứa nhiều tâm hoạt động xúc tác như biến tính nhiệt [28, 29], pha tạp kim loại quý [22, 30, 31], tăng cường hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt [32, 33], tăng mật độ khuyết tật oxy [18, 34, 35], và có thể biến đổi được hình thái cấu trúc vật liệu [20, 35, 36]. Góp phần trong việc tìm kiếm phương pháp chế tạo lớp dị thể $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ứng dụng trong quang điện hóa hiệu năng cao. Trong nghiên cứu này chúng tôi chế tạo màng mỏng TiO_2 (P25) lên đế ITO bằng phương pháp quay phủ (spin-coater), tổng hợp tấm nano MoS_2 trên màng mỏng TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu các đặc tính cấu trúc, tính chất quang học học hệ dị thể giữa MoS_2 và TiO_2 . Chúng tôi mong đợi thông qua cấu trúc dị thể $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$, hiệu suất quang điện hóa trong các phản ứng tách nước sử dụng chất điện li là H_2SO_4 sẽ được cải thiện đáng kể. Kết quả nghiên cứu có thể là nguồn cung cấp giải pháp hữu ích nhằm khắc phục những hạn chế về hiệu suất tách nước vẫn còn tồn tại đối với ứng dụng quang xúc tác của vật liệu dị thể MoS_2 với một số ô xít quang xúc tác ngày nay.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu và hóa chất

Hạt nano TiO_2 (P25, đường kính ~ 25 nm,) dạng bột và đế thiếc ô- xít pha tạp indium (ITO) có độ dày 200 nm (kích thước $1,5 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$, điện trở vuông $5 - 8 \Omega/\text{sp}$), muối ammonium thiocyanate (NH_4SCN , 97,5%), muối sodium molybdate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%), acetone (CH_3COCH_3 , 99,5%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%), N, N dimethyl formamide ($\text{H}_{13}\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, 98,5%), propylene carbonate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, 99%), isopropyl alcohol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99,5%), N-methylpyrrolidine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, 97%) và axit sulfuric (H_2SO_4 , 97,5%) được cung cấp bởi hãng Alfa Aesar (Anh) và Sigma Aldrich (Đức).

2.1 Chế tạo màng mỏng nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

Màng mỏng TiO_2 được lắng đọng lên đế ITO theo quy trình sau: hoà tan 0,73 g TiO_2 vào 50 ml dung môi methanol để thu được nồng độ 1,8%; kết hợp với khuấy trộn tại nhiệt độ phòng để được dung dịch đồng nhất [18]. Dung dịch TiO_2 được lắng đọng lên đế ITO bằng phương pháp phủ quay với quy trình như sau: bước 1, vận tốc 350 vòng/phút, thời gian quay 5 giây; bước 2, vận tốc 3000 vòng/phút, thời gian quay 30 giây. Mẫu được để khô tự nhiên bởi quá trình bay hơi methanol tại nhiệt độ phòng. Sau đó màng mỏng TiO_2/ITO được đưa vào bình thủy nhiệt để tổng hợp tấm nano MoS_2 lên đó.

Các tấm nano được tổng hợp trên TiO_2 bằng phương pháp pháp thủy nhiệt theo quy trình sau: trước tiên, hỗn hợp hai muối NH_4SCN (0,0125 mol) và muối $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) được khuấy trộn với 30 ml nước khử ion, thời gian 30 phút tại nhiệt độ phòng. Chuyển dung dịch sau khuấy trộn và đặt các đế TiO_2/ITO vào bình Teflon (50 ml) đặt trong một ống thép không rỉ chịu nhiệt. Mẫu được tiến hành gia nhiệt từ nhiệt độ phòng tới nhiệt độ 180°C , thời gian thủy nhiệt thay đổi 4, 6 và 8 giờ,

tốc độ gia nhiệt $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ [3]. Sau khi mẫu được tổng hợp, để được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng tự nhiên và tiến hành ngâm rửa bởi dung dịch N,N dimethyl formamide (DMF), propylene carbonate (PC), isopropyl alcohol, N-methylpyrrolidine (tỷ lệ thể tích 1: 1: 1: 1) và kết hợp rung siêu âm nhẹ, thời gian 2 phút. Cuối cùng mẫu được lọc rửa bằng methanol, acetone, nước khử ion từ 3-5 lần và sấy khô bởi khí N_2 , lưu giữ trong buồng chân không để tiến hành các phép đo khảo sát đặc trưng vật liệu và đặc tính quang điện hóa.

2.2 Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc, hình thái học, thành phần hóa học được khảo sát thông qua các phương pháp kính hiển vi điện truyền qua từ phân giải cao (HR-TEM, JEM 2100, JEOL, Nhật Bản), phổ kế phân tán năng lượng tia X (EDS), nhiễu xạ tia X (XRD, nguồn bức xạ Cu-K α , $\lambda = 1,54\text{ \AA}$, D8-Advance, Bruker). Tính chất quang của mẫu được khảo sát thông qua phương pháp phổ hấp thụ (5000 UV/VIS/NIR, Agilent Cary), phổ huỳnh quang (PL, la-ze Nd:YAG bước sóng kích thích 532 nm, Horiba, iHR550), và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Nicolet iS50 FT-IR, Thermo scientific)

2.3 Chế tạo điện cực và khảo sát đặc tính chất quang điện hóa

Để nghiên cứu tính chất quang điện hóa của tấm nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$, điện cực dương (anode) chế tạo sử dụng loại keo epoxy hai thành phần che phủ phần diện tích thừa không mong muốn, phần diện tích làm việc $0,5 \times 0,5\text{ cm}^2$ không bị che phủ tại tâm điện cực dùng để chiếu ánh sáng. Sợi dây đồng được hàn với phần màng mỏng ITO chưa được phủ keo epoxy và màng điện cực TiO_2/ITO để kết nối trực tiếp với hệ đo điện hóa. Hệ đo điện hóa (Biologic SP300 potentiostat) gồm ba điện cực (điện cực so sánh Ag/AgCl bão hòa (CHI111 bảo quản trong dung môi là 3,0 M KCl), điện cực làm việc là

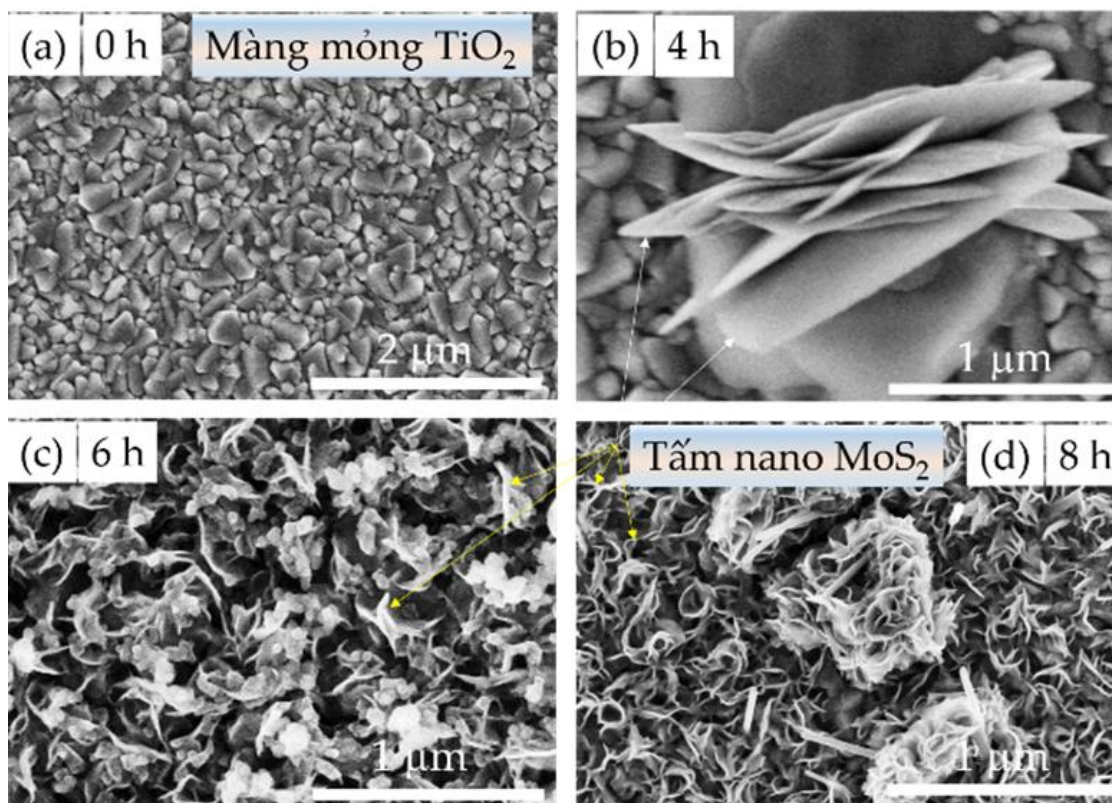
mẫu $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ và điện cực đối là tấm lưới Pt) với vận tốc quét $0,01\text{ mV.s}^{-1}$. Để nghiên cứu các đặc trưng của tế bào quang điện hóa, chất điện li là H_2SO_4 nồng độ 0,5 M và một hệ mô phỏng phổ chuẩn phổ mặt trời (PEC-L01; AM 1,5 G; đèn Xenon 150 W, bộ lọc ánh sáng; công suất chiếu sáng 100 mW cm^{-2}) và một nguồn dòng (Keithley 2450) là được sử dụng.

3 Kết quả và thảo luận

Hình 1(a) mô tả ảnh hiển vi điện tử phân giải cao của màng mỏng TiO_2 (P25) sau khi lắng đọng lên đế ITO bằng phương pháp quay phủ (spin-coater). Bề mặt để xuất hiện các hạt nano với kích thước khá đồng đều. Sau đó mẫu được làm khô tự nhiên tại nhiệt độ phòng và chuyển đến bình thủy nhiệt tiến hành tổng hợp lắng đọng màng mỏng MoS_2 . Từ ảnh hiển vi điện tử của mẫu sau khi tổng hợp MoS_2 với thời gian khác nhau (4-8 giờ) cho thấy hình thái màng mỏng xuất hiện dạng tấm nano dạng tai nấm (hình 1b), tấm màng mỏng kết hợp với các hạt nano (hình 1c) và tấm màng mỏng dạng tai nấm (hình 1d) tương ứng khi thời gian thủy nhiệt tăng dần từ 4, 6 và 8 giờ. Thời gian thủy nhiệt nhỏ 4 giờ, trên bề mặt chỉ xuất hiện mật độ thấp các tấm mỏng nano MoS_2 trên bề mặt với độ dày khoảng 15-20 nm. Mật độ tấm nano MoS_2 thấp và không đồng đều trên bề mặt TiO_2 nguyên nhân do thời gian tổng hợp chưa đủ lớn, các tinh thể MoS_2 kết tinh chủ yếu tại các vị trí ban đầu phù hợp và có tốc độ kết tinh chậm và khác nhau. Các mầm tinh thể MoS_2 phù hợp được cho là tại các vị trí có mức năng lượng thấp, phù hợp để hình thành các pha ban đầu đối với quá trình phát triển màng mỏng MoS_2 sau này. Khi tiếp tục tăng thời gian thủy nhiệt (6 giờ) các màng mỏng ban đầu vẫn tiếp tục phát triển rộng và dày hơn, quá trình kết tinh vẫn tiếp tục phát triển và hình thành các mầm mới ban đầu song song với các mầm cũ. Các mầm mới hình thành do thời gian chưa đủ lớn nên xuất hiện các hạt nano có kích thước nhỏ khoảng vài nano

trên bề mặt TiO_2 . Nhưng khi tăng thời gian thủy nhiệt tới 8 giờ, các hạt mầm ban đầu tiếp tục phát triển hình thành tấm nano MoS_2 phủ kín bề mặt màng TiO_2 . Độ dày và độ cao của màng mỏng MoS_2 thay đổi không đồng nhất xuất hiện các màu sắc khác nhau trong ảnh hiển vi điện tử (hình 1(c) và (d)). Tại vị trí tấm màng mỏng MoS_2 được tổng hợp có diện tích lớn và cao hơn sẽ quan sát thấy màu

sắc sáng hơn do gần với ống kính hiển vi điện tử hơn so với các vị trí có diện tích và độ cao thấp hơn (hình ảnh tối màu). Tuy nhiên tấm nano MoS_2 vẫn cho thấy tốc độ tổng hợp trên đế TiO_2 là khá đồng đều. Vì vậy, tấm nano MoS_2 tổng hợp tại nhiệt độ 180°C và thời gian 8 giờ sẽ được sử dụng để nghiên cứu các đặc trưng và tính chất của vật liệu sau này.



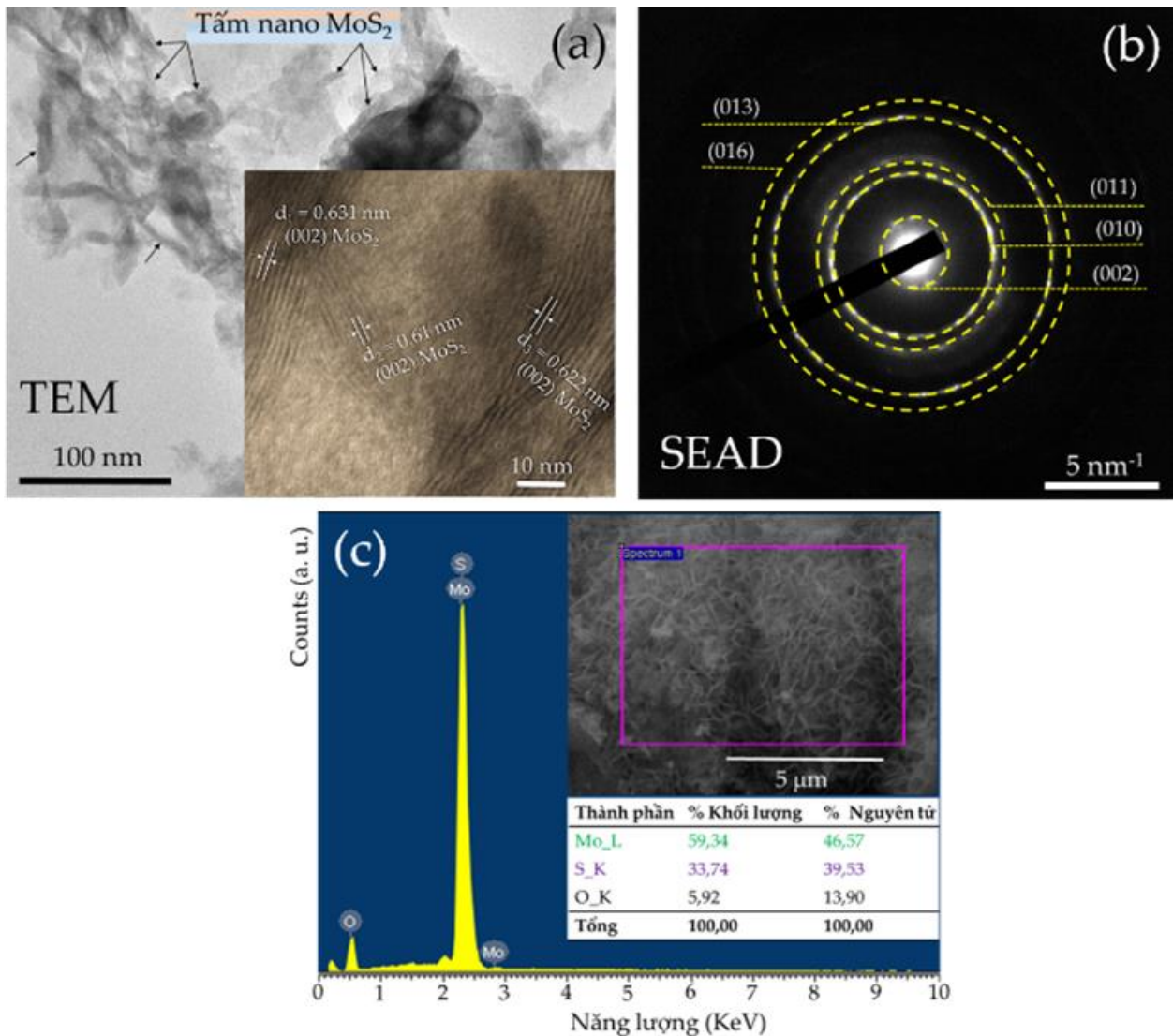
Hình 1. (a) Ảnh hiển vi điện tử (SEM) của mẫu màng mỏng TiO_2/ITO và mẫu màng mỏng MoS_2 được tổng hợp trên TiO_2 theo thời gian khác nhau (b) 4 giờ (c) 6 giờ và (d) 8 giờ

Hình 2(a) mô tả ảnh hiển vi điện tử phân giải cao (HR-TEM) của tấm nano MoS_2 được chế tạo tại nhiệt độ 180°C , thời gian 8 giờ. Từ ảnh HR-TEM tại góc dưới bên phải hình 2(a) cho thấy khoảng cách mặt mạng tinh thể $d_{(hkl)} = 6.21 \text{ \AA}$, khoảng cách mặt mạng tinh thể này phù hợp với họ mặt mạng tinh thể $\{002\}$ của vật liệu MoS_2 . Các vị trí được lấy ngẫu nhiên sau khi mẫu được phân tán trên đế lưới Cu, điều này chứng tỏ tấm nano MoS_2 được chế tạo có chất lượng tinh thể tốt và đồng đều trên đế TiO_2 . Nghiên cứu ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (SEAD) trong hình 2(b) cũng cho thấy tấm nano

MoS_2 chế tạo còn xuất hiện các họ mặt mạng tinh thể khác như $\{010\}$, $\{011\}$, $\{013\}$ và $\{016\}$ bên cạnh họ mặt mạng tinh thể $\{002\}$. Các họ mặt mạng tinh thể khác cũng được tổng hợp tại cùng điều kiện thủy nhiệt trên, trong đó mặt mạng $\{002\}$ là trội hơn cả và có khuynh hướng hình thành các tấm nano khi nồng độ pH nhỏ ($\text{pH} < 4,0$) [8]. Bởi vì, nồng độ pH là một thông số quan trọng, nguyên nhân chính ảnh hưởng đến quá trình phát triển của mặt mạng tinh thể $\{002\}$ của MoS_2 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Để xác định thành phần hóa học của tấm nano MoS_2 , phổ kế phân tán năng lượng

tia X (EDS) đã được sử dụng. Kết quả chỉ ra rằng mẫu chỉ chứa các thành phần molyden (Mo), lưu huỳnh (S), ôxy (O) tương ứng với thành phần khối lượng là 59,34%, 33,74% và 5,92% mà không có thành phần nguyên tố khác. Thành phần ôxy thu được lớn nguyên nhân do lượng ôxy không đến từ vật liệu TiO₂ mà từ nguồn ôxy hấp phụ vào bề mặt mẫu trong suốt quá trình lưu trữ. Thành phần Ti

cũng không nhận được từ kết quả EDS nguyên nhân do lớp MoS₂ chế tạo trên bề mặt mẫu khá dày và bao phủ toàn bộ bề mặt TiO₂ dẫn đến tia X không đến được vật liệu tạo ra phổ nhiễu xạ thứ cấp của vật liệu Ti đến đầu thu EDS. Kết quả này cho thấy tinh thể MoS₂ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có độ tinh khiết cao, không bị lẫn tạp chất trong quá trình chế tạo.

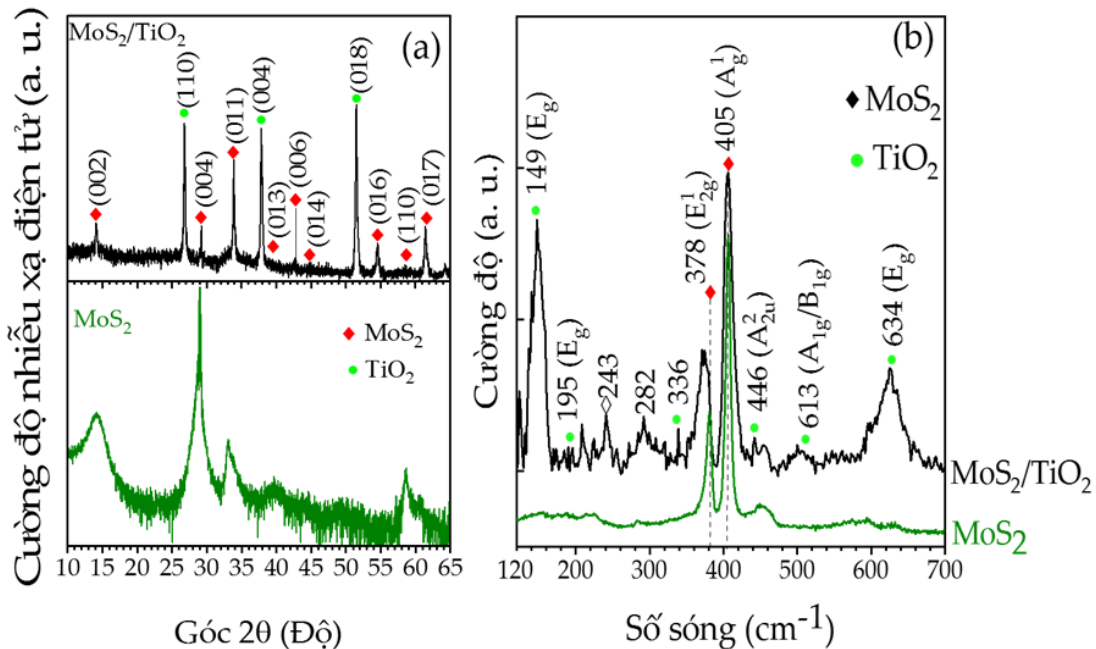


Hình 2. (a) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) của tấm nano MoS₂, (b) Ảnh nhiễu xạ điện tử từ vùng lựa chọn (SEAD) và (c) Phổ nhiễu xạ phân tán năng lượng tia X (EDS) của mẫu tấm nano MoS₂

Để xác định chất lượng tinh thể cũng như pha tinh thể của tấm nano MoS₂/TiO₂ sau khi chế tạo, phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng. Hình 3(a) mô tả ảnh nhiễu xạ XRD trong

phạm vi góc nhiễu xạ từ 10° đến 65° của mẫu tấm nano MoS_2 tinh khiết và mẫu tấm nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ cùng được chế tạo đồng thời tại nhiệt độ 180°C , thời gian 8 giờ. Cả hai mẫu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc $2\theta = 14,06; 29,2; 33,8; 39,6; 42,8; 44,7; 54,4; 48,5$ và $61,4^\circ$ được xác định tương ứng là các mặt mạng tinh thể (002), (004), (011), (013), (006), (014), (016), (110) và (017) của MoS_2 (theo thẻ chuẩn *JCPDS* N^o 037–1492). Trong khi các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc $2\theta = 26,3; 37,7$ và $51,6^\circ$ được xác định tương ứng là các mặt mạng tinh thể (110), 004) và (018) đối với tinh thể TiO_2 (theo thẻ

chuẩn *JCPDS* N^o 21–1272). Thông qua phổ nhiễu xạ XRD chúng ta thấy các mặt mạng tinh thể phù hợp với cấu trúc lục giác của MoS_2 [3, 37]. Tuy nhiên đối với mẫu MoS_2 tinh khiết, cường độ nhiễu xạ của mặt tinh thể (004) và (002) lớn hơn nhiều lần so với các mặt mạng tinh thể khác do đó chúng bị lấn át và khó quan sát các mặt mạng tinh thể này tại vị trí góc nhiễu xạ từ 37° – 65° . Cường độ nhiễu xạ của mặt mạng tinh thể đối với mẫu $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ không chênh lệch nhau quá nhiều vì thế có thể dễ dàng quan sát được hầu như toàn bộ các mặt tinh thể trong dải góc nhiễu xạ từ 10° – 65° .



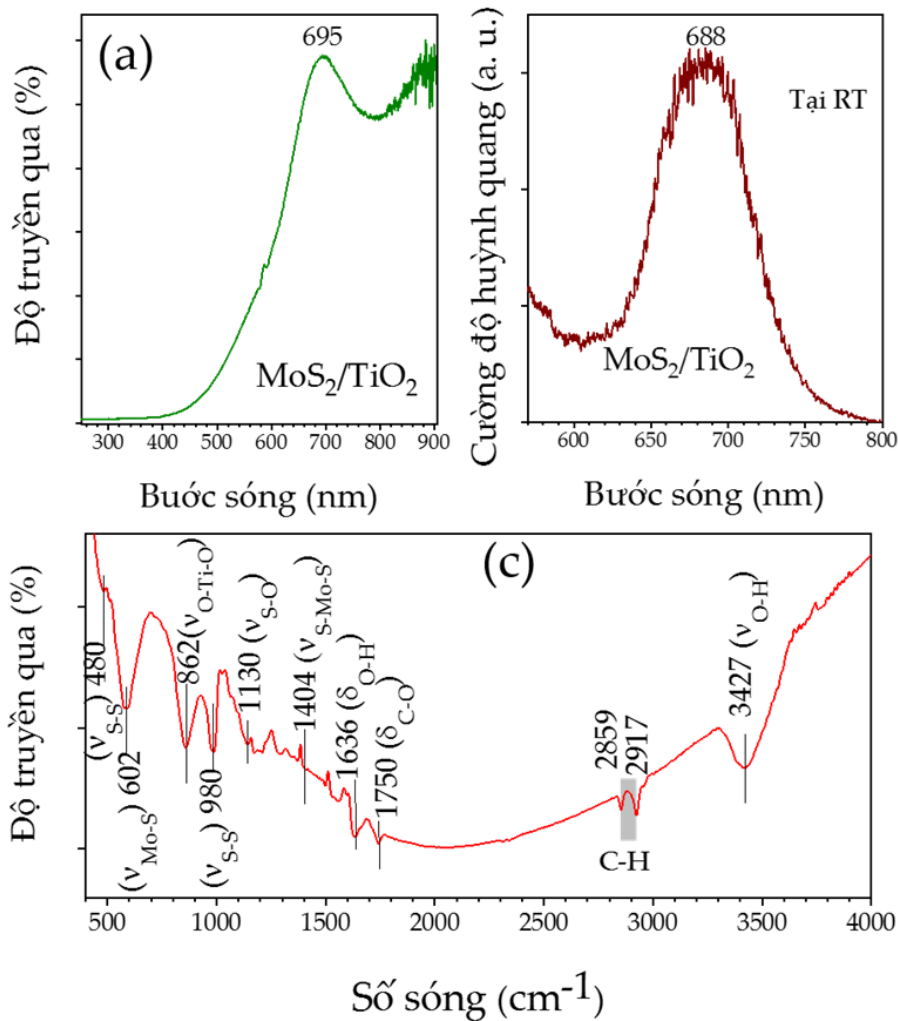
Hình 3. (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD và (b) Phổ Raman của các mẫu màng mỏng $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ được tổng hợp tại nhiệt độ 180°C , thời gian 8 giờ

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng kiểm tra chất lượng tinh thể của mẫu tấm nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ thông qua phương pháp phổ tán xạ Raman (hình 3(b)). Từ phổ Raman cho thấy, các tần số phonon ở vị trí 378 và 405 cm^{-1} tương ứng là các đỉnh dao động E_{2g}^1 và A_g^1 của tinh thể MoS_2 . Các tần số dao động bậc một E_{2g}^1 và A_g^1 được xác định tương ứng là dao động Raman bên trong mặt phẳng (in-plane) và ngoài mặt phẳng (out-of-plane) của các nguyên tử S–Mo và S–S trong tinh thể MoS_2 [3, 9–11, 37]. So sánh với mô hình tính toán lý thuyết Raman về các dao động tần số của tinh thể anatase TiO_2 thuộc

nhóm $D_{4h}^{19}(14/amd)$ ($T_{\text{out}} = A_{1g} + 2A_{2u} + B_{2u} + 2B_{1g} + 3E_g + 3E_u$) [38], các dao động tại vị trí tần số 149 , 195 và 634 cm^{-1} là của E_g , vị trí tần số tại 446 và 613 cm^{-1} tương ứng là các dao động Raman A_{2u} và A_{1g} . Các dao động A_{2u} và E_u là các dao động hồng ngoại (infrared active), các vị trí còn lại là các dao động không hoạt động (inactive) đối với cả Raman và hồng ngoại trong tinh thể TiO_2 . Có sự thay đổi vị trí các tần số dao động trong khoảng từ $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ từ kết quả thực nghiệm so sánh với tính toán lý thuyết. Nguyên nhân được cho là do ảnh hưởng của liên kết Ti–O, S–O, Mo–O với S–Mo–S, S–S,

hoặc, trong cấu trúc dị thể MoS₂/TiO₂. Tuy nhiên các vị trí dao động phonon này vẫn không làm ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc cũng như tính chất quang điện của vật liệu. Kết quả phân tích Raman cho thấy, màng TiO₂ được chế tạo từ hạt nano TiO₂ (P25) có cấu trúc chủ yếu là pha anatase [18], cấu trúc pha này phù hợp với ứng dụng trong quang điện hóa tách nước hiệu suất cao.

phổ hấp thụ đặc trưng cho vật liệu tấm nano MoS₂. Phổ kích thích huỳnh quang (PL) trong hình 4(b) xuất hiện vị trí đỉnh phát xạ tại bước sóng 688 nm (1,802 eV). Trong cả hai phổ hấp thụ và huỳnh quang ở trên chúng ta thấy không quan sát tính chất quang của vật liệu TiO₂ nguyên nhân do năng lượng của bước sóng kích thích yếu (bước sóng kích thích 532 nm), thấp hơn năng lượng kích thích



Hình 4. Tính chất quang của mẫu màng mỏng MoS₂/TiO₂ tổng hợp tại nhiệt độ 180 °C, thời gian 8 giờ (a) Phổ hấp thụ, (b) Phổ huỳnh quang và (c) Phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) khảo sát tại nhiệt độ phòng

Hình 4 trình bày các kết quả nghiên cứu tính chất quang của tấm nano MoS₂/TiO₂ chế tạo tại nhiệt độ 180 °C, thời gian 8 giờ. Từ kết quả trên chúng ta thấy phổ hấp thụ (hình 4(a)) thể hiện một đỉnh hấp thụ tại vị trí bước sóng 695 nm (1,78 eV) và một bờ hấp thụ gần vị trí 540 nm. Đây là dạng

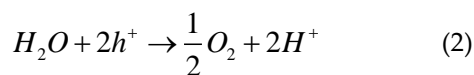
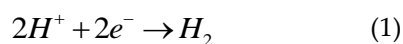
huỳnh quang của TiO₂ ($E_g = 3,2$ eV), do đó không gây ra các chuyển mức quang trong vật liệu. Phổ PL cũng cho thấy sự bất đối xứng trong phổ thông qua sự phân bố độ dày tấm MoS₂ tổng hợp được là không đồng đều, tấm nano MoS₂ có độ dày lớn hơn được chế tạo có mật độ cao hơn so với các tấm nano

có độ dày mỏng hơn. Tuy nhiên cường độ huỳnh quang cao của tấm nano MoS₂ tương ứng với với chất lượng tinh thể tốt, ít khuyết tật trong cấu trúc và thời gian sống của cặp hạt tải quang sản sinh ra lớn. Đặc tính quang nổi bật này của vật liệu giúp nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang điện trong các linh kiện quang điện-điện tử, quang điện hóa tách nước.

Nghiên cứu quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) cũng chỉ ra các liên kết đặc trưng tương ứng với các tần số dao động của vật liệu MoS₂ và TiO₂ trong vùng tần số 450–1500 cm⁻¹ (hình 4(c)). Các dao động tại vị trí (480, 980) 602, 1130 và 1404 cm⁻¹ tương ứng là các tần số dao động của các liên kết ν_{S-S} , ν_{Mo-S} , ν_{S-O} , ν_{S-Mo-S} trong tinh thể MoS₂. Dao động tại vị trí số sóng 862 cm⁻¹ được gán cho tần số dao động của liên kết ν_{O-Ti-O} trong tinh thể TiO₂. Ngoài ra các dao động tại vị trí tần số (1636, 3427), 1760 và 2859–2917 cm⁻¹ được xác định là tần số dao động đến từ các liên kết δ_{O-H} , δ_{C-O} và δ_{C-H} . Các liên kết hữu cơ trên có nguồn gốc từ các chất dư thừa trong quá trình tổng hợp MoS₂ bằng phương pháp thủy nhiệt, hoặc các hơi ẩm hấp thụ trên bề mặt mẫu trong quá trình lưu trữ. Những liên kết của các chất hữu cơ này không thể loại bỏ được hoàn toàn khỏi bề mặt mẫu nhưng có thể được giảm thiểu lượng tồn dư, hoặc sự hấp thụ hơi ẩm trên bề mặt thông qua quá trình tinh sạch mẫu và sấy khô trong môi trường chân không. Sự giảm thiểu tối đa các chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt mẫu sẽ là yếu tố góp phần nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang điện-điện tử trong các linh kiện quang điện hóa xúc tác được chế tạo từ vật liệu dị thể MoS₂/TiO₂.

Hình 5 trình bày kết quả khảo sát tính chất quang điện hóa của các điện cực dương (anode) tấm nano MoS₂/TiO₂/ITO sử dụng chất điện li là H₂SO₄ nồng độ 0,5 M, và điện thế quét trong dải từ -0,9 V đến 0,75 V (vs. SCE). Quá trình khảo sát tính chất quang điện hóa được thực hiện trong hai điều kiện tối và chiếu sáng. Sơ đồ trong hình 5(a) diễn tả cơ chế phân tách cặp hạt tải dưới điều kiện chiếu

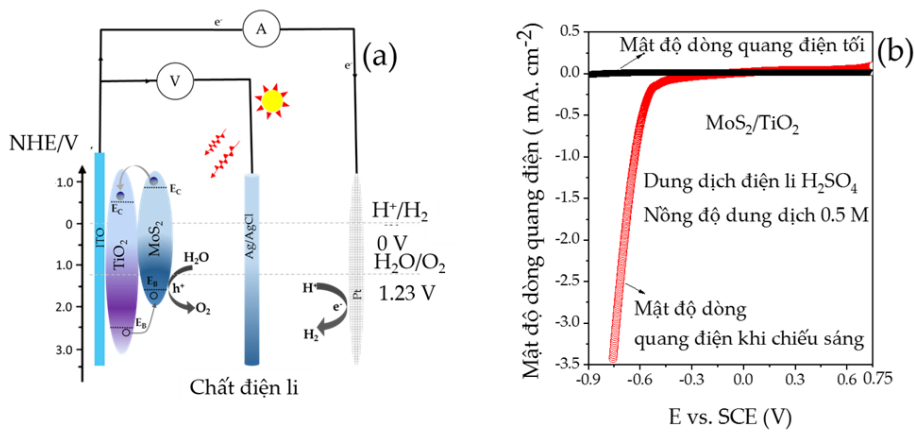
sáng và truyền cặp hạt tải tới các điện cực để tham gia vào quá trình phân tách H₂O. Khi ánh sáng chiếu tới chất bán dẫn dị thể MoS₂/TiO₂ loại *p* giàu lỗ trống (h⁺), các điện tử (e⁻) quang tiếp tục được sản sinh chuyển tới bề mặt điện cực Pt thông qua ITO và dây dẫn điện tham gia vào quá trình tách H₂O tạo thành khí H₂ (theo phương trình (1)), dưới hiệu điện thế cung cấp. Cùng thời điểm, trên bề mặt điện cực MoS₂/TiO₂ các lỗ trống (h⁺) được hình thành chuyển về tham gia vào quá trình tách H₂O thành khí O₂ (theo phương trình (2)).



Hình 5(b) là kết quả đo khảo sát đặc trưng quang điện hóa tách nước của điện cực tấm nano MoS₂/TiO₂ chế tạo tại nhiệt độ 180 °C, thời gian 8 giờ. Kết quả chỉ ra dòng quang điện (*J*) của điện cực tăng đột ngột từ 0 mA. cm⁻² tại thế hiệu 0,05 V (so sánh với SCE) tới 3,5 mA. cm⁻² tại thế hiệu cung cấp -0,8 V (so sánh với SCE). Mật độ dòng quang điện thu được lớn hơn 2 lần và 13 lần so với điện cực chỉ sử dụng tấm nano MoO_{3-x}@MoS₂ [3] và màng mỏng TiO₂ [18]. Đường đặc trưng mật độ dòng quang điện chỉ ra vật liệu bán dẫn MoS₂/TiO₂ là một loại bán dẫn loại *p*, phù hợp với vật liệu điện cực dương (anode) trong tế bào quang điện hóa. Hiện tượng tăng dòng quang điện tăng đột ngột khi được chiếu sáng so với khi không chiếu sáng (dòng tối) chứng tỏ tế bào quang điện hoạt động tốt, thời gian đáp ứng của linh kiện nhanh. Nguyên nhân được cho là ảnh hưởng của lớp tiếp xúc dị thể MoS₂-TiO₂ hình thành giữa hai vật liệu tạo ra thế hiệu nội tại [3, 9, 11] giúp quá trình phân tách cặp hạt tải và truyền hạt tải nhanh về phía điện cực tham gia vào quá trình quang xúc tác. Thế hiệu nội tại giữa tiếp giáp dị thể sẽ dịch thế năng quang xúc tác ban đầu (*V*_{os}) về phía gần với điện thế 0 V (so sánh với SCE), sự dịch *V*_{os} sẽ giúp làm tăng hiệu suất chuyển đổi quang điện của vật liệu. Bên cạnh đó, cấu trúc tấm nano MoS₂ dạng màng mỏng 2D chứa

nhiều tâm hoạt động xúc tác ở biên cạnh và trên mặt phẳng. Các tâm hoạt động xúc tác này tham gia và quá trình sinh hạt tải quang nhanh giúp tăng cường mật độ dòng hạt tải tham gia vào quá trình xúc tác tách nước (xem phương trình (1) và (2)) dẫn đến tăng dòng quang điện. Tuy nhiên mật độ dòng quang điện vẫn chưa cao nguyên nhân được xác định như sau: các hạt tải sản sinh ra sẽ một phần bị bắt cặp ngay tại bề mặt điện cực do ảnh hưởng của tiếp xúc Schottky chưa tốt, mật độ khuyết tật lớn

hình thành trong cấu trúc phân tử, và độ dày của tấm nano và dung dịch chất điện li vẫn chưa được tối ưu hóa gây ra sự giảm mật độ dòng quang điện của vật liệu. Các yếu tố ảnh hưởng trên sẽ được nghiên cứu chi tiết trong thời gian tới. Trong nghiên cứu này chúng tôi mới chỉ tập chung chủ yếu vào phần chế tạo vật liệu dị thể $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt, khảo sát hình thái học, cấu trúc và bước đầu thử nghiệm chế tạo linh kiện quang điện hóa tách nước.



Hình 5. (a) Cơ chế phân tách cặp hạt tải dưới điều kiện chiếu sáng tham gia vào quá trình phân tách nước trên 2 điện cực và (b) Mật độ dòng quang điện của tế bào quang điện hóa sử dụng màng mỏng nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ được khảo sát trong dung dịch điện li H_2SO_4 nồng độ 0,5 M

4 Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công điện cực dương $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ có cấu trúc các màng nano TiO_2 (P25) và tấm nano MoS_2 bằng phương pháp phủ quay và thủy nhiệt. Nghiên cứu hình thái học, cấu trúc của hệ dị thể tấm nano $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ chỉ ra tấm nano MoS_2 có hình thái học dạng tai nấm, độ dày 15-20 nm mọc thẳng đứng trên bề mặt màng TiO_2 (P25) với cấu trúc lục giác. Tấm nano MoS_2 phát huỳnh quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy với đỉnh phát quang tại vị trí bước sóng 688 nm. Phổ huỳnh quang cũng cho thấy tấm nano MoS_2 chế tạo có sự phân bố độ dày không đồng đều và có chất lượng tốt trên bề mặt màng mỏng TiO_2 . Điện cực anot chế tạo từ cấu trúc $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ thu được mật độ dòng quang điện 3,5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ tại thế hiệu -0.8

V (so sánh với SCE). Dòng quang điện tăng nhanh và dịch thế V_{os} gần 0 V (so sánh với SCE) so với trường hợp khi chưa chiếu sáng được cho là ảnh hưởng của các tâm hoạt động xúc tác trên bề mặt và biên cạnh vật liệu MoS_2 và thể hiện nội tại hình thành giữa hai tiếp giáp dị thể. Các tâm hoạt động xúc tác này giúp thúc đẩy quá trình sản sinh cặp điện tử-lỗ trống và phân tách nhanh cặp hạt tải điện, truyền cặp hạt tải nhanh hơn từ TiO_2 đến ITO để tham gia vào các phản ứng tách nước. Đây là giải pháp hữu ích nhằm tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang-điện thông qua sử dụng hệ vật liệu dị thể giữa MoS_2 với các vật liệu ô xít khác ứng dụng trong quang điện hóa tách nước.

Thông tin tài trợ

Bài báo này được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Duy Tân (đề tài mã số: Đ23-24 VIEN4-1)

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng Hiển vi điện tử, Viện Khoa học Vật liệu, VAST, và Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano ứng dụng (LAN), Trường Đại học Duy Tân.

Tài liệu tham khảo

1. Chen B, Meng Y, Sha J, Zhong C, Hu W, Zhao N. Preparation of MoS₂/TiO₂ based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective. *Nanoscale*. 2018;10:34-68.
2. Han B, Hu YH. MoS₂ as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Sci Eng*. 2016;4:285-304.
3. Nguyen TT, Nguyen TD, Vu TB, Dien LX, Le HV, Do HM, et al. Facile synthesis and effect of thermal treatment on MoO_{3-x}@MoS₂ (x = 0, 1) bilayer nanostructure: toward photoelectrochemical applications. *Phys Scrip*. 2023;98:125961.
4. Taffelli A, Ligorio G, Pancheri L, Quaranta A, Ceccato R, Chiappini A, et al. Large area MoS₂ films fabricated via sol-gel used for photodetectors. *Opt Mater*. 2023;135:113257.
5. Joshi K, Mistry K, Tripathi B, Chandra P, Shinde SM, Kumar M, et al. MoS₂ Nanostructures for Solar Hydrogen Generation via Membraneless Electrochemical Water Splitting. *ACS Appl Electron Mater*. 2023;5:1461-70.
6. Mohan M, Shetti NP, Aminabhavi TM. Phase dependent performance of MoS₂ for supercapacitor applications. *J Energy Storage*. 2023;58:106321
7. Xiaoli Z. A review: the method for synthesis MoS₂ monolayer. *Int J Nanomanufacturing*. 2014;10:489-99.
8. Hu W-H, Han G-Q, Dai F-N, Liu Y-R, Shang X, Dong B, et al. Effect of pH on the growth of MoS₂ (002) plane and electrocatalytic activity for HER. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41:294-9.
9. Nguyen TD, Man MT, Nguyen MH, Seo DB, Kim ET. Effect of few-layer MoS₂ flakes deposited ZnO/FTO nanorods on photoelectrochemical characteristic. *Mater Res Express*. 2019;6:085070.
10. Trung TN, Seo D-B, Quang ND, Kim D, Kim E-T. Enhanced photoelectrochemical activity in the heterostructure of vertically aligned few-layer MoS₂ flakes on ZnO. *Electrochim Acta*. 2018;260:150-6.
11. Seo D-B, Kim S, Trung TN, Kim D, Kim E-T. Conformal growth of few-layer MoS₂ flakes on closely-packed TiO₂ nanowires and their enhanced photoelectrochemical reactivity. *J Alloys Compd*. 2019;770:686-91.
12. Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys Rev Lett*. 2010;105:136805.
13. Ji S, Yang Z, Zhang C, Liu Z, Tjiu WW, Phang IY, et al. Exfoliated MoS₂ nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Electrochim Acta*. 2013;109:269-75.
14. Compagnini G, Sinatra MG, Messina GC, Patané G, Scalese S, Puglisi O. Monitoring the formation of inorganic fullerene-like MoS₂ nanostructures by laser ablation in liquid environments. *Appl Surf Sci*. 2012;258:5672-6.
15. Yao Z, Sun H, Sui H, Liu X. 2D/2D Heterojunction of R-scheme Ti₃C₂ MXene/MoS₂ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance. *Nanoscale Res Lett*. 2020;15:78.
16. He H, Lin J, Fu W, Wang X, Wang H, Zeng Q, et al. MoS₂/TiO₂ Edge-On Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Adv Energy Mater*. 2016;6:1600464.
17. Khan SUM, Al-Shahry M, Ingler WB. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science*. 2002;297:2243-5.
18. Nguyen TT, Dao KA, Luong XD, Ung TDT. Enhanced Electrochemical Water Splitting Activity Using Annealed TiO₂ Nanoparticles As Photoanodes. *J Electron Mater*. 2021;50:6459-66.
19. Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev*. 2007;11:401-25.
20. Ghosh S, Hajra P. 6 - Metal oxide catalysts for photoelectrochemical water splitting. In: Napporn TW, Holade Y, editors. *Metal Oxide-Based Nanostructured Electrocatalysts for Fuel Cells*,

- Electrolyzers, and Metal-air Batteries: Elsevier; 2021. p. 105-38.
21. Singh R, Dutta S. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts. *Fuel*. 2018;220:607-20.
 22. Nguyen T-T, Dao KA, Nguyen TTO, Ung TDT, Nguyen DT, Nguyen SH. Unexpected impact of oxygen vacancies on photoelectrochemical performance of Au@TiO₂ photoanodes. *Mater Sci Semicond Process*. 2021;127:105714.
 23. Zhou X, Denisov N, Cha G, Hwang I, Schmuki P. Photoelectrochemical performance of TiO₂ photoanodes: Nanotube versus nanoflake electrodes. *Electrochem Commun*. 2021;124:106937.
 24. Deshpande MP, Bhatt SV, Sathe V, Soni BH, Garg N, Chaki SH. Raman scattering in 2H-MoS₂ single crystal. *AIP Conf Proc*. 2013;1512:808-9.
 25. Park JW, So HS, Kim S, Choi S-H, Lee H, Lee J, et al. Optical properties of large-area ultrathin MoS₂ films: Evolution from a single layer to multilayers. *J Appl Phys*. 2014;116:183509.
 26. Huang H, Cui Y, Li Q, Dun C, Zhou W, Huang W, et al. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets for high-performance thermoelectric energy harvesting. *Nano Energy*. 2016;26:172-9.
 27. Gan X, Zhao H, Lei D, Wang P. Improving electrocatalytic activity of 2H-MoS₂ nanosheets obtained by liquid phase exfoliation: Covalent surface modification versus interlayer interaction. *J Catal*. 2020;391:424-34.
 28. Huang C, Bian J, Guo Y, Huang M, Zhang R-Q. Thermal vacuum de-oxygenation and post oxidation of TiO₂ nanorod arrays for enhanced photoelectrochemical properties. *J Mater Chem A*. 2019;7:5434-41.
 29. Zheng X, Shen S, Ren F, Cai G, Xing Z, Liu Y, et al. Irradiation-induced TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Int J Hydrog Energy*. 2015;40:5034-41.
 30. Jiang Z, Zhu J, Liu D, Wei W, Xie J, Chen M. In situ synthesis of bimetallic Ag/Pt loaded single-crystalline anatase TiO₂ hollow nano-hemispheres and their improved photocatalytic properties. *CrystEngComm*. 2014;16:2384-94.
 31. Tsukamoto D, Shiro A, Shiraiishi Y, Sugano Y, Ichikawa S, Tanaka S, et al. Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au-Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles. *ACS Catal*. 2012;2:599-603.
 32. Cozzoli PD, Fanizza E, Comparelli R, Curri ML, Agostiano A, Laub D. Role of Metal Nanoparticles in TiO₂/Ag Nanocomposite-Based Microheterogeneous Photocatalysis. *J Phys Chem B*. 2004;108:9623-30.
 33. Zhang P, Song T, Wang T, Zeng H. Enhancement of hydrogen production of a Cu-TiO₂ nanocomposite photocatalyst combined with broad spectrum absorption sensitizer Erythrosin B. *RSC Adv*. 2017;7:17873-81.
 34. Choudhury B, Choudhury A. Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. *Physica E*. 2014;56:364-71.
 35. Santara B, Giri PK, Imakita K, Fujii M. Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons. *Nanoscale*. 2013;5:5476-88.
 36. Malekshahi Byranvand M, Nemati Kharat A, Fatholahi L, Malekshahi Beiranvand Z. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *J Nanostruct*. 2013;3:1-9.
 37. Lam VN, Vu TB, Nguyen TD, Do QD, Nguyen T-T, Nguyen TLP, et al. Synthesis of multi-phases MoO₃-MoS₂-Mo₂S₃ nanostructure catalyst for degradation of methylene blue, rhodamine B, and crystal violet dyes. *Phys Scrip*. 2024;99:045907.
 38. Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J Raman Spectrosc*. 1978;7:321-4.