



Nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp đồng lên cấu trúc, hình thái bề mặt và hoạt tính xúc tác quang của kẽm oxit tổng hợp bởi phương pháp nhiệt thủy phân
 Studying effect of copper dopped on structure, morphology and photocatalytics activity of zinc oxide synthesized by in-situ hydrothermal method

Lưu Thị Lan Anh^{1*}, Nguyễn Thị Tuyết Mai², Nguyễn Công Tú¹, Nguyễn Huy Tuấn¹, Nguyễn Ngọc Trung¹

¹Viện Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội

² Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: anh.luuthilan@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 05/6/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

ZnO, in-situ hydrothermal method, photocatalytics, MB

ABSTRACT

This work investigated the optical and structural properties of in-situ hydrothermal zinc oxide nanorod dopped copper. Scanning electron images showed the zinc oxide have morphology nanorod with the length about 3-5 μm and the decrease length in the dopped samples. Both of XRD analysis and Raman spectra show that ZnO has revealed hexagonal wurtzite phases. The optical properties were investigated by UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS). Using the DRS data, bandgap value was determined Kubelka–Munk method. It showed that when the Cu content increased, the optical bandgap was reduced proportionally to the copper content in the samples. The photocatalytic activities of prepared materials were investigated with methylene blue showed that the copper dopped ZnO nanorod had the better photocatalytic ability under visilbe light irradiation than bare ZnO nanorod.

Giới thiệu chung

Nhìn chung, thuốc nhuộm và chất màu hữu cơ đều nguy hiểm và độc hại đối với môi trường cũng như con người. Vì vậy, việc giảm thiểu sự phát thải chúng ra môi trường ứng dụng rộng rãi cho an toàn môi trường. Sự phân hủy quang xúc tác là một trong những phương pháp tốt nhất để khử độc thuốc nhuộm và chất ô nhiễm [1,2]. Quá trình này có thể khoáng hóa thuốc nhuộm hữu cơ hoàn toàn thành H_2O , CO_2 và các hợp chất không độc hại khác mà không phát sinh các chất ô nhiễm thứ cấp ra môi trường.

ZnO là oxit bán dẫn có vùng cấm trực tiếp rộng, ổn định cơ, nhiệt và hóa cao, không độc và giá thành thấp là một trong những vật liệu tốt nhất cho xúc tác quang

hóa. Tuy nhiên, ZnO có hoạt tính xúc tác quang thấp trong vùng ánh sáng nhìn thấy do vật liệu này có năng lượng vùng cấm lớn. Hơn nữa, vật liệu này còn có sự tái hợp của các hạt tải nhanh nên rất khó ứng dụng thực tế [3,4]. Để tăng cường tính ổn định và hoạt tính xúc tác quang hóa, ZnO thường được pha tạp, hybrid hoặc composite với kim loại, phi kim hoặc oxit bán dẫn vùng cấm hẹp [5–9]. Kim loại chuyển tiếp là một trong những nhóm kim loại thường được sử dụng pha tạp với ZnO [10,11,12]. Giữa các kim loại chuyển tiếp đó, đồng là một trong những kim loại chuyển tiếp quan trọng để pha tạp vì một số tính chất đặc biệt như điện, quang và từ.

Trong bài báo này, vật liệu ZnO pha tạp Cu tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thủy phân in-situ. Ảnh hưởng của hàm lượng Cu tới vi cấu trúc, hình thái, tính chất

quang và hoạt tính quang xúc tác cũng được thảo luận.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm tổng hợp mẫu

Trước tiên, hòa tan dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,1M vào dung dịch HMTA 0,1M theo tỉ lệ thể tích 1:1. Dung dịch thu được được khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi trong thời gian $t=15$ phút cho đến khi hai dung dịch trộn đều với nhau. Thêm từ từ dung dịch chứa $Cu(NO_3)_2$ theo tỉ lệ mol 0, 0,5, 1,2,5 và 7%. Dung dịch thu được tiếp tục được khuấy thêm 5 phút. Dung dịch này chuyển qua bình thủy nhiệt làm bằng teflon với dung tích 100 ml. Tiến hành nhiệt thủy phân ở nhiệt độ $T = 90^\circ C$ trong thời gian $t=6$ giờ. Sau khi quá trình nhiệt thủy phân kết thúc, chúng ta thu được kết tủa, lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất hai lần cho đến khi $pH \approx 7$. Cuối cùng, kết tủa được sấy khô tại nhiệt độ $T=80^\circ C$ trong thời gian $t=24$ giờ. Kết quả chúng ta thu được bột trắng mịn hoặc xanh dương tùy theo hàm lượng đồng đã pha tạp.

Các mẫu thu tổng hợp được ký hiệu lần lượt là CZ 00, CZ 05, CZ 10, CZ 20, CZ 50 và CZ 70 tương ứng với hàm lượng đồng là 0, 0,5, 1,2,5 và 7% mol.

Phương pháp nghiên cứu

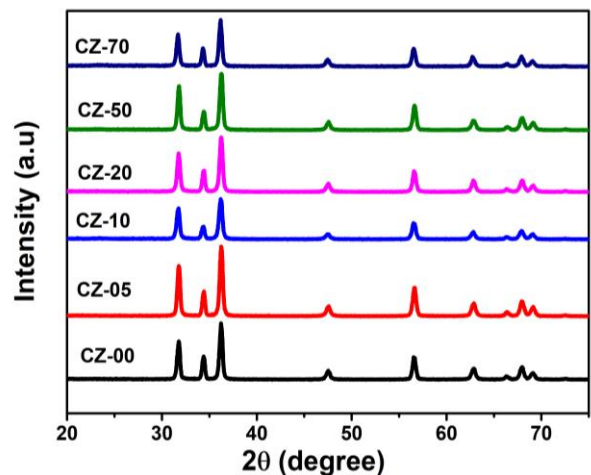
Đặc trưng cấu trúc của mẫu tổng hợp được phân tích bởi phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ X'pert Pro (PANalytical) MPD với bức xạ $Cu-K\alpha$ có bước sóng ($\lambda=1.54065 \text{ \AA}$), tốc độ quét $0.03^\circ/2s$, giá trị 2θ từ 20° đến 75° . Hình thái bề mặt của vật liệu khảo sát sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM trên hệ HITACHI S4800. Phổ phản xạ của các mẫu được đo trên hệ JASCO V-750 với quả cầu tích phân 60 mm ISV-922 .

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Đặc tính xúc tác phân hủy chất màu được thực hiện với Methylene blue (MB). Thực nghiệm được tiến hành bằng cách lấy 50mg chất bột ZnO pha tạp Cu vào cốc đựng 60ml dung dịch MB với nồng độ là 10ppm. Sau đó dung dịch chất màu được khuấy đều trong tối với thời gian là 1h để chất màu đạt cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng bằng đèn Highbay lights 200W, SH-HB2-200W ở nhiệt độ phòng. Trong quá trình thực nghiệm, định kỳ lấy ra 5ml dung dịch và đo độ hấp thụ sử dụng hệ thiết bị đo UV Vis (VARRIAN Carry100). Mức độ phân hủy MB được xác định thông qua tỉ lệ cường độ tại đỉnh 664nm trong phổ hấp thụ của MB theo thời gian với cường độ hấp thụ MB trong dung dịch MB ban đầu.

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO tinh khiết và pha tạp Cu trình bày trong hình 1. Từ giản đồ XRD hình 1 cho thấy, đối với mẫu CZ 00 (ZnO tinh khiết) xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ lần lượt là $31,7^\circ$; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$; $47,5^\circ$; $56,6^\circ$; $62,9^\circ$; $66,4^\circ$; $67,9^\circ$; $69,1^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) của ZnO cấu trúc lục giác wurtzite (JCPDS card No. 89-7102) [13]. Ngoài ra không có đỉnh nhiễu xạ nào của Zn hoặc bất kỳ dạng hợp chất của kẽm nào được quan sát trong giản đồ XRD điều này chứng tỏ sản phẩm cuối cùng chỉ có ZnO nguyên chất. Tương tự, đối với các mẫu được pha tạp Cu, phổ nhiễu xạ XRD cho ta thấy rằng các mẫu ZnO được pha tạp vẫn giữ nguyên cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho ta thấy không xuất hiện các đỉnh thứ cấp liên quan đến Cu và hợp chất của Cu được quan sát. Ngoài ra, ta thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu pha tạp Cu-ZnO có sự dịch chuyển nhỏ về góc 2θ nhỏ hơn. Các mẫu có hàm lượng pha tạp càng lớn thì sự dịch chuyển này càng rõ nét. Điều này có thể được giải thích rằng Cu đã pha tạp vào mạng tinh thể ZnO và các ion Cu^{2+} đã thay thế ion Zn^{2+} do bán kính nguyên tử của hai ion này gần bằng nhau ($Zn^{2+} - 0.074nm$ và $Cu^{2+} - 0.072nm$).



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu với các hàm lượng đồng pha tạp

Để phân tích sâu hơn về kích thước tinh thể và ứng suất trong tinh thể vật liệu, từ dữ liệu XRD kích thước tinh thể trung bình và ứng suất có thể tính được theo công thức Williamson - Hall [14]:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 2\varepsilon \cdot \sin \theta$$

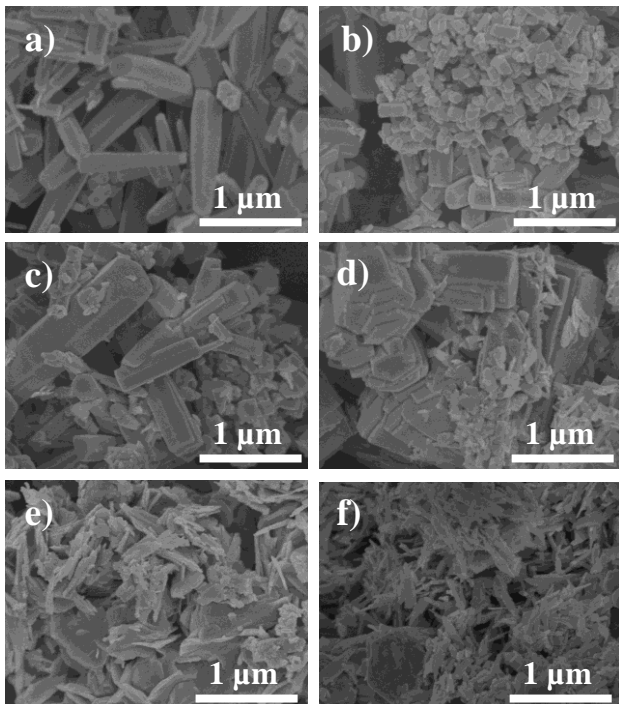
Trong đó β_{hkl} là bề rộng bán đỉnh của đỉnh đang xét, θ là góc nhiễu xạ ứng với vị trí đỉnh đang xét, k là hệ số thực nghiệm ($k=0.9$), λ là bước sóng của tia X sử dụng trong phép đo XRD ($\lambda=1.54065 \text{ \AA}$), D là kích thước tinh

thể trung bình, và ϵ là vi ứng suất trong mẫu. Như vậy, kích thước tinh thể trung bình và vi ứng suất có thể được xác định từ đồ thị $\beta\cos\theta$ vs. $\sin\theta$ và kết quả tổng hợp ở bảng 1. Dễ thấy, kích thước tinh thể trung bình tăng tuyến tính với vi ứng suất khi tăng lượng Cu trong mẫu. Cụ thể trong mẫu thuần (CZ 00), kích thước tinh thể trung bình là 64.5nm nm và ứng suất là 0.00483, khi pha tạp Cu với hàm lượng 7%, kích thước tinh thể trung bình là 19.8nm nm và ứng suất là 0.00281.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt tính xúc tác

Samples	D Williamson - Hall (nm)	Microstrain (ϵ)	R ²
CZ 00	64.5	0.00483	0.992
CZ 05	39.2	0.00442	0.992
CZ 10	23.2	0.00402	0.992
CZ 20	24.3	0.00362	0.993
CZ 50	23.1	0.00322	0.995
CZ 70	19.8	0.00281	0.991

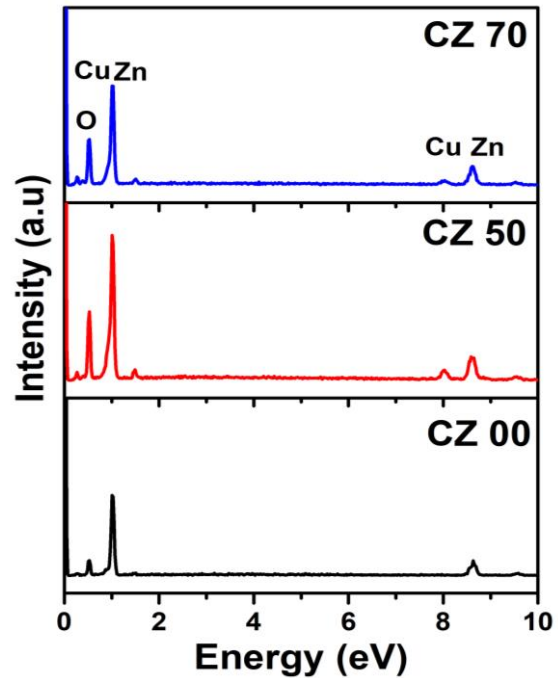
Hình 2 thể hiện ảnh SEM của các mẫu tương ứng, có thể thấy ban đầu mẫu không pha tạp khá đồng nhất và có hình dạng là các thanh. Tương tự, ở mẫu có nồng độ pha tạp thấp 0,5% Cu (CZ 05) và có dạng thanh nhưng có tạp chất bám ở bên ngoài.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu với các hàm lượng đồng pha tạp

Ở mẫu CZ 10 ta thấy rằng các thanh đã bị tách thành nhiều cấu trúc dạng thanh nhỏ hơn. Khi tiếp tục tăng tỉ lệ pha tạp Cu thì cấu trúc dạng thanh bị thay đổi. Mẫu CZ 50 - pha tạp 5% Cu cấu trúc dạng thanh bị phá hủy thành dạng các tấm. Hình thái chuyển thành dạng các sợi khi pha tạp 7%Cu (CZ 70). Như vậy, chứng tỏ rằng việc pha tạp Cu vào đã làm thay đổi hình thái của ZnO.

Thành phần nguyên tố có trong mẫu có thể kiểm tra thông qua phép đo EDX. Hình 3 và bảng 2 là phổ EDX của các mẫu CZ 00, CZ50 và CZ 70.



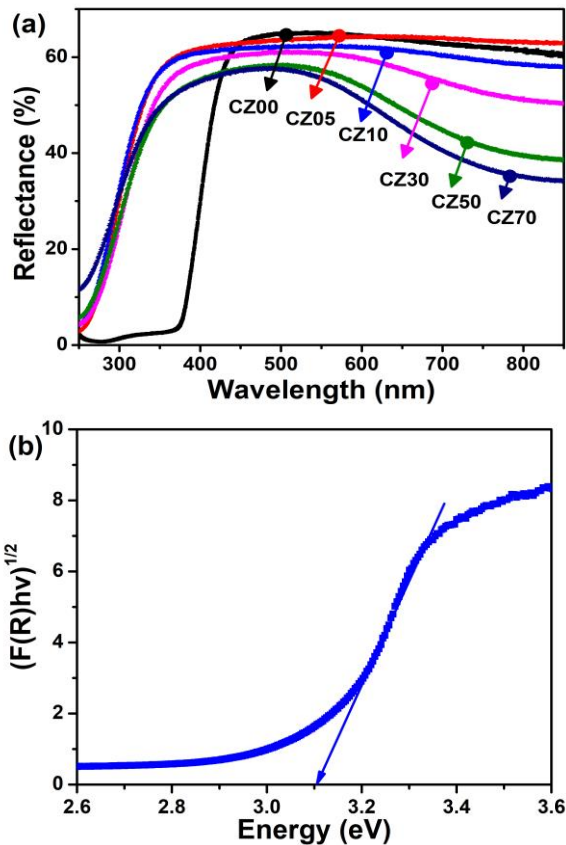
Hình 3: Phổ EDX của các mẫu CZ 00, CZ50 và CZ 70

Bảng 2: Thành phần nguyên tố của các mẫu

Mẫu	Nguyên tố	% khối lượng lí thuyết	% khối lượng thực nghiệm
CZ 00	O	19.75	18.35
	Zn	80.25	81.65
CZ 50	O	18.96	18.15
	Zn	77.04	78.00
	Cu	4.00	3.85
CZ 70	O	18.64	17.25
	Zn	75.74	77.45
	Cu	5.62	5.30

Từ kết quả đo phổ EDX có thể thấy, trong cả ba mẫu đều có các nguyên tố Zn và O. Đối với mẫu CZ50 và CZ 70, chúng ta cũng nhận thấy có nguyên tố Cu. Kết quả tính toán từ dữ liệu EDX và lý thuyết có thể thấy các mẫu thu được có thành phần gần tương tự so với lý thuyết. Như vậy, có thể khẳng định đã pha tạp thành công Cu vào ZnO thành nano.

Để đánh giá đặc trưng quang của ZnO thanh nano pha tạp Cu, phổ phản xạ của các mẫu đã được đo và thể hiện trong hình 3. Dễ thấy rằng trong vùng tử ngoại từ 300-375 nm, ZnO (CZ 00) có độ phản xạ thấp (khoảng 5%). Trong khoảng bước sóng từ 375-450 nm độ phản xạ của ZnO tăng nhanh từ 5% lên đến 65% và trong khoảng bước sóng từ 450-900nm độ phản xạ của ZnO giảm từ 65% xuống 60%. Qua đó, chứng tỏ ZnO phản xạ mạnh bước sóng trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 3: Phổ phản xạ của các mẫu với các hàm lượng đồng pha tạp (a) và đồ thị phụ thuộc của $(F(R)hv)^{1/2}$ và năng lượng mẫu CZ 00 (b)

Khi pha tạp Cu vào ZnO thanh nano, ta thấy độ phản xạ của ZnO đối với ánh sáng có bước sóng trong khoảng từ 450-700 nm có xu hướng giảm. Độ phản xạ giảm tỉ lệ với khối lượng Cu pha tạp. Cụ thể tại bước sóng 700nm thì phổ phản xạ của 7%Cu-ZnO chỉ còn khoảng 34% (giảm khoảng 30% so với ZnO không pha tạp). Điều đó cho ta thấy rằng việc pha tạp Cu vào ZnO đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến.

Độ rộng vùng cấm quang của vật liệu có thể xác định từ dữ liệu phổ phản xạ theo phương pháp Kubelka-Munk. Độ rộng vùng cấm quang được xác định dựa vào mối liên hệ giữa hv (năng lượng tương ứng với từng bước sóng) và hệ số α hệ số phụ thuộc vào $F(r)$ – hàm số Kubelka Munk theo biểu thức [14]:

$$(F(R).hv) = B(hv-E_g)^n$$

Mối quan hệ giữa $(F(R).hv)^{1/2}$ và (hv) trong chuyển mức gián tiếp cho phép của điện tử được thể hiện trong hình 3b. Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu có giá trị trong khoảng từ 2.90 eV đến 3.12 eV. Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng Cu từ 0,5% lên 7% thì độ rộng vùng cấm quang có xu hướng giảm. Điều đó chứng tỏ việc pha tạp Cu vào ZnO đã làm giảm độ rộng vùng cấm quang của ZnO. Điều này có thể giải thích do cấu hình điện tử của Cu ($[Ar]3d^{10}4s^1$ hoặc $[Ar]3d^94s^2$) có phân lớp d hoặc điền đầy hoặc còn thiếu 1 điện tử để điền đầy, sự tương tác của phân lớp d này với vùng hóa trị hoặc vùng dẫn của ZnO có thể làm thay đổi năng lượng vùng cấm của ZnO.

Thực nghiệm xúc tác quang đã được thực hiện với chất màu MB dưới ánh sáng khả kiến. Hình 4a là độ giảm sự hấp thụ theo thời gian phản ứng của mẫu CZ 10. Có thể nhận thấy rằng, dưới ánh sáng khả kiến độ hấp thụ giảm dần theo thời gian chiếu sáng và hầu như bằng không sau 50 phút chiếu sáng. Điều này có nghĩa là MB đã bị phân hủy hoàn toàn sau 50 phút.

Sự giảm nồng độ chất màu MB theo thời gian chiếu sáng chỉ ra trong hình 4b. Từ dữ liệu trên hình 4b, hiệu suất xúc tác quang được xác định bằng công thức: $H(\%) = ((C_0 - C) / C_0) \times 100$ trong đó C_0 và C lần lượt là nồng độ dung dịch trước và sau chiếu sáng.

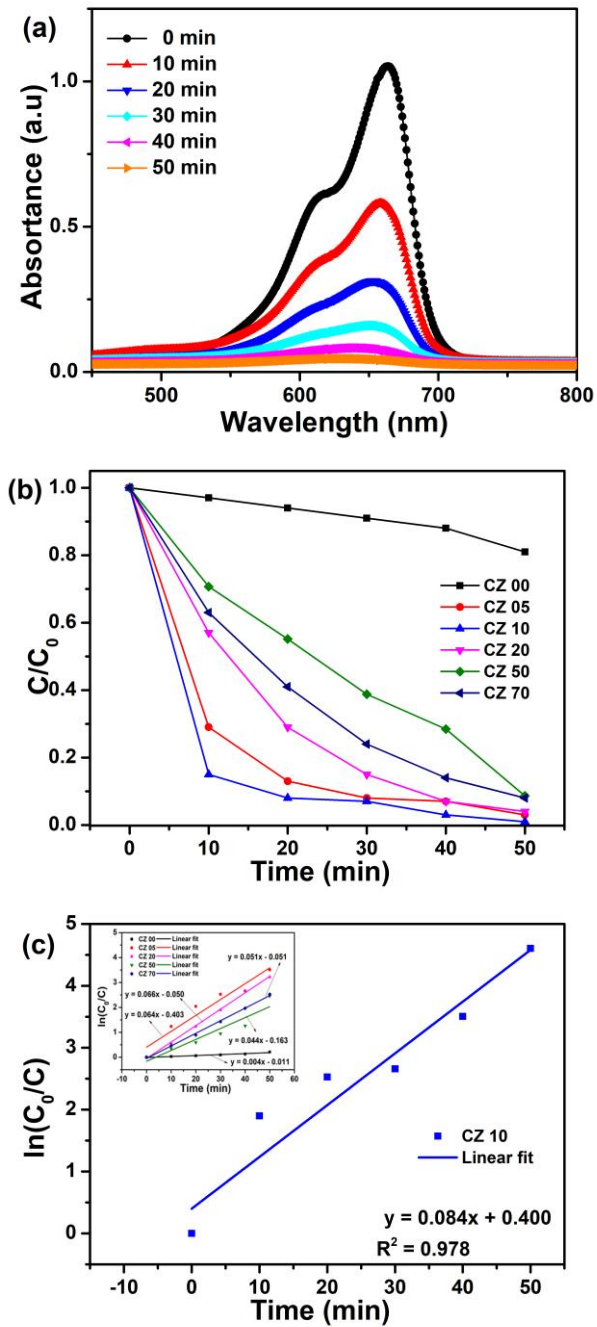
Có thể nhận thấy, hiệu suất xúc tác quang của tất cả các mẫu đều đạt trên 90% trừ mẫu ZnO tinh khiết đạt 19%. Trong đó mẫu CZ 10 (pha tạp 1%Cu) có hiệu suất cao nhất là 99%.

Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng mô hình động học quang oxy hóa của thuốc nhuộm tuân theo biểu thức động học Langmuir - Hinshelwood. Có thể thấy rằng đường cong hồi quy của logarit tự nhiên của nồng độ MB chuẩn hóa so với thời gian phản ứng xấp xỉ tuyến tính, có nghĩa là sự suy giảm MB tuân theo động học phản ứng bậc nhất [15,16]:

$$\ln(C_0/C) = k_{app}t$$

trong đó C là nồng độ của MB còn lại trong dung dịch tại thời điểm chiếu sáng t và C_0 là nồng độ ban đầu tại $t = 0$. k_{app} biểu thị hằng số tốc độ phân hủy cho phép xác định hoạt tính quang xúc tác.

Hệ số tương quan R^2 lần lượt là 0.943, 0.922, 0.978, 0.998, 0.874 và 0.997 đối với các mẫu CZ 00, CZ 05, CZ 10, CZ 20, CZ 50 và CZ 70, chứng tỏ rằng các đường thẳng phù hợp với dữ liệu thực nghiệm. Giá trị của k_{app} có thể được tính bằng độ dốc của đồ thị tuyến tính. Từ Hình 4c, chúng ta có thể thu được giá trị k_{app} của các mẫu các mẫu CZ 00, CZ 05, CZ 10, CZ 20, CZ 50 và CZ 70 lần lượt là khoảng 0.044, 0.064, 0.084, 0.066, 0.049 và 0.051 phút⁻¹.



Hình 4: Đồ thị độ hấp thụ theo thời gian phản ứng của mẫu CZ 10 (a), Đồ thị sự giảm nồng độ chất màu MB theo thời gian phản ứng của các mẫu (b) và động học của phản ứng phân hủy chất màu MB của các mẫu (c)

Kết luận

Trong nghiên cứu này, Cu đã pha tạp vào thanh nano ZnO bằng phương pháp nhiệt thủy phân đơn giản – một bước. Các kết quả cho thấy lượng Cu pha tạp ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể, vi ứng suất và hình thái của vật liệu. Khi có Cu các thanh nano ZnO tạo thành các sợi, vi ứng suất giảm từ 0.00483 tới 0.00281 và kích thước tinh thể trung bình giảm từ 64.5 nm tới 19.8 nm

khi pha tạp Cu tương ứng với 0 tới 7,0%. Điều này được giải thích là do sự xuất hiện của Cu làm ngăn cản sự hình thành thanh nano ZnO và Cu thay thế vào vị trí của Zn. Sự xuất hiện của Cu giúp làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu với chất màu MB. Hiệu suất cao nhất là 99% sau 50 phút chiếu sáng và phản ứng tuân theo động học bậc một với hằng số tốc độ là 0.084 phút⁻¹ đối với mẫu CZ 10 (pha tạp 1% Cu). Nghiên cứu này cho thấy khả năng phát triển phương pháp tổng hợp trực tiếp và đơn giản để tổng hợp các vật liệu tổ hợp giữa oxit ZnO và kim loại chuyển tiếp cho các ứng dụng khác nhau như xúc tác quang, hấp phụ chất màu.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2018-TĐ-203.

Tài liệu tham khảo

1. Singh K, Arora S., Crit Rev Environ Sci Technol. 41(9) (2011) 807-878. doi:10.1080/10643380903218376
2. Forgacs E, Cserhádi T, Oros G., Environ Int. 30(7) (2004) 953-971. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001
3. Ranjbari A, Mokhtarani N., Appl Catal B Environ. 220 (2017) 211-221. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.042
4. Johar MA, Afzal RA, Alazba AA, Manzoor U., Adv Mater Sci Eng. 2015 (2015) 1-22. doi:10.1155/2015/934587
5. Mazilu M, Tigau N, Musat V., Opt Mater (Amst). 34(11) (2012) 2-7. doi:10.1016/j.optmat.2012.05.010
6. Yan H, Zhu Z, Long Y, Li W., Colloids Surfaces A 582 (2019) 1-9. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123857
7. Mathialagan S, Ponnaiah GP, Vijay M., J Sci Industrial Res. 76 (2017) 44-49.
8. Ravichandran K, et al., Mater Res Bull. 99 (2018) 268-280. doi:10.1016/j.materresbull.2017.11.010
9. Azizi S, et al., Appl Surf Sci. 384 (2016) 517-524. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.052
10. Hajizadeh-Oghaz M., J Sol-Gel Sci Technol. (2020) 1-11. doi:10.1007/s10971-020-05373-1
11. Eppakayala J, Mettu MR, Pendyala VR, Madireddy JR. Mater Today Proc. 226 (2020) 148-153. doi:10.1016/j.matpr.2019.08.099
12. Godini K, et al., Environ Sci Pollut Res. 27(3) (2020) 2691-2706. doi:10.1007/s11356-019-07165-9
13. Xue B, Zou Y., Appl Surf Sci. 440 (2018) 1123-1129. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.299
14. Tu NC, et al., Ceram Int. 46(7) (2020) 8711-8718. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.108
15. Kumaresan N, et al., Arab J Chem. (2018). doi:10.1016/j.arabjc.2018.07.013
16. Liu L, et al., Colloids Surfaces A. 537 (2017) 516-523. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.09.051