

1-	<b>Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass</b> - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	1
2-	<b>Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene</b> - <i>Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang</i>	9
3-	<b>Study on the preparation of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components</b> - <i>Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao</i>	15
4-	<b>Synthesis of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue</b> - <i>Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu</i>	21
5-	<b>Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst</b> - <i>Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien</i>	27
6-	<b>Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed</b> - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	31
7-	<b>Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity</b> - <i>Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh</i>	40
8-	<b>Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution</b> - <i>Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam</i>	45
9-	<b>Photocatalytic activities of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method</b> - <i>Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan</i>	52
10-	<b>Synthesis of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure via hydrothermal method</b> - <i>Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen</i>	58
11-	<b>Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation</b> - <i>Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang</i>	63
12-	<b>A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> - <i>Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha</i>	69
13-	<b>Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite</b> - <i>Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung</i>	75
14-	<b>Adsorption PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method</b> - <i>Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh</i>	82
15-	<b>Fischer-Tropsch synthesis over Co/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate</b> - <i>Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan</i>	88
16-	<b>Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation</b> - <i>Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien</i>	94
17-	<b>Synthesis nanocomposite TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB)</b> - <i>Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao</i>	101
18-	<b>Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media</b> - <i>Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong</i>	107
19-	<b>Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles</b> - <i>Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh</i>	112
20-	<b>Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide</b> - <i>Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh</i>	118





Nghiên cứu chế tạo và khảo sát ảnh hưởng của loại nguyên liệu tiền chất muối đồng với các gốc anion khác nhau  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  và  $\text{NO}_3^-$  đến đặc tính cấu trúc và tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu metyl da cam của hạt nano octahedra  $\text{Cu}_2\text{O}$

Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles

Nguyễn Thị Tuyết Mai<sup>1\*</sup>, Đặng Thị Minh Huệ<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Lan<sup>1</sup>, Trần Thị Thu Huyền<sup>1</sup>, Nguyễn Kim Ngà<sup>1</sup>, Huỳnh Đăng Chính<sup>1</sup>, Tạ Ngọc Dũng<sup>1</sup>, Nguyễn Công Tú<sup>2</sup>, Trịnh Xuân Anh<sup>1</sup>, Trương Thị Mây<sup>2</sup>, Lưu Thị Lan Anh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

\*Email: mai.nguyenthituyet@hust.edu.vn

#### ARTICLE INFO

Received: 15/8/2020

Accepted: 20/9/2020

#### Keywords:

$\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles, octahedral  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals, photocatalysts,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$

#### ABSTRACT

The octahedra single-phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles were fabricated from copper salts precursors with different anions including  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . The prepared materials were characterized by: XRD, Raman shift, SEM, solid UV-vis absorption spectra. The photocatalytic activity and decomposition reaction kinetics for methyl orange dye of the prepared  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples under visible light irradiation were also studied in this experiment. The results showed that the fabricated  $\text{Cu}_2\text{O}$  materials all had a nanometer-sized crystal particles arranged in about of 300-1000 nm with the octahedral particle shape. The narrow optical gap energy of  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples achieved  $E_g \approx 1.83\text{-}2.01$  eV. The fabricated  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples all had the high photocatalytic efficiency in decomposition of methyl orange dye (MO) under visible light when added with  $\text{H}_2\text{O}_2$  assisted catalyst. The photocatalytic efficiency of the  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})/\text{H}_2\text{O}_2$  sample was the highest, reaching 99.2% with the rate constant  $k = 0.10132 \text{ min}^{-1}$ . The photocatalytic efficiency of the  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)/\text{H}_2\text{O}_2$  sample was the smallest, reaching 97.6% with the rate constant  $k = 0.09098 \text{ min}^{-1}$ .

#### Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, oxit đồng I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) đã được nghiên cứu rộng rãi làm vật liệu bán dẫn do sự phong phú tự nhiên của nguyên liệu đầu của nó, quy trình sản xuất chi phí thấp, bản chất không độc hại, tính chất quang, điện tốt hợp lý [1-4].  $\text{Cu}_2\text{O}$  là chất bán dẫn trực tiếp loại p với năng lượng khe trống hẹp ( $E_g \approx 2\text{-}2,2$

eV) rất thích hợp cho những ứng dụng trong vùng ánh sáng nhìn thấy ( $\lambda \geq 410 \text{ nm}$ ) [5,6,7]. Những ứng dụng công nghệ tiềm năng của  $\text{Cu}_2\text{O}$  gồm: công nghiệp hóa học, cảm biến sinh học, ắc quy Li-ion, xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy, phát quang, quang điện tử và cảm biến khí, chế tạo pin mặt trời hiệu quả cao với hiệu suất lý thuyết  $\sim 18\%$  [1-4,7-14].

Một loạt đa dạng các nano tinh thể  $\text{Cu}_2\text{O}$  về hình thái và kích cỡ đã được nghiên cứu tổng hợp bao gồm: hình dây nano, hình hoa nano, dạng octahedra, dạng dodecahedra, dạng lập phương, dạng cầu... tất cả các dạng này đều thể hiện hoạt tính xúc tác quang ánh sáng nhìn thấy tốt đối với phân hủy chất màu hữu cơ pha lỏng trong xử lý chất ô nhiễm nước thải công nghiệp [2,4,7-10]. Điều quan tâm là việc nghiên cứu chế tạo vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  cấu trúc nano-mét theo trình tự hệ thống để đạt được hiệu quả cao từ khâu quy trình sản xuất, chi phí nguyên liệu đầu đến tính chất ứng dụng thương mại của vật liệu như nâng cao hiệu quả xúc tác quang phân hủy chất bẩn hữu cơ trong nước thải công nghiệp và trong sản xuất nhiên liệu mặt trời [1,2,8-10,13,14].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thực hiện chế tạo hạt nano octahedra  $\text{Cu}_2\text{O}$  đi từ nguyên liệu tiền chất muối đồng với các gốc anion khác nhau  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  và  $\text{NO}_3^-$  bằng phương pháp hóa học ướt đơn giản. Khảo sát ảnh hưởng của loại nguyên liệu tiền chất muối đồng này đến đặc tính cấu trúc và tính chất xúc tác quang phân hủy dung dịch chất màu methyl da cam của vật liệu hạt nano octahedra  $\text{Cu}_2\text{O}$  chế tạo. Nhằm ứng dụng trong xử lý chất màu hữu cơ nước thải công nghiệp.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất sử dụng

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Đồng sunphat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99,8%, AR-China); đồng (II) clorua ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , AR-China); đồng (II) acetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , AR-China); đồng(II) nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , AR-China); Natri Sunfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 99,8%, AR-China); nước cất 2 lần.

### Quy trình thực nghiệm

Dung dịch hỗn hợp được trộn lẫn trong một cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 500 mL gồm 20 mL dung dịch  $\text{CuSO}_4$  0,2M và 200 mL dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,2M. Dung dịch hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi 250 rpm. Dung dịch sau khi trộn có màu xanh lam và màu xanh nhạt dần sau 30 phút khuấy từ. Tiếp theo, dung dịch hỗn hợp được nâng nhiệt từ từ lên  $90^\circ\text{C}$  và duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút. Dung dịch hỗn hợp nhận được một lượng của kết tủa màu nâu đỏ. Sau đó, kết tủa này được để lắng và làm nguội đến nhiệt độ phòng, rồi đem lọc rửa nhiều lần với nước cất 2 lần trên phễu lọc. Sản phẩm kết tủa thu được đem sấy ở nhiệt độ  $85^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, thu được sản phẩm bột mịn màu nâu đỏ và được ký hiệu mẫu chế tạo là  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ . Tiếp theo, với quy trình chế tạo mẫu hoàn toàn tương tự, nhưng thay muối  $\text{CuSO}_4$

0,2M lần lượt bởi các muối đồng có các gốc anion khác nhau là:  $\text{CuCl}_2$  0,2M,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,2M,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,2M, các sản phẩm cũng thu được là bột mịn màu nâu đỏ nhưng với độ đậm nhạt của màu khác nhau, lần lượt được ký hiệu mẫu tương ứng là:  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$ . Hình 1 là hình ảnh sản phẩm bột mịn màu nâu đỏ thu được theo quy trình chế tạo mẫu đi từ muối đồng tiền chất muối đồng gốc anion  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{CuSO}_4$ ).



Hình 1: Hình ảnh sản phẩm bột mịn màu nâu đỏ  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$

### Các phương pháp đo đặc tính của vật liệu

Các phương pháp nghiên cứu đặc tính của vật liệu gồm: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical) MPD, tia bức xạ  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54065 \text{ \AA}$ ), tốc độ quét  $0.03^\circ/2s$ , với góc quét  $2\theta \approx 25-75^\circ$ ); phương pháp phổ raman shift (MicroRaman LABRAM-1B, bước sóng laser 633 nm, công suất laser 6,25 mW và kính hiển vi soi Leica NPLAN L50x/0.50 BD); phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI TM4000 Plus); phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis rắn (DRUV-Vis, Jasco V-750) với sử dụng quả cầu tích hợp 60 mm (ISV-922), tốc độ quét 200 nm/min; phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis lỏng (Agilent 8453).

### Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu methyl da cam

Thực nghiệm tiến hành chuẩn bị 4 mẫu xúc tác quang cho phản ứng phân hủy dung dịch chất màu methyl da cam (viết tắt là MO, công thức phân tử là  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$  có khối lượng phân tử 327,33 g/mol) gồm có: 4 cốc thủy tinh pyrex dung tích 150 mL lần lượt chứa 4 loại chất xúc tác (bao gồm các mẫu chất xúc tác chế tạo:  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$ ) với nồng độ là 0,2 g/L và 100 mL dung dịch chất màu methyl da cam (MO) nồng độ 10 mg/L. Dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  được thêm vào các cốc thủy tinh pyrex chuẩn bị trên với nồng độ 0,028 g/L. Nguồn đèn chiếu sáng cho phản ứng xúc tác quang được sử dụng là đèn Osram 220V-250W dân dụng phát nguồn ánh sáng nhìn thấy ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ). Các dung dịch hỗn hợp trên được khuấy tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ- nhả hấp, sau đó dung dịch hỗn hợp được khuấy và chiếu sáng. Sau mỗi khoảng thời

gian chiếu sáng 10 phút dung dịch được trích ra để đem đo độ hấp thụ quang trên máy quang phổ Agilent 8453 (bước sóng cực đại của dung dịch MO được xác định là  $\lambda = 466 \text{ nm}$ ). Ký hiệu các mẫu trên cho khảo sát xúc tác quang phân hủy MO lần lượt là:  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)/\text{H}_2\text{O}_2$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)/\text{H}_2\text{O}_2$ . Chuẩn bị 4 mẫu tiếp theo cho khảo sát phản ứng xúc tác quang phân hủy dung dịch chất màu (MO) hoàn toàn tương tự như phần chuẩn bị trên, nhưng trong dung dịch hỗn hợp chỉ gồm chất màu MO với chất xúc tác tương ứng và không có  $\text{H}_2\text{O}_2$  được thêm vào. Ký hiệu các mẫu khảo sát này tương ứng là:  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$ . Cuối cùng chuẩn bị một mẫu cho khảo sát xúc tác quang cũng hoàn toàn tương tự như phần chuẩn bị với 4 mẫu ban đầu, nhưng ở đây chỉ bao gồm dung dịch MO và  $\text{H}_2\text{O}_2$  nồng độ 0,028 g/L, không có chất xúc tác, ký hiệu mẫu là:  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu MO được xác định theo công thức (1):

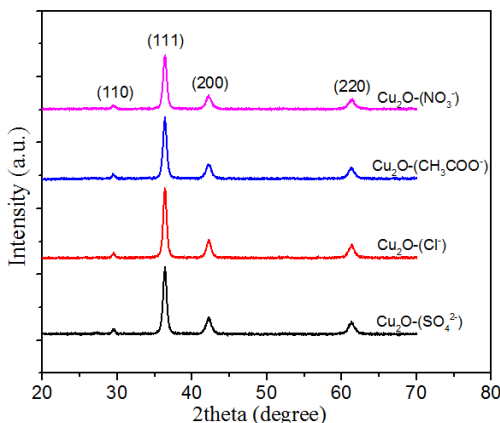
$$H (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Trong đó:  $C_0$ ,  $C$  lần lượt là nồng độ của chất phản ứng lúc ban đầu và ở thời điểm  $t$  (mg/L).

### Kết quả và thảo luận

#### Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$  được thể hiện trên Hình 2. Trên các hình phổ XRD cho thấy các mẫu vật liệu chế tạo đều xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta$  lần lượt là  $29,6^\circ$ ,  $36,4^\circ$ ,  $42,5^\circ$  và  $62^\circ$ , các pic này tương ứng với các họ mặt mạng (110), (111), (200) và (220) của tinh thể oxit đồng I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (theo JCPDS 05-0667) [2,5,6].

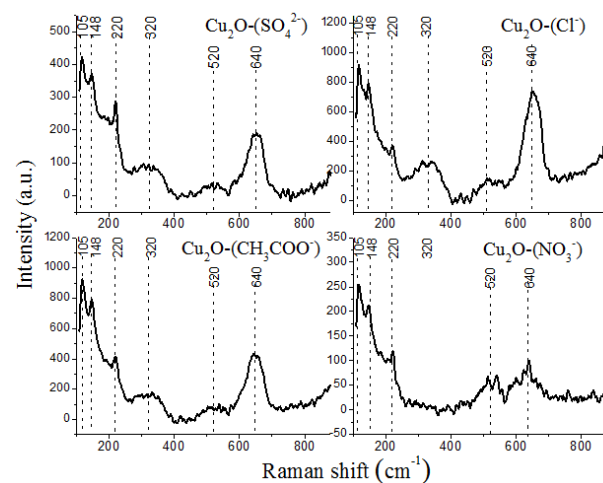


Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$

Ngoài ra, trên hình phổ XRD không thấy có pic đặc trưng của Cu hay CuO trong phổ XRD. Mặt khác, các pic nhiễu xạ đặc trưng của các mẫu chế tạo đều được mở rộng. Điều này cho thấy là các tinh thể  $\text{Cu}_2\text{O}$  của các mẫu thu được có kích cỡ nano-mét. Như vậy có thể thấy, các mẫu thực nghiệm chế tạo được các tinh thể  $\text{Cu}_2\text{O}$  đơn pha có kích thước tinh thể cỡ nano-mét. Trên các phổ XRD ở Hình 2 cũng cho thấy cường độ ở pic mạnh nhất (thuộc họ mặt mạng (111)) của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$  là thấp hơn so với các mẫu khác. Điều này cho thấy là mức độ kết tinh của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$  là thấp hơn so với các mẫu còn lại.

#### Kết quả phổ Raman

Hình 3 trình bày hình phổ Raman của các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$ . Trên hình phổ Raman cho thấy, các mẫu xuất hiện các đỉnh phổ dao động ở các vị trí số sóng  $105 \text{ cm}^{-1}$ ,  $148 \text{ cm}^{-1}$ ,  $220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $640 \text{ cm}^{-1}$ , các vị trí số sóng này đều tương ứng với số sóng dao động của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  [4,11,12]. Điều này cho thấy các mẫu chế tạo đều được kết tinh tinh thể của oxit đồng I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Trên hình phổ Raman shift nhận thấy các dao động của các đỉnh phổ của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$  là thấp hơn so với các dao động phổ của các đỉnh phổ của các mẫu khác. Như vậy, kết quả khảo sát Raman shift cho thấy là phù hợp với kết quả XRD đã khảo sát ở phần 3.1 ở trên.

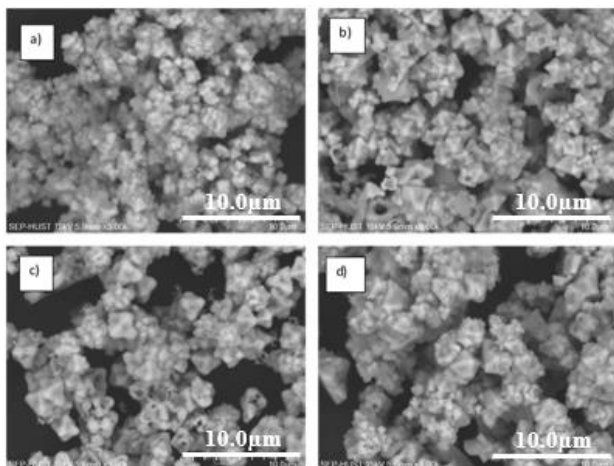


Hình 3: Phổ Raman shift của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$

#### Hình thái học bề mặt các mẫu vật liệu chế tạo

Hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{NO}_3^-)$  được thể hiện ở hình 4(a,b,c,d). Trên hình ảnh SEM quan sát thấy, mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{SO}_4^{2-})$  (Hình 4a) có các hạt tinh thể hình bát diện (octahedra), các hạt tinh thể nhỏ được sắp xếp khít nhau với kích thước hạt cỡ

khoảng 200-300 nm, sự phân bố của các hạt là đồng đều trên bề mặt mẫu. Mẫu Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>) (Hình 4b) cũng có các hạt tinh thể hình bát diện (octahedra), các hạt có sự sắp xếp khít nhau, đồng đều trên bề mặt mẫu với kích thước hạt cỡ 500-700 nm. Mẫu Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (Hình 4c) và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Hình 4d) cho thấy là các hạt đều có hình dạng octahedra, các hạt tinh thể phân bố tương đối đồng đều với kích thước hạt phát triển lớn hơn hai mẫu trên, kích thước cỡ khoảng 500-1000 nm.



Hình 4(a,b,c,d): Ảnh SEM tương ứng của các mẫu Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

**Kết quả phổ hấp thụ UV-vis rắn**

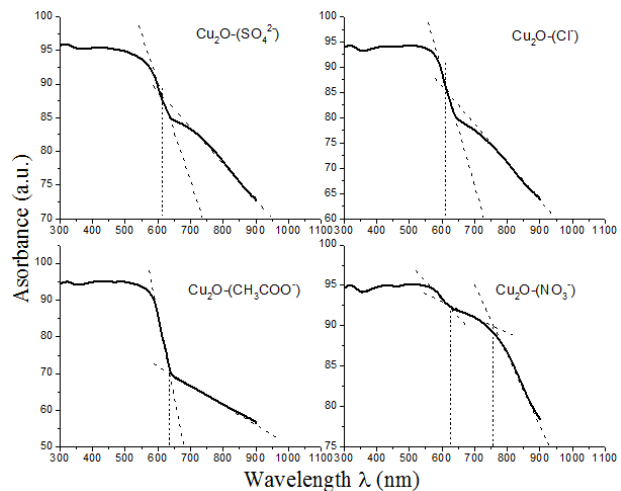
Hình 5 là phổ hấp thụ UV-vis rắn của các mẫu vật liệu chế tạo Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Trên hình phổ hấp thụ cho thấy các mẫu vật liệu chế tạo đều có phổ hấp thụ được mở rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng λ ≈ 600-800 nm. Ở độ mở rộng của phổ hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy này sẽ cho khả năng các mẫu Cu<sub>2</sub>O chế tạo sẽ có hiệu ứng xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy [1,5,10]. Để xác định năng lượng khe trống quang (Eg) của các mẫu vật liệu, áp dụng phương trình (2) [5,10].

$$E_g = hc/\lambda \tag{2}$$

Trong đó: h là hằng số Planck (h= 4,135667334 x 10<sup>-15</sup> eV.s); c là vận tốc sóng ánh sáng (c= 3x10<sup>17</sup> nm/s); λ là bước sóng ánh sáng xác định từ phổ hấp thụ của các mẫu vật liệu.

Bước sóng λ được xác định từ phổ hấp thụ của các mẫu vật liệu là giá trị hoành độ giao điểm của các đường tiếp tuyến với các phần mở rộng của bờ hấp thụ. Giá trị bước sóng λ tương ứng lần lượt với các mẫu chế tạo Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) xác định được là λ= 620

nm, 615 nm, 630 nm và (610+750)/2= 680 nm. Kết quả tính toán giá trị năng lượng khe cấm Eg từ phương trình (2) xác định được Eg của các mẫu vật liệu Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) lần lượt là 2,00 eV; 2,01 eV; 1,97 eV và 1,83 eV.

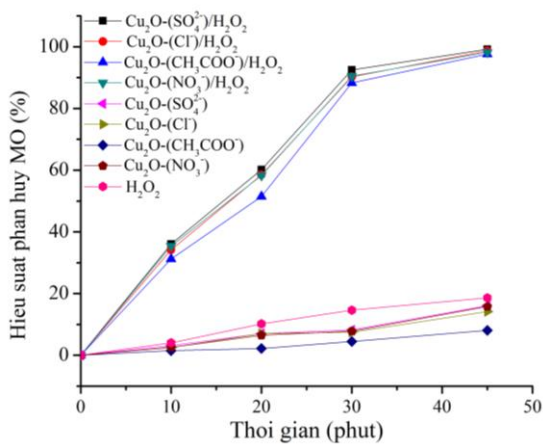


Hình 5: Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của mẫu Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

**Khảo sát xúc tác quang phân hủy chất màu metyl da cam**

Hình 6 là đồ thị biểu diễn hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu metyl dacam (MO) của các mẫu xúc tác quang đã được chuẩn bị trong phần trình bày 2.4. Trên Hình 6 có thể quan sát thấy các mẫu khảo sát chỉ có chất xúc tác không bổ sung thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hoặc mẫu khảo sát chỉ có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> không có chất xúc tác (các mẫu: Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) thì đều cho hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu MO rất thấp, đạt khoảng ~10-18% sau 45 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy. Các mẫu khảo sát gồm có chất xúc tác là các mẫu vật liệu Cu<sub>2</sub>O chế tạo và được bổ sung thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (các mẫu: Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) thì đều đạt hiệu suất cao cho xúc tác quang phân hủy chất màu MO. Cụ thể là: mẫu Cu<sub>2</sub>O-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đạt hiệu quả xúc tác quang cao nhất 99,2% sau 45 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy; mẫu Cu<sub>2</sub>O-(Cl<sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và mẫu Cu<sub>2</sub>O-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đạt hiệu quả xúc tác quang 98,7% và 98,2% tương ứng; mẫu Cu<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đạt hiệu quả xúc tác quang thấp hơn các mẫu khác không đáng kể 97,6%. Như vậy từ thực nghiệm khảo sát có thể thấy, các mẫu Cu<sub>2</sub>O chế tạo tuy có năng lượng khe trống quang Eg nhỏ (~1,83-2,01 eV) vẫn không đạt được hiệu quả cho xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nhưng nếu các mẫu Cu<sub>2</sub>O chế tạo này được bổ sung một lượng nhỏ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thì đều đạt hiệu quả cao cho xúc tác

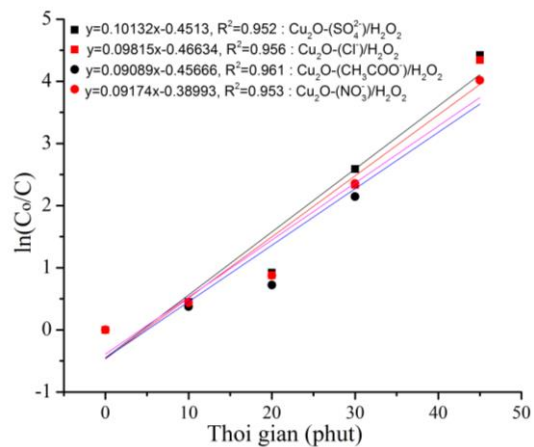
quang phân hủy chất màu MO kích thích với ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Điều này có thể cho nhận định  $H_2O_2$  là đóng vai trò như chất trợ xúc tác cho các chất xúc tác quang  $Cu_2O$ , ở đây cho thấy là có tác dụng hiệp lực của  $H_2O_2$  với chất xúc tác quang  $Cu_2O$  để làm tăng cường hiệu quả xúc tác quang. Tính chất làm nâng cao hiệu quả xúc tác quang của các chất xúc tác quang  $Cu_2O$  của chất trợ xúc tác  $H_2O_2$  cũng có thể được nhận định là do khả năng làm ngăn cản sự tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh của vật liệu  $Cu_2O$  khi có chiếu sáng. Dẫn tới việc làm nâng cao hiệu quả xúc tác quang của vật liệu  $Cu_2O$  khi có mặt của  $H_2O_2$  [13,14].



Hình 6: Đồ thị hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu metyl dacam (MO) của các mẫu xúc tác quang  $Cu_2O-(SO_4^{2-})/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(Cl^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(CH_3COO^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(NO_3^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(SO_4^{2-})$ ,  $Cu_2O-(Cl^-)$ ,  $Cu_2O-(CH_3COO^-)$ ,  $Cu_2O-(NO_3^-)$  và  $H_2O_2$  sau 45 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy.

Hằng số tốc độ của các phản ứng xúc tác quang ở trên được xác định dựa trên mô hình động học Langmuir-Hinshelwood [8,14] theo đồ thị biểu diễn mối quan hệ của hàm  $\ln(C_0/C)$  và thời gian khảo sát (t) trên Hình 7 (trong đó,  $C_0$  và C lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ ở thời điểm t của chất phản ứng). Theo đồ thị khảo sát Hình 7 cho thấy, các giá trị  $\ln(C_0/C)$  và thời gian phản ứng t là tuân theo mô hình động học bậc nhất với hệ số tương quan  $R^2$  tương đối cao ( $R^2 \geq 0,952$ ). Hằng số tốc độ k của các mẫu vật liệu xúc tác quang  $Cu_2O-(SO_4^{2-})/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(Cl^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(CH_3COO^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(NO_3^-)/H_2O_2$  xác định được theo đồ thị khảo sát lần lượt là: 0,10132; 0,09815; 0,09098 và 0,09174  $\text{phút}^{-1}$ . Hằng số tốc độ k lớn nhất đạt được là của mẫu  $Cu_2O-(SO_4^{2-})/H_2O_2$  và hằng số tốc độ k nhỏ nhất là của mẫu  $Cu_2O-(CH_3COO^-)/H_2O_2$ . Theo kết quả khảo sát xác định hiệu suất xúc tác quang và hằng số tốc độ k của các mẫu vật liệu có thể

cho thấy, có mối quan hệ giữa kích thước hạt tinh thể và hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu thu được. Kích thước hạt tinh thể của các mẫu  $Cu_2O-(SO_4^{2-})$ ,  $Cu_2O-(Cl^-)$ ,  $Cu_2O-(CH_3COO^-)$ ,  $Cu_2O-(NO_3^-)$  tăng dần từ cỡ khoảng  $\sim 200-300\text{nm}$  đến  $\sim 500-1000\text{nm}$  (được xác định từ kết quả đo SEM) tương ứng thu được hiệu suất xúc tác quang của các mẫu giảm dần 99,2%-97,6% và hằng số tốc độ k giảm dần 0,10132-0,09098  $\text{phút}^{-1}$ . Tức là có thể thấy, các mẫu vật liệu chế tạo  $Cu_2O$ -ONPs có kích thước hạt tinh thể đạt được càng bé thì hiệu suất xúc tác quang và giá trị hằng số tốc độ k đạt được càng cao. Kết quả khảo sát này cũng phù hợp với một số kết quả thực nghiệm theo các tài liệu tham khảo [8,13,14].



Hình 7: Đồ thị quan hệ hàm  $\ln(C_0/C)$  theo thời gian t - động học phân hủy chất màu MO trên các chất xúc tác quang  $Cu_2O-(SO_4^{2-})/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(Cl^-)/H_2O_2$ ,  $Cu_2O-(CH_3COO^-)/H_2O_2$  và  $Cu_2O-(NO_3^-)/H_2O_2$

### Kết luận

Đã chế tạo thành công các mẫu vật liệu hạt nano  $Cu_2O$  đơn pha cấu trúc octahedral đi từ các muối đồng với các gốc anion khác nhau:  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^-$  và  $NO_3^-$ . Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu như XRD, Raman shift, SEM, phổ hấp thụ quang UV-vis rắn đã được khảo sát. Các mẫu vật liệu  $Cu_2O$  chế tạo đều có hình dạng bát diện đều (octahedra) với kích thước hạt tinh thể nano-mét cỡ khoảng 300-1000 nm. Kích thước hạt tinh thể phát triển nhỏ nhất là mẫu  $Cu_2O-(SO_4^{2-})$  đạt 200-300 nm. Các mẫu  $Cu_2O$  chế tạo đều có phổ hấp thụ quang mở rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy  $\lambda \approx 600-800\text{nm}$  và có giá trị năng lượng khe trống quang hẹp  $E_g \approx 1,83-2,01\text{eV}$ . Các mẫu  $Cu_2O$  chế tạo có bổ sung thêm lượng nhỏ chất trợ xúc tác  $H_2O_2$  đều đạt hiệu quả xúc tác quang cao trong phân hủy chất màu metyl dacam (MO) dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy. Hiệu quả xúc tác quang cao nhất đạt được là 99,2% của mẫu  $Cu_2O-(SO_4^{2-})/H_2O_2$  với hằng số tốc

độ  $k = 0,10132 \text{ phút}^{-1}$  và thấp nhất đạt được là 97,6% của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{CH}_3\text{COO}^-)/\text{H}_2\text{O}_2$  với hằng số tốc độ  $k = 0,09098 \text{ phút}^{-1}$ .

### Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cấp trường T2018-PC-227, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

### Tài liệu tham khảo

1. Sachin S. Sawant, Ashok D. Bhagwat, Chandrashekhar M. Mahajan, *Journal of Nano and Electronic Physics* 8 (2016) 01035. [https://doi.org/2077-6772/2016/8\(1\)01035\(5\)](https://doi.org/2077-6772/2016/8(1)01035(5))
2. Ming Yang, Jun-Jie Zhu, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 134-138. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01298-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01298-3)
3. B. Rajesh Kumara, B. Hymavathi, T.Subba Rao, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 3903–3910. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.289>
4. Kasra Kardarian, Daniela Nunes, Paolo Maria Sberna, Adam Ginsburg, David A. Keller, Joana Vaz Pinto, Jonas Deuermeier, Assaf Y. Anderson, Arie Zaban, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 147 (2016) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.041>
5. M. A. Khan, Mahboob Ullah, Tariq Iqbal, Hasan Mahmood, Ayaz A. Khan, Muhammad Shafique, A. Majid, Azhar Ahmed, Nawazish A. Khan, *Nanoscience and Nanotechnology Research* 3 (2015) 16–22. <https://doi.org/10.12691/nnr-3-1-3>
6. Shahrzad Arshadi-Rastabi, Javad Moghaddam, Mohammad Reza Eskandarian, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22 (2015) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.022>
7. Ping He, Xinghai Shen, Hongcheng Gao, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 510–515. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.060>
8. Xiaojiao Yu, Linzhu Huang, Yuchen Wei, Jian Zhang, Zhuozhuo Zhao, Wenqin Dai, Binghua Yao, *Materials Research Bulletin* 64 (2015) 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.009>
9. Wei Sun, Wendong Sun, Yujiang Zhuo, Ying Chu, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1638–1643. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.055>
10. Ling Xua, Haiyan Xua, Shibiao Wua, Xinyi Zhang, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4934–4938. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.122>
11. M. Balkanski, M.A. Nusimovici and J. Reydelle, *Solid State Communications* 7 (1969) 815–818. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90768-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90768-6)
12. Yilin Deng, Albertus D. Handoko, Yonghua Du, Shibo Xi, and Boon Siang Yeo, *ACS Catalysis* 6 (2016) 2473–2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>
13. Liangbin Xiong, Huaqing Yu, Changjiang Nie, Yongjun Xiao, Qingdong Zeng, Guangjin Wang, Boyun Wang, Hao Lv, Qianguang Lia and Shunsheng Chen, *RSC Advances* 7 (2017) 51822–51830. <https://doi.org/10.1039/c7ra10605j>
14. Shengling Li, Qingxia Lin, Xianhua Liu, Li Yang, Jie Ding, Feng Dong, Yang Li, Muhammad Irfana and Pingping Zhang, *RSC Advances* 8 (2018) 20277–20286. <https://doi.org/10.1039/c8ra03117g>