



Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt hexamethylene tetramine (HMTA) đến đặc tính cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu bột nano Cu-ZnO tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt

Effect of hexamethylene tetramine (HMTA) surfactant on the structural characteristics and photocatalytic activity of Cu-ZnO nanoparticle materials fabricated by the hydrothermal method

Nguyễn Thị Tuyết Mai^{1,*}, Đặng Thị Minh Huệ¹, Trần Thị Thu Huyền¹, Nguyễn Thị Lan¹, Nguyễn Kim Nga¹, Trịnh Xuân Anh¹, Tạ Ngọc Dũng¹, Huỳnh Đăng Chính¹, Nguyễn Công Tú², Lưu Thị Lan Anh²

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

²Viện 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

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 24/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

ZnO nanomaterials, Cu doped ZnO, photocatalysts, HMTA, ultraviolet irradiation

ABSTRACT

The experiment had fabricated and studied the properties of ZnO and Cu doped ZnO nanoparticles with the change of the hexamethylene tetramine surfactant content (HMTA) with molar ratio $Zn^{2+} : HMTA = 1 : x$; $x = 1, 2$ and 4 . The methods were used to study the characteristics of materials such as: XRD, raman shift, SEM, reflection spectrum. The results show that, when the content of surfactant HMTA increased (1-4 mol versus the moles of Zn^{2+}), the size of the nanorods crystals of fabricated materials had reduced from 64.5 to 21.7 nm. The reflectance spectrum of Cu doped ZnO materials samples was lower in the visible light region compared to pure ZnO samples. The photocatalytic properties for decomposition of methylene blue organic dye of the Cu doped ZnO sample (with the greatest concentration of HMTA surfactant of 4 mol versus the moles of Zn^{2+}) reached 98% after 40 minutes of ultraviolet light irradiation, with the rate constant $k = 0,13261 \text{ min}^{-1}$.

Giới thiệu chung

Vật liệu kẽm oxit (ZnO) được biết đến là chất bán dẫn loại n, với độ rộng vùng cấm lớn 3,37 eV [1,2]. ZnO có ba loại cấu trúc tinh thể: wurtzite, zincblend và rocksalt. Trong đó, cấu trúc wurtzite ổn định bền ở điều kiện thường; cấu trúc zincblend có thể được tồn tại khi ZnO được chế tạo trên đế có cấu trúc lập phương; cấu trúc rocksalt có thể hình thành ở áp suất rất cao [3]. Từ

những năm 1960, vật liệu ZnO có cấu trúc nano đã nhận được sự chú ý rộng rãi do hiệu suất nổi bật của vật liệu trong các lĩnh vực ứng dụng điện tử, quang học và quang tử, cảm biến, đầu dò và chất xúc tác quang [4-7]. Vật liệu ZnO với độ rộng vùng cấm lớn thích hợp cho các ứng dụng quang ở vùng bước sóng ngắn ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$). Năng lượng liên kết exciton trong tinh thể ZnO cao (60 meV) có thể đảm bảo cho sự phát xạ exciton hiệu quả ở nhiệt độ phòng và phát

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.047>

quang tia cực tím UV ở nhiệt độ phòng [3,4]. Để nâng cao được hiệu quả trong các lĩnh vực ứng dụng vật liệu ZnO trong vùng bước sóng ánh sáng nhìn thấy ($\lambda \geq 380$ nm), biện pháp là làm giảm khoảng cách năng lượng vùng cấm và cải thiện sự phân tách cặp điện tử-lỗ trống của vật liệu bằng cách pha tạp vào ZnO các ion kim loại chuyển tiếp Cr, Cu [4,6] hoặc pha tạp các ion kim loại quý Ag [5]. Gần đây, nhiều lĩnh vực ứng dụng phụ thuộc vào hình thái học của vật liệu nano đã được quan tâm nghiên cứu. Sự thay đổi về hình thái của vật liệu nano đã mở rộng phạm vi ứng dụng rộng lớn hơn của vật liệu so với hình dạng hạt cầu, ví dụ như trong lĩnh vực điện tử, cảm biến, từ tính, chất xúc tác quang và thiết bị pin mặt trời [4,5,6,7]. Một số nhóm nghiên cứu đã tổng hợp được vật liệu cấu trúc nano ZnO ở dạng dây nano, ống nano, thanh nano bằng các phương pháp tổng hợp vật lý khác nhau như phương pháp lắng đọng vật lý và hóa học, nhiệt phân phun, sol-gel, thủy nhiệt...[3-7]. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt chế tạo vật liệu vẫn được cho là ưu việt hơn cả bởi tính kiểm soát được sự phát triển kích thước, hình dạng của vật liệu và sử dụng nhiệt độ thấp [7]. Để tạo môi trường bazơ thuận lợi cho sự hình thành nano ZnO thì các nghiên cứu thường sử dụng các hóa chất: KOH, NaOH, NH_4OH và HMTA [2,4,6,7]. Trong đó, HMTA được sử dụng phổ biến nhất trong các tài liệu do sự tạo thành phối trí với Zn^{2+} tạo sự phát triển ổn định Zn^{2+} trong dung dịch [2].

Với sự phân tích trên, trong nghiên cứu này đã thực hiện khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt Hexamethylene tetramine (HMTA) đến đặc tính cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ xanh metylen của hệ vật liệu nano ZnO pha tạp Cu tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

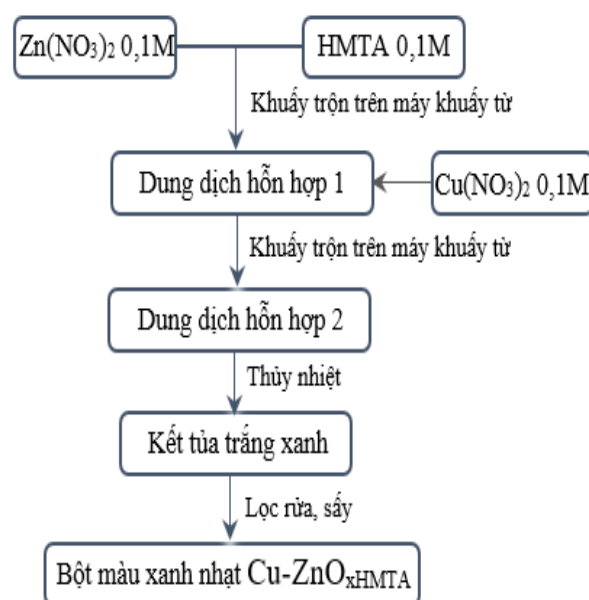
Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Đồng nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,8%, AR-China); kẽm nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$, AR-China); Hexamethylene tetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\geq 95\%$, AR-China); nước cất 2 lần.

Quy trình thực nghiệm

Dung dịch hỗn hợp gồm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M và Hexamethylene tetramine (HMTA) 0,1M được lấy theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{HMTA} = 1 : x$ (với $x = 1; 2$ và 4), cho khuấy trộn đồng đều 15 phút trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi 25 rpm. Tiếp theo, thêm từ từ vào dung dịch hỗn hợp trên một lượng dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M

theo tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 0,01 : 1$ và tiếp tục khuấy dung dịch hỗn hợp thêm 5 phút. Sau đó, dung dịch hỗn hợp được đem thủy nhiệt bằng teflon dung tích 100 ml ở nhiệt độ 90°C trong 6 giờ. Kết tủa thu được sau thủy nhiệt được đem lọc, rửa nhiều lần với nước cất 2 lần cho đến khi $\text{pH} \approx 7$. Sản phẩm thu được là bột mịn màu xanh nhạt, sạch là ZnO pha tạp 1% Cu (với các tỷ lệ mol thay đổi của HMTA so với Zn^{2+}) đem sấy khô ở 80°C trong 24 giờ. Ký hiệu sản phẩm bột thu được lần lượt là $\text{Cu-ZnO}_{1\text{HMTA}}$; $\text{Cu-ZnO}_{2\text{HMTA}}$ và $\text{Cu-ZnO}_{4\text{HMTA}}$ tương ứng với tỷ lệ 1, 2 và 4 mol HMTA (so với số mol của Zn^{2+}) đã được pha trộn trong dung dịch hỗn hợp ban đầu. Một mẫu vật liệu bột được chế tạo hoàn toàn tương tự như trên nhưng không thêm lượng muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (lấy tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{HMTA} = 1 : 1$), sản phẩm thu được là vật liệu bột ZnO không pha tạp Cu, được ký hiệu mẫu là ZnO. Quy trình tổng hợp vật liệu bột chế tạo ZnO, $\text{Cu-ZnO}_{x\text{HMTA}}$ ($x = 1; 2$ và 4) được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu bột chế tạo ZnO, $\text{Cu-ZnO}_{x\text{HMTA}}$ ($x = 1; 2$ và 4)

Đặc tính của vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical) MPD, tia bức xạ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54065$ Å), tốc độ quét $0.03^\circ/2s$, góc quét $2\theta \approx 25-75^\circ$); phổ raman shift (MicroRaman LABRAM-1B, bước sóng laser 633 nm, công suất laser 6,25W); hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI TM4000 Plus); phổ phản xạ (DRUV-Vis, Jasco V-750), tốc độ quét 200 nm/min; phổ hấp thụ UV-Vis lỏng (Agilent 8453).

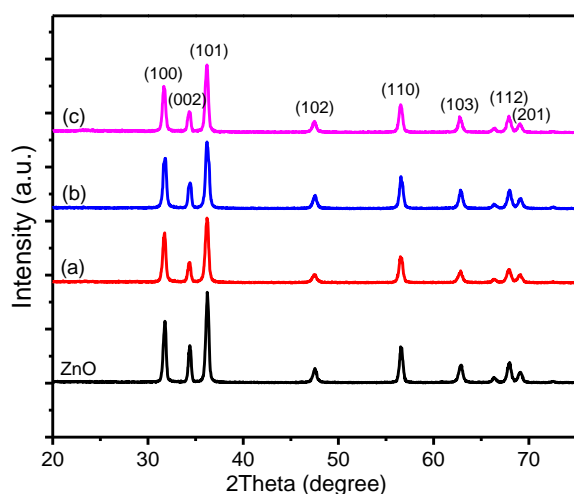
Đánh giá hoạt chất quang xúc tác của vật liệu

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu chế tạo bằng phản ứng phân hủy chất màu xanh metylen (MB). Thực nghiệm đã tiến hành gồm các bước: lấy 50mg chất bột vật liệu chế tạo ZnO, Cu-ZnO_xHMTA (x= 1; 2 và 4) vào cốc thủy tinh pyrex đã được lấy sẵn 60ml dung dịch MB nồng độ 10ppm; tiếp theo, dung dịch hỗn hợp chất màu này được khuấy tối trong 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ-nhả hấp. Sau đó, dung dịch hỗn hợp được chiếu sáng bằng đèn Highbay lights 200W, SH-HB2-200W ở nhiệt độ phòng. Mỗi khoảng thời gian chiếu sáng 10 phút thì lấy ra 5ml dung dịch đem lọc ly tâm lấy dung dịch trong và đo độ hấp thụ trên hệ thiết bị đo UV (VARRIAN Carry100), ở bước sóng cực đại của dung dịch MB là $\lambda = 660$ nm. Hiệu quang suất xúc tác phân hủy chất màu MB được xác định theo công thức: $H(\%) = ((C_0 - C)/C_0) \times 100$ (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)

Hình 2 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu chế tạo ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c). Trên giản đồ XRD cho thấy, các mẫu vật liệu đều xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí góc nhiễu xạ 2θ lần lượt là $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $67,9^\circ$ và $69,1^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (112) và (201) của ZnO cấu trúc lục giác wurtzite (JCPDS card No. 89-7102) [8]. Ngoài ra, trên giản đồ XRD của mẫu ZnO không quan sát thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ nào khác của Zn hoặc của hợp chất kẽm.



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu bột ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c)

Điều này cho nhận xét là mẫu ZnO chế tạo được là đơn pha. Giản đồ XRD của các mẫu ZnO pha tạp 1%Cu với tỷ lệ HMTA thay đổi (Cu-ZnO_xHMTA, với x=1; 2 và 4) cũng không quan sát thấy các đỉnh phổ nào khác liên quan đến Cu hoặc hợp chất của Cu. Điều này cũng cho thấy là các mẫu ZnO pha tạp 1%Cu vẫn giữ nguyên cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO [8].

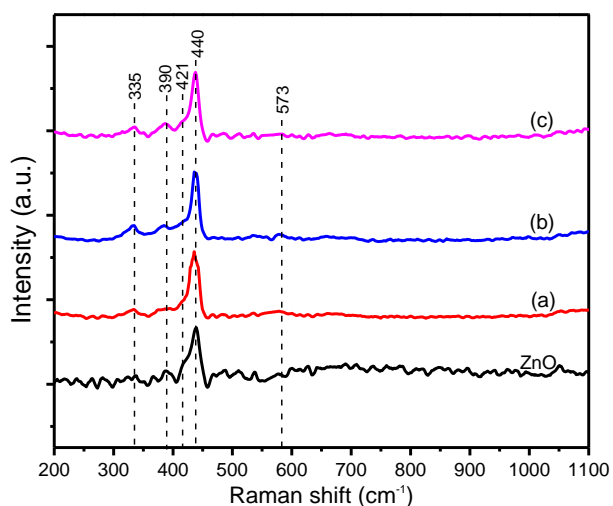
Tính kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu chế tạo theo công thức Williamson - Hall dựa trên các dữ liệu của phổ XRD [9]. Trong đó, β_{hkl} là bán mở rộng vạch nhiễu xạ; θ là góc nhiễu xạ; k là hệ số thực nghiệm ($k = 0,9$), λ là bước sóng của tia X ($\lambda = 1,54065$ Å), D là kích thước tinh thể trung bình, và ϵ là vi ứng suất trong mẫu. Tính được kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu chế tạo ZnO, Cu-ZnO₁HMTA, Cu-ZnO₂HMTA và Cu-ZnO₄HMTA lần lượt là: 64,5 nm, 23,2 nm, 22,4 nm và 21,7 nm.

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 2\epsilon \cdot \sin \theta \quad (2)$$

Như vậy, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu ZnO pha tạp Cu được giảm đi hơn so với mẫu ZnO không pha tạp. Kích thước tinh thể trung bình nhỏ nhất đạt được là của mẫu Cu-ZnO₄HMTA (21,7 nm) và lớn nhất là mẫu ZnO không pha tạp (64,5 nm). Điều này có thể được giải thích là do đối với các mẫu ZnO pha tạp Cu²⁺ đã có sự thay thế Zn²⁺ (với bán kính ion 0,074 nm) bằng Cu²⁺ (với bán kính ion 0,072 nm) [4,6]. Sự pha tạp của ion Cu²⁺ với bán kính ion nhỏ hơn của Zn²⁺ vào mạng tinh thể ZnO đã làm giảm kích thước ô mạng tinh thể của ZnO. Mặt khác, khi có sự pha tạp ion Cu²⁺ vào ZnO đã làm ngăn cản quá trình phát triển mầm tinh thể ZnO.

Kết quả phổ raman shift

Kết quả phổ raman shift của các mẫu vật liệu bột chế tạo ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c) được thể hiện trên Hình 3. Trên phổ raman Hình 3 cho thấy, mẫu vật liệu ZnO có xuất hiện đỉnh phổ dao động mạnh ở vị trí 440 cm^{-1} đặc trưng cho kiểu dao động E2(high) của ZnO hexagol wurtzite. Ngoài ra, còn có pic dao động thấp hơn ở vị trí số sóng 390 cm^{-1} và 335 cm^{-1} đặc trưng cho kiểu dao động A1(TO) và E2(high)-E2(low); một pic dao động ở vị trí vai ở số sóng 421 cm^{-1} đặc trưng cho kiểu dao động E1(TO) tương ứng của ZnO. Trên phổ raman của mẫu ZnO cũng có nhú lên một chút đỉnh phổ ở vị trí số sóng 573 cm^{-1} đặc trưng cho kiểu dao động E1(LO) của ZnO [10].

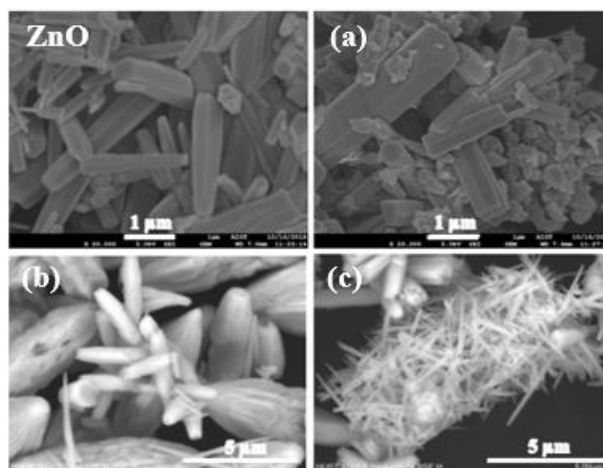


Hình 3: Phổ Raman shift của mẫu vật liệu ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b), Cu-ZnO₄HMTA (c)

Trên hình phổ raman của các mẫu Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c) cũng đều thấy xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí các số sóng 335 cm⁻¹, 390 cm⁻¹, 421 cm⁻¹, 440 cm⁻¹ đặc trưng cho các số sóng dao động của ZnO hexagol wurtzite [10]. Ngoài ra, ở các mẫu ZnO pha tạp Cu này không thấy xuất hiện dao động sóng nào tương ứng với kiểu dao động của CuO, Cu₂O hoặc Cu. Điều này có thể là do sự pha tạp lượng Cu²⁺ là nhỏ (1% so với số mol của Zn²⁺) [10,11].

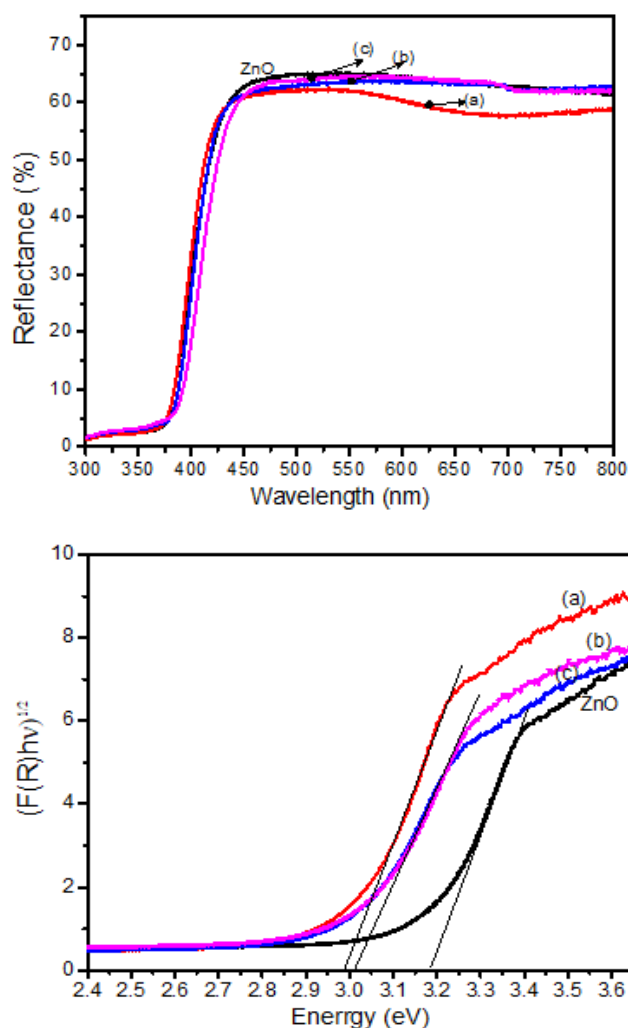
Hình thái học bề mặt các mẫu vật liệu chế tạo

Hình thái học bề mặt vật liệu được quan sát trên hình chụp hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu chế tạo ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c) và được thể hiện ở Hình 4. Trên ảnh chụp SEM của mẫu ZnO cho thấy các tinh thể phát triển ở dạng thanh tương đối đồng đều, không có tạp chất bám trên bề mặt các thanh khối đặc, kích thước bề dày của thanh cỡ 250-300 nm. Ở mẫu Cu-ZnO₁HMTA (a) cho thấy các tinh thể cũng vẫn ở dạng thanh nhưng có tạp bám trên bề mặt thanh, kích thước bề dày của thanh cỡ 200-250 nm. Ở mẫu Cu-ZnO₂HMTA (b) các tinh thể không còn giữ ở dạng thanh nữa mà phát triển theo dạng khum lại ở 2 đầu thanh như kiểu ống khum và có độ rỗng trong. Kích thước bề dày của ống khum này cỡ ~ 100-200 nm. Ở mẫu Cu-ZnO₄HMTA (c) cho thấy là tinh thể phát triển ở dạng các thanh rất mảnh với bề dày cỡ ~20-30 nm. Như vậy có thể thấy với hàm lượng HMTA thay đổi, tỷ lệ mol HMTA tăng lên 0, 1, 2, 4 (so với số mol của Zn²⁺) thì đã có tác dụng làm ngăn cản sự lớn lên của mầm tinh thể, các tinh thể của các mẫu vật liệu phát triển theo dạng hình thanh với độ xoắn tăng dần lên và kích thước tinh thể giảm dần.



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu vật liệu ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c)

Kết quả phổ phản xạ của các mẫu vật liệu

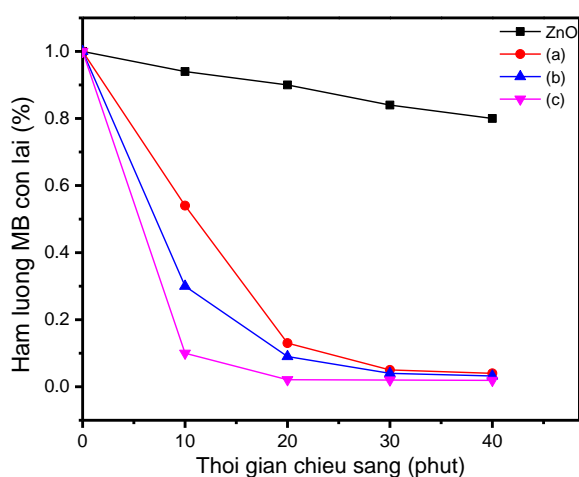


Hình 5: phổ phản xạ và đồ thị phụ thuộc của hàm $(F(R)hv)^{1/2}$ theo năng lượng hv của các mẫu ZnO, Cu-ZnO₁HMTA (a), Cu-ZnO₂HMTA (b) và Cu-ZnO₄HMTA (c)

Kết quả phổ phản xạ và đồ thị phụ thuộc của hàm $(F(R)hv)^{1/2}$ theo năng lượng sóng ánh sáng hv (dựa trên phổ phản xạ) của các mẫu vật liệu ZnO, Cu-ZnO_{1HMTA} (a), Cu-ZnO_{2HMTA} (b), Cu-ZnO_{4HMTA} (c) được thể hiện trên Hình 5. Theo kết quả phổ phản xạ của các mẫu vật liệu chế tạo ở Hình 5 cho thấy, phổ phản xạ của các mẫu trong khoảng bước sóng $\lambda \approx 375-450$ nm thì độ phản xạ tăng lên từ 5%-65%. Ở vùng bước sóng ánh sáng $\lambda \approx 450-800$ nm thì: mẫu Cu-ZnO_{1HMTA} (a) có độ phản xạ giảm nhiều hơn (giảm từ 65% xuống 55%, giảm khoảng 10%); các mẫu ZnO, Cu-ZnO_{2HMTA} (b) và Cu-ZnO_{4HMTA} (c) thì độ phản xạ giảm khoảng 5% (giảm từ 65% xuống 60%).

Điều này cho thấy độ hấp thụ của mẫu Cu-ZnO_{1HMTA} (a) là lớn hơn các mẫu khác trong vùng ánh sáng khả kiến. Đồ thị phụ thuộc của hàm $(F(R)hv)^{1/2} - hv$ (Hình 5) được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk theo biểu thức $(F(R).hv) = B(hv-Eg)^2$ theo dữ liệu từ phổ phản xạ [9]. Độ rộng vùng cấm quang (Eg) của các mẫu vật liệu được xác định theo đồ thị $(F(R)hv)^{1/2} - hv$ là 3,17 eV (mẫu ZnO); 3,0 eV (mẫu Cu-ZnO_{2HMTA} (b) và Cu-ZnO_{4HMTA} (c)); 2,98 eV (Cu-ZnO_{1HMTA} (a)). Như vậy, các mẫu ZnO pha tạp Cu²⁺ đều có năng lượng vùng cấm quang giảm đi so với mẫu ZnO tinh khiết. Các mẫu có tỷ lệ HMTA thay đổi (so với số mol của Zn²⁺) cũng có tác động làm thay đổi một chút năng lượng vùng cấm quang Eg của vật liệu.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu chế tạo



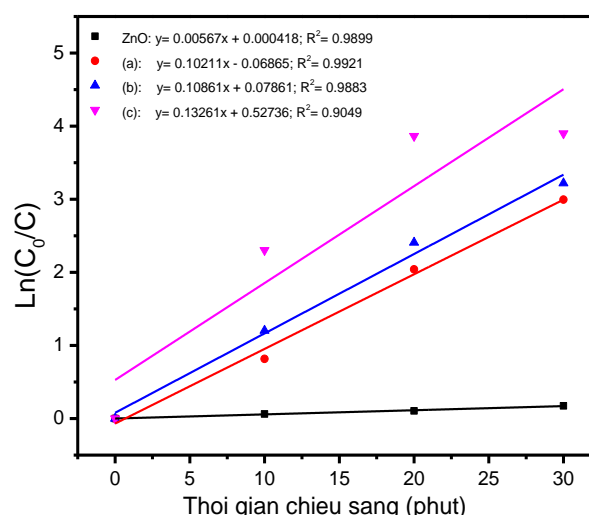
Hình 6: Đồ thị khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu ZnO, Cu-ZnO_{1HMTA} (a), Cu-ZnO_{2HMTA} (b), Cu-ZnO_{4HMTA} (c) phân hủy MB dưới chiếu xạ tia UV

Hình 6 là đồ thị khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu chế tạo ZnO, Cu-ZnO_{1HMTA} (a), Cu-

ZnO_{2HMTA} (b) và Cu-ZnO_{4HMTA} (c) trong phản ứng làm hủy chất màu xanh metylen (MB) dưới chiếu xạ tia UV.

Theo đồ thị Hình 6 cho thấy, sau 40 phút chiếu sáng tia UV thì: mẫu Cu-ZnO_{4HMTA} (c) làm giảm màu dung dịch MB mạnh nhất tương ứng đạt hiệu suất phân hủy chất màu MB là 98%; mẫu Cu-ZnO_{1HMTA} (a) và Cu-ZnO_{2HMTA} (b) đạt hiệu suất phân hủy tương ứng là 97% và 96%; mẫu ZnO đạt hiệu suất phân hủy thấp nhất ~20%. Như vậy, có thể thấy với hàm lượng chất hoạt động bề mặt HMTA thay đổi (tăng dần) trong dung dịch pha trộn hỗn hợp chế tạo vật liệu, đã làm thay đổi hình dạng và kích thước hạt tinh thể của vật liệu (giảm kích thước hạt tinh thể) và dẫn đến làm cải thiện được hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ xanh metylen.

Hằng số tốc độ của các phản ứng quang xúc tác thông thường được xác định dựa trên mô hình động học Langmuir-Hinshelwood [12] theo đồ thị biểu diễn mối quan hệ của hàm $\ln(C_0/C)$ và thời gian khảo sát (t) (Hình 7). Theo đồ thị Hình 7, 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 R² tương đối cao: R² ≥ 0,960 (mẫu Cu-ZnO_{4HMTA} có hệ số R²= 0,9049 là thấp hơn so với các mẫu khác nhưng vẫn trong phạm vi cho phép tuân theo mô hình động học bậc nhất). Hằng số tốc độ k của các mẫu vật liệu ZnO, Cu-ZnO_{1HMTA} (a), Cu-ZnO_{2HMTA} (b) và Cu-ZnO_{4HMTA} (c) lần lượt là: 0,00567; 0,10211; 0,10861 và 0,13261 phút⁻¹. Như vậy, mẫu Cu-ZnO_{4HMTA} (c) có hằng số tốc độ k lớn nhất (0,13261 phút⁻¹) và mẫu ZnO tinh khiết có hằng số tốc độ k nhỏ nhất (0,00567 phút⁻¹).



Hình 7: Động học phân hủy MB dựa trên đồ thị quan hệ của hàm $\ln(C_0/C)$ -thời gian t của các các mẫu ZnO, Cu-ZnO_{1HMTA} (a), Cu-ZnO_{2HMTA} (b) và Cu-ZnO_{4HMTA} (c)

Kết luận

Các mẫu vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp 1%Cu với sự thay đổi của hàm lượng chất hoạt động bề mặt HMTA đã được tổng hợp thành công theo thủy nhiệt. Các đặc tính của vật liệu đã được khảo sát bởi các phương pháp XRD, raman shift, SEM, phổ phản xạ. Phổ XRD và raman cho thấy các mẫu vật liệu đều có cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO. Kích thước hạt tinh thể trung bình của các mẫu giảm dần 64,5-21,7 nm khi hàm lượng chất hoạt động bề mặt HMTA tăng lên. Các mẫu vật liệu ZnO và ZnO pha tạp Cu đều có hình dạng thanh với độ xoắn của thanh tăng dần và kích thước thanh tinh thể giảm dần khi hàm lượng HMTA tăng lên (250-300 nm ở mẫu ZnO không pha tạp, giảm xuống 20-30 nm ở mẫu Cu-ZnO_{4HMTA}). Phổ phản xạ ở mẫu ZnO pha tạp có độ phản xạ thấp hơn và do đó là độ hấp thụ lớn hơn so với mẫu ZnO không pha tạp ở vùng khả kiến. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ xanh metylen cho thấy: mẫu Cu-ZnO_{4HMTA} với hàm lượng HMTA lớn nhất (tỷ lệ mol Zn²⁺ : HMTA= 1 : 4) có tác dụng hiệu quả nhất làm giảm kích thước tinh thể ở dạng thanh của vật liệu và nâng cao hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB, đạt 98% sau 40 phút chiếu sáng tia tử ngoại, với hằng số tốc độ phân hủy là k= 0,13261 phút⁻¹ (mẫu ZnO tinh khiết đạt hiệu suất phân hủy quang thấp nhất ~ 20%, với hằng số tốc độ phân hủy là k= 0,00567 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. Ranjbari A, Mokhtarani N., Appl Catal B Environ. 220 (2017) 211-221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.042>
2. Sheng X, et al., Nano Res. 4(11) (2011) 1013-1098. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>
3. Zhong L.W, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829-R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
4. B. Wang et al., Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 103-106. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.031>
5. Azizi S, et al., Appl Surf Sci. 384 (2016) 517-524. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.052>
6. Godini K, et al., Environ Sci Pollut Res. 27(3) (2020) 2691-2706. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07165-9>
7. R. Bhardwa et al., Heliyon 4 (2018) e00594. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018>
8. Xue B, Zou Y., Appl Surf Sci. 440 (2018) 1123-1129. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.299>
9. Tu NC, et al., Ceram Int. 46(7) (2020) 8711-8718. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.108>
10. M F Cerqueira, et al., J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 334205 (6pp). <https://doi.org/10.1088/09536-8984/23/33/334205>
11. A. Sahai, et al., Applied Surface Science 390 (2016) 974-983. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.005>
12. Kumaresan N, et al., Arab J Chem. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.013>