



Phương pháp xanh chế tạo hạt nano ZnO sử dụng dung dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ
 Green method for preparation ZnO nanoparticles using red peony leaves extracts

Nguyễn Thị Tuyết Mai^{1*}, Phạm Thị Thúy¹, Tạ Ngọc Dũng¹, Phạm Thanh Huyền¹, Huỳnh Đăng Chính¹,
 Nguyễn Tuyết Nga², Lưu Thị Lan Anh²

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

²*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: 03/3/2023

Accepted: 25/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

ZnO nanoparticles, ZnO wurtzite structure, flavonoids extraction, peony leaves extracts

ABSTRACT

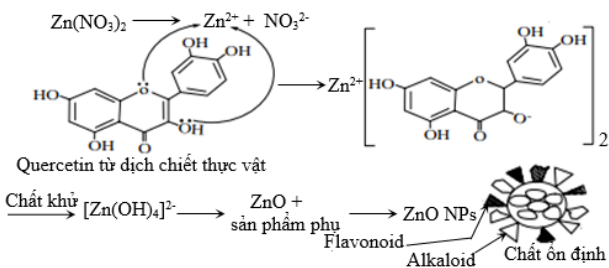
The source of clean, dry red peony leaves has been carefully packaged and preserved. Then the red peony leaves were extracted to get the extracts solution at the optimum extraction temperature, extraction time and leaves sample weight. The precursor material used to prepare ZnO nanoparticles with spherical wurtzite structure was zinc acetate dihydrate salt ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) with the reducing and stabilized agent being flavonoid extraction from red peony leaves. The structure and characterizations of the fabricated ZnO nanoparticles were studied by measurement methods such as XRD, SEM, EDX, reflectance spectra. The study results showed that the extraction parameters of peony leaves to obtain the optimal flavonoid extraction yield were red peony leaves weight of 20 grams extracted in 100 ml of distilled water, extraction time of 60 minutes and extraction temperature of 70 °C. ZnO spherical wurtzite nanoparticles were prepared by wet chemical method at low temperature of 110 °C, with particle size according to SEM were about of 200-400 nm. The band gap was determined by the Kubelka-Munk method to achieve $E_g \approx 3.05-3.17$ eV. The ZnO spherical wurtzite nanoparticles were prepared in this our study with further purposes will be modified to reduce the E_g bandgap energy for applications as highly effective absorbents, photocatalysts in the visible light region.

Giới thiệu chung

Từ năm 1960 cho đến nay, vật liệu kẽm oxit (ZnO) cấu trúc nano đã nhận được sự chú ý rộng rãi do hiệu suất nổi bật trong các lĩnh vực điện tử, quang học và quang điện tử, cảm biến, đầu dò, chất xúc tác, pin mặt trời, mỹ phẩm, lĩnh vực thuốc [1-5]. ZnO là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm rộng ($E_g \approx 3,37$ eV) và năng lượng liên kết exciton cao (60 meV) thích hợp cho các

ứng dụng quang điện tử bước sóng ngắn [6-8]. Vật liệu ZnO có lợi thế là có nhiều dạng hình thái nhất như dây nano, ống nano, thanh nano, hình chóp, hình cầu, râu, hoa,... được điều chỉnh bởi nhiều yếu tố trong phương pháp chế tạo vật liệu [9-12]. ZnO kích cỡ nano (ZnO NPs) được nổi bật nhất với ứng dụng làm chất hấp phụ, hiệu quả hấp phụ của vật liệu này đạt cao hơn hẳn so với các chất hấp phụ khác như phốt phát, oxit sắt và than hoạt tính đối với lưu huỳnh để loại bỏ

các hợp chất và H₂S, do nhiệt động học sunfua hóa thuận lợi hơn [13]. Ngoài ra, trong một số tài liệu cũng được báo cáo là ZnO NPs còn có tác dụng lý thú nữa đó là sự hấp thụ hiệu quả kim loại nặng từ dung dịch nước [14]. Vật liệu ZnO NPs có sự đa dạng về phương pháp chế tạo đã được phát triển như tổng hợp hóa học ướt, kỹ thuật sol-gel, phản ứng pha khí, kết tủa hóa học, nhiệt phân phun, phương pháp thủy nhiệt,... [7-10,12-15]. Trong những năm gần đây, các ứng dụng phụ thuộc vào hình thái học, kích thước của vật liệu nano cũng được quan tâm nghiên cứu. Sự thay đổi về hình thái, kích thước hạt nano cho những khả năng ứng dụng vật liệu khác nhau [15-18]. Việc chế tạo vật liệu nano ZnO nói riêng và vật liệu nano nói chung trước đây vẫn sử dụng phương pháp hóa học và phương pháp vật lý thông thường. Tuy nhiên, gần đây các nghiên cứu đã lưu ý đến phương pháp tổng hợp xanh sử dụng các nguồn nguyên liệu tự nhiên như vi sinh vật, nấm, chiết xuất từ thực vật để tổng hợp vật liệu nano, và được đề xuất là giải pháp thay thế đầy hứa hẹn cho phương pháp hóa học, vật lý thông thường. Phương pháp tổng hợp xanh có độ hấp dẫn cao do là phương pháp này đơn giản và hiệu quả về chi phí, loại bỏ nhu cầu sử dụng vật liệu ô nhiễm cho môi trường [19-23]. Với những phân tích trên, trong nghiên cứu này đã tiến hành chế tạo vật liệu bột nano kẽm oxit (ZnO NPs) theo phương pháp tổng hợp xanh sử dụng dung dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ làm chất khử và chất ổn định. Một cơ chế được đề xuất cho chế tạo ZnO NPs với dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ (nói riêng) và dịch chiết thực vật (nói chung) biểu thị theo Hình 1 [24-25]. Điều kiện tối ưu để chiết lá cây mẫu đơn đỏ đã được khảo sát. Các đặc tính cấu trúc và hình thái học bề mặt của bột nano ZnO cũng đã được khảo sát và trình bày trong bài viết.



Hình 1: Cơ chế đề xuất chế tạo ZnO NPs

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Kẽm acetat dihydrat ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 99%, AR-China); Natri hidroxit (NaOH 98%, AR-China); Axit clohydric (HCl 35%, AR-China); Ethanol (C_2H_5OH

99,7%, AR-China), nước cất 2 lần, lá cây mẫu đơn đỏ sạch, khô mua trên thị trường đã đóng gói cẩn thận.

Quy trình thực nghiệm

Quy trình chiết dung dịch lá mẫu đơn đỏ

Nguyên liệu lá cây mẫu đơn đỏ được đem rửa sạch bằng nước máy rồi tráng lại với nước cất. Mẫu lá để khô ở nhiệt độ phòng. Cắt nhỏ đều mẫu nguyên liệu lá cây theo kích thước 10x1 mm rồi đem đi chiết ở các điều kiện khác nhau về khối lượng, nhiệt độ, thời gian. Nguyên liệu lá được cân với khối lượng m (gam) xác định cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 250 ml chứa 100 ml nước cất. Hệ cốc thủy tinh chịu nhiệt này được đặt trên máy khuấy từ có gia nhiệt ở nhiệt độ và thời gian xác định. Sau đó đem chiết bằng bình chiết thủy tinh thu được dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ. Các thông số về thời gian khuấy, nhiệt độ khuấy và khối lượng mẫu nguyên liệu lá cây mẫu đơn đỏ được khảo sát. Mẫu dung dịch chiết được đem đo quang phổ hấp thụ trên máy đo UV-Vis để lựa chọn dung dịch chiết tối ưu chuẩn bị cho quy trình chế tạo bột nano kẽm oxit (ZnO). Hình 2 là sơ đồ quy trình chiết dung dịch lá cây mẫu đơn đỏ.

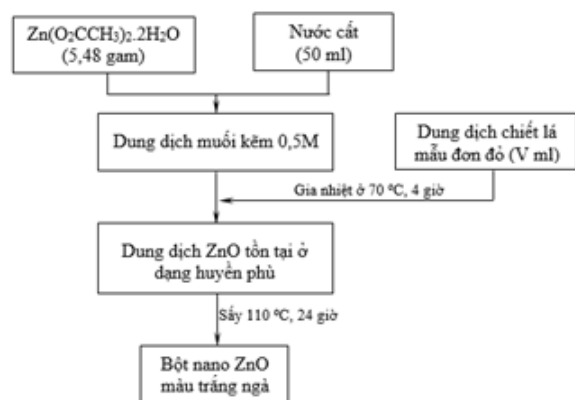


Hình 2: Quy trình chiết dung dịch lá cây mẫu đơn đỏ

Quy trình chế tạo bột nano kẽm oxit (ZnO) với nguyên liệu đầu là muối kẽm acetat dihydrat ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$)

Sau khi khảo sát các điều kiện chiết lá mẫu đơn đỏ, dung dịch chiết tối ưu đã được lựa chọn làm tác nhân khử trong quy trình chế tạo bột nano ZnO. Bột nano kẽm oxit được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp xanh như sau: Một khối lượng cân chính xác 5,48 gam $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ được hòa tan trong 50 ml nước cất trên máy khuấy từ để được dung dịch kẽm nitrat 0,5 M trong suốt. Tiếp theo, thêm từ từ dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ với các thể tích lần lượt là 25 ml, 50 ml, 100 ml vào dung dịch muối kẽm 0,5 M vẫn để ở điều kiện khuấy từ liên tục trong thời gian 4 giờ và gia nhiệt ở nhiệt độ 70 °C. Sau quá trình khuấy có gia nhiệt,

dung dịch hỗn hợp khuấy hình thành các hạt dạng hạt nhỏ li ti lơ lửng trong dung dịch và được đem sấy ở 110 °C trong 24 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được ở dạng bột mịn có màu trắng ngà là các mẫu bột nano ZnO. Các mẫu sản phẩm bột nano ZnO này được ký hiệu mẫu tương ứng với các thể tích dung dịch chiết lá mẫu đơn ở trên là Z1, Z2 và Z3. Hình 3 là sơ đồ quy trình chế tạo bột nano ZnO sử dụng dung dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ.



Hình 3: Sơ đồ quy trình chế tạo bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) sử dụng dung dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ

Các đặc tính của vật liệu chế tạo được đo bằng các phương pháp vật lý hiện đại bao gồm: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro), với tia bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,54065 \text{ \AA}$), tốc độ quét $0,03^\circ/2s$, góc quét $2\theta \approx 25-75^\circ$; phương pháp hiển vi điện tử quét/phổ tán xạ năng lượng (SEM/EDX, Hitachi TM4000 Plus); phương pháp phổ phản xạ (UV-Vis Varian), sử dụng quả cầu tích hợp 60 mm (ISV-922), tốc độ quét 200 nm/min.

Kết quả và thảo luận

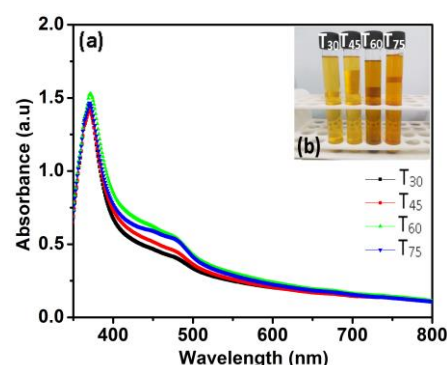
Khảo sát điều kiện tối ưu chiết lá mẫu đơn đỏ

Khảo sát theo thời gian: Khối lượng lá mẫu đơn đỏ cắt nhỏ được lấy $m = 10$ gam, nhiệt độ khuấy ở 70 °C. Thời gian khuấy thay đổi là 30 phút, 45 phút, 60 phút và 75 phút. Các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ theo thời gian khuấy tương ứng ở trên được ký hiệu lần lượt là T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅. Thông số của các mẫu chiết lá khảo sát theo thời gian được thể hiện ở Bảng 1. Kết quả phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅ được thể hiện ở Hình 4a. Hình 4b là ảnh chụp các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅ là phần hình chèn trong Hình 4a. Từ kết quả khảo sát ở Hình 4(a,b) cho thấy: với cùng điều kiện chiết và chỉ thay đổi thông số thời gian thì đỉnh phổ hấp thụ được tăng dần theo thời gian khuấy 30-60 phút. Nhưng khi thời gian khuấy tăng đến

75 phút thì đỉnh phổ hấp thụ lại giảm xuống. Điều này cho thấy khi tăng thời gian khuấy đến một khoảng thời gian nhất định thì lượng chiết dung dịch sẽ đạt đến giá trị giới hạn. Do đó, thời gian tối ưu được lựa chọn cho chiết dung dịch lá mẫu đơn đỏ được xác định là 60 phút.

Bảng 1: Thông số của các mẫu chiết lá mẫu đơn đỏ khảo sát theo thời gian T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅

Mẫu	Thời gian (phút)	Khối lượng (gam)	Nhiệt độ (°C)	Nước cất (ml)
T ₃₀	30	10	70	100
T ₄₅	45	10	70	100
T ₆₀	60	10	70	100
T ₇₅	75	10	70	100



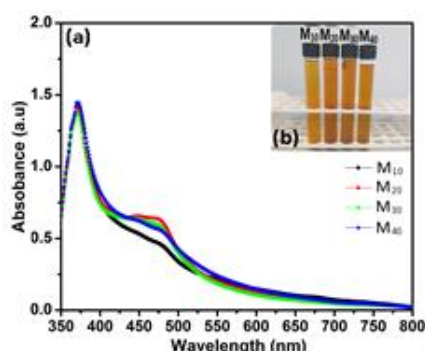
Hình 4(a,b): a-Phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá theo thời gian T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅; b-dung dịch chiết lá của các mẫu T₃₀, T₄₅, T₆₀ và T₇₅

Khảo sát theo khối lượng: Khối lượng lá mẫu đơn đỏ cắt nhỏ được lấy thay đổi $m = 10$ gam, 20 gam, 30 gam và 40 gam, thời gian khuấy là 60 phút, nhiệt độ khuấy 70 °C. Các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ theo khối lượng tương ứng ở trên được ký hiệu lần lượt là M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀. Thông số của các mẫu chiết lá khảo sát theo khối lượng được thể hiện ở Bảng 2. Kết quả phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀ được thể hiện ở Hình 5a.

Bảng 2: Thông số của các mẫu chiết lá mẫu đơn đỏ khảo sát theo khối lượng M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀

Mẫu	Thời gian (phút)	Khối lượng (gam)	Nhiệt độ (°C)	Nước cất (ml)
M ₁₀	10	60	70	100
M ₂₀	20	60	70	100
M ₃₀	30	60	70	100
M ₄₀	40	60	70	100

Hình ảnh chụp các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀ là phần hình chèn trong Hình 5a (Hình 5b). Kết quả cho thấy ở khối lượng chiết 20 gam cho đỉnh phổ hấp thụ của dung dịch chiết là cao nhất. Khi tăng khối lượng lá chiết từ 10 gam lên 20 gam thì đỉnh phổ hấp thụ tăng lên, nhưng khi tăng khối lượng lên 30 gam thì đỉnh phổ hấp thụ có dấu hiệu không tăng nữa, khối lượng tăng lên đến 40 gam thì đỉnh phổ hấp thụ giảm dần. Do đó khối lượng chiết lá mẫu đơn đỏ tối ưu được lựa chọn là $m = 20$ gam.

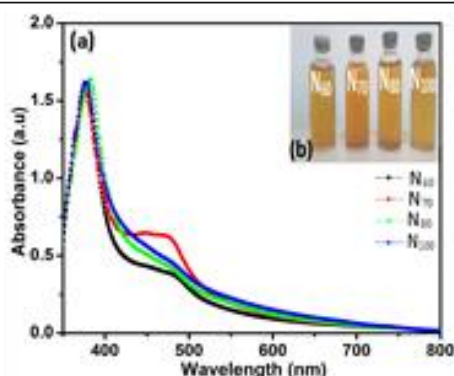


Hình 5(a,b): a-Phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá theo theo khối lượng M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀; b- dung dịch chiết lá của các mẫu M₁₀, M₂₀, M₃₀ và M₄₀

Khảo sát theo nhiệt độ: Khối lượng lá mẫu đơn đỏ cắt nhỏ được lấy thay đổi m= 20 gam, thời gian khuấy là 60 phút, nhiệt độ khuấy thay đổi 60 °C, 70 °C, 80 °C và 100 °C. Các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ theo nhiệt độ tương ứng ở trên được ký hiệu lần lượt là N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀. Thông số của các mẫu chiết lá khảo sát theo nhiệt độ được thể hiện ở Bảng 3. Kết quả phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀ được thể hiện ở Hình 6a.

Bảng 3: Thông số các mẫu chiết lá mẫu đơn đỏ khảo sát theo nhiệt độ N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀

Mẫu	Thời gian (phút)	Khối lượng (gam)	Nhiệt độ (°C)	Nước cất (ml)
N ₆₀	60	20	60	100
N ₇₀	70	20	60	100
N ₈₀	80	20	60	100
N ₁₀₀	100	20	60	100

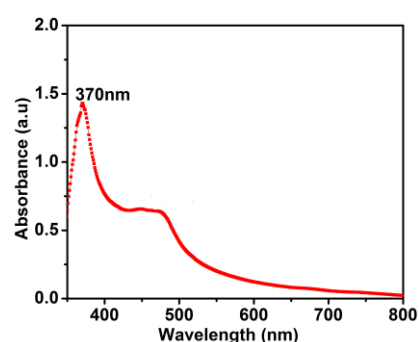


Hình 6(a,b): a-Phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch chiết lá theo theo nhiệt độ N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀; b- dung dịch chiết lá của các mẫu N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀

Hình ảnh chụp các mẫu dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ N₆₀, N₇₀, N₈₀ và N₁₀₀ là phần hình chèn trong Hình 6a (Hình 6b). Kết quả khảo sát cho thấy ở điều kiện chiết 70 °C cho đỉnh phổ hấp thụ cao nhất. Khi tăng nhiệt độ khuấy từ 60 °C lên 70 °C thì đỉnh phổ hấp thụ tăng nhanh, nhưng khi nhiệt độ khuấy được tăng lên tiếp tục đến 80°C trở lên đến 100°C thì đỉnh phổ hấp thụ lại giảm xuống. Điều này chứng tỏ ở khoảng nhiệt độ từ

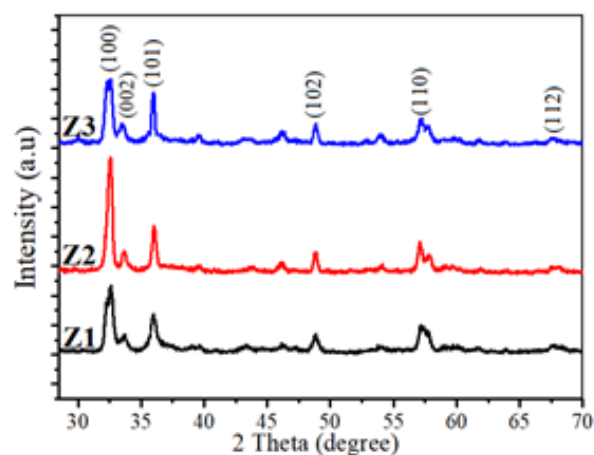
80 °C và cao hơn là vượt quá nhiệt độ cho phép để chiết dung dịch lá. Do đó lựa chọn nhiệt độ tối ưu để chiết lá mẫu đơn đỏ là 70 °C.

Quá trình khảo sát các thông số về thời gian chiết, khối lượng lá mẫu đơn đỏ và nhiệt độ chiết cho thu được điều kiện chiết lá mẫu đơn thích hợp là khối lượng lá mẫu đơn đỏ m= 20 gam chiết trong 100 ml nước cất, thời gian khuấy 60 phút, nhiệt độ khuấy 70 °C. Từ kết quả phổ hấp thụ dung dịch chiết cho thấy đỉnh phổ hấp thụ ở vị trí bước sóng $\lambda \approx 370$ nm tương ứng với phổ hấp thụ của chất Quercetin một dạng flavonoid có trong dịch chiết tham gia vào quá trình tổng hợp kẽm oxit [19–23]. Hình 7 là biểu diễn phổ hấp thụ Uv-Vis của dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ ở điều kiện tối ưu.



Hình 7: Phổ hấp thụ Uv-vis của dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ ở điều kiện tối ưu

Khảo sát các đặc tính của mẫu bột nano ZnO

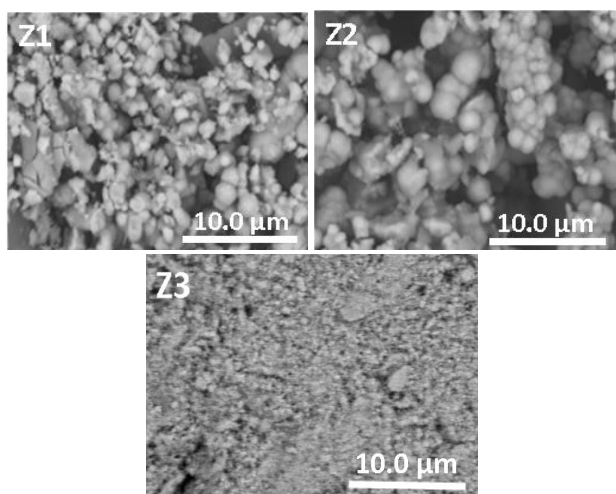


Hình 8: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột nano ZnO

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) được thể hiện ở Hình 8. Theo kết quả phân tích phổ XRD cho thấy các mẫu bột nano Z1, Z2 và Z3 đều cho phổ nhiễu xạ với các đỉnh phổ ở các vị trí góc nhiễu xạ $2\theta \approx 31,6^\circ; 34,2^\circ; 36,05^\circ; 47,8^\circ; 62,6^\circ$ và $67,7^\circ$ tương ứng với họ mặt mạng tinh thể (100); (002); (101); (102);(110) và (112) của pha lục giác Wurtzite ZnO (JCPDS card No. 89-7102). Các đỉnh phổ

nhiều xạ đều được mở rộng cho thấy là vật liệu bột ZnO chế tạo được có kích thước nano-mét [16,17]. Ngoài ra, trên giản đồ phổ XRD của các mẫu Z1, Z2 và Z3 đều không quan sát thấy sự xuất hiện đỉnh phổ nhiễu xạ nào được cho là của nguyên tố Zn hoặc của hợp chất khác của Zn. Điều này cho thấy các mẫu ZnO đã chế tạo được ở dạng đơn pha Wurtzite ZnO.

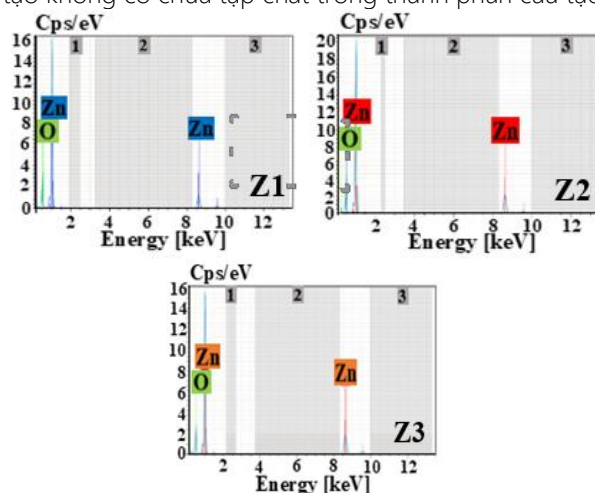
Hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) được thể hiện trên Hình 9. Theo kết quả hình SEM (Hình 9) cho thấy: các mẫu Z1 có hình thái hạt tinh thể dạng gần hình cầu và có sự kết đám lại với nhau. Mẫu Z2 có hình thái hạt tinh thể dạng hình cầu rõ nét hơn hẳn với sự phân bố kích thước hạt tương đối đồng đều, kích thước đường kính hạt tinh thể hình cầu này cỡ khoảng $\sim 0,4-1 \mu\text{m}$. Mẫu Z3 thì các hạt tinh thể ở dạng tấm có sự kết đám với nhau. Như vậy, mẫu bột nano ZnO với thể tích dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ là 50 ml (mẫu Z2) đã tạo được nano ZnO hình dạng cầu rõ nét. Cũng trong nghiên cứu trước của chúng tôi, với việc sử dụng chất hoạt động bề mặt là HMTA đã chế tạo được hạt nano ZnO ở dạng thanh nano với bề dày thanh $\sim 200-300 \text{ nm}$, chiều dài thanh $\sim 1-2,5 \mu\text{m}$ [18].



Hình 9: Hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3)

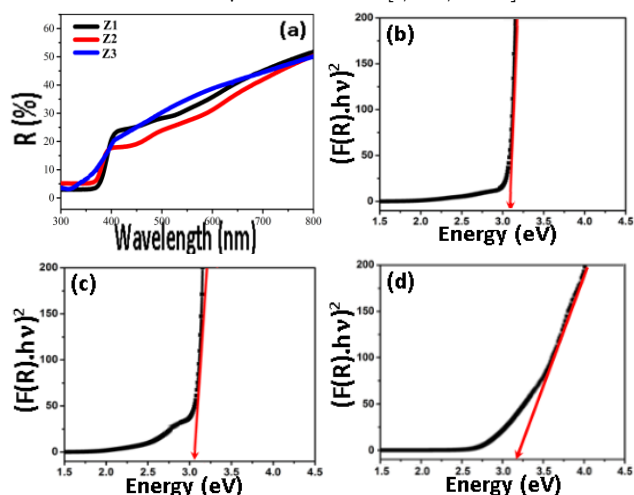
Điều này cho thấy là hoàn toàn có thể điều chỉnh được hình dạng hạt tinh thể, thích thước hạt tinh thể trong nghiên cứu chế tạo vật liệu nano ZnO nói riêng và vật liệu nano oxit bán dẫn khác nói chung. Đặc tính có thể điều chỉnh được hình dạng hạt tinh thể, thích thước hạt tinh thể là điều mong muốn trong nghiên cứu chế tạo vật liệu nano để đạt được những tính chất ứng dụng theo mong muốn [1,15-18]. Kết quả khảo sát phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) được thể hiện ở Hình 10. Trên hình phổ EDX (Hình 10) cho thấy các mẫu Z1, Z2 và Z3 đều có các đỉnh phổ đặc trưng của các nguyên tố Zn, O. Ngoài ra,

trên phổ EDX không thấy có xuất hiện đỉnh phổ của nguyên tố lạ nào khác nữa. Như vậy trong mẫu chế tạo bột nano thu được chỉ có nguyên tố Zn và O. Vậy có thể thấy là vật liệu chế tạo được là bột nano ZnO đi từ dung dịch chiết lá cây mẫu đơn đỏ. Thêm nữa, kết quả EDX còn cho thấy các mẫu bột nano ZnO chế tạo không có chứa tạp chất trong thành phần cấu tạo.



Hình 10: Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3)

Phổ phản xạ của các mẫu vật liệu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) được biểu diễn theo Hình 11a. Trên hình phổ phản xạ Hình 11a cho thấy: trong vùng bước sóng 300-400 nm độ phản xạ nhỏ, được tăng từ 5-25%. Trong vùng bước sóng khoảng 400-800 nm thì độ phản xạ tăng nhanh lên đến 52-55%. Điều này cho thấy các mẫu bột nano ZnO phản xạ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến phù hợp với độ phản xạ của vật liệu ZnO theo các tài liệu tham khảo [1,6-8,10-12].



Hình 11(a,b,c,d): Phổ phản xạ của các mẫu bột nano ZnO (Z1, Z2 và Z3) (a); đồ thị phụ thuộc của hàm $(F(R)hv)^{1/2}$ theo năng lượng sóng ánh sáng hv của các mẫu Z1 (b), Z2 (c) và Z3 (d)

Mẫu Z2 có độ phản xạ thấp hơn mẫu Z1, Z3 trong vùng bước sóng khả kiến 400-800 nm, cho thấy là độ hấp thụ của mẫu Z2 lớn hơn các mẫu Z1, Z3 trong vùng ánh sáng khả kiến. Phương pháp Kubelka-Munk [17,19] được sử dụng để xác định độ rộng vùng cấm quang (Eg) của các mẫu Z1, Z2 và Z3 theo đồ thị phụ thuộc của hàm $(F(R)hv)^{1/2} - hv$ (Hình 11(b,c,d)) với dữ liệu dựa trên phổ phản xạ. Tiếp tuyến được lấy tại vùng tuyến tính nhất của đồ thị $(F(R)hv)^{1/2} - hv$ cắt giao với trục năng lượng hv cho xác định giá trị của độ rộng vùng cấm quang. Theo đó, giá trị Eg của các mẫu Z1, Z2 và Z3 được xác định lần lượt là 3,10, 3,05 và 3,17 eV. So với giá trị Eg của mẫu ZnO chế tạo theo phương pháp thông thường là 3,37 eV [1,6-8,10-12] thì các mẫu ZnO chế tạo với việc sử dụng dung dịch chiết từ lá cây mẫu đơn đỏ có giá trị năng lượng vùng cấm quang được làm hẹp hơn. Việc làm giảm năng lượng vùng cấm quang cũng là một trong những đặc tính mong muốn trong nghiên cứu chế tạo vật liệu nano ZnO NPs [1,7,12].

Kết luận

Đã khảo sát được điều kiện tối ưu để chiết dung dịch lá cây mẫu đơn đỏ làm làm chất khử và chất ổn định trong chế tạo bột nano ZnO (khối lượng lá 20 gam, thời gian chiết 60 phút và nhiệt độ chiết 70 °C). Với thể tích dung dịch chiết thay đổi 25 ml, 50 ml, 100 ml đã chế tạo được bột ZnO đơn pha Wurtzite kích thước nano-mét. Ở thể tích dung dịch chiết nhỏ 25 ml, 50 ml đã tạo được ZnO ở hình dạng hạt tinh thể hình cầu. Hạt tinh thể hình cầu rất rõ nét đạt được của mẫu nano ZnO với dung dịch chiết lá mẫu đơn đỏ là 50 ml (mẫu Z2), với kích thước hạt phân bố tương đối đồng đều và kích thước đường kính hạt tinh thể hình cầu ~0,4-1 μm. Các mẫu bột nano ZnO chế tạo có phổ phản xạ mạnh (độ phản xạ tới 52-55%) trong vùng ánh sáng khả kiến. Độ rộng vùng cấm quang (Eg) được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk có giá trị trong khoảng 3,05-3,17 eV đạt nhỏ hơn so với vật liệu ZnO (Eg ≈ 3,37 eV) được chế tạo theo phương pháp thông thường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST) của đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số CT2022.04. BKA.05.

Tài liệu tham khảo

1. Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829-R858.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
2. V.D. Mote, Y. Purushotham and B.N. Dole, *J. Theoretical and Applied Phys* 6 (2012) 8 pages.
<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
3. L. Wu, Y. Wu, X. Pan and F. Kong, *Opt. Mater.* 28 (2006) 418-422. Doi:10.1016/j.optmat.2005.03.007
4. L. Wu, Y. Wu and W. Lü, *Physica E*: 28 (2005) 76-82.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.02.005>
5. Paula Judith Perez Espitia et al., *Food Bioprocess Technol* 5 (2012) 1447-1464.
<https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>
6. J.L. Gomez and O. Tigli, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 612-624.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6938-5>
7. P. Dhiman, R. Rani and M. Singh, *Solid State Physics* 1447 (2012) 307-308.
<https://doi.org/10.1063/1.4710002>
8. M. Silambarasan, S. Saravanan, T. Soga, *ChemTech Res.* 7(3) (2015) 1644-1650. International Conference on Nanoscience and Nanotechnology-2015 SRM University, Chennai, India.
9. S.A. Azzez et al., *International Conference on Nano-electronic Technology Devices and Materials* 020034 (2015) (1-5).
<https://doi.org/10.1063/1.4948852>
10. K. Edalatia, A. Shakibab, J.V. Khakia, S.M. Zebarjad, *Mater. Research Bulletin* 74 (2016) 374-379.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.001>
11. X.U. Ozgur et al., *J. Appl. Phys.* 98 (2005).
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>
12. C.H. Lu, C.H. Yeh, *Ceram. Int.* 26 (2000) 351-357.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00063-2)
13. K.H. Hassan, Z.A.A. Khammas, A.M. Rahman, *Al-Khwarizmi Eng. J.* 4(3) (2008) 74-84
14. X.B. Wang et al., *J. Mater. Chem.*, 20(39) (2010) 8582-8590.
<https://doi.org/10.1039/C0JM01024C>
15. S.S. Alias et al., *J. Alloys Compd.* 499 (2010) 231-237.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>
16. Mritunjaya Parashar, Vivek Kumar Shukla, 3rd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (2220) 020143-1-020143-3.
<https://doi.org/10.1063/5.0005478>
17. R. Bhardwaj et al., *Heliyon* e00594 (2018) (1-21).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
18. Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Thi Lan, Nguyen Kim Nga,

- Trinh Xuan Anh, Ta Ngoc Dung, Huynh Dang Chinh, Nguyen Cong Tu, Luu Thi Lan Anh, Vietnam J. Catalysis and Adsorption 10(3) (2021) 34-39. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.047>
19. J.O. Primo et al., Frontiers in Chemistry Vol 8 (2020) Article 571790. <https://10.3389/fchem.2020.571790>
 20. H. Agarwal et al., Efficient Technologies 3 (2017) 406-413. <https://10.1016/j.reffit.2017.03.002>
 21. N. Matinise, M. Maaza, Elsevier Limited 406 (2017) 339-347. Doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.219
 22. T. Bhuyan, R. Prasad, Materials Science in Semiconductor Processing 32 (2015) 55-61. <https://10.1016/j.mssp.2014.12.053>
 23. K. Ali, M.S. A. Said, J. Colloid and Interface Sci. 472 (2016) 145-156. <https://10.1016/j.jcis.2016.03.021>
 24. H. Agarwal et al., Resource-Efficient Technologies 3 (2017) 406-413. <https://10.1016/j.reffit.2017.03.002>
 25. K.M. Ezealisiji et al., International Nano Letters 9 (2019) 99-107. <https://10.1007/s40089-018-0263-1>