

# Ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ lên hoạt tính quang xúc tác của ZnO biến tính với Cu bằng phương pháp sốc nhiệt

Nguyễn Thế Luân, Lê Tiến Khoa, Hoàng Châu Ngọc, Nguyễn Hữu Khánh Hưng, Huỳnh Thị Kiều Xuân\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Mẫu ZnO biến tính với  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  được tổng hợp bằng phương pháp sốc nhiệt ở  $500^\circ\text{C}$  nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng UV và Vis. Nghiên cứu này quan tâm đến ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  biến tính (với các % tỉ lệ mol Cu:Zn = 0; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0) lên hoạt tính quang xúc tác của mẫu. Cấu trúc và hình thái của các mẫu xúc tác được khảo sát thông qua các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ hồng ngoại (FTIR) và phổ quang điện tử tia X (XPS). Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua việc giảm cấp phẩm màu methylene xanh. Kết quả phân tích cho thấy cấu trúc tinh thể và hình dạng hạt các mẫu biến tính không thay đổi đáng kể so với ZnO, trừ sự xuất hiện pha CuO khi tỉ lệ mol Cu:Zn đạt 5,0%. Tuy nhiên, kết quả khảo sát bề mặt FTIR và XPS có sự khác biệt rõ rệt. Các mẫu biến tính có sự biến đổi độ bền liên kết Zn-O và có sự gia tăng khuyết tật bề mặt. Tuy nhiên khi tỉ lệ mol Cu:Zn đạt đến 5,0%, các biến đổi bề mặt ZnO giảm. Mẫu có tỉ lệ biến tính Cu 0,5% cho hoạt tính tốt nhất ( $k_{UV} = 6,901 \text{ giờ}^{-1}$ ,  $k_{VIS} = 0,224 \text{ giờ}^{-1}$ ) hơn ZnO 2,1 lần trong vùng UV và 1,3 lần trong vùng Vis, trong khi mẫu có tỉ lệ 5,0% có hoạt tính thấp hơn cả ZnO ban đầu.

**Từ khoá:** ZnO biến tính Cu, quang xúc tác, sốc nhiệt, phổ quang điện tử tia X, biến tính bề mặt, đồng nitrat, khuyết tật

## GIỚI THIỆU

Vật liệu nano ZnO với các hình thái và tính chất khác nhau đã và đang thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà khoa học trong lĩnh vực quang xúc tác. Tuy nhiên, sự tái tổ hợp nhanh chóng của electron và lỗ trống quang sinh trong quá trình quang xúc tác đã làm giảm hiệu suất lượng tử của ZnO và hoạt tính trong vùng khả kiến còn thấp. Các nhà khoa học đã tiến hành pha tạp các nguyên tố khác vào cấu trúc của ZnO với mong muốn cải thiện các điểm yếu này. Các nghiên cứu cho thấy khi hàm lượng pha tạp bé hơn 10% mol thì tính chất quang học của vật liệu ZnO sẽ bị thay đổi<sup>1</sup>. Có rất nhiều nguyên tố được đề xuất để biến tính vào cấu trúc của ZnO như C, F, N, Ag, Cu, Mn, Ce... Trong đó Cu được chú ý nhiều vì Cu có cấu hình electron và bán kính khá tương đồng với Zn ( $R_{Cu^{2+}} = 87 \text{ pm}$  và  $R_{Zn^{2+}} = 88 \text{ pm}$ )<sup>2</sup>. Vật liệu nano ZnO sau khi biến tính với Cu có sự tăng cường khả năng hấp thụ trong vùng Vis<sup>3,4</sup>, tăng cường khả năng phân tách các hạt mang điện, tăng diện tích bề mặt riêng bằng cách tạo ra các mức pha tạp khác nhau trong tinh thể ZnO<sup>5,6</sup>. Có rất nhiều phương pháp được dùng để biến tính ZnO với Cu đã được công bố như đồng kết tủa, sol-gel, thủy nhiệt, đốt cháy, đun hồi lưu, phân hủy hơi hóa học... So với các phương pháp trên, phương pháp sốc nhiệt

là phương pháp đơn giản, nhanh chóng và có thể áp dụng được trong quy mô phòng thí nghiệm.

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp sốc nhiệt trên các đối tượng biến tính khác nhau và thu được kết quả khả quan<sup>7-12</sup>. Phương pháp sốc nhiệt sử dụng sự thay đổi nhiệt độ đột ngột trong một khoảng thời gian ngắn gây ra những biến đổi sâu trên bề mặt vật liệu nhưng không làm ảnh hưởng đến tính chất của cấu trúc khối. Điều này rất phù hợp với việc chế tạo các vật liệu xúc tác dị thể nơi mà các phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt. Bên cạnh đó, phương pháp này còn tiết kiệm năng lượng, thời gian điều chế và chi phí sản xuất so với các phương pháp phức tạp khác. Chúng tôi đã tiến hành biến tính sốc nhiệt ZnO với các tiền chất chứa đồng khác nhau là  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Kết quả cho thấy tiền chất  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  cho hoạt tính quang xúc tác cao hơn cả<sup>12</sup>. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung chú ý vào tác động của hàm lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  trong quá trình biến tính sốc nhiệt ZnO lên cấu trúc, hình thái và hoạt tính quang xúc tác trong cả 2 vùng UV và Vis.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Điều chế xúc tác ZnO tinh khiết

Muối rắn  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  được cân 17,42 gam sau đó thêm tiếp 160,0 mL nước cất khuấy đến khi tan

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

### Liên hệ

Huỳnh Thị Kiều Xuân, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: htkxuan@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 17-3-2021
- Ngày chấp nhận: 29-4-2021
- Ngày đăng: 09-5-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i2.1042



### Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Trích dẫn bài báo này:** Luân N T, Khoa L T, Ngọc H C, Hưng N H K, Xuân H T K. Ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  lên hoạt tính quang xúc tác của ZnO biến tính với Cu bằng phương pháp sốc nhiệt. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1256-1265.

hết thu được dung dịch A. Dung dịch B được chuẩn bị bằng cách cân 10,00 gam  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  và hòa tan trong 160,0 mL nước cất. Cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A có khuấy từ thu được hỗn hợp huyền phù, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong vòng 1 giờ sau đó lọc rửa kết tủa và sấy khô ở  $120^\circ C$  trong vòng 1 giờ. Chất rắn sau khi sấy được nghiền mịn và nung ở  $500^\circ C$  trong vòng 2 giờ thu được ZnO tinh khiết. Nhiệt độ nung để phân hủy hoàn toàn  $ZnC_2O_4$  được tham khảo dựa trên nghiên cứu của M. Shamsipur<sup>13</sup>.

### Điều chế xúc tác ZnO biến tính với Cu

Tiến hành cân chính xác 0,5063 gam bột ZnO tinh khiết và ngâm tẩm trong 10,00 mL dung dịch  $Cu(NO_3)_2$  xM sao cho tỉ lệ  $\% nCu^{2+}/nZnO = 0; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0$  và 5,0. Hỗn hợp sau khi tẩm được sấy khô ở  $150^\circ C$  trong vòng 3 giờ sau đó được sốc nhiệt ở  $500^\circ C$  trong vòng 5 phút. Chất rắn sau khi sốc nhiệt được rửa sạch với nước cất và sấy khô thu được ZnO biến tính Cu ở các tỉ lệ khác nhau. Các mẫu được kí hiệu CuNZO-x-500 với x là % tỉ lệ mol giữa nguyên tử Cu và Zn.

### Quá trình khảo sát hoạt tính

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được khảo sát bằng cách tiến hành lấy 0,125 gam mẫu cho vào becher 500 mL có chứa sẵn dung dịch Methylene xanh  $2,10^{-5}$  M (MB). Hệ được đánh siêu âm trong vòng 3 phút trước khi tiến hành cân bằng hấp phụ trong bóng tối 1 giờ. Sau đó tiến hành rút 5,00 mL hỗn hợp để xác định nồng độ  $C_0$  ban đầu. Cứ sau mỗi 5 phút, 5,00 mL hỗn hợp được rút ra và kiểm tra nồng độ bằng phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 664 nm.

Quy trình khảo sát hoạt tính dưới bức xạ khả kiến được tiến hành tương tự với nồng độ MB là  $1,10^{-5}$  M và thời gian giãn cách giữa các lần rút mẫu là 30 phút.

### Các phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy X BRUKER ADVANCE – D8, thiết bị sử dụng đèn  $Cu K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , thể gia tốc và cường độ dòng lần lượt là 40 kV và 40 mA.

Hình thái và kích thước hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM trên máy JEM-1400 với thể gia tốc là 100 kV.

Thành phần bề mặt của các mẫu xúc tác được xác định thông qua phổ hồng ngoại (FT-IR) và quang phổ điện tử tia X (XPS). Thiết bị được sử dụng lần lượt là Tensor 27 Bruker với và Kratos Axis Ultra DLD với nguồn Al- $K\alpha$  (1486,6 eV) hoạt động ở 150 W dưới áp suất 107 mbar. Đối với các tín hiệu thu được trên phổ XPS đều

được hiệu chỉnh theo vị trí C1s với năng lượng liên kết 285 eV có nguồn gốc từ cacbon nhiễm bẩn trên bề mặt.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

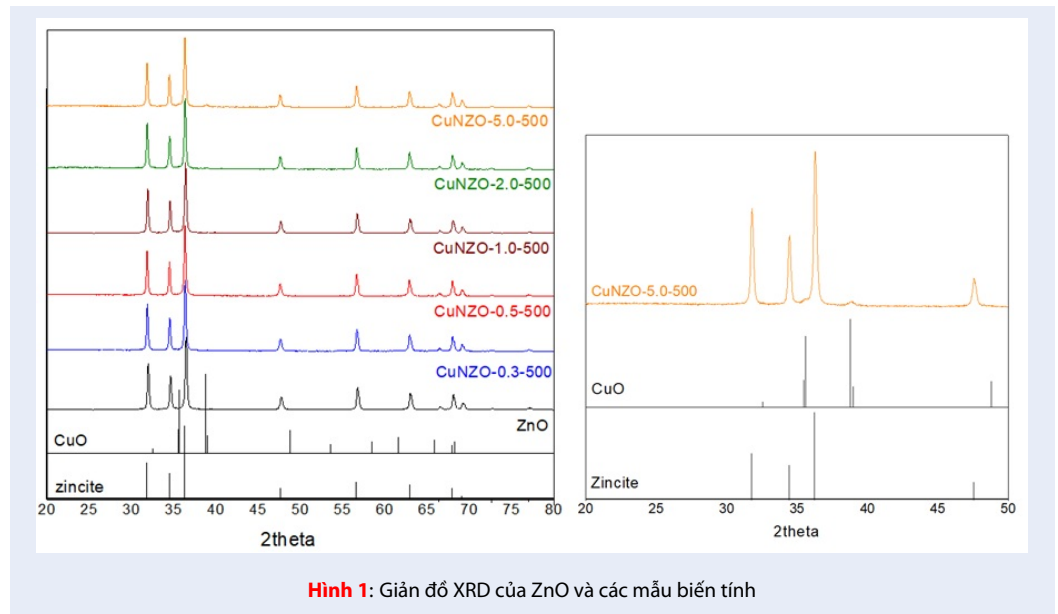
### Cấu trúc và hình thái

Kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X dạng bột thể hiện trong Hình 1 cho thấy ZnO ban đầu có các mũi với cường độ cao tại vị trí  $2\theta = 31,82^\circ; 34,41^\circ; 36,22^\circ; 47,60^\circ$  ứng với các mặt mạng lần lượt là (100), (002), (101) và (102). Điều này chứng tỏ rằng ZnO nằm ở cấu trúc wurtzite thuộc nhóm không gian P63mc. Tất cả các mẫu biến tính đều có cùng vị trí các mũi với cường độ tương tự như ZnO ban đầu chứng tỏ rằng các mẫu biến tính cũng chứa pha wurtzite. Chúng tôi không quan sát thấy sự xuất hiện của bất kì pha tạp nào ngoại trừ mẫu CuNZO-5.0-500 có hàm lượng Cu biến tính Cu cao nhất là 5,0% với sự xuất hiện thêm một mũi tại vị trí nhiễu xạ  $2\theta = 35,59^\circ$  và  $38,80^\circ$  thuộc mặt mạng lần lượt là (-111) và (111) của CuO teronite. Sự hiện diện của pha CuO cũng được báo cáo trong mẫu  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$  được điều chế bằng phương pháp sol-gel trong nghiên cứu của L. H. Lian cùng các cộng sự<sup>14</sup>. Tương tự như vậy cho mẫu Cu@ZnO 5% được điều chế thông qua phương pháp đốt cháy nhanh của tác giả K. V. Chamdekar và các cộng sự<sup>15</sup>. Ngoài ra, các mũi có độ đối xứng cao, đường nền phẳng chứng tỏ rằng các mẫu có độ tinh thể hóa cao.

Kết quả kính hiển vi điện tử truyền qua TEM được trình bày ở Hình 2 cho thấy rằng các hạt xúc tác có hình thái đa diện và kết tụ với nhau, kích thước hạt nằm trong khoảng từ 20–100 nm. Không có sự khác biệt lớn nào khi so sánh giữa mẫu ZnO và các mẫu biến tính.

### Phân tích liên kết bề mặt và thành phần các nguyên tố trên bề mặt

Hình 3 trình bày kết quả phổ hồng ngoại (FT-IR) của các mẫu xúc tác cho thấy sự biến đổi rõ rệt trong vùng dao động liên kết của kim loại và oxygen M-O khi hàm lượng Cu biến đổi. Đây là vùng dao động của liên kết Zn-O lẫn Cu-O (nếu có), tuy nhiên do hàm lượng Cu rất thấp nên các mũi Cu-O (nếu có) sẽ bị lẫn trong đường nền và các mũi Zn-O có cường độ cao, nên chúng tôi mặc định rằng các dao động trong vùng này là của liên kết Zn-O. Các mẫu CuNZO-0.5-500 và CuNZO-1.0-500 có hình dạng tương tự nhau với sự dịch chuyển mũi Zn-O(I) về vùng có số sóng cao hơn và mũi Zn-O(III) về vùng có số sóng thấp hơn, trong khi mũi Zn-O(II) gần như biến mất. Mẫu CuNZO-5.0-500 có hình dạng và tỉ lệ mũi tương tự với



Hình 1: Giản đồ XRD của ZnO và các mẫu biến tính

ZnO tinh khiết, có sự dịch chuyển nhẹ của mũi Zn-O(I) về vùng có số sóng cao hơn và 2 mũi Zn-O(II), Zn-O(III) hầu như không dịch chuyển so với ZnO.

Sự khác biệt bề mặt của các mẫu được làm rõ hơn qua kết quả phổ quang điện tử tia X (XPS) của các mẫu được trình bày trong Hình 4 và Bảng 1. Mũi tại 1021,4-1044,5 eV ( $Zn_I$ ) thuộc về  $Zn^{2+}$  trong mạng tinh thể<sup>16,17</sup>. Cả 2 mẫu biến tính đều xuất hiện thêm một lượng nhỏ thành phần Zn mới nằm ở vị trí năng lượng liên kết thấp hơn tại 1019,2-1041,9 eV ( $Zn_{II}$ ) và 1017,6-1040,4 eV ( $Zn_{III}$ ). Khi phân tách thành phần tín hiệu O 1s thu được mũi có năng lượng liên kết 530,2 eV thuộc về  $O^{2-}$  trong mạng tinh thể và mũi 531,8 eV thuộc về O trong nhóm OH trên bề mặt<sup>18,19</sup>. Các mẫu biến tính cũng có thêm thành phần O mới có năng lượng liên kết thấp tại 528,6 eV ( $O_{III}$ ). Ngoài ra, mẫu CuNZO-0.5-500 còn có thêm mũi tại 527,1 eV ( $O_{IV}$ ). Kết quả thu được cho thấy rằng các mẫu biến tính với Cu đều xuất hiện thành phần Zn và O mới, điều này chứng tỏ quá trình biến tính sốc nhiệt đã gây ra sự xáo trộn các nguyên tử trên bề mặt, các nguyên tử sau khi bị xử lý nhiệt đã rời khỏi vị trí cân bằng cũ và tiến đến những vị trí khác hoặc bị thay thế bởi nguyên tử khác trong mạng tinh thể từ đó làm thay đổi môi trường hóa học xung quanh dẫn đến giá trị năng lượng liên kết bị biến đổi.

Mẫu CuNZO-1.0-500 có một mũi với cường độ nhỏ tại năng lượng liên kết 932,5 eV được cho là thuộc về Cu 2p trên bề mặt<sup>20</sup>, trong khi mẫu CuNZO-0.5-500 không quan sát thấy mũi liên quan đến Cu. Điều này rất có thể do hàm lượng Cu biến tính quá nhỏ (0,5% mol) nên mũi liên quan đến Cu 2p đã bị hòa lấp trong

đường nền. Từ các kết quả XPS trên có thể thấy vai trò của  $Cu(NO_3)_2$  là ổn định các khuyết tật được tạo ra trong quá trình sốc nhiệt, vì vậy cấu trúc của ZnO không thể hoàn nguyên lại trạng thái ban đầu. Kết quả này được báo cáo qua mẫu TS-ZnO trong nghiên cứu của tác giả T. K. X. Huynh, ZnO được sốc nhiệt nhưng không có mặt  $Cu(NO_3)_2$  không làm xuất hiện các khuyết tật trên bề mặt<sup>11</sup>.

Để tìm hiểu rõ hơn về tác động của quá trình sốc nhiệt ZnO với  $Cu(NO_3)_2$  ở các hàm lượng khác nhau, chúng tôi tiến hành tính toán tỉ lệ ion  $O^{2-}/Zn^{2+}$  và OH/Zn dựa vào diện tích các mũi tương ứng, kết quả được trình bày trong Bảng 2.

Dựa vào kết quả từ Bảng 2, mẫu ZnO tinh khiết có tỉ lệ  $O^{2-}/Zn^{2+} = 1,00$  phù hợp với tỉ lệ hợp thức. Các mẫu biến tính có hàm lượng nhóm OH trên bề mặt giảm so với ZnO. Bên cạnh đó, các mẫu biến tính đều có tỉ lệ  $O^{2-}/Zn^{2+}$  khác biệt so với tỉ lệ hợp thức, mẫu CuNZO-0.5-500 có khác biệt lớn nhất, sai lệch 17% so với tỉ lệ hợp thức.

### Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Khi nồng độ ban đầu của các phẩm màu hữu cơ không cao thì tốc độ giảm cấp phẩm màu có thể được mô tả thông qua phản ứng giả bậc 1<sup>21,22</sup>. Bằng cách xây dựng đồ thị  $\ln(C_0/C_t)$  theo thời gian t ta có thể thu được hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng từ hệ số góc của đường thẳng. Hệ số hồi quy cao  $R^2 > 0,99$  thì kết quả càng phù hợp và độ chính xác càng cao.

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được trình bày trong Hình 5 và Hình 6 cho thấy rằng hằng số tốc độ biểu kiến của các mẫu biến tính hầu hết

**Bảng 1: Kết quả phổ XPS của các mẫu ZnO, CuNZO-0.5-500 và CuNZO-1.0-500**

	C 1s	Zn 2p <sub>3/2-1/2</sub> I	Zn 2p <sub>3/2-1/2</sub> II	Zn 2p <sub>3/2-1/2</sub> III	O 1s I	O 1s II	O 1s III	O 1s IV	Cu 2p <sub>3/2</sub>
ZnO	B.E. eV	285	286,6	289	1021,4-1044,5	530,2	531,8		
	%	13	1,94	2,38	34,32	34,33	14,03		
CuNZO-0.5-500	B.E. eV	285	286,8	289,1	1021,4-1044,4	1019,2-1041,9	1017,7-1040,1	531,8	528,7
	%	14,45	5,32	2,09	25,06	3,06	2,43	11,23	2,28
CuNZO-1.0-500	B.E. eV	285	286,6	289	1021,4-1044,4	1019,4-1042,3	1017,6-1040,4	531,8	528,6
	%	15,55	2,41	2,48	30,98	2,26	1,58	11,03	1,2
					31,5	2,28	2,97	528,6	932,5
									0,99

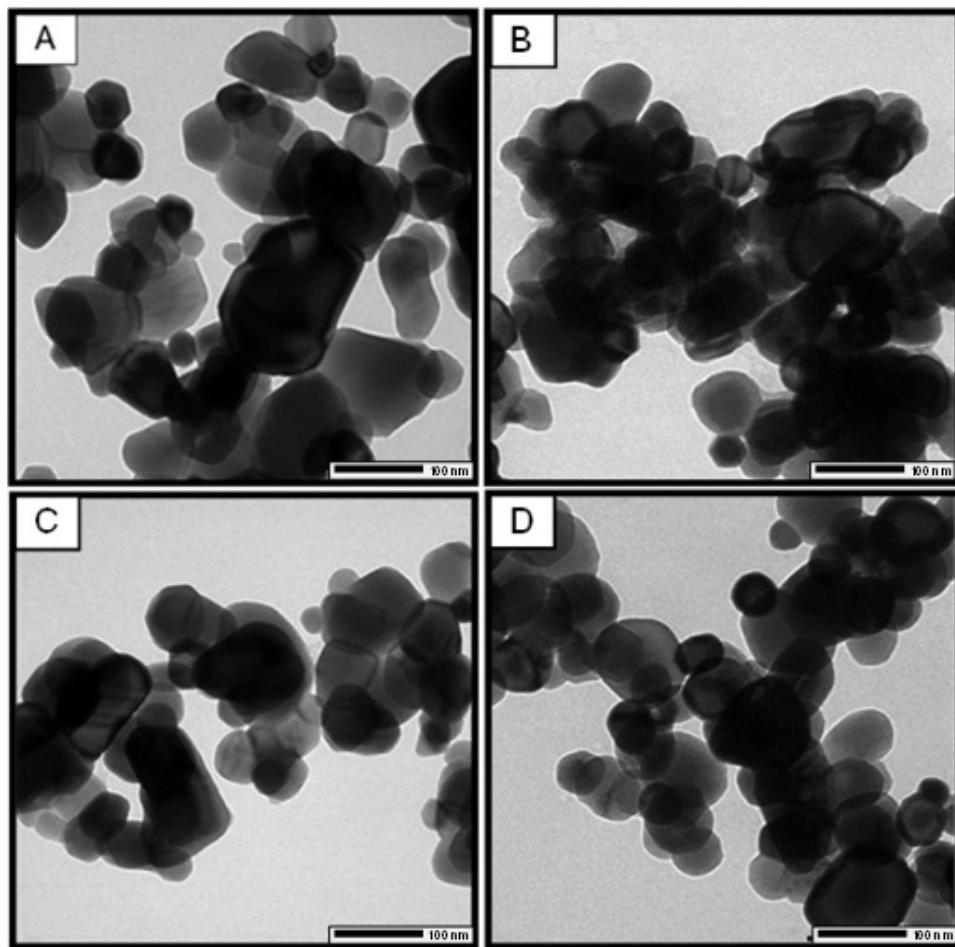
Zn<sub>1</sub>: Zn<sup>2+</sup> trong mạng tinh thể

Zn<sub>II</sub>, Zn<sub>III</sub>: Zn<sup>2+</sup> bị oxy hóa hơn hoặc nằm trong môi trường ít ion O<sup>2-</sup>.

O<sub>1</sub>: O<sup>2-</sup> trong mạng tinh thể.

O<sub>II</sub>: Nhóm hydroxyl trên bề mặt.

O<sub>III</sub>, O<sub>IV</sub>: O<sup>2-</sup> nằm trong môi trường nhiều Zn<sup>2+</sup> hơn.



**Hình 2:** Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua TEM của các mẫu xúc tác (A) ZnO, (B) CuNZO-0.5-500, (C) CuNZO-1.0-500 và (D) CuNZO-5.0-500

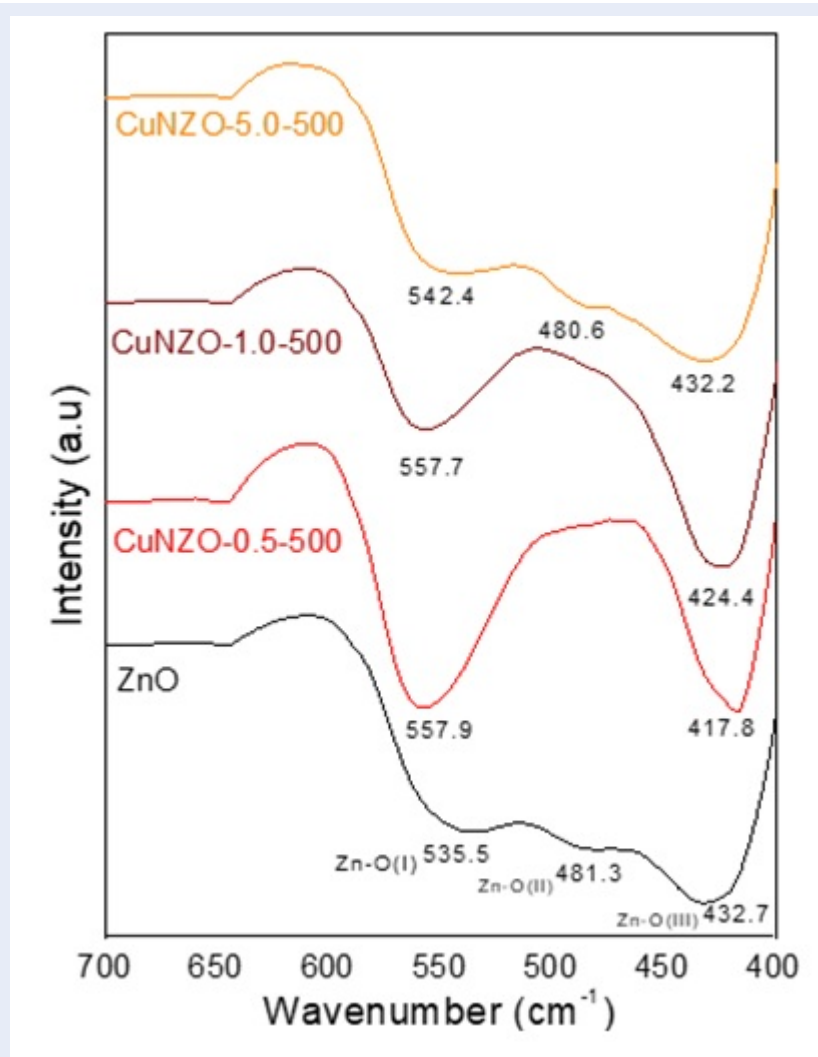
**Bảng 2:** Tỷ lệ các nguyên tử được tính toán dựa theo diện tích mũi từ phổ XPS của các mẫu

Mẫu		ZnO	CuNZO-0.5-500	CuNZO-1.0-500
Tỷ lệ nguyên tử tính theo diện tích mũi	$O_I+O_{III}+O_{IV}/Zn$	1,00	1,17	0,94
	$O_{II}/Zn$	0,41	0,37	0,32

đều cao hơn ZnO ban đầu trong cả vùng UV lẫn vùng Vis. Giá trị hằng số k tăng khi hàm lượng Cu tăng và đạt cực đại khi hàm lượng Cu biến tính là 0,5% sau đó hoạt tính giảm khi tiếp tục gia tăng hàm lượng Cu biến tính. Mẫu CuNZO-0.5-500 có kết quả hoạt tính quang xúc tác cao nhất ( $k_{UV} = 6,901 \text{ giờ}^{-1}$ ,  $k_{VIS} = 0,224 \text{ giờ}^{-1}$ ), cụ thể có k gấp ZnO 2,1 lần trong vùng UV và 1,3 lần trong vùng Vis. Mẫu CuNZO-5.0-500 có hoạt tính không thay đổi so với ZnO thậm chí giảm nhẹ trong vùng UV.

## BIỆN LUẬN

Kết quả phân tích XRD và TEM của các mẫu không thấy có sự khác biệt nào đáng kể khi thay đổi hàm lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  biến tính, chứng tỏ rằng quá trình biến tính sốc nhiệt không làm thay đổi cấu trúc tinh thể cũng như hình dạng của các hạt xúc tác. Tuy nhiên các dữ liệu FTIR và XPS cho thấy sự biến đổi rõ rệt tính chất bề mặt của các mẫu xúc tác khi hàm lượng Cu biến đổi. Như vậy, sự thay đổi hoạt tính xúc tác của các mẫu biến tính chịu ảnh hưởng nhiều từ những



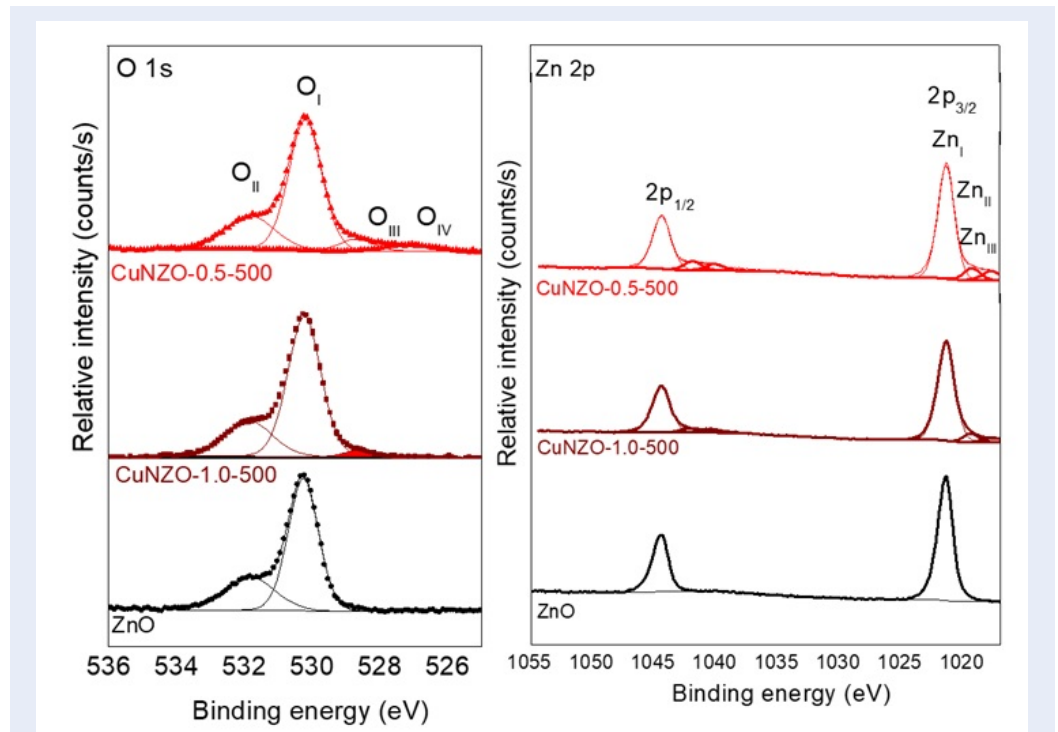
Hình 3: Phổ FT-IR của ZnO và các mẫu biến tính

thay đổi trên bề mặt của vật liệu.

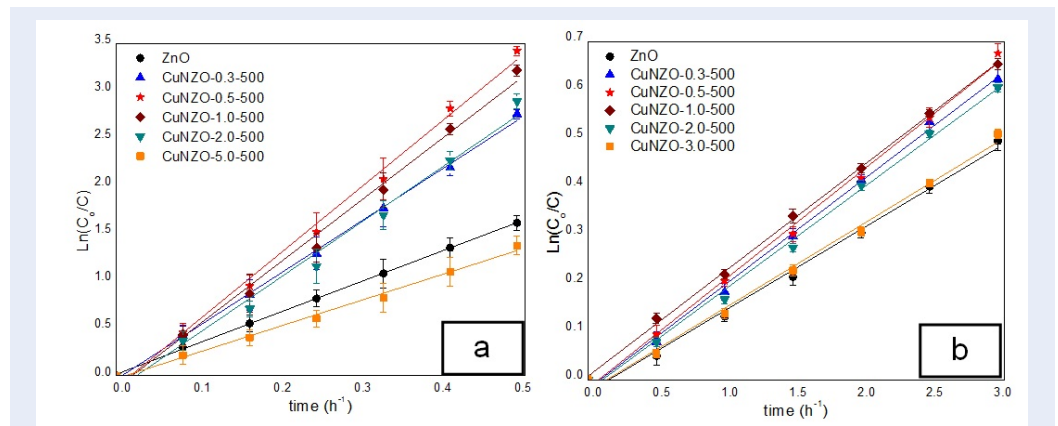
Phương pháp phân tích bề mặt FT-IR cho thấy hai mẫu CuNZO-0.5-500 và CuNZO-1.0-500 (là 2 mẫu có hoạt tính cao nhất) có sự thay đổi về hình dạng, cường độ và vị trí của các mũi hấp thụ so với ZnO ban đầu. Tuy nhiên khi hàm lượng Cu tăng đến 5,0% (mẫu CuNZO-5.0-500 có hoạt tính thấp nhất), vị trí hấp thụ của các mũi hầu như không thay đổi về cả hình dạng lẫn cường độ so với ZnO ban đầu. Ngoài ra, đây cũng là mẫu xuất hiện pha tạp CuO trên giản đồ XRD. Từ các quan sát này có thể cho rằng việc biến tính sốc nhiệt với hàm lượng Cu thấp đã ảnh hưởng lên độ bền liên kết Zn-O trên bề mặt dẫn đến sự thay đổi về hoạt tính quang xúc tác của các mẫu. Khi hàm lượng Cu biến tính lên đến 5,0%, sự xuất hiện của pha tạp CuO bên ngoài có xu hướng kéo các nguyên tử Cu

ra khỏi bề mặt ZnO làm cho tác nhân Cu không còn ảnh hưởng quá nhiều đến độ bền liên kết bề mặt Zn-O, kết quả là phổ FT-IR của mẫu này tương tự ZnO và hoạt tính của chúng cũng vậy.

Kết quả XPS cho thấy có sự khác biệt rõ ràng về thành phần bề mặt của các mẫu biến tính. Tỷ lệ  $O^{2-}/Zn^{2+}$  của mẫu ban đầu ZnO hoàn toàn trùng với tỷ lệ hợp thức là 1,00, trong khi lại khác biệt trên hai mẫu biến tính khảo sát CuNZO-0.5-500 và CuNZO-1.0-500 cho thấy có sự xuất hiện các khuyết tật lỗ trống trên bề mặt. Tỷ lệ  $O^{2-}/Zn^{2+}$  là 1,17 ở mẫu CuNZO-0.5-500 đã chứng tỏ rằng trên bề mặt mẫu này có tồn tại vị trí lỗ khuyết Zn; trong khi giá trị 0,97 của mẫu CuNZO-1.0-500 thể hiện có khuyết tật lỗ trống O. Một số công bố cho rằng 2 kiểu lỗ khuyết Zn và O đều góp phần làm giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ



Hình 4: Phổ XPS của O 1s và Zn 2p của các mẫu ZnO, CuNZO-0.5-500 và CuNZO-1.0-500



Hình 5: Đồ thị  $\ln(C_0/C_t)$  theo t của ZnO và các mẫu biến tính (a) trong vùng UV; (b) trong vùng VIS.

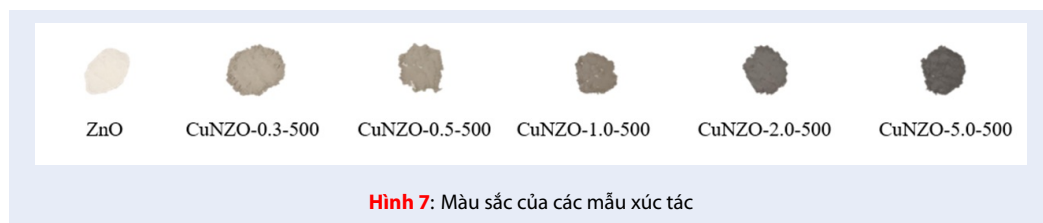
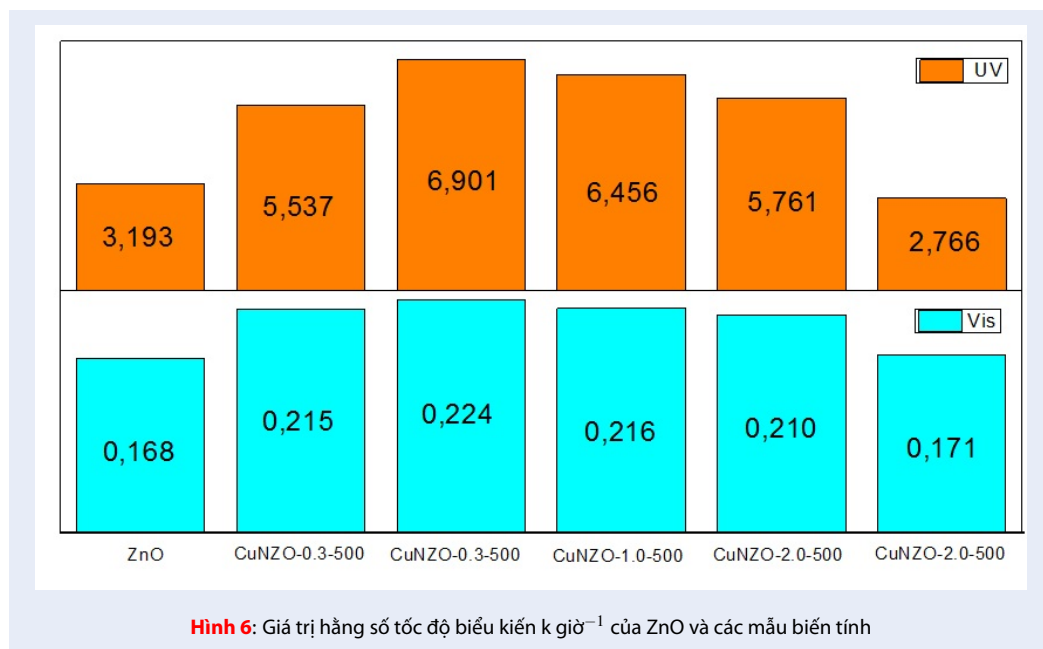
trống quang sinh, từ đó tăng cường hoạt tính quang xúc tác<sup>23</sup>.

Ngoài ra, Hình 7 cho thấy các mẫu biến tính đều có màu sắc khác với màu trắng của ZnO tinh chất, và độ đậm màu tăng khi hàm lượng Cu biến tính tăng. Điều này cho thấy có khả năng luôn có một lượng rất nhỏ CuO trên bề mặt vật liệu, lớp phủ này liên kết với ZnO bên trong tạo thành kiểu liên kết p-n junction mà theo một số công bố việc hình thành liên kết kiểu này cũng làm tăng cường hiệu suất phân tách các

hạt mang điện<sup>24</sup>. Tuy nhiên ảnh hưởng này lên hoạt tính quang xúc tác (nếu có) theo chúng tôi sẽ không tác động mạnh như khuyết tật trên bề mặt vì mẫu CuNZO-5.0-500, có hàm lượng CuO cao nhất nhưng bề mặt ZnO ít biến đổi nhất, có hoạt tính quang xúc tác thấp nhất trong các mẫu khảo sát.

### KẾT LUẬN

Quá trình sốc nhiệt ZnO với hàm lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  khác nhau từ 0,3 đến 5,0% mol không làm thay đổi cấu



trúc tinh thể và hình thái của vật liệu mà chỉ tác động đến tính chất bề mặt của các mẫu và làm xuất hiện các lỗ khuyết Zn hay O trên bề mặt. Mẫu CuNZO-0.5-500 có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất trong cả vùng UV và VIS với hằng số tốc độ phản ứng lần lượt là  $k_{UV} = 6,901 \text{ giờ}^{-1}$ ,  $k_{VIS} = 0,224 \text{ giờ}^{-1}$ . Khi hàm lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  đạt 5,0% mol, có sự hình thành pha CuO cùng với bề mặt ZnO ít biến đổi, hoạt tính quang xúc tác giảm. Các kết quả này góp phần khẳng định một lần nữa là các khuyết tật trên bề mặt (lỗ trống Zn, O hoặc các nguyên tử Zn nằm ở vị trí không cân bằng) đã góp phần tăng cường khả năng phân tách electron và lỗ trống quang sinh từ đó cải thiện hoạt tính quang xúc tác của các mẫu.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) với mã số: 104.03-2016.43.

### DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

UV: Ultraviolet

Vis: Visible

XRD: X-ray Diffraction

TEM: Transmission electron microscopy

FTIR: Fourier transform infrared

MB: Methylene Blue

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

### ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Nguyễn Thế Luân: Thực hiện thực nghiệm, thu thập xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

Lê Tiến Khoa: Xử lý kết quả phổ XPS, đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa bản thảo.

Hoàng Châu Ngọc: Hỗ trợ thực nghiệm.

Nguyễn Hữu Khánh Hưng: Đóng góp chuyên môn, giải thích các kết quả thực nghiệm.

Huỳnh Thị Kiều Xuân: Định hướng nghiên cứu, đóng góp chuyên môn và chỉnh sửa bản thảo cuối cùng.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Coronado JM, Fresno F, Hernández-Alonso MD, Portela R. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. *Green Energy Technol.* 2013; Available from: [10.1007/978-1-4471-5061-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9).
- Shannon RD, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* 1976;A32:751–761. Available from: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- Zhang Z, Yi JB, Ding J, Wong LM, Seng HL, Wang SJ, Tao JG, Li GP, Xing GZ, Sum TC, Huan CHA, Wu T, Cu-Doped ZnO Nanoneedles and Nanonails: Morphological Evolution and Physical Properties, *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:9579–9585. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp710837h>.
- Tao YM, Ma SY, Chen HX, Meng JX, Hou LL, Jia YF, Shang XR, Effect of the oxygen partial pressure on the microstructure and optical properties of ZnO:Cu films, *Vacuum.* 2011;85(7):744–748. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.11.009>.
- Lu Y, Lin Y, Xie T, Shi S, Fan H, Wang D, Enhancement of visible-light-driven photoresponse of Mn/ZnO system: photogenerated charge transfer properties and photocatalytic activity, *Nanoscale.* 2012;4(20):6393–4000. PMID: 22951578. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2nr31671d>.
- Suwarnkar MB, Dhabbe RS, Kadam AN, Garadkar KM. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *Ceram. Int.* 2014;40(4):5489–5496. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.137>.
- Le TK, Flahaut D, Martinez H, Pigot T, Nguyen HKH, Huynh TKX. Surface fluorination of single-phase TiO<sub>2</sub> by thermal shock method for enhanced UV and visible light induced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 2014;144:1–11; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.027>.
- Le TK, Nguyen TMT, Nguyen HTP, Nguyen TKL, Lund T, Nguyen HKH, Huynh TKX, Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by surface modification with KF using thermal shock method, *Arab. J. Chem.* 2020;13(1):1032–1039; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.006>.
- Nguyen HTP, TMT Nguyen, Hoang CN, Le TK, Lund T, Nguyen HKH, Huynh TKX, Characterization and photocatalytic activity of new photocatalysts based on Ag, F-modified ZnO nanoparticles prepared by thermal shock method, *Arab. J. Chem.* 2020;13(1):1837–1847; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.018>.
- Le TK, Flahaut D, Foix D, Blanc S, Nguyen HKH, Huynh TKX, Martinez H, Study of surface fluorination of photocatalytic TiO<sub>2</sub> by thermal shock method, *J. Solid State Chem.* 2012;187:300–308; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.034>.
- Le TK, Nguyen TL, Hoang CN, Nguyen DKA, Lund T, Nguyen HKH, Huynh TKX, Formation of surface defects by thermal shock method for the improved photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, *J. Asian Ceram. Soc.* 2020;8(1):193–202; Available from: <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1720900>.
- Nguyen TL, Le TK, Lund T, Nguyen HKH, Huynh TKX, Impact of copper-containing precursors on the photocatalytic activity of Cu-modified ZnO nanoparticles, *Int. J. Nanotechnol.* 2020;17:514–528; Available from: <https://doi.org/10.1504/IJNT.2020.111321>.
- Shamsipur M, Roushani M, Pourmortazavi SM, Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 2013;48:1275–1280; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.032>.
- Hui-lian L, Jing-hai Y, Yong-jun Z, Ya-xin W, Mao-bin W, Structures and Properties of Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O Nanoparticles by Sol-gel Method, *Chem. Res. Chin. Univ.* 2009;25(4):430–432.
- Chandekar KV, Shkir M, Al-Shehri BM, AlFaify S, Halor RG, Khan A, Al-Namshah S, Hamdy MS, Visible light sensitive Cu doped ZnO: Facile synthesis, characterization and high photocatalytic response, *Mater Charact.* 2020;165:110387; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110387>.
- Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE, Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 1982;3(4):190; Available from: <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>.
- Uddin MT, Nicolas Y, Olivier C, Toupance T, Servant L, Muller MM, Kleebe HJ, Ziegler J, Jaegermann W, Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO Heterojunction Photocatalysts Showing Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes, *Inorg. Chem.* 2012;51(14):7764–7773; PMID: 22734686. Available from: <https://doi.org/10.1021/ic300794j>.
- Zheng JH, Song JL, Li XJ, Jiang Q, Lian JS, Experimental and first-principle investigation of Cu-doped ZnO ferromagnetic powders, *Cryst. Res. Technol.* 2011;46(11):1143–1148; Available from: <https://doi.org/10.1002/crat.201100397>.
- Dupin JC, Gonbeau D, Vinatier P, Levasseur A, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys Chem Chem Phys.* 2000;2(6):1319–1324; Available from: <https://doi.org/10.1039/a908800h>.
- Lazcano P, Batzill M, Diebold U, Haberle P, Oxygen adsorption on Cu/ZnO (0001)-Zn, *Phys. Rev. B Condens. Matter,* 2008;77(3):035435; Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035435>.
- Kumar KV, Porkodi K, Rocha F, Langmuir - Hinshelwood kinetics - A theoretical study, *Catal. Commun.* 2008;9(1):82–84; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>.
- Hermann JM, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today,* 1999;53(1):115–129; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- Pan L, Wang S, Mi W, Song J, Zou JJ, Wang Li, Zhang X, Undoped ZnO abundant with metal vacancies, *Nano Energy.* 2014;9:71–79; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.029>.
- Sapkota BB, Mishra SR, Preparation and Photocatalytic Activity Study of p-CuO/n-ZnO composites, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012;1443:19–26; Available from: <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1438>.

# Influence of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ content used in thermal shock method on the photocatalytic activity of Cu-Modified ZnO nanoparticles

Nguyen The Luan, Le Tien Khoa, Hoang Chau Ngoc, Nguyen Huu Khanh Hưng, Huynh Thi Kieu Xuan\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

The Cu doped ZnO photocatalysts were prepared on ZnO substrate modified with copper nitrate by thermal shock method with different ratio % molar Cu : Zn = 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 in order to study the impacts of copper content on the photocatalytic activity of ZnO under both UV and Vis light irradiation. The crystal structure, morphology bulk and surface were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their photocatalytic activities were studied via time-dependent degradation of methylene blue in aqueous solution. The results exhibit that crystal structure and morphology of Cu doped ZnO photocatalysts is not modified significantly than ZnO original but surface characteristics changed greatly. The photocatalyst was doped with copper content under 2% showed formation of Cu species. These samples perform photocatalytic activity higher than ZnO. The CuNZO-0.05-500 had the highest rate constants for methylene blue degradation ( $k_{UV} = 6,901 \text{ h}^{-1}$ ,  $k_{VIS} = 0,224 \text{ h}^{-1}$ ), which are about 2.2 times and 1.3 times higher than unmodified ZnO under UV light and Vis light, respectively. However, the CuNZO-5.0-500 which had the formation of CuO phase and unchangeable ZnO's surface has photocatalytic activity similar to pure ZnO.

**Key words:** Cu doped ZnO, photocatalysis, thermal shock, X-ray photoelectron spectroscopy, surface modification, copper nitrate, defects

University of Science, VNU-HCM,  
Vietnam

## Correspondence

**Huynh Thi Kieu Xuan**, University of  
Science, VNU-HCM, Vietnam

Email: htkxuan@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 17-3-2021
- Accepted: 29-4-2021
- Published: 09-5-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i2.1042



## Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Luan N T, Khoa L T, Ngoc H C, Hưng N H K, Xuan H T K. **Influence of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  content used in thermal shock method on the photocatalytic activity of Cu-Modified ZnO nanoparticles.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1256-1265.