

Tổng hợp màng mỏng quang xúc tác ZnO biến tính Ag, F bằng phương pháp sốc nhiệt

Nguyễn Trịnh Anh Minh^{1,2}, Lê Tiến Khoa^{1,2}, Tống Phạm Minh Nguyệt^{1,2}, Đoàn Kim Hoa^{1,2},
Nguyễn Hữu Khánh Hưng^{1,2}, Huỳnh Thị Kiều Xuân^{1,2,*}



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

TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc màng mỏng nano ZnO được tổng hợp thành công bằng phương pháp phủ quay sol–gel trên chất nền đồng mạ kẽm và sau đó được biến tính bằng phương pháp sốc nhiệt. Quá trình biến tính được thực hiện với tác nhân riêng lẻ như NaF hoặc AgNO₃ hoặc kết hợp đồng thời cả AgNO₃ và NaF. Các phương pháp XRD, Raman, FTIR, FESEM, EDX, phổ hấp thụ UV–khả kiến được sử dụng nhằm đánh giá ảnh hưởng của phương pháp sốc nhiệt và các tác nhân biến tính lên đặc tính của các mẫu. Quá trình phân hủy methylene xanh cùng một số phẩm nhuộm khác dưới bức xạ UVA và ánh sáng khả kiến được áp dụng để đánh giá hoạt tính quang xúc tác. Kết quả cho thấy phương pháp sốc nhiệt hầu như không ảnh hưởng đến cấu trúc khối mà chỉ ảnh hưởng đến bề mặt của các mẫu, thông qua việc hình thành cấu trúc chuỗi vách, tạo các khuyết tật bề mặt và gia tăng số lượng nhóm hydroxyl bề mặt. Những tác động này khi đi kèm với tác nhân biến tính phù hợp đã giúp cải thiện ấn tượng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Giữa các mẫu, màng mỏng nano ZnO được biến tính đồng thời với hai tác nhân AgNO₃ và NaF thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt nhất trong cả vùng UVA ($k_{app} = 0,174 \text{ h}^{-1}$) và vùng ánh sáng khả kiến ($k_{app} = 0,0299 \text{ h}^{-1}$), chứng tỏ tác động hiệp đồng thú vị của hai tác nhân biến tính trên.

Từ khóa: xúc tác quang hóa, màng mỏng ZnO, sốc nhiệt, biến tính Ag, F, phủ quay sol–gel

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Huỳnh Thị Kiều Xuân, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: htkxuan@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 10-9-2024
- Ngày sửa đổi: 18-12-2024
- Ngày chấp nhận: 21-2-2025
- Ngày đăng: 31-3-2025

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i1.1407>



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.



GIỚI THIỆU

Kể từ lần đầu tiên được phát hiện bởi tác giả Akira Fujishima¹, quá trình quang xúc tác đã liên tục được nghiên cứu sâu rộng bởi cộng đồng khoa học trên thế giới với hàng loạt công bố khoa học trong thời gian dài, không chỉ trong lĩnh vực năng lượng mà còn cho những vấn đề về sinh thái và môi trường^{2,3}. Đã có một số lượng lớn các vật liệu bán dẫn được đề nghị cho ứng dụng quang xúc tác, như TiO₂^{4,5}, CdS^{6,7}, SnO₂^{8,9}, CeO₂¹⁰... trong đó, kẽm oxide (ZnO) được cho là một trong những xúc tác quang hóa hấp dẫn nhất bởi giá thành rẻ, dễ tổng hợp và độ bền hóa học cao. Dưới bức xạ phù hợp, ZnO có thể bị kích thích để hình thành cặp electron–lỗ trống quang sinh, kéo theo một loạt các phản ứng tiếp nối để sinh ra các gốc tự do có khả năng phản ứng cao. Tuy nhiên, giống với một số vật liệu xúc tác quang hóa khác, sự tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh hoàn toàn có thể xảy ra, kèm theo các quá trình giải phóng nhiệt hoặc photon, dẫn đến giảm hiệu suất quang xúc tác. Quá trình tái tổ hợp này có thể diễn ra trong khoảng thời gian 10–100 ns¹¹. Ngoài ra, vì vùng cấm rộng (3,37 eV)^{12,13}, ZnO gần như chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại, đây cũng là một nhược điểm

khiến vật liệu này khó hoạt động tốt dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên.

Nhằm giải quyết các vấn đề trên, nhiều nghiên cứu đã đề nghị biến tính ZnO với các dị nguyên tố kim loại hoặc phi kim¹⁴. Sự hiện diện của những nguyên tố phi kim (N, C, S, F...) được cho rằng có thể tạo ra các mức năng lượng trung gian trong cấu trúc điện tử của ZnO, nhờ đó giúp giảm năng lượng vùng cấm và cho phép ZnO hoạt động dưới ánh sáng khả kiến^{15,16}. Đặc biệt, trong số các phi kim, fluorine (F) là nguyên tố có độ âm điện lớn nhất, nên quá trình fluorine hóa có thể gây ra nhiều khuyết tật trên bề mặt, ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc điện tử của vật liệu^{17,18}. Mặt khác, quá trình pha tạp kim loại đã được chứng minh có thể làm giảm tốc độ tái tổ hợp electron–lỗ trống quang sinh, từ đó nâng cao hoạt tính của xúc tác quang hóa^{19,20}. Thí dụ, sự hiện diện của Ag trên bề mặt ZnO đã được báo cáo có khả năng mở rộng vùng bức xạ hấp thụ của xúc tác nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt^{21,22} cũng như trì hoãn quá trình tái tổ hợp electron–lỗ trống quang sinh²³. Thật vậy, một số kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm đã cải thiện thành công hoạt tính quang xúc tác của ZnO trong cả hai vùng bức xạ UVA và bức xạ khả kiến, thông qua các quá trình biến tính với tác nhân F trên ZnO bột²⁴

Trích dẫn bài báo này: Minh N T A, Khoa L T, Nguyệt T P M, Hoa D K, Hưng N H K, Xuân H T K. **Tổng hợp màng mỏng quang xúc tác ZnO biến tính Ag, F bằng phương pháp sốc nhiệt.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(1):3279-3295.

hoặc màng mỏng ZnO²⁵, biến tính màng mỏng ZnO bằng tác nhân Ag²⁶, bột ZnO biến tính với cả hai tác nhân Ag và F²⁷ bằng phương pháp sốc nhiệt. Đây là một phương pháp biến tính đơn giản, được thực hiện bằng cách cho các tác nhân biến tính hấp phụ trên bề mặt mẫu, sau đó nhanh chóng xử lý mẫu ở nhiệt độ cao trong một khoảng thời gian ngắn. Kết quả của những nghiên cứu này đã gợi ý rằng việc biến tính ZnO đồng thời bằng hai tác nhân F và Ag có thể phát triển trên các hình thức vật liệu khác để mở rộng khả năng ứng dụng.

Trong các công bố, các hạt xúc tác nano ZnO thường được phủ trên các chất nền như thủy tinh^{28,29}, vải cotton³⁰, sợi nylon-carbon³¹, ceramic³²... nhằm tạo ra một sản phẩm có khả năng dễ thu hồi và tái sử dụng. Mặc dù vậy, sự kết dính chưa hiệu quả giữa các hạt nano ZnO và bề mặt chất nền, cùng với tính chất cơ lý còn hạn chế là những thách thức mà các sản phẩm này có thể gặp phải. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đề nghị tổng hợp màng mỏng ZnO bằng phương pháp phủ quay sol-gel trên chất nền đồng mạ kẽm đã oxy hóa bề mặt rồi thực hiện sự biến tính đồng thời với các tác nhân Ag và F bằng phương pháp sốc nhiệt. Phương pháp sốc nhiệt là một phương pháp biến tính bề mặt đơn giản và nhanh chóng hơn so với các phương pháp biến tính khác. Quá trình sốc nhiệt được thực hiện bằng cách thay đổi đột ngột nhiệt độ của mẫu trong một khoảng thời gian ngắn mà chúng tôi đã sử dụng thành công trước đây^{25,26}. Việc lựa chọn tấm nền đồng mạ kẽm được oxy hóa bề mặt trước là một giải pháp mới, đơn giản và hiệu quả nhằm gia tăng khả năng bám dính của các hạt nano ZnO trên bề mặt chất nền, đồng thời cho phép tận dụng được tính chất cơ lý tốt của nền đồng, giúp việc sử dụng, thu hồi và tái sử dụng vật liệu trở nên dễ dàng hơn. Tiếp theo, màng mỏng ZnO được biến tính với Ag và F bằng phương pháp sốc nhiệt nhằm tăng cường hoạt tính quang xúc tác trong cả vùng ánh sáng tử ngoại cũng như vùng ánh sáng khả kiến.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng: zinc acetate dihydrate [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O], ethanol (C₂H₅OH), diethanolamine [NH(CH₂CH₂OH)₂], silver nitrate (AgNO₃), sodium fluoride (NaF), zinc chloride (ZnCl₂), boric acid (H₃BO₃), potassium chloride (KCl), hydrochloric acid (HCl), methylene blue (C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O), rhodamine B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃), methyl orange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) và sunset yellow (C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂). Các hóa chất này đều đạt chuẩn hóa chất phân tích và được mua từ Xilong Scientific Co. (Trung Quốc) và được sử dụng trực tiếp mà không trải qua các bước tinh chế thêm.

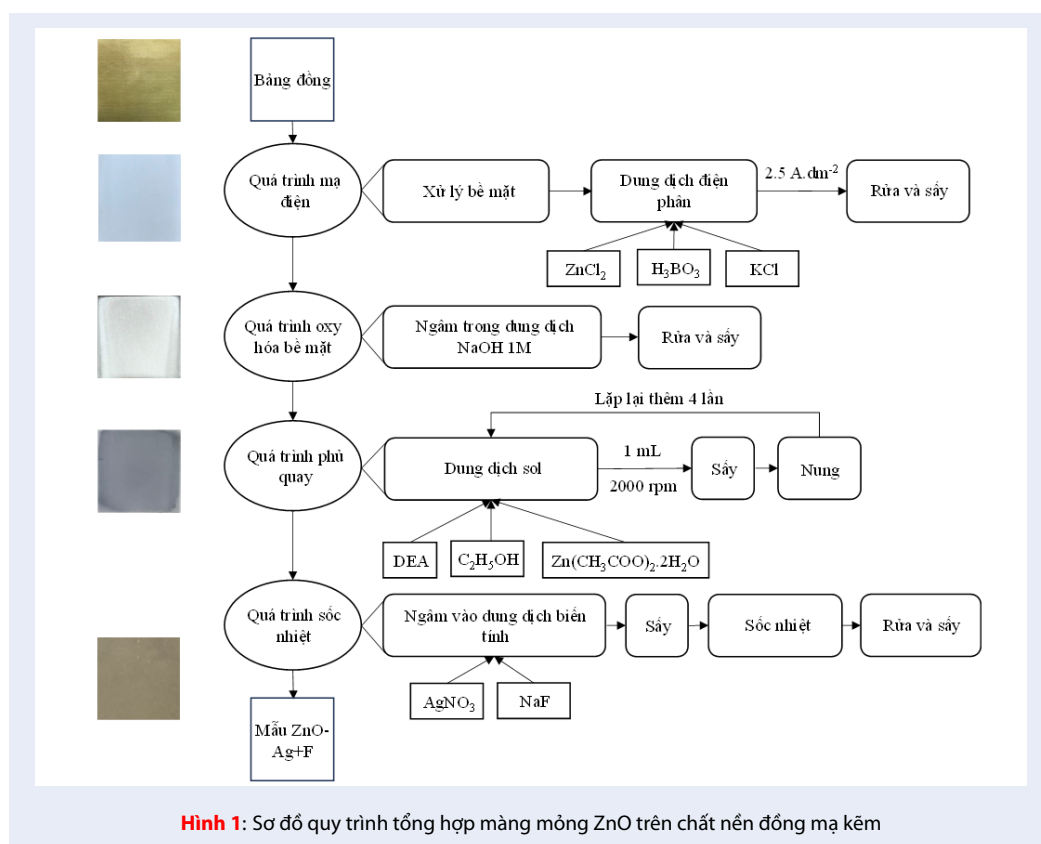
Tổng hợp màng mỏng ZnO trên nền đồng mạ kẽm

Quy trình tổng hợp mẫu màng mỏng ZnO được tóm tắt trong Hình 1. Đầu tiên, nhằm tạo ra chất nền ổn định cho phép việc tạo màng mỏng xúc tác ZnO diễn ra thuận lợi, cụ thể là gia tăng khả năng kết dính giữa các hạt nano ZnO và chất nền, các tấm đồng ban đầu trải qua quá trình tiền xử lý, bao gồm mạ kẽm và oxy hóa bề mặt. Cụ thể, các tấm đồng mỏng (70,0 mm x 25,0 mm x 0,5 mm) được xử lý bề mặt sơ bộ bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 1 M rồi đánh bóng bằng giấy nhám P1000 ướt, để loại bỏ các lớp oxide trên bề mặt. Nước cất và ethanol cũng được sử dụng trong quá trình rửa các tấm đồng giúp làm sạch và đồng nhất bề mặt. Tiếp đến, một hệ mạ kẽm được thiết lập với hai tấm kẽm nguyên chất đóng vai trò là cực dương và một tấm đồng mỏng làm cực âm, cùng dung dịch điện ly (1000 mL) chứa 25,0 g H₃BO₃, 60,0 g ZnCl₂ và 200,0 g KCl. Quá trình mạ kẽm diễn ra trong vòng 15 phút với dòng điện một chiều ổn định (DC) 2,5 A dm⁻². Các tấm đồng mạ kẽm này sau đó được oxy hóa bề mặt bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 1 M trong 10 phút nhằm chuyển lớp Zn(0) mỏng trên bề mặt thành lớp ZnO, rồi được rửa kỹ bằng nước cất. Cuối cùng, các tấm này được sấy khô ở 150°C trong 10 phút để thu được chất nền mong muốn.

Tiếp đến, các hạt nano ZnO được phủ lên bề mặt chất nền bằng phương pháp phủ quay sol-gel. Dung dịch sol được tạo thành từ các tiền chất zinc acetate dihydrate (6,652 g), diethanolamine (3,154 g) và ethanol, với vai trò lần lượt là tiền chất kẽm, chất ổn định và dung môi. Dung dịch nước cất (3,0 mL) được thêm vào dung dịch này nhằm thúc đẩy phản ứng thủy phân. Tấm nền Cu mạ Zn được cắt thành các tấm nhỏ hơn (25,0 mm x 25,0 mm x 0,5 mm) rồi được cố định chính giữa để phủ quay. Quá trình phủ quay được diễn ra khi từng giọt dung dịch sol liên tục được nhỏ xuống để quay với tốc độ 2000 vòng/phút trong điều kiện nhiệt độ phòng. Sau khi phủ quay, để nền được sấy khô ở 150°C trong 10 phút nhằm loại bỏ bớt dung môi trước khi được nung ở 500°C trong 5 phút. Quy trình phủ quay này được lặp lại năm lần liên tiếp nhằm đạt được độ dày màng mỏng ZnO thích hợp.

Biến tính bề mặt màng mỏng ZnO với tác nhân Ag, F bằng phương pháp sốc nhiệt

Các mẫu màng mỏng ZnO cố định trên tấm nền Cu mạ Zn được biến tính đồng thời với Ag và F bằng phương pháp sốc nhiệt. Đầu tiên, các mẫu được ngâm trong hỗn hợp dung dịch chứa 20,0 mL dung dịch AgNO₃ 3 mM và 20,0 mL dung dịch NaF 6 mM trong 5 phút. Các mẫu sau đó được sấy khô tại nhiệt độ



150°C trong 30 phút rồi trải qua quá trình sốc nhiệt tại 500°C trong 5 phút. Tiếp đó, mẫu được để nguội trong điều kiện nhiệt độ phòng và được rửa sạch bằng nước cất trước khi được tiếp tục sấy khô ở 150°C trong 15 phút. Mẫu thu được là sản phẩm ZnO được biến tính hoàn chỉnh, được kí hiệu là ZnO–Ag+F. Các mẫu chỉ biến tính riêng lẻ với Ag (ZnO–Ag) hoặc F (ZnO–F), hoặc chỉ trải qua quá trình sốc nhiệt với H₂O (ZnO–H₂O) cũng được tổng hợp nhằm mục đích so sánh.

Phương pháp phân tích

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để khảo sát cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu vật liệu. Giản đồ XRD được ghi trên thiết bị nhiễu xạ tia X EMPYREAN (PANalytical) sử dụng bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) với góc quét 2θ từ 30–80° và tốc độ quét 0,0260 ° s⁻¹. Dựa vào các kết quả giản đồ XRD thu được, kích thước tinh thể trung bình của các hạt nano ZnO (d , Å) và mật độ lệch mạng (δ , line m⁻²) của từng mẫu được tính toán theo những công thức sau³³:

$$d = k\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

$$\delta = 1/d^2 \quad (2)$$

Trong đó, d là kích thước tinh thể tương ứng với họ mặt mạng (hkl), k là hằng số phụ thuộc vào hình dáng tinh thể (0,94), λ là bước sóng của bức xạ đèn Cu K α (1,5406 Å), β là độ rộng tín hiệu tại điểm bán cực đại (FWHM), θ là góc nhiễu xạ và δ (line nm⁻²) là mật độ lệch mạng.

Khảo sát cấu trúc bề mặt và các khuyết tật bề mặt, phân tích phổ Raman được thực hiện với máy HORIBA XploRA One với nguồn bức xạ laser 532 nm. Đồng thời, hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố trên bề mặt của các mẫu màng mỏng được phân tích thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (FESEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), được chụp trên thiết bị HITACHI S-4800 với thể gia tốc 10 kV. Các nhóm chức hóa học trên bề mặt các mẫu cũng được phân tích thông qua phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier, được ghi trên thiết bị Frontier FT-IR/NIR ở nhiệt độ thường. Cuối cùng, đặc tính quang học của các mẫu được khảo sát thông qua kết quả phổ hấp thụ UV–khả kiến từ quang phổ kế V-770 UV-Visible/NIR (Jasco).

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu màng mỏng được đánh giá thông qua phản ứng giảm cấp các phẩm

nhuộm methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), methyl orange (MO) và sunset yellow (SY) dưới cả hai nguồn ánh sáng kích thích là đèn UVA (9-W Osram Dulux S) hoặc đèn ánh sáng khả kiến (9-W Radium 78). Ở mỗi lần khảo sát hoạt tính cho từng mẫu màng mỏng, ba tấm nền Cu mạ Zn chứa màng mỏng ZnO tương ứng đã được sử dụng. Những tấm nền này được ngâm vào một beaker chứa 250,0 mL dung dịch phẩm nhuộm với nồng độ 10^{-5} M (pH 7). Nhằm duy trì nhiệt độ của phản ứng ở 30°C, một hệ tuần hoàn nước được thiết lập bên ngoài hệ phản ứng. Dung dịch được khuấy trộn liên tục trong bóng tối suốt 1 giờ để quá trình hấp phụ các phân tử phẩm nhuộm lên bề mặt vật liệu đạt cân bằng. Sau đó, cả hệ phản ứng được chiếu sáng trong khoảng thời gian 3 giờ đối với khảo sát trong vùng UVA và 6 giờ đối với khảo sát trong vùng ánh sáng khả kiến. Từng 5 mL dung dịch được rút tại các mốc thời gian khác nhau. Nồng độ phẩm nhuộm còn lại trong dung dịch được xác định thông qua việc đo độ hấp thụ quang trên máy Helios Omega UV–Visible tại các bước sóng đặc trưng của từng phẩm nhuộm (664 nm cho MB, 558 nm cho RhB, 464 nm cho MO, và 480 nm cho SY).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước tinh thể

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu màng mỏng ZnO phủ trên chất nền Cu mạ Zn được khảo sát thông qua giản đồ XRD, như thể hiện trong Hình 2. Những giản đồ này có đường nền phẳng, cùng với các đỉnh nhiễu xạ nhọn và đối xứng, cho thấy các mẫu đã được tổng hợp với mức độ tinh thể hóa cao. Các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ 34,95°, 37,86°, 43,18°, 48,03°, 62,80° và 79,34° được xác định là tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng cho pha hợp kim Cu_5Zn_8 (theo JCPDS số 025-1228). Pha hợp kim này còn thể hiện một đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 37,86^\circ$, tương ứng với mặt mạng (321). Tuy nhiên đỉnh tín hiệu này chỉ xuất hiện ở các mẫu đã trải qua quá trình sốc nhiệt, cho thấy quá trình sốc nhiệt ở 500°C đã có những tác động nhất định đến chất nền. Bên cạnh đó, một chuỗi các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ 31,83°, 34,47°, 36,21°, 47,60°, 56,60° và 62,94°, xuất hiện ở tất cả các mẫu, được xác định thuộc về các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110) và (103) của pha wurtzite lục phương ZnO (theo JCPDS số 36-145). Điều này chứng minh quá trình tổng hợp màng mỏng ZnO trên chất nền Cu mạ Zn đã thành công ở tất cả các mẫu. Đặc biệt, đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 31,83^\circ$ có cường độ lớn nhất trong các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO pha wurtzite, gợi ý rằng mặt mạng (100) là mặt

mạng được định hướng phát triển ưu tiên trên bề mặt chất nền đồng mạ kẽm.

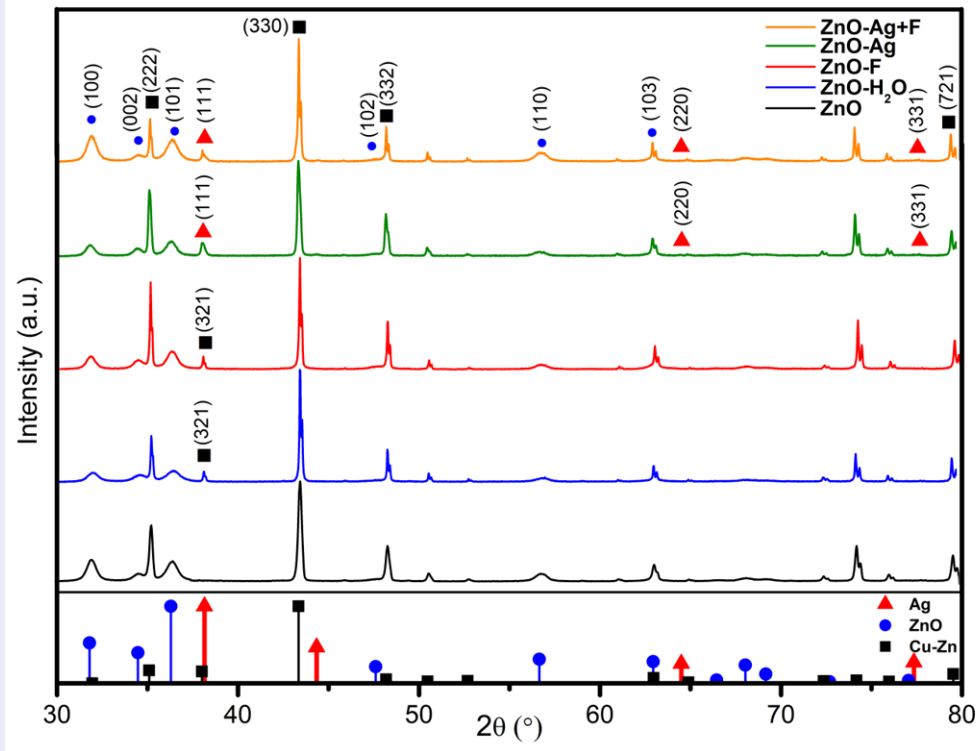
Ngoài ra, ở các mẫu ZnO–Ag và ZnO–Ag+F, giản đồ XRD còn thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ lần lượt là 37,88°, 64,71° và 77,54°, tương ứng với các mặt mạng (111), (220) và (311) đặc trưng của pha kim loại Ag lập phương tâm diện (theo JCPDS số 04-0783). Điều này cho thấy quá trình biến tính sốc nhiệt với tác nhân AgNO_3 đã thúc đẩy sự hình thành pha kim loại Ag trên bề mặt xúc tác.

Từ những giản đồ XRD trên, kích thước tinh thể và mật độ lệch mạng của các mẫu được tính toán và trình bày trong Bảng 1. Kết quả tính toán cho thấy phương pháp sốc nhiệt, khi sử dụng độc lập hoặc khi kết hợp với tác nhân biến tính AgNO_3 , không gây ra ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc khối của các mẫu. Ngược lại, đối với các mẫu có sự hiện diện của tác nhân biến tính NaF (ZnO–F, ZnO–Ag+F), mặc dù không có sự hiện diện của các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến F trong giản đồ XRD, kích thước tinh thể ZnO trong những mẫu này có sự suy giảm rõ ràng, đồng thời mật độ lệch mạng cũng tăng đáng kể, cho thấy tác nhân fluorine hóa có khuynh hướng ngăn cản sự phát triển và ổn định tinh thể của ZnO³⁴.

Cấu trúc bề mặt và các khuyết tật bề mặt

Hình 3 trình bày phổ Raman của các mẫu và Bảng 2 tóm tắt chi tiết các kết quả phân tích. Những phổ Raman thu được đều cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh tại các vị trí số sóng 330, 393, 432 và 573 cm^{-1} , tương ứng lần lượt với các dao động E_2 (high) – E_2 (low), A_1 transverse–optical (TO), E_2 high frequency và A_1 longitudinal optical (LO), đặc trưng cho ZnO. Đặc biệt, dao động E_2 (high) được xác định thuộc về pha wurtzite ZnO lục phương^{35,36}, phù hợp với kết quả XRD đã thu được. Ngoài ra, dao động A_1 (LO) thường được cho rằng liên quan đến sự hiện diện của các khuyết tật trong cấu trúc mạng ZnO, như lỗ khuyết oxy và/hoặc kẽm xâm nhập mạng^{37,38}.

Mặc dù phổ Raman của mẫu màng mỏng ZnO thuần và ZnO–H₂O khá tương đồng nhưng tỷ lệ cường độ của dao động A_1 (LO) so với E_2 (high) trong mẫu ZnO–H₂O lại nhỏ hơn, cho thấy quá trình sốc nhiệt đơn thuần với nước cũng có thể làm tăng số lượng khuyết tật bề mặt^{25,26}. Khi so sánh hai mẫu này với các mẫu đã được biến tính sốc nhiệt với các tác nhân Ag và/hoặc F, tín hiệu của dao động E_2 (high) có xu hướng dịch chuyển về phía số sóng lớn hơn. Đặc biệt, trong phổ của mẫu ZnO–Ag+F, sự trùng lặp giữa các tín hiệu khiến dao động E_2 (high) – E_2 (low) không thể quan sát được, nhưng tín hiệu của các dao động A_1 (TO), E_2 (high), và A_1 (LO) vẫn có thể được



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu màng mỏng ZnO được biến tính bề mặt.

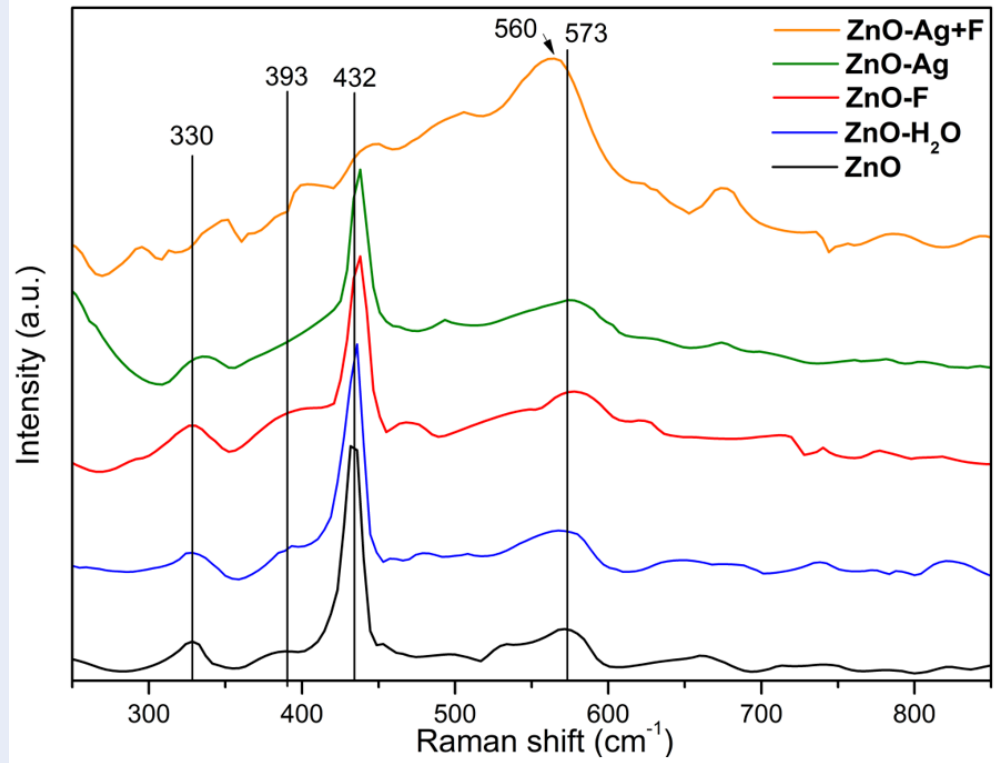
Bảng 1: Bảng kích thước trung bình của tinh thể và mật độ lệch mạng của các mẫu màng mỏng ZnO thông thường và mẫu màng mỏng ZnO biến tính bề mặt.

Mẫu	Kích thước tinh thể, d (Å)	Mật độ lệch mạng, $\delta \times 10^6$ (nm ⁻²)
ZnO	462,18	4,68
ZnO–H ₂ O	462,17	4,68
ZnO–F	227,30	19,36
ZnO–Ag	447,27	4,99
ZnO–Ag+F	308,12	10,53

nhận diện. Cụ thể, tín hiệu của A₁ (TO) và E₂ (high) có xu hướng dịch chuyển xanh khi mẫu ZnO được biến tính sốc nhiệt đồng thời với các tác nhân Ag và F. Ngược lại, dao động A₁ (LO) xuất hiện với cường độ cao hơn và dịch chuyển đỏ về vị trí số sóng 560 cm⁻¹. Sự dịch chuyển khoảng 13 cm⁻¹ về phía số sóng nhỏ hơn của tín hiệu A₁ (LO) được cho là có liên quan đến các khuyết tật bề mặt của ZnO^{39,40}. Hơn nữa, sự xuất hiện của một tín hiệu phổ rộng tại khoảng 490 cm⁻¹ trong cả hai mẫu ZnO-Ag và ZnO-Ag+F tương tự với các kết quả nghiên cứu trước đây về ZnO pha tạp Ag^{40,41}, có thể bắt nguồn từ sự tham gia của tác nhân Ag vào cấu trúc bề mặt của xúc tác ZnO.

Các nhóm chức trên bề mặt

Kết quả phổ FTIR (Hình 4) cung cấp thông tin về ảnh hưởng của phương pháp biến tính sốc nhiệt lên các nhóm chức bề mặt của các mẫu. Trong tất cả các mẫu, tín hiệu hấp thụ mạnh tại vùng đầu vân tay trong khoảng 434–439 cm⁻¹ được xác định thuộc về dao động hóa trị của liên kết Zn–O, minh chứng cho sự hiện diện của ZnO trên bề mặt chất nền^{42,43}. Trong các mẫu đã qua biến tính, phổ FTIR cho thấy một vùng hấp thụ lớn tại khoảng 3440–3450 cm⁻¹ và một tín hiệu nhỏ tại khoảng 1630 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của nối O–H bề mặt^{44,45}. So với mẫu màng mỏng ZnO



Hình 3: Phổ Raman của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu màng mỏng ZnO được biến tính bề mặt.

Bảng 2: Bảng tóm tắt số liệu kết quả Raman của các mẫu màng mỏng ZnO thông thường và mẫu màng mỏng ZnO biến tính bề mặt.

Mẫu	E_2 (high) – E_2 (low)	A_1 (TO)	E_2 (high)	A_1 (LO)
ZnO	330	393	432	573
ZnO–H ₂ O	330	394	432	570
ZnO–F	331	395	436	577
ZnO–Ag	333	-	438	575
ZnO–Ag+F	-	398	446	560

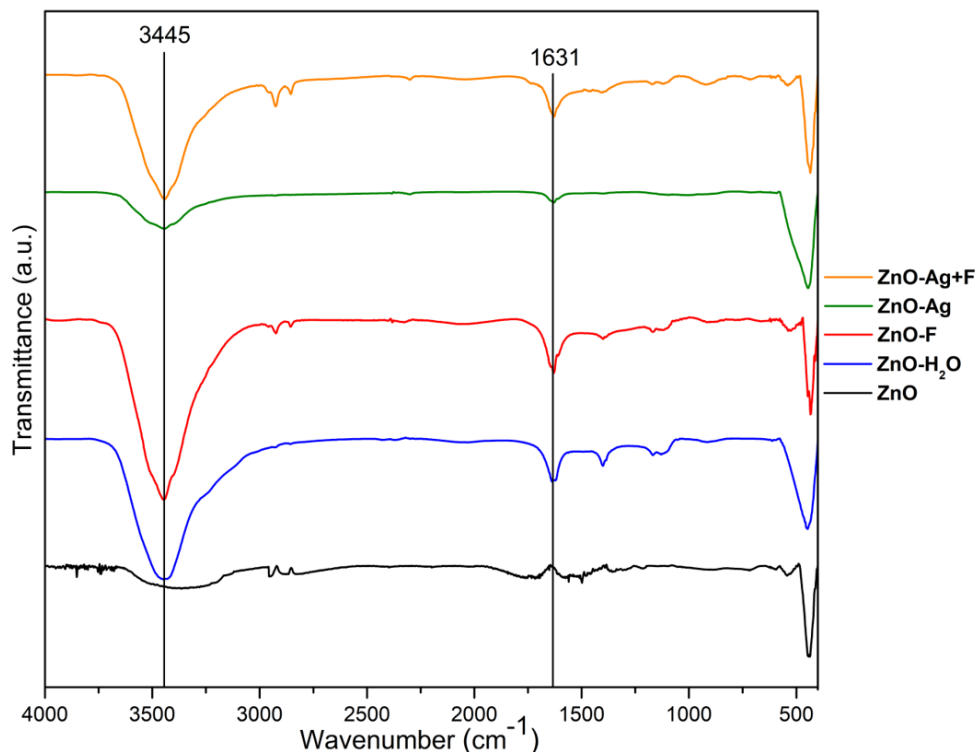
thuần, cường độ tín hiệu tại vùng hấp thụ liên quan đến nối O–H bề mặt tại 3445 cm^{-1} trong các mẫu biến tính đã được tăng cường đáng kể.

Đáng chú ý, tỷ lệ cường độ tín hiệu hấp thụ tại 3445 cm^{-1} của nối O–H bề mặt so với tín hiệu liên kết Zn–O trong mẫu ZnO–H₂O cao hơn so với mẫu ZnO thuần, chứng tỏ rằng ngay cả khi không có tác nhân biến tính, phương pháp sốc nhiệt vẫn có khả năng làm tăng số lượng nối O–H bề mặt của xúc tác. Trong số các mẫu biến tính, mẫu ZnO–F có tỷ lệ cường độ tín hiệu hấp thụ đặc trưng của nối O–H bề mặt với tín hiệu của liên kết Zn–O cao nhất, trong khi mẫu ZnO–Ag lại có tỷ lệ thấp nhất. Điều này cho

thấy quá trình biến tính sốc nhiệt với tác nhân F đã làm tăng đáng kể số lượng nối O–H bề mặt, trong khi tác nhân Ag không có ảnh hưởng rõ rệt đến các nối O–H bề mặt này.

Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố

Hình thái học bề mặt của các mẫu được minh họa trong Hình 5. Trong Hình 5a và 5b, bề mặt của mẫu ZnO thuần thể hiện một hình thái phức tạp, bao gồm các hạt nano ZnO kết tụ lại thành các chuỗi phân bố ngẫu nhiên và dày đặc trên chất nền Cu mạ Zn. Sau khi trải qua quá trình sốc nhiệt (mẫu ZnO–H₂O), cấu trúc chuỗi này trở nên rõ ràng hơn, trong đó, các chuỗi



Hình 4: Phổ FTIR của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu màng mỏng ZnO được biến tính bề mặt.

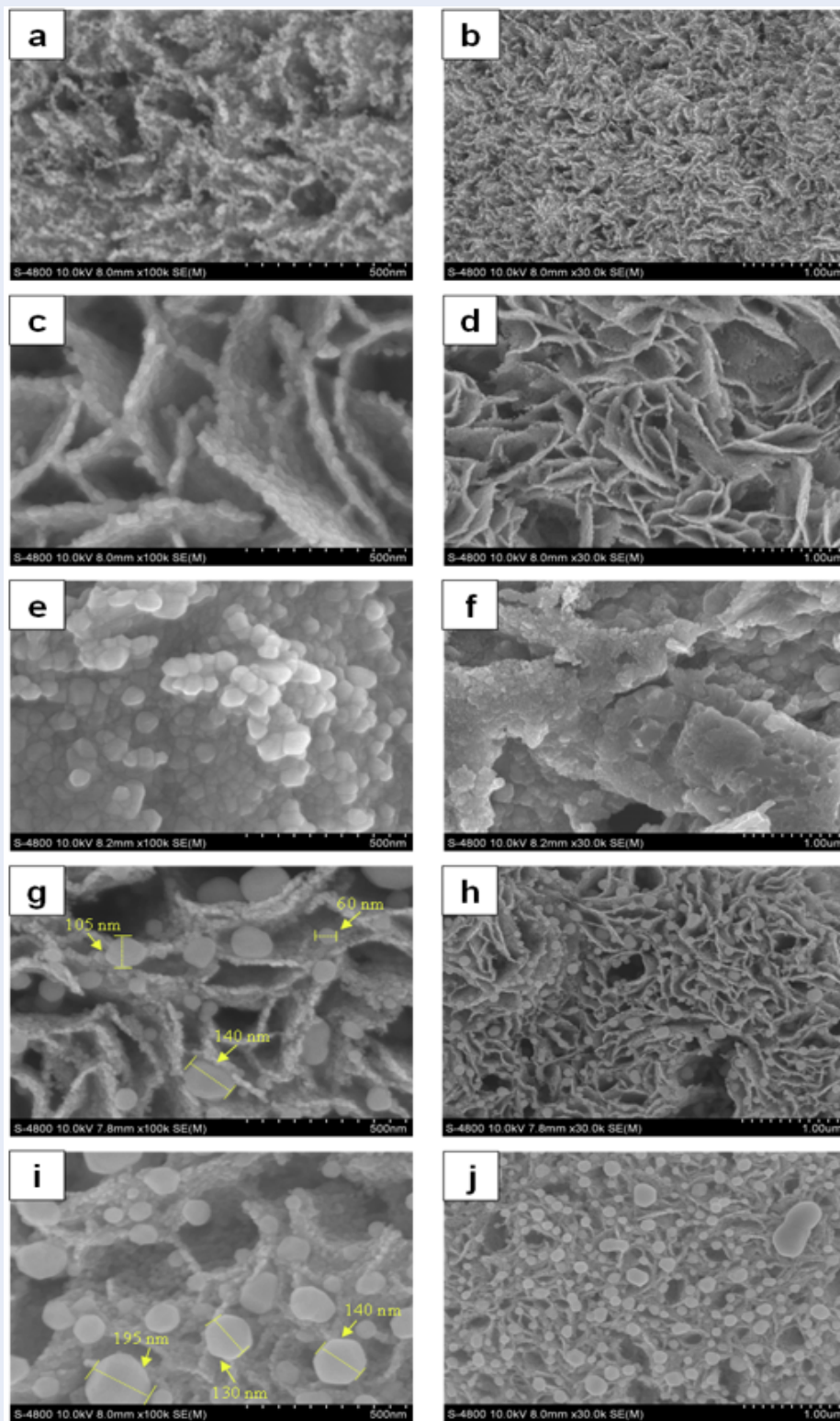
kết hợp lại, hình thành các vách ngăn bao phủ toàn bộ bề mặt mẫu và tạo nên một cấu trúc khoang vách được liên kết chặt chẽ (Hình 5c và 5d). Khoảng cách giữa các vách ngăn này dao động từ 160 đến 260 nm. Tuy nhiên, trong Hình 5e và 5f (mẫu ZnO–F), cấu trúc chuỗi-vách này gần như biến mất, các hạt nano ZnO có xu hướng tập hợp lại thành các khối lớn hơn. Sự biến đổi hình thái đáng kể này là kết quả của quá trình biến tính sốc nhiệt với tác nhân F.

Ngược lại, khi sử dụng tác nhân biến tính là Ag (mẫu ZnO–Ag), cấu trúc chuỗi-vách vẫn được duy trì (Hình 5g và 5h), với khoảng cách giữa các vách từ 80 đến 190 nm. Đồng thời, các hạt gần giống hình cầu xuất hiện và phân bố cả bên trong lẫn bên trên các vách này. Các hạt này có kích thước đa phân tán từ 50 đến 140 nm và được cho là các hạt kim loại Ag, điều này cũng được xác nhận qua kết quả XRD. Đặc biệt, khi kết hợp hai tác nhân Ag và F (mẫu ZnO–Ag+F), mặc dù có sự tác động của tác nhân F nhưng cấu trúc chuỗi-vách cùng các hạt nano Ag gần như không bị tác động, như thể hiện trong Hình 5i và 5j. Trong đó, khoảng cách giữa các vách lúc này nằm trong khoảng 50 đến 190 nm và kích thước các hạt kim loại Ag dao động trong khoảng 50–195 nm.

Thành phần nguyên tố bề mặt của các mẫu được phân tích bằng phương pháp phổ EDS. Chi tiết kết quả phân tích và phổ EDS của các mẫu lần lượt được trình bày trong Bảng 3 và Hình 6. Kết quả thu được cho thấy không có nguyên tố tạp chất nào được phát hiện trong tất cả các mẫu. Các nguyên tố Ag và/hoặc F được phát hiện trong các mẫu đã qua biến tính. Đối với các mẫu màng mỏng ZnO thuần và ZnO–H₂O, chỉ có sự hiện diện của hai nguyên tố kẽm và oxy, với tỷ lệ phần trăm nguyên tử gần bằng với công thức hợp thức của ZnO, cho thấy màng mỏng ZnO đã phủ kín toàn bộ bề mặt chất nền. Tuy nhiên, tỷ lệ phần trăm của nguyên tố oxy và kẽm trong mẫu ZnO thấp hơn so với mẫu ZnO–H₂O, đặc biệt, tỷ lệ này trong mẫu ZnO–F là cao nhất. Điều này có thể liên quan đến sự hình thành các nối O–H bề mặt, phù hợp với các kết quả Raman và FTIR đã được phân tích trước đó.

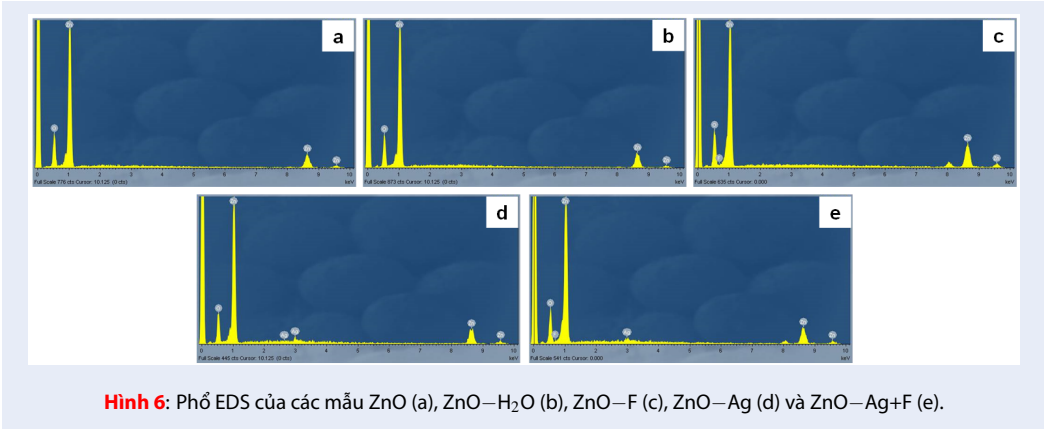
Đặc tính quang học

Phổ hấp thụ UV–Vis của các mẫu màng mỏng (Hình 7) cho thấy tất cả các mẫu đều có vùng hấp thụ mạnh trong khoảng 200–400 nm, điều này chứng tỏ khả năng thực hiện phản ứng xúc tác quang hóa khi được chiếu xạ UVA. Đáng chú ý, không có sự khác biệt đáng kể về vị trí các tín hiệu hấp thụ giữa ba mẫu ZnO,



Bảng 3: Bảng thành phần nguyên tố bề mặt và năng lượng vùng cấm của các mẫu màng mỏng ZnO thông thường và mẫu màng mỏng ZnO biến tính bề mặt.

Mẫu	O at. %	Zn at. %	F at. %	Ag at. %	E _g (eV)
ZnO	51,99	48,01	-	-	3,10
ZnO–H ₂ O	53,15	46,85	-	-	3,11
ZnO–F	52,98	45,34	1,68	-	3,12
ZnO–Ag	52,16	46,67	-	1,16	3,11
ZnO–Ag+F	50,17	47,15	1,59	1,09	3,11



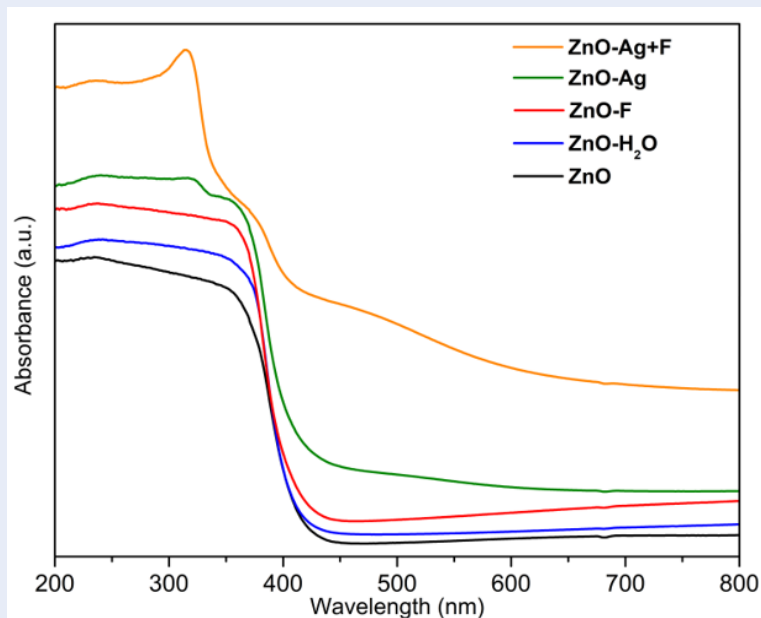
ZnO–H₂O, và ZnO–F. Tuy nhiên, ở phổ hấp thụ UV–Vis của mẫu ZnO–Ag và ZnO–Ag+F, một đỉnh hấp thụ cực đại xuất hiện tại bước sóng khoảng 315 nm, vốn không được quan sát thấy ở các còn lại. Hiện tượng này gợi ý rất có thể việc biến tính sốc nhiệt với tác nhân Ag đã giúp tăng cường khả năng hấp thụ tia UVA cho các mẫu xúc tác. Ngoài ra, phổ hấp thụ của hai mẫu này còn thể hiện một tín hiệu hấp thụ rộng trong khoảng 420–600 nm (thuộc vùng ánh sáng khả kiến), được cho là tín hiệu đặc trưng thuộc về hiệu ứng plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại Ag^{38,46,47}. Sự xuất hiện của vùng hấp thụ này có thể là nguyên nhân dẫn đến màu sắc đậm hơn và cho thấy khả năng hấp thụ các bức xạ thuộc vùng ánh sáng khả kiến của hai mẫu ZnO–Ag và ZnO–Ag+F mạnh mẽ hơn so với các mẫu ZnO, ZnO–H₂O, và ZnO–F. Hơn nữa, cường độ hấp thụ của mẫu ZnO–Ag+F vượt trội hơn so với mẫu ZnO–Ag, điều này có thể xuất phát từ sự khác biệt về kích thước của các hạt nano kim loại Ag giữa hai mẫu hoặc tác động hiệp đồng của hai tác nhân Ag và F.

Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu được tính toán thông qua biểu đồ Tauc (Hình 8). Các kết quả năng lượng E_g của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu ZnO biến tính bề mặt được trình bày chi tiết trong Bảng 3. Kết quả cho thấy không

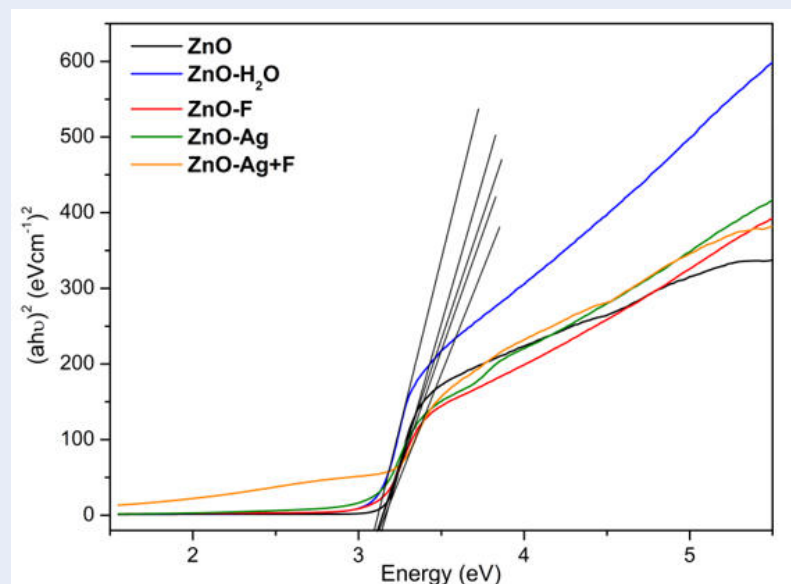
có sự thay đổi đáng kể về năng lượng vùng cấm giữa các mẫu biến tính sốc nhiệt và mẫu màng mỏng ZnO thông thường.

Hoạt tính quang xúc tác

Hình 9a và 9b minh họa biến thiên Ln(C₀/C) theo thời gian, với C₀ và C lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ tại các thời điểm khác nhau của phẩm nhuộm MB trong suốt quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu màng mỏng dưới bức xạ UVA và ánh sáng khả kiến. Có thể nhận thấy quá trình phân hủy MB trên các mẫu xúc tác đều tuân theo động học giả bậc 1. Chính vì vậy, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đối với phẩm nhuộm MB có thể được so sánh thông qua giá trị hằng số tốc độ phản ứng, như được thể hiện trong Bảng 4. Kết quả cho thấy ngoại trừ mẫu ZnO–F, tất cả các mẫu được biến tính sốc nhiệt, kết hợp với tác nhân biến tính hoặc chỉ sốc nhiệt, đều thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội hơn so với mẫu ZnO thông thường dưới hai vùng ánh sáng kích thích. Đặc biệt, trong số các mẫu, mẫu ZnO–Ag+F thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao nhất dưới sự chiếu xạ của bức xạ UVA (k_{app} = 0,174 h⁻¹) và ánh sáng khả kiến (k_{app} = 0,0299 h⁻¹), lần lượt gấp hơn khoảng 2,5 lần và khoảng 2,3 lần so với mẫu ZnO không biến tính. Bảng 5 so sánh hằng số tốc độ biểu kiến từ quá trình giảm cấp MB của các mẫu màng mỏng ZnO thông



Hình 7: Phổ hấp thụ UV–khả kiến của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu màng mỏng ZnO được biến tính bề mặt.



Hình 8: Biểu đồ Tauc của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu ZnO biến tính bề mặt.

thường và màng mỏng ZnO được biến tính sốc nhiệt Ag, F trong nghiên cứu này với các sản phẩm màng mỏng ZnO từ các nghiên cứu khác^{34,48-52}. Có thể nhận thấy rằng các mẫu này thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội hơn so với đa phần các mẫu màng mỏng được so sánh. Tuy nhiên, sự so sánh này chỉ có tính chất tham khảo, bởi vì những điều kiện thực nghiệm như phương pháp tổng hợp, liều lượng xúc tác, năng lượng nguồn phát xạ và nồng độ MB khác với điều kiện trong khảo sát này. Thí dụ, chỉ cần sử dụng nguồn phát xạ kích thích có năng lượng lớn là 500 W, thì hoạt tính quang xúc tác đã cho thấy sự khác biệt lớn với kết quả khảo sát này³⁴.

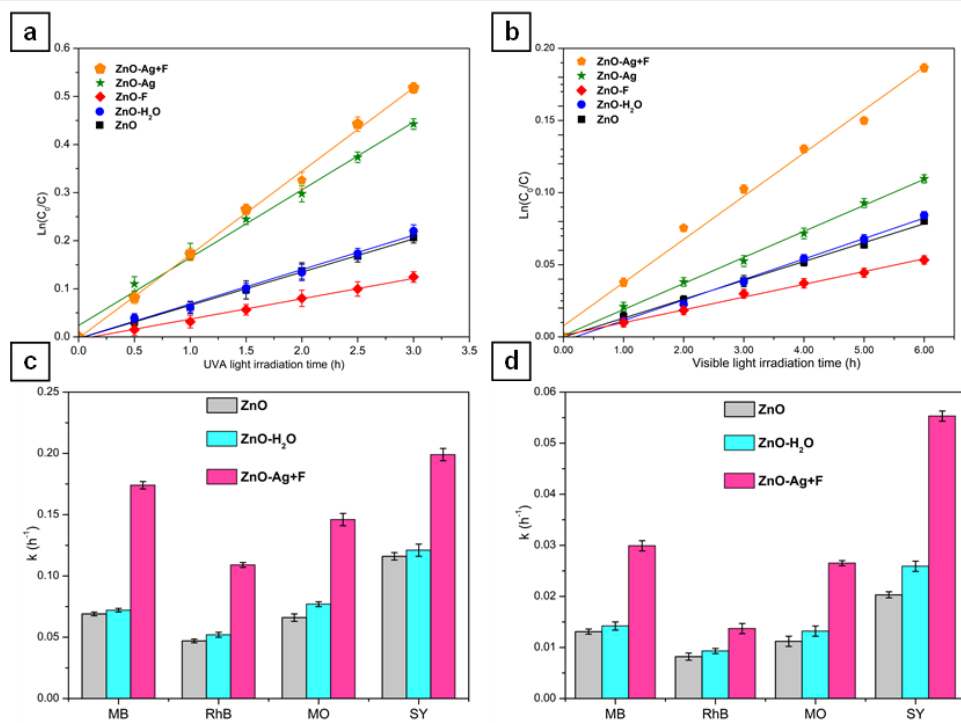
Bên cạnh đó, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu ZnO, ZnO-H₂O và ZnO-Ag+F còn được khảo sát trong phản ứng phân hủy các phẩm nhuộm khác: RhB, MO và SY. Kết quả các quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác trong vùng UVA và vùng ánh sáng khả kiến lần lượt được biểu diễn trong Hình 9c và 9d. Giữa các phẩm nhuộm này, SY là phẩm nhuộm bị phân hủy nhanh nhất trong sự hiện diện của các mẫu xúc tác quang hóa. Đồng thời, mẫu ZnO-Ag+F vẫn luôn là mẫu xúc tác quang hóa tốt nhất. Ngoài ra, mẫu ZnO-Ag+F còn được khảo sát khả năng tái sử dụng thông qua quá trình giảm cấp MB. Hoạt tính quang xúc tác của mẫu ZnO-Ag+F qua mỗi lần khảo sát được biểu diễn trong Hình 10.

BIỆN LUẬN

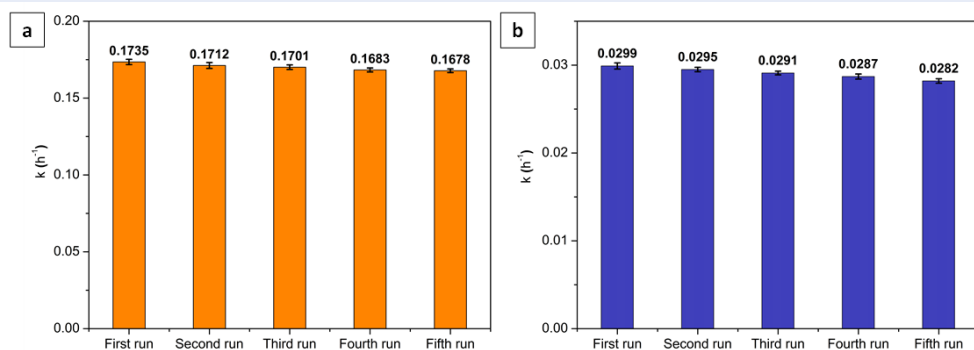
Quá trình biến tính sốc nhiệt không ảnh hưởng đến độ bền cơ lý của màng mỏng ZnO. Bên cạnh đó, với thời gian sốc nhiệt ngắn chỉ 5 phút, phương pháp sốc nhiệt không tác động đáng kể đến tính chất cơ lý của màng mỏng ZnO. Ngoài ra, kết quả giản đồ XRD cho thấy không có sự khác biệt của pha ZnO wurzite giữa mẫu màng mỏng ZnO thông thường và các mẫu ZnO được biến tính sốc nhiệt. Điều này cho thấy quá trình sốc nhiệt không ảnh hưởng đến cấu trúc khối của màng mỏng ZnO. Tuy nhiên, các kết quả phân tích bề mặt lại cho thấy quá trình sốc nhiệt thay đổi đáng kể cấu trúc bề mặt màng mỏng ZnO. Những kết quả thực nghiệm trên cho thấy quá trình sốc nhiệt có thể làm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của màng mỏng ZnO. Đồng thời, khi kết hợp sốc nhiệt với tác nhân biến tính phù hợp, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu còn được cải thiện hơn nữa. Theo kết quả từ ảnh FESEM, mẫu ZnO-H₂O có sự khác biệt rõ rệt về hình thái học bề mặt so với mẫu màng mỏng ZnO thuần với cấu trúc chuỗi-vách xuất hiện rõ ràng hơn. Cấu trúc chuỗi-vách đã được minh chứng là một yếu tố quan trọng quyết định hoạt tính quang xúc tác từ những nghiên cứu trước đây của chúng tôi^{25,26}. Cấu trúc này giúp gia tăng đáng kể diện tích bề mặt hiệu dụng

của chất xúc tác, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Ngược lại, ở mẫu ZnO-F, cấu trúc chuỗi-vách hầu như không xuất hiện, tương ứng với sự suy giảm hoạt tính quang xúc tác trong cả vùng UVA và vùng ánh sáng khả kiến. Mặc dù kết quả FTIR cho thấy mẫu ZnO-F có số lượng nhóm -OH bề mặt lớn nhất và các nhóm -OH này thường tham gia vào quá trình sản sinh các gốc tự do hydroxyl, giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác^{52,53} nhưng kết quả khảo sát này đã chứng tỏ sự hiện diện của cấu trúc chuỗi-vách là yếu tố quan trọng làm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của màng mỏng ZnO. Mặt khác, kết quả ảnh FESEM cho thấy cấu trúc chuỗi-vách vẫn hiện diện trong cả hai mẫu ZnO-Ag và ZnO-Ag+F, mặc dù cả hai đã trải qua quá trình sốc nhiệt. Điều này góp phần giúp giải thích hoạt tính quang xúc tác vượt trội của hai mẫu ZnO-Ag và ZnO-Ag+F so với mẫu ZnO thuần.

Ngoài ra, tác nhân AgNO₃ và sự hiện diện của các hạt nano kim loại Ag cũng được nhận thấy có vai trò quan trọng trong việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Kết quả phân tích XRD, FESEM và EDX đều khẳng định sự hiện diện của các hạt nano kim loại Ag trong hai mẫu màng mỏng ZnO-Ag và ZnO-Ag+F. Hình 11 minh họa cơ chế được đề xuất của phản ứng xúc tác quang hóa diễn ra trên các mẫu màng mỏng ZnO với sự hiện diện của các hạt Ag kim loại. Trong cấu trúc kết hợp của ZnO và Ag (Hình 11a), sự cân bằng mức năng lượng Fermi của Ag ($E_f(\text{Ag})$) và mức năng lượng vùng dẫn (E_{CB}) của ZnO diễn ra và hình thành một mức năng lượng Fermi mới (E_f'). Mức năng lượng E_f' thấp hơn so với mức năng lượng E_{CB} của ZnO dẫn đến hình thành hàng rào Schottky, cho phép các electron quang sinh di chuyển từ vùng dẫn của ZnO sang các hạt nano kim loại Ag^{54,55} dưới sự kích thích của bức xạ có năng lượng thích hợp. Nhờ đó, các gốc tự do được hình thành và phản ứng xúc tác quang hóa được xảy ra. Đặc biệt, quá trình di chuyển của các electron quang sinh này giúp kéo dài thời gian sống của các cặp electron-lỗ trống quang sinh, dẫn đến sự gia tăng hoạt tính quang xúc tác trong cả vùng bức xạ UVA và vùng ánh sáng khả kiến. Mặt khác, dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến, ZnO hầu như khó có thể kích hoạt phản ứng xúc tác quang hóa. Tuy nhiên, hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại Ag cũng góp phần tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của các mẫu màng ZnO-Ag và ZnO-Ag+F, đồng thời, hình thành các electron trên bề mặt Ag^{47,56}. Các electron sinh ra từ hiệu ứng plasmon bề mặt này sau khi được kích thích bởi ánh sáng khả kiến có thể di chuyển vào vùng dẫn của ZnO (Hình 11b), từ đó gia tăng hoạt tính quang xúc tác của hai mẫu này. Theo phổ hấp thụ UV-Vis, mẫu ZnO-Ag và ZnO-Ag+F đều có đỉnh hấp thụ



Hình 9: Đồ thị $\ln(C_0/C)$ theo thời gian giảm cấp MB dưới sự chiếu xạ tia UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b) của các mẫu màng mỏng ZnO không biến tính và mẫu màng mỏng ZnO được biến tính bề mặt. Biểu đồ hằng số tốc độ biểu kiến với các phẩm nhuộm khác nhau (MB, RhB, MO và SY) của mẫu ZnO thông thường, mẫu ZnO-H₂O và mẫu ZnO-Ag+F dưới sự chiếu xạ tia UVA (c) và ánh sáng khả kiến (d).



Hình 10: Hoạt tính quang xúc tác của mẫu ZnO–Ag+F trong 5 lần khảo sát liên tiếp thông qua quá trình giảm cấp MB dưới bức xạ kích thích tia UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b).

Bảng 4: Bảng so sánh hằng số tốc độ biểu kiến và hiệu suất chuyển hóa trên một đơn vị diện tích của các mẫu màng mỏng ZnO trong quá trình giảm cấp MB dưới sự chiếu xạ tia UVA và ánh sáng khả kiến.

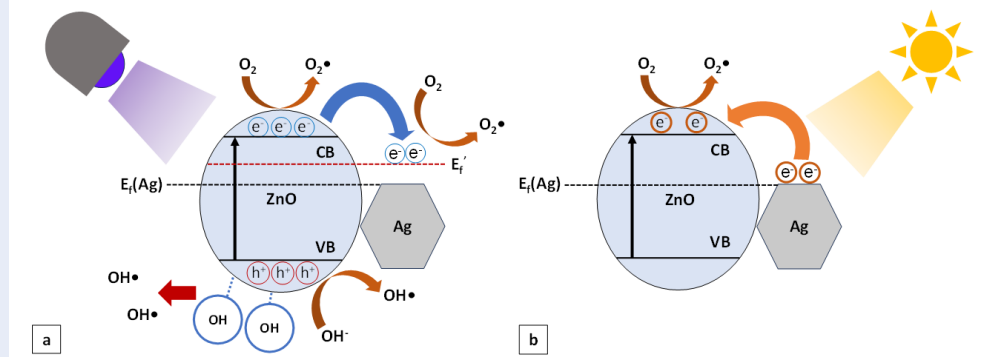
Mẫu	Dưới bức xạ UVA		Dưới ánh sáng khả kiến	
	Hằng số tốc độ biểu kiến (h ⁻¹)	Hiệu suất giảm cấp MB (%MB/cm ² màng mỏng)	Hằng số tốc độ biểu kiến (h ⁻¹)	Hiệu suất giảm cấp MB (%MB/cm ² màng mỏng)
ZnO	0,069	2,976	0,0131	1,232
ZnO-H ₂ O	0,072	3,17	0,0142	1,296
ZnO-F	0,042	1,87	0,0089	0,832
ZnO-Ag	0,141	5,73	0,0181	1,664
ZnO-Ag+F	0,174	6,46	0,0299	2,72

Bảng 5: So sánh hằng số tốc độ biểu kiến của mẫu ZnO–Ag+F của khảo sát này qua quá trình giảm cấp MB dưới sự chiếu xạ tia UVA và ánh sáng khả kiến với các tài liệu tham khảo.

Chất xúc tác	Phương pháp tổng hợp	[MB] (mM)	Nguồn bức xạ	kapp (h ⁻¹)	Tài liệu
Màng mỏng ZnO	Thủy nhiệt và phun xạ	~ 15	Đèn thủy ngân - 254 nm	0.144	48
Màng mỏng ZnO	Phun lắng đọng	~ 9.3	Ánh sáng Mặt Trời	0,102	49
Màng mỏng ZnO	Phun lắng đọng	50	UV - 20 W - 365 nm	0,15	50
Bột ZnO biến tính F	Phun lắng đọng	10	Ánh sáng khả kiến - 500 W	1,4526	34
Màng mỏng ZnO biến tính Ag	Sol-gel và phủ phun	~31	UVA - 10 W	0,5814	51
Màng mỏng ZnO biến tính Ag+F	Phủ quay sol-gel và phương pháp sốc nhiệt	10	UVA - 9 W	0,174	khảo sát này
			Ánh sáng khả kiến - 9 W	0,0299	

cực đại xuất hiện tại bước sóng khoảng 315 nm cùng với tín hiệu hấp thụ rộng trong khoảng 420–600 nm, trong đó, cường độ của các tín hiệu hấp thụ này trong mẫu ZnO–Ag+F xuất hiện với cường độ lớn hơn, giúp xúc tác này hoạt động hiệu quả nhất. Hơn nữa, hoạt tính quang xúc tác vượt trội của mẫu ZnO–Ag+F còn có thể đến từ tác động tương hỗ của các tác nhân biến tính AgNO₃ và NaF. Kết quả FTIR xác nhận rằng quá trình biến tính sốc nhiệt đồng thời với AgNO₃ và NaF đã giúp gia tăng số lượng nhóm –OH bề mặt. Trong đó, mẫu ZnO–Ag+F có số lượng nhóm –OH bề mặt vượt trội hơn hẳn so với mẫu ZnO–Ag, mặc dù số lượng này vẫn không nhiều bằng mẫu ZnO-F. Phổ Raman cũng cho thấy các khuyết tật bề mặt như lỗ trống oxygen và kẽm xâm nhập xuất hiện trong mẫu ZnO–Ag+F. Những khuyết tật này

hoạt động như các bẫy electron giúp ngăn cản quá trình tái tổ hợp của các cặp electron–lỗ trống quang sinh^{57,58}. Khi thời gian sống của các cặp electron–lỗ trống quang sinh được kéo dài, khả năng sản sinh các gốc tự do sẽ được gia tăng, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Ngoài ra, các khuyết tật này còn tạo ra các mức năng lượng trung gian gần vùng hóa trị của ZnO, từ đó tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và nâng cao hoạt tính quang xúc tác trong vùng bức xạ này^{59,60}. Bên cạnh đó, các nhóm –OH hiện diện trên ngay bề mặt cấu trúc ZnO cho phép phản ứng sản sinh gốc tự do OH• diễn ra thuận lợi hơn, như trong Hình 11a. Điều này góp phần giúp hoạt tính quang xúc tác của mẫu ZnO–Ag+F vượt trội hơn hẳn so với mẫu ZnO–Ag.



Hình 11: Sơ đồ cơ chế xúc tác quang hóa được đề xuất của các mẫu màng mỏng ZnO với sự hiện diện của các hạt Ag kim loại trong vùng UVA (a) và ánh sáng khả kiến (b).

Cuối cùng, mặc dù các gốc tự do sinh ra từ phản ứng quang xúc tác của ZnO có khả năng oxy hóa mạnh mẽ và không chọn lọc⁶¹ nhưng quá trình khảo sát hoạt tính trên các phẩm nhuộm khác nhau (MB, RhB, MO và SY) lại cho thấy các kết quả khác nhau. Điều này có thể được giải thích qua cấu trúc phân tử của từng phẩm nhuộm. Đối với phẩm nhuộm MO, nhóm azo ($-N=N-$) làm tăng độ bền của phân tử, khiến hoạt tính quang xúc tác của các mẫu trong MO thấp hơn so với MB⁶². Trong khi đó, RhB có cấu trúc phân tử lớn và cồng kềnh, gây cản trở khả năng hấp phụ của phẩm nhuộm lên bề mặt xúc tác, làm giảm khả năng tiếp xúc với các gốc tự do, dẫn đến giảm hiệu quả của quá trình xúc tác quang hóa. Ngoài ra, với hệ số hấp thụ quang mol lớn ($\epsilon = 91\,675\,M^{-1}\,cm^{-1}$ tại $\lambda = 554\,nm$)⁶³, RhB có khả năng cao trong việc cạnh tranh hấp thụ bức xạ kích thích với chất xúc tác dẫn đến hiệu suất quá trình xử lý RhB thấp hơn so với quá trình xử lý các phẩm nhuộm còn lại.

Tuy rằng hoạt tính quang xúc tác của mẫu ZnO–Ag+F cho thấy hiệu quả cao nhất trong vùng UVA và ánh sáng khả kiến nhưng hiệu suất này vẫn còn thấp so với một số nghiên cứu khác đã được trích dẫn. Nguyên nhân là do những khác biệt trong quy trình khảo sát hoạt tính như liều lượng xúc tác, năng lượng nguồn phát xạ và nồng độ MB. Trong khảo sát hoạt tính quang xúc tác, thực nghiệm này chỉ sử dụng 3 mẫu màng mỏng ZnO (với kích thước 25,0 mm x 25,0 mm x 0,5 mm) và công suất nguồn bức xạ kích thích cho phản ứng xúc tác quang hóa tương đối nhỏ (chỉ 9 W) cho cả đèn UVA và đèn ánh sáng khả kiến. Liều lượng chất xúc tác quang hóa và công suất nguồn phát xạ trong khảo sát này nhỏ hơn so với tài liệu tham khảo Hy vọng hướng tiếp cận này giúp gia tăng đáng kể hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công màng mỏng ZnO trên chất nền đồng mạ kẽm thông qua phương pháp phủ quay sol–gel đơn giản, sau đó biến tính bề mặt những màng mỏng trên bằng phương pháp sốc nhiệt, sử dụng các tác nhân như $AgNO_3$ và/hoặc NaF. Kết quả phân tích cho thấy, quá trình sốc nhiệt với các tác nhân biến tính đã ảnh hưởng đáng kể đến thành phần pha, cấu trúc bề mặt, các nhóm chức bề mặt, hình thái học và thành phần nguyên tố bề mặt của các mẫu màng mỏng. Đặc biệt, màng ZnO được biến tính đồng thời với $AgNO_3$ và NaF đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác ưu việt trong cả vùng bức xạ UVA và ánh sáng khả kiến. Sự cải thiện hoạt tính này có thể là do sự hình thành cấu trúc chuỗi–vách trong màng ZnO, sự gia tăng các khuyết tật bề mặt, tăng cường các nhóm hydroxyl bề mặt, cùng hiệu ứng plasmon bề mặt đến từ các hạt nano kim loại Ag. Ngoài ra, so với mẫu màng mỏng ZnO thông thường, mẫu ZnO–Ag+F còn cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong việc xử lý không chỉ phẩm nhuộm MB mà còn vài phẩm nhuộm khác như RhB, MO và SY. Những kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của phương pháp sốc nhiệt kết hợp hai tác nhân $AgNO_3$ và NaF trong định hướng nâng cao hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu màng mỏng.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

XRD: Nhiễu xạ tia X
FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét trường điện từ
FTIR: Quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier
EDS: Phổ tán sắc năng lượng tia X
MB: Phẩm nhuộm methylene xanh
MO: Phẩm nhuộm methyl da cam
RhB: Phẩm nhuộm rhodamine B
SY: Phẩm nhuộm sunset yellow

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Trịnh Anh Minh, Tống Phạm Minh Nguyệt và Đoàn Kim Hoa thực hiện quá trình tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác dưới sự hướng dẫn, thiết kế thực nghiệm của Nguyễn Hữu Khánh Hưng và Huỳnh Thị Kiều Xuân. Lê Tiến Khoa, Nguyễn Hữu Khánh Hưng và Huỳnh Thị Kiều Xuân thực hiện quá trình phân tích vật liệu. Ngoài ra, các tác giả còn chung sức trong việc chuẩn bị bản thảo, chỉnh sửa và phản hồi phản biện để hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238:37–38. Available from: Available from: <https://www.nature.com/articles/238037a0>.
- Muruganandham M, Zhang Y, Suri R, Lee GJ, Chen PK, Hsieh SH, Sillanpää M, Wu JJ. Environmental applications of ZnO materials. *J Nanosci Nanotechnol* 2015;15(9):6900–6913.
- Theerthagiri J, Salla S, Senthil RA, Nithyadharseni P, Madankumar A, Arunachalam P, Maiyalagan T, Kim HS. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology* 2019;39(30):392001.
- Sadikin SN, Ridwan J, Umar MIA, Raub AAM, Yunus J, Hamzah AA, Dahlan D, Rahman MYA, Umar AA. Photocatalytic activity and stability properties of porous TiO₂ film as photocatalyst for methylene blue and methylene orange degradation. *Int J Electrochem Sci* 2023;18(9):100246.
- Savchuk TP, Volkova LS, Dronov AA, Butmanov DD, Pinchuk OV, Kytina EV, Gavrilo SA, Konstantinova EA. Synthesis and investigation of multifunctional TiO₂ photocatalysts modified by metal nanoparticles. *Catal Commun* 2024;187:106907.
- Murthy AN, Rachitha P, Sagar N, Raghavendra VB, Jhanani GK, Rithika M, Arumugam N, Almansour AI, Sathiyamoorthi E, Lee J. Remediation of phenanthrene by highly efficient CdS–SnS photocatalyst and its cytotoxic assessments. *Chemosphere* 2024;355:141790.
- Sharma K, Sudhaik A, Sonu, Kumar R, Nguyen VH, Le QV, Ahamad T, Thakur S, Kaya S, Nguyen LH, Raizada P, Singh P. Advanced photo-Fenton assisted degradation of tetracycline antibiotics using α -Fe₂O₃/CdS/SiO₂ based S-scheme photocatalyst. *J Water Process Eng* 2024;59:105011.
- Borah D, Saikia P, Rout J, Gogoi D, Ghosh NN, Bhattacharjee CR. Sustainable green synthesis of SnO₂ quantum dots: A stable, phase-pure and highly efficient photocatalyst for degradation of toxic dyes. *Mater Today Sustain* 2024;26:100770.
- Bharadwaj M, Gaur A. Cooperative sensitization upconversion of ex-situ sol-gel synthesized ZnO–SiO₂: Nd³⁺/Yb³⁺ dense glass ceramic material under 980 nm laser pumping. *J Non Cryst Solids* 2024;631:122897.
- Atran AA, Ibrahim FA, Hamdy MS. Functionalization and applications of the versatile CeO₂ nanoparticles: A review. *Inorg Chem Commun* 2024;163:112359.
- Lam SM, Sin JC, Abdullah AZ, Mohamed AR. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalination Water Treat* 2012;41:131–169.
- Hipólito EL, Cruz AM. Sol–gel synthesis and photocatalytic performance of ZnO toward oxidation reaction of NO. *Res Chem Intermed* 2016;42:4879–4891.
- Pirhashemi M, Habibi-Yangjeh A, Poursan SR. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. *J Ind Eng Chem* 2018;62:1–25.
- Kumari V, Mittal A, Jindal J, Yadav S, Kumar N. S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Front Mater Sci* 2019;13:1–22.
- Samadi M, Zirak M, Naseri A, Khorashadizade E, Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 2016;605:2–19.
- Xuan MCT, Tran TN, Botto C, Ha TA, Nguyen TL, Le TK. Zinc-containing precursor dependence of hydrothermal method for the synthesis of N-doped ZnO photocatalysts. *Chem Eng Commun* 2021;208(2):149–158.
- Podporska-Carroll J, Myles A, Quilty B, McCormack DE, Fagan R, Hinder SJ, Dionysiou DD, Pillai SC. Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. *J Hazard Mater* 2017;324:39–47.
- Zhang LY, Yanga JJ, You YH. Construction and photocatalytic performance of fluorinated ZnO–TiO₂ heterostructure composites. *RSC Adv* 2021;11:38654.
- Anandan S, Vinu A, Mori T, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Murugesan V, Ariga K. Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol using lanthanum doped ZnO in aqueous suspension. *Catal Commun* 2007;8:1377–1382.
- Alatawi NM, Saad LB, Soltane L, Moulahi A, Mjejri I, Sediri F. Enhanced solar photocatalytic performance of Cu-doped nanosized ZnO. *Polyhedron* 2021;197:115022.
- Chen KH, Pu YC, Chang KD, Liang YF, Liu CM, Yeh JW, Shih HC, Hsu YJ. Ag-nanoparticle-decorated SiO₂ nanospheres exhibiting remarkable plasmon-mediated photocatalytic properties. *J Phys Chem C* 2012;116:19039–19045.
- Wang CC, Shieu FS, Shih HC. Ag-nanoparticle enhanced photodegradation of ZnO nanostructures: Investigation using photoluminescence and ESR studies. *J Environ Chem Eng* 2021;9:104707.
- Deng Q, Duan X, Ng DHL, Tang H, Yang Y, Kong M, Wu Z, Cai W, Wang G. Ag nanoparticle decorated nanoporous ZnO micro-rods and their enhanced photocatalytic activities. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:6030–6037.
- Le TK, Nguyen TMT, Pham NHT, 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.
- Ho TD, Le TK, Nguyen TAM, Nguyen DKA, Hoang CN, Nguyen HKH, Huynh TKX. Enhanced photocatalytic activity of ZnO thin films with labyrinth-like architecture by thermal-shock-fluorination on novel zinc-coated copper substrate for sustainable applications. *J Aust Ceram Soc* 2023.
- Nguyen TAM, Le TK, Hoang CN, Nguyen HKH, Huynh TKX. Silver-modification of ZnO thin films deposited on Zn-electroplated Cu substrate by thermal shock method for the enhanced photocatalytic performance. *J Taibah Univ Sci* 2024;18(1).
- Pham NHT, Nguyen TMT, 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;13:1837–1847.
- Lekoui F, Amrani R, Hassani S, Garoudja E, Filali W, Ouchabane M, Hendaoui N, Oussalah S. On the substrate heating effects on structural, mechanical and linear/non-linear optical properties of Ag–Mn co-doped ZnO thin films. *Opt Mater* 2024;150:115151.
- Oliveira RA, Castro MAM, Porto DL, Aragão CFS, Souza RP, Silva UC, Bomio MRD, Motta FV. Immobilization of Bi₂MoO₆/ZnO heterojunctions on glass substrate: Design of drug and dye mixture degradation by solar-driven photocatalysis. *J Photochem Photobiol A* 2024;452:115619.
- Khan MZ, Taghavian H, Fijalkowski M, Militky J, Tomkova B, Venkataraman M, Adach K. Effect of microwave power on bac-

- tericidal and UV protection properties of the ZnO nanorods grown cotton fabrics. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2023; 664:131135;.
31. Hasyim MF, Fitrilawati, Safriani L, Firmansyah V, Aprilia A. Spray coated of ZnO particles on ePA nylon-carbon fiber substrate and its photocatalytic activity evaluation. *J Phys Conf Ser* 2024;2696:012009;.
32. Özcan M, Birol B, Kutlu OD, Kaya F. Photocatalytic properties of ZnO nanoparticle coating on porous ceramic substrates with varying porosities produced from fly ash and red mud. *Int J Appl Ceram Technol*. 2024;21:1995–2009;.
33. Goktas A. Role of simultaneous substitution of Cu²⁺ and Mn²⁺ in ZnS thin films: Defects-induced enhanced room temperature ferromagnetism and photoluminescence. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 2020;117:113828;.
34. Ravichandran K, Jyothi NS, Thirumurugan K, Suvathi S, Chidambaram N, Uma R, Sundaresan B. Influence of Mo + F incorporation and point of zero charge on the dye degradation efficacy of ZnO thin films. *Chem Phys* 2023;564:111714;.
35. Asmar RA, Atanas JP, Ajaka M, Zaatar Y, Ferblantier G, Sauvajol JL, Jabbour J, Juillagat S, Foucaran A. Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films fabricated by reactive electron beam evaporation technique. *J Cryst Growth* 2005;279:394–402;.
36. Belamri Z, Darenfad W, Guernat N. Impact of annealing temperature on surface reactivity of ZnO nanostructured thin films deposited on aluminum substrate. *J Nano- Electron Phys* 2023;15(2):02026;.
37. Exarhos GJ, Sharma SK. Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films. *Thin Solid Films* 1995;270:27–32;.
38. Muñoz-Fernandez L, Sierra-Fernandez A, Flores-Carrasco G, Milošević O, Rabanal ME. Solvothermal synthesis of Ag/ZnO micro/nanostructures with different precursors for advanced photocatalytic applications. *Adv Powder Technol* 2017;28:83–92;.
39. Georgekutty R, Seery MK, Pillai SC. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. *J Phys Chem C* 2008;112:13563–13570;.
40. Sridhar A, Sakthivel P, Saravanakumar K, Sankaranarayanan RK. Dual doping effect of Ag⁺ & Al³⁺ on the structural, optical, photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Appl Surf Sci Adv* 2023;13:100382;.
41. Keshari AK, Singh M. Precession controlled synthesis and ligands assisted modulation of optical properties and Raman scattering in Ag doped ZnO nano-egg. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 2020;123:114177;.
42. Zhang G, Shen X, Yang Y. Facile synthesis of monodisperse porous ZnO spheres by a soluble starch-assisted method and their photocatalytic activity. *J Phys Chem C* 2011;115:7145–7152;.
43. Latif A, Arab L, Amri A, Arab H, Sengouga N, Tibermacine T. Effect of Ga doping on the structural, optical, and electrical properties of ZnO nanopowders elaborated by sol-gel method. *Mater Res Bull* 2024;178:112886;.
44. Music S, Popovic S, Maljkovic M, Dragcevic D. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. *J Alloys Compd* 2002;347:324–332;.
45. Shabbir MK, Akhtar J, Thebo KH, Kazi M. Synthesis of highly efficient ternary phase graphene/Bi/SnO₂ photocatalyst for degradation of organic dye pollutants. *Optik* 2024;304:171734;.
46. Dong Y, Jiao Y, Jiang B, Tian C. Commercial ZnO and its hybrid with Ag nanoparticles: Photocatalytic performance and relationship with structure. *Chem Phys Lett* 2017;679:137–145;.
47. Mahardika T, Putri NA, Putri AE, Fauzia V, Roza L, Sugihartono I, Herbani Y. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement. *Results Phys* 2019;13:102209;.
48. Ali AM, Emanuelsson EAC, Patterson DA. Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism. *Appl Catal B: Environ* 2010;97:168–181;.
49. Fidha GE, Bitri N, Chaabouni F, Acosta S, Guell F, Bittencourt C, Casanova-Chafer J, Llobet E. Physical and photocatalytic properties of sprayed Dy doped ZnO thin films under sunlight irradiation for degrading methylene blue. *RSC Adv* 2021;11:24917;.
50. Hunge YM. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using spray deposited ZnO thin films under UV illumination. *MOJ Poly Sci* 2017;1(4):135–139;.
51. Sutanto H, Wibowo S, Nurhasanah I, Hidayanto E, Hadiyanto H. Ag doped ZnO thin films synthesized by spray coating technique for methylene blue photodegradation under UV irradiation. *Int J Chem Eng* 2016;2016:6195326;.
52. Chen CC, Hu SH, Fu YP. Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe³⁺-doped TiO₂. *J Alloys Compd* 2015;632:326–334;.
53. Li W, Du D, Yan T, Kong D, You J, Li D. Relationship between surface hydroxyl groups and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. *J Colloid Interface Sci* 2015;444:42–48;.
54. Divband B, Khatamian M, Eslamian GRK, Darbandi M. Synthesis of Ag/ZnO nanostructures by different methods and investigation of their photocatalytic efficiency for 4-nitrophenol degradation. *Appl Surf Sci* 2013;284:80–86;.
55. Abbass AE, Swart HC, Kroon RE. Non-plasmonic enhancement of the near band edge luminescence from ZnO using Ag nanoparticles. *J Lumin* 2017;182:263–267;.
56. Lianga Y, Guoa N, Lia L, Lia R, Jia G, Gan S. Facile synthesis of Ag/ZnO micro-flower and improved the ultraviolet and visible light photocatalytic activity. *New J Chem* 2016;40:1587–1594;.
57. Jan T, Iqbal J, Ismail M, Mahmood A. Synthesis of highly efficient antibacterial agent Ag doped ZnO nanorods: Structural, Raman and optical properties. *J Appl Phys* 2014;115:154308;.
58. Wang C, Wu D, Wang P, Ao Y, Hou J, Qian J. Effect of oxygen vacancy on enhanced photocatalytic activity of reduced ZnO nanorod arrays. *Appl Surf Sci* 2015;325:112–116;.
59. Ischenko V, Polarz S, Grote D, Stavarache V, Fink K, Driess M. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Adv Funct Mater* 2005;15:1945–1954;.
60. Stan M, Popa A, Toloman D, Dehelean A, Lung I, Katona G. Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Mater Sci Semicond Process* 2015;39:23–29;.
61. Ghamarpour R, Fallah A, Jamshidi M. A review of synthesis methods, modifications, and mechanisms of ZnO/TiO₂-based photocatalysts for photodegradation of contaminants. *ACS Omega* 2024;9:25457–25492;.
62. Nguyen CH, Fu CC, Juang RS. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J Clean Prod* 2018;202:413–427;.
63. Islam MM, Chakraborty M, Pandya P, Masum AA, Gupta N, Mukhopadhyay S. Binding of DNA with Rhodamine B: Spectroscopic and molecular modeling studies. *Dyes Pigm* 2013;99:412–422;.

Ag, F—doped ZnO thin films prepared by thermal shock method for photocatalytic applications

Trinh Anh Minh Nguyen^{1,2}, Tien Khoa Le^{1,2}, Pham Minh Nguyet Tong^{1,2}, Kim Hoa Doan^{1,2},
Huu Khanh Hung Nguyen^{1,2}, Thi Kieu Xuan Huynh^{1,2,*}



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

ABSTRACT

ZnO nano—thin films were successfully prepared by the sol—gel spin coating method on a galvanized copper substrate and then modified by the thermal shock method. The modification process was carried out with individual agents as NaF or AgNO₃, or a combination of AgNO₃ and NaF. XRD, Raman, FTIR, FESEM, EDX and UV—visible absorption spectroscopy were used to evaluate the effects of the thermal shock method and the modifying agents on samples. The degradation of methylene blue and some other dyes under UVA and visible light was applied to evaluate the photocatalytic activity. The obtained results showed that the thermal shock method, although it had almost no effect on the bulk structure, did affect the surface of the samples via the formation of a walled-chain structure that created surface defects and increased the number of hydroxyl groups on the surface. These effects, combined with suitable modifying agents, could improve the material's photocatalytic activity. Among the studied samples, ZnO nano—thin films co—modified with the two agents AgNO₃ and NaF exhibited the most significant photocatalytic activity in both UVA ($k_{app} = 0.174 \text{ h}^{-1}$) and visible light ($k_{app} = 0.0299 \text{ h}^{-1}$) regions, demonstrating an interesting synergistic effect of these two modifying agents.

Key words: photocatalyst, ZnO thin film, thermal shock, Ag, F—doped, sol—gel spin coating

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Thi Kieu Xuan Huynh, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: htkxuan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 10-9-2024
- Revised: 18-12-2024
- Accepted: 21-2-2025
- Published Online: 31-3-2025

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i1.1407>



Check for updates

Copyright

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



Cite this article : Nguyen T A M, Le T K, Tong P M N, Doan K H, Nguyen H K H, Huynh T K X. **Ag, F—doped ZnO thin films prepared by thermal shock method for photocatalytic applications** . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(1):3279-3295.