



Tổng hợp vật liệu nanocomposite Cu₂O-ZnO nâng cao khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến

Synthesis of Cu₂O-ZnO nanocomposite, enhanced photocatalytic activities in the visible light region

Trương Mỹ Diệu⁽¹⁾, Nguyễn Văn Kim⁽¹⁾, Nguyễn Thị Việt Nga⁽¹⁾ Trần Thị Thu Phương⁽¹⁾

⁽¹⁾ Khoa Hóa Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: tranthithuphuong@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 14/8/2018
Accepted: 30/8/2018

Keywords:

Cu₂O,
ZnO,
photocatalysis,
methylene blue

ABSTRACT

Cu₂O-ZnO nanocomposite materials were synthesized by coprecipitation method. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by the composite materials in the visible light has been investigated. The results showed that the photocatalytic efficiency all composites Cu₂O-ZnO much higher than that of either pure Cu₂O or ZnO.

1. Mở đầu

Đồng (II) oxit là chất bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm khá thấp nên được xem là một trong những vật liệu đầy triển vọng cho quá trình chuyển hoá năng lượng mặt trời thành năng lượng điện và năng lượng hoá học. Với độ rộng vùng cấm nhỏ nên Cu₂O dễ dàng bị kích thích bởi ánh sáng trong vùng khả kiến. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm nhỏ nên xu hướng tái kết hợp của điện tử và lỗ trống quang sinh lớn dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác quang của Cu₂O tinh khiết [1, 2]. Để khắc phục hiện tượng này, nhiều công trình nghiên cứu đã tạo ra các hạt composite giữa Cu₂O với các oxit kim loại khác [3, 4, 5].

Kẽm oxit có vùng cấm rộng ~ 3,2 eV nên vật liệu này chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng UV. Để cải thiện hoạt tính quang của ZnO, nhiều nhà khoa học đã sử dụng các chất bán dẫn có tính chất nhạy sáng làm chất trung gian hấp thụ ánh sáng để tăng cường hoạt tính xúc tác của ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến. Hiện

nay, hướng nghiên cứu này đang thu hút sự đầu tư nghiên cứu của các nhà khoa học [6, 7].

Để khắc phục những nhược điểm trên của Cu₂O và ZnO, vật liệu kết hợp Cu₂O-ZnO đã được quan tâm nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng chúng trong việc xử lý môi trường. Để tổng hợp vật liệu kết hợp Cu₂O-ZnO các tác giả đã đi từ tiền chất là muối Cu²⁺, sử dụng nhiều tác nhân khử khác nhau như hydrazine, axit ascorbic để khử Cu²⁺ về Cu⁺, sau đó phân tán trong dung môi để kết hợp với Zn²⁺ [8, 9, 10].

Mặc dù vậy, việc tìm kiếm các phương pháp mới để đạt được hệ Cu₂O-ZnO có hoạt tính xúc tác cao vẫn đang được đặt ra. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp tổng hợp Cu₂O-ZnO để làm tăng hoạt tính xúc tác ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến bởi Cu₂O. Hoạt tính xúc tác quang trong vùng khả kiến của vật liệu này cũng được khảo sát bằng phản ứng phân hủy xanh metylen trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu này được mua từ công ty hóa chất Quảng Đông -Trung Quốc, công ty hóa chất Sigma-aldrich gồm: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Natri hydroxit (NaOH), glucozo ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), rhodamin B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_3\text{O}_3$), xanh metylen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Cân $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ theo một tỉ lệ khối lượng nhất định, cho vào cốc chứa sẵn 100 mL nước cất, khuấy hỗn hợp này khoảng 5 phút bằng máy khuấy từ cho đến khi tan hoàn toàn, V (mL) dung dịch NaOH 2M được thêm từ từ vào dung dịch, khuấy trong 30 phút, sau đó m gam glucozo được cho vào, đồng thời nâng nhiệt độ phản ứng lên 50°C , tiếp tục khuấy trong 30 phút nữa. Lọc chất rắn thu được đem rửa nhiều lần bằng nước cất. Chất rắn thu được kí hiệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-X-Y-Z}$.

Trong đó:

X: lượng NaOH sử dụng (mol);

$$Y = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} ; \quad Z = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{\text{glucozo}}}$$

- Một mẫu vật liệu Cu_2O cũng được tổng hợp để so sánh theo đúng quy trình tổng hợp vật liệu composite nhưng không có mặt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

- Một mẫu vật liệu Cu_2O cũng được tổng hợp để so sánh theo đúng quy trình tổng hợp vật liệu composite nhưng không có mặt $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Brucker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Phổ quang điện tử tia X (XPS) được đo trên máy ESCALab spectrometer (Thermo VG,U.K.). Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá bởi phản ứng phân hủy xanh metylen (MB) (nồng độ 10 mg/L) trong dung dịch nước dưới điều kiện ánh sáng khả kiến (đèn 60W-220V). Nồng độ xanh metylen trước và sau phản ứng được xác định trên máy đo

quang UV-vis Jenway 6800 ở bước sóng 663 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

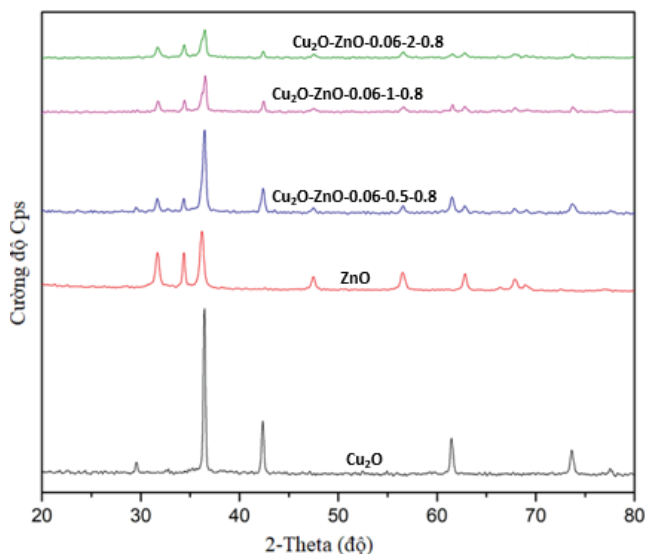
3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính hay cụ thể là ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ trong hỗn hợp đầu đến quá trình tổng hợp vật liệu composite $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ được khảo sát bằng cách giữ cố định các điều kiện khác ($t^\circ = 50^\circ\text{C}$, $\text{NaOH} = 0.06 \text{ mol}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{glucozo} = 0.8$) và thay đổi tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Ký hiệu mẫu và tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ được khảo sát

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ (Y)
$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-2-0.8}$	2
$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$	1
$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-0.5-0.8}$	0,5

Các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0,06-Y-0.8}$ được phân tích bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 1.



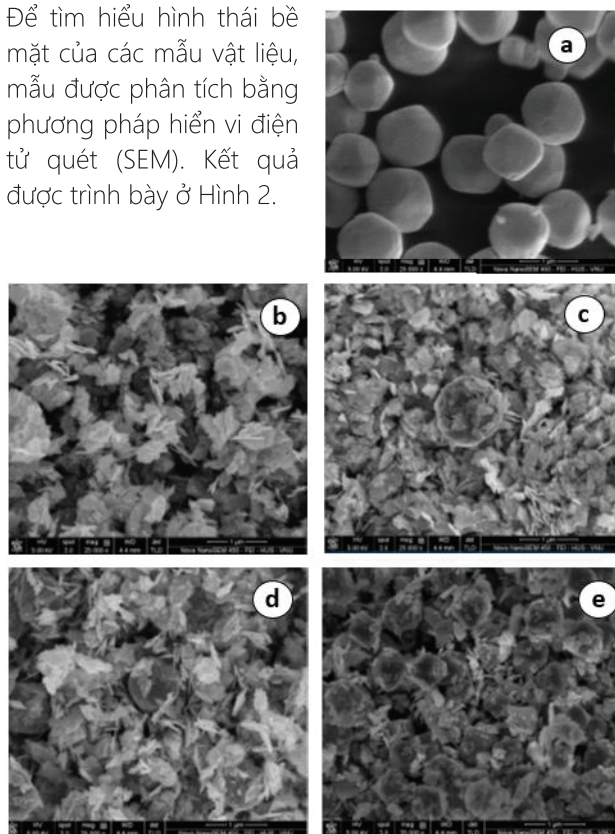
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu Cu_2O , ZnO và $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-Y-0.8}$

Kết quả trên Hình 1 cho thấy, nhiễu xạ tia X của các mẫu Cu_2O xuất hiện các pic ở 2θ khoảng $36,5^\circ$, $42,4^\circ$, $61,5^\circ$, $73,7^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220), (311) đặc trưng cho Cu_2O [11, 12], cũng như các pic ở 2θ khoảng $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $67,9^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (110), (103), (112) của ZnO [11, 12].

Nhìn chung, giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8 đều xuất hiện các pic đặc trưng của Cu_2O và ZnO . Tuy nhiên, cường độ các pic đặc trưng cho Cu_2O có xu hướng giảm dần khi tăng tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Kết quả này có thể là do khi tăng tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, một lượng lớn ZnO hình thành che phủ trên bề mặt Cu_2O đã làm ảnh hưởng đến độ phản xạ trên các bề mặt tinh thể Cu_2O dẫn đến làm giảm cường độ của các pic của Cu_2O .

3.1.2. Đặc trưng SEM

Để tìm hiểu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu, mẫu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu: (a) Cu_2O , (b) ZnO , (c) Cu_2O - ZnO -0.06-2-0.8, (d) Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 và (e) Cu_2O - ZnO -0.06-0.5-0.8

Hình 2 cho thấy, vật liệu Cu_2O là những khối đa diện khá đều đặn (2a), vật liệu ZnO là những hạt nhìn như những cánh hoa được hình thành do sự kết tụ lại của nhiều vảy nhỏ (2b). Trong khi đó, các mẫu vật liệu composite Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8 có hình dạng thay đổi tùy thuộc vào tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, ảnh SEM của Cu_2O - ZnO -0.06-2-0.8 (2c) cho thấy các hạt được bao phủ bởi các vảy nhỏ không thấy được hình dạng cụ thể, trong khi đó mẫu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 và đặc biệt là mẫu Cu_2O - ZnO -0.06-0.5-0.8 có thể quan sát rõ ràng các hạt đa diện có các vảy nhỏ bám trên bề mặt. Kết quả tương tự cũng được Jianfeng Ma và cộng sự công bố khi nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite Cu_2O -

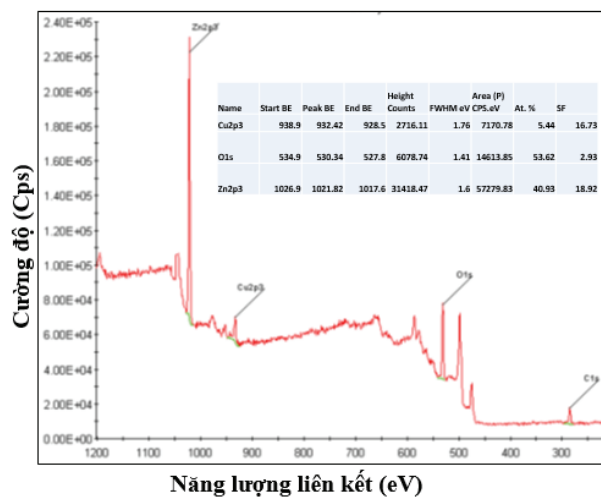
ZnO [13]. Kết quả phân tích ảnh SEM hoàn toàn phù hợp với phần thảo luận mà chúng tôi đã trình bày khi phân tích phổ XRD ở trên.

Kết quả khảo sát kích thước hạt tính theo kết quả phân tích XRD và SEM được tổng hợp trên Bảng 2. Từ Bảng 2 cho thấy, sự thay đổi tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ trong hỗn hợp phản ứng ảnh hưởng không đáng kể đến kích thước tinh thể. Kích thước tinh thể của các vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8 hầu như không thay đổi khi tăng tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Tuy nhiên, kích thước hạt tính được từ kết quả đo SEM cho thấy, khi tăng lượng tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ từ 0,5 lên 2, kích thước hạt tăng mạnh và kém đều hơn, kết quả này là do khi tăng tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, lượng ZnO tăng dẫn đến hiện tượng một lượng lớn ZnO kết tụ trên bề mặt các hạt Cu_2O làm kích thước hạt tăng mạnh.

Bảng 2. Kích thước hạt của các mẫu vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8

Tên mẫu	Kích thước tinh thể tính theo XRD (nm)	Kích thước hạt theo SEM (nm)
Cu_2O - ZnO -0.06-0.5-0.8	33,96	300-400
Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8	33,88	300-500
Cu_2O - ZnO -0.06-2-0.8	34,03	300-800

3.1.3. phương pháp quang điện tử tia X (XPS)



Hình 3. Phổ XPS của vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8

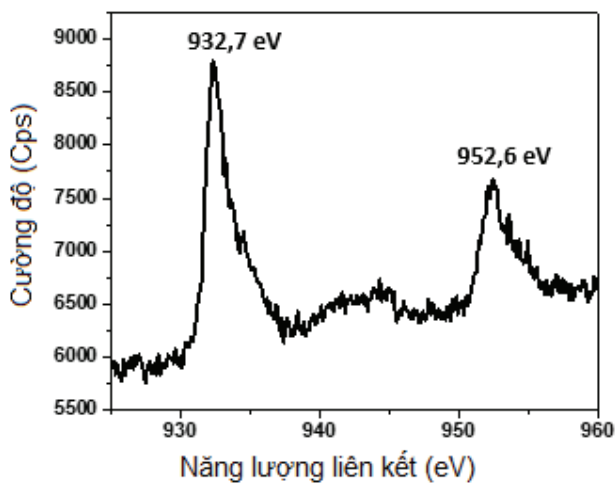
Thành phần, trạng thái hóa trị và năng lượng liên kết của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 được phân tích bằng phương pháp quang điện tử tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 3.

Phổ XPS cho thấy vật liệu bao gồm các nguyên tố Zn, O, Cu, C. Ngoài C như một nguyên tố làm chất chuẩn

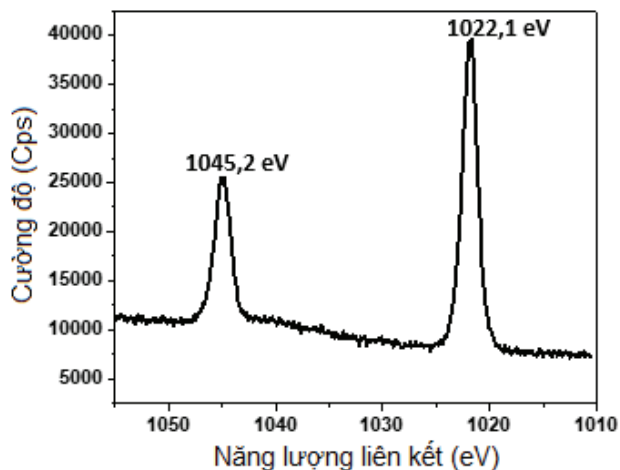
hóa, sự có mặt các nguyên tố còn lại phản ánh đúng thành phần của vật liệu.

Hình 4 là kết quả phổ XPS của Cu 2p trong vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ xuất hiện 2 pic tại vị trí tương ứng với năng lượng liên kết 932,7 eV và 952,6 eV đặc trưng cho trạng thái Cu $2p_{3/2}$ và Cu $2p_{1/2}$. Các vị trí pic này phù hợp với trạng thái oxi hóa Cu(I) mà nhiều công trình nghiên cứu đã công bố [14, 15].

Phổ XPS của Zn 2p được trình bày trên Hình 5 cho thấy 2 pic tại vị trí có năng lượng liên kết là 1022,1 eV và 1045,2 eV tương ứng với trạng thái $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ và $\text{Zn}_{2p_{1/2}}$ đặc trưng của Zn (II) trong ZnO [14].



Hình 4. Phổ XPS của Cu 2p trong vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$

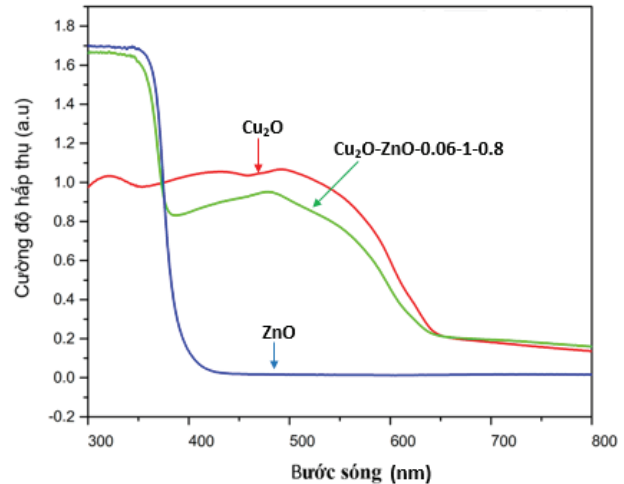


Hình 5. Phổ XPS của Zn 2p trong vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$

Kết quả phân tích XPS thu được hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD, các kết quả này chỉ ra rằng thành phần của vật liệu composite mà chúng tôi tổng hợp được chỉ gồm 2 hợp phần duy nhất là Cu_2O và ZnO.

3.1.4. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS)

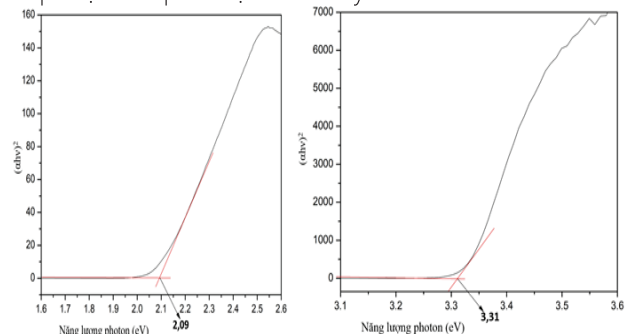
Để nghiên cứu khả năng hấp thụ quang, xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu, từ đó có cơ sở đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến, mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ được phân tích bằng phương pháp UV-vis trạng thái rắn. Kết quả được trình bày trong Hình 6.



Hình 6. Phổ UV-vis rắn của Cu_2O , ZnO và $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$

Phổ UV-vis rắn của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ xuất hiện rõ ràng hai cực đại hấp thụ tại khoảng bước sóng 370 và 490 nm lần lượt được cho là của ZnO và Cu_2O . Như vậy, khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của vật liệu composite $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ là do sự có mặt của Cu_2O . Điều này khẳng định một lần nữa trong vật liệu composite Cu_2O đóng vai trò là chất nhạy sáng. Khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của các vật liệu composite là một thuận lợi cơ bản cho việc sử dụng chúng làm vật liệu xúc tác quang dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

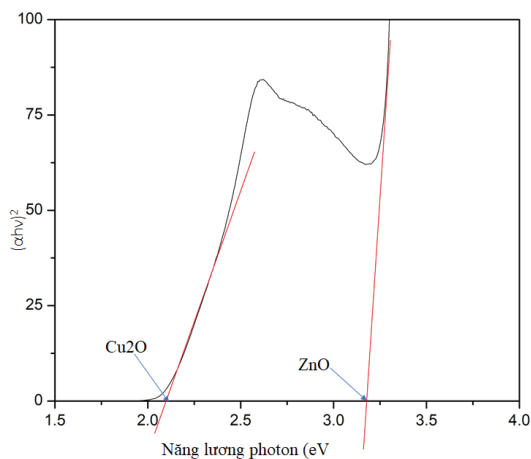
Từ số liệu kết quả đo UV-Vis rắn, năng lượng vùng cấm của các vật liệu cũng được xác định dựa vào đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng ánh sáng hấp thụ. Kết quả được trình bày ở Hình 7.



Hình 7. Đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của mẫu Cu_2O và ZnO. Kết quả trên Hình 7 cho thấy, năng lượng vùng cấm của hai vật liệu Cu_2O , ZnO mà chúng tôi tổng hợp được có giá trị lần lượt là 2,09 eV và 3,31 eV. Kết quả này hoàn

toàn phù hợp với các kết quả đã được công bố trước đây [16].

Mặt khác, từ đồ thị trên Hình 8 cho thấy vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 có hai giá trị năng lượng vùng cấm là 2,09 eV và 3,2 eV, có thể tương ứng với năng lượng vùng cấm của Cu_2O và ZnO .



Hình 8. Đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8

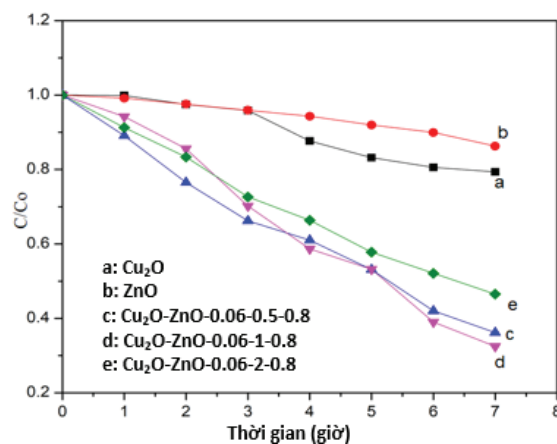
Như vậy, có thể khẳng định rằng chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu composite Cu_2O - ZnO . Việc kết hợp Cu_2O với ZnO đã làm cho vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến, đồng thời có thể hạn chế hiện tượng tái kết hợp cặp điện tử - lỗ trống quang sinh, cải thiện hiệu quả quang xúc trong vùng ánh sáng khả kiến.

3.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8

Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy quang đối với xanh metylen dưới điều kiện ánh sáng đèn dây tóc (loại 60W – 220V). Sau khi khuấy hỗn hợp phản ứng trong bóng tối trong 1 giờ, hỗn hợp phản ứng được khuấy dưới ánh sáng đèn dây tóc được chắn bởi kính lọc tia UV trong một cốc hồ. Theo thời gian, cường độ màu của dung dịch nhạt dần. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C/C_0 theo thời gian được thể hiện ở Hình 9, trong đó C_0 là nồng độ của dung dịch xanh metylen sau khi kết thúc chạy hấp phụ trong bóng tối và C là nồng độ của dung dịch xanh metylen ở thời gian phản ứng t.

Kết quả cho thấy, các vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8

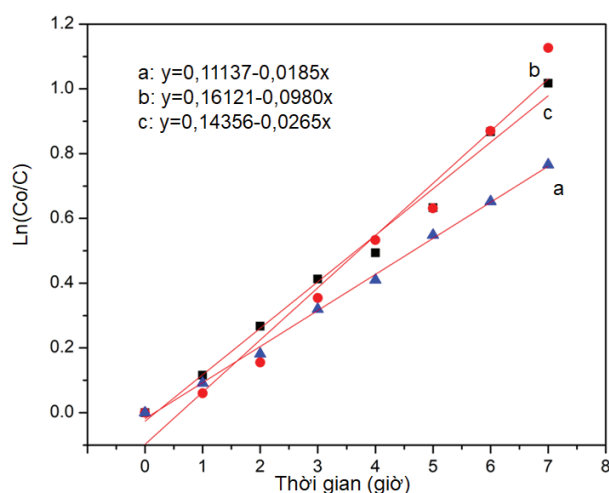
đều có khả năng quang xúc tác phân hủy MB với hiệu suất quang xúc tác cao hơn hẳn các vật liệu thành phần riêng lẻ. Mẫu Cu_2O - ZnO -0.06-2-0.8 có hiệu suất xúc tác thấp nhất chỉ đạt 53,52%. Kết quả này có thể là do vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-2-0.8 kích thước hạt khá lớn làm giảm diện tích bề mặt, đồng thời lượng ZnO bám trên bề mặt hạt quá nhiều có thể gây hiện tượng cản quang làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu. Vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-0.5-0.8 có kích thước hạt tương đối nhỏ và đều hơn nhưng khả năng xúc tác quang lại kém hơn vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8, điều này có thể là do khi lượng ZnO ít, bề mặt phân tách electron quang sinh bị hạn chế dẫn đến hiện tượng tái tổ hợp vẫn xảy ra làm giảm hiệu quả quang xúc tác.



Hình 9. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên Cu_2O , ZnO và Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8 ($m_{\text{xt}} = 0,1 \text{ g}$, $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $V = 80 \text{ ml}$, đèn dây tóc 60W-220V)

Mô hình Langmuir-Hinshelwood cũng được sử dụng để phân tích động học của sự phân hủy MB trên ba mẫu vật liệu Cu_2O - ZnO -0.06-Y-0.8. Kết quả được thể hiện trong Hình 10 và Bảng 3.

Kết quả trên cho thấy, hằng số tốc độ phản ứng và hệ số hồi qui có sự khác biệt nhau giữa các mẫu vật liệu Cu_2O - ZnO -D-Y-0.8. Trong đó, mẫu Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 cho hằng số tốc độ cao nhất $k = 0,16121$ với $R^2 = 0,96820$. Từ đây, có thể kết luận rằng Cu_2O - ZnO -0.06-1-0.8 là mẫu vật liệu cho hoạt tính xúc tác quang tốt nhất trong số 3 mẫu điều chế được. Vì vậy, tỷ lệ tiền chất $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+} = 1$ là tỉ lệ tối ưu trong các tỷ lệ đã được khảo sát để tổng hợp vật liệu composite Cu_2O - ZnO .



Hình 10. Mô hình Langmuir - Hinshelwood của các mẫu liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-2-0.8}$ (a), $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ (b), $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-0.5-0.8}$ (c).

Bảng 3. Bảng hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình Langmuir-Hinshelwood của các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-Y-0.8}$.

STT	Kí hiệu mẫu	Hằng số tốc độ k (giờ ⁻¹)	Hệ số hồi quy R ²
1	$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-2-0.8}$	0,11137	0,99716
2	$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$	0,16121	0,96820
3	$\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-0.5-0.8}$	0,14356	0,98707

Kết luận

Đã tổng hợp thành công các vật liệu composite $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ bằng phương pháp đồng kết tủa từ muối Cu^{2+} , Zn^{2+} với lượng dư NaOH, sử dụng tác nhân khử là glucozo.

Đã khảo sát ảnh hưởng của NaOH, tỷ lệ tiền chất ($\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$) và chất khử glucozo đến hình dạng, kích thước và tính chất của vật liệu composite $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$. Kết quả phân tích XRD, SEM, XPS và UV-Vis-DRS đã chỉ ra rằng vật liệu composite $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ được tổng hợp thành công trong môi trường NaOH dư, sự thay đổi tỷ lệ tiền chất ảnh hưởng đến hình dạng, kích thước hạt cũng như tính chất của vật liệu, trong khi sự thay đổi lượng chất khử chỉ làm thay đổi kích thước hạt.

Đã khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu tổng hợp được bằng phản ứng phân hủy MB trong dung dịch nước dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ tổng hợp được đều có hoạt tính quang xúc tác. Trong đó, mẫu vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-0.06-1-0.8}$ ($\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+} = 1$; $\text{Cu}^{2+}/\text{glucozo} = 0,8$; NaOH =

0,06 mol) cho hiệu suất phân hủy MB cao nhất đạt 94,16% sau 7 giờ chiếu sáng.

Tài liệu tham khảo

1. Han C.H., Li Z.Y. and Shena J.Y., Photocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate over $\text{TiO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$ under visible irradiation, *J. Hazard Mater.*, 168, (2009), p. 215 – 219.
2. Kuo C.H. and Huang M.H., Fabrication of truncated rhombic dodecahedral Cu_2O nanocages and nanoframes by particle aggregation and acid etching, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (2008), p. 12815 – 12820.
3. Junwei Fu, Shaowen Cao, Jianguo Yu, Dual Z-scheme charge transfer in $\text{TiO}_2\text{-Ag-Cu}_2\text{O}$ composite for enhanced photocatalytic hydrogen generation, *Journal of Materials*, 1 (2), (2015), p. 124-133.
4. Biyu Peng, Shengsen Zhang, Siyuan Yang, Hongjuan Wang, Hao Yu, Shanqing Zhang, Feng Peng, Synthesis and characterization of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ composite catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin*, 56, (2014), p. 19-24.
5. Junqi Li, Huan Yuan, Zhenfeng Zhu, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{BiPO}_4$ Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic activity under solar light, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 410, (2015), p. 133-139.
6. Hua-Yue Zhu, Ru Jiang, Yong-Qian Fu Rong-Rong Li, Jun Yao, Sheng-Tao Jiang, Novel multifunctional $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation, *Applied Surface Science*, 369, (2016), p. 1-10.
7. Shahin Homaeigohar and Mady Elbahri, Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation, *Materials*, 7(2), (2014), 1017-1045.
8. Ru Li, Liangmin Yu, Xuefeng Yan and Qunwei Tang, Efficient photocatalysts from polymorphic cuprous oxide/zinc oxide microstructures, *RSC Adv.*, 5, (2015), 11917-11924.
9. Jianfeng Ma, Kai Wang, Liangyin Li, Tianli Zhang, Yong Kong, Sridhar Komarneni, Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanocomposites, *Ceramics International*, 41(2), (2015), p. 2050-2056.

10. Shiyong Gao, Jiejing Zhang, Wenqiang Li, Shujie Jiao, Yanguang Nie, Huaiyun Fan, Zhi Zeng, Qingjiang Yu, Jinzhong Wang, Xitian Zhang, Near room temperature and large-area synthesis of ZnO/Cu₂O heterojunction for photocatalytic properties, *Chemical Physics Letters*, 692, (2018), p. 14-18.
11. Lidan Wang, Yongxia Zhao, Guanhua Wang, Hua Zhou, Chao Geng, Cunqi Wu, Jingwei Xu, Enhancing the efficiency of ZnO/Cu₂O inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 2014, p. 387-392.
12. Zuming He, Yongmei Xia, Bin Tang, Xingfang Jiang, Jiangbin Su, Fabrication and photocatalytic property of ZnO/Cu₂O core-shell nanocomposites, *Materials Letters*, 184, (2016), p. 148-151.
13. Jianfeng Ma, Kai Wang, Liangyin Li, Tianli Zhang, Yong Kong, Sridhar Komarneni, Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites, *Ceramics International*, 41(2), 2015, p. 2050-2056.
14. Meijia Yang, Liping Zhu, Yaguang Li, Ling Cao, Yanmin Guo, Asymmetric interface band alignments of Cu₂O/ZnO and ZnO/Cu₂O heterojunctions, *Journal of Alloys and Compounds*, 578, (2013), p. 143-147.
15. Szu-Chieh Wu, Chih-Shan Tan, and Michael H. Huang, Strong Facet Effects on Interfacial Charge Transfer Revealed through the Examination of Photocatalytic Activities of Various Cu₂O–ZnO Heterostructures, *Advanced Functional Material*, 27(9), 2017, p. 1604635.
16. Qingwei Zhu, Yihe Zhang, Fengshan Zhou, Fengzhu Lv, Zhengfang Ye, Feidi Fan, Paul K. Chu, Preparation and characterization of Cu₂O–ZnO immobilized on diatomite for photocatalytic treatment of red water produced from manufacturing of TNT, *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 2011, p. 61-68.