

CATEGORY		Page
1-	Metal-Organic Framework Cu₂(OBA)₂(BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2-	Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3-	Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4-	Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5-	Study on preparation of TiO₂ Sol using TiCl₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6-	Synthesis of TiO₂-V₂O₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7-	Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄-ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8-	Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9-	Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10-	Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11-	Study on building Sylop graph of H₂S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12-	Research on column adsorption of Pb²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13-	Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14-	Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15-	Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe₃O₄NP@SiO₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16-	Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17-	Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18-	Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19-	Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20-	Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21-	Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Hoạt tính quang xúc tác của ZnO được cải thiện bởi biến tính CuO Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO

Nguyễn Văn Kim^{1*}, Nguyễn Thị Việt Nga¹, Trần Thị Thanh Cẩm¹, Phạm Thị Trinh¹, Nguyễn Thị Lan¹,
 Nguyễn Văn Nghĩa², Trần Thị Thu Phương¹, Võ Viễn^{1,3}

⁽¹⁾Khoa Hóa, ⁽²⁾Khoa Vật lý, ⁽³⁾Viện Nghiên cứu Ứng dụng Khoa học và Công nghệ
 Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 26/4/2018

Accepted: 24/5/2018

Keywords:

cupric oxide,
 zinc oxide,
 visible light,
 photocatalysis,
 methylene blue.

ABSTRACT

ZnO was modified by CuO via a facile method, in which ZnO was grown on available CuO using microwave reaction system. The obtained composite, denoted as ZnO/CuO, was characterized by X-Ray Diffraction, scanning electron microscopy, Transmission Electron Microscopy, Energy-dispersive X-ray, infrared spectra and Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy. The characterizations showed that ZnO/CuO composite possesses a bandgap of around 3.37 eV, and consists of ZnO and CuO. The photocatalytic activity of the CuO, ZnO and ZnO/CuO was assessed by degradation of methylene blue under visible light. Among them, ZnO/CuO displayed the best photocatalytic activity. The enhancement in photocatalytic activity for the ZnO/CuO was observed, which can be attributed to the presence of CuO in the materials.

Mở đầu

Việc sử dụng các vật liệu bán dẫn làm xúc tác quang để xử lý ô nhiễm môi trường đã được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây.

Trong số các chất bán dẫn dạng oxit, ZnO là một chất khá phổ biến và được nghiên cứu nhiều. Tuy nhiên, nó có năng lượng vùng cấm lớn, khoảng 3,37 eV nên kém hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến [1, 2]. Đã có một số công trình công bố về việc pha tạp N hay đồng pha tạp N và Cu vào ZnO nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của loại vật liệu bán dẫn này [3, 4].

Ngoài ZnO, đồng oxit (CuO) là chất bán dẫn thân thiện với môi trường, đã được sử dụng rộng rãi trong xử lý ô nhiễm do tính ổn định hóa học cao và tính chất quang điện tốt [5]. CuO thuộc loại bán dẫn loại p có năng lượng vùng cấm không ổn định, với giá trị năng lượng

vùng cấm hẹp, từ 1,2 – 1,58 eV [6, 7, 8]. Do quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống xảy ra mạnh nên hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu này không cao. Vì vậy, việc kết hợp vật liệu này với các chất bán dẫn khác nhằm làm giảm quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống là sự quan tâm của nhiều nhà khoa học để ứng dụng loại chất bán dẫn này trong lĩnh vực xúc tác quang [9, 10].

Gần đây, một loại vật liệu lai ZnO-CuO đã được nghiên cứu để ứng dụng chúng trong việc xử lý môi trường nước [11, 12]. Các vật liệu này có hoạt tính quang xúc tác tốt, phân hủy gần như hoàn toàn methyl orange (MO) [11, 13], rhodamine B (RhB) [12], congo đỏ [14] trong vùng ánh sáng khả kiến. Mặc dù vậy, việc tìm kiếm các phương pháp mới để đạt được hệ ZnO/CuO có hoạt tính xúc tác cao vẫn đang được đặt ra.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản để làm tăng hoạt tính xúc tác ZnO trong

vùng ánh sáng khả kiến bằng cách phát triển các hạt nano ZnO trên CuO đã được điều chế trước đó từ Cu nguyên tử. Hoạt tính xúc tác quang trong vùng khả kiến của vật liệu này cũng được khảo sát bằng phản ứng phân hủy xanh methylen trong dung dịch nước.

Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu được mua từ công ty Merck bao gồm: Cu, $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, CH_3COOH , NaOH, C_2H_5OH tuyệt đối, xanh methylen (MB).

2.2. Phương pháp tổng hợp mẫu

2.2.1. Tổng hợp CuO từ Cu bột

Bột Cu được làm sạch trong axit axetic khoảng 25 phút để loại bỏ lớp oxit bề mặt. Sau đó bột được rửa lại nhiều lần bằng C_2H_5OH tuyệt đối. Sau khi đã sấy khô trong lò sấy không khí nóng ở 65 °C trong 5 phút, bột tiếp tục đốt nhanh đến nhiệt độ 500 °C trong 7 giờ với sự có mặt của không khí trong lò nung. Mẫu thu được để nguội đến nhiệt độ phòng là CuO.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu composite ZnO/CuO

Hòa tan 1,4 mmol muối $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ trong 60ml nước cất, khuấy liên tục tạo dung dịch đồng nhất. Cho CuO vào dung dịch đồng nhất trên và thêm 1,5 mmol (99,75 mg) NaOH. Sau đó mẫu được chiếu xạ vi sóng với công suất 650W trong 20 chu kỳ (mỗi chu kỳ trong 15 giây, tránh sự sôi lên của dung môi). Mẫu bột được rửa lại nhiều lần với nước, sấy khô rồi nung ở 500 °C trong 1 giờ với sự có mặt của không khí, vật liệu thu được là ZnO/CuO.

Một mẫu ZnO cũng được tổng hợp để so sánh, quy trình tổng hợp hoàn toàn tương tự composit ZnO/CuO nhưng không có mặt của CuO.

2.3. Phương pháp đặc trưng

Nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker 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. Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu được ghi trên máy IRAffinity-1S (Shimadzu). Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Ảnh hiển vi điện tử

truyền qua (TEM) được đo trên máy JEOL JEM-2100F. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885. Nồng độ xanh methylen trong các mẫu dung dịch sau phản ứng được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800 của Anh.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Lấy 0,02 gam xúc tác cho vào cốc 250 mL, sau đó cho tiếp 200 mL dung dịch xanh methylen (MB) nồng độ 10 mg/L. Dùng giấy tráng nhôm bọc kín cốc sau đó khuấy đều cốc trên máy khuấy trong t giờ (khuấy trong bóng tối) để cho quá trình hấp phụ – giải hấp phụ đạt cân bằng, sau mỗi giờ lấy khoảng 8 mL dung dịch MB đem li tâm và tiến hành đo quang để xác định nồng độ MB. Nồng độ MB tại thời điểm quá trình hấp phụ – giải hấp phụ đạt cân bằng được kí hiệu là C_0 . Gỡ giấy nhôm và tiếp tục khuấy đều cốc dưới sự chiếu sáng của đèn sợi tóc 60W–220V có sử dụng kính lọc tia UV. Dùng khuấy với thời gian tương ứng $t = 1, 2, \dots, 7$ giờ. Sau mỗi giờ lấy khoảng 8 mL dung dịch MB đem li tâm và cho vào lọ, kí hiệu mẫu C_t với $t = 1, 2, \dots, 7$. Nồng độ MB trong các mẫu dung dịch sau phản ứng ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800.

Một mẫu trắng (chiếu đèn, không xúc tác) cũng được tiến hành tương tự để so sánh.

Để xác định nồng độ MB, đường chuẩn được thiết lập bởi mối quan hệ độ hấp thụ theo nồng độ trên máy UV-vis Jenway 6800 tại bước sóng khoảng 663 nm. Hiệu suất xúc tác của vật liệu được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

trong đó, C_0 là nồng độ đầu tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và C là nồng độ tại thời điểm khảo sát.

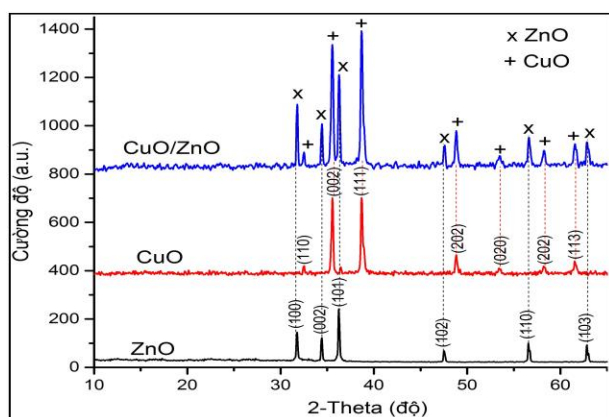
Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Nhiễu xạ tia X

Pha tinh thể của các mẫu vật liệu được đặc trưng bởi nhiễu xạ XRD và kết quả được trình bày trong Hình 1. Mẫu ZnO có cấu trúc lục giác kiểu wurtzite với các pic nhiễu xạ tại $2\theta = 31,87^\circ; 34,54^\circ; 36,34^\circ; 47,65^\circ; 56,65^\circ$

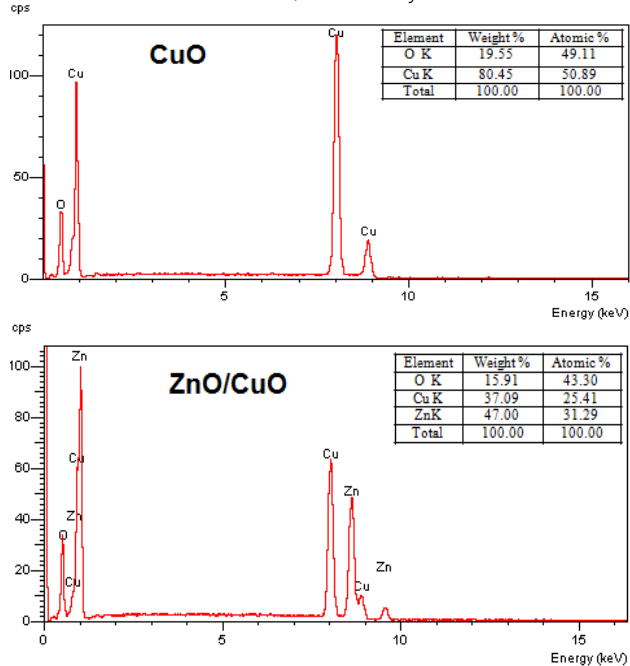
và $62,92^\circ$ [13, 15, 16] tương ứng với các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110) và (103). Mẫu CuO có cấu trúc monoclinic, trong đó các nguyên tử O chiếm vị trí hốc tứ diện của cấu trúc này, CuO có các pic nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 32,59^\circ; 35,59^\circ; 38,80^\circ; 48,79^\circ; 53,59^\circ; 58,33^\circ$ và $65,71^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (110), (002), (111), (202), (020), (202) và (113) [15, 16, 17, 18]. Phổ XRD của mẫu ZnO/CuO có chứa tất cả các đỉnh của nhiễu xạ ZnO và CuO tinh khiết, và không thấy có pic nhiễu xạ của pha lạ. Điều này chứng tỏ vật liệu composite ZnO/CuO bao gồm 2 cấu tử ZnO và CuO.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu

3.1.2. Hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

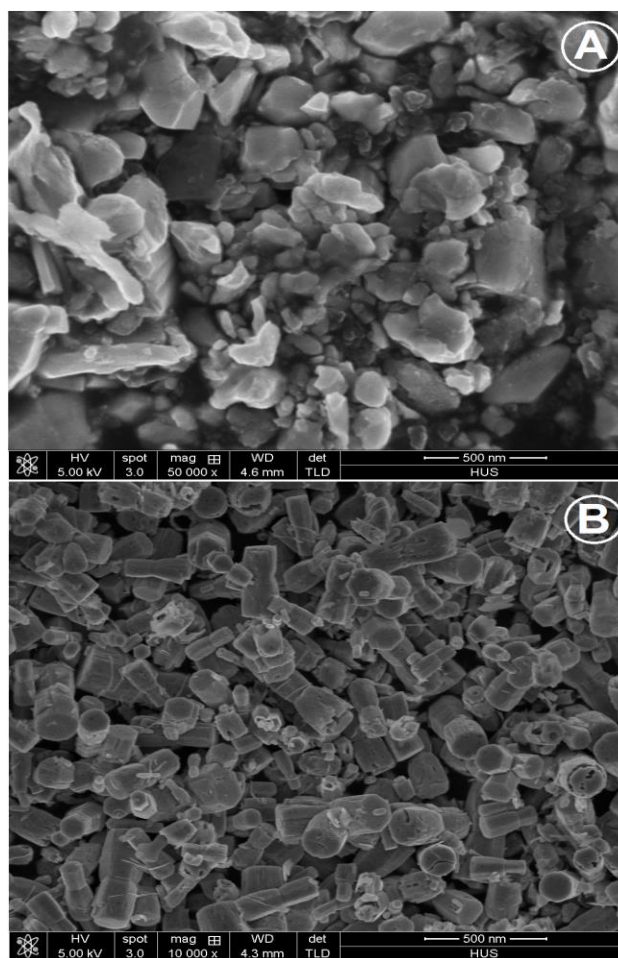
Phổ EDS của các mẫu được trình bày ở Hình 2.



Hình 2: Phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu

Kết quả chỉ ra rằng, trong các mẫu CuO và ZnO/CuO có sự hiện diện đầy đủ các nguyên tố thành phần. Trong mẫu CuO, sự hiện diện của nguyên tố Cu tương ứng với mức năng lượng khoảng 0,9 KeV; 8,0 KeV và 8,8 KeV; của nguyên tố O ở vùng năng lượng khoảng 3,5 KeV [19, 20]. Các dữ liệu phần trăm nguyên tố (tương ứng với tỉ lệ nguyên tử Cu:O = 1:1) cũng được xác định và minh chứng cho độ tinh khiết của mẫu CuO là khá cao. Trong mẫu ZnO/CuO, ngoài các nguyên tố Cu và O còn có sự hiện diện của nguyên tố Zn ứng với các mức năng lượng khoảng 1,0 KeV; 8,6 KeV và 9,5 KeV [12, 21] với thành phần khối lượng là 47,00%. Ngoài ra, trên mẫu này không có sự hiện diện của bất kỳ nguyên tố nào khác ngoài Cu, Zn và O. Điều này chứng tỏ mẫu vật liệu composite ZnO/CuO thu được là khá tinh khiết. Kết quả này là khá trùng hợp với kết quả phân tích XRD.

Hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu được quan sát bằng ảnh SEM, kết quả được thể hiện ở Hình 3.



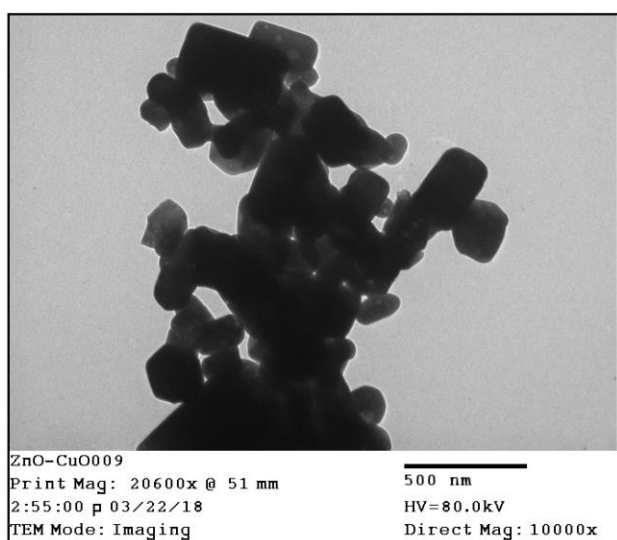
Hình 3: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu CuO (A) và ZnO/CuO (B)

Hình ảnh SEM của mẫu CuO và ZnO/CuO cho thấy, sự khác nhau về hình thái bề mặt ở hai mẫu vật liệu này. Ở

hình 3A, sự phân bố của các tinh thể CuO có thể lên đến khoảng 200 nm. Tuy nhiên, ở hình B, hình thái các hạt hoàn toàn khác. Điều này có thể do có sự thay đổi hình thái CuO trong quá trình tạo composite. Các hạt composite bao gồm các hạt hình trụ có độ tinh thể cao và phân bố khá rộng có kích thước từ 40 nm đến 100 nm.

3.1.3. Ảnh TEM

Cấu trúc vật liệu ZnO/CuO cũng được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua và kết quả được trình bày ở Hình 4.



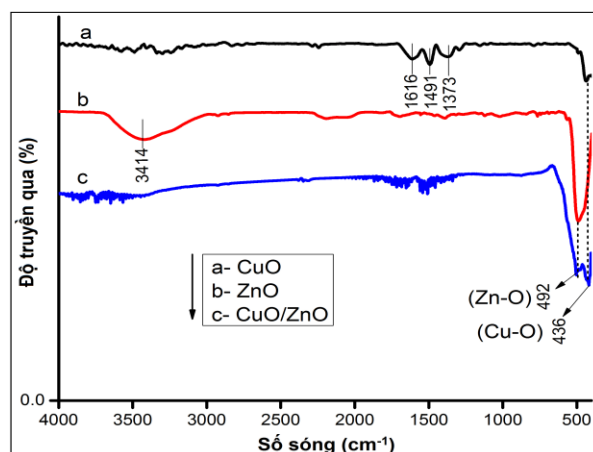
Hình 4: Ảnh TEM của mẫu vật liệu ZnO/CuO

Ảnh TEM lần nữa khẳng định composite bao gồm các hình trụ có đường kính từ 40 nm đến 100 nm.

3.1.4. Phổ hồng ngoại (IR)

Phổ IR được ghi khi sử dụng kỹ thuật ép viên KBr với các mẫu dạng bột CuO, ZnO và composite ZnO/CuO, quét ở vùng có số sóng từ 4000 – 400 cm^{-1} , được trình bày ở Hình 5.

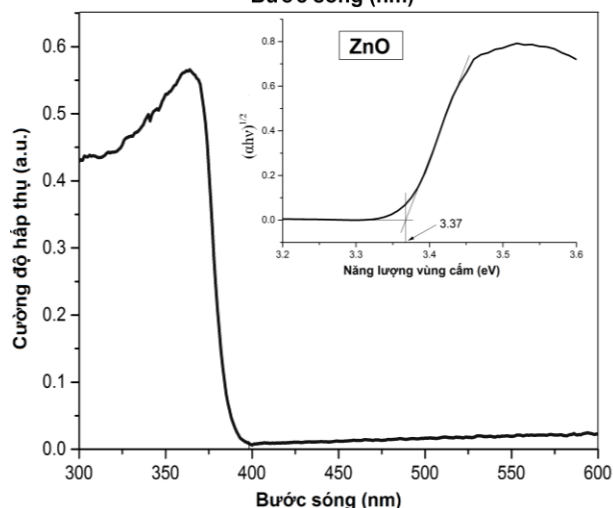
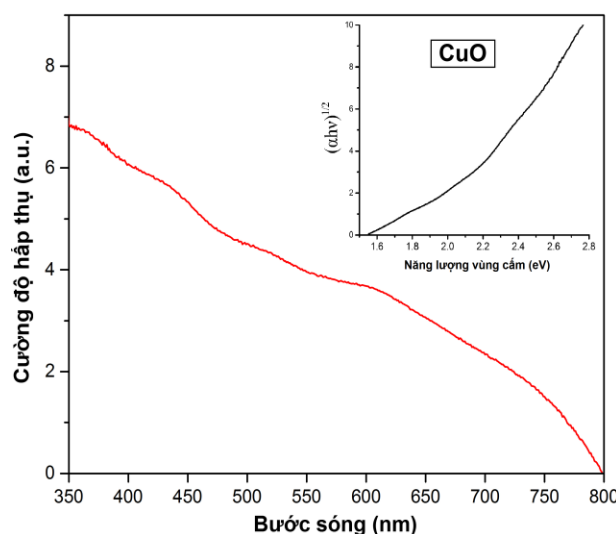
Phổ IR của cả ba mẫu vật liệu (ZnO, CuO và ZnO/CuO) có dao động trong vùng 450 – 500 cm^{-1} , là do dao động của liên kết M–O (M = Zn, Cu), xác nhận sự hình thành ZnO, CuO. Một dải xuất hiện ở 1400 – 1700 cm^{-1} có thể là do sự biến dạng góc $\delta\text{H-OH}$ của nước. Ngoài ra, một dải xuất hiện ở 3200 – 3600 cm^{-1} được gán cho sự kéo dài O–H của nước. Những phát hiện này phù hợp với các giá trị trong một số tài liệu đã được công bố [6, 22, 23, 24, 25].

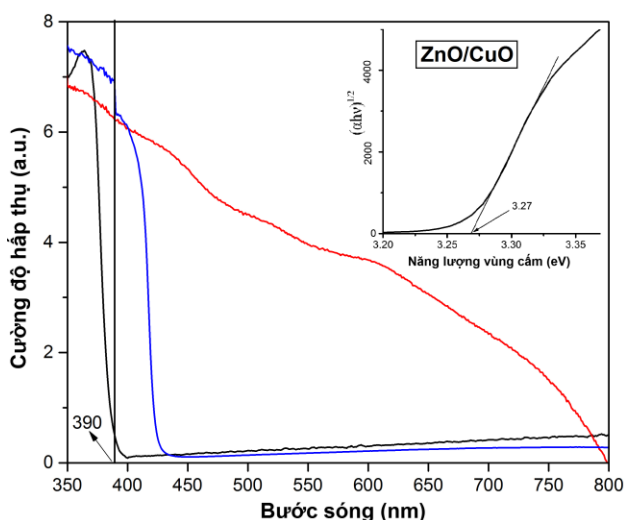


Hình 5: Phổ IR của các mẫu vật liệu CuO, ZnO và ZnO/CuO

3.1.5. UV-Vis-DRS

Khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis-DRS. Kết quả được trình bày ở Hình 6.





Hình 6: Phổ UV-Vis-DRS và năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu

CuO hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, bờ hấp thụ ánh sáng kéo dài đến hết vùng khả kiến (800 nm), năng lượng vùng cấm của CuO tổng hợp theo phương pháp này cũng được xác định, bằng khoảng 1,58 eV. Riêng đối với ZnO, chỉ hấp thụ ánh sáng vùng tử ngoại, bờ hấp thụ ánh sáng nằm vùng < 390 nm, năng lượng vùng cấm của ZnO cũng được xác định, bằng 3,37 eV. Đối với vật liệu ZnO/CuO, bờ hấp thụ dịch chuyển về vùng ánh sáng khả kiến, bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu nằm ở vùng > 400 nm (vùng khả kiến). Tuy nhiên, sự dịch chuyển này là không lệch nhiều so với ZnO. Điều này cho thấy, khi biến tính, vật liệu ZnO/CuO có giá trị năng lượng vùng cấm không thay đổi nhiều so với ZnO.

Tóm lại, tất cả các đặc trưng trên đều chỉ ra rằng, mẫu vật liệu ZnO/CuO đã được tổng hợp thành công. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu cũng đã được xác định. Giá trị năng lượng vùng cấm thay đổi không nhiều so với vật liệu tiền chất ZnO. Vật liệu thu được có kích thước tinh thể nano (40 – 50 nm), các tinh thể này kết hợp thành những hạt lớn hơn, có kích thước vài trăm nanomet.

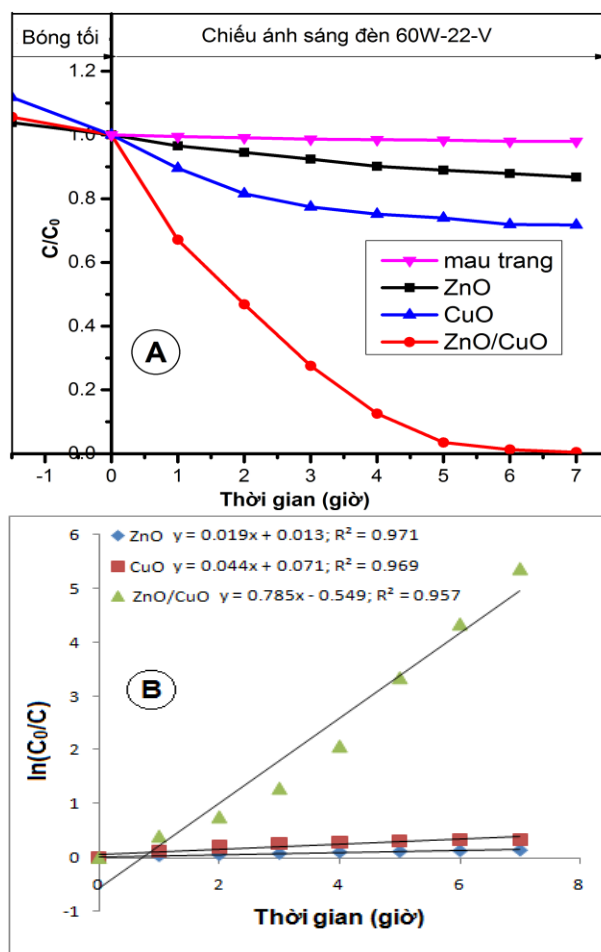
3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CuO, ZnO và ZnO/CuO

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB (nồng độ 10 mg/L) trong dung dịch nước của ba mẫu vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO dưới sự chiếu xạ của đèn sợi tóc 60W – 220V được trình bày ở Hình 7.

Hình 7 cho thấy, mẫu ZnO phân hủy MB rất kém. Điều này là do, vật liệu ZnO có năng lượng vùng cấm cao

($E_g = 3,37$ eV), gần như không có bước nhảy electron trong điều kiện chiếu sáng này. Mẫu CuO, tuy có năng lượng vùng cấm thấp ($E_g = 1,58$ eV) nhưng khả năng phân hủy MB cũng không cao. Điều này có thể do trong CuO, khả năng tái hợp electron – lỗ trống quang sinh cao, dẫn đến sự hình thành các gốc tự do $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ thấp nên hiệu suất phân hủy MB kém. Sự phân hủy MB xảy ra mạnh nhất đối với mẫu vật liệu ZnO/CuO, sau 7 giờ chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB trên mẫu này đạt 99,5%, cao hơn rất nhiều so với các mẫu riêng lẻ ZnO và CuO.

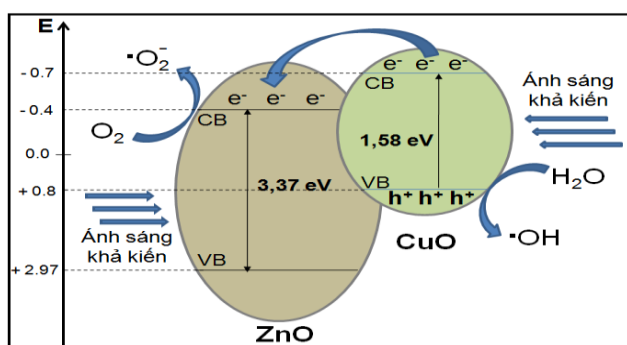
Các giá trị hằng số tốc độ từ Hình 7B cho thấy, sự phân hủy MB của các vật liệu tuân theo phương trình động học bậc 1 với hệ số hồi quy tương ứng với các vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO lần lượt bằng 0,971; 0,969 và 0,957. Tốc độ phân hủy MB của vật liệu ZnO/CuO gấp nhiều lần so với tốc độ phân hủy MB của ZnO và CuO riêng lẻ (gấp 41 lần so với ZnO và gấp 18 lần so với CuO).



Hình 7: (A)- Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C/C_0 của MB (nồng độ 10 mg/L) theo thời gian phản ứng t và (B)- Tốc độ phân hủy MB bởi các vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO bằng đèn sợi tóc 60W–220W

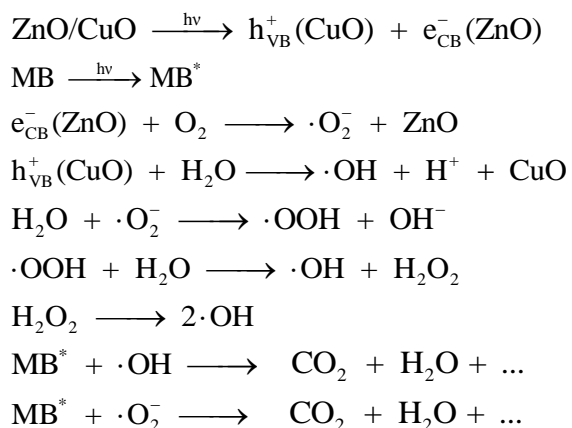
Trên cơ sở một số tài liệu đã được công bố [26, 27, 28], cơ chế giải thích quá trình giảm tải kết hợp electron – lỗ trống quang sinh của vật liệu ZnO/CuO được đề xuất ở Hình 8. Sau khi phân ly bởi photon ánh sáng, e⁻ quang sinh nhanh chóng chuyển đến vùng dẫn (CB) cũng như trên bề mặt của ZnO. Đồng thời, h⁺ quang sinh từ vùng hóa trị (VB) cũng nhanh chóng di chuyển đến bề mặt của CuO. Hai quá trình này xảy ra đồng thời nên làm giảm sự tái kết hợp electron – lỗ trống (h⁺) xảy ra trong vật liệu ZnO/CuO.

Tại vùng dẫn (CB) và trên bề mặt của ZnO, electron quang sinh sẽ kết hợp với O₂ hòa tan tạo thành gốc anion $\cdot\text{O}_2^-$. Đồng thời, tại vùng hóa trị (VB) của CuO, lỗ trống quang sinh (h⁺) sẽ kết hợp với H₂O tạo thành gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Vì quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống xảy ra trong vật liệu ZnO/CuO bị hạn chế nên lượng gốc anion $\cdot\text{O}_2^-$ và gốc tự do $\cdot\text{OH}$ tạo ra nhiều. Kết quả, MB bị phân hủy nhanh chóng bởi gốc anion $\cdot\text{O}_2^-$ và gốc tự do $\cdot\text{OH}$ tạo thành các chất vô cơ đơn giản như CO₂, H₂O.



Hình 8: Mô hình giải thích sự giảm quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống trong vật liệu composite

Trên cơ sở một số tài liệu đã công bố [26, 29], quá trình quang xúc tác của vật liệu ZnO/CuO được thực hiện theo các bước sau:



Kết luận

1. Vật liệu ZnO/CuO đã được tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu là CuO và Zn(OOCCH₃)₂ trong dung dịch nước có NaOH bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng. Các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như XRD, IR, EDX, SEM, TEM đã chứng minh cho kết quả này.
2. Phổ UV-Vis-DRS đã chỉ ra, vật liệu ZnO/CuO hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến, năng lượng vùng cấm của vật liệu này cũng đã được xác định, khoảng 3,27 eV, không khác nhiều so với ZnO.
3. Đã khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO bởi sự phân hủy MB trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, vật liệu composite ZnO/CuO thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến tốt hơn nhiều so với các cấu tử riêng lẻ CuO và ZnO.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả chân thành cảm ơn dự án TEAM (code ZEIN2016PR431) đã tài trợ một phần kinh phí cho việc thực hiện bài báo này.

Tài liệu tham khảo

1. X. H. Huang, C. B. Tay, Z. Y. Zhan, C. Zhang, L. X. Zheng, T. Venkatesan and S. J. Chua, *CrystEngComm*, 13, (2011), p. 7032–7036.
2. Vinod Kumar, Neetu Singh, Vijay Kumar, L. P. Purohit, Avinashi Kapoor, Odireleng M. Ntwaeaborwa, and Hendrik C. Swart, *Journal of Applied Physics*, 114, (2013), p. 134506.
3. DongEn Zhang, JunYan Gong, JuanJuan Ma, GuiQuan Han and ZhiWei Tong, *Dalton Trans.*, 42, (2013), p. 16556–16561.
4. Rimzhim Gupta, Neerugatti KrishnaRao Eswar, Jayant M. Modak and Giridhar Madras, *RSC Adv.*, 6, (2016), p. 85675–85687.
5. Jin-Yi Ho and Michael H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, 113(32), (2009), p. 14159–14164.
6. Pangkita Deka, Anil Hazarika, Ramesh C. Deka, Pankaj Bharali, *RSC Advances*, 6, (2016), p. 95292–95305.
7. Pangkita Deka, Ramesh C. Deka and Pankaj Bharali, *New Journal of Chemistry*, 40(1), (2016), p. 348–357.
8. YangYang, DiXu, Qingyong Wu & Peng Diao, *Sci Rep.*, *Scientific Reports*, 6, (2016), p. 35158.
9. V. Scuderi, G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P. M. Sberna, G. Impellizzeria V. Privitero, 42 (1), (2016), p. 89–93.

10. Hye Rim Kim, Abdul Razzaq, Craig. A.Grimes, Su-Il In, 20, (2017), p. 91–96.
11. Sini Kuriakose, D. K. Avasthi and Satyabrata Mohapatra, Beilstein J. Nanotechnol., 6, (2015), p. 928–937.
12. Jianyu Yu, Shendong Zhuang, Xiaoyong Xu, Wenchang Zhu, Bing Feng and Jingguo Hu, J. Mater. Chem. A, 3, (2015), p. 1199–1207.
13. Shreyasi Pal, Soumen Maiti, Uday Narayan Maiti and Kalyan Kumar Chattopadhyay, CrystEngComm, 17, (2015), p. 1464–1476.
14. Deepika Malwal, P. Gopinath, Catalysis Science & Technology, 6, (2016), p. 4458–4472.
15. Muhammad Arif Khan, Yussof Wahab, Rosnita Muhammad, Muhammad Tahir, Applied Surface Science, 435, (2018), p. 718–732.
16. Madhukar Poloju, Nagabandi Jayababu, M.V. Ramana Reddy, Materials Science & Engineering: B, 227, (2018), p. 61–67.
17. CH. Ashok, K.Venkateswara Rao, CH. Shilpa Chakra, 4(5), (2014), p. 803–806.
18. Surapaneni Meghana, Prachi Kabra, Swati Chakraborty and Nagarajan Padmavathy, RSC Adv., 5, (2015), p. 12293–12299.
19. Jee Joe Michael, S.Iniyan, Energy Conversion and Management, 95, (2015), p. 160–169.
20. Ajeet Kumar, Amit Saxena, Arnab De, Ravi Shankar and Subho Mozumdar, RSC Adv., 3, (2013), p. 5015–5021.
21. Yuxin Nie, Ping Deng, Yayu Zhao, Penglei Wang, Lili Xing, Yan Zhang and Xinyu Xue, Nanotechnology, 25 (26), (2014), p. 265501.
22. M. Arshad, A. Azam, AS Ahmed, S. Mollah, AH. Naqvi, J. Alloys Compd., 509 (33), (2011), p. 8378–8381.C
23. A. Jagminas, J. Kuzmarskyte, G. Niaura, Appl Surf Sci., 201 (1-4), (2002), p. 129–137.
24. A. Jagminas, G. Niaura, J. Kuzmarskyte, R. Butkiene, Appl Surf Sci., , 225 (1-4), (2004), p. 302–308.
25. YC. Zhang, JY. Tang, GL. Wang, M. Zhang, XY. Hu, J Cryst Growth., 294 (2), (2006), p. 278–282.
26. Sini Kuriakose, Biswarup Satpati and Satyabrata Mohapatra, Highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Cu doped ZnO nanostruc, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, (2015), p. 25172–25181.c
27. Yang Yang, Di Xu, Qingyong Wu & Peng Diao, Scientific Reports, 6 (35158), (2016).
28. Jin Hao, Xiaobing Wang, Fanggang Liu, Shuang Han, Jianshe Lian & Qing Jiang, Scientific Reportsv, 7 (3021) (2017).
29. Amrita Ghosh, Anup Mondal, Materials Letters, 164, (2016), p. 221–224.