

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ  
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**VŨ MINH CHÂU**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP C,Ce-ZnO/GRAPHEN ỨNG DỤNG PHÂN HỦY  
XANH METHYLEN DƯỚI ÁNH SÁNG NHÌN THẤY**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ**

**HÀ NỘI – 2023**

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ  
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VŨ MINH CHÂU

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP C,Ce-ZnO/GRAPHEN ỨNG DỤNG PHÂN HỦY  
XANH METHYLEN DƯỚI ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

LUẬN VĂN THẠC SĨ

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường


Mã số: 8 52 03 20

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. Đào Ngọc Nhiệm

2. TS. Lưu Thị Việt Hà

Người hướng dẫn 1



Đào Ngọc Nhiệm

Người hướng dẫn 2



Lưu Thị Việt Hà

HÀ NỘI – 2023

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Đào Ngọc Nhiệm và TS. Lưu Thị Việt Hà. Các số liệu và kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kì công trình nào khác.

Tác giả luận văn



**Vũ Minh Châu**

## LỜI CẢM ƠN

Xin đặc biệt cảm ơn PGS. TS. Đào Ngọc Nhiệm và TS. Lưu Thị Việt Hà, đã tận tình hướng dẫn tôi thực hiện luận văn tốt nghiệp này. Cảm ơn thầy đã dành thời gian tận tình giúp đỡ và truyền đạt nhiều kinh nghiệm thực tế cho tôi trong quá trình nghiên cứu phục vụ đề tài luận văn tốt nghiệp cao học.

Tôi xin chân thành cảm ơn đến lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ và đội ngũ cán bộ phòng đào tạo, cảm ơn chân thành nhất đến tất cả các thầy cô giáo bộ môn Kỹ thuật môi trường, khoa Công nghệ Môi trường, học viện Khoa học và công nghệ, viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Xin chân thành cảm ơn thủ trưởng, anh chị đồng nghiệp trong Phân viện Hóa - Môi trường – Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, các anh chị trong phòng Vật liệu vô cơ đã nhiệt tình giúp đỡ và tạo mọi điều kiện cho tôi trong thời gian thực hiện luận văn.

Trong suốt thời gian học tập và thời gian thực hiện luận văn tốt nghiệp, tôi luôn nhận được sự quan tâm, động viên và giúp đỡ nhiệt tình của các thầy cô, người thân và bạn bè. Điều đó khiến em trân trọng những giây phút được sống và học tập cùng với các bạn trong lớp ENT2021B-1, được sự chỉ dạy và truyền đạt những kiến thức quý báu của các thầy cô.

Dù đã rất cố gắng nhưng không thể tránh khỏi những thiếu sót, rất mong nhận được sự góp ý và sửa chữa của thầy cô và các bạn về khóa thực hiện luận văn tốt nghiệp.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày 20 tháng 10 năm 2023

Học viên



**Vũ Minh Châu**

**DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT**

Từ viết tắt	Nghĩa tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxi hóa học
DTA	Differential thermal analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDS	Energy dispersions	Sự phân tán năng lượng
EDX	Energy-dispersive X-ray	Tán xạ năng lượng tia X
Eg	Band gap energy	Năng lượng vùng cấm
IR	Infrared	Hồng ngoại
MB	Methylene Blue	Xanh metylen
NIR	Near Infrared Reflectance	Gần phản xạ hồng ngoại
PL	Photoluminescence	Phổ phát xạ
PVA	Poli vinyl ancol	-
RE	Rare earth elements	Nguyên tố đất hiếm
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
TCVN	-	Tiêu chuẩn Việt Nam
UV-VIS	Ultraviolet–Visible	Phổ tử ngoại – khả kiến
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN .....</b>	<b>i</b>
<b>LỜI CẢM ƠN .....</b>	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT .....</b>	<b>iii</b>
<b>DANH MỤC HÌNH ẢNH .....</b>	<b>vii</b>
<b>DANH MỤC BẢNG .....</b>	<b>viii</b>
<b>MỞ ĐẦU.....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Vật liệu ZnO.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Giới thiệu về ZnO .....	4
1.1.2. Ứng dụng của ZnO.....	6
<b>1.2. Các nghiên cứu về tổng hợp ZnO và ZnO pha tạp .....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Tổng quan về các nghiên cứu vật liệu quang xúc tác ZnO .....	9
1.2.2. Tình hình nghiên cứu vật liệu ZnO pha tạp kim loại (Xeri) xúc tác quang ....	10
1.2.3. Tình hình nghiên cứu vật liệu ZnO pha tạp phi kim (Carbon) xúc tác quang	11
<b>1.4. Phản ứng xúc tác quang hóa.....</b>	<b>12</b>
1.4.1. Quá trình phản ứng ZnO quang xúc tác phân hủy xanh methylen .....	12
1.4.2. ZnO pha tạp xúc tác quang.....	14
<b>1.5. Tổng quan về Graphen .....</b>	<b>16</b>
<b>1.6. Tổng quan về Xanh methylen.....</b>	<b>19</b>
<b>1.7. Tổng quan về quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ.....</b>	<b>20</b>
<b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1. Hóa chất và thiết bị.....</b>	<b>23</b>
2.1.1. Hóa chất .....	23
2.1.2. Thiết bị .....	23
<b>2.2. Tổng hợp vật liệu .....</b>	<b>24</b>
2.2.1. Phương pháp thực nghiệm .....	24

2.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt .....	24
<b>2.3. Các phương pháp nghiên cứu hình thái và cấu trúc .....</b>	<b>26</b>
2.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt (DTA-TG) .....	26
2.3.2. Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) .....	27
2.3.3. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR) .....	30
2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại khả kiến (UV-VIS) .....	30
2.3.5. Phương pháp phổ phát xạ (PL) .....	32
2.3.6. Phương pháp phân tích hiển vi điện tử quét (SEM).....	33
2.3.7. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	33
<b>2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG .....</b>	<b>34</b>
2.3.1. Lập đường chuẩn xanh methylen .....	34
2.3.2. Phương pháp đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu .....	36
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Kết quả phân tích nhiệt.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Kết quả XRD.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Kết quả IR .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Kết quả UV-VIS.....</b>	<b>43</b>
<b>3.5. Kết quả PL .....</b>	<b>45</b>
<b>3.6. Kết quả SEM, TEM.....</b>	<b>47</b>
<b>3.7. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy xanh methylen của CCZG.....</b>	<b>49</b>
3.7.1. Kết quả khảo sát khả năng phân hủy xanh methylen của CCZ và CCZG .....	49
3.7.2. Kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy với điều kiện pH thay đổi .....	51
3.7.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen đến hiệu suất và tốc độ phản ứng phân hủy quang xúc tác .....	53

3.7.4. Kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới nguồn chiếu xạ khác nhau .....	56
<b>3.8. Khả năng tái sử dụng của vật liệu CCZG .....</b>	<b>57</b>
<b>3.9. Cơ chế phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG dưới ánh sáng nhìn thấy .....</b>	<b>59</b>
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>61</b>
<b>KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>61</b>
<b>CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN.....</b>	<b>62</b>
<b>Tài liệu tham khảo.....</b>	<b>63</b>



**DANH MỤC HÌNH ẢNH**

Hình 1.1. Cấu trúc ZnO: a) rocksalt; b) zinc blende; c) hexagonal wurtzite .....	4
Hình 1.2. Sơ đồ biểu diễn cấu trúc ZnO .....	5
Hình 1.3. (a) ứng dụng thực tiễn của ZnO kích thước nano; (b).....	9
Hình 1.4. Cơ chế hoạt động quang xúc tác của ZnO cấu trúc nano .....	13
Hình 1.5. Mô tả cơ chế xúc tác quang hóa của ZnO pha tạp kim loại .....	14
Hình 1.6. Mô tả cơ chế xúc tác quang hóa của ZnO pha tạp phi kim .....	16
Hình 1.7. (a) Cấu trúc dạng tổ ong của Graphen.....	17
Hình 1.8. Cấu trúc hóa học của hợp chất xanh methylen.....	20
Hình 1.9. Cơ chế phân hủy hợp chất hữu cơ dưới ánh sáng chiếu xạ .....	21
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt .....	25
Hình 2.2. Mô tả hiện tượng tán xạ khi tia X chiếu vào bề mặt tinh thể .....	28
Hình 2.3. Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch xanh methylen 10 ppm.....	34
Hình 2.4. Đồ thị đường chuẩn xanh methylen .....	36
Hình 2.5. Hệ thiết bị quang xúc tác .....	37
Hình 3.1. Giảm đồ DTA-TG của CCZG .....	39
Hình 3.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG .....	41
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của Graphen, C/Ce-ZnO và CCZG .....	42
Hình 3.4. Phổ UV-VIS của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG.....	43
Hình 3.5. Phổ UV-VIS chuyển đổi theo phương pháp Tauc.....	44
Hình 3.6. Phổ PL của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG.....	46
Hình 3.7. Ảnh SEM của vật liệu CCZG thang đo $\mu\text{m}$ .....	47
Hình 3.8. Ảnh SEM của vật liệu CCZG thang đo nm.....	48
Hình 3.9. Ảnh TEM của vật liệu CCZG.....	49
Hình 3.10. Hiệu suất phân hủy của vật liệu CCZ và CCZG1-4 trong .....	50
Hình 3.11. Điểm đẳng điện của CCZG .....	51
Hình 3.12. Hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy .....	52
Hình 3.13. Hiệu suất phân hủy của CCZG phụ thuộc vào nồng độ xanh methylen .....	54
Hình 3.14. Ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen đến tốc độ phản ứng.....	55
Hình 3.15. Hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới điều nguồn chiếu xạ .....	56
Hình 3.16. Hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG .....	57
Hình 3.17. Mẫu XRD của vật liệu CCZG trước và sau 7 lần tái sử dụng.....	58
Hình 3.18. Mô hình cơ chế phản ứng phân hủy xanh methylen của vật .....	60

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang D vào nồng độ dung dịch .....	35
Bảng 3.1. Số liệu các bước sóng của Graphen, C,Ce-ZnO, CCZG.....	42
Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm và bước sóng hấp thụ quang tương ứng .....	44
Bảng 3.3. Năng lượng vùng cấm và vị trí $E_{CB}$ , $E_{VB}$ của các mẫu.....	45
Bảng 3.4. Hiệu suất phân hủy của vật liệu CCZ và CCZG1-4 trong .....	50
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ pH đến hiệu suất phân hủy xanh methylen .....	52
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất phân của vật liệu CCZG.....	54
Bảng 3.7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu CCZG .....	57

## MỞ ĐẦU

Hiện nay, số lượng dân cư đang tăng với mức độ nhanh chóng, gây ra áp lực ngày càng lớn đối với việc bảo vệ và duy trì môi trường sống trong sạch. Môi trường hiện tại đã bị ô nhiễm do các hoạt động sinh hoạt và sản xuất của con người. Nhằm đáp ứng những yêu cầu cao hơn trong cuộc sống, các ngành khoa học và kỹ thuật liên tục tiến bộ và phát triển hàng ngày. Các ngành công nghiệp, đặc biệt là ngành công nghiệp dịch vụ, đang gây ra một lượng lớn chất độc hại cho môi trường. Hóa chất như khí thải, chất thải rắn và các hợp chất hữu cơ khó phân hủy đều được thải ra. Những chất thải này xâm nhập vào môi trường sống của con người thông qua nhiều phương thức khác nhau, bao gồm đất, nước và không khí. Sự hiện diện của chúng gây tác động tiêu cực và có hại cho môi trường sống của con người. Trong thực tế, lĩnh vực công nghiệp dệt nhuộm là một trong những ngành gây ra ô nhiễm môi trường nặng nề do việc xả thải vào các con sông, ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng của nguồn nước. Các chuyên gia của Ngân hàng thế giới đã ước tính rằng, từ 17% đến 20% tổng ô nhiễm nguồn nước công nghiệp bắt nguồn từ hoạt động sản xuất của những nhà máy dệt và xử lý vải. Con số này gây ra sự lo lắng cho các doanh nghiệp trong ngành dệt nhuộm, cũng như cho các nhà quản lý môi trường và các nhà khoa học. Hiện nay, công nghệ xử lý nước thải từ ngành dệt nhuộm đã được cải tiến đáng kể. Ngoài các phương pháp truyền thống như thiêu kết, đông tụ, phân hủy sinh học và hấp phụ bằng than hoạt tính, đã xuất hiện phương pháp oxy hóa. Nhờ sự ứng dụng của các công nghệ tiên tiến này, việc xử lý nước thải từ ngành dệt nhuộm đã trở nên hiệu quả và bảo vệ môi trường tốt hơn. Tuy nhiên, ở môi trường axit, nhuộm azo có thể bị khử trở thành những hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Vậy nên phương pháp oxy hoá tiên tiến có tiềm năng lớn trong xử lý chất thải dệt, nhuộm. Phương pháp oxy hoá tiên tiến dùng bán dẫn như xúc tác phát quang, sản sinh ra những gốc  $\text{OH}\cdot$  có tính oxy hoá cao, có thể phá huỷ phần lớn những hợp chất hữu cơ.

Trong suốt 20 năm gần đây, lĩnh vực nghiên cứu về cấu trúc và vật liệu kích thước nano đã phát triển mạnh mẽ trên toàn cầu. Đáng chú ý trong số đó là sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học về vật liệu composit có kích thước nano. Vật liệu này tỏ ra hết sức độc đáo và có nhiều tính chất ưu việt, như tỷ lệ diện tích bề mặt so với thể tích, kích thước, khả năng tương tác ánh sáng và hoạt tính xúc tác. Nhờ những đặc điểm này, chúng mang lại tiềm năng rất lớn trong việc ứng dụng vào xử lý môi trường. Vật liệu

composit được ứng dụng trong việc làm giảm nồng độ chất màu có trong nước thải từ công nghiệp nói chung và nước thải ngành dệt nhuộm.

Tại Việt Nam đã có nhiều nghiên cứu về vật liệu nanocomposit có khả năng xử lý xanh methylen trong nước thải dệt nhuộm. Trong nghiên cứu của Lưu Thị Việt Hà (2016) cùng cộng sự, vật liệu ZnO pha tạp Ce (Ce/ZnO) và ZnO pha tạp đồng thời C, Ce (C/Ce-ZnO) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt cho phản ứng phân hủy quang xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy. Kết quả, hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng khả kiến của ZnO được cải thiện đáng kể và cao gấp 1,9 lần hoặc 3,6 lần sau khi pha tạp Ce hoặc pha tạp đồng thời C và Ce [1, 2]. Nguyên nhân là do khi pha tạp Ce (tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+} = 3\%$ ) làm giảm kích thước hạt, do đó làm tăng diện tích bề mặt riêng. Sự tương tác của các trạng thái orbital 4f của Ce với vùng dẫn và vùng hóa trị của ZnO tạo ra mức năng lượng vùng cấm mới ngay bên trong vùng cấm của ZnO, do đó vùng hấp thụ quang có sự chuyển dịch nhẹ từ vùng Uv sang vùng ánh sáng nhìn thấy.

Một số nhà nghiên cứu phát hiện, sự pha tạp phi kim và kim loại vào ZnO sẽ góp phần cản trở quá trình tái tổ hợp của lỗ-điện tử, tăng cường hiệu suất quang xúc tác và hạn chế phạm vi năng lượng vùng cấm của ZnO tại vùng ánh sáng nhìn thấy [3, 4]. Theo báo cáo của Atul B cùng nhóm cộng sự đã điều chế thành công C và Fe pha tạp cùng ZnO [4] theo phương thức vi nhũ tương với hợp chất (butanol + xyclohexan + CTAB), kẽm nitrat và sắt nitrat trong dung dịch NaOH. Tác giả này cho rằng nguyên tố cacbon được tạo thành từ hợp chất (CTAB + xyclohexan + butanol) và đi vào mạng ZnO xuyên suốt quá trình nung và thủy nhiệt. Phân tích phổ XPS của Fe-C-ZnO đã chỉ ra rằng với pic năng lượng liên kết tại 287 eV được đề nghị là của liên kết C-O còn pic năng lượng liên kết tại 718 eV được đề nghị là của  $Fe^{3+}$  khi Fe xâm nhập vào mạng ZnO. Phương pháp pha tạp C và Fe đã mở rộng vùng hấp thụ quang của ZnO  $\approx 46\%$  hướng về vùng ánh sáng nhìn thấy. Cho ra kết quả, với 0,1 g vật liệu ZnO pha tạp đồng thời C và Fe có khả năng khoáng hóa ( $> 98\%$ ) 100 mL dung dịch 2,4,6-Triclorophenon (TCP) nồng độ 20 mg/L trong thời gian 120 phút dưới ánh sáng nhìn thấy (đèn compact 65W) có dải bước sóng từ 380 – 760 nm.

Graphen là một vật liệu hai chiều thứ vị, có diện tích bề mặt riêng lớn, tính linh động nội tại cao và độ dẫn điện tốt nên nó là vật liệu kết hợp lý tưởng để cải thiện hiệu suất truyền điện tử của vật liệu oxit kim loại, hạn chế sự kết tụ của các hạt nano oxit kim

loại ở một mức độ nhất định và hỗ trợ phân tách điện tử hiệu quả trong quá trình xúc tác quang hóa. Do đó, tác dụng hiệp đồng của graphene và ZnO có thể nâng cao hiệu suất lượng tử và tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO [54, 55].

Từ những lập luận trên, nghiên cứu và tổng hợp vật liệu composit có nhiều đặc tính ưu việt, đáp ứng mục đích xử lý độ màu cụ thể là chất xanh methylen trong dung dịch. Vì vậy, học viên lựa chọn đề tài nghiên cứu của luận văn là **“Nghiên cứu tổng hợp C,Ce-ZnO/Graphen ứng dụng phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy”** với mục tiêu và nội dung nghiên cứu như sau:

### **1. Mục tiêu của đề tài**

Nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu C,Ce-ZnO/Graphen trong phòng thí nghiệm. Từ đó, khảo sát hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy của hệ vật liệu đã được chế tạo với phản ứng phân hủy xanh methylen trong dung dịch giả lập.

### **2. Nội dung nghiên cứu**

Nội dung 1: Tổng hợp vật liệu composit C/Ce-ZnO kết hợp với graphen bằng phương pháp thủy nhiệt.

Nội dung 2: Phân tích các đặc trưng hóa lý của các vật liệu tổng hợp được:

- Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khối lượng của vật liệu CCZG;
- Cấu trúc và thành phần pha tinh thể của CCZG, ZnO và Graphen;
- Đặc trưng liên kết của vật liệu CCZG;
- Khả năng hấp thu ánh sáng vùng UV và vùng ánh sáng nhìn thấy;

Nội dung 3: Các vật liệu tổng hợp được đánh giá khả năng quang xúc tác dựa trên phản ứng phân hủy xanh methylen trong dung dịch dưới ánh sáng nhìn thấy. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH, nồng độ xanh methylen, hàm lượng graphen đến hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG.

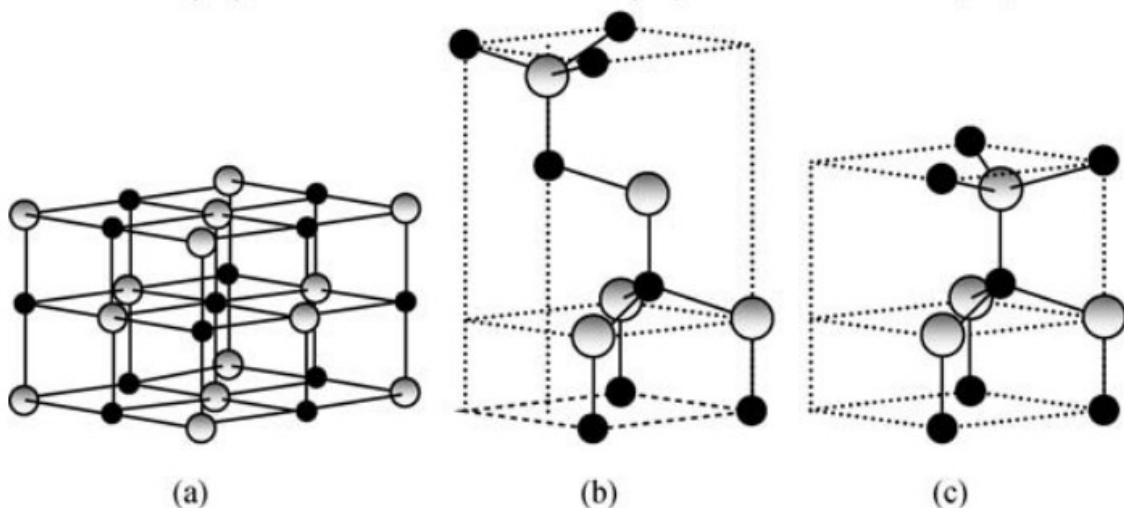
## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Vật liệu ZnO

#### 1.1.1. Giới thiệu về ZnO

ZnO là một oxit bán dẫn được hình thành từ 2 nguyên tố Zn nhóm IIB và O nhóm VIA. ZnO là chất bán dẫn có dải rộng thuộc nhóm bán dẫn II-VI, độ cứng xấp xỉ 4,5 trên thang Mohs, ổn định nhiệt, cơ và hóa học, có phạm vi hấp thụ bức xạ rộng và khả năng ổn định quang cao.

Kẽm oxit kết tinh ở hai dạng chính: hexagonal wurtzite, zinc blende, rocksalt

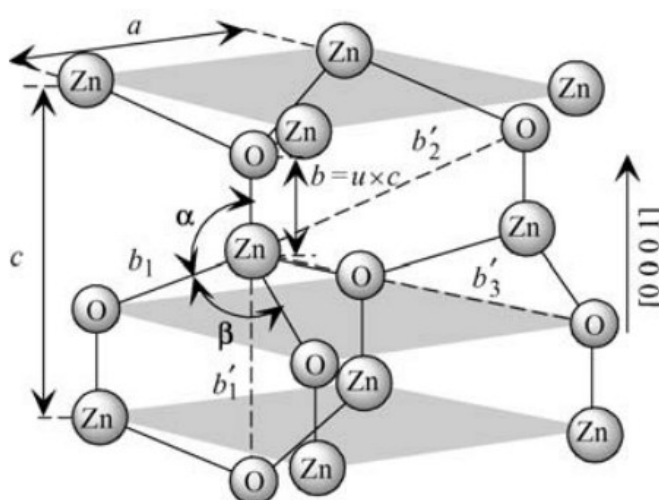


Hình 1.1. Cấu trúc ZnO: a) rocksalt; b) zinc blende; c) hexagonal wurtzite

Cấu trúc của ZnO chủ yếu tồn tại ở dạng wurtzite bởi tính ổn định ở điều kiện môi trường xung quanh. Dạng zincblende có thể được ổn định bằng cách phát triển ZnO trên các chất nền có cấu trúc mạng lập phương. Trong cả hai trường hợp, tâm kẽm và oxit là tứ diện, dạng hình học đặc trưng nhất của Zn(II).

Trong cấu trúc wurtzite lý tưởng, gồm 2 mạng lục giác xếp chặt với hai tham số  $a$  và  $c$  theo tỷ lệ  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$  và thuộc nhóm không gian  $C_{6v}^4$  trong ký hiệu Schoenflies và  $P6_3mc$  theo ký hiệu Hermann-Mauguin. Sơ đồ biểu diễn cấu trúc ZnO wurtzite được thể hiện trong hình 1.2. Cấu trúc này bao gồm hai mạng lục giác đóng kín, mỗi mạng bao gồm một loại nguyên tử được dịch chuyển so với nhau dọc theo trục  $c$  gấp ba lần với tỷ lệ  $u = 3/8 = 0,375$  (trong điều kiện cấu trúc wurtzite lý tưởng) theo tọa độ phân số. Tham số bên trong  $u$  được định nghĩa là độ dài của liên kết song song với

trục c (độ dài liên kết anion–cation hoặc khoảng cách lân cận gần nhất) chia cho tham số mạng c. Tham số mạng mặt phẳng cơ sở (độ dài cạnh của hình lục giác mặt phẳng cơ sở) được mô tả phổ biến bởi a; tham số mạng trục (chiều cao ô đơn vị), vuông góc với mặt phẳng cơ bản, được mô tả phổ biến bởi tham số mạng c. Mỗi mạng con bao gồm bốn nguyên tử trên một ô đơn vị và mỗi nguyên tử thuộc nhóm II được bao quanh bởi bốn nguyên tử thuộc nhóm VI, hoặc ngược lại và được liên kết trên các cạnh của một khối tứ diện [5].



Hình 1.2. Sơ đồ biểu diễn cấu trúc ZnO wurtzit với các hằng số mạng a trong mặt phẳng cơ bản và c theo hướng cơ bản, tham số u được biểu thị bằng độ dài liên kết hoặc khoảng cách lân cận gần nhất b chia cho c (0,375 trong tinh thể lý tưởng),  $\alpha$  và  $\beta$  ( $109,47^\circ$  trong tinh thể lý tưởng), ba loại khoảng cách lân cận thứ hai  $b'1$ ,  $b'2$  và  $b'3$

Các vectơ tinh thể của wurtzite là  $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ ,  $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$  và  $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$ . Theo tọa độ Descartes, các nguyên tử cơ bản là  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, uc)$ ,  $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$  và  $a(1/2, \sqrt{3}/6, [u + 1/2]c/a)$ . Mối tương quan chặt chẽ giữa tỷ lệ  $c/a$  và tham số u ở chỗ khi tỷ lệ  $c/a$  giảm, tham số u tăng theo cách mà bốn khoảng cách tứ diện đó gần như không đổi thông qua sự biến dạng của góc tứ diện do tương tác cực xa. Hai độ dài liên kết hơi khác nhau này sẽ bằng nhau nếu sự tương quan sau giữ nguyên:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}. \tag{1.1}$$

Độ dài liên kết lân cận gần nhất dọc theo hướng  $c$  (được biểu thị bằng  $b$ ) và ngoài trục  $c$  (được biểu thị bằng  $b_1$ ) có thể được tính bằng

$$b = cu \text{ và } b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}. \quad (1.2)$$

Ngoài các khoảng cách lân cận gần nhất còn có 3 loại khoảng cách lân cận thứ 2 là  $b'_1, b'_2, b'_3$  với độ dài liên kết được tính theo công thức sau:

$$b'_1 = c(1 - u), \quad b'_2 = \sqrt{a^2 + (uc)^2} \text{ và } b'_3 = \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}. \quad (1.3)$$

Góc liên kết  $\alpha$  và  $\beta$  được tính theo công thức

$$\alpha = \pi/2 + \arccos\left[\left(\sqrt{1 + 3\left(\frac{c}{a}\right)^2\left(-u + \frac{1}{2}\right)^2}\right)^{-1}\right],$$

$$\beta = 2 \arcsin\left[\left(\sqrt{4/3 + 4\left(\frac{c}{a}\right)^2\left(-u + \frac{1}{2}\right)^2}\right)^{-1}\right] \quad (1.4)$$

### 1.1.2. Ứng dụng của ZnO

ZnO là vật liệu hấp dẫn cho các ứng dụng trong điện tử, quang tử, âm học và cảm biến. Trong các bộ phát quang, năng lượng liên kết exciton cao (60 meV) mang lại cho ZnO lợi thế so với các chất bán dẫn khác như GaN (Gallium nitride). Trong trường hợp đạt được pha tạp loại p đáng tin cậy và có thể tái tạo trong ZnO, điều này hiện vẫn là trở ngại chính cho việc hiện thực hóa lưỡng cực thiết bị. Về mặt điện tử, ZnO có một số tiềm năng trong sản xuất các bóng bán dẫn màng mỏng trong suốt (TFT) nhờ độ truyền quang cao và độ dẫn điện cao. Trong số các lĩnh vực ứng dụng hứa hẹn khác của ZnO là các thiết bị sóng âm, nhờ sự ghép nối cơ điện lớn trong ZnO, và các thiết bị sử dụng dây nano/thanh nano như cảm biến sinh học, cảm biến khí và pin mặt trời, vì việc tạo ra các dạng cấu trúc nano ZnO như vậy là tương đối dễ dàng, có đặc tính vận chuyển chất mang điện tích tốt và chất lượng tinh thể cao.

Các hạt nano kẽm oxit (ZnO-NP) đã thu hút được sự quan tâm đáng kể trong ngành nông nghiệp và thực phẩm như một công cụ để loại bỏ hoặc giảm hoạt động của vi sinh vật. Đặc tính kháng khuẩn của ZnO-NP có thể cải thiện chất lượng thực phẩm, có tác động trực tiếp đến sức khỏe con người. ZnO-NP là một trong những hạt nano vô cơ



được nghiên cứu nhiều nhất và đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực liên quan khác nhau, có khả năng nhanh chóng thu hút sự chú ý và ứng dụng trong ngành nông nghiệp và thực phẩm.

Ngành công nghiệp sản xuất cao su. Trong cao su lượng Zn chiếm khoảng 1,95 – 5,1%. Kẽm oxit được sử dụng trong quá trình lưu hóa như một dạng hóa chất hoạt hóa, giúp tăng độ bền cho các hợp chất cao su dưới tác động của tia cực tím. Kẽm oxit làm tăng độ đàn hồi và sức chịu nhiệt của cao su.

Trong công nghiệp mỹ phẩm: nhờ khả năng phản xạ và phân tán bức xạ UVA và UVB, các hạt nano ZnO trở thành nguyên liệu để sản xuất kem chống nắng và không gây kích ứng da. Để làm chất giả xương răng dùng ZnO phản ứng với eugenol.

Trong lĩnh vực sản xuất đồ dùng thủ công, mỹ nghệ: kẽm oxit được thêm vào nhằm mục đích làm giảm sự giãn nở vì nhiệt, hạ nhiệt độ nóng chảy, tăng độ bền hóa học cho sản phẩm. Cuối cùng để tạo độ bóng và độ mờ cho sản phẩm.

## 1.2. Các nghiên cứu về tổng hợp ZnO và ZnO pha tạp

Nghiên cứu của H. Shokry Hassan và cộng sự đã tổng hợp thành công ZnO không pha tạp và pha tạp bao gồm các hạt nano và thanh nano bằng phương pháp sol gel. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các tỷ lệ pha tạp khác nhau (1, 5 và 10%) của các chất tham gia như một nguyên tố tạp chất đã được tối ưu hóa để có độ nhạy khí cao nhất. Cấu trúc hình thái của ZnO không pha tạp và pha tạp đã điều chế được thể hiện bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và tỷ lệ khung hình của thanh nano đã được tính toán. Các mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy cấu trúc wurtzite có độ kết tinh cao và được sử dụng để xác định cấu trúc pha và trạng thái hóa học của cả ZnO và ZnO pha tạp In theo các tỷ lệ pha tạp khác nhau. Phân tích tia X phân tán năng lượng (EDS) đã được thực hiện để xác nhận thành phần hóa học của bột nano ZnO pha tạp In. Độ nhạy khí đối với các khí O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> được đo cho các thiết bị cảm biến khí được chế tạo dưới dạng hàm của nhiệt độ đối với bột nano ZnO pha tạp và được so sánh với các màng ZnO không pha tạp [6].

Báo cáo của S. B. Rana, P. Singh và nhóm cộng sự đã tiến hành điều chế vật liệu ZnO có kích thước nano bằng phương pháp phản ứng hóa học ướt. Phân tích XRD và SEM xác nhận sự hình thành các hạt nano đơn pha của ZnO tinh khiết và pha tạp. Phân

tích mẫu XRD chỉ cho thấy sự hiện diện của cấu trúc tinh thể wurtzite tinh khiết trong tất cả các mẫu có kích thước hạt trung bình khoảng 40 nm, có thể được ứng dụng làm vật liệu che chắn tia cực tím. Phân tích nguyên tố của các hạt nano tổng hợp được đo bằng EDS cho thấy không có nguyên tố nào khác ngoài Zn và O có mặt trong ZnO tinh khiết, còn Zn, chỉ có tạp chất và O có mặt trong các mẫu pha tạp. Các phép đo PAC cho thấy Co và Cu được kết hợp ở các vị trí kẽ và không làm thay đổi cấu trúc wurtzite của mạng ZnO. Phương pháp tổng hợp hiện nay sử dụng phản ứng hóa học sẽ được mở rộng để điều chế bột tinh thể nano của ZnO pha tạp Sb và As- được cho là ứng cử viên tiềm năng cho sự dẫn điện loại p [7].

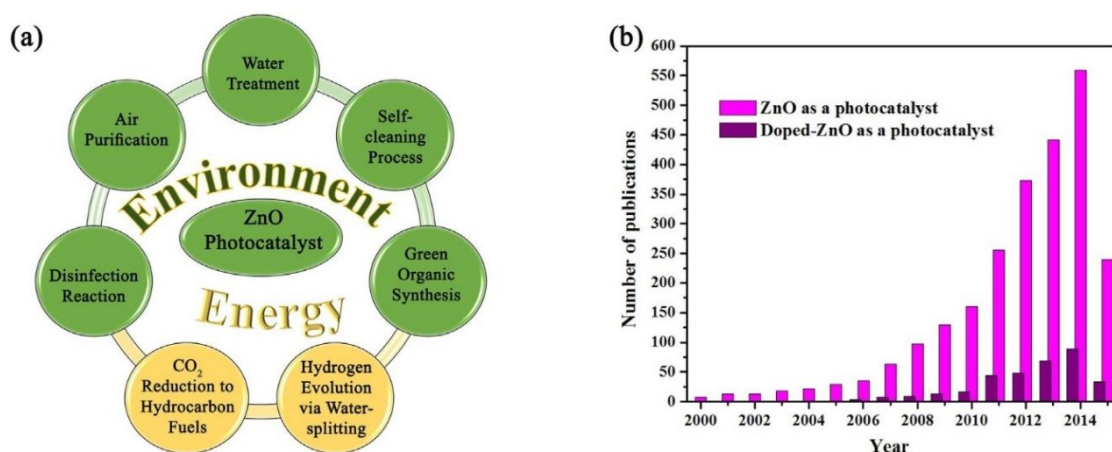
Trong lĩnh vực y học nano, phương pháp pha tạp được coi là một công cụ có giá trị để mở rộng nghiên cứu điều chế và ứng dụng vật liệu ZnO kích thước nano. Các phương pháp hóa học ướt dựa trên sol-gel, các tuyến thủy nhiệt và phương pháp đốt chủ yếu được sử dụng để pha tạp vào ZnO dạng hạt nano với các nguyên tố khác nhau bao gồm các nguyên tố đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Từ nghiên cứu của các nhà khoa học, ta nhận thấy rằng các nguyên tố đất hiếm đã được mở rộng nghiên cứu để cải thiện các đặc tính quang xúc tác và quang học, đồng thời cũng tạo ra từ tính và cải thiện cơ điện của các hạt nano ZnO. Nhìn chung, việc pha tạp ZnO với kim loại chuyển tiếp chủ yếu được coi là mang lại cho ZnO các đặc tính sát từ chưa từng có.

Các hạt nano ZnO pha tạp đã được công nhận như là tác nhân trị liệu chống lại bệnh ung thư và cho thấy đặc tính kháng khuẩn được tăng cường chống lại cả vi khuẩn Gram dương và Gram âm. Tuy nhiên, cơ chế “doping” có thể làm tăng độc tính của ZnO đối với tế bào ung thư và vi khuẩn vẫn còn gây tranh cãi. Trong một số trường hợp, nó được cho là do hoạt động quang xúc tác được cải thiện và việc tạo ra các phản ứng oxi hóa-khử có hại ngày càng tăng. Trong các trường hợp khác, tác dụng diệt khuẩn tăng lên là do sự gắn kết hiệu quả hơn của các hạt nano với màng tế bào. Mặc dù vẫn cần nghiên cứu thêm, tuy nhiên các kết quả được nghiên cứu đều chỉ ra rằng ZnO pha tạp có thể là công cụ tối ưu để chống nhiễm trùng do vi khuẩn và điều trị ung thư. Vật liệu ZnO kích thước nano pha tạp với kim loại được áp dụng trong ứng dụng chụp ảnh cộng hưởng từ để thu được các đặc tính hình ảnh sinh học. Các kết quả đầy hứa hẹn cũng được tìm thấy về khả năng tương thích tế bào tăng lên bằng cách sử dụng các hạt nano

ZnO pha tạp Fe do sự giải phóng các cation kẽm gây độc tế bào giảm đi và thậm chí có thể kiểm soát tốt hơn.

### 1.2.1. Tổng quan về các nghiên cứu vật liệu quang xúc tác ZnO

Năm 1972, hai nhà khoa học người Nhật là Fujishima và Honda đã phát minh ra phương pháp điện hóa sử dụng chất xúc tác  $\text{TiO}_2$  tạo phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$  [8]. Từ đó tạo động lực phát triển nghiên cứu khoa học về vật liệu quang xúc tác, vật liệu  $\text{TiO}_2$  trở thành vật liệu quang xúc tác. Các nhà khoa học đã nghiên cứu khá đầy đủ và đề nghị ứng dụng trong hầu hết các lĩnh vực sản xuất. Bởi tính chất ưu việt như độ bền cơ học, khả năng chịu nước, tính độc thấp và trữ lượng cao. Kể từ năm 1972 đến nay, ZnO cũng được tập trung nghiên cứu về quang xúc tác và ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường, bao gồm xử lý tác nhân ô nhiễm không khí & nước, công nghệ sản xuất hydro bằng phản ứng tách nước...



Hình 1.3. (a) ứng dụng thực tiễn của ZnO kích thước nano; (b) số lượng bài báo về ZnO và ZnO pha tạp theo dữ liệu trích dẫn Scopus [9]

Vật liệu ZnO hạt nano, với đa dạng hình thái và tính chất, đã nhanh chóng thu hút sự quan tâm của cộng đồng nghiên cứu khoa học bởi tiềm năng ứng dụng trong phản ứng quang xúc tác, đặc biệt là trong lĩnh vực xử lý môi trường và tiết kiệm năng lượng. Đến thời điểm hiện nay, đã có hơn 2600 báo cáo khoa học được công bố liên quan đến hiệu suất quang xúc tác của vật liệu nano ZnO. Tất cả những nghiên cứu trên đã tập trung chủ yếu vào hiệu ứng của các yếu tố lý hóa khác nhau, bao gồm phương pháp tổng hợp, cấu trúc tinh thể, thành phần hóa học, kích thước tinh thể, khuyết tật bề mặt,... Hình 1.4 đã minh họa cho xu hướng nghiên cứu vật liệu nano ZnO như một chất xúc tác quang

trong khoảng gần hai thập kỷ qua. Nhìn vào những dẫn chứng này, ta có thể nhận thấy rằng nghiên cứu về ZnO và cấu trúc nano ZnO pha tạp đã được phát triển một cách vượt trội theo thời gian.

### **1.2.2. Tình hình nghiên cứu vật liệu ZnO pha tạp kim loại (Xeri) xúc tác quang**

Phương pháp pha tạp kim loại hoặc các nguyên tố đất hiếm là một trong những phương pháp hữu hiệu để tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO [46, 47, 48]. Phương pháp này có thể làm thay đổi hình dạng, kích thước hạt và kích thước tinh thể của ZnO.

Xeri trở thành nguyên tố lý tưởng được sử dụng pha tạp vào ZnO. Mặc dù, bán kính ion của cả  $Ce^{3+}$  và  $Ce^{4+}$  đều lớn hơn đáng kể so với ion  $Zn^{2+}$ , tuy nhiên ion xeri vẫn xâm nhập vào mạng ZnO và chiếm các khuyết tật, từ đó tăng hoạt tính quang xúc tác của ZnO [49, 50-52]. Báo cáo của K. Pathak cùng nhóm nghiên cứu kết luận rằng, vật liệu nano Ce-ZnO được chế tạo thành công bằng phương pháp đốt sol-gel [10]. Mẫu XRD cho thấy cấu trúc wurtzite lục giác đa tinh thể. Kích thước tinh thể thay đổi từ 20 nm đến 84 nm và bị ảnh hưởng bởi pha tạp Ce. Đỉnh nhiễu xạ yếu, rộng (1 1 1) tương ứng với pic  $CeO_2$  cũng thu được ở nồng độ pha tạp Ce cực đại (5 mol%). Kết quả XPS mô tả sự tồn tại của cả  $Ce^{3+}$  và  $Ce^{4+}$  trong vật liệu nano CZO. Các hạt nano trộn với hình thái giống hoa đã thu được cho vật liệu nano CZO pha tạp với nồng độ cao hơn (3 và 5 mol%). Các phép đo đầu dò nano Auger cho thấy mức độ làm giàu Ce của các hạt nano so với vật liệu khối. Năng lượng vùng cấm của Ce-ZnO có sự thay đổi nhẹ trong khoảng 3,18 đến 3,20 eV với nồng độ Ce cao hơn (3 và 5 mol%). Từ đó, dẫn đến khả năng xúc tác quang giảm khi nồng độ pha tạp Ce tăng lên và hầu hết hoạt động của ion  $Ce^{3+}$  hoặc  $Ce^{4+}$  bị dập tắt ở mức pha tạp cao hơn. Tốc độ phân hủy xanh methylen tăng gấp 4,38 lần so với ZnO nguyên chất khi phân hủy bằng Ce-ZnO pha tạp 5 mol%. Khiếm khuyết liên quan đến oxy thay đổi theo nồng độ nguyên tử Ce, nguyên nhân gây ra sự phân hủy xanh methylen. Vật liệu nano Ce-ZnO (Ce 1 mol%) có hiệu quả hơn trong việc ức chế sự phát triển của *S. aureus*, *E. coli* và *E. ashbyii*, trong khi nồng độ pha tạp Ce cao hơn có hiệu quả hơn đối với *N. fulvescens*. Trong khi đó, Iqbal và nhóm nghiên cứu [11] dựa trên kết quả phổ PL cho rằng những hiệu ứng này được thực hiện thông qua sự tham gia của các nguyên tử xeri. Ngoài ra, ion xeri có khả năng thực hiện chức năng làm kẹp electron hiệu quả, từ đó ngăn chặn sự tái tổ hợp giữa electron vùng dẫn và lỗ trống quang

sinh. Điều này có thể làm biến đổi tiến trình hoạt động và cung cấp một quá trình mới hoàn toàn khác biệt so với quá trình ban đầu.

### **1.2.3. Tình hình nghiên cứu vật liệu ZnO pha tạp phi kim (Carbon) xúc tác quang**

Không giống như tạp kim loại, sự hiện diện của tạp phi kim thường không dẫn đến việc hình thành các vùng tái tổ hợp. Điều này là do sự hiện diện của phi kim đã tạo ra một trạng thái mới trong vùng hóa trị, trong đó vùng này đã được mở rộng và vùng cấm đã bị thu hẹp. Sự tăng cường tính sắt từ trong các cấu trúc nano ZnO pha tạp cacbon so với ZnO nguyên chất đã được quan sát bằng thực nghiệm thông qua các phép đo được thực hiện bằng từ kế SQUID [12]. Các nghiên cứu Raman vi mô chỉ ra sự hiện diện của các khuyết tật mạng và loại phức Zn-C trong ma trận ZnO pha tạp cacbon tinh thể nano. Sự hình thành các khuyết tật mạng và các cụm oxy-cacbon được cho là nguyên nhân gây ra hiện tượng sắt từ trong hệ thống này. Các nghiên cứu lý thuyết cho thấy rằng carbon thay thế vị trí oxy trong ZnO dẫn đến mô men từ. Từ các tính toán năng lượng hình thành, chúng tôi thấy rằng carbon thay thế oxy trong mạng ZnO về mặt nhiệt động khá bất lợi đối với các điều kiện môi trường thông thường trong thí nghiệm. Ngay cả khi sự thay thế carbon ở vị trí O ( $C_O$ ) trong ZnO dẫn đến phân cực spin, thì lời giải thích cho việc quan sát hiện tượng sắt từ trong các mẫu thực có thể phức tạp hơn và các khuyết tật nội tại đã được phát hiện là có vai trò quan trọng.

ZnO pha tạp carbon (C-ZnO) và ZnO được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt đơn giản và một bước. C-ZnO và ZnO đã điều chế được đặc trưng bằng cách sử dụng một loạt các kỹ thuật mô tả đặc tính. Khả năng phân hủy quang của các mẫu được phân tích bằng sự phân hủy của thuốc nhuộm RhB mẫu dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy. C-ZnO cho thấy phản ứng quang xúc tác cao hơn và tính chất quang điện hóa tốt hơn kẽm oxit dưới bức xạ ánh sáng khả kiến. Sự hiện diện của cacbon, khuyết tật và năng lượng vùng cấm hẹp là những lý do chính làm tăng tính chất quang xúc tác và quang điện hóa vì các tạp chất và khuyết tật cacbon có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách các lỗ quang điện tử, đồng thời làm tăng hoạt tính quang xúc tác và hiệu suất quang điện hóa [56].

Theo báo cáo nghiên cứu của Xinyu Zhang, Jiaqian Qin, Ruru Hao, ZnO pha tạp carbon thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao trong phản ứng phân hủy MB với điều kiện ánh sáng nhìn thấy [13]. Hoạt động như vậy có thể là do sự pha tạp cacbon đồng đều

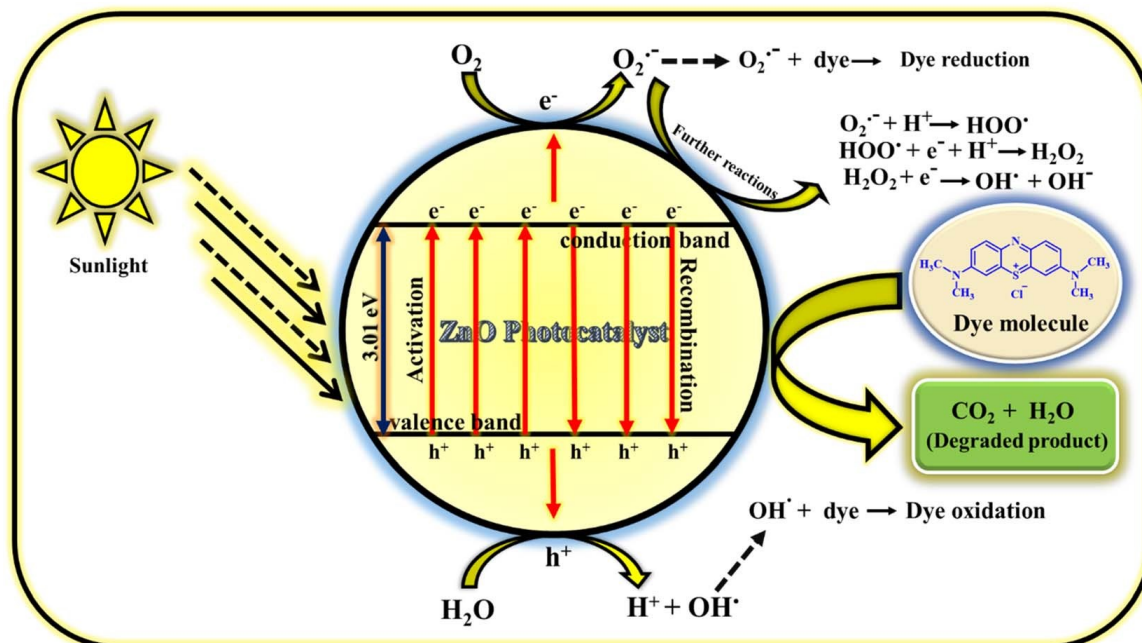
trên các tinh thể ZnO, dẫn đến giảm khe cấm từ  $\sim 3,19$  xuống  $\sim 2,72$  eV. Sự pha tạp carbon và Ovac được tạo ra có thể cải thiện hiệu suất tách của các cặp electron-lỗ trống được quang sinh, do đó tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO. Xem xét hiệu suất quang xúc tác tuyệt vời và quy trình tổng hợp dễ dàng được thể hiện trong nghiên cứu này, các cấu trúc nano ZnO pha tạp carbon đã phát triển cho thấy tiềm năng sử dụng trong nhiều ứng dụng, bao gồm xử lý môi trường và sử dụng năng lượng mặt trời.

#### **1.4. Phản ứng xúc tác quang hóa**

Vào năm 1930, bước đầu khái niệm về “quang xúc tác” được hình thành. Trong lĩnh vực hoá học, thuật ngữ này được sử dụng để chỉ những phản ứng xảy ra dưới tác động đồng thời của ánh sáng và một chất xúc tác. Nói cách khác, ánh sáng chính là yếu tố kích hoạt cho chất xúc tác, giúp phản ứng diễn ra. Khi ánh sáng kích thích, trong chất bán dẫn sẽ xuất hiện cặp điện tử - lỗ trống và các electron sẽ trao đổi qua cầu nối là chất bán dẫn với các phân tử bị hấp phụ. Đây là cách chất xúc tác làm gia tăng tốc độ của phản ứng quang hóa, đặc biệt là quá trình oxy hoá - khử và tạo điều kiện thuận lợi khiến các phân tử chuyển tiếp có khả năng oxy hoá - khử mạnh khi chiếu ánh sáng thích hợp.

##### ***1.4.1. Quá trình phản ứng ZnO quang xúc tác phân hủy xanh methylen***

Phản ứng xúc tác đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sản xuất của công nghệ hoá dầu, công nghệ tái tạo, công nghệ thực phẩm và xử lý môi trường [28, 29]. Hiệu suất của các quá trình hoá học này được tăng cường bằng cách sử dụng bức xạ từ ánh sáng tử ngoại (tia UV) chiếu xạ lên một chất xúc tác quang bán dẫn đặc biệt trong điều kiện cụ thể. Quá trình tổng thể của xúc tác quang ZnO được mô tả bởi hình 1.4.



Hình 1.4. Cơ chế hoạt động quang xúc tác của ZnO cấu trúc nano [14]

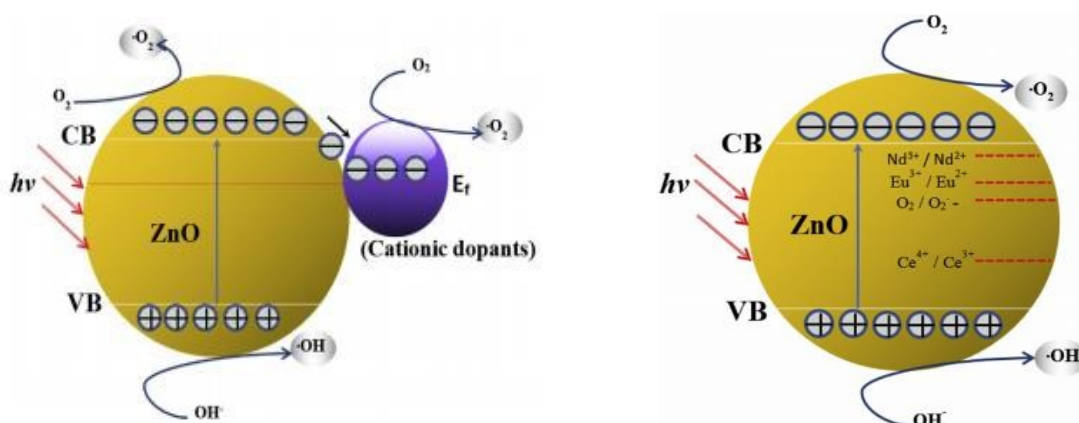
Cơ chế phân hủy phẩm nhuộm xanh methylen diễn ra khi sử dụng chất xúc tác quang ZnO tuân theo cơ chế tạo gốc tự do. Các gốc được tạo ra trong dung dịch có khả năng phản ứng cao và phân rã phẩm nhuộm, từ đó tạo ra các chất ít độc hại hơn như  $CO_2$  và  $H_2O$ . Phương pháp tạo gốc tự do với sự hỗ trợ của chất xúc tác quang ZnO được minh họa chi tiết trong hình 1.4. Khi ánh sáng mặt trời chiếu vào dung dịch thuốc nhuộm xanh methylen hàm lượng mg chất xúc tác ZnO, các electron ( $e^-$ ) và lỗ trống ( $h^+$ ) được tạo ra trong vùng dẫn và vùng hóa trị của chất xúc tác quang [15]. Các  $e^-$  và  $h^+$  này đóng vai trò là chất mang điện cho việc tạo ra gốc tự do. Electron trong vùng hóa trị phản ứng với oxy trong khí quyển hoặc bị hấp phụ để tạo ra  $\cdot O_2^-$  (anion gốc oxi hoặc anion superoxide) và  $h^+$  trong vùng hóa trị phản ứng với các phân tử nước để tạo ra  $H^+$  (proton) và  $OH^\cdot$  (gốc hidroxit). Tương tự,  $h^+$  cũng phản ứng với anion hidroxit bị hấp phụ ( $OH^-$ ) để tạo thành  $OH$  [16]. Các gốc này có thể phản ứng sâu hơn để tạo ra các loại gốc oxy phản ứng tương ứng như  $HOO^\cdot$  (gốc peroxide),  $OH^\cdot$  và  $OH^-$  (anion hidroxit). Nói chung, gốc oxy hóa anion và gốc hydroxyl tấn công và phân hủy các phân tử thuốc nhuộm bằng cách trải qua quá trình khử và oxy hóa với các phân tử thuốc nhuộm. Nhưng các gốc khác được tạo ra do các phản ứng tiếp theo của  $\cdot O_2^-$  cũng giúp ích cho quá trình phân hủy. Vì vậy, lý do chính cho sự phân hủy thuốc nhuộm là sự tạo ra gốc tự do ( $\cdot O_2^-$ ,  $OH^\cdot$ ,  $HOO^\cdot$ ,  $\cdot OH^-$ ). Mặc dù nó là yếu tố chính gây ra sự phân hủy thuốc nhuộm nhưng cũng

có một số yếu tố phụ khác ảnh hưởng đến sự phân hủy thuốc nhuộm. Họ đang; thời gian phản ứng, lượng chất xúc tác, nồng độ tiền chất, điều kiện pH, chất oxy hóa, nhiệt độ nung, giờ nung, pha tạp, v.v.

Trong nghiên cứu của Supin K và các cộng sự chỉ ra rằng thời gian phản ứng, chất xúc tác nồng độ tiền chất, nhiệt độ nung và thời gian nung là những thông số được xem xét để đánh giá kết quả mà không cần kể đến các yếu tố bên ngoài như điều kiện pH, chất oxy hóa, doping (pha tạp). Lý do chính cho việc không đưa các yếu tố bên ngoài này vào là quan điểm tập trung vào hóa học xanh. Nghiên cứu chi tiết về hoạt tính quang xúc tác của nano ZnO đối với quá trình phân hủy thuốc nhuộm được khám phá bằng cách tập trung vào các thông số khác nhau. Do đó, nếu tất cả các thông số quyết định sự phân hủy thuốc nhuộm được tối ưu hóa thì ô nhiễm nước có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng chất xúc tác này.

#### 1.4.2. ZnO pha tạp xúc tác quang

Hai yếu tố chính dẫn đến việc giảm hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến của ZnO được cho là bởi năng lượng vùng cấm rộng và quá trình tái tổ hợp nhanh giữa các electron và lỗ trống quang sinh. Với mục tiêu sử dụng điều kiện chiếu sáng mặt trời như một nguồn chiếu sáng cho phản ứng quang hóa và tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO. Từ mục tiêu trên, các nhà nghiên cứu khoa học đã tiến hành biến đổi tính chất ZnO bằng việc thêm vào các kim loại, kim loại chuyển tiếp, nguyên tố đất hiếm, pha tạp phi kim hoặc pha tạp đồng thời kim loại và phi kim.

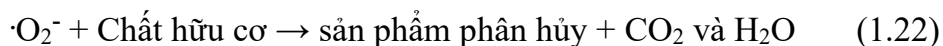
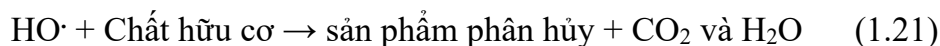
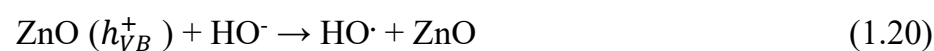
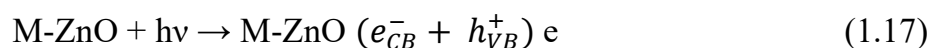


Hình 1.5. Mô tả cơ chế xúc tác quang hóa của ZnO pha tạp kim loại và ZnO pha tạp nguyên tố đất hiếm [30]

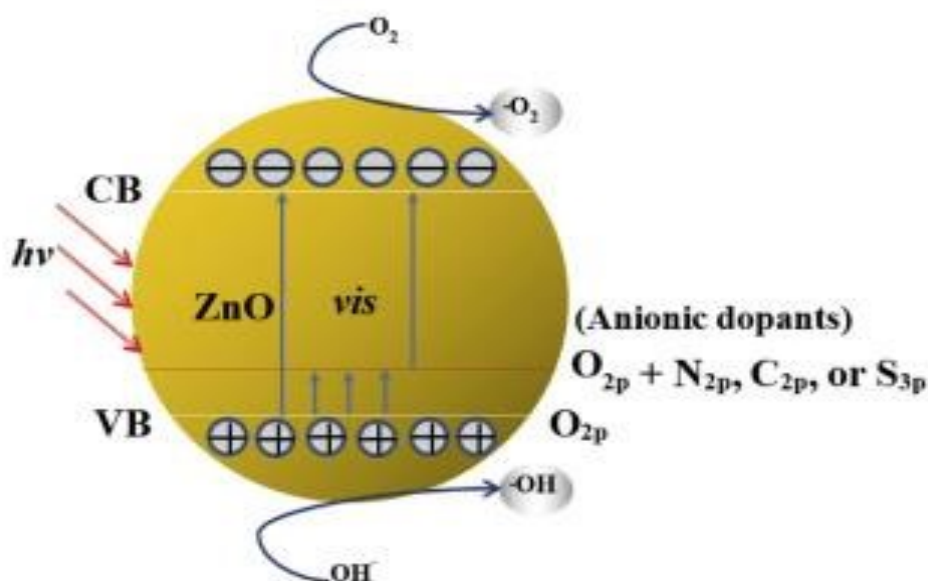


Để thỏa mãn điều kiện tạo ra trạng thái năng lượng vùng cấm mới bên trong vùng cấm gốc của ZnO cần sử dụng phương pháp pha tạp một số nguyên tố đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Tính chất hóa học đa hóa trị của các kim loại chuyển tiếp và các nguyên tố đất hiếm (RE). Nhờ vậy, sự hiện diện của chúng bên trong mạng tinh thể ZnO đóng vai trò như một bẫy điện. Các bẫy sẽ giữ các electron quang sinh (theo phương trình hóa học 1.17 & 1.18) và gia tăng thời gian hoạt động của  $e^-$ . Từ đó tăng cường sự phân tách điện tích giữa các electron ( $e^-$ ) và lỗ trống ( $h^+$ ), tạo điều kiện thuận lợi trong việc gia tăng số lượng gốc  $\text{HO}^\cdot$  và  $\cdot\text{O}_2^-$  mang lại kết quả tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [30].

Dựa trên cơ sở nghiên cứu đã tiến hành, Kian Mun Lee cùng các cộng sự [30] đã đưa ra phương trình phản ứng hóa học quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ của ZnO như sau:



Việc pha tạp các nguyên tố phi kim như C, N, S,... vào ZnO thường dẫn đến sự biến đổi trạng thái vùng hóa trị của vật liệu ZnO pha tạp. Trong quá trình này, vùng hóa trị mới được mở rộng tối đa và thu hẹp vùng cấm. Điều này xảy ra do sự kết hợp giữa orbital 2p oxi của ZnO với orbital của nguyên tố phi kim pha tạp, gây ra mức năng lượng trung gian và tạo ra trạng thái vùng hóa trị mới. Nhờ vào quá trình này, vùng hóa trị được mở rộng và vùng cấm bị thu hẹp lại, từ đó gia tăng hiệu quả quang xúc tác của ZnO. Quá trình mở rộng vùng hóa trị khi pha tạp các nguyên tử phi kim đã được Kian Mun Lee và nhóm cộng sự [30] mô tả chi tiết trong hình 1.7.

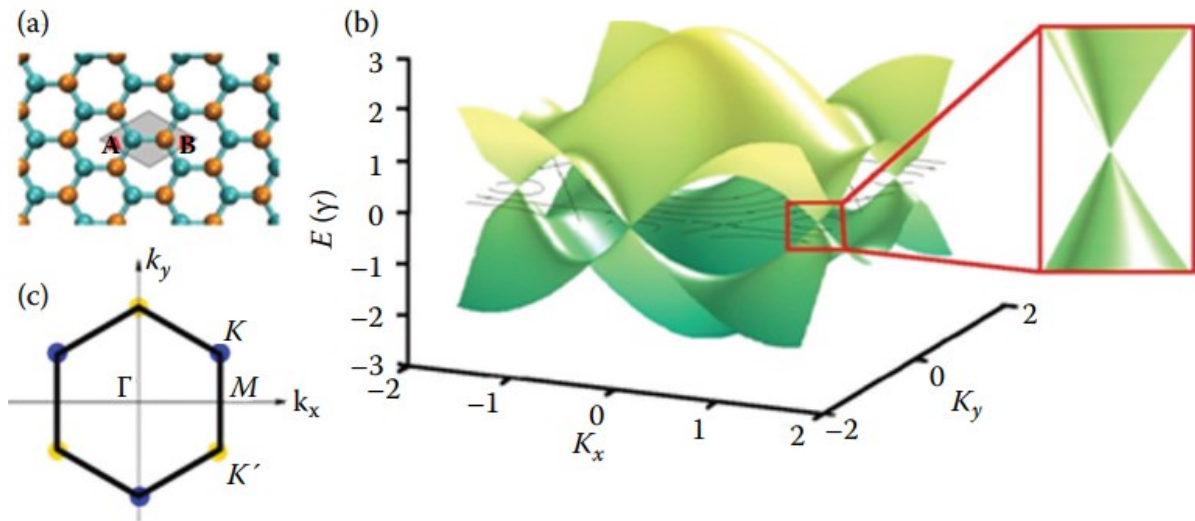


Hình 1.6. Mô tả cơ chế xúc tác quang hóa của ZnO pha tạp phi kim

Từ những nghiên cứu trên có thể nhận định rằng, hiệu quả của hoạt tính quang xúc tác sẽ được tăng cường hơn nữa nhờ vào sự kết hợp giữa các tính ưu việt của vật liệu pha tạp gồm kim loại và phi kim. Điều này có nghĩa khi ZnO được pha tạp đồng thời với các nguyên tử phi kim (C) và các nguyên tử kim loại (Ce) đa hóa trị, vùng hóa trị của ZnO mở rộng, trong khi vùng cấm thu hẹp lại. Bên cạnh đó, một số ion kim loại pha tạp còn mang vai trò như những "bẫy" electron hiệu quả để làm giảm quá trình tái tổ hợp electron và lỗ trống quang sinh từ ánh sáng. Kết quả mang lại vật liệu ZnO sau khi được pha tạp kim loại và phi kim có được khả năng hoạt động cao trong các quá trình quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy.

### 1.5. Tổng quan về Graphen

Graphene được định nghĩa là một lớp nguyên tử carbon được sắp xếp theo mạng lục giác, như minh họa trên Hình 1.7a. Cấu trúc nguyên tử của nó cũng có thể được sử dụng như một khối nền cơ bản để tạo ra các vật liệu dựa trên carbon khác: (1) nó có thể được gấp lại thành fullerene, (2) cuộn lại thành ống nano hoặc (3) xếp chồng lên nhau thành than chì. Tế bào nguyên thủy của graphene bao gồm hai nguyên tử không tương đương là A và B, và hai phân mạng này dịch chuyển với nhau bằng khoảng cách carbon-carbon  $a_{c-c} = 0,144 \text{ \AA}$ .



Hình 1.7. (a) Cấu trúc dạng tổ ong của Graphen; (b) Sự phân tán năng lượng dải thu được thông qua phép tính gần đúng liên kết chặt chẽ; (c) Vùng Brillouin thứ nhất [27]

Một nguyên tử carbon đơn lẻ có bốn electron hóa trị với cấu hình lớp vỏ điện tử ở trạng thái cơ bản là  $[He] 2s^2 2p^2$ . Trong trường hợp graphene, các liên kết hóa học carbon-carbon là do các orbitals lai tạo ra bởi sự chồng chất của 2s với các orbitals 2p<sub>x</sub> và 2p<sub>y</sub>. Các orbitals phẳng hình thành các liên kết  $\sigma$  ổn định về mặt năng lượng và ổn định về mặt năng lượng với ba nguyên tử carbon lân cận gần nhất trong mạng tổ ong và chúng chịu trách nhiệm cho hầu hết năng lượng liên kết và các tính chất đàn hồi của tấm graphene. Các quỹ đạo 2p<sub>z</sub> tự do còn lại thể hiện sự định hướng đối xứng  $\pi$  và sự chồng chéo của các trạng thái quỹ đạo này giữa các nguyên tử lân cận đóng vai trò chính trong tính chất điện tử của graphene. Vì lý do này, một phép tính gần đúng tốt để mô tả cấu trúc điện tử của graphene là áp dụng một phép tính gần đúng liên kết chặt chẽ lân cận gần nhất trực giao giả sử rằng các trạng thái điện tử của nó có thể trong đó  $k_x$  và  $k_y$  là các thành phần của vectơ  $k$  được xếp thành hình lục giác đều tiên Vùng Brillouin (thể hiện trên hình 1.7c) và  $\gamma = 2,75$  eV là năng lượng nhảy vọt.

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}$$

Cấu trúc điện tử của graphene cũng có thể được biểu diễn bằng các biểu thức dạng đóng thu được bằng phương pháp phân tích cho các bộ truyền điện tử đơn được viết trên cơ sở không gian thực [17]. Trong Hình 1.7b, ta có thể thấy cấu trúc vùng của graphene

thu được từ một mô hình liên kết chặt chẽ đơn giản như vậy, tạo ra các vùng dẫn và vùng hóa trị đối xứng đối với năng lượng Fermi (còn gọi là điểm trung hòa điện tích hoặc điểm Dirac) đặt ở 0 eV. Dải hóa trị và dải dẫn của graphene bị suy biến tại 6 điểm nằm ở các góc của vùng Brillouin, còn gọi là vùng trung K và K'. Vùng lục giác (vùng Brillouin) có chiều dài cạnh  $4\pi/3a$  và mô tả bề mặt Fermi của graphene như trong Hình 1.7c. Do bề mặt Fermi của graphene được nén thành 1 vùng không gian bao gồm tập hợp hữu hạn gồm 6 điểm trên vùng Brillouin của nó, nên graphene thường được gọi là vật liệu bán kim loại không có chất bán dẫn chông chéo hoặc không có khe hở. Dễ dàng nhận thấy rằng các tính chất điện tử của graphen là bất biến bằng cách hoán đổi trạng thái K và K', nghĩa là hai vùng trung có liên quan với nhau bởi sự đối xứng ngược thời gian. Những hiện tượng vật lý hấp dẫn có thể được phát hiện trong khi cố gắng phá vỡ tính đối xứng không gian nghịch đảo hiệu quả này.

Sự phân tán năng lượng thấp gần các thung lũng biểu hiện một dạng hình nón tròn, như được hiển thị trong hình 1.7b, không giống như mối quan hệ năng lượng-động lượng bậc hai tuân theo bởi các electron ở rìa dải trong chất bán dẫn thông thường. So sánh mối quan hệ năng lượng tuyến tính này của graphene với sự phân tán của các hạt tương đối không khối lượng thu được từ phương trình Dirac, người ta có thể thấy rằng các hạt mang điện graphene có thể hoạt động như các *fermion Dirac* với vận tốc Fermi hiệu dụng nhỏ hơn tốc độ ánh sáng khoảng 300 lần [18]. Điều này làm cho graphene trở thành một hệ vật liệu đáng tin cậy để nghiên cứu các hiện tượng điện động lực học lượng tử, một lĩnh vực nghiên cứu trước đây chỉ giới hạn ở các nghiên cứu vật lý hạt và vũ trụ học. Theo nghĩa này, một số nhóm nghiên cứu đã giải quyết nhiều hiện tượng bất thường được phát hiện bởi vật liệu graphene, đặc trưng của các hạt tương đối Dirac, ví dụ: không có hiệu ứng định vị ngay cả khi các yếu tố rối loạn có thể xảy ra [19,20], độ dẫn điện kim loại mạnh ngay cả trong giới hạn nồng độ chất bằng 0 và hiệu ứng lượng tử Hall nửa nguyên.

Các tính năng dải bổ sung có thể được học từ phổ năng lượng của graphen khi mô hình được áp dụng vượt ra ngoài phương pháp liên kết chặt chẽ trực giao đơn giản hoặc chủ nghĩa hình thức Dirac. Các kỹ thuật mạnh mẽ hơn, chẳng hạn như phương pháp ab initio, dự đoán rằng các dải phản liên kết nằm ở năng lượng cao hơn so với các trạng thái liên kết nếu ma trận tích phân chông lấp là không trực giao [21]. Việc triển khai tinh

vi cho các sơ đồ liên kết chặt chẽ bằng tần đơn  $\pi$  xem xét các tương tác lân cận gần thứ ba và các phân tử chồng lấp có thể dẫn đến mô tả chính xác các thuộc tính điện tử liên quan đến các tính toán nguyên tắc đầu tiên [22].

Các đặc tính điện tử tuyệt vời của graphen đã thúc đẩy mạnh mẽ cộng đồng khoa học theo đuổi nghiên cứu về các tính năng vật lý chính của chúng với mục đích là chuyển đổi chúng thành các ứng dụng công nghệ thực tiễn. Tuy nhiên, việc không có khoảng trống năng lượng sẽ hạn chế rất nhiều việc ứng dụng nó trên các thiết bị kỹ thuật số. Do đó, các phương án thay thế có khả năng tạo ra khoảng trống trong graphene đang được tìm kiếm. Một số chiến lược đã được áp dụng thành công để sửa đổi cấu trúc điện tử của graphene bao gồm pha tạp nguyên tố hóa học, tương tác với các chất nền và ứng dụng lực cơ học hoặc điện trường/từ trường bên ngoài. Các lớp graphene xếp chồng lên nhau ở dạng hai lớp hoặc cấu trúc graphit [23, 24, 25] cũng đưa ra một lộ trình đầy hứa hẹn để mở rộng hoặc thu hẹp vùng cấm. Các kỹ thuật in thạch bản tiên tiến [26] được sử dụng để điều chỉnh các mẫu graphen thành các cấu trúc có kích thước nano đã cho thấy rằng việc giữ các hạt mang điện theo chiều ngang có thể hoạt động như một tham số điều chỉnh khoảng cách năng lượng hiệu quả. Các cấu trúc graphen hẹp như vậy được gọi là dải nano graphen (GNR) và cách nhà khoa học đã chứng minh rằng khoảng cách năng lượng của chúng tỷ lệ nghịch với chiều rộng.

### 1.6. Tổng quan về Xanh methylen

Vào năm 1876, nhà hóa học người Đức tên Heinrich Caro đã tổng hợp thành công một hợp chất dị vòng thơm và đặt tên là “Methylenblau”. Công thức hóa học của nó là  $C_{16}H_{18}N_3S$  và có cấu trúc như mô tả trong hình 1.9. Xanh methylen có tính chất vật lý dễ quan sát bằng mắt thường như màu xanh đậm, khi tan trong nước sẽ tạo ra dung dịch màu lam và ổn định ở nhiệt độ phòng. Mang trong mình nhiều nguyên tố hóa học nên khi phân hủy sẽ sinh ra các khí có tính độc như  $Cl_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ . Ở điều kiện thông thường, xanh methylen tồn tại dưới dạng bột hoặc tinh thể nguyên chất 100%. Hợp chất này còn có khả năng nhận phản ứng oxy hóa hoặc khử. Quá trình này diễn ra khoảng 100 lần/giây ứng với mỗi phân tử của xanh methylen.



Hình 1.8. Cấu trúc hóa học của hợp chất xanh methylen

Nhờ vào những đặc điểm vật lý và hóa học cơ bản, xanh methylen được sử dụng phổ biến trong các lĩnh vực công nghiệp như ngành nhuộm phẩm màu, sản xuất mực nhờ khả năng bám màu tốt. Xanh methylen còn được sử dụng trong ngành xây dựng nhằm mục đích kiểm tra và đánh giá chất lượng của công trình. Trong lĩnh vực y học, xanh methylen được sử dụng để điều trị một số bệnh ngoài da, tăng tính chỉ thị các phân tử DNA, RNA cũng như các tế bào.

Dù không thuộc loại hóa chất gây độc cao, tuy nhiên xanh methylen có khả năng tạo ra tổn thương tạm thời cho da và mắt của con người và động vật khi tiếp xúc trực tiếp. Khi hít phải, chất này cũng có thể gây triệu chứng khó thở ngắn hạn và ảnh hưởng đến hệ tiêu hóa khi bị nuốt phải, từ đó dẫn đến triệu chứng như buồn nôn, chóng mặt và cảm giác nóng ruột.

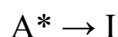
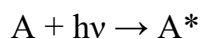
Như vậy, có thể thấy rằng xanh methylen sở hữu những tính chất đặc thù nên loại chất này thường được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu trong các quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ theo phương pháp quang xúc tác.

### 1.7. Tổng quan về quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ

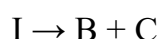
Phản ứng quang xúc tác được hiểu là quá trình phản ứng của chất xúc tác khi tiếp xúc với ánh sáng quang hóa dưới hình thức chiếu xạ trực tiếp. Trong quá trình này xảy ra các chuỗi phản ứng hóa học khác nhau hoặc đồng thời như: phản ứng phân hủy, phản ứng tổng hợp, phản ứng oxi hóa - khử, cộng hợp, phản ứng dime hóa hay đồng phân

hóa...của các chất xúc tác dưới tác động của ánh sáng tử ngoại trong tự nhiên hoặc ánh sáng nhân tạo thông qua các thiết bị phân tích hiện đại.

Cơ chế tự phân hủy của các hợp chất hữu cơ [31] như sau:

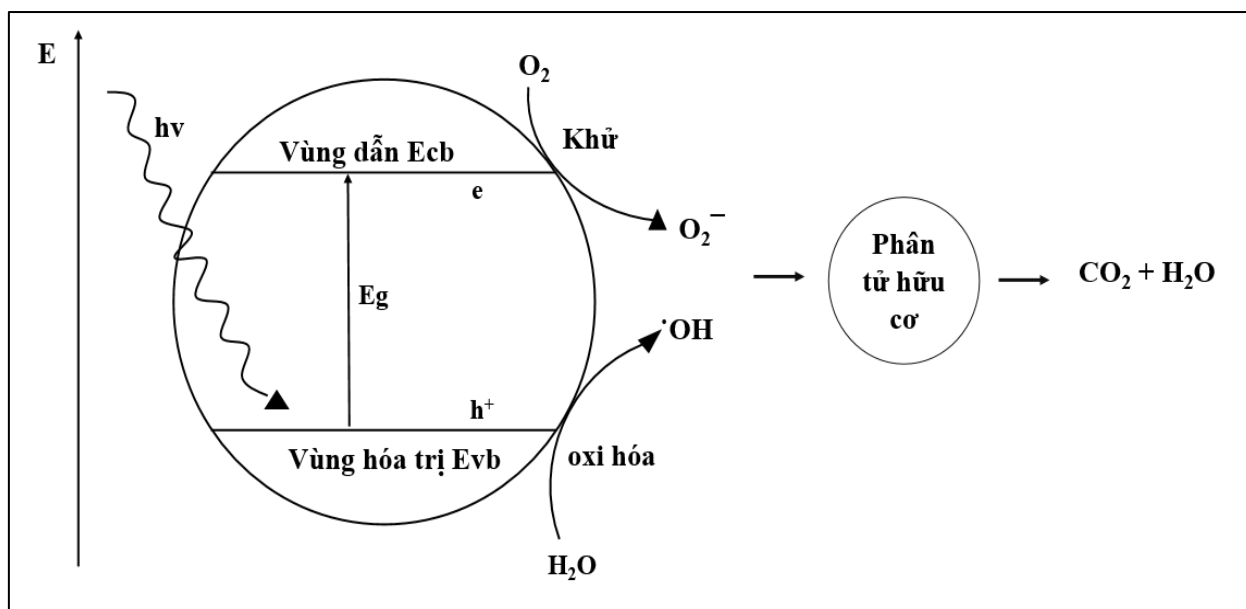


(I là các sản phẩm trung gian có khối lượng phân tử  $M_I < M_A$ )



(B, C là các sản phẩm ổn định cuối cùng)

Để tối ưu phản ứng quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ đạt hiệu suất cao và giảm thiểu thời gian phân hủy của phản ứng quang hóa tự nhiên. Từ đó mang lại sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy là các hợp chất như  $CO_2$  và  $H_2O$  không gây độc cho môi trường. Cần sử dụng thêm các chất xúc tác có khả năng tạo ra phản ứng tái tổ hợp bên trong quá trình phản ứng quang xúc tác. Cơ chế phản ứng của quá trình (hình 1.9) như sau :

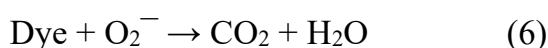
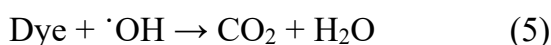
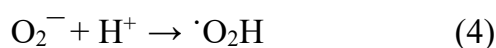
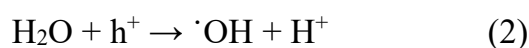
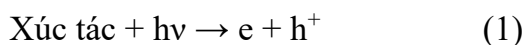


Hình 1.9. Cơ chế phân hủy hợp chất hữu cơ dưới ánh sáng chiếu xạ

Quá trình chất xúc tác nhận năng lượng từ các bức xạ và kích thích các electron hóa trị bởi năng lượng (E) lớn hơn năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các chất xt. Electron này sẽ rời khỏi liên kết và di chuyển lên vùng dẫn phá vỡ bề mặt từ đó tạo ra lỗ trống ( $h^+$ ). Đồng thời, cặp  $e^-$  và  $h^+$  này (phương trình (1)) có thể tái tổ hợp trực tiếp trên bề mặt chất xúc tác dẫn đến gây cản trở hoạt tính xúc tác của vật liệu đơn thuần.

Vào giai đoạn trung gian của quá trình phản ứng, các cặp  $e^-$  và  $h^+$  tham gia tạo thành các gốc tự do như  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  (phương trình (2), (3), (4)) hoặc thực hiện các phản ứng oxy hóa – khử với các hợp chất hữu cơ.

Các hợp chất hữu cơ cụ thể là Dye – Phẩm nhuộm tiếp tục tương tác với các gốc tự do. Trải qua nhiều giai đoạn theo cơ chế phản ứng gốc để phân hủy Dye thành những sản phẩm ít độc hại như  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CO}_2$  (phương trình (5)) [32, 33, 34].



Trong quá trình các hợp chất hữu cơ chịu tác động của ánh sáng chiếu xạ từ nguồn phát xạ, từ đó hấp thu nhiệt và năng lượng. Tiếp tục diễn ra các kích thích electron trong liên kết  $\pi$  dẫn đến việc phá vỡ các liên kết này và tạo ra liên kết mới có tình bền hơn. Vì vậy, tạo ra cơ chế tự phân hủy của các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy chỉ đạt mức thấp và không triệt để bởi cơ chế tự phân hủy trong quá trình quang xúc tác chỉ phù hợp với hợp chất có cấu tạo phân tử nhỏ hơn chất ban đầu. Vậy nên khi kết thúc quá trình phản ứng, sản phẩm phân hủy cuối cùng vẫn tồn tại nhiều chất hữu cơ khó phân hủy nồng độ cao tích lũy trong các hạt tại môi trường tiếp nhận.



## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

#### 2.1.1. Hóa chất

**Các hóa chất tổng hợp và phân tích ở dạng tinh khiết cao bao gồm:**

- Muối  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Merck (Đức), 99,5 – 101,0 %
- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Merck (Đức), 99,99%
- Etanol, Xilong (Trung Quốc), 99,5%
- NaOH, Merck (Đức), 40 g/mol
- Chất chỉ thị methylene blue (Himedia – India)
- Poly vinyl alcohol (PVA,  $M=145000$  g/mol, 99%)
- Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA, >99%)
- Iso propanol (99,5%)
- 1,4-benzoquinone (98%)
- Bột Graphen Nanoplatelets, (98%)
- Nước cất

#### 2.1.2. Thiết bị

**Các thiết bị và dụng cụ thí nghiệm sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu:**

- Máy khuấy từ ARE (Ý), tốc độ: 50-1500 vòng/phút, nhiệt độ:  $\leq 370^\circ C$
- Tủ sấy M400 (Đức), nhiệt độ làm việc:  $\leq 300^\circ C$
- Lò nung S 4800 (Mỹ)
- Máy li tâm (Mỹ)
- Cân phân tích (Mỹ)
- Bình phản ứng thủy nhiệt 500 mL
- Các dụng cụ trong phòng thí nghiệm như: cốc thủy tinh 100 ml, 250 ml; bình định mức 100 ml, 250 ml; pipet, ...

**Thiết bị sử dụng trong phân tích vật liệu gồm:** máy Bruker D8 Advance X-Ray; Máy đo UV – VIS shimadzu 1800 (Nhật Bản); hệ thiết bị quang xúc tác (Mỹ); đèn Osram 24 V 250 W; máy phân tích nhiệt Seterarm (Pháp); máy phân tích phổ hồng ngoại 55 EQUINOX Bruker (Đức).

## 2.2. Tổng hợp vật liệu

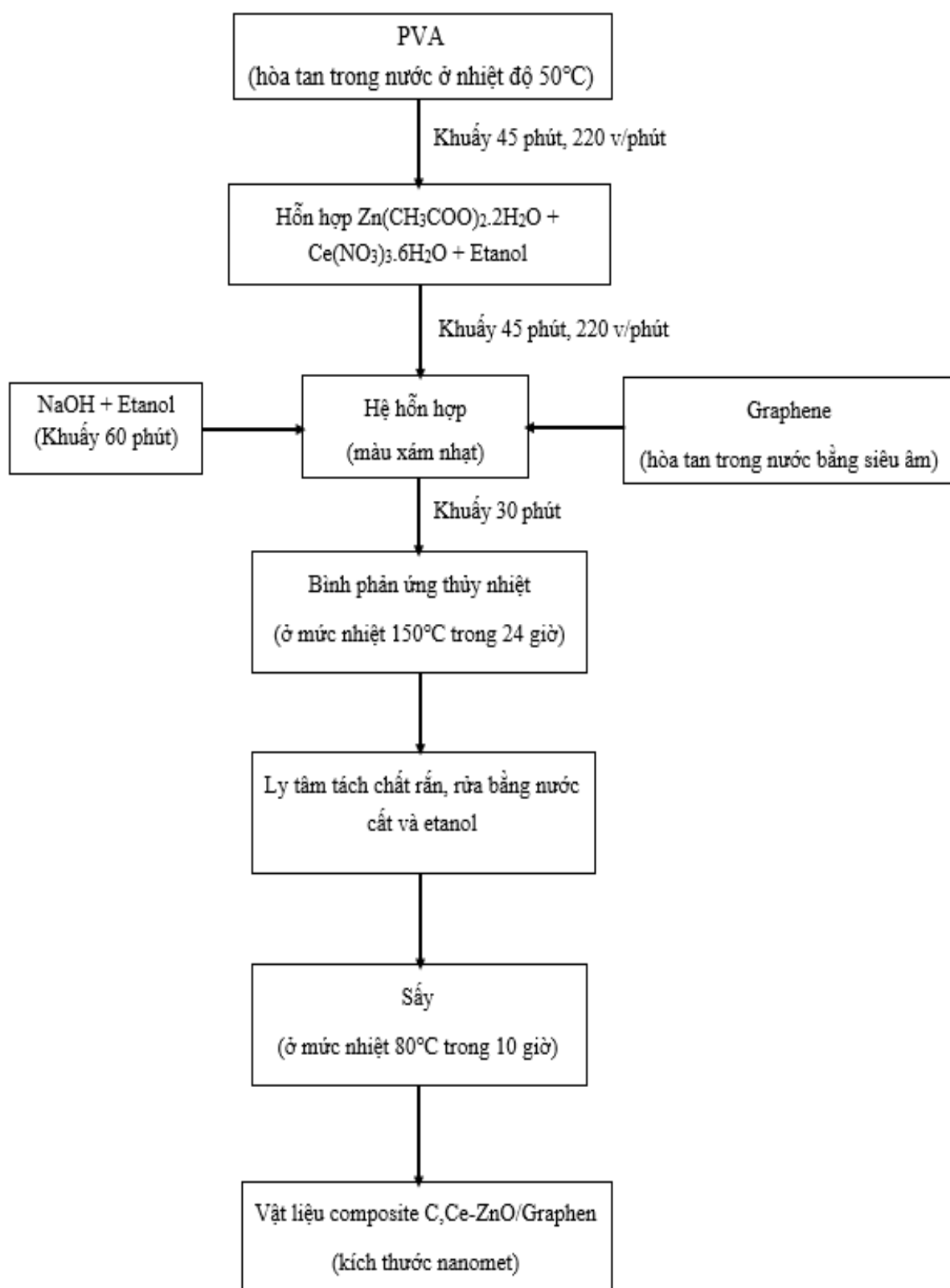
### 2.2.1. Phương pháp thực nghiệm

Trong luận văn này, các vật liệu composite C,Ce-ZnO/Graphen (CCZG) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với tiền chất là kẽm axetat, xeri nitrate, graphen, poly vinyl ancol, dung môi là etanol và nước, môi trường bazơ.

Tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+}$  và graphen/ $Zn^{2+}$  lần lượt là 3% và 2%. Cụ thể các bước như sau: Cân 0,7048 gam  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 0,0574 gam  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  và 60 mL etanol cho vào cốc thứ nhất, đậy kín, khuấy đều trên máy khuấy từ 45 phút, thu được dung dịch A. Cho vào cốc thứ 2 0,0165 gam poly vinyl ancol và 30 mL nước, khuấy đều trên máy khuấy từ ở  $50^\circ C$  trong 45 phút, thu được dung dịch B. Cho vào cốc thứ 3 1,2 gam NaOH và 60 mL etanol, khuấy đều trong 60 phút, thu được dung dịch C. Cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy tiếp 45 phút, rồi đổ từ từ hỗn hợp này vào dung dịch C, tiếp tục khuấy khoảng 1 giờ. Thêm hỗn hợp gồm 0,062 gam graphen trong 20 mL nước đã được đánh siêu âm 20 phút và tiếp tục khuấy thêm khoảng 30 phút. Hỗn hợp phản ứng được chuyển vào bình phản ứng thủy nhiệt và cho vào tủ sấy, ổn định nhiệt ở  $150^\circ C$  trong 24h. Sau đó, để nguội đến nhiệt độ phòng, ly tâm tách chất rắn và rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol. Cuối cùng, đem sấy ở  $80^\circ C$  trong 10 giờ thu được sản phẩm C,Ce-ZnO/Graphen.

### 2.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu C, Ce-ZnO/Graphen (CCZG) được tổng hợp theo sơ đồ như sau:



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt

## 2.3. Các phương pháp nghiên cứu hình thái và cấu trúc

### 2.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt (DTA-TG)

Phân tích nhiệt vi sai đo nhiệt lượng hay TG/DTA là thiết bị phân tích nhiệt đồng thời có thể mô tả nhiều đặc tính nhiệt của một mẫu trong một thí nghiệm duy nhất. Thành phần TG đo nhiệt độ nơi xảy ra quá trình phân hủy, khử hoặc oxy hóa. Nó đồng thời đo lường sự thay đổi trọng lượng liên quan đến quá trình phân hủy, oxy hóa và bất kỳ thay đổi vật lý hoặc hóa học nào khác dẫn đến giảm hoặc tăng trọng lượng mẫu. Thành phần DTA cho biết quá trình phân hủy là thu nhiệt hay tỏa nhiệt. DTA cũng đo nhiệt độ tương ứng với những thay đổi pha mà không xảy ra sự mất khối lượng, chẳng hạn như nóng chảy, kết tinh và chuyển tiếp thủy tinh.

Về cơ bản, “TG” của TG/DTA rất giống với phân tích nhiệt trọng lượng tiêu chuẩn (TGA). TG/DTA đo lường sự thay đổi trọng lượng mẫu theo hàm số của nhiệt độ (và/hoặc thời gian) trong môi trường khí và nhiệt độ được kiểm soát. Việc lập biểu đồ phần trăm thay đổi trọng lượng trong phạm vi nhiệt độ được lập trình cho phép nghiên cứu các quá trình vật lý hoặc hóa học khiến mẫu giảm hoặc tăng trọng lượng [35].

“DTA” đề cập đến phân tích nhiệt vi sai. Kỹ thuật DTA đo sự chênh lệch giữa nhiệt độ mẫu ( $T_s$ ) và nhiệt độ của chất tham chiếu ( $T_r$ ). Biểu đồ  $T_s - T_r$  trên phạm vi nhiệt độ được lập trình sẽ hiển thị một loạt các đỉnh hoặc bước thay đổi ánh xạ nhiệt độ nơi xảy ra các hiện tượng nhiệt. Tuy nhiên, lượng nhiệt được hấp thụ hoặc giải phóng bởi mẫu khi nó trải qua những thay đổi về nhiệt độ không thể được định lượng chính xác bằng thiết bị TG/DTA. Lượng nhiệt này, được gọi là sự thay đổi entanpy ( $\Delta H$ ), có thể được đo chính xác bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) [35].

Phương pháp được sử dụng nhằm mục đích:

- Nghiên cứu độ ổn định nhiệt
- Giám sát sự thay đổi khối lượng của vật liệu trong môi trường khí và nhiệt độ được kiểm soát: chất bay hơi, đánh giá khí phản ứng, hàm lượng chất độn, phân tích thành phần, nhận dạng vật liệu
- Sự chuyển pha của kim loại và hợp kim
- Phân tích định tính các chuyển pha: nóng chảy, Tg, kết tinh

- Xác định ảnh hưởng của môi trường oxi hóa, khử lên vật liệu
- Phân tích polyme, vật liệu hữu cơ và vô cơ

Ưu điểm của phương pháp:

- Sàng lọc nhanh các tính chất nhiệt của vật liệu
- Thu thập đồng thời dữ liệu nhiệt trọng trường và chuyển pha
- Cỡ mẫu nhỏ
- Lựa chọn khí quyển (trơ hoặc phản ứng)
- Được sử dụng để phân tích nhiệt độ cao của quá trình chuyển pha

Điểm hạn chế còn tồn tại:

- Không đo công suất nhiệt
- Không định lượng cho phép đo sự thay đổi entanpy (ví dụ: nhiệt của phản ứng tổng hợp)

Trong luận văn này, các giản đồ TGA, DTA được ghi trên máy Seterarm (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường không khí từ 30°C đến 800°C.

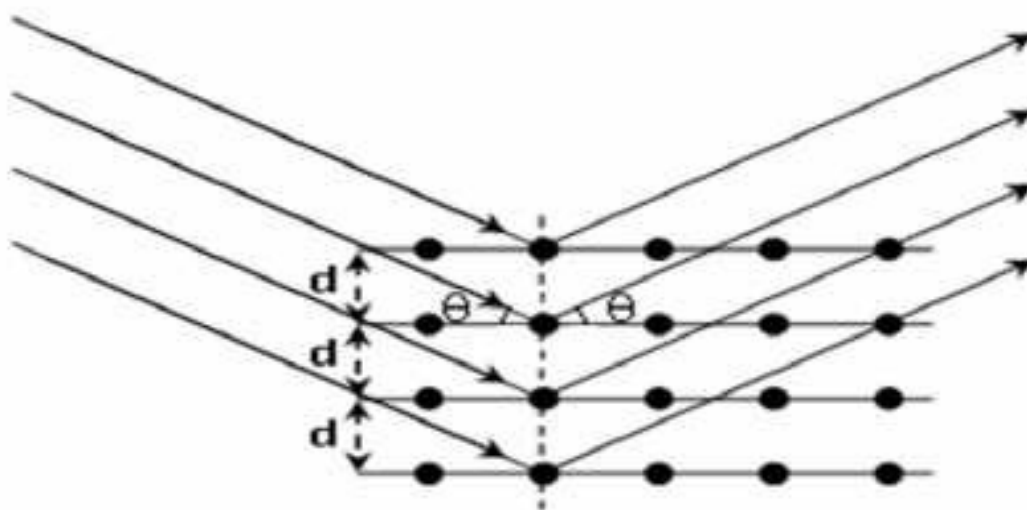
### **2.3.2. Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) [36]**

Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật không phá hủy mẫu và cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc tinh thể, thành phần hóa học và tính chất vật lý của vật liệu. Nguyên lý hoạt động dựa trên sự giao thoa tăng cường của tia X đơn sắc và mẫu tinh thể. Tia X là bức xạ điện từ có bước sóng ngắn hơn được tạo ra khi các hạt tích điện có đủ năng lượng bị giảm tốc. Trong XRD, tia X được tạo ra được chuẩn trực và hướng tới mẫu vật liệu nano, trong đó sự tương tác của tia tới với mẫu tạo ra tia nhiễu xạ, sau đó tia này được phát hiện, xử lý và đếm. Cường độ của các tia nhiễu xạ phân tán ở các góc khác nhau của vật liệu được thể hiện để hiển thị hình ảnh nhiễu xạ. Mỗi pha của vật liệu tạo ra một kiểu nhiễu xạ riêng biệt do đặc tính hóa học và sự sắp xếp nguyên tử của vật liệu. Mẫu nhiễu xạ là tổng đơn giản của các mẫu nhiễu xạ của từng pha. Các khuyết tật trong vật liệu sẽ ảnh hưởng đến dạng tín hiệu nhiễu xạ. Trong trường hợp này, các yếu tố góp phần vào sự không hoàn chỉnh của mẫu sẽ là tính không đồng nhất về thành phần, khiếm khuyết cấu trúc tinh thể, vết vi mô và kích thước tinh thể.

Nói chung, phân tích pha định tính của mẫu nhiễu xạ đặc tính XRD sẽ được so sánh với cơ sở dữ liệu tinh thể học tiêu chuẩn như Trung tâm dữ liệu nhiễu xạ quốc tế (ICDD), để dễ dàng nhận dạng pha của vật liệu trong nhiễu xạ tinh thể. Các đỉnh của giản đồ XRD đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các pha cũng như tính chất của hạt nano. Trong trường hợp này, chiều rộng của đỉnh sẽ cho biết kích thước tinh thể trung bình của hạt nano trong đó các đỉnh sắc nét biểu thị kích thước lớn của tinh thể, trong khi các đỉnh rộng biểu thị kích thước tinh thể nhỏ hơn.

Nguyên lý hoạt động của phương pháp nhiễu xạ diễn ra như sau:

Một chùm tia X với bước sóng  $\lambda$  được chiếu vào một tinh thể chất rắn với góc tới  $\theta$ . Do tính đối xứng của tinh thể, các mặt của nó sẽ cách nhau một khoảng đều  $d$ , có vai trò như các cách tử nhiễu xạ và gây ra hiện tượng nhiễu xạ của đường tia X. Nếu ta quan sát các đường tia phản xạ theo phương phản xạ (= góc tới  $\theta$ ), thì công thức quang trình giữa các đường tia phản xạ trên các mặt là  $2d \cdot \sin(\theta)$ . Các sóng phản xạ từ các mặt trong lưới tinh thể thỏa mãn điều kiện Laue, và do đó sự giao thoa giữa các sóng phản xạ diễn ra (Hình 2.2).



Hình 2.2. Mô tả hiện tượng tán xạ khi tia X chiếu vào bề mặt tinh thể

Khi các sóng phản xạ thỏa mãn điều kiện Vulf – Bragg, chúng sẽ tạo ra hiện tượng giao thoa quan sát được ở mức độ cực đại và được biểu diễn bằng công thức Bragg:

$$n\lambda = 2d \times \sin(\theta)$$

Trong đó:

- $\lambda$  là bước sóng của tia X,
- $\theta$  là góc giữa tia X và mặt phẳng tinh thể,
- $d$  là khoảng cách giữa hai mặt phẳng tinh thể liên tiếp,
- $n$  là bậc nhiễu xạ.

Công thức Bragg đã được phát triển để phân tích cấu trúc tinh thể của các loại vật liệu. Với mỗi kiểu mạng tinh thể, công thức này sẽ tạo ra một mô hình hình ảnh với các dải nhiễu xạ được xác định theo vị trí, số lượng và cường độ. Từ những thông tin này, ta có thể suy ra bản chất và cấu trúc của tinh thể trong vật liệu nghiên cứu bằng cách phân tích phổ nhiễu xạ tia X.

Dựa trên lý thuyết đối xứng về cấu trúc tinh thể, người ta đã phát hiện ra một loạt các biểu thức kết nối các tham số của mạng tế bào với chỉ số Miller. Công thức tính hằng số mạng tinh thể đã được xác định như sau:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right] \frac{1}{a^2} \quad (2.1)$$

Trong đó:  $h, k, l$ : chỉ số miler;  $a, b, c$ : hằng số mạng của ô cơ sở;  $d$ : khoảng cách mặt phẳng mạng.

Công thức Scherrer (2.2) tính kích thước trung bình của tinh thể:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (2.2)$$

Trong đó:

- $D$ : đường kính trung bình hạt (kích thước hạt trung bình);
- $\lambda$ : bước sóng của tia X,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ;
- $\Delta(2\theta) = \text{FWHM}$  : độ bán rộng của vạch nhiễu xạ.

Sử dụng thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (Đức) để xác định bằng nhiễu xạ Ronghen với bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Từ đó đánh giá sự hình thành và biến đổi pha tinh thể của vật liệu tổng hợp được.

### **2.3.3. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR)**

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) là phương pháp được ưu thích để phát hiện hồng ngoại các loài được phân tách bằng đồ họa sắc ký. Sự phổ biến của FT-IR chủ yếu là do tính năng ghép kênh và quét nhanh của giao thoa kế. Giao thoa kế được phát triển bởi Albert A. Michelson trong những năm 1880 và được mô tả trong một bài báo xuất bản năm 1891. Giao thoa kế được sử dụng trong các thiết bị FT-IR được sản xuất ngày nay có thiết kế tương tự như thiết bị do Michelson chế tạo. Giao thoa kế tạo ra một dạng sóng phức tạp là tổng hợp của tất cả các bước sóng phát ra từ nguồn. Sự phân biệt bước sóng xuất phát từ đặc tính là sự đóng góp của bước sóng được điều chế ở các tần số khác nhau. Ngược lại, cách tử nhiễu xạ sẽ phân tán bức xạ nguồn và mỗi bước sóng chiếm một vị trí khác nhau trong không gian [37].

Mặc dù có thể dễ dàng đạt được tốc độ quét giao thoa kế tối thiểu tuy nhiên vẫn cần phải cải thiện độ ổn định của giao thoa kế. Giao thoa kế không ổn định có thể gây ra nhiễu quá mức và độ lệch đường cơ sở trong quang phổ thu được trong quá trình phân tách kéo dài. Báo cáo của De Haseth đã mô tả sự không ổn định ngắn hạn và dài hạn của giao thoa kế quét nhanh [38]. Ông phát hiện ra rằng các nguồn gây mất ổn định giao thoa kế rất khó xác định nhưng có thể bao gồm những thứ như lỗi thời gian, rung động, mất ổn định nguồn, dao động công suất, mất ổn định laser, dao động vận tốc giao thoa kế, dao động của máy dò và sự hồi phục ứng suất cơ học.

Trong luận văn này, chúng tôi sử dụng thiết bị 55 EQUINOX Bruker (Đức) để ghi nhận phổ FT-IR các vật liệu đã được tổng hợp.

### **2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại khả kiến (UV-VIS)**

Phương pháp phổ UV-Vis gắn liền với các bước chuyển điện tích của các electron từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích ( $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) khi hấp thụ năng lượng ánh sáng. Năng lượng hấp thụ của phân tử ứng với mỗi bước sóng ánh sáng được



xác định bởi công thức  $\Delta E = hc/\lambda$ . Đường cong biểu diễn độ hấp thụ quang vào bước sóng hay số sóng trong vùng tử ngoại – khả kiến gọi là phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến hay phổ hấp thụ UV-Vis (Ultravis-Visible). Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến được dùng nhiều trong nghiên cứu cấu trúc của phức chất, chất hữu cơ và được sử dụng trong phân tích định lượng bằng phương pháp trắc quang.

Mỗi tia sáng đều được hình thành từ một chuỗi photon. Khi photon gặp các phân tử trong mẫu, chúng sẽ bị hấp thụ, dẫn đến giảm số lượng photon trong tia sáng. Như vậy, cường độ sáng sau khi đi qua mẫu và đến đầu dò cũng giảm đi. Cường độ ánh sáng thoát ra khỏi dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất tan theo định luật của Lambert - Beer.

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl} \quad (2.3)$$

Trong đó:

- I là cường độ ánh sáng ra
- $I_0$  là cường độ ánh sáng tới
- E là hệ số hấp thụ quang
- C là nồng độ mol chất tan
- L là độ dài ánh sáng truyền qua

Độ hấp thụ A và độ truyền qua T là hai tham số quan trọng dùng để đo lường khả năng hấp thụ của mẫu. Đặc điểm quang học của mẫu được biểu thị bởi độ hấp thụ A:

$$A = \varepsilon Cl = -\log(I/I_0) \quad (2.4)$$

Giá trị  $I/I_0$  thể hiện giá trị độ truyền qua T.

Các liên kết giữa các ion kim loại chuyển tiếp trong một số oxit có thể được phân tích thông qua việc phân tích phổ hấp thụ hoặc phổ Kubelka-Munk (K-M). Trong vùng tia tử ngoại hoặc khả kiến, sự dịch chuyển của các electron trong obitan d của các ion kim loại chuyển tiếp tạo ra sự hấp thụ ánh sáng từ các phối tử xung quanh. Ngoài ra, ánh sáng cũng được hấp thụ theo khoảng band gap, và vì vậy, phổ UV-Vis-DR có thể

được sử dụng để tính toán năng lượng của band gap (vùng cấm). Phổ này cung cấp thông tin về điểm uốn giữa transmittance (phần truyền qua) và hấp thụ cao nhất đã được xác định. Điểm uốn này được gọi là absorption edge (gờ hấp thụ). Năng lượng của vùng cấm  $E_g$  có thể được tính toán bằng công thức Planck:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.5)$$

Điểm uốn này được xác định bằng chuyển số liệu hấp thụ qua hàm K-M. Theo báo cáo của Prabakar cùng cộng sự đã đề xuất cách tính phương pháp tính năng lượng vùng cấm thông qua hệ số hấp thụ

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.6)$$

Trong đó:

- $h$  là hằng số Planck
- $C$  là hằng số
- $E_g$  là năng lượng vùng cấm
- $\nu$  là tần số kích thích

Trong luận văn này, chúng tôi xác định phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến bằng thiết bị UV-1800 (Shimadzu, Nhật Bản).

### 2.3.5. Phương pháp phổ phát xạ (PL)

Kỹ thuật phổ phát xạ (Photoluminescence – PL) là một phương pháp đo được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu các vật liệu bán dẫn. Trong PL, khi ánh sáng từ một laser có đủ năng lượng chiếu vào một vật liệu, các electron trong vật liệu sẽ hấp thụ photon từ ánh sáng và đi vào trạng thái kích thích. Ngay sau đó, các electron này quay trở lại trạng thái ban đầu và cùng lúc phát ra photon hay còn gọi là huỳnh quang. Phổ PL biểu diễn mức độ huỳnh quang ở các bước sóng khác nhau mà vật liệu tạo ra.

Tuy nhiên, hiện tượng hấp thụ chỉ xảy ra khi năng lượng của photon chiếu vào lớn hơn hoặc bằng năng lượng của vùng cấm. Do đó, để tiến hành việc đo này trên các vật

liệu khác nhau, ta cần sử dụng nguồn ánh sáng kích thích có năng lượng khác nhau tùy thuộc vào mục tiêu của phép đo.

Trong luận văn, chúng tôi thực hiện xác định các phép đo phổ phát xạ PL trên các hệ máy quang phổ huỳnh quang phân giải cao HORIA iHR550.

### **2.3.6. Phương pháp phân tích hiển vi điện tử quét (SEM)**

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) là một công nghệ tiên tiến được sử dụng để chụp ảnh cấu trúc vi mô của vật liệu. FE-SEM thường được thực hiện trong chân không cao vì các phân tử khí có xu hướng làm nhiễu loạn chùm electron và các electron thứ cấp và tán xạ ngược phát ra được sử dụng để chụp ảnh.

Nguyên lý cơ bản của kính hiển vi điện tử quét rất đơn giản. Một chùm electron tới được đưa đến một tiêu điểm thường có kích thước thay đổi từ một phần centimet đường kính xuống đến một điểm có thể nhỏ hơn gấp hàng nghìn lần và có năng lượng thay đổi từ 100 eV hoặc nhỏ hơn đến tối đa là 30 keV hoặc hơn. Sau đó, vệt tia này thường được quét theo mẫu “raster” tuyến tính xuyên suốt vùng quan tâm, mặc dù các mẫu khác – chẳng hạn như chùm tia xuyên tâm – đôi khi được sử dụng cho các mục đích đặc biệt. Thông thường, mẫu ký gửi cuối cùng sẽ chứa thứ tự  $1000 \times 1000$  hoặc nhiều điểm hình ảnh riêng lẻ hơn.

Trong luận văn này, chúng tôi sử dụng thiết bị S-4800 (Nhật Bản) để tại xác định hình thái học bề mặt vật liệu đã được tổng hợp.

### **2.3.7. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

Kính hiển vi điện tử truyền qua (*Transmission Electron Microscopy*) là một công cụ quan trọng trong việc phân tích vật liệu nano theo cách trực quan. Phương pháp TEM cho phép quan sát cấu trúc và hình dạng của mẫu bằng cách sử dụng chùm tia electron có bước sóng điều chỉnh được từ vài trăm amstrong.

Hoạt động của kính hiển vi TEM dựa trên nguyên lý tương tự như kính hiển vi quang học. Chùm electron được tạo ra từ catot thông qua hai tụ quang, sau đó được hội tụ lên mẫu để nghiên cứu. Tạo ảnh của mẫu được thực hiện bằng cách ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác giữa chùm electron và bề mặt mẫu. Do giới hạn của

sự phân giải trong khoảng vài Å, TEM là công cụ hữu ích và mạnh mẽ để khám phá đặc điểm của các hạt nano.

TEM có khả năng đạt độ phân giải từ 10 đến 100.000 lần, với khả năng hiển thị 2 chiều rõ nét, cung cấp thông tin về kích thước và hình dạng của mẫu. Đây là một công cụ quan trọng để nghiên cứu và hiểu rõ hơn về các đặc tính của vật liệu nano.

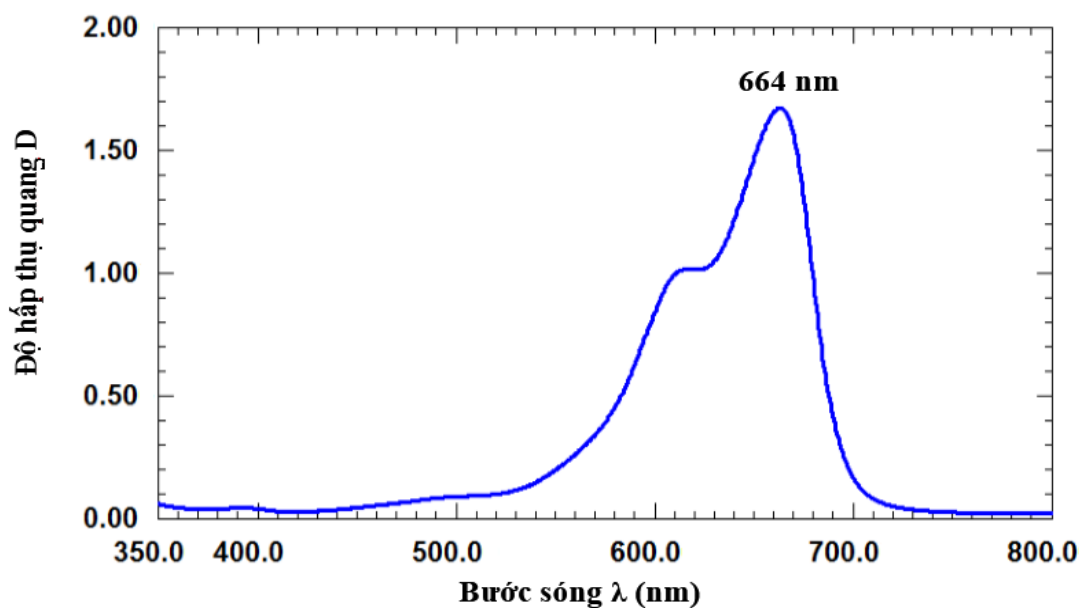
Kích thước và hình dạng của vật liệu được xác định bằng hiển vi điện tử quét phân giải cao HR-TEM trên thiết bị S-4800 NIHE.

### 2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG

#### 2.3.1. Lập đường chuẩn xanh methylen

Để xác định nồng độ xanh methylen trong dung dịch sau khi phân hủy, chúng tôi dựng đường chuẩn xanh methylen trong khoảng nồng độ từ 0 ppm - 10 ppm (các dung dịch làm việc được pha từ dung dịch xanh methylen 1000 ppm) bằng phương pháp trắc quang so màu trên máy UV – VIS Shimadzu 1800 (Nhật Bản). Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch xanh methylen có nồng độ 10 ppm được đưa ra ở hình 2.2.

Từ phổ hấp thụ của dung dịch xanh methylen trên hình 2.2 cho thấy dung dịch xanh methylen có cực đại hấp thụ ở bước sóng  $\lambda_{\max} = 664$  nm. Nồng độ xanh methylen được xác định tại bước sóng này.

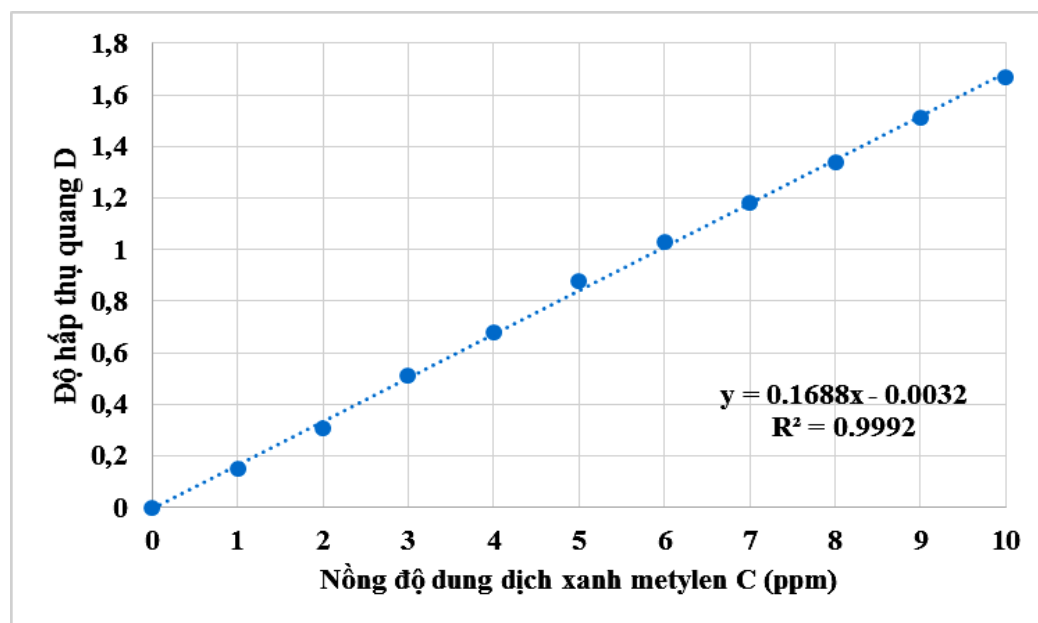


Hình 2.3. Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch xanh methylen 10 ppm

Bảng 2.1. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang D vào nồng độ dung dịch xanh methylen

STT	Nồng độ dung dịch C (ppm)	Độ hấp thụ quang D
1	0	0
2	1	0,15
3	2	0,31
4	3	0,51
5	4	0,68
6	5	0,88
7	6	1,03
8	7	1,18
9	8	1,34
10	9	1,51
11	10	1,67

Từ bảng số liệu (bảng 2.1), dựng được đường chuẩn xanh metylen (hình 2.4)



Hình 2.4. Đồ thị đường chuẩn xanh methylen

Từ đồ thị đường chuẩn xanh methylen (hình 2.3) có phương trình đường chuẩn là.

$$y = 0,1688x - 0,0032$$

$$(r^2 = 0,9992)$$

Trong đó:

- y: độ hấp thụ quang D
- x: nồng độ dung dịch xanh methylen (C ppm)

### 2.3.2. Phương pháp đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu

Các nghiên cứu được tiến hành trong hệ thiết bị quang xúc tác Ace photochemical U.V power supplies & mercury vapor lamps (Mỹ) (được mô tả như hình 2.5), đèn mercury vapor lamps phát ra ánh sáng có bước sóng được mô phỏng theo ánh sáng mặt trời trong vùng tử ngoại  $\lambda > 280$  nm và vùng nhìn thấy. Công suất của đèn là 450 W, 220 V. Gọi d (cm) là khoảng cách từ tâm đèn đến bề mặt dung dịch và đơn vị này có thể thay đổi, dung tích chứa mẫu của bình phản ứng có thể tích là 500 mL. Hệ thiết bị được trang bị hệ thống nước làm mát tuần hoàn. Cuối cùng để đạt điều kiện phản ứng phù hợp với yêu cầu thí nghiệm, hệ thiết bị được đặt trong một tủ kín không có ánh sáng truyền qua.



Hình 2.5. Hệ thiết bị quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh methylen của các mẫu vật liệu được xác định như sau:

Cho một lượng  $m_{xt}$  (gam) vật liệu với tỉ lệ thích hợp vào một thể tích  $V$  (mL) dung dịch làm việc có nồng độ  $C$  (ppm). Dung dịch thuốc nhuộm và vật liệu xúc tác được đưa vào buồng phản ứng, được chiếu sáng đồng thời hệ phản ứng được khuấy liên tục trong thời gian thí nghiệm. Sau khoảng thời gian thí nghiệm, dung dịch thuốc nhuộm trước và sau được xác định nồng độ từ đó tính toán xác định hiệu suất xúc tác phân hủy thuốc nhuộm của vật liệu.

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu dựa trên phản ứng phân hủy xanh methylen bởi vật liệu đã tổng hợp được dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy. Nồng độ

xanh methylen còn lại theo thời gian của phản ứng quang xúc tác được xác định trên thiết bị UV – VIS Evolution 600 – Thermo Fisher (Mỹ). Nguồn sáng chiếu xạ (d) cho phản ứng quang hóa từ đèn Osram 250 W. Khoảng cách từ nguồn sáng tới bề mặt dung dịch khoảng 20 cm. Lấy 0,05 g C,Ce-ZnO/Graphen cho vào 100 mL dung dịch xanh methylen 7 ppm, khuấy hỗn hợp phản ứng 90 phút trong bóng tối trên máy khuấy từ để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lấy ra 3 mL hỗn hợp phản ứng đem ly tâm tách xúc tác và đo mật độ quang (tính thời điểm  $t = 0$ , mật độ quang  $A_0$ ). Tiếp tục khuấy dưới ánh sáng đèn Osram và cứ sau 30 phút lấy 3 mL mẫu ra ly tâm tách chất rắn và đo mật độ quang ( $A_t$ ) cho đến khi dung dịch mất màu.

Hiệu suất (H%) phân hủy xanh methylen của phản ứng quang xúc tác được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Trong đó:

- $A_0$  và  $A_t$ : mật độ quang xanh methylen tại thời điểm  $t = 0$  phút và  $t$  phút.
- $C_0$  và  $C_t$ : nồng độ của xanh methylen tại thời điểm  $t = 0$  phút và  $t$  phút.

#### ***a. Phương pháp xác định điểm đẳng điện***

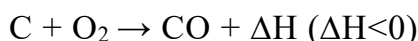
Cách tiến hành: Chuẩn bị các bình tam giác khác nhau chứa 25 mL NaCl 0,1M. Độ pH ban đầu của dung dịch ( $pH_i$ ) được điều chỉnh từ 3,0 đến 8,0 bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Sau đó, cân 0,05 g mẫu CCZG được thêm vào các bình đó và lắc nhẹ bằng máy lắc trong phòng thí nghiệm trong 48 giờ. Sau đó, các dung dịch được lọc và đo độ pH của dung dịch đó ( $pH_f$ ). Sự khác biệt giữa  $pH_i$  và  $pH_f$  được ghi nhận ( $\Delta pH = pH_f - pH_i$ ).



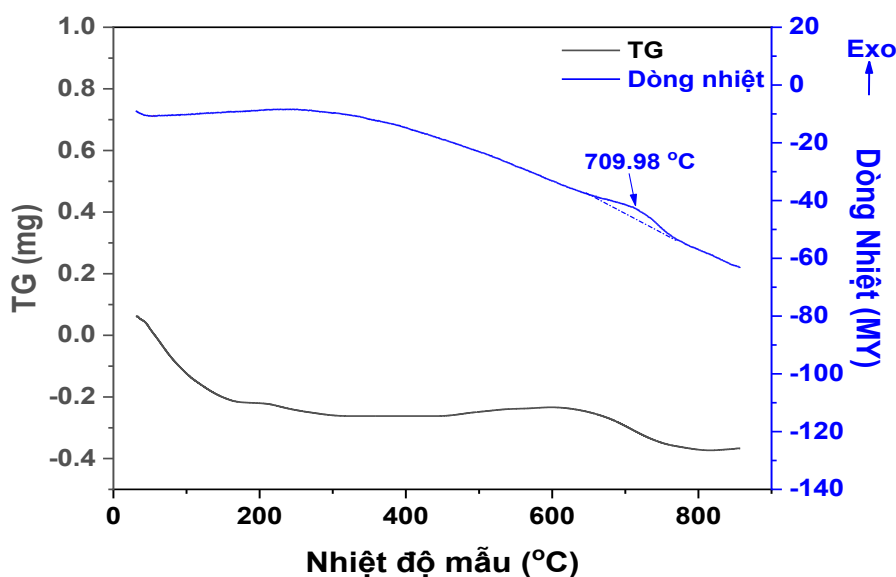
## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của CCZG (hình 3.1) cho thấy, hiện tượng suy giảm khối lượng (2,269%) xảy ra tại khoảng nhiệt độ  $50^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ , tương ứng với một pic thu nhiệt ở  $60^{\circ}\text{C}$ . Sự bay hơi của ethanol và hơi nước hấp thụ trên bề mặt của mẫu là nguyên nhân chính dẫn đến sự giảm khối lượng này. Ở trong khoảng nhiệt độ từ  $150^{\circ}\text{C}$  đến  $450^{\circ}\text{C}$  không quan sát thấy sự giảm khối lượng trên đường TG cũng như tín hiệu hiệu ứng nhiệt trên đường DTA. Tiếp theo, trong khoảng nhiệt độ từ  $450^{\circ}\text{C}$  -  $650^{\circ}\text{C}$ , không nhận thấy tín hiệu về hiệu ứng nhiệt trên đường DTA, tuy nhiên đường TG có sự tăng rất nhẹ - 0,197% khối lượng. Điều này có thể do một phần rất nhỏ Ce tồn tại trên bề mặt ZnO dưới dạng  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) và xảy ra phản ứng  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$ . Sự giảm nhẹ khối lượng 0,94% trên đường TG một lần nữa lại nhận thấy ở khoảng nhiệt độ từ  $650^{\circ}\text{C}$  đến  $750^{\circ}\text{C}$ , tương ứng với một pic tỏa nhiệt bé tại  $709,98^{\circ}\text{C}$ . Sự giảm này có thể do đã xảy ra phản ứng  $\text{C}_{\text{graphit}}$  (có trong nguồn cacbon graphen) hoặc  $\text{C}_{\text{graphit}}$  tồn tại trên bề mặt ZnO tác dụng với oxi:



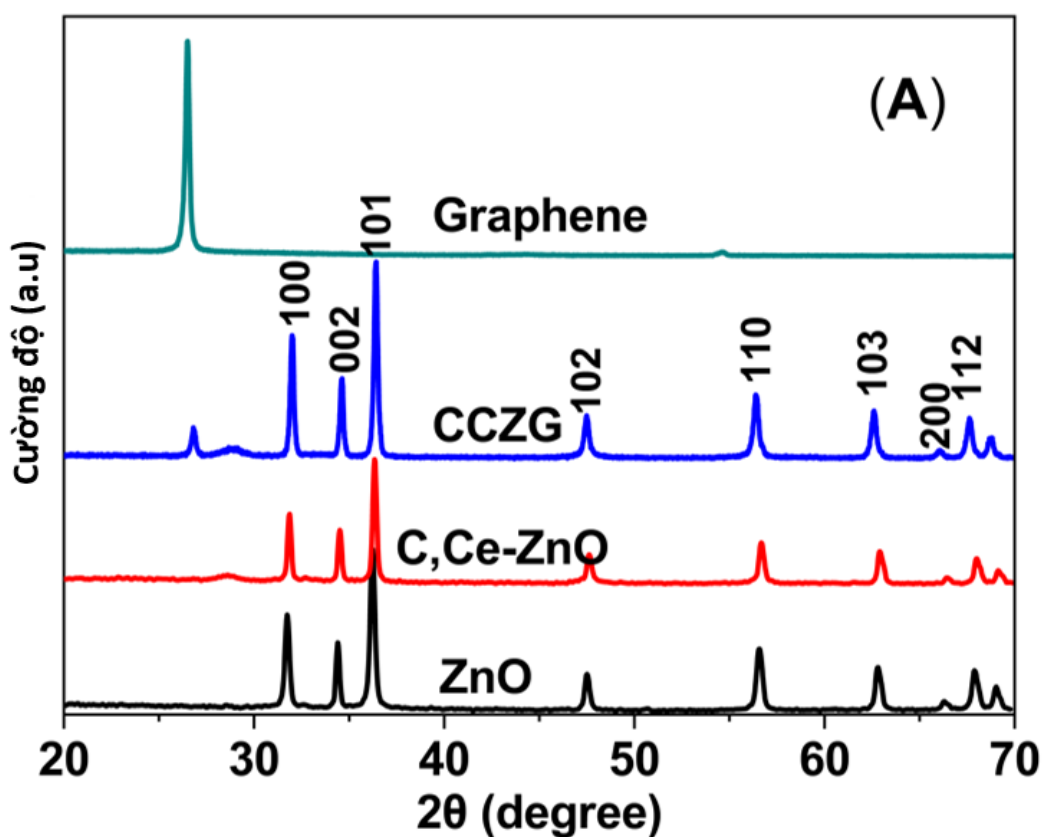
Trên  $700^{\circ}\text{C}$ , đường TG ổn định và trên đường DTA cũng không nhận thấy xuất hiện các pic tỏa hay thu nhiệt. Như vậy, có thể thấy rằng tổng hợp thủy nhiệt một bước đơn giản có thể tạo ra nanocomposit CCZG và sản phẩm này khi sấy khô ở  $80^{\circ}\text{C}$  -  $90^{\circ}\text{C}$  trong 10h thì không cần phải xử lý nhiệt (nung) thêm nữa.

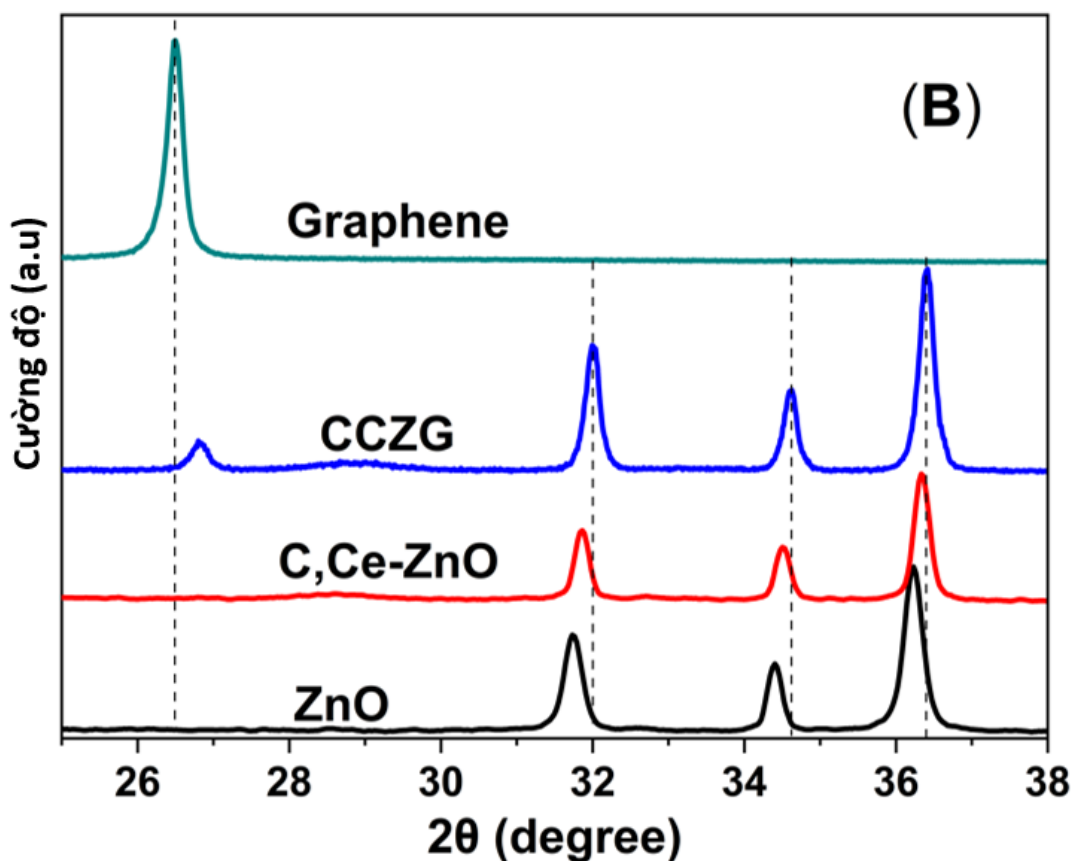


Hình 3.1. Giản đồ DTA-TG của CCZG

### 3.2. Kết quả XRD

Kết quả nghiên cứu cấu trúc và thành phần pha tinh thể của CCZG, ZnO và Graphen sử dụng phương pháp phân tích XRD thể hiện ở hình 3.2. Hình 3.2A cho thấy, trên giản đồ XRD của CCZG gồm có 2 pha, 1 pha của graphen với pic nhiễu xạ tại góc  $2\theta$   $26,8^\circ$  và pha còn lại của C/Ce-ZnO có cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO với bộ peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112). Theo nghiên cứu của Lưu Thị Việt Hà và các cộng sự [53], với hàm lượng C và Ce pha tạp nhỏ nên dưới điều kiện tổng hợp thủy nhiệt với nhiệt độ khá cao và áp suất tự sinh lớn, C, Ce có thể pha tạp vào mạng tinh thể bằng cách thay thế một số vị trí các ion Zn và oxi hoặc xâm nhập vào các kẽ, khuyết tật mạng tinh thể mà không làm thay đổi cấu trúc ZnO. Ce pha tạp từ nguồn  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , còn C pha tạp có thể được sinh ra từ PVA,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  và C (Graphen). Cụ thể là, sau khi pha tạp C, Ce, vật liệu C/Ce-ZnO vẫn có cấu trúc đơn pha, tuy nhiên vị trí các pic nhiễu xạ có sự dịch chuyển nhẹ về phía góc  $2\theta$  lớn hơn (hình 3.2B).





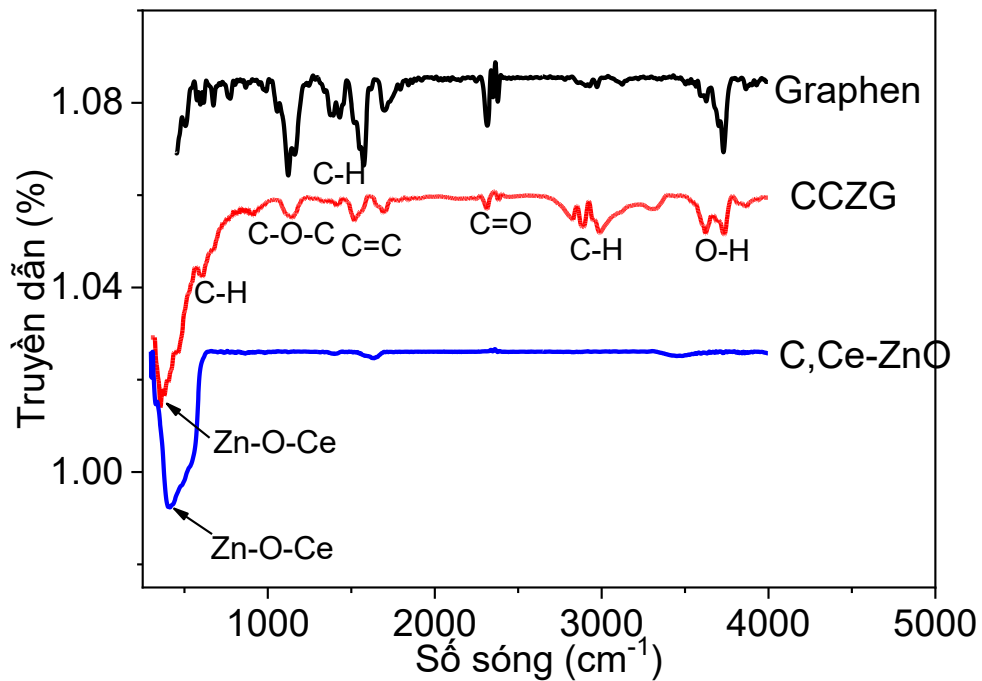
Hình 3.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG

### 3.3. Kết quả IR

Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp CCZG, C/Ce-ZnO và graphene với các nhóm chức được chỉ định thể hiện trong hình 3.3. Phổ của vật liệu tổng hợp CCZG chứa tất cả các hấp thụ đặc trưng cho các dao động của liên kết C-H, C=C, C-O-C và O-H tương ứng với các pic hấp thụ của graphen. Kết quả cho thấy, phổ IR của CCZG đạt cực đại ở số sóng lớn hơn  $3500\text{ cm}^{-1}$  tại đây xuất hiện liên kết -OH. Sự hấp thụ diễn ra ở khoảng  $1520\text{ cm}^{-1}$  có liên quan đến dao động khung của graphene trong khi pic gần  $1700\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho dao động của liên kết C=O. Bên cạnh đó, còn xuất hiện một pic hấp thụ cường độ bé hơn  $500\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động liên kết kim loại – oxi (Ce-O-Zn) – giống của C,Ce-ZnO [57, 58]. Tuy nhiên các pic này có sự dịch chuyển nhẹ về phía số sóng bé hơn so với graphen và C, Ce-ZnO. Đó là kết quả của sự pha tạp C, Ce và ZnO, đồng thời kết hợp với graphen.

Bảng 3.1. Số liệu các bước sóng của Graphen, C,Ce-ZnO, CCZG

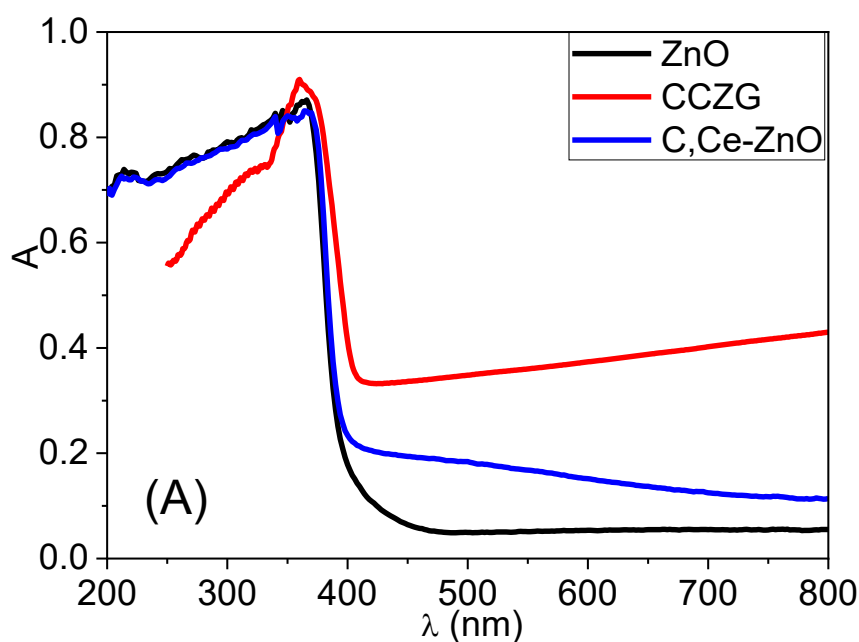
Số sóng (cm <sup>-1</sup> )	Graphen	C,Ce-ZnO	CCZG
< 500	-	Zn-O-Ce	Zn-O-Ce
1000 – 2500	C-H	-	C=O C=C C-O-C
2500 – 3500	-	-	C-H
~ 3500	O-H (H <sub>2</sub> O)	O-H (H <sub>2</sub> O)	O-H (H <sub>2</sub> O)



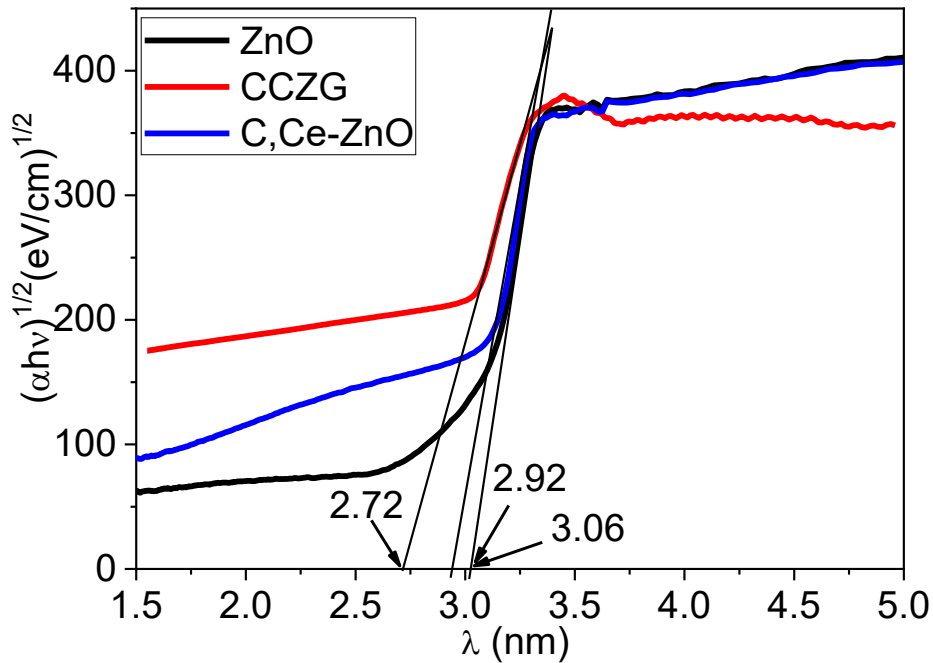
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của Graphen, C/Ce-ZnO và CCZG

### 3.4. Kết quả UV-VIS

Phổ UV-VIS của ZnO, C, Ce-ZnO và CCZG (hình 3.4) cho thấy cả ba vật liệu này đều hấp thụ rất tốt vùng ánh sáng cực tím và hấp thụ kém hơn ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong vùng ánh sáng nhìn thấy, khả năng hấp thụ ánh sáng tăng theo thứ tự ZnO < C, Ce-ZnO < CCZG. Bên cạnh đó, cũng nhận thấy gờ hấp thụ quang của vật liệu C, Ce-ZnO và CCZG có sự dịch chuyển về phía có bước sóng lớn hơn (hình 3.4), trong đó vật liệu CCZG dịch chuyển mạnh hơn cả. Theo đó, việc tính toán năng lượng vùng cấm của chúng theo phương pháp Tauc cho thấy năng lượng vùng cấm của C, Ce-ZnO và CCZG bị thu hẹp lại so với ZnO không pha tạp. Cụ thể, năng lượng vùng cấm của ZnO, C, Ce-ZnO và CCZG lần lượt là: 3,06; 2,92 và 2,72 eV (hình 3.4), tương ứng bước sóng hấp thụ quang 405, 425 và 456 nm (bảng 3.1). Kết quả UV-VIS của các vật liệu cho thấy sự pha tạp C, Ce vào ZnO hay sự kết hợp giữa C/Ce-ZnO với Graphen không làm tính chất truyền điện tử trực tiếp mà làm thay đổi năng lượng vùng cấm của của ZnO. Pha tạp C, Ce vào mạng tinh thể ZnO làm gia tăng các khuyết thiếu, chủ yếu là khuyết thiếu lỗ trống oxi và kẽm và hình thành mức độ không tinh khiết (*impurity*) ở khoảng trống giữa (*midgap*) của ZnO, thay đổi cấu trúc vùng của nó, do đó làm giảm năng lượng vùng cấm [42].



Hình 3.4. Phổ UV-VIS của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG



Hình 3.5. Phổ UV-VIS chuyển đổi theo phương pháp Tauc

Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm và bước sóng hấp thu quang tương ứng

Vật liệu	$h$ ( $\text{j}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$C$ ( $\text{m/s}$ )	$E_g$ ( $\text{eV}$ )	$\lambda$ ( $\text{nm}$ )
ZnO	$6.626\cdot 10^{-34}$	$3\cdot 10^8$	3.06	405
C/Ce-ZnO	$6.626\cdot 10^{-34}$	$3\cdot 10^8$	2.92	425
CCZG	$6.626\cdot 10^{-34}$	$3\cdot 10^8$	2.72	456

$$1\text{eV} = 1.602\cdot 10^{-19}\text{j}$$

Vị trí của năng lượng vùng dẫn (CB) và vùng hóa trị (VB) đối với các vật liệu được tính toán theo công thức sau [39]:  $E_{VB} = X - E^c + 0.5E_g$ ;  $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ .

Trong đó:

- $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$  lần lượt là thế vùng dẫn và vùng hóa trị

- X là độ âm điện của các chất bán dẫn ZnO (5,79 eV)
- $E^c$  là năng lượng của các electron tự do trên thang hydro ( $\sim 4,5$  eV)
- $E_g$  là năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn được tính toán trên cơ sở kết quả hấp thụ UV-VIS

Kết quả được chỉ ra ở bảng 3.2

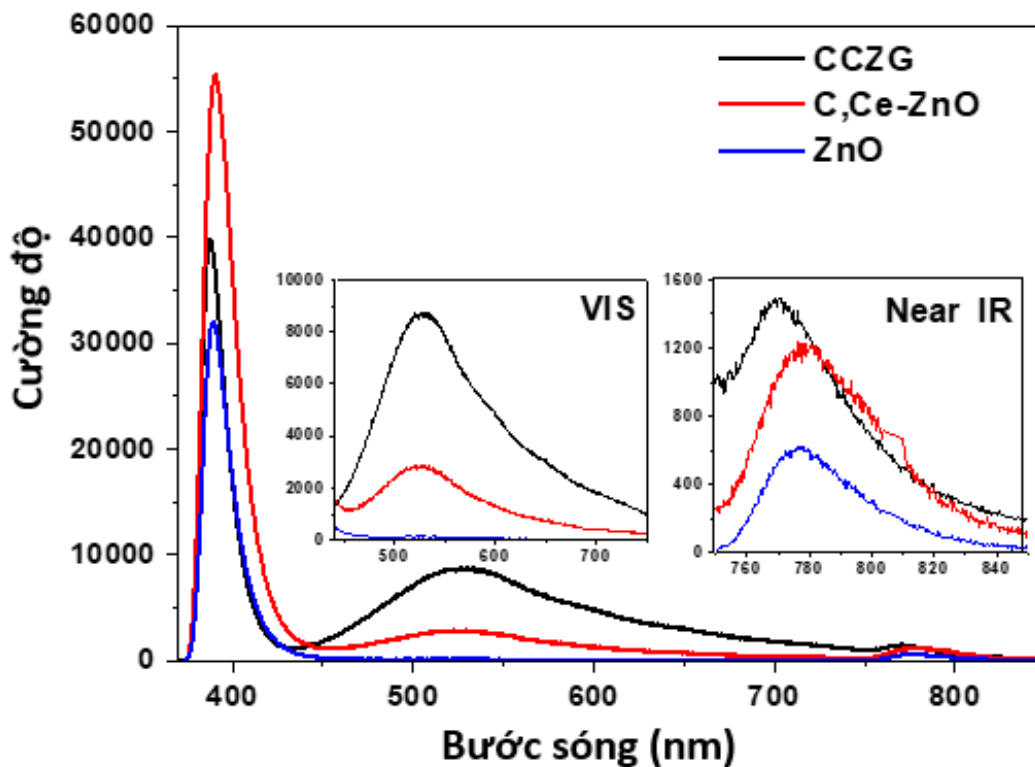
Bảng 3.3. Năng lượng vùng cấm và vị trí  $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$  của các mẫu

Chất bán dẫn	$X_{ZnO}$	$E_g$ (eV)	$E_{VB}$ (eV)	$E_{CB}$ (eV)
ZnO	5,79	3,06	0,23	+2,82
C/Ce-ZnO	5,79	2,92	-0,17	+2,75
CCZG	5,79	2,72	-0,07	+2,65

Tóm lại, kết quả UV-VIS đã chứng tỏ rằng vật liệu CCZG có khả năng hấp thụ ánh sáng của cả vùng UV và vùng nhìn thấy với bước sóng  $\lambda \leq 456$  nm. Và từ kết quả này, có thể đề xuất thực hiện phản ứng quang oxi hóa dưới ánh sáng nhìn thấy với xúc tác là CCZG, trong đó electron và lỗ trống quang sinh tham gia vào các quá trình oxi hóa và quá trình khử.

### 3.5. Kết quả PL

Phổ PL của CCZG, C/Ce-ZnO và ZnO được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích là 325 nm, kết quả chỉ ra ở hình 3.6. Kết quả này cho thấy, phổ PL của các vật liệu bao gồm các pic phát xạ hẹp cường độ lớn ở vùng lân cận UV (NBE), các pic phát xạ tù, rộng màu xanh ở vùng ánh sáng nhìn thấy (VIS) và các pic phát xạ yếu ở vùng gần hồng ngoại (near IR). Phát xạ cực tím mức độ sâu (Deep level - DL) là sự phát xạ bờ vùng (Near Bend Edge) của ZnO bởi sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh trong quá trình va chạm [40]. Quan sát thấy cường độ phát xạ NBE của C/Ce-ZnO cao hơn của ZnO, tương ứng với sự tăng tốc độ tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống quang sinh. Điều này liên quan đến pha tạp Ce cũng như pha tạp kim loại hay các nguyên tố đất hiếm khác.



Hình 3.6. Phổ PL của ZnO, C/Ce-ZnO và CCZG

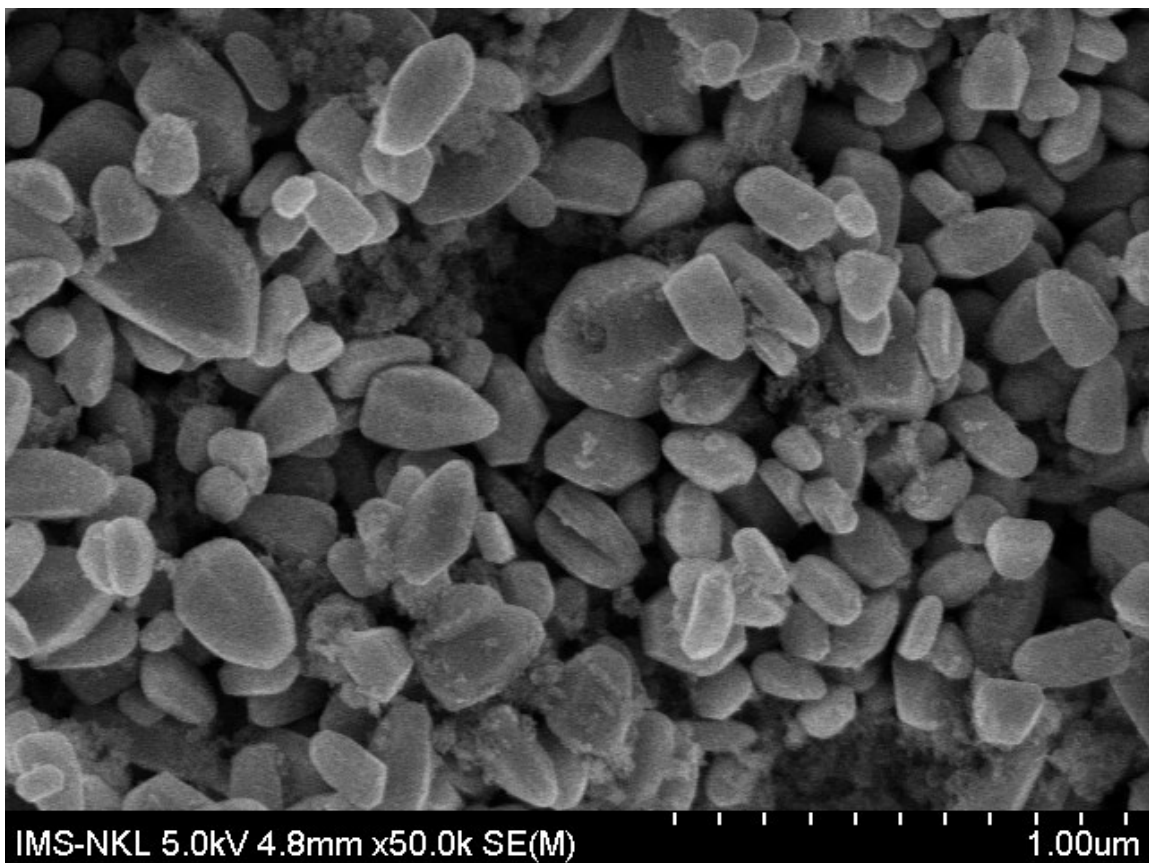
Báo cáo trước đây đã cho thấy rằng pha tạp kim loại có thể làm giảm năng lượng vùng cấm của ZnO, tuy nhiên khi nồng độ pha tạp tăng thì chúng có thể trở thành các trung tâm tái tổ hợp điện tích [41]. Điều thú vị là cường độ pic phát xạ UV của CCZG lại giảm mạnh so với của C/Ce-ZnO. Có thể thấy rằng việc kết hợp C/Ce-ZnO với Graphen là phương pháp hiệu quả nhằm hạn chế sự tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh, do đó kỳ vọng sẽ tăng cường hiệu quả quang xúc tác. Phát xạ màu xanh lá cây với hình ảnh đỉnh pic lân cận 525 nm trong vùng ánh sáng nhìn thấy (450-700 nm) bắt nguồn từ sự tái kết hợp của electron - lỗ trống quang sinh do sự truyền electron với mức độ cho nông (shallow donor level) của các khuyết tật bên trong chủ yếu là khuyết tật lỗ trống oxi ( $V_{O\cdot}$ ) và kẽ kẽm ( $V_{Zn}$ ) tới vùng hóa trị và vùng dẫn của ZnO [40, 42, 43]. Pic phát xạ màu xanh được quan sát rõ đối với vật liệu C/Ce-ZnO và CCZG, không quan sát thấy đối với vật liệu ZnO không pha tạp. Có thể thấy rằng sự pha tạp C và Ce vào ZnO đã sinh ra các khuyết tật lỗ trống oxi và các khuyết tật này gia tăng mạnh mẽ khi kết hợp vật liệu C,Ce-ZnO với Graphen. Cụ thể, cường độ pic màu xanh lá cây của CCZG cao gấp 3 lần của C/Ce-ZnO. Ngoài ra, ở vùng lân cận hồng



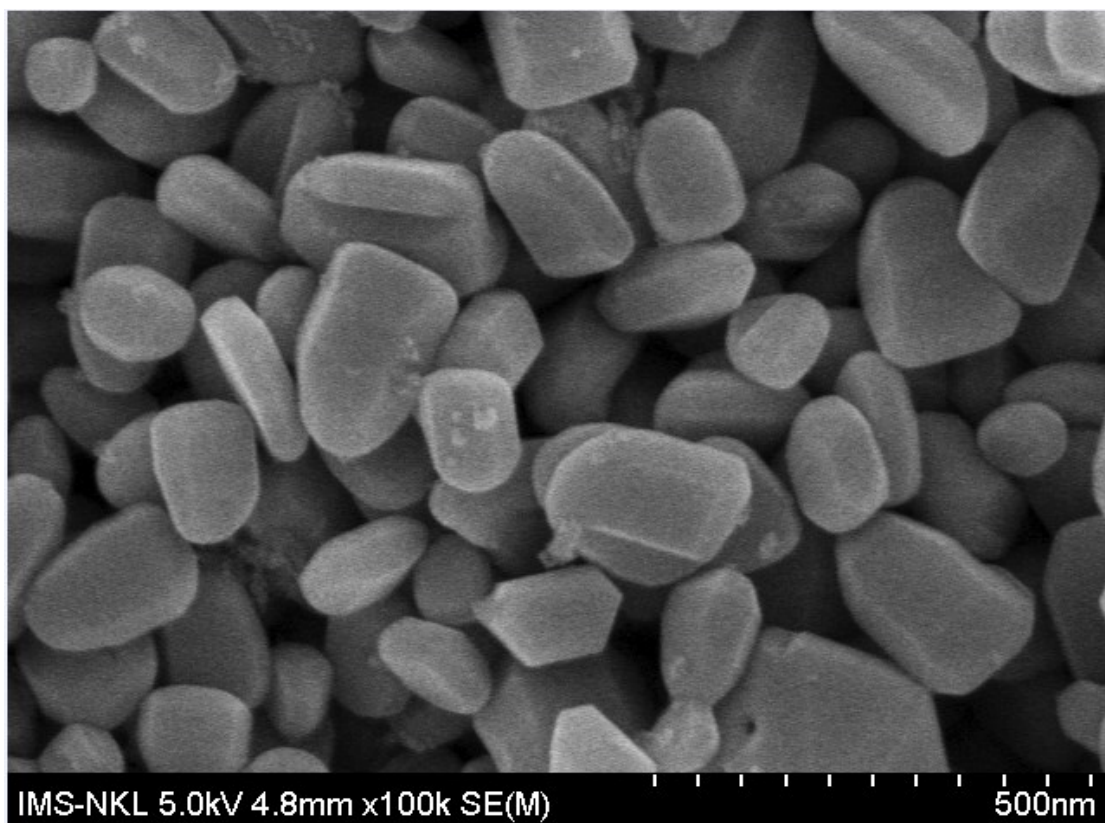
ngoại (Near Infrared – NIR) bước sóng khoảng 750 – 850 nm, cũng quan sát thấy các pic cường độ thấp của cả ba vật liệu với cường độ pic tăng dần theo thứ tự ZnO < C/Ce-ZnO < CCZG và vị trí pic của các vật liệu này có sự thay đổi nhẹ. Nguồn gốc các phát xạ NIR liên quan đến khuyết tật vốn có trong ZnO như khuyết tật lỗ trống oxi, kẽm và kẽ oxi, trong đó khuyết tật lỗ trống oxi là chủ yếu [44, 45].

### 3.6. Kết quả SEM, TEM

Hình thái học và kích thước vật liệu CCZG thể hiện qua ảnh SEM và TEM (hình 3.7 và hình 3.8). Hình 3.7 minh họa sự hình thành đồng đều của nanocomposit dạng viên nang. Sự hình thành của nang nano có thể được mô tả như sau: như đã đề cập ở trên, CCZG thể hiện sự giảm cường độ cực đại của đỉnh đặc trưng của thành phần graphen ở góc 2 theta  $26,8^{\circ}$ . Điều này cho thấy quá trình oxy hóa một phần graphene thành GO khi có mặt chất phản ứng oxy hóa ( $\text{NO}_3^-$ ) trước khi bị khử thành rGO bởi phản ứng với NaOH.

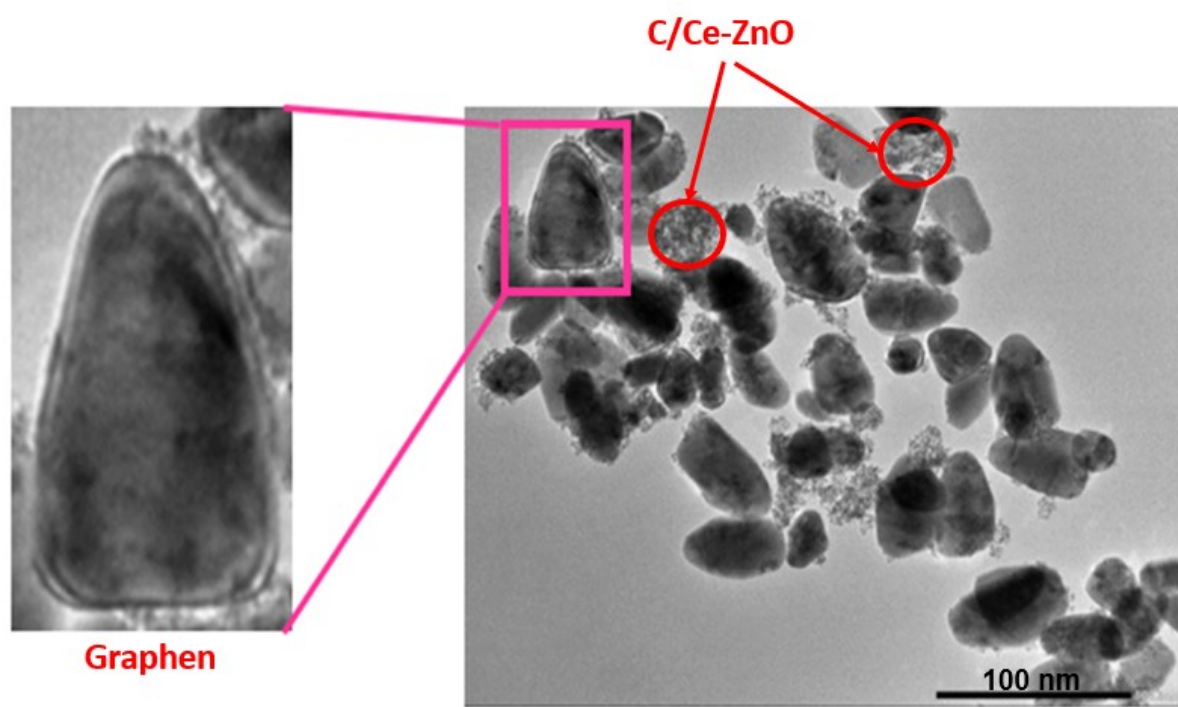


Hình 3.7. Ảnh SEM của vật liệu CCZG thang đo  $\mu\text{m}$



Hình 3.8. Ảnh SEM của vật liệu CCZG thang đo nm

Trong quá trình khử thành rGO, việc cắt và phá vỡ cấu trúc tấm graphene có thể đã xảy ra. Khi đó, các hạt C/Ce-ZnO vẫn được hình thành, kết tinh lại và gắn vào các tấm carbon thông qua các cầu nối Zn-O-C. Việc xếp lại các tấm rGO sau đây và sự kết tụ của các tinh thể C/Ce-ZnO đã dẫn đến sự hình thành các lớp phủ rGO bao phủ bên ngoài các tinh thể C/Ce-ZnO mới sinh. Quá trình này dẫn đến sự hình thành hỗn hợp giống như viên nang nano. Ngoài ra, các hạt nano C/Ce-ZnO không được che phủ khác cũng được đính trên bề mặt các viên nang nano và thể hiện bằng các chấm màu xám/đen như được quan sát trong HR-TEM (Hình 3.9).



Hình 3.9. Ảnh TEM của vật liệu CCZG

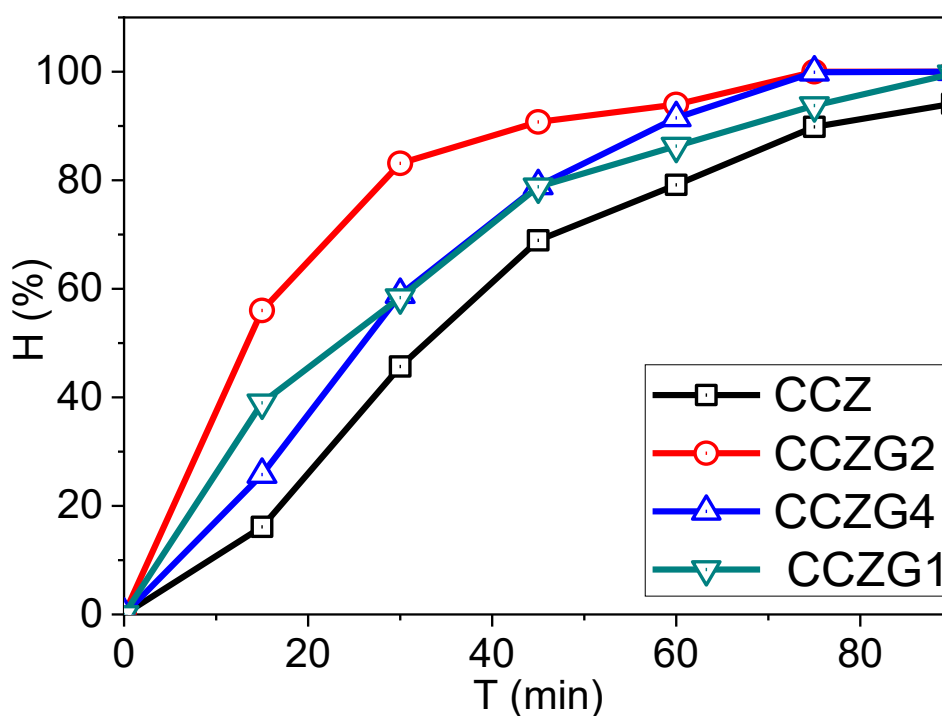
### 3.7. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy xanh methylen của CCZG

#### 3.7.1. Kết quả khảo sát khả năng phân hủy xanh methylen của CCZ và CCZG

Như đã bàn luận ở kết quả UV-VIS, vật liệu CZZG có năng lượng vùng cấm là 2,72 eV nên có khả năng hấp thu tốt ánh sáng vùng UV và một phần ánh sáng nhìn thấy ( $\lambda \leq 456$  nm). Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành thử nghiệm khả năng xúc tác quang hóa của CCZG dưới ánh sáng nhìn thấy là ánh sáng đèn Osram, ánh sáng mặt trời và ánh sáng mặt trời mô phỏng với hàm lượng graphen khác nhau 1, 2, 4%, ở pH tự nhiên, nồng độ xanh methylen 10 ppm, nồng độ xúc tác 0,5 g/L. Trước khi chiếu đèn thực hiện phản ứng quang xúc tác, hỗn hợp phản ứng được khuấy trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Kết quả cho thấy, vật liệu ZnO hấp phụ 9%, trong khi đó CCZ hấp phụ 12% và CCZG1 – CCZG4 hấp phụ trong khoảng 15 - 16%. Sự hấp phụ tăng là do C, Ce pha tạp vào ZnO, hình thành nên các khuyết tật bề mặt và sự có mặt của Graphen là một chất có diện tích bề mặt riêng lớn.

Bảng 3.4. Hiệu suất phân hủy của vật liệu CCZ và CCZG1-4 trong cùng điều kiện nghiên cứu

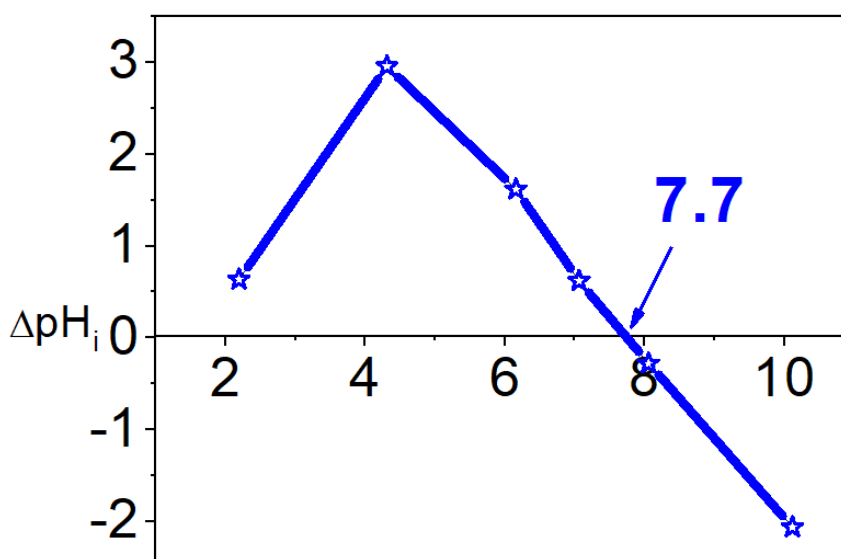
Vật liệu	Nồng độ xanh methylen (ppm)	Nồng độ xúc tác (g/L)	Thời gian (phút)	Hiệu suất phân hủy H (%)
CCZ	10	0,5	75	89
CCZG 1				93,77
CCZG 2				100,00
CCZG 4				99,89



Hình 3.10. Hiệu suất phân hủy của vật liệu CCZ và CCZG1-4 trong cùng điều kiện nghiên cứu

Hình 3.10 chỉ ra rằng khả năng phân hủy xanh methylen của CCZG1, CCZG2, CCZG4 đều cao hơn so với CCZ, cụ thể sau 75 phút, hiệu suất phân hủy xanh methylen của CCZ đạt 89%, trong khi đối với CCZG1, CCZG2 và CCZG4 lần lượt là 93,77; 100,00 và 99,89%. Kết quả này là do Graphen là một chất có khả năng nhận electron, là môi trường tích trữ và vận chuyển tốt các electron sinh, giúp tách biệt tốt cặp điện tử - lỗ trống, do đó hạn chế quá trình tái kết hợp của chúng và làm tăng hiệu quả quang xúc tác. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả PL đã bàn luận ở trên khi nhận định rằng tốc độ tái tổ hợp electron-lỗ trống quang sinh của CCZG thấp hơn CCZ. Ngoài ra, graphen có diện tích bề mặt riêng lớn, giúp cho việc hấp phụ xanh methylen lên bề mặt xúc tác tốt hơn, do đó làm tăng hiệu quả phân hủy xanh methylen. Sự kết hợp graphen với hàm lượng 1%, 2% về khối lượng đã làm tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu CCZ. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng graphen lên 4% thì hiệu suất quang xúc tác của CCZG bắt đầu có sự giảm nhẹ, có thể do sự tăng quá mức xanh methylen lên bề mặt xúc tác gây ra hiệu ứng chắn sáng, làm giảm hiệu suất lượng tử.

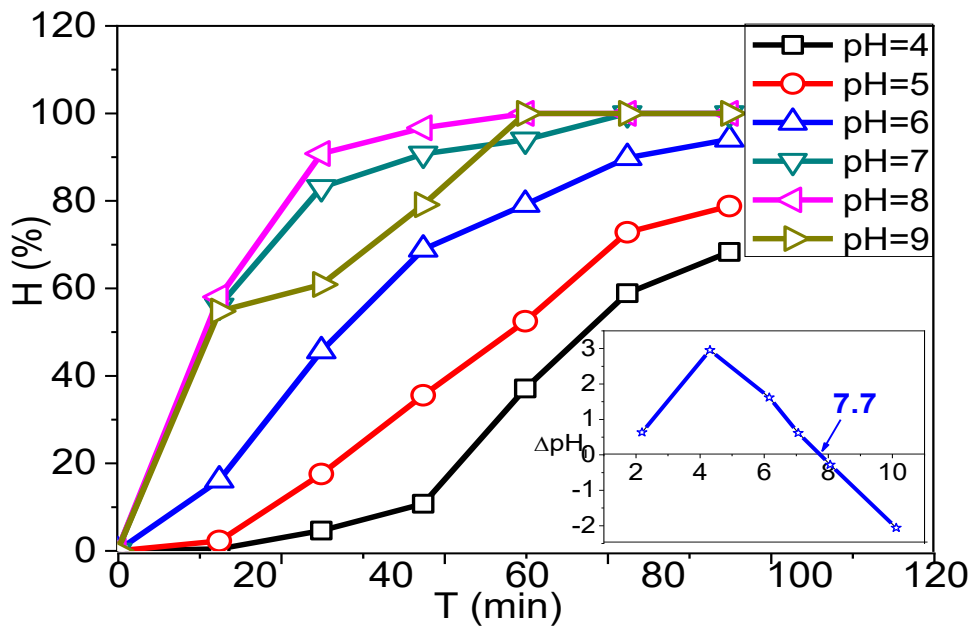
### 3.7.2. Kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy với điều kiện pH thay đổi



Hình 3.11. Điểm đẳng điện của CCZG

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của giá trị pH đến hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG

Giá trị pH	Hiệu suất phân hủy xanh methylen H (%)		
	20 phút	45 phút	60 phút
4	-	9,89	37,12
5	-	35,65	52,5
6	15,6	69,87	79,17
7	56,57	89,74	93,97
8	58,45	95,36	> 99
9	55,35	78,98	> 99



Hình 3.12. Hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy với điều kiện pH thay đổi từ 4 – 9

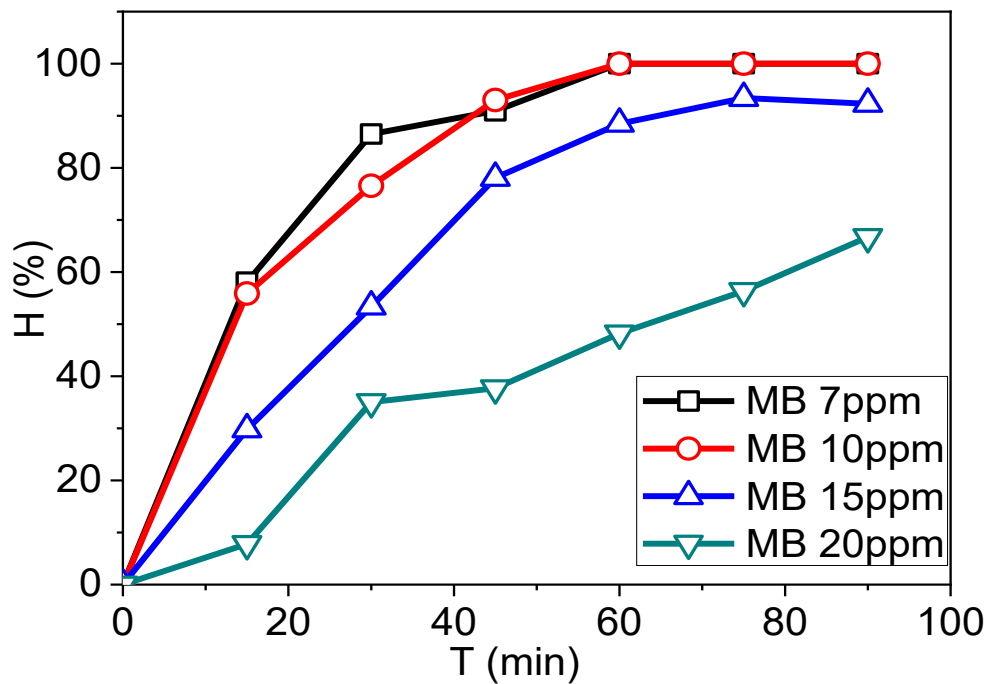
Ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy xanh methylen được thực hiện với việc thay đổi giá trị pH từ 4 đến 9. Quan sát kết quả hình 3.12 cho thấy, nhìn chung hiệu suất phân hủy xanh methylen tăng khi giá trị pH tăng. Cụ thể, hiệu suất phân hủy xanh methylen tại giá trị pH bằng 4, 5, 6, 7, 8, 9 lần lượt là 37,12; 52,5; 79,17; 93,97; 100; 100% sau 60 phút chiếu sáng đèn. Lý giải cho kết quả này liên quan đến điểm đẳng điện của vật liệu CCZG. Điểm đẳng điện của vật liệu CCZG được xác định là 7,7, nên khi pH dung dịch có giá trị bé hơn điểm đẳng điện, bề mặt vật liệu trở nên dương điện. Xanh methylen khi tan trong nước tạo thành các cation xanh methylen, lúc này cả bề mặt vật liệu và thuốc nhuộm đều mang điện tích dương, do đó xanh methylen hấp phụ kém lên bề mặt CCZG, dẫn đến hiệu suất phân hủy thấp. pH có giá trị càng nhỏ, hiệu quả phân hủy càng thấp. Khi pH tăng lên 8, 9 cao hơn giá trị điểm đẳng điện, bề mặt vật liệu tích điện âm, nên hấp phụ tốt xanh methylen lên bề mặt, do đó hiệu suất phân hủy xanh methylen tăng cao. Tuy nhiên, khi pH tăng lên đến 9, hiệu suất phân hủy xanh methylen có phần giảm đáng kể so với tại giá trị pH bằng 8. Điều này có thể do, tại pH bằng 9 lượng xanh methylen hấp phụ trên bề mặt vật liệu xanh methylen cao nên gây nên hiệu ứng chắn sáng. Ngoài ra, cũng không loại trừ khả năng tại pH bằng 9, là môi trường bazơ nên ảnh hưởng đến độ bền của vật liệu, bởi vì ZnO có tính lưỡng tính. Quan sát kỹ hơn kết quả hình 3.12 còn cho thấy, tại pH dung dịch bằng 9 và 4, đồ thị về hiệu suất khá giống nhau và khác với các đường còn lại, đặc biệt trong khoảng trong thời gian từ 15 phút đến 45 phút. Điều này dẫn đến lưu ý rằng, đối với vật liệu CCZG, quá trình phản ứng xúc tác cần lưu ý kiểm tra và điều chỉnh giá trị pH phù hợp ( $\approx 8$ ) để đạt hiệu quả cao và đảm bảo tính bền vật liệu. pH dung dịch bằng 8 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### ***3.7.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen đến hiệu suất và tốc độ phản ứng phân hủy quang xúc tác***

Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen đến hiệu suất và tốc độ phản ứng phân hủy quang xúc tác của CCZG dưới ánh sáng nhìn thấy. Sử dụng hệ thiết bị quang xúc tác gắn đèn Osram, nồng độ xanh methylen từ 7 ppm đến 20 ppm, nồng độ của CCZG xúc tác là 0,5 g/L. Trước khi thực hiện phản ứng quang xúc tác, hỗn hợp phản ứng được khuấy trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ.

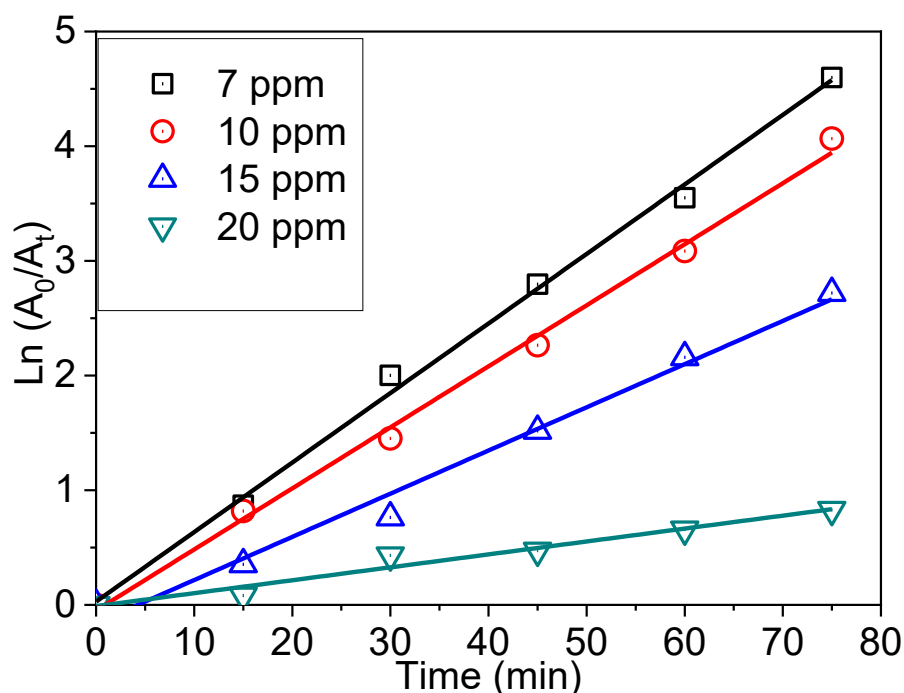
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất phân của vật liệu CCZG

Nồng độ dung dịch	Hiệu suất phân hủy xanh methylen (MB) theo thời gian H (%)					
	15 phút	30 phút	45 phút	60 phút	75 phút	90 phút
MB 7 ppm	59,8	87,15	91,2	> 99		
MB 10 ppm	58,7	75,34	94,85	> 99		
MB 15 ppm	30,2	51,12	78,35	86,17	87,12	90,15
MB 20 ppm	< 10	35,01	39,98	47,28	55,65	68,87



Hình 3.13. Hiệu suất phân hủy của CCZG phụ thuộc vào nồng độ xanh methylen

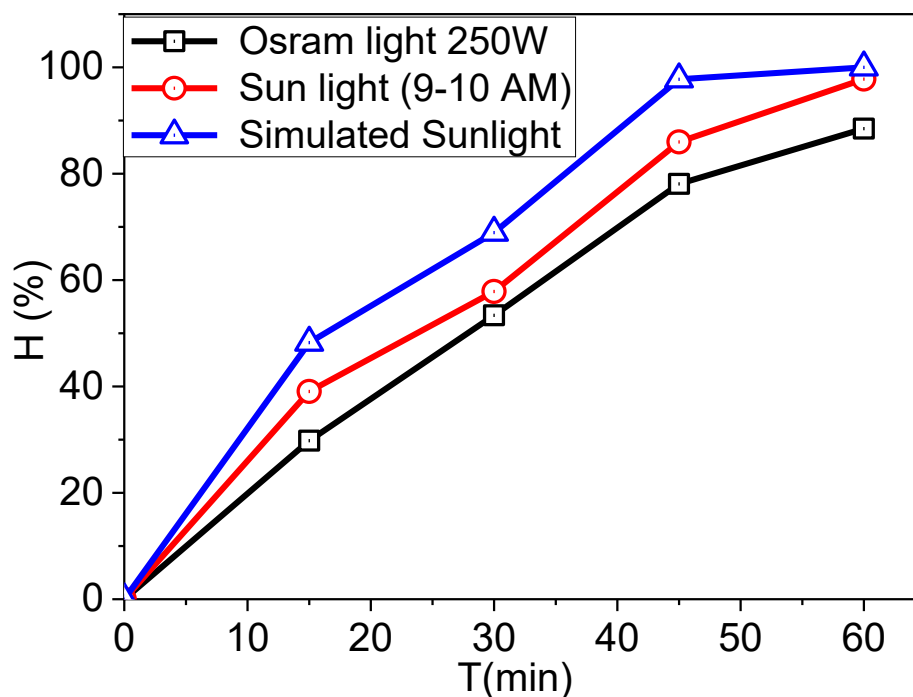




Hình 3.14. Ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen đến tốc độ phản ứng

Ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen cũng đã được khảo sát với nồng độ thay đổi lần lượt là 7, 10, 15, 20 ppm, kết quả chỉ ra ở hình 3.13, 3.14. Kết quả này cho thấy rằng, hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa xanh methylen giảm khi tăng nồng độ dung dịch xanh methylen. Tuy nhiên, ở nồng độ xanh methylen bằng 7 ppm và 10 ppm, hiệu suất phân hủy xanh methylen thay đổi không nhiều và đều đạt 100% sau 60 phút chiếu sáng. Khi nồng độ xanh methylen lên 15, 20 ppm hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa xanh methylen giảm rõ rệt. Kết quả này cũng liên quan đến hiệu ứng chắn sáng, theo định luật Beer (Beer's law) khi mà nồng độ xanh methylen cao (> 10 ppm) dễ ngăn cản ánh sáng truyền qua dung dịch và tới bề mặt xúc tác, làm giảm nồng độ electron và lỗ trống quang sinh nên giảm hiệu suất quang xúc tác.

### 3.7.4. Kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới nguồn chiếu xạ khác nhau



Hình 3.15. Hiệu suất phân hủy xanh methylen dưới nguồn chiếu xạ khác nhau

Ảnh hưởng của các nguồn sáng khác nhau đến sự phân hủy xanh methylen được kiểm tra dưới sự chiếu xạ của ánh sáng Osram, ánh sáng mặt trời và ánh sáng mặt trời mô phỏng. Như được hiển thị trong hình 3.15, ánh sáng mặt trời mô phỏng biểu thị hiệu suất phân hủy cao nhất trong khi sự suy giảm xanh methylen dưới ánh sáng Osram cho thấy hiệu suất kém nhất. Khi phản ứng trong 60 phút, hiệu suất phân hủy của xanh methylen dưới ánh sáng Osram, ánh sáng mặt trời và ánh sáng mặt trời mô phỏng được quan sát lần lượt là 88,46, 97,7 và 100,0%. Sự khác biệt trong hoạt động quang xúc tác của CCZG dưới các nguồn sáng khác nhau có thể được quy cho dải năng lượng của các photon truyền từ nguồn sáng đến dung dịch. Vì đèn Osram được ghép nối với bộ lọc UV nên nó có thể cung cấp ánh sáng ở vùng khả kiến cho vùng NIR; do đó năng lượng photon từ ánh sáng Osram đủ cho phản ứng quang xúc tác xanh methylen. Trong khi đó, ánh sáng tới từ ánh sáng mặt trời và các nguồn ánh sáng mặt trời mô phỏng bao gồm cả

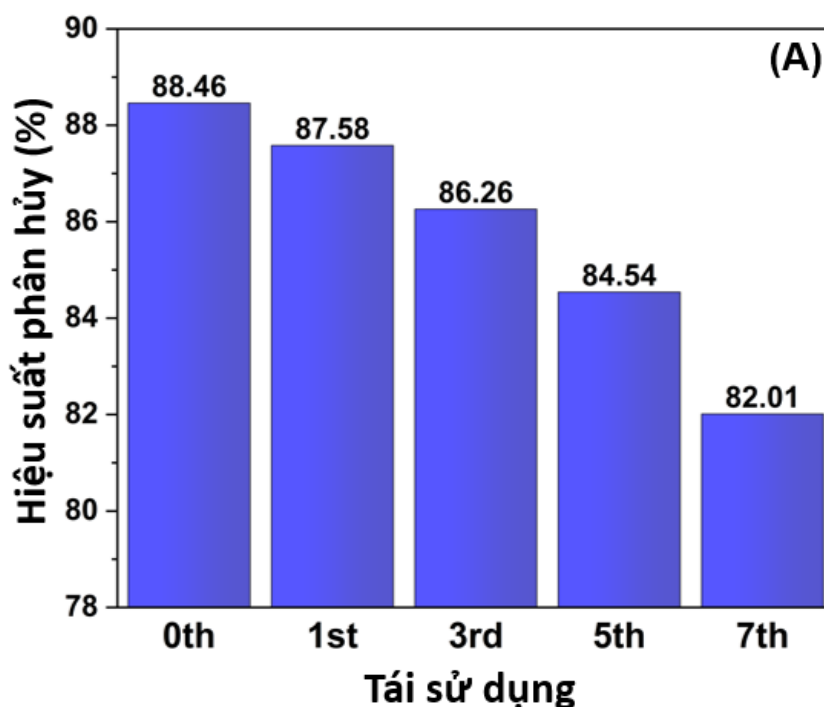
tia UV và ánh sáng khả kiến. Do đó, với các photon năng lượng cao, sự suy giảm xanh methylen dưới các nguồn sáng này được tăng tốc đáng kể.

### 3.8. Khả năng tái sử dụng của vật liệu CCZG

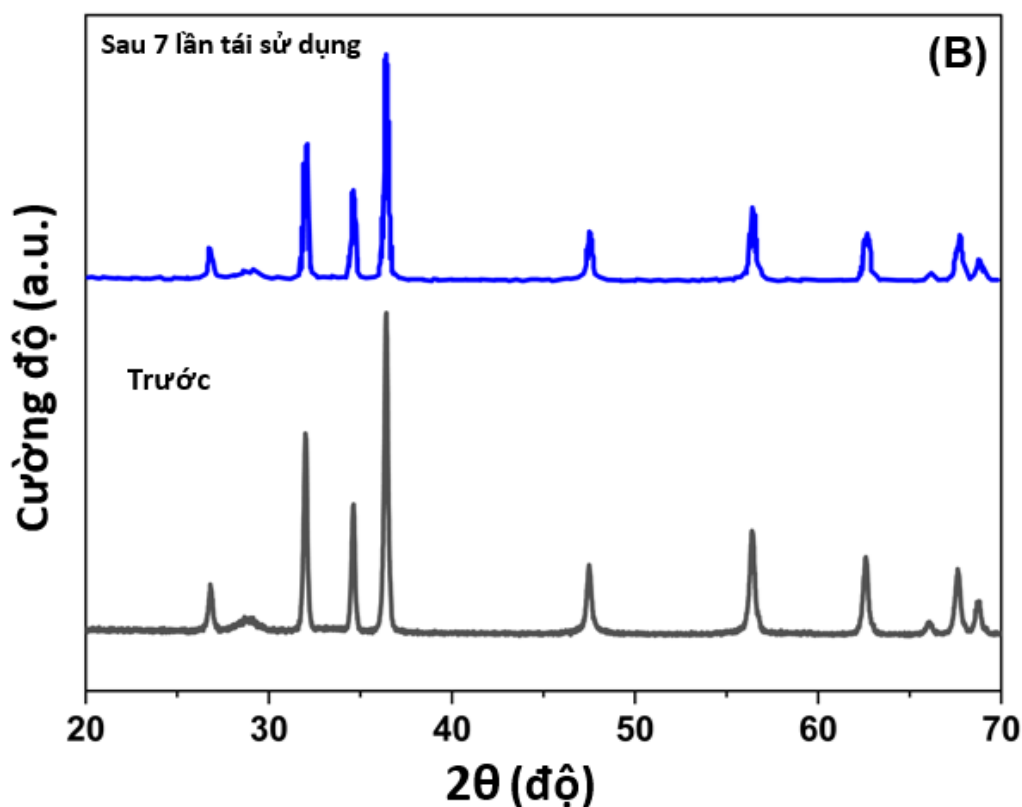
Sau khi được sử dụng để phân hủy xanh methylen, vật liệu nanocomposit CCZG được tách ra khỏi dung dịch sản phẩm bằng cách rửa 3–5 lần bằng nước khử ion và sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 12 giờ. Quá trình phân hủy quang học ở mức 7,0 ppm xanh methylen được tiến hành với phần trăm CCZG là 2% trọng lượng và giá trị pH = 8,0 dưới sự chiếu xạ ánh sáng Osram trong 60 phút. Từ đó có bảng số liệu sau:

Bảng 3.7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu CCZG

Lần tái sử dụng vật liệu	Hiệu suất phân hủy xanh methylen H(%)
Lần 1	87,58
Lần 3	86,26
Lần 5	84,54
Lần 7	82,01



Hình 3.16. Hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG



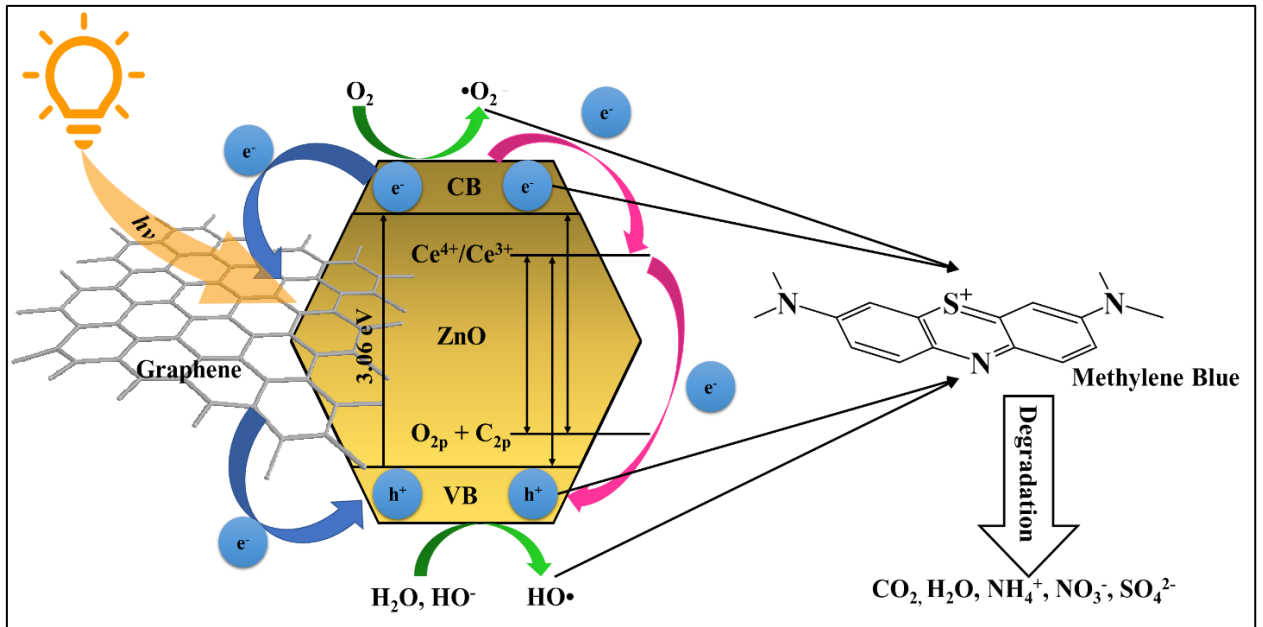
Hình 3.17. Mẫu XRD của vật liệu CCZG trước và sau 7 lần tái sử dụng

Hình 3.16 và hình 3.17 thể hiện hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG sau khi được thu hồi nhiều lần. Kết quả chỉ ra rằng giá trị hiệu suất phân hủy của vật liệu thường giảm đáng kể sau mỗi lần tái sử dụng từ 88,46% lần thứ 1 xuống còn 82,01% ở lần thứ 7. Việc giảm hiệu suất phân hủy theo thời gian có thể là do sự kết tụ của các chất bị hấp phụ trong dung dịch gây cản trở các vị trí hoạt động và làm giảm diện tích tiếp xúc trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, hiệu suất xúc tác giảm cũng có thể là do thất thoát vật liệu trong quá trình thu hồi. Mẫu XRD của CCZG (hình 3.17) trước và sau khi được thu hồi 7 lần cho thấy cường độ cực đại nhiều xạ giảm nhẹ mà không có bất kỳ sự thay đổi đáng kể nào về các đỉnh nhiễu xạ, cho thấy sự bảo toàn cấu trúc của CCZG. Những kết quả này đã chứng minh độ bền và khả năng tái sử dụng tương đối tốt của vật liệu CCZG đối với quá trình quang xúc tác phân hủy xanh methylen.

### 3.9. Cơ chế phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG dưới ánh sáng nhìn thấy

Một cơ chế đơn giản để hiểu về quá trình quang xúc tác trên CCZG được đề xuất dưới dạng sơ đồ trong hình 3.18. Khi ánh sáng chiếu vào vật liệu, các electron trong VB của ZnO nhận đủ năng lượng và bị kích thích và di chuyển đến dải CV, dẫn đến sự hình thành cặp electron/lỗ trống ( $e^-/h^+$ ) (phương trình (7)). Theo những gì chúng tôi biết, các hạt mang điện này có thể dễ dàng kết hợp lại, dẫn đến giảm hoạt động quang xúc tác. Với sự có mặt của graphene như chất nhận điện tử, sự tái hợp có thể được ngăn chặn một cách hiệu quả. Sau đó, nhiều cặp electron/lỗ trống hơn khi các tác nhân phản ứng tấn công các chất hữu cơ, ở đây là xanh methylen, dẫn đến tăng cường khả năng quang xúc tác. Do thế điện cực âm của CB trong ZnO lớn hơn thế điện cực của các gốc oxy/peroxide, CB có thể phản ứng với  $O_2$  bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác để giải phóng các gốc superoxide (phương trình (8)).  $Ce^{4+}$  có bên trong mạng ZnO hoạt động như một bẫy điện tử và tách cặp electron/lỗ trống, góp phần làm giảm tốc độ tái hợp electron/lỗ trống (phương trình (9)–(11)). Ngoài ra, với thế năng dương của cạnh VB hơn so với gốc hydroxyl/ $H_2O$ , các lỗ trống có thể oxy hóa nước để tạo ra các gốc hydroxyl ( $HO\bullet$ ) (phương trình (12)). Do quá trình quang xúc tác phân hủy xanh methylen trên CCZG được ưa chuộng trong môi trường kiềm (pH 8,0 và 9,0) nên các lỗ trống cũng phản ứng với nhóm OH để tạo ra gốc OH (phương trình (9)). Các chất phản ứng hoạt tính được tạo ra sau đó góp phần làm suy giảm MB (phương trình (14)).





Hình 3.18. Mô hình cơ chế phản ứng phân hủy xanh methylen của vật liệu CCZG dưới ánh sáng nhìn thấy

## KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được vật liệu C,Ce-ZnO/Graphen bằng phương pháp thủy nhiệt đạt kích thước nanomet ( $\leq 50$  nm).
2. Vật liệu CZZG có năng lượng vùng cấm là 2,72 eV nên có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng vùng UV và một phần ánh sáng nhìn thấy với bước sóng  $\lambda \leq 456$  nm.
3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy xanh methylen được thực hiện với việc thay đổi giá trị pH từ 4 đến 9. Đạt hiệu suất phân hủy xanh methylen tăng khi giá trị pH tăng. Cụ thể, hiệu suất phân hủy xanh methylen tại giá trị pH bằng 4, 5, 6, 7, 8, 9 lần lượt là 37,12%; 52,5%; 79,17%; 93,97%; 100%; 100% sau 60 phút chiếu sáng đèn.
4. Ảnh hưởng của nồng độ xanh methylen cũng đã được khảo sát với nồng độ thay đổi lần lượt là 7, 10, 15, 20 ppm. Hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa xanh methylen giảm khi tăng nồng độ dung dịch xanh methylen. Vật liệu đạt hiệu suất phân hủy xanh methylen cao với dung dịch xanh methylen nồng độ 7 ppm.
5. Đã nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu cho thấy vật liệu C,Ce-ZnO sau 7 lần tái sử dụng sau khi phân hủy xanh methylen có nồng độ 7 ppm, hiệu suất phân hủy của vật liệu đạt trên 82%.

## KIẾN NGHỊ

Trên cơ sở kết quả đạt được từ luận văn thạc sĩ, học viên và nhóm nghiên cứu nhận thấy đề tài còn nhiều nội dung cần khai thác, nghiên cứu chuyên sâu hơn. Từ đó, làm nền tảng phát triển hướng nghiên cứu mới nhằm mục đích ứng dụng vào thực tế thông qua các mô hình trong công nghệ môi trường nói riêng và khoa học ứng dụng nói chung. Vì vậy, học viên mong muốn được chuyển tiếp nghiên cứu sinh để tiếp tục thực hiện mục tiêu nghiên cứu mới và nâng cao trình độ chuyên môn.

## CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN

1. Luu Thi Viet Ha, Quang Bac Nguyen, Nguyen Thi Ha Chi, Pham Ngoc Chuc, Duong Thi Lim, Le Bao Hung, Nguyen Vu Ngoc Mai, **Vu Minh Chau**, Pham Ngo Nghia, Dao Ngoc Nhiem and Nguyen Trung Kien, *One-pot hydrothermal preparation of capsule-like nanocomposites of C/Ce-co-doped ZnO supported on graphene to enhance photodegradation*, Royal Society of Chemistry, 2023, **47**: p. 2585-2596.



**Tài liệu tham khảo**

1. Luu Thi Viet Ha, Dao Ngoc Nhiem, Nguyen Quang Bac, Luu Minh Dai, Doan Van Dat, Pham Ngoc Chuc, Duong Thi Lim, Ngo Nghia Pham, *A comparative study of 0D and 1D Ce-ZnO nanocatalysts on photocatalytic decomposition of organic pollutants*, RSC Advances, 2021, **11**: p. 36078-36088.
2. Cho, I.S., et al., *Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance*. Nature Communications, 2013. **4**: p. 1723.
3. Atul B. Lavand, Y.S.M., *Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of carbon and iron modified ZnO*. Journal of King Saud University –Science Letter, 2016.
4. Shandilya, M., R. Rai, and J. Singh, *Review: hydrothermal technology for smart materials*. Advances in Applied Ceramics, 2016. **115**(6): p. 354-376.
5. Hadis Morkoc, Ümit Özgür < *Zinc Oxide\_ Fundamentals, Materials and Device Technology-Wiley-VCH (2009).pdf* >
6. H. Shokry Hassan, A.B. Kashyout, I. Morsi, *Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:In nanomaterials*. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2014.
7. Shashi Rana, P Singh, A. K. Sharma, *Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2010. **12**(2):257-261.
8. Fan, J.C., et al., *p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(6): p. 874-985.
9. C, K., *ZnO: From Basics Towards Applications*. J. Phys. Stat. Sol. B, 2007. **244**: p. 3 027–3 073.
10. Trilok K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H.C. Swart, *Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications*. Materials Science & Engineering B, 2020. **261**: p. 114780.
11. N.F. Djaja, R. Saleh, *Characteristics and photocatalytic activities of Ce-doped ZnO nanoparticles*. Mater. Sci. Appl, 2013. **4**: p. 145–152.
12. D.K. Mishra, J. Mohapatra, M.K. Sharma, *Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. **329**: p. 146-152.
13. Zhang, X., Qin, J., Hao, R., Wang, L., Shen, X., Yu, R., ... Liu, *Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(35): p. 20544–20554.

14. Supin K K, Parvathy Namboothiri P M, M. Vasundhara, *Enhanced photocatalytic activity in ZnO nanoparticles developed using novel Lepidagathis ananthapuramensis leaf extract*, RSC Advances, 2023. **13**: p. 1497-1515.
15. A. Elaziouti and B. Ahmed, *J. Chem. Eng. Process Technol.*, 2011, **2**: p 1–9.
16. K. H. Rahman and A. K. Kar, *Bull. Mater. Sci.*, 2022. **45**: p. 1–10.
17. Konstantinova, E , Dantas, S. O., Barone, P. M. V.B, *Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes*, *Physical Review B*, 2006. **74**: 035417.
18. Novoselov, K. S, Geim, A. K , Morozov, S. V , Jiang, D , Katsnelson, M. I , Grigorieva, I.V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A. 2005. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, *Nature*, 2005. **438**: p. 197–200.
19. Morozov, S. V., Novoselov, K. S , Katsnelson, M. I , Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Jiang, D., and Geim, A. K, *Strong suppression of weak localization in graphene*, *Physical Review Letters*, 2006, **97**: 016801.
20. Horsell, D. W., Tikhonenko, F. V., Gorbachev, R. V., and Savchenko, A. K. 2008. *Weak localization in monolayer and bilayer graphene*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2008. **366**: 245.
21. Konstantinova, E., Dantas, S. O., and Barone, P. M. V. B, *Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes*, *Physical Review B*, 2006, **74**: 035417.
22. Reich, S., Maultzsch, J., Ordejón, P., and Thomsen, C., *Tight-binding description of graphene*, *Physical Review B*, 2002. **66**: 035412.
23. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., and Rotenberg, E., *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*, *Science*, 2006. **313**: 951.
24. Feldman, B. E., Martin, J., and Yacoby, A., *Broken-symmetry states and divergent resistance in suspended bilayer graphene*, *Nature Physics*, 2009. **5**: p. 889–983.
25. González, J. W., Santos, H., Pacheco, M., Chico, L., and Brey, L., *Electronic transport through bilayer graphene*, *Physical Review B*, 2010. **81**: 195406.
26. Melinda, Y. H., Barbaros, O., Zhang, Y., and Kim, P., *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*, *Physical Review Letters*, 2007. **98**: 206805.
27. C. G. Rocha, M. H. Rummeli, I. Ibrahim, H. Sevincli, F. Börrnert, J. Kunstmann, A. Bachmatiuk, M. Pötschke, W. Li, S. A. M. Makharza, S. Roche, B. Büchner, and G. Cuniberti, *Chapter 1: Tailoring the physical properties of graphene*, CRC Press, 2012.
28. Moshfegh, A.Z., *Nanoparticle catalysts*. *J. Phys. D. Appl. Phys*, 2009. **42**: p. 233001 233030.

29. Suib, S.L., *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*. 2013, Amsterdam: Elsevier.
30. Y. Peng, S.Q., W.S. Wang, A.W. Xu, Fabrication of porous Cd-doped ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and stability. *CrystEngComm*, 2013. **15**: p. 6518–6525.
31. Scaiano, J. C.; Johnston, L. J.; McGimpsey, W. G.; Weir, D. (1988) , "Photochemistry of Organic Reaction Intermediates: Novel Reaction Paths Induced by Two-Photon Laser Excitation" *Acc. Chem. Res.*, pp.21, 22.
32. I. K. Konstantinou and T.A. Albanis, (2004) "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", *Applied Catalysis B: Environmental*, (49), pp.1–14.
33. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee and N.S. Tabrizi. (2006), "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor", *Journal of Colloid and Interface Science*, (295), pp.159–164.
34. Y. C. Yang, Y. Liu, J. H. Wei, C. X. Pan, R. Xionga and J. Shi (2014), "Electrospun nanofibers of p-type BiFeO<sub>3</sub>/n-type TiO<sub>2</sub> hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity", *RSC Adv*, 4, pp.31941 – 31947.
35. Thermogravimetry Differential Thermal Analysis (TG/DTA), Eurofins Scientific.
36. P. B. Raja, K. R. Munusamy, V. Perumal, M. Ibrahim, *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*, Micro and Nano Technologies, 2022. **5**: p. 57-83.
37. Robert White, *Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its Applications*, CRC Press, 2019. **1**: p. 1-37.
38. J. A. de Haseth, *Appl. Spectrosc*, 1982. **36**: 544.
39. T. Phuong, T. Bich, and Q. Vinh, "Study of photoluminescent and photometric properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dots for white light emission," *Opt. Mater. (Amst)*., vol.110, no. October, p. 110537, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110537.
40. D. K. Sharma, K. K. Sharma, V. Kumar, and A. Sharma, "Effect of Ce doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 10, pp. 10330–10335, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5117-x.
41. Y. Yang et al., "Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties," *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10461–10471, 2013, doi: 10.1039/c3nr03160h.
42. J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, "Relationship between ferromagnetism and formation of complex carbon bonds in carbon doped ZnO

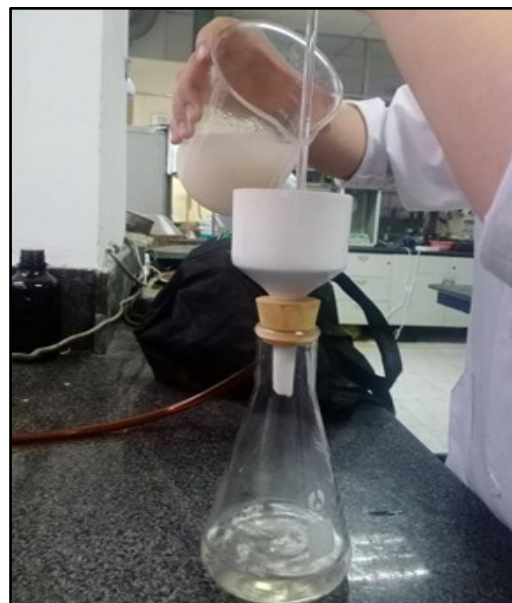
- powders,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 17, pp. 8808–8819, 2019, doi: 10.1039/c9cp01277j.
43. N. Kannadasan, N. Shanmugam, S. Cholan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, and R. Poonguzhali, “The effect of  $Ce^{4+}$  incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles,” *Mater. Charact.*, vol. 97, pp. 37–46, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.021.
  44. M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, E. Jung Kim, S. Hong Hahn, and S. Gie Seong, “Near-infrared photoluminescence from ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 10, pp. 19–23, 2012, doi: 10.1063/1.3692584.
  45. R. K. Biroju and P. K. Giri, “Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 4, pp. 0–11, 2017, doi: 10.1063/1.4995957.
  46. Zhong, J.b., et al., *Fabrication of Bi<sup>3+</sup>-doped ZnO with enhanced photocatalytic performance*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(11): p. 4929-4933.
  47. Milenova, K., et al., Application of activated M/ZnO (M = Mn, Co, Ni, Cu, Ag) in photocatalytic degradation of diazo textile coloring dye. *115 Environmental Science and Pollution Research*, 2014. **21**(21): p. 12249- 12256.
  48. Y. Yang, Y.L., L. Zhu, H. He, L. Hu, J. Huang, F. Hu, B. He, Z. Ye *Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties*. *Nanoscale* 2013. **5**: p. 10461–10471.
  49. Wu, C., et al., *Influence of Ce doping on structure, morphology, and photocatalytic activity of three-dimensional ZnO superstructures synthesized via coprecipitation and roasting processes*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2015. **229**(2): p. 66.
  50. N. Kannadasan, N.S., S. Cholan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, R. Poonguzhali, *The effect of  $Ce^{4+}$  incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles*. *Mater. Charact*, 2014. **97**: p. 37–46.
  51. Nadia Febiana Djaja, R.S., *Characteristics and Photocatalytic Activities of Ce-Doped ZnO Nanoparticles*. *Materials Sciences and Applications*, 2013. **4**: p. 145-152.
  52. M. Rezaei, A.H.-Y., *Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst*. *Appl. Surf. Sci.*, 2013. **265**: p. 591–596.
  53. L. T. V. Ha, L. M. Dai, D. N. Nhiem, and N. Van Cuong, “Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of C/Ce-Codoped ZnO Nanoellipsoids Synthesized by

- Hydrothermal Method,” *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 8, pp. 4215–4220, 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4570-x.
54. Y. Tao, B. H. Han, Z. Y. Sui, Y. Tao and B. H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2020. **8**: p. 6125–6143.
  55. Y. Fan, N. Shen, F. Zhang, Q. Zhao, H. Wu, Q. Fu, Z. Wei, H. Li and C. M. Soukoulis, *Adv. Opt. Mater.*, 2019. **7**, 1800537.
  56. S. A., Ansari, S. G., Foad, H., & Cho, M. H. *Facile and sustainable synthesis of carbon-doped ZnO nanostructures towards the superior visible light photocatalytic performance*. *New Journal of Chemistry*, 2017. **41**(17): p. 9314–9320.
  57. D. Naganathan, P. Thangamani, T. Selvam and T. Narayanasamy, *Microchim. Acta*, 2018, **185**, 96.
  58. M. Saranya, R. Ramachandran and F. Wang, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2016, **1**, 454–460.

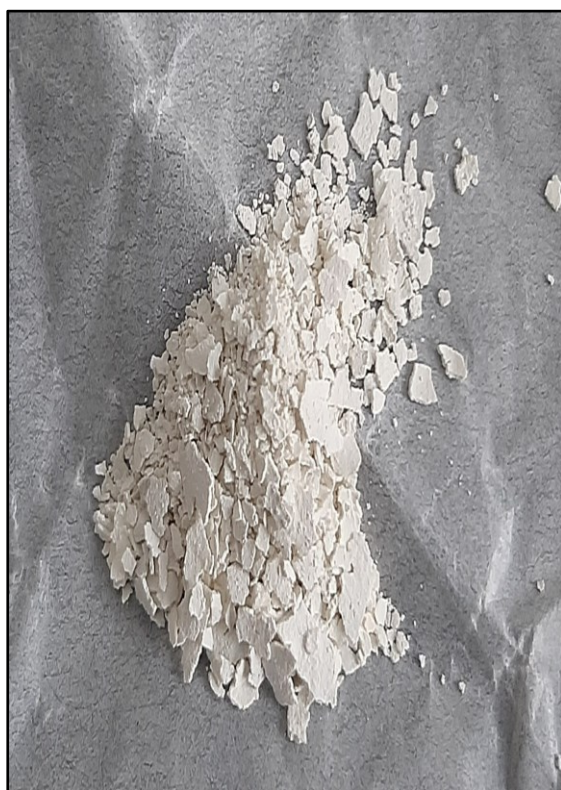
## PHỤ LỤC I



**Ly tâm hỗn hợp Kẽm axetat, Xeri nitrate; PVA**



**Lọc rửa vật liệu**



**Vật liệu CCZG**



**Hệ thiết bị quang xúc tác**

## PHỤ LỤC II

