

## TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU ZnO PHA TẠP C, Ce

Lưu Minh Đại<sup>1</sup>, Đào Ngọc Nhiệm<sup>1</sup>, Lưu Thị Việt Hà<sup>2\*</sup>, Nguyễn Ngọc Hân<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

<sup>2</sup>*Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh*

Đến Tòa soạn 26-3-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

### Abstract

The materials of Cerium, carbon co-doped Zinc Oxide was prepared at 180 °C by the hydrothermal method. Its products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), UV-VIS-spectroscopy. The XRD spectra show that the samples with percentage of Ce doped less than 2 mol% have single phase and hexagonal wurtzite structures. The SEM images show that the material are hierarchical nanostructure with the nano scales beam into the flowers. The bandgap energy of cerium, carbon co-doped Zinc Oxide is approximate 2.8 eV. The obtained results endicated that the material are a promising photocatalyst activating under visible-light irradiation.

**Keywords.** Cerium, carbon co-doped Zinc Oxide; hydrothermal method.

### 1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, một số chất bán dẫn đã được sử dụng làm chất xúc tác quang hiệu quả cao như TiO<sub>2</sub>, ZnO [1, 2]. Tuy nhiên, do độ rộng vùng cấm của TiO<sub>2</sub>, ZnO khá lớn (~ 3,25 eV) nên các hợp chất này chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại đã hạn chế việc ứng dụng chúng vào thực tiễn. Vì thế, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tạo ra các vật liệu có hoạt tính quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến.

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, sự pha tạp các kim loại hoặc phi kim vào các oxit bán dẫn là một trong những phương pháp hiệu quả nhất để mở rộng bờ hấp thụ ánh sáng từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến. Số lượng lớn các nghiên cứu về sự pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Mg, Mn, Co, Ce) hoặc các phi kim (C, N) với TiO<sub>2</sub>, ZnO đã làm cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác của chúng trong vùng ánh sáng khả kiến [3-5]. Tuy nhiên, có một số nghiên cứu cho thấy nếu chỉ pha tạp một nguyên tố kim loại chuyển tiếp hoặc phi kim vào các chất bán dẫn này có thể sinh ra các tâm tái tổ hợp các cặp electron và lỗ trống quang sinh, do đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác của chúng [6-8]. Gần đây, một số báo cáo về tính toán lý thuyết và các kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng việc đồng pha tạp kim loại chuyển tiếp và phi kim có thể làm giảm các tâm tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh bởi vì có sự trung hòa điện tích dương và âm bên trong chất bán

dẫn, do đó việc di chuyển các phân tử mang điện trở nên dễ dàng hơn và làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [9-16]. Những lí do trên đây đã thúc đẩy chúng tôi nghiên cứu, chế tạo vật liệu oxit ZnO đồng pha tạp kim loại và phi kim.

Trong bài báo này, vật liệu ZnO pha tạp Ce, C bước đầu được chúng tôi nghiên cứu, tổng hợp ở các điều kiện khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt và đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp Hóa lí hiện đại. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu có cấu trúc đa chiều và có thể được sử dụng như một chất xúc tác quang hóa hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Điều chế oxit ZnO đồng pha tạp Ce, C bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu C, Ce-ZnO được tổng hợp từ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> và Poly vinyl ancol (PVA) (Himedia-Ấn Độ). Cho vào cốc thủy tinh dung dịch Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> với tỉ lệ mol Ce<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> tương ứng 0,5, 1, 2 và 4 % và một lượng PVA thích hợp, trộn đều dung dịch trên máy khuấy từ khoảng 30 phút. Chuyển toàn bộ dung dịch vào bình phản ứng (Autoclave) dung tích 80 ml và ổn định nhiệt trong tủ sấy ở 180 °C trong 5 giờ. Sau đó để nguội bình phản ứng đến nhiệt độ phòng rồi tiến hành lọc, rửa chất rắn nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 và sấy chất rắn ở

70 °C trong 7-8 giờ, thu được sản phẩm dạng bột mịn.

## 2.2. Các phương pháp đánh giá vật liệu

Sự hình thành và biến đổi pha tinh thể của vật liệu tổng hợp được xác định bằng nhiễu xạ Ronghen trên thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (Đức) với bước sóng  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

Hình thái học và kích thước hạt được xác định bằng hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

Phân tích định lượng thành phần các nguyên tố có trong mẫu trên máy JED-2300 - Jeol (Nhật Bản)

Phân tích phổ hấp thụ UV-VIS mẫu bột xúc tác trên máy V-500 JASCO (Nhật Bản).

Kích thước trung bình tinh thể được tính theo công thức Scherrer:

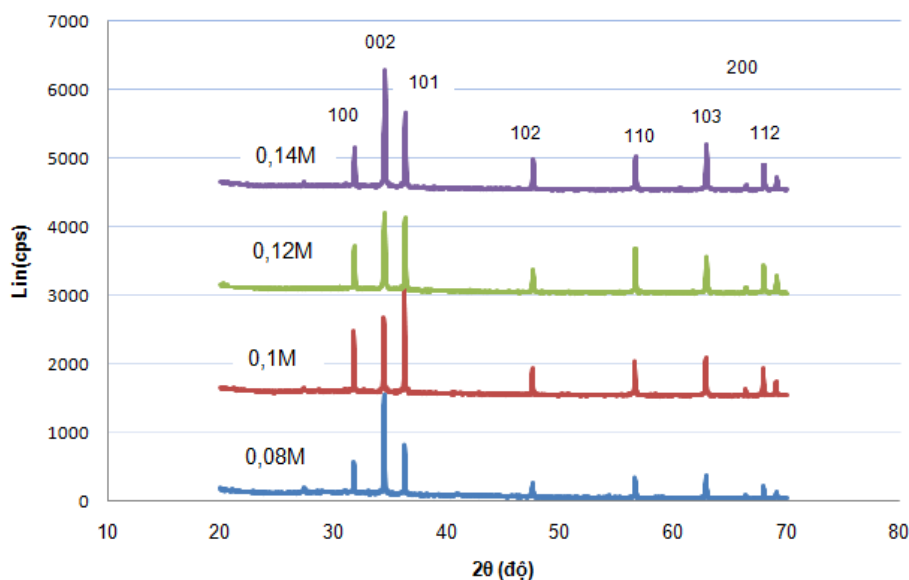
$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Trong đó:- D: đường kính trung bình hạt (kích thước hạt trung bình);  $\lambda$ : bước sóng của tia X,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .  $\Delta(2\theta) = \text{FWHM}$ : độ bán rộng của vạch nhiễu xạ.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

#### 3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng hàm lượng PVA đến sự tạo pha tinh thể



Hình 1: Giản đồ XRD của ZnO-Ce, C với hàm lượng PVA khác nhau

Bảng 1: Thông số mạng và kích thước tinh thể trung bình các mẫu điều chế ở các hàm lượng PVA khác nhau

Mẫu	Hằng số mạng (Å)			2θ (độ)	β(FWHM) (độ)	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
	a	b	c			
0,08 M PVA	3,2417	3,2417	5,1876	36,42	0,126	66,36
0,1 M PVA	3,2417	3,2417	5,1876	36,26	0,122	68,53
0,12 M PVA	3,2417	3,2417	5,1876	36,329	0,145	<b>57,67</b>
0,14 M PVA	3,2417	3,2417	5,1876	36,384	0,134	62,41

Các mẫu được điều chế ở 180 °C trong 5 giờ với tỉ lệ mol  $\text{Ce}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  là 1 %; nồng độ mol PVA tương ứng là 0,08; 0,1; 0,12; 0,14 M. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X chỉ ra ở hình 1 và bảng 1.

Giản đồ XRD các mẫu (hình 1) cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc đơn pha Hexagonal wurtzite của ZnO. Ảnh phổ với các pic cao và sắc nét chứng tỏ các mẫu có độ tinh thể hóa cao. Kết quả ở bảng 1

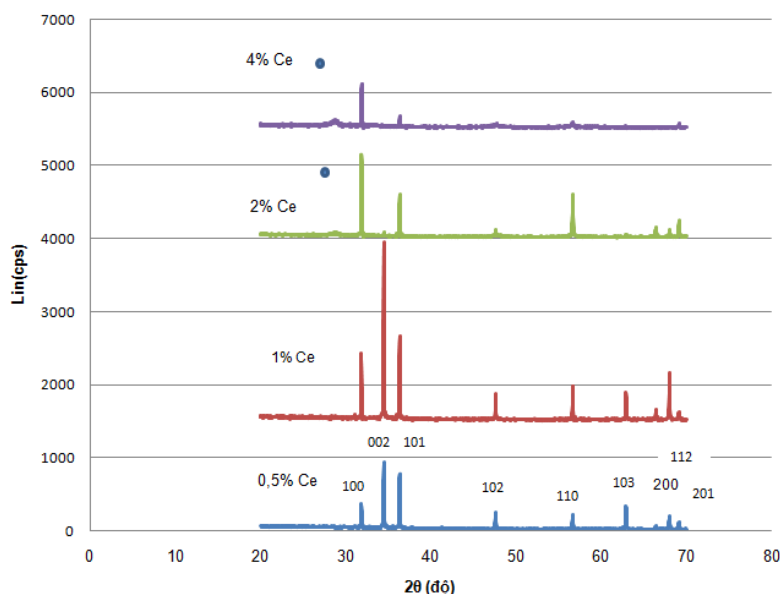
cho thấy khi tăng nồng độ PVA từ 0,08 đến 0,12 M kích thước trung bình tinh thể giảm dần và khi nồng độ PVA tiếp tục tăng thì kích thước trung bình tinh thể tăng lên. Điều này có thể giải thích như sau: PVA ngoài vai trò là tiền chất cung cấp cacbon, nó còn có vai trò tạo phức với các ion kim loại thông qua các nhóm -OH tạo thành mạng lưới không gian ba chiều nhằm tránh sự kết tụ, nhưng khi hàm lượng

PVA tăng cao, lượng dư PVA sẽ làm tăng độ nhớt dung dịch, cản trở quá trình hình thành tinh thể, đồng thời có thể làm kết tụ các tinh thể mới tạo nên những tinh thể lớn hơn.

Từ kết quả ở bảng 1 chúng tôi chọn nồng độ PVA là 0,12 M cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ pha tạp Ce đến sự tạo pha tinh thể

Giản đồ XRD (hình 2) cho thấy, các mẫu với tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+}$  0,5 % và 1 % có cấu trúc đơn pha Hexagonal wurtzite của ZnO với độ tinh thể hóa cao, mẫu còn lại ngoài pha ZnO còn xuất hiện thêm pha  $CeO_2$ . Sự tách pha này có thể do chênh lệch khá lớn bán kính ion  $Ce^{4+}$  (0,92 Å) và  $Ce^{3+}$  (1,03 Å) so với ion  $Zn^{2+}$  (0,6 Å) khiến cho việc xâm nhập của Xeri vào mạng tinh thể ZnO khó khăn. Từ dữ liệu tính toán kích thước tinh thể (bảng 2) chúng tôi chọn tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+}$  là 0,5 % mol.



Hình 2: Giản đồ XRD của ZnO pha tạp Ce, C với tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+}$  khác nhau

Bảng 2: Thông số mạng của Ce, C với hàm lượng Ce pha tạp khác nhau

Mẫu	Hằng số mạng			$\lambda$ (nm)	K	$2\theta$ (độ)	$\beta$ (FWHM) (độ)	Kích thước tt trung bình (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
0,5 % Ce	3,2417	3,2417	5,1876	0,154	0,9	36,374	0,128	<b>65,34</b>
1 % Ce	3,2417	3,2417	5,1876	0,154	0,9	31,931	0,122	67,74
2 % Ce	3,2417	3,2417	5,1876	0,154	0,9	36,38	0,096	87,12
4 % Ce	3,2417	3,2417	5,1876	0,154	0,9	31,932	0,091	90,81

### 3.2. Hình thái học bề mặt của mẫu

Ảnh SEM cho thấy vật liệu ZnO pha tạp Ce, C tổng hợp được có cấu trúc đa chiều giống hình bông hoa (hình 3b), với các cánh hoa - nano scale (hình 3a) khá đồng đều có kích thước nanomet. Ảnh SEM cho thấy vật liệu tổng hợp được khá xốp.

### 3.3. Kết quả phổ tán sắc năng lượng (EDX)

Kết quả phổ EDX (hình 4) của mẫu ZnO-Ce, C với tỉ lệ mol  $Ce^{3+}/Zn^{2+}$  0,5 %, hàm lượng PVA 0,12 M cho thấy sự có mặt của các nguyên tố C, O, Zn, Ce.

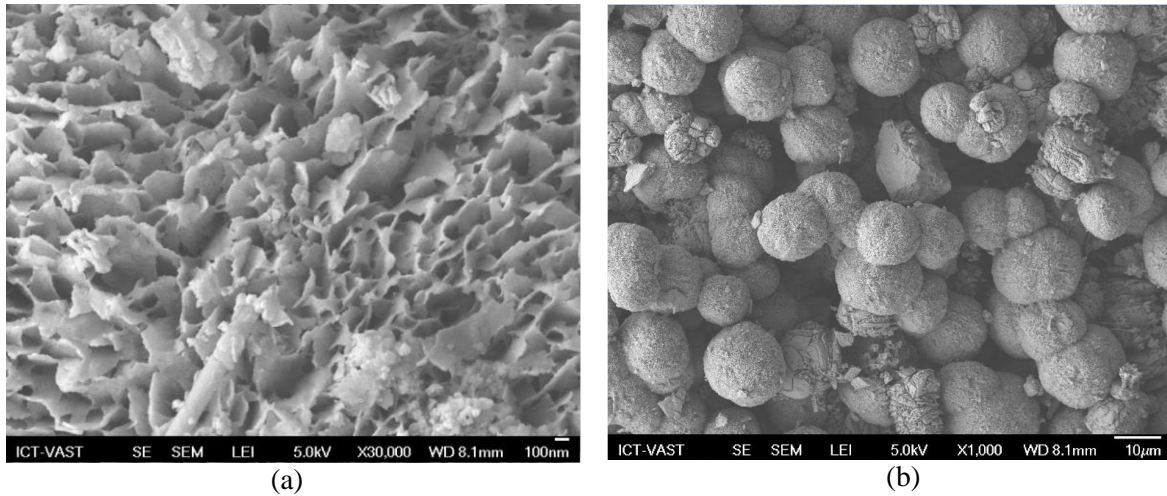
### 3.3. Kết quả phổ UV-VIS mẫu rắn

Kết quả phổ UV-VIS mẫu rắn (hình 5) cho thấy có sự dịch chuyển bờ hấp thụ sang vùng ánh sáng nhìn thấy khi pha tạp Ce hoặc pha tạp đồng thời Ce, C vào mạng tinh thể ZnO, trong đó vật liệu ZnO pha tạp đồng thời Ce, C có sự dịch chuyển mạnh nhất. Dựa vào hàm Kubelka-Munk, chúng tôi tính được giá trị năng lượng vùng cấm của ZnO, ZnO pha tạp Ce và ZnO pha tạp đồng thời Ce, C lần lượt là 3,2 eV; 3 eV; 2,8 eV. Sự pha tạp đồng thời Ce và C vào ZnO đã thu hẹp năng lượng vùng cấm của ZnO xuống 2,8 eV – mức năng lượng cho phép vật liệu

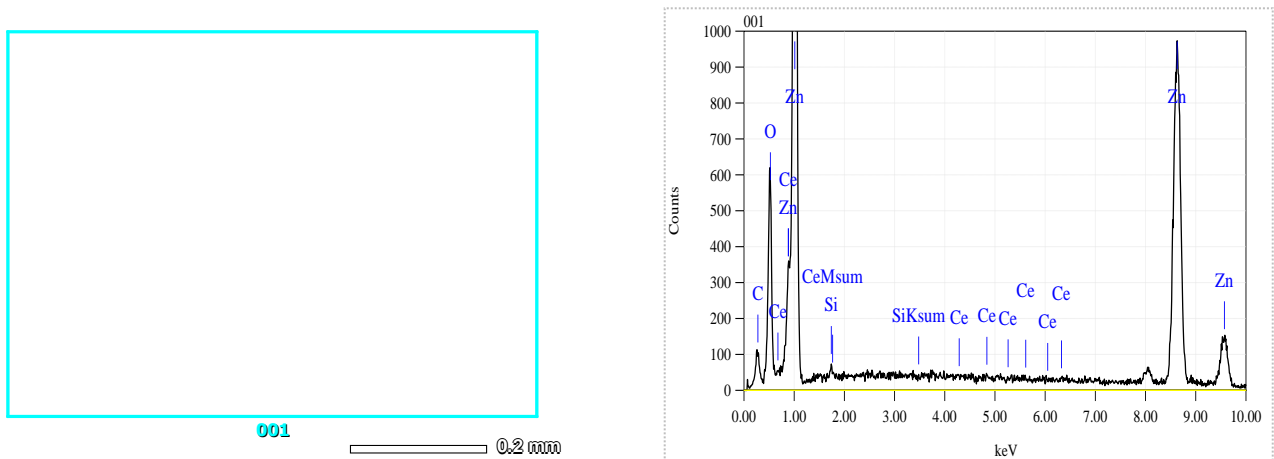
có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến.

Như vậy, tất cả các đặc trưng thu được đều chứng minh cho sự thành công trong việc tổng hợp

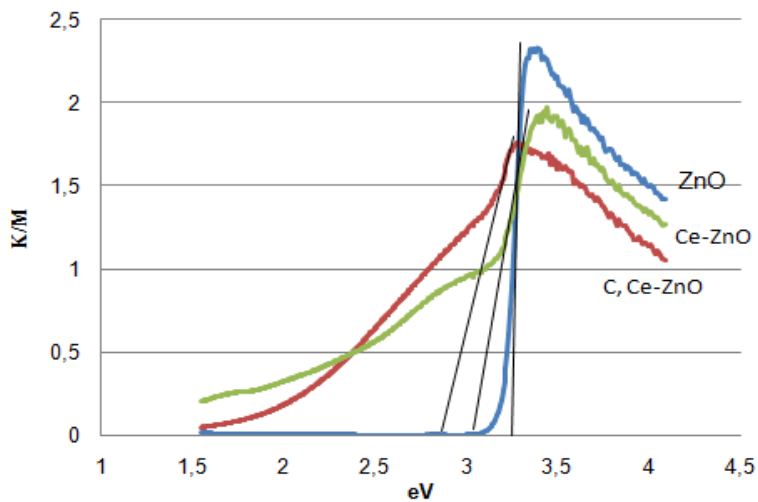
vật liệu ZnO pha tạp Ce, C và sự pha tạp đồng thời Ce, C đã làm cải thiện tính chất quang của vật liệu.



Hình 3: Ảnh SEM của ZnO pha tạp Ce, C



Hình 4: Phổ EDX của ZnO pha tạp Ce, C



Hình 5: Phổ UV-VIS của ZnO pha tạp Ce, C

## 4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu ZnO pha tạp Ce, C bằng phương pháp thủy nhiệt.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PVA và tỉ lệ mol xeri pha tạp đến sự tạo thành cấu trúc tinh thể. Vật liệu ZnO pha tạp Ce, C với hàm lượng Ce pha tạp nhỏ hơn 2 % mol có cấu trúc đơn pha Hexagonal Wurtzite ZnO và có cấu trúc đa chiều kiểu bông hoa với các cánh-nano scale kết chụm lại.

Sự pha tạp đồng thời Ce và C đã tăng cường tính chất quang của vật liệu bởi sự thu hẹp năng lượng vùng cấm (2,8 eV), do đó vật liệu có khả năng hấp thụ tốt vùng ánh sáng khả kiến.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Muhammad Muslim, Md Ahsan Habib, Abu Jafa Mahmood, Tajmeri Selima Akhter Islam and Iqbal Mohmmad Ibrahim Ismail. *Zinc oxide-mediated photocatalytic decolorization of Ponceau S in aqueous suspension by visible light*, International Nano Letter, 2-30 (2012).
- U. G. Akpan, B. H. Hameed. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A Review*, Journal of Hazardous Materials, **170**, 520-529 (2009).
- Tsutomu Umabayashi, Tetsuya Yamaki, Hisayoshi Itoh, Keisuke Asai. *Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **63(10)**, 190-192 (2002).
- Min Zheng, Zuo-shan Wang, Jia-qing Wu, Qing Wang. *Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites with one-dimensional structure and their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition*, J. Nanopart Res, **12**, 2211-2219 (2010).
- C. S. Chen, T. G. Liu, L. W. Lin, X. D. Xie, X. H. Chen, Q. C. Liu, B. Liang, W. W. Yu, C. Y. Qiu. *Multi-walled carbon nanotube-supported metal-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic property*, J. Nanopart Res., **15**, 1295 (2013).
- Jina Choi, Hyunwoong Park, Michael R. Hoffmann. *Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. C, **114(2)**, 783-792 (2010).
- Joanna Reszczyńska, Tomasz Grzyb, Janusz W. Sobczak, Wojciech Lisowski, Maria Gazda, Bunsho Ohtani, Adriana Zaleska. *Lanthanide co-doped TiO<sub>2</sub>: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity*, Applied Surface Science, **307**, 333-345 (2014).
- Zheshuai Lin, Alexander Orlov, Richard M Lambert, Michael C Payne. *New insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. B, **109(44)**, 20948-20952 (2005).
- Gai Y., Li J., Li SS., Xia JB., Wei SH. *Design of narrow-gap TiO<sub>2</sub>: a passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity*, Phys. Rev. Lett., **102(3)**, 036402 (2009).
- Peng H1, Xiang HJ, Wei SH, Li SS, Xia JB, Li J. *Origin and enhancement of hole-induced ferromagnetism in first-row d<sup>0</sup> semiconductors*, Phys Rev Lett., **102(1)**, 017201 (2009).
- Dan Jonathan Z. Bloh, Andrea Folli, Donald E. Macphee. *Adjusting Nitrogen Doping Level in Titanium Dioxide by Codoping with Tungsten: Properties and Band Structure of the Resulting Materials*, J. Phys. Chem. C, **118(36)**, 21281-21292 (2014).
- R. Long and N. J. English. *Band gap engineering of (N, Ta)-codoped TiO<sub>2</sub>: A first-principles calculation*, Chem. Phys. Lett., **478**, 175-179 (2009).
- R. Long, and N. J. English. *Synergistic Effects of Bi/S Codoping on Visible Light-Activated Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalysts from First Principles*, J. Phys. Chem. C, **113(19)**, 8373-8377 (2009).
- R. Long, N. J. English, Y. Dai. *First-Principles Study of S Doping at the Rutile TiO<sub>2</sub> (110) Surface*, J. Phys. Chem., **113**, 17464-17470 (2009).
- Run Long, Niall J. English. *First-principles calculation of nitrogen-tungsten codoping effects on the band structure of anatase-titania*, Appl. Phys. Lett., **94**, 132102 (2009).
- Keqi Tan, Huarong Zhang, Chaofei Xie, Haiwu Zheng, Yuzong Gu, W. F. Zhang. *Visible-light absorption and photocatalytic activity in molybdenum- and nitrogen-codoped TiO<sub>2</sub>*, Catalysis Communications, **11(5)**, 331-335 (2010).

Liên hệ: **Lưu Thị Việt Hà**

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh  
Số 12, Nguyễn Văn Bảo, Phường 4, Quận Gò Vấp, Thành phố Hồ Chí Minh  
E-mail: vietha\_hui@yahoo.com.vn; Điện thoại: 0949229568.

