

TỔNG HỢP THỦY NHIỆT VẬT LIỆU NANO ZnO PHA TẠP Mn NHẪM TĂNG CƯỜNG HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

LƯU THỊ VIỆT HÀ

Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh;

luuthivietha@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Vật liệu ZnO pha tạp Mn được tổng hợp với phương pháp thủy nhiệt. Các đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp như XRD, FT-IR, UV-VIS, EDS, XPS và SEM. Các kết quả XRD, XPS và UV-VIS đã cho thấy ion Mn^{2+} đã pha tạp thành công vào ZnO. Sự pha tạp Mn đã làm giảm năng lượng vùng cấm, do đó làm tăng cường hấp thụ quang vùng ánh sáng khả kiến của ZnO. Kết quả là vật liệu ZnO pha tạp Mn thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn ZnO không pha tạp dưới ánh sáng khả kiến.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Mn-DOPED ZnO NANO MATERIAL WITH ENHANCEMENT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT

Abstract. Mn doped ZnO (Mn-ZnO) material has been synthesized by a hydrothermal method. Its characterization and properties investigated using X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-VIS), energy-dispersive x-ray (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD, XPS and UV-VIS results proved the successful doping of Mn^{2+} ions in the host ZnO. Mn doping induce the band gap decrease and thus significantly enhance the absorption of ZnO in the range of visible-light. As a results, the Mn-ZnO nanomaterials exhibited higher photocatalytic activity under visible light irradiation compared with undoped ZnO nanomaterials.

Keywords. Mn-ZnO, Mn-doped ZnO, visible light, photocatalysis, methylene blue

1. MỞ ĐẦU

Trong lĩnh vực xúc tác quang hóa, oxit ZnO được đánh giá là chất xúc tác quang hóa có nhiều triển vọng bởi những tính chất độc đáo của nó. ZnO có tính ổn định nhiệt và hóa học cao, có năng lượng vùng cấm thẳng và rộng (xấp xỉ 3,2 eV ở nhiệt độ phòng), năng lượng liên kết exciton lớn (60 eV), là vật liệu thân thiện với môi trường và có giá thành rẻ [1]. Trong những năm gần đây, ZnO đã được quan tâm nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực làm sạch nước và không khí với vai trò là chất xúc tác quang hóa hiệu quả. Tuy nhiên, đối với xúc tác quang là oxit bán dẫn nói chung và ZnO nói riêng, hạn chế lớn nhất là sự tái kết hợp nhanh electron và lỗ trống quang sinh, do đó làm giảm hiệu quả quang xúc tác của chúng. Vì vậy, cần thiết phải biến đổi tính chất electron trong cấu trúc của ZnO, nhằm giảm thiểu quá trình tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, cải thiện hoạt tính quang xúc tác của ZnO. Pha tạp kim loại đã cho thấy là một trong những phương pháp hiệu để tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO. Pha tạp kim loại làm thay đổi cấu trúc dải electron của ZnO, do đó sinh ra nhiều khuyết tật tinh thể như khuyết tật lỗ trống oxy (V_o). Ngoài ra, các ion kim loại pha tạp, đặc biệt là của các kim loại đa hóa trị có thể hoạt động như các “bẫy” điện tử cùng với lỗ trống oxilam cho việc tách biệt electron và lỗ trống quang sinh càng trở nên hiệu quả. Hơn thế nữa, pha tạp kim loại có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO dưới ánh sáng khả kiến do việc pha tạp tạo ra trạng thái năng lượng vùng cấm mới ngay bên trong vùng cấm của ZnO và trạng thái mới này có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến [2-5]. Ion Mn^{2+} và Zn^{2+} có cùng điện tích và chênh lệch bán kính ion giữa chúng tương đối nhỏ, do đó ion Mn^{2+} dễ dàng thay thế ion Zn^{2+} mà không làm thay đổi cấu trúc tinh thể ZnO. Một trong những ảnh hưởng quan trọng khi pha tạp mangan vào ZnO liên quan đến việc tăng khuyết tật mạng tinh thể, đặc biệt là khuyết tật lỗ trống oxy.

Khuyết tật lỗ trống oxi hoạt động như một bẫy điện tử nhằm tách biệt electron và lỗ trống quang sinh và tăng thời gian tồn tại của chúng, do đó tăng hoạt tính quang xúc tác của ZnO [6, 7].

Cho đến nay, trên thế giới đã có khá nhiều báo cáo nghiên cứu về vật liệu quang xúc tác Mn-ZnO. Cấu trúc, các đặc trưng tính chất và hoạt tính quang xúc tác của chúng đã được nghiên cứu [4, 5, 7-9]. Trong nước, vật liệu quang xúc tác Mn-ZnO còn được nghiên cứu rất ít và chưa toàn diện [10]. Đặc biệt, chưa có báo cáo khoa học về vật liệu Mn-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

Trong bài báo này, vật liệu Mn-ZnO được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả thực nghiệm cho thấy, việc pha tạp Mn đã tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu Mn-ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt

Các hóa chất $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, C_2H_5OH , NaOH, Methylene blue đều là hóa chất tinh khiết phân tích của Hemedia - Ấn Độ.

Vật liệu Mn-ZnO được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất kẽm axetat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, mangan axetat $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, dung môi etanol C_2H_5OH và môi trường bazơ NaOH. Hòa tan 0,664g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và một lượng muối $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ với tỉ lệ mol Mn^{2+}/Zn^{2+} là 2% với 75 ml C_2H_5OH thu được dung dịch A. Hòa tan 0,4g NaOH với 75ml H_2O thu được dung dịch B. Cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B và tiếp tục khuấy 1 giờ. Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình phản ứng (autoclave) và ổn định nhiệt trong tủ sấy ở $150^\circ C$ trong 24 giờ. Sau đó, để nguội bình phản ứng đến nhiệt độ phòng, lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần và etanol, sấy khô sản phẩm ở $80^\circ C$ khoảng 10 giờ, thu được chất rắn dạng bột.

Với mục đích so sánh ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong cùng điều kiện với Mn-ZnO.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng tính chất của vật liệu

Sự hình thành và biến đổi pha tinh thể của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (Đức) với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Kích thước tinh thể trung bình thông qua công thức Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó:

- D: kích thước tinh thể trung bình.
- λ bước sóng của tia X, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.
- $\Delta(2\theta) = \text{FWHM}$: độ bán rộng của vạch nhiễu xạ.

Hình thái học bề mặt vật liệu được quan sát trên thiết bị hiển vi điện tử quét SEM – Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

Phân tích định tính và định lượng thành phần nguyên tố có trong mẫu trên máy Hiroba H-7593 (Anh).

Trạng thái hóa học bề mặt của vật liệu được phân tích trên thiết bị quang điện tử tia X (XPS) PHI Quantera SXM (ULVAC-PHI, Japan) với một nguồn tia X đơn sắc của Al K α (1486,6 eV). Năng lượng liên kết được chuẩn bởi C1s (284,8 eV).

Phân tích phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến UV-VIS mẫu bột trên máy V-500 Jasco (Nhật Bản).

Phân tích phổ hồng ngoại thực hiện trên thiết bị 55 Equinox Bruker (Đức).

2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của Mn-ZnO dưới ánh sáng khả kiến

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy metylen xanh (MB) của vật liệu tổng hợp được dưới ánh sáng nhìn thấy. Nồng độ MB còn lại theo thời gian được xác định trên thiết bị UV_VIS Evolution 600 – Thermo Fisher (Mỹ). Nguồn sáng chiếu xạ cho phản ứng quang hóa từ đèn Osram 250W. Khoảng cách từ nguồn sáng tới bề mặt dung dịch khoảng 20 cm.

Lập đường chuẩn xác định khoảng tuyến tính của dung dịch MB: Pha dung dịch MB có nồng độ 100 mg/l, sau đó pha thành các dung dịch có các nồng độ tương ứng: 0,2; 0,6; 1; 1,5; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 và 25 mg/l. Tiến hành quét phổ UV-VIS với bước sóng trong khoảng 200 – 800 nm. Sử dụng phần mềm excel, vẽ đường chuẩn, xác định khoảng tuyến tính dung dịch MB.

Thực hiện phản ứng quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu dưới ánh sáng khả kiến: Cân 0,05 g Mn-ZnO tổng hợp được cho vào 100 ml dung dịch MB 7ppm, khuấy hỗn hợp phản ứng 1 giờ trong bóng tối trên máy khuấy từ để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lấy 4 ml hỗn hợp đem li tâm tách chất rắn và đo mật độ quang A_0 (tính thời điểm $t=0$). Chiếu ánh sáng nhìn thấy từ đèn Osram và tiếp tục khuấy. Cứ sau 30 phút lấy 4 ml dung dịch hỗn hợp li tâm tách xúc tác và đo mật độ quang (A_t) cho đến khi dung dịch MB bị mất màu hoàn toàn.

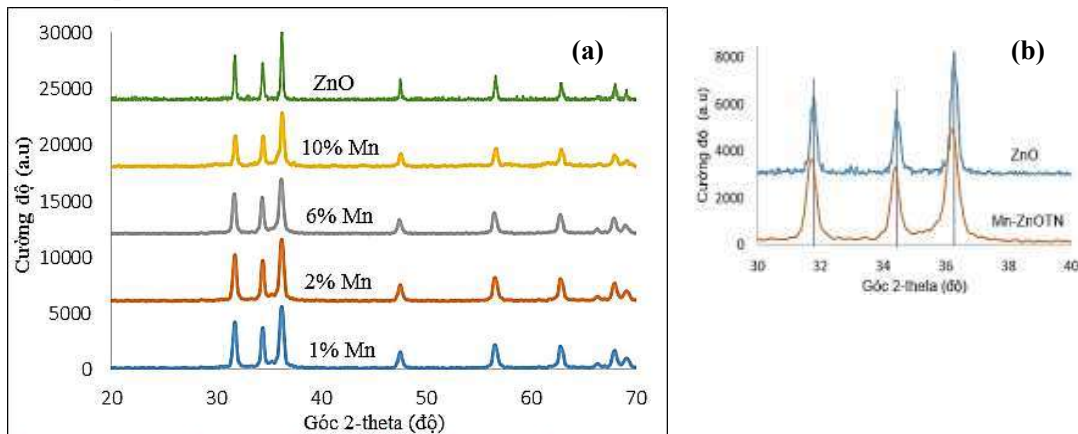
Hiệu suất phân hủy MB (H%) theo thời gian của phản ứng quang xúc tác được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: A_0 , A_t : mật độ quang của MB tại thời điểm $t=0$ phút và t phút;
 C_0 , C_t : nồng độ của MB tại $t=0$ phút và t phút.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả XRD



Hình 3.1: (a) Giản đồ XRD của Mn-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với hàm lượng Mn pha tạp khác nhau và (b) XRD so sánh góc quét pic nhiễu xạ của ZnO và Mn-ZnO.

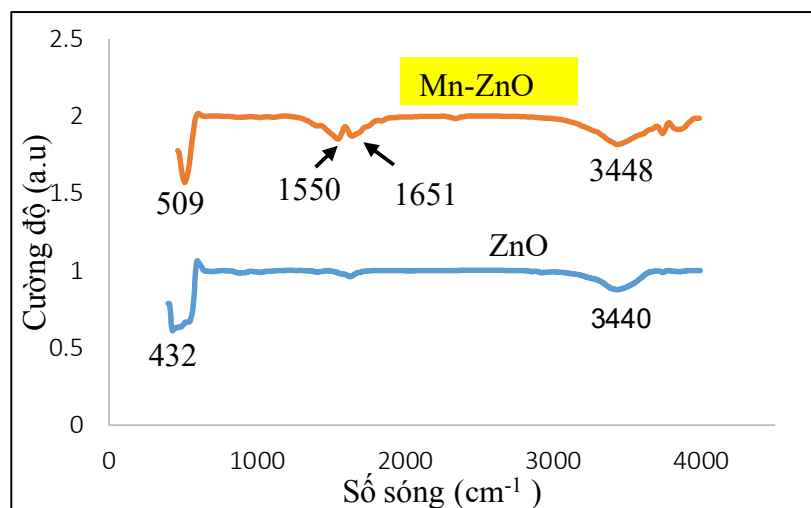
Bảng 3.1: Kích thước tinh thể trung bình và hiệu suất phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến sau 150 phút của Mn-ZnO với hàm lượng Mn pha tạp khác nhau.

Mẫu Mn^{2+}/Zn^{2+} (mol)	$\Delta(2\theta)$ (độ)	2θ (độ)	D (nm)	H (%)
0%	0,295	36,201	28,34	91,3
1%	0,426	36,243	19,62	96,3
2%	0,460	36,242	18,17	96,9
4%	0,397	36,277	21,06	95,8
10%	0,344	36,292	24,31	95,0

Ảnh hưởng của mangan pha tạp đến thành phần pha và kích thước thớ tinh thể thể hiện ở hình 3.1. Giản đồ XRD hình 3.1a cho thấy, hàm lượng Mn pha tạp không ảnh hưởng đến thành phần pha tinh thể. Các mẫu có tỉ lệ mol Mn^{2+}/Zn^{2+} từ 1% đến 10% đều cho cấu trúc đơn pha hexagonal wurtzite của ZnO với các pic cao và sắc nét. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các họ mặt phẳng mạng (100), (110), (101), (102), (002), (103), (200), (112) và (201) phù hợp với giản đồ XRD của mẫu chuẩn ZnO dạng khối JCPDS 00-036-1451. Không thấy có sự xuất hiện các pic nhiễu xạ của kim loại mangan hay các oxit mangan. Đáng chú ý là, khi pha tạp Mn, các pic nhiễu xạ dịch chuyển nhẹ về phía góc 2 thetabé hơn so với các pic nhiễu xạ của ZnO tổng hợp ở cùng điều kiện (hình 3.1b). Sự chuyển dịch thấy rõ ở mẫu với hàm lượng mangan pha tạp lớn. Kết quả này phù hợp với một số kết quả đã công bố [11, 12]. Các nhóm tác giả này cho rằng đã có sự thay thế ion Zn^{2+} bởi các ion Mn^{2+} trong quá trình tổng hợp mẫu do ion Zn^{2+} và ion Mn^{2+} có cùng điện tích và bán kính ion Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) gần bằng bán kính ion Mn^{2+} ($0,8 \text{ \AA}$). Phương pháp XRD không phát hiện được cấu trúc tinh thể pha tạp nếu hàm lượng pha tạp dưới 3%. Tuy nhiên, giản đồ XRD các mẫu với hàm lượng mangan pha tạp lớn hơn 6% và 10% cũng cho hình ảnh đơn pha hexagonal wurtzite của ZnO. Như vậy, có thể cho rằng mangan đã pha tạp thành công vào ZnO mà không làm thay đổi cấu trúc của ZnO. Trong đó, các ion mangan đã thay thế một phần vị trí các ion Zn^{2+} hoặc xâm nhập vào các lỗ hổng khuyết tật mạng.

Kích thước tinh thể trung bình của Mn-ZnO và hiệu suất phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến của Mn-ZnO với tỉ lệ mol Mn^{2+}/Zn^{2+} khác nhau thể hiện ở bảng 3.1. Kết quả này cho thấy, mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol $Mn^{2+}/Zn^{2+} = 2\%$ mol có kích thước tinh thể trung bình thể bé nhất và cho hiệu quả quang xúc tác tốt nhất dưới ánh sáng khả kiến. Mẫu ZnO pha tạp 2% mol Mn (tỉ lệ mol $Mn^{2+}/Zn^{2+} = 2\%$) được chọn làm mẫu đại diện để nghiên cứu các đặc trưng tính chất ở các mục tiếp theo.

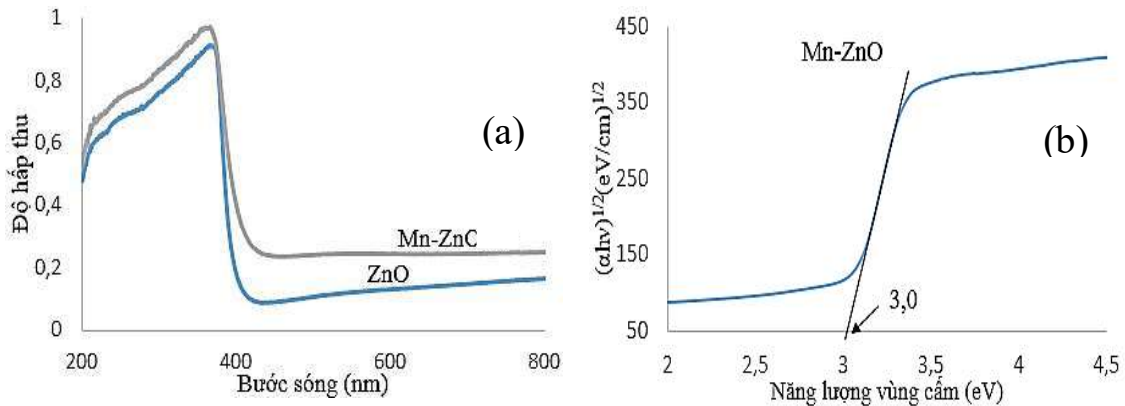
Kết quả FT-IR



Hình 3.2: Phổ FT-IR của Mn-ZnO và ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

Đặc điểm liên kết của vật liệu Mn-ZnO thể hiện ở hình 3.2. Hình này cho thấy các pic tương ứng với số sóng 3440 cm^{-1} , 3448 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} và 1651 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H và H-O-H của nước hấp thụ bề mặt. Pic có cường độ yếu tương ứng với số sóng 1550 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết nhóm COO [13]. Các pic có cường độ lớn tương ứng với số sóng 432 cm^{-1} và 509 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Zn-O. Có thể nhận thấy sự chuyển dịch số sóng hấp thụ liên kết Zn-O của mẫu Mn-ZnO (509 cm^{-1}) so với mẫu ZnO (432 cm^{-1}) tổng hợp ở cùng điều kiện. Sự thay này có thể do sự tạo thành liên kết Zn-O-Mn khi Mn pha tạp vào ZnO.

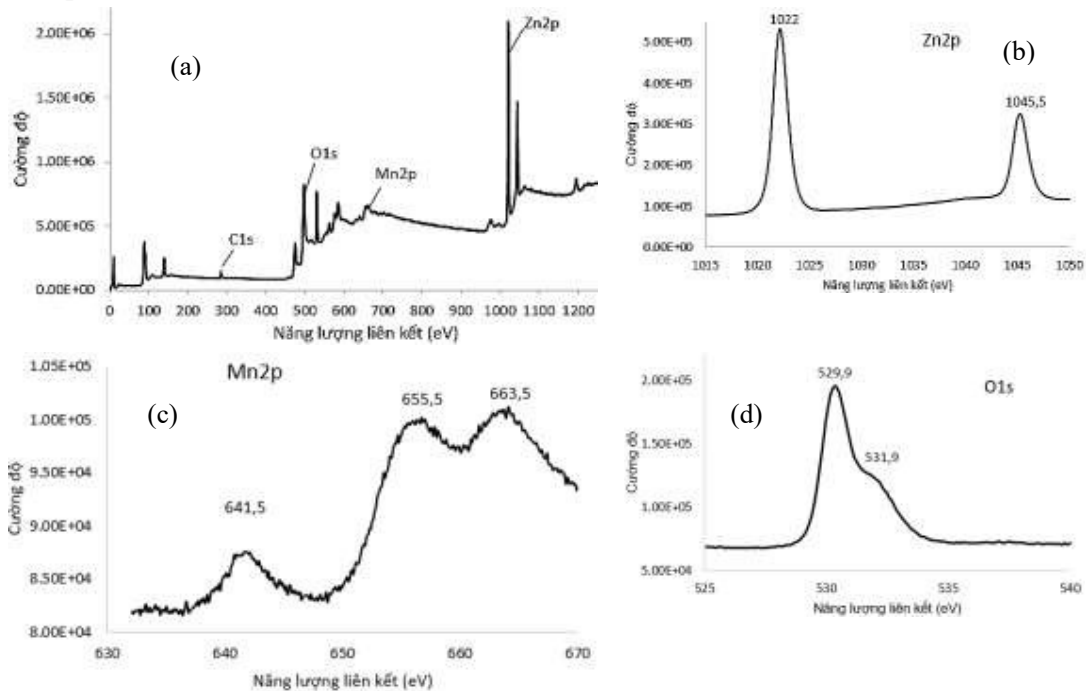
Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-VIS



Hình 3.3: Phổ phản xạ khuếch tán của Mn-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

Sự pha tạp Mn cũng làm thay đổi tính chất quang của vật liệu ZnO. Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-VIS (hình 3.3a) cho thấy, bờ hấp thụ quang của Mn-ZnO chuyển dịch sang phía có bước sóng dài hơn so với ZnO. Kết quả là năng lượng vùng cấm của Mn-ZnO bị thu hẹp lại. Năng lượng vùng cấm của Mn-ZnO được xác định từ phổ phản xạ khuếch tán bằng phương pháp đồ thị Tauc (Tauc Plot) là 3,0 eV (hình 3.3b) nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của ZnO 3,27eV ở nhiệt độ phòng[1]. Như vậy, vật liệu Mn-ZnO có khả năng hấp thụ quang vùng ánh sáng nhìn thấy tương ứng với bước sóng có $\lambda \leq 413$ nm. Khả năng hấp thụ quang vùng ánh sáng khả kiến của ZnO khi pha tạp mangan được cho là do sự truyền điện tích giữa trạng thái vùng cấm mới ngay bên trong vùng cấm của ZnO được tạo ra bởi các ion mangan pha tạp với vùng hóa trị của ZnO và do bước chuyển d-d từ trạng thái 6A_1 của ZnO tới các trạng thái kích thích 4A_1 , 4T_2 và 4E của Mn^{2+} . Các trạng thái kích thích này được tạo ra là kết quả của sự phân tách trường tinh thể của ion Mn^{2+} (trạng thái 4G) ngay bên trong vùng cấm của ZnO[14, 15].

Kết quả XPS



Hình 3.4: (a) Phổ XPS của Mn-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt; Phổ XPS với chế độ scan phân giải cao của (b) Zn2p; (c) Mn2p và (d) O1s.

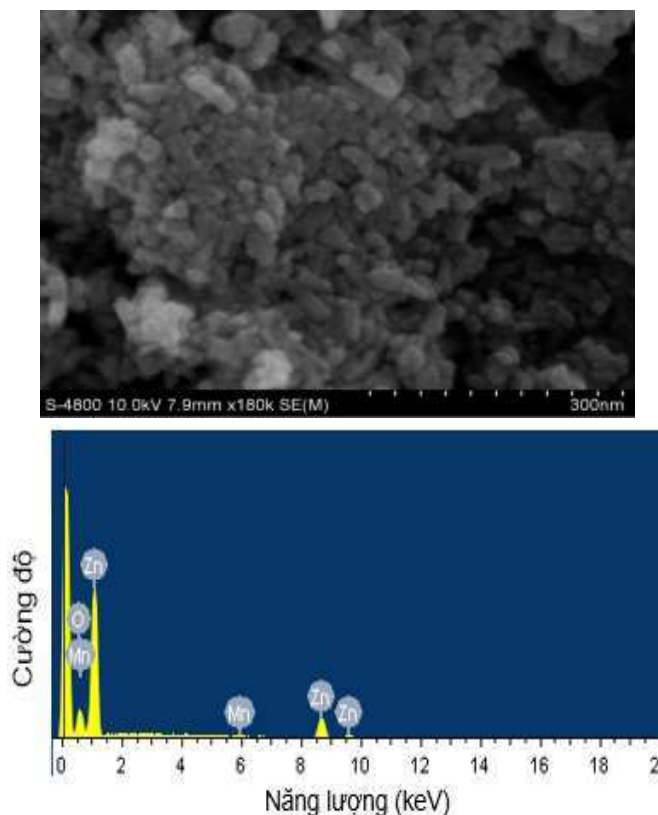
Trạng thái hóa học bề mặt của vật liệu Mn-ZnO được xác định thông qua phổ XPS. Kết quả thể hiện ở hình 3.4. Phổ XPS của Mn-ZnO (hình 3.4a) cho thấy các sự hiện diện các nguyên tố có trong mẫu đại diện như Zn, Mn, C và O. Trạng thái hóa học của các nguyên tố này được làm rõ thông qua phổ XPS với chế độ scan phân giải cao (hình 3.4 b, 3.4c, 3.4d). Hình 3.4b cho thấy các pic tại 1022,2 và 1045,38 đặc trưng cho năng lượng liên kết của $Zn2p_{3/2}$ và $Zn2p_{1/2}$ tương ứng [11, 16]. Trong vùng năng lượng liên kết của O1s (hình 3.4d), có hai pic được quan sát tại 529,9 eV và 531,9 eV đặc trưng O^{2-} trong liên kết Zn-O của mạng ZnO. Đáng chú ý, các pic ứng với mức năng lượng liên kết 641,5 và 655,5 eV tương ứng với trạng thái $Mn2p_{3/2}$ và $Mn2p_{1/2}$ (hình 3.4c) đặc trưng cho trạng thái oxi hóa +2 của mangan [11]. Ngoài ra, pic có mức năng lượng 284,4 eV được xác định là của cacbon (C1s) đối chứng sử dụng trong phép đo XPS. Như vậy, kết quả này một lần nữa chứng minh thêm cho sự pha tạp thành công mangan vào mạng tinh thể ZnO, trong đó mangan tồn tại ở trạng thái oxi hóa +2.

Kết quả SEM, EDS

Hình thái bề mặt vật liệu thể hiện qua ảnh SEM của Mn-ZnO. Hình 3.5a cho thấy, vật liệu Mn-ZnO có dạng hình que ngắn, khá đồng đều, kích thước chiều rộng khoảng 20 nm đến 30 nm, kích thước chiều dài khoảng 50 nm – 60 nm.

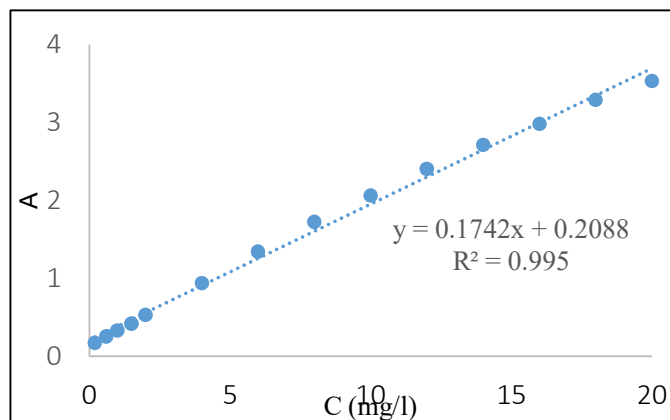
Phổ EDS của Mn-ZnO (hình 3.5b) cho thấy sự có mặt của các nguyên tố kẽm, oxi, mangan trong mẫu với phần trăm khối lượng tương ứng 78,93%, 19,71% và 1,36%. Ngoài ra, không thấy sự có mặt của các nguyên tố lạ. Chứng tỏ, vật liệu Mn-ZnO tổng hợp được có độ tinh khiết cao.

Tóm lại, các kết quả nghiên cứu vật liệu XRD, IR, XPS, UV-VIS, SEM và EDS đều chứng minh rằng vật liệu Mn-ZnO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu có cấu trúc hexagonal wurtzite, kích thước nanomet, hình tựa que (nanorods) với độ tinh khiết và độ tinh thể hóa cao. Diện tích bề mặt riêng 18,6 m^2/g . Vật liệu Mn-ZnO có khả năng hấp thụ quang vùng ánh sáng khả kiến với bước sóng $\lambda \leq 413$ nm.



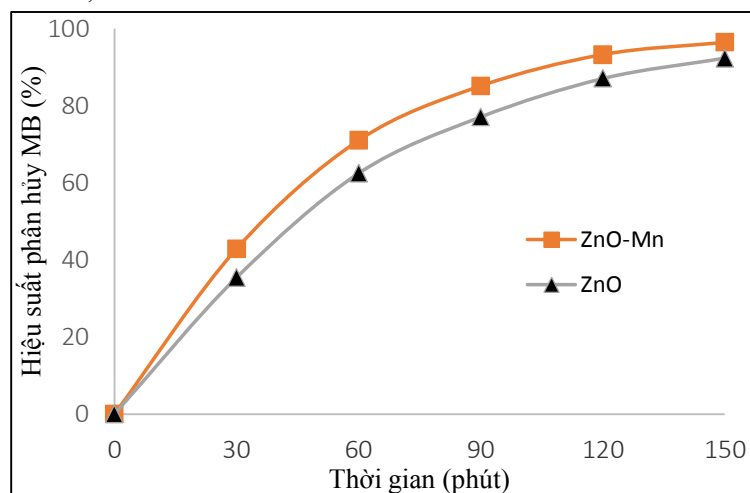
Hình 3.5: (a) Ảnh SEM của Mn-ZnO; (b) Phổ EDS của Mn-ZnO.

Hoạt tính quang xúc tác



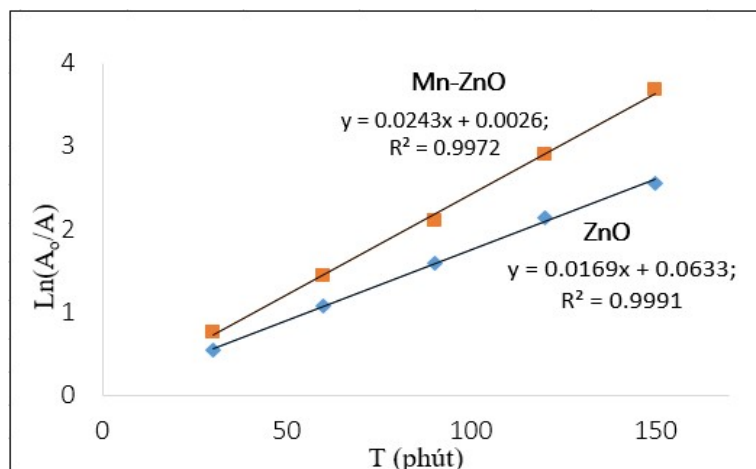
Hình 3.6: Đường chuẩn của dung dịch MB

Kết quả thể hiện ở hình 3.7. Hình này cho thấy, hiệu suất phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến của vật liệu Mn-ZnO cao hơn của ZnO. Cụ thể, sau 150 phút hiệu suất phân hủy MB của Mn-ZnO và ZnO tương ứng là 96,9% và 91,3%.



Hình 3.7: Hiệu suất phân hủy MB của Mn-ZnO và ZnO dưới ánh sáng nhìn thấy.

Với nồng độ ban đầu của MB thấp, phản ứng phân hủy MB có thể được mô tả bởi phương trình động học bậc 1 của langmuir-Hinshelwood. Trên cơ sở dữ liệu phân hủy MB của các vật liệu, các phương trình biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C_t)$ và thời gian phân hủy MB, hệ số tương quan R^2 và hằng số tốc độ k được tính toán bằng phần mềm Excel. Kết quả thể hiện ở hình 3.8.



Hình 3.8: Mối quan hệ giữa $\ln(A_0/A_t)$ theo thời gian phản ứng phân hủy MB của Mn-ZnO và ZnO dưới ánh sáng nhìn thấy.

Kết quả hình 3.8 cho thấy các hệ số tương quan xấp xỉ bằng 1, các đường biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln(A_0/A_t)$ theo thời gian của phản ứng quang xúc tác gần như tuyến tính. Chứng tỏ, động học phản ứng phân hủy MB của vật liệu các vật liệu dưới ánh sáng nhìn thấy tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood và là phản ứng đơn giản bậc 1. Hằng số tốc độ phản ứng k đối với xúc tác Mn-ZnO và ZnO tương ứng 0,0243 và 0,0169 phút⁻¹.

KẾT LUẬN

Vật liệu Mn-ZnO đã tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với độ tinh thể hóa và độ tinh khiết cao. Các nghiên cứu đặc trưng tính chất vật liệu đã cho thấy, Mn được pha tạp thành công vào mạng tinh thể ZnO và tồn tại ở trạng thái oxi hóa +2. Vật liệu Mn-ZnO có cấu trúc hexagonal wurtzit, dạng tựa que ngắn, kích thước nanomet, diện tích bề mặt riêng 18,6 m²/g, năng lượng vùng cấm xấp xỉ 3,0 eV và có khả năng hấp thụ quang vùng ánh sáng nhìn thấy với $\lambda \leq 413$ nm. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu Mn-ZnO cao hơn ZnO (gần 1,5 lần) dưới ánh sáng khả kiến. Như vậy, pha tạp Mn vào ZnO đã hạn chế sự tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh đồng thời thu hẹp năng lượng vùng cấm, tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO dưới ánh sáng khả kiến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* (Basel, Switzerland), 2014. 7(4): p. 2833-2881.
- [2]. Pandey, P., et al., Rare earth ion (La, Ce, and Eu) doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel method: Application in dye sensitized solar cells. 2015. 119(4): p. 666-671.
- [3]. Melkozerova, M.A., et al., Effect of doping with 3d elements (Co, Ni, Cu) on the intrinsic defect structure and photocatalytic properties of nanostructured ZnO with tubular morphology of aggregates. 2013. 55(12): p. 2459-2465.
- [4]. Milenova, K., et al., Application of activated M/ZnO (M = Mn, Co, Ni, Cu, Ag) in photocatalytic degradation of diazo textile coloring dye. 2014. 21(21): p. 12249-12256.
- [5]. Türkyılmaz, Ş.Ş., N. Güy, and M. Özacar, Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017. 341: p. 39-50.
- [6]. Ullah, R. and J. Dutta, Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. Vol. 156. 2008. 194-200.

- [7]. Ahmad, M., et al., Enhancing visible light responsive photocatalytic activity by decorating Mn-doped ZnO nanoparticles on Graphene. Vol. 40. 2014. 100087-10095.
- [8]. Ahmed, S.A., Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. Results in Physics, 2017. 7: p. 604-610.
- [9]. Sharma, R.K., S. Patel, and K.C. Pargaian, Synthesis, characterization and properties of Mn-doped ZnO nanocrystals. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. 3(3): p. 035005.
- [10]. Hoàng Thị Hương Huế, N.Đ.B., Bùi Thị Ánh Nguyệt, Hoạt tính quang xúc tác của ZnO và Mn-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy. Tạp chí hóa học, 2015. T. 53(3): p. 301-305.
- [11]. Wang, Y., et al., Synergistic effect of N-decorated and Mn(2+) doped ZnO nanofibers with enhanced photocatalytic activity. Scientific reports, 2016. 6: p. 32711-32711.
- [12]. Hao, Y.-M., et al., Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. Vol. 7. 2012. 100.
- [13]. Tan, T., C.w. Lai, and S.B. Abd Hamid, Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique. Vol. 2014. 2014. 1-6.
- [14]. Samadi, M., et al., Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. Thin Solid Films, 2016. 605: p. 2-19.
- [15]. Xiao, Q. and L. Ouyang, Photocatalytic photodegradation of xanthate over $Zn_{1-x}Mn_xO$ under visible light irradiation. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 479(1): p. L4-L7.
- [16]. Lang, J., et al., Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. Vol. 107. 2010. 074302-074302.

Ngày nhận bài: 02/07/2019

Ngày chấp nhận đăng: 01/10/2019