

ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO N-ZnO CÓ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CAO DƯỚI NGUỒN ÁNH SÁNG NHÌN THẤY BẰNG PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NHIỆT ĐƠN GIẢN

Đến tòa soạn 17-8-2018

Nguyễn Văn Hưng

Trung tâm Phân tích Hoá học, Trường Đại học Đồng Tháp

Bùi Thị Minh Nguyệt

Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

SUMMARY

SYNTHESIZED OF NANOSIZED N-DOPED ZnO MATERIALS HAVE HIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT BY A SIMPLE THERMAL TREATMENT METHOD

Nanosized N-doped ZnO photocatalysts were synthesized by a simple thermal treatment method of the mixture of urea and zinc nitrate, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), surface area analyzer (BET) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of undoped ZnO and N-doped ZnO photocatalysts was evaluated by the photocatalytic oxidation of methylene blue in aqueous solution under visible light irradiation. The study showed that nitrogen was incorporated into the lattice of ZnO nanocrystals resulting in inhibition of the growth crystal, narrowing the band gap and promoting the separation of photoexcited hole-electron pairs, and enhanced photocatalytic activity under visible light. The photocatalytic activity of N-doped ZnO material with a 5/7 (gram/gram) urea/Zn(NO₃)₂ mass ratio and calcined in 2h at 700°C was 3.0 times higher than that of undoped ZnO under visible light irradiation.

Keywords: zinc oxide, photocatalyst, methylene blue, N-doped ZnO, degradation, thermal treatment.

1. MỞ ĐẦU

Việc sử dụng các chất bán dẫn có hoạt tính quang xúc tác (QXT) vào trong quá trình oxy hóa nâng cao đã cho thấy tính hiệu quả trong việc xử lý nước thải, đặc biệt đối với nguồn nước thải có chứa các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại và bền vững vốn không phải dễ dàng bị loại bỏ bởi phương pháp sinh học hoặc các phương pháp truyền thống khác [1]. Chất xúc tác quang TiO₂ thường được sử dụng để phân hủy các hợp chất hữu cơ nhưng đắt tiền và ZnO được tìm thấy là vật liệu lý tưởng để thay thế TiO₂ do tính ưu việt về chi phí thấp và hoạt tính QXT cao của nó [1]. Tuy nhiên, vật liệu ZnO ở dạng tinh

kiết có năng lượng vùng cấm khá lớn (khoảng 3,37 eV), chỉ hoạt động QXT trong vùng ánh sáng tử ngoại nên hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của nó. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều ion kim loại và phi kim đã được pha tạp vào cấu trúc mạng tinh thể ZnO.

Để điều chế vật liệu ZnO được pha tạp, người ta có thể tiến hành bằng nhiều phương pháp khác nhau như: sol - gel [2], nhiệt dung môi [3], lắng đọng [4]... Nhìn chung, những phương pháp này đã cho thấy sản phẩm ZnO được pha tạp thường có hoạt tính QXT cao hơn so với vật liệu ZnO ở dạng nguyên chất. Có thể nói rằng, phương pháp điều chế vật liệu ZnO

được biến tính hiện đang phát triển rất đa dạng và xu thế đề xuất quy trình điều chế mang tính đơn giản, cho sản phẩm ZnO có hoạt tính QXT cao và có thể sản xuất lượng lớn ra các ứng dụng thực tế đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả về điều chế vật liệu ZnO được pha tạp bởi N (N-ZnO) bằng phương pháp xử lý nhiệt đơn giản, đồng thời đánh giá hoạt tính QXT của nó thông qua khả năng phân hủy quang hợp chất màu xanh methylen (MB) trong nước dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy từ đèn Compact.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong thực nghiệm gồm $Zn(NO_3)_2$, urê và MB nhận được từ hãng XiLong - Trung Quốc, ở dạng tinh khiết và không cần chế hóa bổ sung.

2.2. Điều chế vật liệu N-ZnO

Đầu tiên, cho 5,0 ml nước cất vào các cốc đã chứa sẵn lượng cố định 7,0 gam muối $Zn(NO_3)_2$. Cho tiếp urê vào dung dịch muối ở trên sao cho đạt ở các tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ khác nhau: 3/7; 5/7 và 7/7 (gam/gam). Khuấy trộn đều hỗn hợp muối và urê đến khi tan hết. Sau đó, chuyển các mẫu vào chén nung và tiến hành nung trong 2 giờ ở nhiệt độ thích hợp (tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/phút$), thu được bột N-ZnO. Mẫu ZnO không được pha tạp N cũng được tiến hành tương tự nhưng không có sự bổ sung lượng urê.

2.3. Đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm

Hoạt tính QXT của các mẫu được đánh giá bằng cách cho 0,15 gam bột N-ZnO vào 200 ml dung dịch MB có nồng độ 10 mg/l. Khuấy đều hỗn hợp huyền phù trong bóng tối khoảng 45 phút để đảm bảo đạt cân bằng hấp phụ - khử hấp phụ. Sau đó, huyền phù được chiếu xạ bởi đèn compact Golstar 40W (có 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435 nm, 545 nm và 610 nm) trong 60 phút. Hiệu suất phản ứng QXT của các mẫu được xác định bằng cách so sánh nồng độ của dung dịch MB trước và sau phản ứng (độ hấp thụ quang của dung dịch MB được đo

trên máy quang phổ UV-VIS UV2450 - Shimadzu, Nhật Bản).

2.4. Phương pháp đặc trưng tính chất vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu ZnO được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) với tia $CuK\alpha$ có $\lambda = 0,154056$ nm, nhiệt độ ghi $25^\circ C$, góc quét 2 θ trong khoảng từ 20 đến 70° , tốc độ quét 0,03°/s. Kích thước hạt trung bình của tinh thể được tính dựa vào pic đặc trưng (101) của ZnO trên giản đồ XRD theo phương trình Scherrer [2].

Ảnh TEM của mẫu N-ZnO và ZnO được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản) có hệ số phóng đại $M = \times 30$ đến $\times 600.000$, điện áp gia tốc $U = 40$ đến 100 kV.

Diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitơ tại 77 K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của các mẫu ZnO được ghi bởi máy JASCO-V550 (Nhật Bản) trên nền $BaSO_4$. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZnO được tính toán dựa theo công trình nghiên cứu [2].

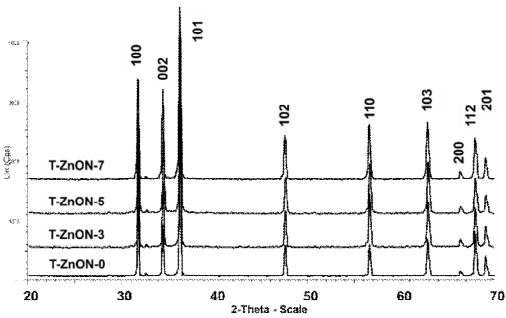
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$

Để khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ đến cấu trúc và hoạt tính QXT của vật liệu ZnO, tiến hành trộn cố định 7,0 gam $Zn(NO_3)_2$ với các mẫu chứa urê ở các khối lượng khác nhau: 0 gam; 3,0 gam; 5,0 gam và 7,0 gam. Tất cả các mẫu đều được tiến hành nung ở $600^\circ C$ trong 2 giờ và được ký hiệu tương ứng từ T-ZnON-0 đến TZnON-7.

Giản đồ XRD (hình 1) cho thấy, tất cả các mẫu N-ZnO có độ kết tinh tốt (đường nền phổ XRD ít bị nhiễu). Vật liệu N-ZnO kết tinh theo kiểu cấu trúc wurtzit lục giác với pic đặc trưng ở các giá trị góc 2 theta khoảng: $31,80^\circ$; $34,47^\circ$; $36,30^\circ$; $47,58^\circ$; $56,64^\circ$; $62,88^\circ$; $66,39^\circ$; $67,95^\circ$ và $69,09^\circ$, tương ứng với các mặt (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201) [4]. Ngoài pic đặc trưng cho pha ZnO không thấy xuất hiện pha lạ nào khác như Zn_3N_2 chẳng hạn, điều này có thể N đã cộng

kết vào trong cấu trúc mạng tinh thể của ZnO.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu ZnO ở các tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ khác nhau

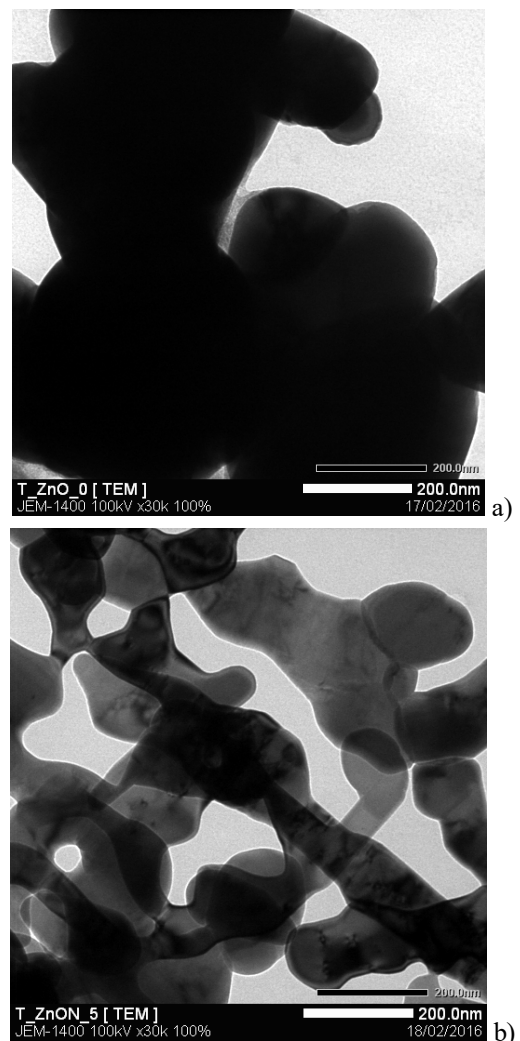
Bảng 1. Kích thước hạt trung bình (D) và thông số mạng của các mẫu N-ZnO theo tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ khác nhau

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ (gam/gam)	D (nm)	Thông số mạng	
			a = b (Å)	c (Å)
T-ZnON-0	0/7	40,5	3,251	5,207
T-ZnON-3	3/7	40,3	3,249	5,202
T-ZnON-5	5/7	37,0	3,248	5,204
T-ZnON-7	7/7	38,6	3,252	5,208

Kết quả tính toán theo phổ XRD ở bảng 1 cho thấy, ban đầu khi tăng dần lượng urê từ 3,0 đến 5,0 gam kích thước hạt trung bình của ZnO có xu hướng giảm. Các tác giả trong công trình [5] cho rằng việc giảm kích thước hạt trung bình của ZnO là do urê trong các phản ứng thể hiện vai trò như là chất hoạt động bề mặt. Nhóm nghiên cứu [6] lại giải thích rằng, do bán kính của N (0,13 Å) nhỏ hơn so với bán kính của O (1,4 Å) nên khi N tham gia vào cấu trúc mạng tinh thể ZnO sẽ làm cho độ dài liên kết Zn-N trong liên kết O-Zn-N sau khi pha tạp sẽ bé hơn so với độ dài liên kết Zn-O ban đầu, dẫn đến làm giảm kích thước hạt. Sau đó, nếu tăng lượng urê lớn hơn 5,0 gam, kích thước hạt trung bình của ZnO có xu hướng tăng. Nhưng nhìn chung, tất cả các mẫu N-ZnO đều có kích thước hạt trung bình bé hơn so với mẫu ZnO không được pha tạp. Kết quả này chứng tỏ sự có mặt của urê đã ức chế quá trình tăng trưởng

các hạt tinh thể ZnO.

Quy luật biến đổi kích thước hạt trung bình ở trên cũng phù hợp với sự thay đổi các hằng số mạng a và c của ZnO theo kết quả tính toán của chúng tôi (bảng 1). Kết quả cho thấy, khi tăng dần lượng urê từ 3,0 đến 5,0 gam các mẫu N-ZnO có giá trị hằng số mạng a và c nhỏ hơn so với mẫu ZnO. Nguyên nhân do độ dài liên kết của Zn-N bé hơn so với độ dài liên kết Zn-O như đã được đề cập bên trên. Khi tăng lượng urê lớn hơn 5,0 gam, kích thước hạt trung bình và các hằng số mạng a và c của vật liệu N-ZnO có xu hướng tăng. Điều này có thể do sự tham gia nhiều của N vào cấu trúc mạng ZnO đã làm tăng thể tích tế bào mạng tinh thể của ZnO.

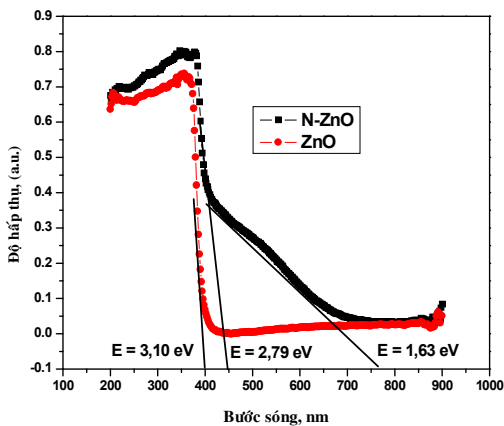


Hình 2. Ảnh TEM của hai mẫu: ZnO (hình a) và N-ZnO (hình b)

Ảnh TEM của mẫu ZnO không được pha tạp (ZnO, tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ = 0/7) và mẫu ZnO được pha tạp bởi N (N-ZnO, tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ = 5/7) được đưa ra ở hình 2. Kết quả TEM cho thấy, cả hai loại vật liệu: ZnO và N-ZnO có các hạt tinh thể có xu hướng kết dính lại với nhau, tuy nhiên vật liệu N-ZnO có kích thước hạt bé và phân bố tương đối đồng đều hơn so với vật liệu ZnO.

Mẫu ZnO và mẫu N-ZnO ở trên cũng được chúng tôi tiến hành chụp BET. Kết quả BET cho thấy vật liệu ZnO có diện tích bề mặt riêng (0,49 m²/g) bé hơn so với vật liệu N-ZnO (6,98 m²/g). Kết quả này cũng phù hợp với việc nghiên cứu phổ XRD ở trên khi thu được vật liệu ZnO có kích thước hạt trung bình (40,5 nm) lớn hơn so với vật liệu N-ZnO (37 nm). Như vậy, sự tham gia của N vào cấu trúc mạng tinh thể ZnO đã làm giảm kích thước hạt và cải thiện diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZnO.

Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của hai mẫu: ZnO và N-ZnO được đưa ra ở hình 3. Kết quả cho thấy, mẫu N-ZnO có bờ hấp thụ quang chuyển dịch mạnh về vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu ZnO. Qua sự tính toán, mẫu ZnO có giá trị năng lượng vùng cấm khoảng 3,10 eV, trong khi đó mẫu N-ZnO giá trị này nằm trong khoảng 2,79 đến 1,63 eV. Kết quả này chứng tỏ, N trong cấu trúc mạng tinh thể ZnO đã thể hiện vai trò thu hẹp giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO.

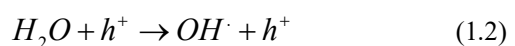
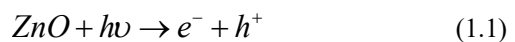


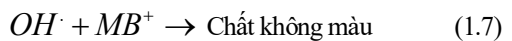
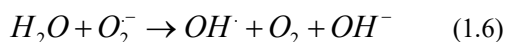
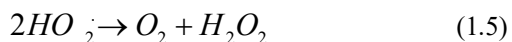
Hình 3. Phổ UV-Vis của mẫu ZnO và mẫu N-ZnO

Bảng 2. Hiệu suất phân hủy quang của vật liệu ZnO ở các tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ khác nhau

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO ₃) ₂ (gam/gam)	Nồng độ MB trước phản ứng (mg/l)	Nồng độ MB sau phản ứng (mg/l)	Hiệu suất (%)
T-ZnON-0	0/7	10	6,91	30,9
T-ZnON-3	3/7	10	4,43	55,7
T-ZnON-5	5/7	10	0,97	90,3
T-ZnON-7	7/7	10	4,61	53,9

Kết quả về hiệu suất phân hủy quang MB trong dung dịch nước trên vật liệu ZnO ở các tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ khác nhau ở bảng 2 cho thấy, khi tăng dần tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ từ 0/7 đến 5/7 (gam/gam) hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu N-ZnO ứng với tỷ lệ khối lượng urê/Zn(NO₃)₂ 5/7 (H = 90,3%). Nguyên nhân có thể trong khoảng tỷ lệ khối lượng này, N trong vật liệu ZnO đã thể hiện tốt vai trò tăng cường độ hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy và giúp việc tách hiệu quả các electron và lỗ trống quang sinh. Cơ chế phản ứng được Lin [7] giải thích rằng, khi ZnO trong dung dịch được chiếu sáng với nguồn năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm thì các electron vùng dẫn và các lỗ trống vùng hóa trị được tạo ra trên bề mặt hạt ZnO, như được mô tả trong phản ứng 1.1. Các lỗ trống có thể phản ứng với nước trên bề mặt hạt kẽm để tạo ra các gốc hydroxyl hoạt động OH[•] (phản ứng 1.2). Oxi hoạt động như là chất nhận electron và hình thành anion gốc super-oxit O₂^{-•} (phản ứng 1.3). Các anion gốc này có thể hoạt động như là chất oxi hóa hoặc nguồn tạo ra các gốc hydroxyl thông qua sự hình thành H₂O₂ sau đó (phản ứng 1.4 đến 1.6). Các sản phẩm oxi hóa mạnh cùng với các gốc hydroxyl phản ứng với xanh metylen (MB⁺) để tạo ra các hợp chất không màu, nếu phân hủy đến cùng sẽ tạo ra các chất ít độc hại như CO₂, H₂O, HCl, N₂...

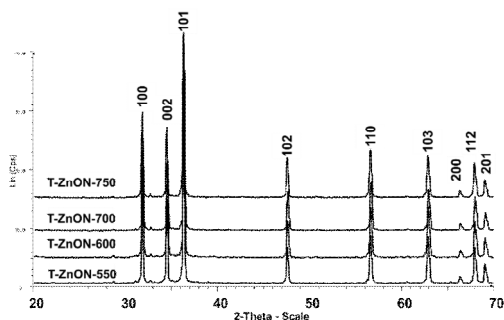




Sau đó, khi tăng tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2$ lớn hơn 5/7, hiệu suất phân hủy quang giảm mạnh. Điều này có thể do khi nồng độ N trong mạng tinh thể ZnO quá cao, dẫn đến nó hoạt động như là các tâm tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh, làm giảm hoạt tính QXT của vật liệu N-ZnO. Nhìn chung, tất cả các mẫu N-ZnO đều có hiệu suất phân hủy quang cao hơn nhiều so với mẫu ZnO. Như vậy, khi N được pha tạp vào cấu trúc mạng tinh thể ZnO nó đã cải thiện đáng kể hoạt tính QXT của vật liệu này dưới nguồn bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của sản phẩm, mẫu N-ZnO (tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2 = 5/7$) được nung ở các nhiệt độ khác nhau: 550, 600, 700 và 750°C. Các mẫu được ký hiệu tương ứng từ T-ZnON-550 đến T-ZnON-750. Kết quả phổ XRD của mẫu N-ZnO theo nhiệt độ nung thay đổi từ 550 đến 750°C (hình 4) cho thấy, tất cả các mẫu N-ZnO đều có độ kết tinh tốt (đường nền phổ XRD ít bị nhiễu) và kết tinh theo kiểu cấu trúc Wurtzit lục giác với các mặt (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201) ứng với góc 2 theta thay đổi trong khoảng 36° đến 70°.



Hình 4. Giản đồ XRD của mẫu N-ZnO ở các nhiệt độ nung thay đổi từ 550 đến 750°C

Bảng 3. Kích thước hạt trung bình (D) và thông số mạng của vật liệu N-ZnO ở các nhiệt độ nung khác nhau

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	D (nm)	Thông số mạng	
			a = b, (Å)	c, (Å)
T-ZnON-550	550	36,7	3,247	5,201
T-ZnON-600	600	37,0	3,249	5,202
T-ZnON-700	700	39,7	3,251	5,203
T-ZnON-750	750	43,4	3,260	5,205

Sự biến đổi kích thước hạt trung bình của tinh thể N-ZnO theo nhiệt độ nung thay đổi từ 550 đến 750°C (bảng 3) cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung kích thước hạt trung bình tăng dần. Điều này có thể do có sự kết tụ lớn giữa các hạt khi tăng dần nhiệt độ nung. Kết quả ở bảng 3 còn cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung các giá trị hằng số mạng a và c trong cấu trúc mạng tinh thể N-ZnO tăng dần. Kết quả này được giải thích do bán kính của N (0,13 Å) nhỏ hơn so với bán kính của O (1,4 Å) [6] nên khi tăng nhiệt độ nung quá trình thất thoát N đã thay thế O trước đó trong cấu trúc mạng tinh thể ZnO cũng tăng theo. Những nguyên tử N bị thất thoát này được thay thế bởi các nguyên tử O và do đó làm tăng các hằng số mạng a và c trong cấu trúc mạng tinh thể N-ZnO.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu N-ZnO đến hiệu suất phân hủy quang dung dịch MB

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	Nồng độ MB trước phản ứng (mg/l)	Nồng độ MB sau phản ứng (mg/l)	Hiệu suất phân hủy (%)
T-ZnON-550	550	10	2,18	78,20
T-ZnON-600	600	10	0,98	90,20
T-ZnON-700	700	10	0,63	93,70
T-ZnON-750	750	10	1,42	85,74

Kết quả hiệu suất phân hủy quang của mẫu N-ZnO ở các nhiệt độ nung khác nhau (bảng 4)

cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung từ 550 đến 700°C hiệu suất phân hủy quang tăng. Nguyên nhân có thể do vật liệu N-ZnO ổn định hơn về mặt cấu trúc. Trong khoảng nhiệt độ nung từ 600 đến 700°C hiệu suất phân hủy quang ít thay đổi và đạt giá trị khá lớn ($H > 90\%$). Tuy nhiên, khi nâng nhiệt độ nung lớn hơn 700°C hiệu suất phân hủy quang có xu hướng giảm. Nguyên nhân khi nung ở nhiệt độ cao có sự kết tụ lớn giữa các hạt, làm tăng kích thước hạt trung bình, từ đó làm giảm hiệu suất QXT. Như vậy, nhiệt độ nung thích hợp cho quy trình điều chế vật liệu N-ZnO bằng cách nhiệt phân hỗn hợp $Zn(NO_3)_2$ và urê nằm trong khoảng nhiệt độ từ 600 - 700°C.

4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu nano N-ZnO bằng phương pháp xử lý nhiệt hỗn hợp $Zn(NO_3)_2$ và urê. Vật liệu N-ZnO điều chế được có cấu trúc wurtzit, có kích thước hạt trung bình khoảng 40 nm và diện tích bề mặt riêng đạt khoảng 6,98 m²/g. Mẫu N-ZnO ở tỷ lệ khối lượng urê/ $Zn(NO_3)_2 = 5/7$ (gam/gam), nung ở 700°C trong 2 giờ có hoạt tính QXT cao nhất và cao hơn khoảng 3 lần so với mẫu ZnO không được pha tạp. Xanh methylen trong dung dịch nước gần như bị phân hủy hoàn toàn trên vật liệu N-ZnO chỉ sau khoảng 60 phút chiếu sáng bởi đèn Compact. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy N đã thể hiện vai trò ức chế sự tăng trưởng và cải thiện sự phân bố các hạt tinh thể, đồng thời tăng cường khả năng hấp thụ quang về vùng ánh sáng nhìn thấy khi được pha tạp vào cấu trúc mạng tinh thể ZnO.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Elangovan S.V., Chandramohan V., Sivakumar N., Senthil T. S. (2015) *Synthesis*

and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis, Superlattices and Microstructures, 85, 901-907.

2. Benhebal H., Chaib M., Malengreaux C., Lambert S. D., Leonard A., Crine M., Heinrichs B. (2014) *Visible-light photo-activity of alkali metal doped ZnO*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, 249-253.

3. Wu C., Zhang Y. C., Huang Q. (2014) *Solvothermal synthesis of N-doped ZnO microcrystals from commercial ZnO powder with visible light driven photocatalytic activity*, Materials Letters, 119, 104-106.

4. Li Z., Sun S., Xu X., Zheng B., Meng A. (2011) *Photocatalytic activity and DFT calculations on electronic structure of N-doped ZnO/Ag nanocomposites*, Catalysis Communications 12, 890-894.

5. Sánchez J. J. M., Reyes L. H., Quintero A. C., Cruz W., Ruiz E. R., Ramírez A. H., Mar J. L. G. (2014) *Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides*, Photochem. Photobiol. Sci., 14, 536-542.

6. Rajbongshi B. M., Ramchiary A., Samdarshi S. K. (2014) *Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation*, Materials Letters, 134, 111-114.

7. Lin H. F., Liao S. C., Hung S. W. (2005) *The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 174, 82-87.