

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO CuO/ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

NGUYỄN LÊ MỸ LINH\*, NGUYỄN HOÀNG NHƯ NGỌC,  
ĐỖ MAI NGUYỄN, ĐỖ THỊ NGỌC CẨM  
Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế  
\*Email: linhsoophie309@yahoo.fr

**Tóm tắt:** Trong bài báo này, vật liệu nano CuO/ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử quét (SEM), đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ. Kết quả phân tích XRD cho thấy các mẫu tổng hợp chỉ có hai pha tinh thể CuO và ZnO. Phân tích hình thái cho thấy vật liệu nano CuO/ZnO có dạng hạt. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Cu/Zn, nhiệt độ thủy nhiệt, nhiệt độ nung đến hình thái và thành phần pha của vật liệu nano CuO/ZnO cũng đã được khảo sát trong nghiên cứu này.

**Từ khóa:** Vật liệu nano CuO/ZnO, phương pháp thủy nhiệt.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Những năm gần đây, các chất bán dẫn oxit kim loại  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  là ứng viên hàng đầu cho các loại vật liệu thông minh, thu hút được sự chú ý lớn của các nhà nghiên cứu ở nhiều lĩnh vực khác nhau như vật lý, hóa học và khoa học vật liệu do các ứng dụng thực tế khác nhau của chúng như quang xúc tác, cảm biến khí, pin mặt trời... Trong số những oxit kim loại bán dẫn thì ZnO đang được chú ý do có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác và cảm biến khí [1,2]. ZnO có năng lượng vùng cấm rộng 3,37 eV [2] nên để tăng hoạt tính quang xúc tác cần làm giảm năng lượng vùng cấm bằng cách giảm kích thước ZnO hoặc biến tính ZnO bằng một số kim loại. Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy việc ghép CuO với ZnO sẽ tạo ra loại vật liệu composit CuO/ZnO có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn ZnO [1 - 4]. Các phương pháp tổng hợp vật liệu này như bay hơi nhiệt, sol – gel, thủy nhiệt, điện hóa, vi sóng... [2, 3, 5] đã tạo bước phát triển trong tổng hợp vật liệu nanocomposit đa dạng về hình thái, kích thước, mở rộng tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano CuO/ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt, không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu tổng hợp như thời gian thủy nhiệt, tỉ lệ mol Cu/Zn, nhiệt độ thủy nhiệt, nhiệt độ nung sẽ được thảo luận.

## 2. THỰC NGHIỆM

Quy trình tổng hợp vật liệu nano CuO/ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt như sau:

Hòa tan một lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  theo tỉ lệ mol xác định vào 20 ml nước cất. Cho vào dung dịch này 20 ml isopropanol, khuấy dung dịch thu được trong

1 giờ với tốc độ 750 vòng / phút, đồng thời nhỏ từ từ 60 ml dung dịch NaOH 1 M vào dung dịch. Cho hỗn hợp này vào bình teflon, đặt bình teflon vào autoclave, đậy thật kín và cho vào tủ sấy ở nhiệt độ thích hợp. Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc kết tủa thu được, rửa nhiều lần bằng etanol đến khi dịch lọc có pH  $\approx 7$ . Sản phẩm thu được sấy khô ở 60 °C, sau đó nung ở nhiệt độ thích hợp trong 4 giờ.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát 3 yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu:

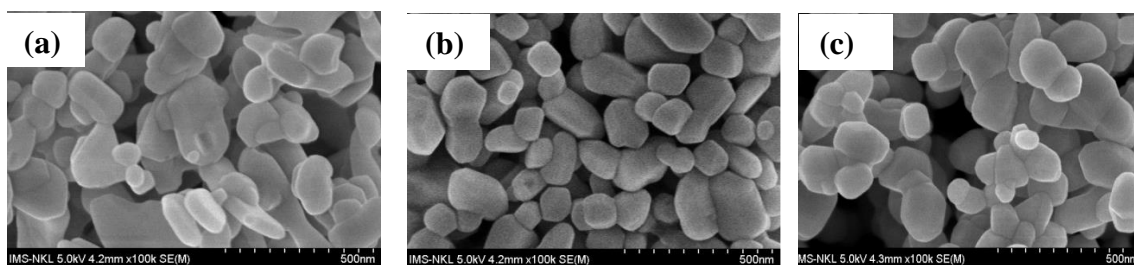
- Tỷ lệ mol Cu/Zn: cố định nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C, thay đổi tỷ lệ mol Cu/Zn lần lượt là 1:1; 1:2; 2:1.
- Nhiệt độ thủy nhiệt: cố định tỷ lệ mol Cu/Zn là 1:2, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C, thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt 80 °C, 100 °C, 120 °C, 130 °C.
- Nhiệt độ nung: cố định tỷ lệ mol Cu/Zn là 1:2, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thay đổi nhiệt độ nung 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C.

Thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Bucker, Đức) với tia phát xạ CuK $\alpha$ . Các dao động của liên kết được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu). Đặc trưng xấp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ ở 77 K trên thiết bị Tri Star 3000 (Mỹ). Hình thái bề mặt vật liệu được đo trên máy SEM JMS-5300LV.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Tỷ lệ mol Cu/Zn

Hình 1 là ảnh SEM của vật liệu nano CuO/ZnO tổng hợp ở các tỷ lệ mol Cu/Zn khác nhau.

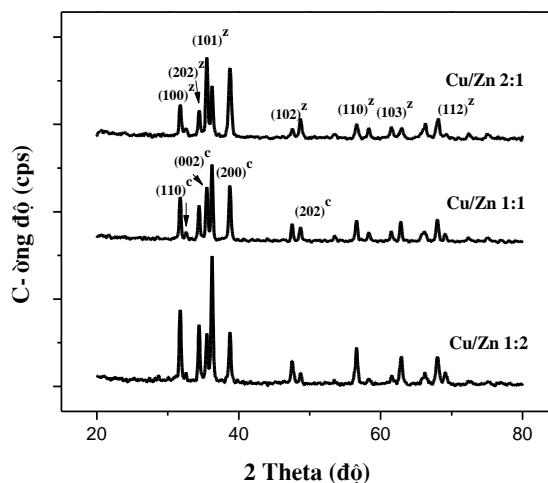


Hình 1. Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những tỷ lệ mol Cu/Zn khác nhau:  
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 2:1;

Ảnh SEM cho thấy mẫu CuO/ZnO tổng hợp với tỷ lệ mol Cu/Zn = 1:1 gồm các hạt nano có kích thước không đồng đều, các hạt này có xu hướng kết tụ lại thành cụm, điều đó chứng tỏ tỷ lệ mol Cu/Zn = 1:1 chưa phù hợp để tổng hợp các hạt nano có độ đồng dạng cao. Khi thay đổi tỷ lệ mol Cu/Zn = 1:2 các hạt nano quan sát rõ ràng hơn và không kết tụ lại như ở tỷ lệ mol Cu/Zn = 1:1. Hình ảnh các hạt nano thu được sắc nét hơn chứng tỏ

vật liệu tạo thành có độ tinh thể cao. Đối với mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol Cu/Zn = 2:1, các tinh thể có xu hướng kết tụ lại với nhau và các hạt nano không sắp xếp đặc biệt, không đồng nhất về hình thái. Kết quả này cho thấy tỉ lệ mol Cu/Zn ảnh hưởng rất lớn đến hình thái của vật liệu.

Thành phần pha của các mẫu được nghiên cứu bằng giản đồ XRD (Hình 2).

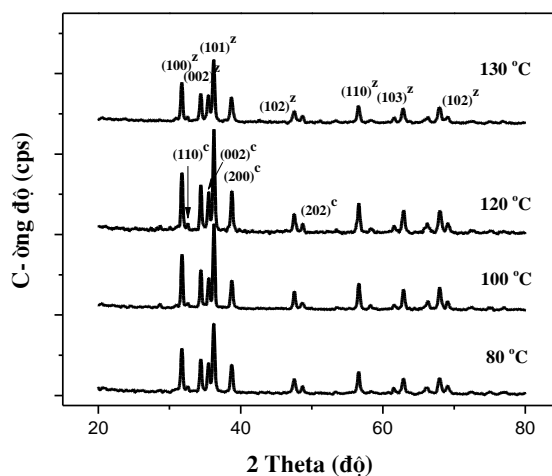


Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu tổng hợp ở các tỉ lệ mol Cu/Zn khác nhau

Giản đồ XRD của các mẫu xuất hiện các pic ở  $2\theta$  khoảng  $38,75^\circ$ ;  $48,74^\circ$ ;  $53,51^\circ$ ;  $66,26^\circ$ ;  $69,11^\circ$  tương ứng với các mặt phản xạ (111), (202), (020), (022), (220) tương tự với phổ chuẩn của tinh thể CuO (JCPDS 80-1917) [6]; các pic ở  $2\theta$  khoảng  $31,73^\circ$ ;  $34,4^\circ$ ;  $36,23^\circ$ ;  $47,51^\circ$ ;  $56,63^\circ$ ;  $62,99^\circ$ ;  $68,0^\circ$  tương ứng với các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) tương tự với phổ chuẩn của tinh thể lục phương ZnO (JCPDS 36-1451) [3]. Ngoài ra, không thấy có sự xuất hiện các pic nhiễu xạ của kim loại Cu, Zn hay các hydroxit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  trên giản đồ XRD nên composite CuO/ZnO thu được có độ tinh khiết cao. Kết quả này cho thấy tỉ lệ mol Cu/Zn khác nhau không ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu tổng hợp. Trong ba mẫu khảo sát, mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol Cu/Zn = 1:2 có các pic đặc trưng của pha tinh thể ZnO hay CuO sắc nhọn với cường độ mạnh nhất nên mẫu này có cấu trúc trật tự nhất. Như vậy, vật liệu nano CuO/ZnO tổng hợp ở tỉ lệ mol Cu/Zn = 1:2 là vật liệu có hình thái tốt nhất và độ trật tự cao nhất nên chúng tôi quyết định chọn tỉ lệ mol này cho những nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

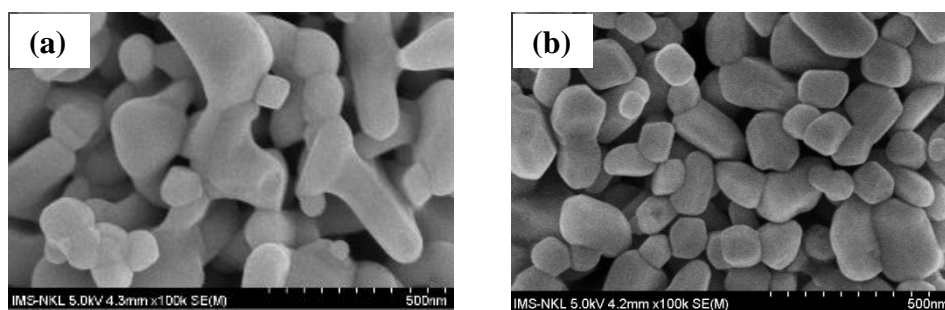
Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến cấu trúc, thành phần pha tinh thể của vật liệu nano CuO/ZnO được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ XRD (Hình 3). Nhiệt độ thủy nhiệt của các mẫu thay đổi  $80^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ .



Hình 3. *Giản đồ XRD của mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau*

Kết quả XRD cho thấy nhiệt độ thủy nhiệt trong điều kiện khảo sát không ảnh hưởng nhiều đến thành phần pha tinh thể. Tất cả các mẫu đều có các pic phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể CuO (JCPDS 80-1917) [6] và ZnO (JCPDS 36-1451) [3]. Tuy vậy, nhiệt độ thủy nhiệt lại ảnh hưởng đến sự hình thành pha của tinh thể. Ở điều kiện tổng hợp 80 °C, cường độ các pic nhiễu xạ khá mạnh, cho thấy tinh thể đã hình thành ở nhiệt độ này, song vẫn chưa hoàn thiện về cấu trúc. Khoảng nhiệt độ từ 80 °C đến 120 °C là khoảng nhiệt độ mà tinh thể tiếp tục hoàn thiện cấu trúc của nó. Cụ thể, khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 100 °C và đặc biệt ở 120 °C, các pic nhiễu xạ có cường độ cao và rất sắc nét, đồng thời độ rộng nửa chiều cao các pic này bị thu hẹp lại. Điều này chứng tỏ ở nhiệt độ 120 °C các tinh thể tạo thành đã hoàn chỉnh và có độ trật tự cao. Khi tiếp tục tăng đến 130 °C, cường độ pic nhiễu xạ giảm xuống rõ rệt, có thể do các tinh thể có xu hướng kết tụ lại làm giảm độ trật tự của vật liệu.

Ảnh SEM của hai mẫu tổng hợp ở nhiệt độ 100 °C và 120 °C được trình bày ở Hình 4.

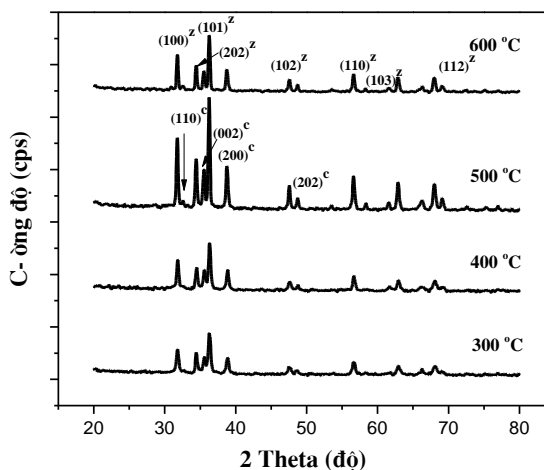


Hình 4. *Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau: (a) 100 °C, (b) 120 °C*

Từ kết quả ảnh SEM ta thấy mẫu tổng hợp ở 100 °C có các hạt có kích thước không đồng đều và tương đối lớn hơn so với mẫu tổng hợp ở 120 °C. Các hạt nhỏ lại có xu hướng kết hợp với nhau để tạo thành hạt lớn hơn, không rời rạc rõ ràng như mẫu tổng hợp ở 120 °C. Ở nhiệt độ 120 °C, mẫu thu được gồm các hạt nano tách rời nhau, có độ đồng đều tương đối cao. Điều này chứng tỏ ở nhiệt độ 120 °C các tinh thể tạo thành đã hoàn chỉnh, phù hợp với nhận định XRD trên. Như vậy, nhiệt độ thủy nhiệt ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái vật liệu thu được. Từ kết quả phân tích ảnh SEM và giản đồ XRD, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C được chọn làm điều kiện cho nghiên cứu tiếp theo.

### 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Nhằm xác định nhiệt độ nung phù hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu nano CuO/ZnO, chúng tôi đã tiến hành khảo sát độ trật tự của mẫu ở các nhiệt độ khác nhau bằng phương pháp XRD (Hình 5).



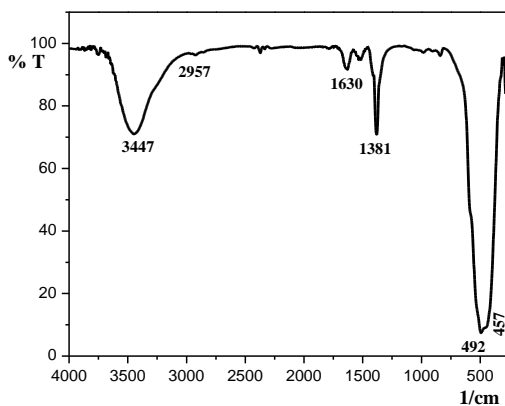
Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ nung khác nhau

Từ giản đồ XRD nhận thấy nhiệt độ nung không ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu. Khi tăng nhiệt độ nung từ 300 °C đến 500 °C, các pic đặc trưng cho pha tinh thể CuO, ZnO có cường độ tăng dần. Ở 300 °C pha tinh thể CuO, ZnO đã hình thành nhưng chưa hoàn thiện, thể hiện ở cường độ pic phân xạ yếu nhất trong các mẫu khảo sát. Nhiệt độ 400 °C vẫn chưa cải thiện độ tinh thể của vật liệu. Ở nhiệt độ nung 500 °C, các pic đặc trưng cho pha tinh thể CuO và ZnO sắc nét nhất và có cường độ lớn nhất, chứng tỏ ở nhiệt độ này tinh thể hình thành tốt nhất. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên 600 °C, cường độ các pic đặc trưng lại giảm. Điều này chứng tỏ nhiệt độ nung 500 °C là phù hợp để thu được mẫu có độ trật tự nhất.

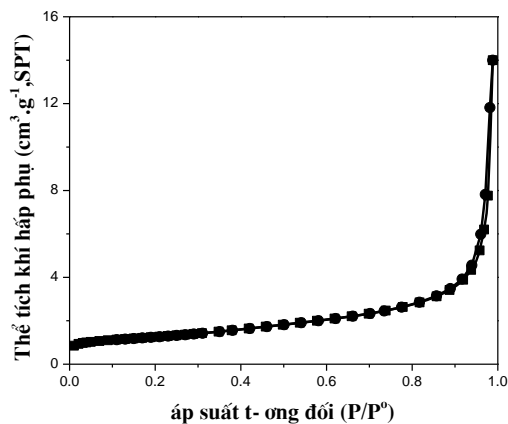
Tóm lại, trên cơ sở phân tích kết quả XRD và ảnh SEM, trong giới hạn khảo sát của nghiên cứu, điều kiện tốt nhất để tổng hợp vật liệu nano CuO/ZnO là: nhiệt độ nung mẫu 500 °C; tỉ lệ mol Cu/Zn = 1:2 ; nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C.

### 3.4. Một số đặc trưng khác của mẫu vật liệu tổng hợp ở điều kiện tối ưu

Bên cạnh đặc trưng SEM và XRD, mẫu tổng hợp ở điều kiện tốt nhất (kí hiệu mẫu CuO/ZnO) được đặc trưng bằng phương pháp IR và đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ để xác định thêm một số đặc trưng hóa lý. Hình 6 trình bày phổ IR của mẫu khảo sát.



Hình 6. Phổ IR của mẫu CuO/ZnO



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> của mẫu CuO/ZnO

Phổ IR của mẫu tổng hợp xuất hiện các pic sau: pic ứng với số sóng 3447 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị O – H của nước hấp phụ vật lý [7], pic ứng với số sóng 2957 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo căng C – H của isopropanol vẫn còn trong mẫu [1], pic ứng với số sóng 1630 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng δ<sub>H-O-H</sub> [7], pic ứng với số sóng 1381 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của liên kết nhóm –NO<sub>3</sub> [7]. Đáng chú ý là trong vùng 400 – 700 cm<sup>-1</sup> xuất hiện 2 pic của ZnO và CuO với số sóng tương ứng là 457 cm<sup>-1</sup> và 492 cm<sup>-1</sup>. So với các nghiên cứu khác đã công bố về phổ IR của CuO, ZnO [1, 8], mẫu khảo sát có sự chuyển dịch số sóng hấp thụ liên kết Cu-O, Zn-O.

Hình 7 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> của mẫu CuO/ZnO. Từ Hình 7 nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu CuO/ZnO thuộc loại III, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Theo phương trình BET (Brunauer Emmett - Teller), diện tích bề mặt của vật liệu là 4,36 m<sup>2</sup>/g.

## 4. KẾT LUẬN

Từ những kết quả thực nghiệm đã được thảo luận, vật liệu nano CuO/ZnO dạng hạt đã tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Khảo sát sự phụ thuộc hình thái và thành phần pha của sản phẩm vào các điều kiện tổng hợp như tỉ lệ mol Cu/Zn, nhiệt độ thủy nhiệt, nhiệt độ nung. Kết quả phân tích XRD và ảnh SEM cho thấy thành phần pha

của vật liệu không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khảo sát nhưng hình thái học của vật liệu thì bị chi phối bởi các yếu tố này. Tìm được điều kiện tối ưu để tổng hợp các hạt nano CuO/ZnO có cấu trúc trật tự và hình dạng tương đối đồng đều: tỉ lệ mol Cu/Zn là 1:2, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ nung 500 °C.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Yang, X. Cao, S. Wang, L. Zhang, F. Xiao, X. Su, J. Wang (2015), Complex-directed hybridization of CuO/ZnO nanostructures and their gas sensing and photocatalytic properties, *Ceramics International*, 41, 1749–1756.
- [2] B. Li, Y. Wang (2010), Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO – CuO nanocomposite, *Superlattices and Microstructures*, 47, 615–623.
- [3] J. Zhao, C. Zhang, D. Wang (2015), A facile one-step synthesis of p-CuO/n-ZnO nanowire heterojunctions by thermal oxidation route, *Materials Science in Semiconductor Processing* 35 55–58.
- [4] K. Vijayalakshmi, K. Karthick (2014), High quality ZnO/CuO nanocomposites synthesized by microwave assisted reaction, *Journal Materials Science: Mater Electron*, 25, 832–836.
- [5] T. Chang, Z. Li, G. Yun, Y. Jia, H. Yang (2013), Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO, Nanocomposites synthesized by hydrothermal method, *Nano-Micro Letters*, 5(3), 163-168.
- [6] J. Zhao, R. Liu, Z. Hua (2015), Hydrothermal synthesis and optical properties of single crystalline CuO nanosheets, *Superlattices and Microstructures*, 81, 243–247
- [7] L. Borgnino, M.J. Avena, C.P. De Pauli (2009), Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 341, 46–52.
- [8] Z. N. Kayani, M. Umer, S. Riaz, S. Naseem (2015), Characterization of copper oxide nanoparticles fabricated by the sol–gel method, *Journal of Electronic Materials*, 44 (10), 3704 -3709.

**Title:** SYNTHESIS OF CuO/ZnO NANOSTRUCTURES VIA HYDROTHERMAL METHOD

**Abstract:** Novel CuO/ZnO hybrid nanostructures have been prepared by the hydrothermal process. The synthesized CuO/ZnO nanostructures were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Morphological analysis showed that CuO/ZnO materials were in the shape of granule. The XRD measurements revealed that the prepared samples consisted only CuO and ZnO phases. In this study, the influence of Cu/Zn molar ratio, hydrothermal temperature, and calcination temperature on phases composition and morphology of synthesized materials was also investigated.

**Keywords:** CuO/ZnO nanomaterial, hydrothermal method.