

Tổng hợp vật liệu ZnO: Một cách tiếp cận mới bằng phương pháp thủy nhiệt

Phạm Mỹ Quyên, Nguyễn Thế Luân, Huỳnh Thị Thiên Trang, Huỳnh Tấn Vũ*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

Khoa Hóa Học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh

Liên hệ

Huỳnh Tấn Vũ, Khoa Hóa Học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh

Email: htvu@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 21-10-2020
- Ngày chấp nhận: 18-12-2020
- Ngày đăng: 01-2-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i1.963



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Kẽm oxide (ZnO) là vật liệu có rất nhiều hình thái khác nhau, sự đa dạng về hình thái đã giúp cho ZnO được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Vì vậy, việc kiểm soát hình thái và kích thước hạt ZnO là một trong những vấn đề quan trọng cần được nghiên cứu. Nhiều phương pháp đã cho thấy sự hiệu quả trong việc tổng hợp ra ZnO tinh khiết, trong đó phương pháp thủy nhiệt cho thấy những ưu điểm nổi trội của nó trong việc kiểm soát hình thái và tạo ra các hạt đồng đều với độ đa phân tán thấp. Ngoài ra quá trình tổng hợp ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt được thực hiện dưới điều kiện nhiệt độ thấp không khắc nghiệt như các phương pháp gốm truyền thống. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát việc thay đổi bản chất mầm ban đầu trước khi đem thủy nhiệt lên ZnO sản phẩm. Các phương pháp phân tích nhiễu xạ (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ Raman và IR được sử dụng nhằm khảo sát hình thái, kích thước cũng như là nhóm chức bề mặt của ZnO. Đầu tiên, chúng tôi tiến hành nung ủ dung dịch kẽm acetate ở điều kiện là 90°C trong một giờ trước khi cho vào autoclave để thủy nhiệt cùng với dung dịch NH₃ (quá trình này gọi là thủy nhiệt hai bước). Tiếp theo, nhiệt độ thủy nhiệt (120°C, 150°C, 180°C) được khảo sát và cho thấy được sự ảnh hưởng lên việc kiểm soát hình thái của ZnO, trong đó, ở 150°C các hạt ZnO tạo thành có sự đồng đều về cả mặt kích thước lẫn hình dạng của ZnO. Cuối cùng, chúng tôi còn khảo sát thêm việc thay đổi mầm ban đầu bằng cách cho dung dịch kẽm acetate tác dụng với H₂O₂, tức là, các mầm ban đầu thay đổi từ Zn(OH)₂ (khi không có H₂O₂) sang vừa có cả Zn(OH)₂ và ZnO₂ (khi có H₂O₂). Với thí nghiệm này, ZnO pha Wurtzite thu được với độ tinh khiết đạt 100% khi thủy nhiệt ở 180°C, tức là ở nhiệt độ cao hơn các mẫu còn lại khi chúng tôi đã thu được ZnO pha Wurtzite tinh khiết với việc thủy nhiệt chỉ ở 150°C. Các kết quả phân tích đã cho thấy bản chất mầm ban đầu ảnh hưởng rất lớn đến không những kích thước và hình dạng, mà còn lên cả các nhóm chức trên bề mặt của ZnO.

Từ khoá: ZnO, ZnO₂, hình thái, phương pháp thủy nhiệt

GIỚI THIỆU

Kẽm oxide (ZnO) là một loại hợp chất bán dẫn II-VI (II-VI compound semiconductor) có năng lượng vùng cấm khá lớn khoảng 3.3 eV và năng lượng exciton khoảng 60 meV ở nhiệt độ phòng¹. ZnO có năng lượng vùng cấm và cơ chế của phản ứng quang xúc tác tương tự với TiO₂. Tuy nhiên, khi xét đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ thì cần quan tâm đến yếu tố tỉ lệ thành phần pha anatase hoặc rutile vì các pha khác nhau của TiO₂ sẽ có hoạt tính quang xúc tác khác nhau. Trong khi đó, khi tổng hợp ZnO bằng các phương pháp thông dụng đều chỉ tạo ra ZnO pha Wurtzite. Ngoài ra, ZnO không chỉ là xúc tác quang mà còn có rất nhiều ứng dụng trong cuộc sống từ công nghiệp đến y học và mỹ phẩm, v.v.².

Khả năng ứng dụng của vật liệu ZnO phụ thuộc vào kích thước, hình thái của chúng³. Do đó, việc kiểm soát hình thái và kích thước của hạt ZnO vô cùng quan trọng. Trong đó, việc ảnh hưởng của các phương

pháp tổng hợp ZnO lên tính chất hình thái của ZnO là rất đa dạng, tùy vào mục đích nghiên cứu mà người ta sử dụng những phương pháp khác nhau. Một số phương pháp tổng hợp ZnO có thể kể đến như là phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp kết tủa v.v. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt có ưu điểm là lợi thế về mặt năng lượng vì nhiệt độ thấp, ZnO thu được có độ tinh khiết cao³. Việc sử dụng phương pháp thủy nhiệt ở đây cũng nhằm mục đích thay đổi hình thái ZnO bằng cách thay đổi một số yếu tố trong quá trình tổng hợp như nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt, dung môi cũng như là bản chất mầm tinh thể ban đầu. Phương pháp này đã tỏ ra rất hữu hiệu trong việc tạo ra nhiều hình dạng của ZnO khác nhau như hình hoa, que, cầu v.v.³. Trong đó việc sử dụng dung môi H₂O₂ có thể làm thay đổi hình dạng ZnO. Điều này có thể giải thích là do khi sử dụng H₂O₂ thì mầm tinh thể ban đầu là ZnO₂ thay vì là Zn(OH)₂ hay [Zn(OH)₄]²⁻ như khi sử dụng NaOH, KOH hay NH₃. Tuy có rất nhiều nghiên cứu

Trích dẫn bài báo này: Quyên P M, Luân N T, Trang H T T, Vũ H T. Tổng hợp vật liệu ZnO: Một cách tiếp cận mới bằng phương pháp thủy nhiệt. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):993-1004.

chỉ ra sự khác biệt về hình dạng do việc thay đổi tính chất mầm ban đầu^{4,5} nhưng theo hiểu biết của chúng tôi thì những nghiên cứu đó chỉ khảo sát hình dạng kích thước chứ ít có nghiên cứu về nhóm chức bề mặt của ZnO, một trong những tính chất khá quan trọng ảnh hưởng lên ứng dụng của ZnO trong thực tế đặc biệt trong lĩnh vực quang xúc tác.

Từ những yếu tố ảnh hưởng đã được liệt kê trên, chúng tôi sẽ khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ thủy nhiệt, điều kiện mầm ban đầu lên hình dạng và kích thước của ZnO. Các kết quả sẽ rất hữu ích cho việc kiểm soát không những hình thái mà còn cả các nhóm chức bề mặt của ZnO nhằm tìm kiếm vật liệu thích hợp cho ứng dụng trong thực tế.

PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt

Thủy nhiệt hai bước có và không có mặt H₂O₂

Các hóa chất trong bài nghiên cứu này được sử dụng mà không cần các bước tinh chế nào khác. Hòa tan 6 g Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (Xilong, Trung Quốc, >99%) vào 100 mL nước khử ion, sau đó ổn định nhiệt tại 90°C bằng hệ thống đun hoàn lưu trong 1 giờ. Lấy 40 mL dung dịch trên cho vào bình Teflon, tiếp tục thêm tiếp x mL NH₃ (Xilong, Trung Quốc, ~28%) (x = 1 và 2 mL) rồi đem thủy nhiệt ở nhiệt độ y (y = 120°C, 150°C và 180°C) trong 16 giờ. Sau khi thủy nhiệt, dung dịch thu được đem ly tâm, rửa kỹ với nước cất và ethanol. Chất rắn được rửa với nước cất và ethanol, sau đó đem sấy ở 60°C trong 2 giờ thu được ZnO. Các mẫu được ký hiệu 2-xN-y với x là lượng NH₃ và y là nhiệt độ thủy nhiệt.

Để khảo sát ảnh hưởng của bản chất mầm tinh thể trước khi thủy nhiệt, tiến hành thêm 12.00 mL H₂O₂ (Xilong, Trung Quốc, 30%) vào dung dịch kẽm acetate được pha như trên rồi đem đun hoàn lưu ở 90°C trong 1 giờ. Lấy 40 mL huyền phù sau khi đun hoàn lưu cho vào bình Teflon, tiếp tục thêm 1.00 mL NH₃ (Xilong, Trung Quốc, ~28%) sau đó thủy nhiệt tại 150°C và 180°C trong 16 giờ. Sản phẩm được đem rửa với nước cất và ethanol, sau đó sấy khô ở 60°C trong 2 giờ. Các mẫu được ký hiệu mẫu là 2-12HO-1N-150 và 2-12HO-1N-180.

Thủy nhiệt một bước

Quy trình tổng hợp tương tự được tiến hành như các mẫu thủy nhiệt hai bước (không có mặt H₂O₂) với 1.00 mL NH₃ nhưng không có quá trình ổn định nhiệt ở 90°C trong 1 giờ. Mẫu thu được từ quy trình thủy nhiệt một bước được ký hiệu là 1-1N-150.

Các phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái và nhóm chức bề mặt của vật liệu

Các mẫu tổng hợp được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần pha trên thiết bị D2 PHARSER - Bruker. Mẫu được phân tích bởi bức xạ Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å) và được quét với bước nhảy 0.026° trong khoảng $2\theta = 20 - 80^\circ$. Giản đồ nhiễu xạ được so sánh với giản đồ chuẩn trên phần mềm Origin phiên bản 8.0. Đánh giá hình thái, kích thước và bề mặt vật liệu bằng phương pháp Hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên máy S4800 - Hitachi. Dao động của các nhóm chức bề mặt mẫu thu được từ phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) thực hiện trên máy EQUINOX 55 - Bruker và phương pháp phổ Raman trên thiết bị Xplora One - Horiba Scientific - Horiba Jobin Y von S.A.S.

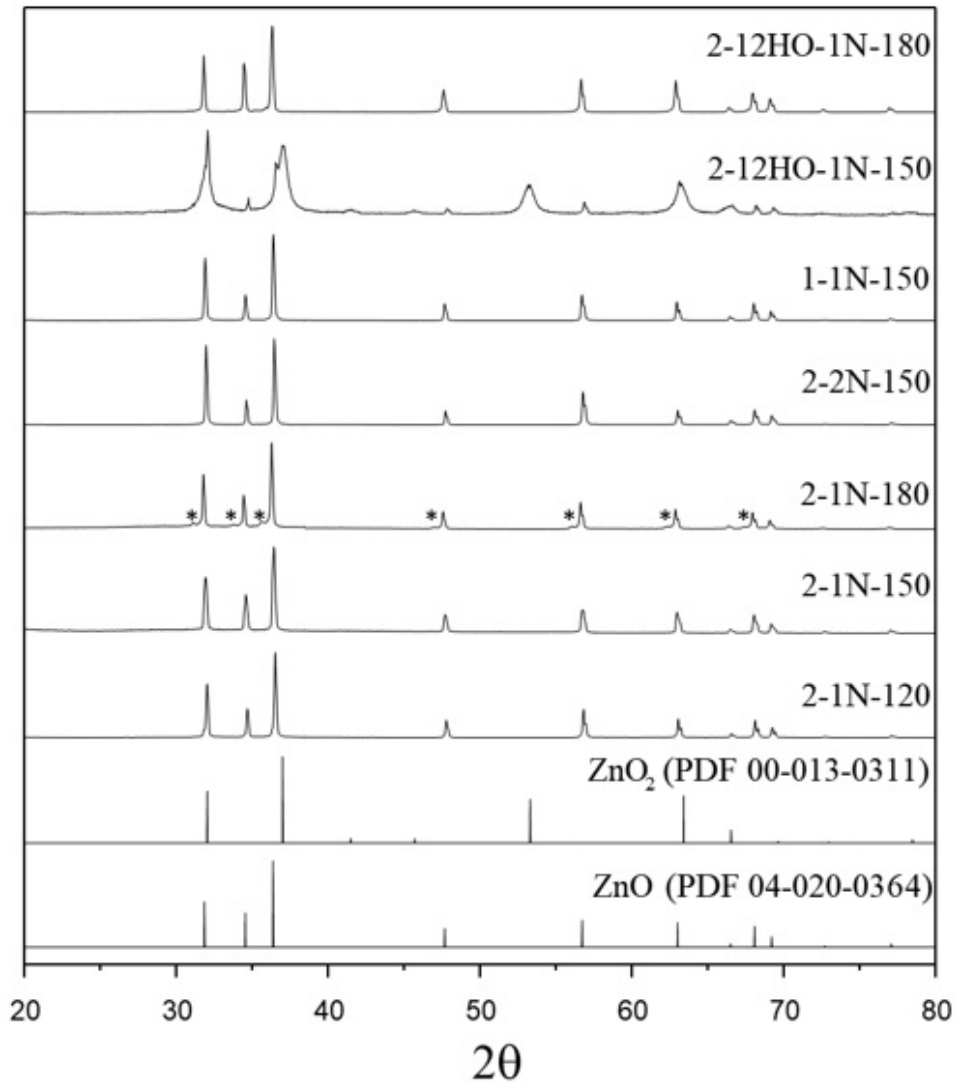
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt trong thủy nhiệt hai bước

Hình 1 là kết quả phân tích XRD của các mẫu ZnO thu được trong quy trình thủy nhiệt hai bước thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt (2-1N-120, 2-1N-150 và 2-1N-180). Các mẫu cho thấy thành phần pha chính là pha Wurzite ZnO (PDF 04-020-0364) với các mũi đặc trưng ở các vị trí 2θ : 31.78°, 34.47°, 36.29°, 56.65° ở cả tất cả các mẫu. Mũi nhiễu xạ nhọn, chân mũi hẹp, độ đối xứng cao và đường nền ít bị nhiễu, cho thấy độ tinh thể hóa của các mẫu cao. Kích thước tinh thể trung bình được ước tính thông qua công thức Debye-Scherrer ở vị trí mũi 36.29° cho thấy rằng mẫu 2-1N-120, 2-1N-150 và 2-1N-180 có kích thước tinh thể trung bình lần lượt khoảng 47 nm, 38 nm và 46 nm. Đối với mẫu 2-1N-180, bên cạnh mũi nhiễu xạ chính còn có xuất hiện một mũi có cường độ bé (đánh dấu bằng dấu *), tín hiệu này được hình thành có thể là do sự giảm sự đối xứng của pha Wurzite hay sự hình thành pha Zinc blende⁶. Điều này có thể được giải thích là do điều kiện thủy nhiệt tại nhiệt độ 180°C tương đối khắc nghiệt, quá trình hình thành mầm tinh thể và phát triển của mầm có thể đã bị tác động dẫn đến cấu trúc tinh thể bị biến dạng hoặc là trong điều kiện này đã ưu đãi một phần tạo ra pha Zinc blende. Chúng tôi tiếp tục tiến hành các phương pháp phân tích khác nhằm có thể làm sáng tỏ nhận định này.

Để nghiên cứu hình thái hạt ZnO, chúng tôi tiến hành so sánh hình dạng hạt ZnO bằng phương pháp SEM. Hình 2 là ảnh SEM của các mẫu thủy nhiệt hai bước với 1 mL NH₃ ở các nhiệt độ khác nhau.

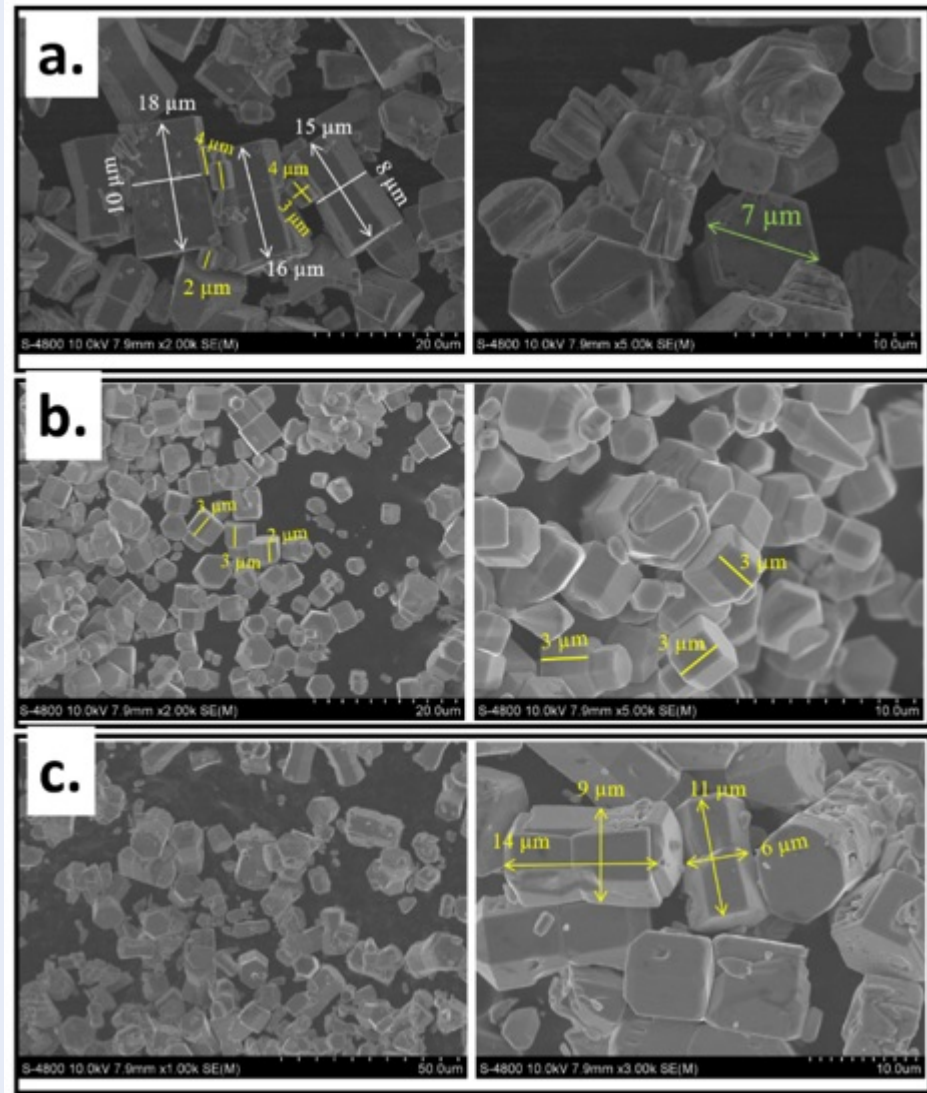
Đối với mẫu 2-1N-120 (Hình 2a), hình thái các hạt không đồng nhất, kích thước hạt từ 2-20 μm . Các



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy nhiệt

hạt có nhiều hình dạng khác nhau, từ các hạt hình dumbbell (kích thước bề dài ~ 15-18 μm , bề rộng ~ 6-8 μm) với bề mặt phẳng ít gồ ghề, các hạt hình lục lăng (kích thước bề dài ~ 2-4 μm , bề rộng ~ 2-4 μm), đến cách hạt có hình đĩa lục lăng xếp chồng lên nhau với đường kính vào khoảng 7 μm . Ngoài ra, còn các hạt nhỏ đa diện kết tụ trên bề mặt các hạt lớn. Đối với mẫu 2-1N-150 (Hình 2b và Hình 3a), hình thái các hạt có sự đồng đều cao hơn, kích thước vào khoảng 2-6 μm . Chủ yếu các hạt có hình lục lăng hai tầng, kích thước bề dài và rộng tập trung ở khoảng 3-4 μm , bề mặt phẳng không bị gồ ghề. Bên cạnh đó, các hạt khác có hình lục lăng và kích thước khoảng 2 μm . Sự

văng mặt của các hạt hình các đĩa lục lăng xếp chồng lên nhau trong mẫu này có thể được giải thích là sự kết tinh lại tạo thành hạt hình lục lăng hay lục lăng hai tầng⁷. Ngoài ra, điều này còn có thể được giải thích chính là do ở nhiệt độ 150°C, các đĩa lục lăng không được tạo thành mà các hạt lục lăng hai tầng được ưu tiên phát triển hơn từ các mầm $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Đối với mẫu 2-1N-180 (Hình 2c), hình thái các hạt lại không đồng nhất, kích thước các hạt vào khoảng 5-15 μm . Các hạt có nhiều hình dạng khác nhau, với dạng dumbbell là chủ yếu (kích thước bề dài ~ 11-14 μm , bề rộng 6-8 μm), có bề mặt gồ ghề. Bên cạnh đó, còn có một ít hạt hình lục lăng cũng có bề mặt gồ

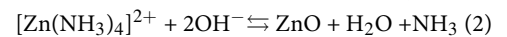
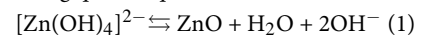


Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu thủy nhiệt hai bước với 1 mL NH₃ ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 2-1N-120, (b) 2-1N-150, (c) 2-1N-180.

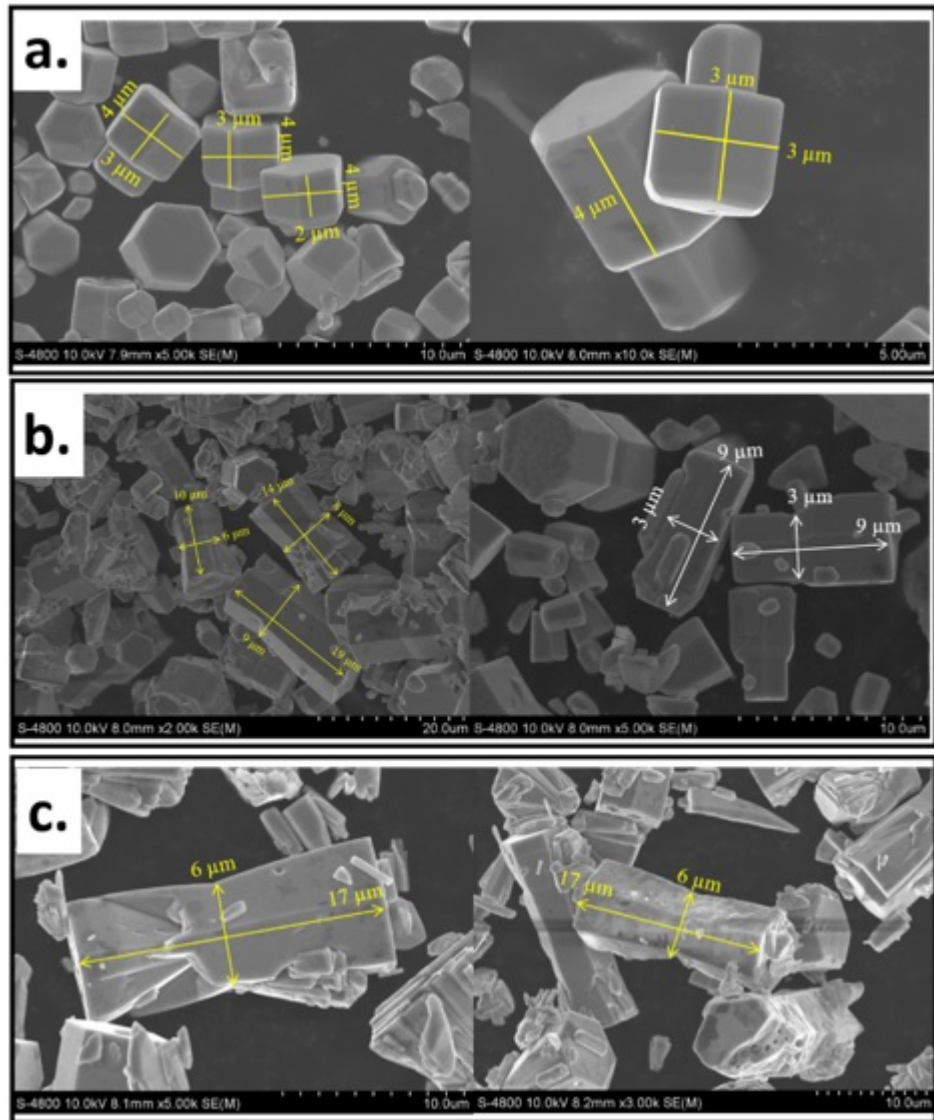
ghế, cùng với các hạt khác có hình dạng đĩa lục lăng xếp chồng lên nhau. Ngoài ra, chúng tôi còn quan sát thấy nhiều hạt lớn nhỏ khác nhau nằm rải rác xung quanh.

Như vậy, chúng ta có thể nhận thấy hình thái hạt của ZnO chịu sự ảnh hưởng rất lớn khi thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt. Khi thủy nhiệt ở 120°C, các hạt có kích thước lớn với nhiều hình dạng khác nhau, bề mặt phẳng. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 150°C, kích thước hạt lại giảm và hình dạng lại đồng nhất hơn. Tuy vậy, khi nhiệt độ thủy nhiệt là 180°C, kích thước hạt lại tăng lên, hình dạng lại trở nên không đồng nhất. Chúng tôi dựa vào sự hình thành tinh thể

của ZnO để biện luận về hiện tượng này. Khi sử dụng NH₃ như vậy trong dung dịch có mặt [Zn(OH)₄]²⁻ và [Zn(NH₃)₄]²⁺ đóng vai trò là các đơn vị phát triển tinh thể cung cấp Zn²⁺ cho việc hình thành ZnO thông qua các quá trình sau⁸:



Trong quá trình ủ nhiệt dung dịch kẽm acetate ở 90°C trong 1 giờ, sẽ làm tăng số lượng mầm Zn(OH)₂, thậm chí có thể làm tăng kích thước của mầm. Tuy nhiên, trong quá trình thực nghiệm, chúng tôi không quan sát thấy dung dịch bị đục, có thể là lượng mầm và kích thước mầm chưa quá lớn. Tinh thể ZnO được ưu tiên



Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu thủy nhiệt (a) hai bước (ký hiệu mẫu 2-1N-150) và (b) một bước (ký hiệu mẫu 1-1N-150) cả hai mẫu được thủy nhiệt với cùng lượng 1mL NH₃ ở 150°C, (c) mẫu thủy nhiệt hai bước với 2 mL NH₃ ở 150°C (ký hiệu mẫu 2-2N-150)

phát triển tinh thể theo hướng [0001] hay trục +c⁹, điều này là do mặt (0001) có mang điện tích dương thu hút các đơn vị phát triển tinh thể [Zn(OH)₄]²⁻. Do đó, hình dạng hạt sẽ chủ yếu là các hình que lục lăng hay dumbbell, đây cũng chính là hình dạng hạt chiếm ưu thế trong nghiên cứu của chúng tôi. Sự có mặt của các hạt có nhiều hình dạng lớn nhỏ khác nhau có thể gây ra bởi sự va chạm ngẫu nhiên của các mầm tinh thể tạo thành. Ngoài ra, chúng ta có thể giải thích hiện tượng này theo sự hình thành các hạt theo cơ chế phát triển ưu thế theo trục +c nhưng do sự có mặt của OH⁻ có thể hòa tan trở lại của ZnO nên làm cho các

hạt đáng lẽ có hình dạng lục lăng thì bị “ăn mòn” làm xuất hiện nhiều hình dạng ZnO có kích thước lớn nhỏ khác nhau.

Như vậy, ở nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C quá trình hình thành và phát triển tinh thể ZnO ban đầu diễn ra ưu tiên hơn quá trình hòa tan làm kích thước hạt lớn (phương trình phản ứng (1) và (2)). Khi hạt lớn lên thì quá trình phát triển tinh thể có thể chậm lại và các đơn vị phát triển tinh thể có xu hướng tạo thành tinh thể nhỏ khác do có sự va chạm với nhau. Bên cạnh đó, cũng có sự đóng góp của sự “ăn mòn” nên các tinh thể nhỏ này bị hòa tan ở các rìa hạt làm cho chúng

có hình dạng khó xác định được. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 150°C, có thể lúc này quá trình hòa tan và kết tinh được cân bằng, hạn chế sự hình thành quá nhanh ZnO. Tốc độ phát triển tinh thể vừa phải nên hạt ZnO hình thành không quá lớn cũng không quá nhỏ. Xu hướng phát triển hạt theo kiểu lục lăng hai tầng, hình thái này chiếm số lượng áp đảo nên được quan sát thấy trong hình ảnh SEM. Hình dạng đồng nhất của hạt ZnO cũng có thể được cho rằng bởi việc ủ nhiệt 90°C tạo độ đồng đều cho các mầm tinh thể ban đầu, cùng với điều kiện thích hợp làm cho việc ưu tiên phát triển tinh thể. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 180°C, quá trình kết tinh và hòa tan ZnO diễn ra mạnh mẽ. Các đơn vị phát triển tinh thể sẽ có xu hướng tham gia vào việc phát triển tinh thể mảnh liệt hơn, tinh thể được sinh ra một cách ồ ạt. Mặt khác, cùng với quá trình này, thì quá trình “ăn mòn” cũng diễn ra mạnh mẽ không kém, làm cho kích thước hạt nhỏ hơn trường hợp ở 120°C, kèm theo đó là sự gồ ghề, bề mặt các hạt không bằng phẳng.

Hình 4 biểu diễn kết quả phổ Raman của các mẫu ZnO thủy nhiệt hai bước thay đổi nhiệt độ. Các mẫu có vị trí và cường độ mũi dao động gần giống nhau. Các mũi dao động đặc trưng của ZnO được quan sát thấy là $E_{2L}(Low) \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{2H}-E_{2L} \sim 330 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(TO) \sim 380 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(TO) \sim 407 \text{ cm}^{-1}$ và $E_{2H}(High) \sim 437 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰. Trong đó, mũi dao động $E_{2H}(High)$ có cường độ cao và mũi nhọn đặc trưng cho pha Wurzite của ZnO, điều này phù hợp với kết quả XRD¹¹. Bên cạnh đó, ở mẫu 2-1N-150 xuất hiện mũi của $E_1(TO)$ cho thấy sự khác biệt của mẫu này so với hai mẫu còn lại. Ngoài ra, chúng tôi cũng quan sát thấy mũi của ở các vị trí khoảng 646 cm^{-1} cho thấy đây có thể là các mũi dao động liên quan đến N pha tạp vào ZnO^{12,13}.

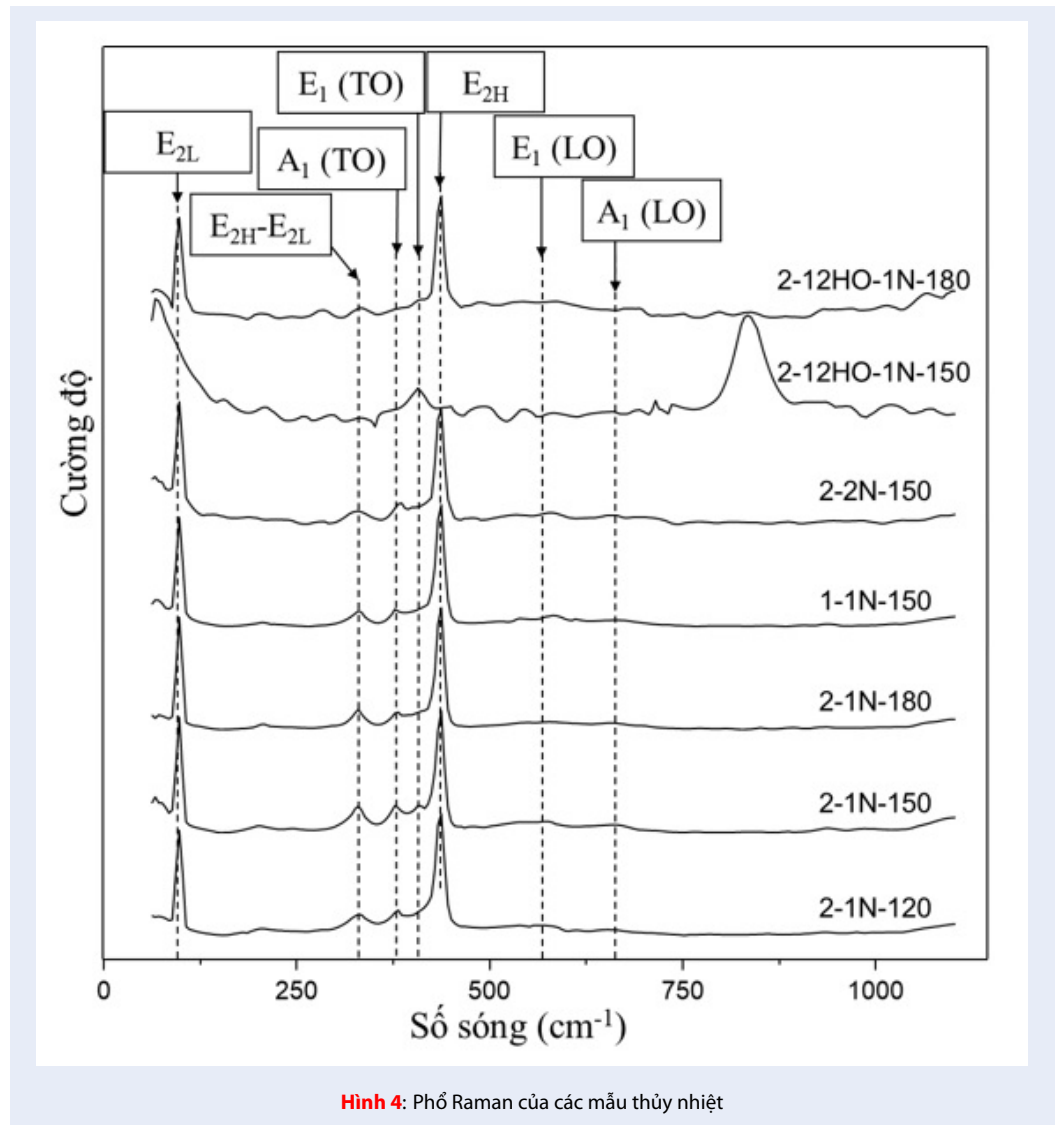
Hình 5 thể hiện phổ IR của các mẫu thủy nhiệt hai bước ở các nhiệt độ khác nhau. Mũi dao động ở vị trí khoảng $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ lần lượt là mũi dao động hóa trị và biến dạng của nhóm -OH trên bề mặt hoặc trong phân tử H_2O hấp phụ¹⁴. Bên cạnh đó, mũi dao động tại số sóng $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ có thể là mũi của N-H, mũi này xuất hiện càng rõ rệt khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 120°C lên 150°C. Khi nhiệt độ thủy nhiệt đạt 180°C thì có vẻ mũi này chồng lấn với mũi của nhóm -OH, tạo ra một mũi hấp thụ khá rộng và mạnh. Mũi dao động ở vị trí khoảng $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ và 1420 cm^{-1} được cho là của nhóm nhóm $-\text{COO}^-$ ¹⁵, đây có thể là tàn dư của ion acetate. Vùng khoảng từ $400-550 \text{ cm}^{-1}$, chính là vùng vân tay đặc trưng của dao động Zn-O. Chúng tôi quan sát thấy vùng hấp thụ này có sự chuyển biến lớn khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 150°C lên 180°C, có thể lý giải là ở nhiệt độ cao khắc nghiệt hơn đã làm cho bề mặt của

ZnO bị biến đổi mạnh dẫn đến các mũi hấp thụ ở vùng vân tay cũng trở nên phức tạp hơn. Ngoài ra, chúng tôi còn quan sát thấy các mũi ở vị trí $\sim 1396 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, các mũi này được cho là các dao động hóa trị của Zn-N và N-Zn-O¹⁶, điều này có thể chứng minh được sự có mặt của N trên bề mặt của ZnO. Ở nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C, các mũi dao động có liên quan đến N khá yếu, tuy nhiên, lên đến 150°C và 180°C thì cường độ của các mũi này tăng lên rõ rệt. Điều này cùng với dữ liệu phổ Raman, cho thấy sự xuất hiện của N trên bề mặt của ZnO. Thêm vào đó, từ phân tích XRD, chúng ta có thể thấy sự xuất hiện của hiện của mũi nhiều xạ nhỏ bên cạnh mũi của ZnO Wurzite ở mẫu 2-1N-180, cho thấy rất có thể sự có mặt của N làm ảnh hưởng lên cấu trúc của ZnO. Mặc dù, mục tiêu ban đầu của nghiên cứu không nhằm pha tạp N, nhưng việc thủy nhiệt ở nhiệt độ cao đến 180°C đã gây ảnh hưởng không nhỏ đến cấu trúc của ZnO. Những kết quả này cũng phù hợp với quan sát qua ảnh SEM, trong đó, bề mặt ZnO của mẫu 2-1N-180 đã cho thấy sự gồ ghề, không bằng phẳng.

Ảnh hưởng của quá trình ủ dung dịch trong thủy nhiệt hai bước

Chúng tôi cũng tiến hành thêm việc so sánh mẫu thủy nhiệt hai bước và một bước với cùng lượng 1 mL NH_3 cùng thủy nhiệt ở nhiệt độ 150°C để có thể có một bức tranh tổng quát hơn về sự ảnh hưởng của việc ủ nhiệt dung dịch ở 90°C trong 1 giờ lên hình thái hạt ZnO. Giảm độ XRD của mẫu 1-1N-150 này cũng được thể hiện trong Hình 1 cho thấy được sự hình thành của pha ZnO Wurzite. Khi so sánh ảnh SEM của các mẫu thủy nhiệt hai bước và một bước, lần lượt, trong Hình 3a và Hình 3b. Mẫu thủy nhiệt một bước (1-1N-150) cho thấy hình dạng của các hạt ZnO khá đa dạng từ dạng dumbbell (bề dài $\sim 9 - 19 \mu\text{m}$, bề rộng $\sim 5 - 8 \mu\text{m}$), lục lăng chóp (bề dài $\sim 9 \mu\text{m}$, bề rộng $\sim 3 - 4 \mu\text{m}$), lục lăng hai tầng (bề dài $\sim 9 \mu\text{m}$, bề rộng $\sim 3 \mu\text{m}$), cùng với các hình dạng hạt nhỏ khác. Như vậy, việc nung ủ dung dịch cho thấy được sự kiểm soát tốt hơn hình dạng và kích thước hạt của ZnO thành phẩm tốt hơn mẫu không được nung ủ. Điều này có thể được giải thích là khi thủy nhiệt một bước số lượng mầm $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ban đầu ít hơn và có kích thước mầm nhỏ hơn, nên khi cho NH_3 vào sẽ làm xuất hiện ồ ạt các mầm $\text{Zn}(\text{OH})_2$ khác lớn nhỏ khác nhau. Do đó, việc phát triển tinh thể ZnO trong quá trình thủy nhiệt một bước sẽ phức tạp hơn từ đó có thể gây nên việc hình thành của nhiều hình dạng hạt có kích thước lớn nhỏ khác nhau.

Các phân tích Raman, IR (Hình 4 và 5) cũng cho thấy được sự có mặt của N trên bề mặt của ZnO. Đối với



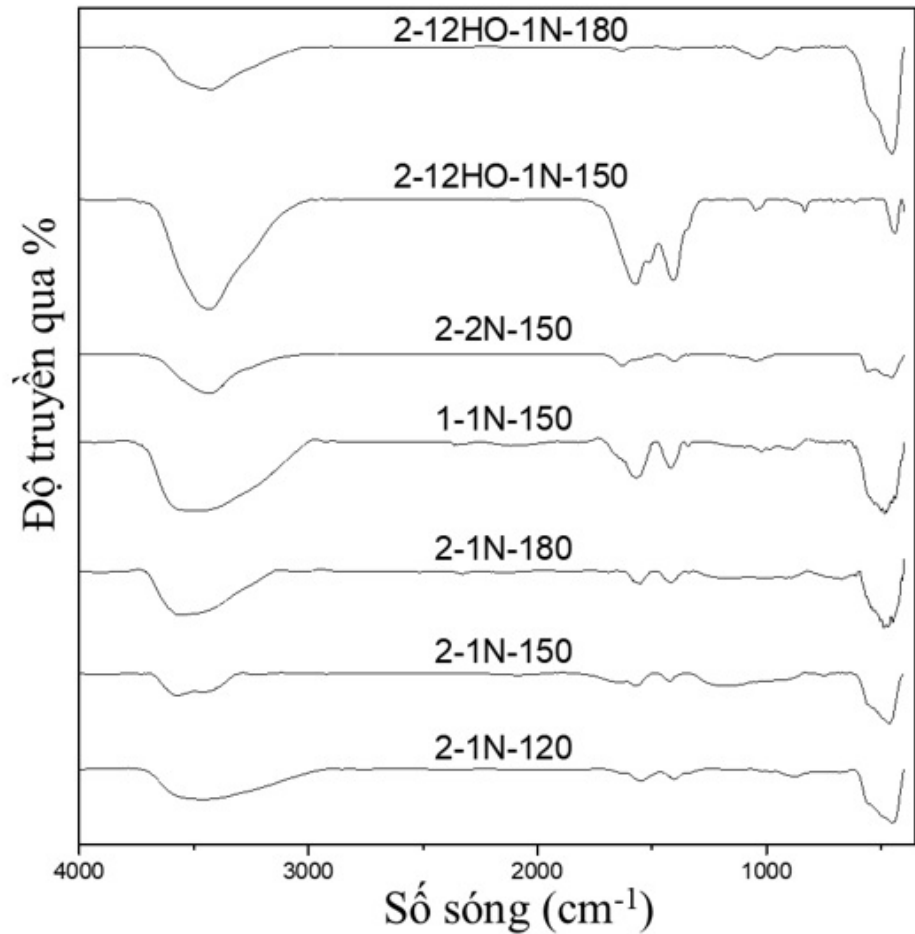
Hình 4: Phổ Raman của các mẫu thủy nhiệt

phổ IR của mẫu 1-1N-150, chúng tôi quan sát thấy các mũi vùng vân tay của ZnO khá phức tạp so với mũi của mẫu 2-1N-150. Ngoài ra, các mũi dao động khác như nhóm -OH, -NH, Zn-N và N-Zn-O cũng cho thấy sự tăng lên về cường độ. Điều này cho thấy sự ảnh hưởng của N cũng trở nên mạnh hơn. Như vậy, việc nung ủ dung dịch đã cho thấy sự ảnh hưởng vô cùng mạnh mẽ lên không những kích thước mà còn cả nhóm chức bề mặt của vật liệu.

Ảnh hưởng của nồng độ NH₃ trong thủy nhiệt hai bước

Chúng tôi tiếp tục tiến hành việc thay đổi NH₃ để xem xét sự ảnh hưởng của nồng độ NH₃ lên hình thái của ZnO. Giảm độ XRD của mẫu 2-2N-150 cho thấy mẫu thu được là ZnO pha Wurtzite (Hình 1). Tương tự như

trong những mẫu thủy nhiệt hai bước khác, chúng tôi quan sát thấy những mũi dao động đặc trưng của pha Wurtzite ZnO trong phổ Raman (Hình 4). Khi so sánh mẫu này với mẫu 2-1N-150, các mũi liên quan đến sự có mặt N trên bề mặt cũng xuất hiện trong phổ IR (Hình 5), trong đó có thể quan sát thấy rằng mũi ở ~ 3450 cm⁻¹ (vùng liên quan đến dao động O-H) của mẫu 2-2N-150 giảm cường độ xuống và mũi ở ~ 3400 cm⁻¹ (vùng liên quan đến dao động N-H) trở nên nhọn hơn. Thêm vào đó, vùng vân tay của ZnO cũng có sự thay đổi khá mạnh, chúng tôi quan sát thấy sự tách peak rõ rệt kèm với sự phức tạp của mũi dao động trong mẫu 2-2N-150 hơn so với mẫu 2-1N-150. Từ các kết quả này, chúng tôi nhận xét rằng nồng độ NH₃ lớn hơn đã làm ảnh hưởng mạnh lên nhóm chức bề mặt của ZnO.

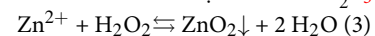


Hình 5: Phổ IR của các mẫu thủy nhiệt

Hình 3c cho thấy hình ảnh SEM của mẫu 2-2N-150, trong đó, sự hình thành hạt chủ yếu là dạng dumbbell với kích thước dài vào khoảng 17 μm với bề rộng vào khoảng 6 μm . Việc kích thước hạt của mẫu này lớn hơn mẫu 2-1N-150, có thể dễ dàng được giải thích bởi sự có mặt của nhiều đơn vị phát triển tinh thể hơn (do nồng độ NH_3 cao hơn). Sự phát triển tinh thể, tuy vậy, lại trở nên phức tạp hơn nên làm cho hạt có hình dạng không đồng đều, trong đó có sự xuất hiện của nhiều dạng hạt khác nhau. Bên cạnh đó, chúng tôi quan sát thấy bề mặt của hạt gồ ghề, có thể là do sự phát triển tinh thể ồ ạt kèm với sự “ăn mòn” do nồng độ của NH_3 cao nên đã làm ảnh hưởng lên hình thái hạt, điều này tương đồng với kết quả phổ IR thông qua sự ảnh hưởng lên các liên kết Zn-O trên bề mặt.

Ảnh hưởng của mầm tinh thể ban đầu khi nung ủ dung dịch kẽm acetate có mặt H_2O_2

Việc thay đổi kích thước và số lượng mầm ban đầu đã cho thấy được sự ảnh hưởng lớn lên kích thước và hình thái của mẫu thủy nhiệt như đã trình bày ở phần trên. Chúng tôi tiếp tục thay đổi điều kiện ban đầu với việc dùng H_2O_2 để nung ủ cùng với dung dịch muối kẽm acetate nhằm tạo thành ZnO_2 5:



Hình 1 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy nhiệt khi có mặt thêm H_2O_2 . Chúng ta có thể dễ dàng quan sát được ở nhiệt độ thủy nhiệt 150 $^\circ\text{C}$ chưa có sự hình thành pha ZnO Wurzite. Ở nhiệt độ này thành phần pha là ZnO_2 chiếm chủ yếu (PDF 00-013-0311) và có một vài mũi nhiễu xạ của ZnO với cường độ thấp. Phân tích định lượng pha bằng phần mềm Fullprof cho thấy ZnO_2 chiếm đến 95 % trong khi ZnO chỉ chiếm cỡ 5 %. Như vậy, trong điều kiện

thí nghiệm của chúng tôi vẫn không đạt được ZnO như trong các nghiên cứu của Li et al.⁵, cho dù nhiệt độ thủy nhiệt của họ chỉ ở 120 °C. Bên cạnh đó, nhóm tác giả Hsu et al.⁴ đã cho thấy sự chuyển hóa đạt được ZnO ở 150 °C là cỡ 75 % và đạt 100 % khi thủy nhiệt ở 180 °C. Do đó, chúng tôi tiếp tục tiến hành thử việc thủy nhiệt ở 180 °C với mẫu 2-12HO-1N-180. Theo giản đồ XRD trong Hình 1, chúng tôi quan sát thấy sự xuất hiện pha ZnO Wurzite và thành phần pha đã đạt 100 %, không còn xuất hiện pha ZnO₂ nữa. Chúng tôi nhận thấy sự khác biệt của mẫu này 2-12HO-1N-180 với mẫu 2-1N-180 là không có sự xuất hiện mũi lạ ở cạnh mũi chính, cho thấy việc hình thành của pha khác với Wurzite đã được giảm thiểu. Rất có thể điều kiện mầm ban đầu đã gây ra sự khác biệt này.

Hình 6a thể hiện ảnh SEM của các mẫu thủy nhiệt 2-12HO-1N-150. Các hạt ZnO₂ có nhiều hình dạng khác nhau, tựu chung là hình cầu hay các hạt có góc cạnh và có độ kết tụ cao, có thể thấy rằng các mẫu này bao gồm các hạt nhỏ (vài chục nm) kết tụ thành những hạt có kích thước lớn hơn đến khoảng vài trăm nm. Cùng với giản đồ XRD, ta thấy mũi nhiều xạ có bề rộng mũi khá lớn cho thấy kích thước tinh thể nhỏ, điều này phù hợp với phân tích SEM. Hình 6b là ảnh SEM của mẫu 2-12HO-1N-180, chúng tôi quan sát thấy chủ yếu hình dạng hạt thu được có xu hướng phát triển thành hình que lục lăng (có kích thước bề dài ~30-36 μm, bề rộng ~11 μm) và bó que lục lăng (bề dài ~ 85-110 μm). Điều này có thể được giải thích có thể là do cơ chế phát triển tinh thể ZnO từ mầm ban đầu bao gồm cả ZnO₂ và Zn(OH)₂. Với kích thước hạt khá lớn và hình dạng que lục lăng, chúng ta có thể thấy được tốc độ phát triển tinh thể theo hướng [0001] rất mạnh. Hình thái hạt dạng que lục lăng và bó que lục lăng cũng được quan sát thấy trong nghiên cứu của tác giả Li et al.⁵. Điều này có thể là do việc phát triển dạng bó que lục lăng cần thêm điều kiện là phải phát triển từ dạng que lục lăng theo cơ chế đã nêu ở trên.

Hình 4 thể hiện phổ Raman của các mẫu thủy nhiệt có dùng thêm H₂O₂ để tạo mầm ZnO₂ ban đầu. Đối với mẫu 2-12HO-1N-150, các vị trí mũi ~ 407 cm⁻¹, 834 cm⁻¹ tương ứng với các mũi dao động có mặt trong ZnO₂¹⁷. Mũi ở vị trí ~ 437 cm⁻¹ đặc trưng cho ZnO pha Wurzite gần như không thấy xuất hiện trong mẫu thủy nhiệt 2-12HO-1N-150 mà lại xuất hiện mạnh ở mẫu 2-12HO-1N-180, điều này là phù hợp với kết quả phân tích XRD. Đối với mẫu 2-12HO-1N-180, các mũi khác như E_{2H}-E_{2L}, A₁(TO) hay E₁(TO) vẫn xuất hiện nhưng có vẻ đã yếu hơn so với các mẫu trước. Mặt khác, mũi ở vị trí 580 cm⁻¹ và 646 cm⁻¹, vẫn xuất hiện cho thấy sự có mặt của N trên bề mặt của ZnO. Tuy nhiên, có vẻ cường độ của mũi này đã yếu hơn hẳn so với các mẫu trong trường hợp thủy nhiệt hai

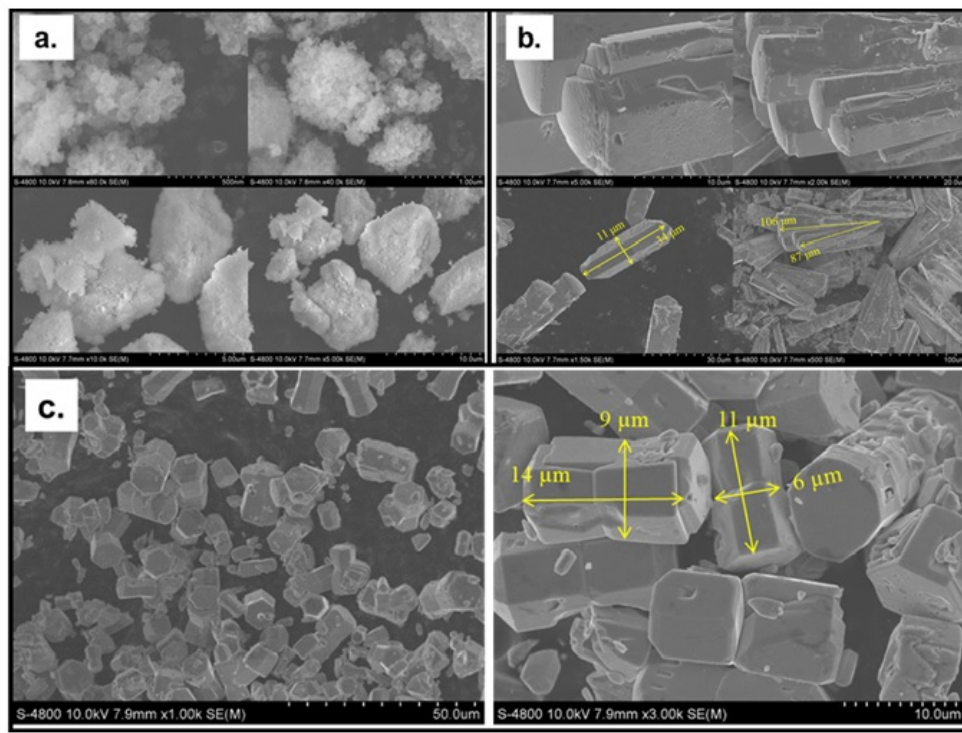
bước không có mặt H₂O₂. Phổ IR của các mẫu thủy nhiệt có dùng thêm H₂O₂ để tạo mầm ZnO₂ ban đầu được biểu diễn trong Hình 5. Các mũi ở vùng vân tay của ZnO cũng xuất hiện nhưng khá yếu đối với mẫu 2-12HO-1N-150, nhưng lại mạnh với mẫu 2-12HO-1N-180. Khi so sánh hai mẫu thủy nhiệt hai bước, lần lượt, có và không có H₂O₂ (2-12HO-1N-180 và 2-1N-180) ở cùng điều kiện là 180 °C, chúng tôi thấy rằng các nhóm chức trên bề mặt của hai mẫu có sự khác biệt lớn. Trong khi các mũi dao động liên quan đến ZnO của mẫu 2-1N-180 rất phức tạp thì đối với mẫu 2-12HO-1N-180 các mũi lại rất rõ ràng. Ngoài ra, cả hai mẫu đều cho thấy những dao động liên quan đến N. Tuy nhiên, mẫu 2-12HO-1N-180 cho thấy các dao động liên quan đến N có cường độ thấp hơn so với mẫu 2-1N-180. Như vậy, cùng với phổ Raman, chúng ta có thể thấy được mẫu 2-12HO-1N-180 vẫn còn N trên bề mặt nhưng về lượng đã ít hơn. Kết hợp với phân tích XRD, chúng ta có thể thấy được đối với trường hợp mầm ban đầu là ZnO₂, sự ảnh hưởng của N lên cấu trúc và bề mặt của ZnO đã giảm đáng kể.

KẾT LUẬN

Trong bài nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt. Trong đó, việc áp dụng quá trình nung ủ dung dịch để tạo mầm Zn(OH)₂ ban đầu cũng như là nhiệt độ thủy nhiệt đã ảnh hưởng mạnh lên hình thái và các nhóm chức trên bề mặt của ZnO. Mẫu thủy nhiệt hai bước ở nhiệt độ 150 °C cho thấy độ đồng đều tương đối về mặt hình dạng và kích thước hạt. Bên cạnh đó, tất cả các mẫu thủy nhiệt đều cho thấy có sự hiện diện các dao động của các liên kết liên quan đến N trên bề mặt. Ngoài ra, đối với mẫu thủy nhiệt hai bước không có H₂O₂ ở 180 °C cho thấy có khả năng N đã ảnh hưởng lên cả cấu trúc của ZnO. Mặt khác, đối với mẫu có mầm ban đầu là ZnO₂ (2-12HO-1N-180) thì nhiệt độ thủy nhiệt phải đạt đến 180 °C mới cho thấy việc hình thành pha 100% ZnO Wurzite nhưng cấu trúc lại không bị ảnh hưởng như trong trường hợp thủy nhiệt hai bước (mẫu 2-1N-180), ngoài ra còn có sự xuất hiện thêm của hình thái bó que lục lăng với kích thước lớn. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng quan sát thấy sự ảnh hưởng của NH₃ lên bề mặt của ZnO cũng đã được giảm xuống thông qua các phương pháp phân tích IR và Raman. Như vậy, bản chất mầm ban đầu đã cho thấy được sự ảnh hưởng rất lớn đến không những hình thái mà còn cả các nhóm chức trên bề mặt của ZnO.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên thông qua đề tài mã số T2019-14



Hình 6: Ảnh SEM của mẫu (a) 2-12HO-1N-150, (b) 2-12HO-1N-180 và (c) 2-1N-180

DANH MỤC VIẾT TẮT

XRD: X-ray diffraction

SEM: Scanning Electron Microscope

IR: Infrared spectroscopy

XUNG ĐỘ LỢI ÍCH

Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Phạm Mỹ Quyên: thực hiện thực nghiệm chính, thu thập và xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

Nguyễn Thế Luân: xử lý kết quả, đóng góp chuyên môn chỉnh sửa bản thảo.

Huỳnh Thị Thiên Trang: thực hiện một số thực nghiệm đóng góp vào nghiên cứu.

Huỳnh Tấn Vũ: chuẩn bị bản thảo, xử lý kết quả, đóng góp chuyên môn chỉnh sửa bản thảo, gửi bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yang Z, Ye Z, Zhao B, Zong X, Wang P. Synthesis of ZnO nanobundles via Sol-Gel route and application to glucose biosensor. *J Sol-Gel Sci Technol* [Internet]. . 2010;54(3):282–285. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2191-z>.
2. Coleman VA, Jagadish C. Basic Properties and Applications of ZnO. In: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* [Internet]. Elsevier;2006:1–20. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>.

1016/B978-008044722-3/50001-4.

3. Kolodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* (Basel) [Internet]. 2014;7(4):2833–2881. PMID: 28788596. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
4. Hsu C-C, Wu NL. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2005;172(3):269–274. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.12.014>.
5. Li X, Zhang F, Ma C, Deng Y, Wang Z, Elingarami S, et al. Controllable Synthesis of ZnO with Various Morphologies by Hydrothermal Method. *J Nanosci Nanotechnol* [Internet]. 2012;12(3):2028–2036. PMID: 22755016. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5177>.
6. Farha AH, Al Naim AF, Mazher J, Nasr O, Alouane MHH. Structural and Optical Characteristics of Highly UV-Blue Luminescent ZnNiO Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method. *Materials* (Basel) [Internet]. 2020;13(4):879. PMID: 32075345. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma13040879>.
7. Bamiduro F, Ward MB, Brydson R, Milne SJ. Hierarchical growth of ZnO particles by a hydrothermal route. *J Am Ceram Soc*. 2014;97(5):1619–1624. Available from: <https://doi.org/10.1111/jace.12809>.
8. Thein MT, Pung SY, Aziz A, Itoh M. The role of ammonia hydroxide in the formation of ZnO hexagonal nanodisks using sol-gel technique and their photocatalytic study. *J Exp Nanosci* [Internet]. 2015;10(14):1068–1081. Available from: <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.953609>.
9. Baruah S, Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci Technol Adv Mater* [Internet]. 2009;10(1):013001. PMID: 27877250. Available from: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>.

10. Russo V, Ghidelli M, Gondoni P, Casari CS, Li Bassi A. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *J Appl Phys* [Internet]. 2014;115(7):073508. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.4866322>.
11. Khan TM, Bibi T, Hussain B. Synthesis and optical study of heat-treated ZnO nanopowder for optoelectronic applications. *Bull Mater Sci*. 2015;38(7):1851–1858. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1103-9>.
12. Kaschner A, Haboek U, Strassburg M, Strassburg M, Kaczmarczyk G, Hoffmann A, et al. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2002;80(11):1909–1911. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1461903>.
13. Saito K, Hosokai Y, Nagayama K, Ishida K, Takahashi K, Konagai M, et al. MOCVD growth of monomethylhydrazine-doped ZnO layers. *J Cryst Growth* [Internet]. 2004;272(1-4):805–809. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.09.003>.
14. Muthukumar S, Gopalakrishnan R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2012;34(11):1946–1953. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>.
15. Montero-Muñoz M, Ramos-Ibarra JE, Rodríguez-Páez JE, Teodoro MD, Marques GE, Sanabria AR, et al. Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018;448:646–654. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.105>.
16. Prabakaran E, Pillay K. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with cabbage morphology as a catalyst for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light. *RSC Adv* [Internet]. 2019;9(13):7509–7535. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8RA09962F>.
17. Palma-Palma HE, Camacho-López M, Camacho-López MA, Vilchis-Néstor AR. Preparation of zinc peroxide nanoparticles by laser ablation of solid in liquids. *Superf y Vacío* [Internet]. 2015;28(3):74–77. Available from: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212015000300074.

Synthesis of ZnO material: A new approach by hydrothermal method

Pham My Quyen, Nguyen The Luan, Huynh Thi Thien Trang, Huynh Tan Vu*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) material possesses various morphologies which have given ZnO many fascinating applications in practice. Thus, the controlled synthesis of morphology and size of ZnO microstructures has attracted great interest. Many synthetic methods exhibited their effectiveness in producing pure ZnO, and the hydrothermal synthesis expresses its own considerable advantages for controlling the morphology of ZnO with low particle-size distribution. Moreover, the hydrothermal synthesis can be performed under mild condition rather than the conventional harsh ceramic method. In this work, we performed hydrothermal synthesis by altering different initial seeds by pre-treating of Zinc acetate solution prior to hydrothermal action. Characterization methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman and Infrared (IR) spectroscopy were used to determine the morphology and surface functional groups of ZnO final products. Firstly, we processed the pretreatment of Zinc acetate solution by annealing it at 90°C for 1h before putting the solution into autoclave together with NH₃ solution for hydrothermal synthesis (this process is called as two-step hydrothermal synthesis). Secondly, the reaction temperatures (120°C, 150°C, 180°C) were investigated to provide the role of temperature synthesis in controlling size and shape of ZnO, and at 150°C, ZnO particles were formed with reasonable uniform morphology. Finally, we examined the effects of initial seeds by pre-treating Zinc acetate solution with H₂O₂, or, the initial seeds change from only Zn(OH)₂ (without H₂O₂) to mutual existence of Zn(OH)₂ and ZnO₂ (with H₂O₂). In this case, ZnO Wurtzite phase was obtained with 100% purity at 180°C, or at higher temperature than other samples whose ZnO Wurtzite phase was formed at only 150°C. The results show that the nature of initial seeds greatly impact not only on the shape and size, but also on the surface functional groups of ZnO final product.

Key words: ZnO, ZnO₂, morphology, hydrothermal synthesis

Department of Inorganic Chemistry and Applied, Faculty of Chemistry, University of Science, VNU-HCM

Correspondence

Huynh Tan Vu, Department of Inorganic Chemistry and Applied, Faculty of Chemistry, University of Science, VNU-HCM

Email: htvu@hcmus.edu.vn

History

- Received: 21-10-2020
- Accepted: 18-12-2020
- Published: 01-2-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.963



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Quyen P M, Luan N T, Trang H T T, Vu H T. **Synthesis of ZnO material: A new approach by hydrothermal method.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):993-1004.