



Tổng hợp các tấm nano CuO bằng phương pháp thủy nhiệt Synthesis of CuO nanosheets via hydrothermal method

Nguyễn Lê Mỹ Linh, Bạch Thị Kim Hiếu

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi – Thành phố Huế

*Email: nlmlinh@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/5/2021

Accepted: 25/7/2021

Published: 20/8/2021

Keywords:

CuO, nanosheets, hydrothermal method

ABSTRACT

In this paper, CuO nanosheets were successfully synthesized by a simple hydrothermal method. The synthesized CuO nanosheets were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) scanning electron microscopy (SEM) Fourier Transform Infrared (FTIR) surface area analysis (BET). Several factors influencing the synthesis of material such as concentration of NaOH, hydrothermal temperature and hydrothermal time were studied. Scanning electron microscopy (SEM) investigation reveals that CuO nanosheets have the length of about 500 - 1000 nm. N₂ adsorption-desorption isotherm experiment shows that the BET specific surface area of obtained CuO nanosheets is 12.78 m²/g.

Giới thiệu chung

Vật liệu oxit kim loại có cấu trúc nano đã thu hút nhiều sự chú ý vì tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của nó. Những tính chất vật lý và hóa học này phụ thuộc nhiều vào kích thước, hình dạng, thành phần và cấu trúc của tinh thể nano. Nhiều phương pháp hóa học, vật lý và hóa lý được sử dụng để tổng hợp loại vật liệu này. Vấn đề là làm thế nào để kiểm soát kích thước và hình thái vật liệu trong quá trình điều chế.

Đồng oxit (CuO) đang là đối tượng được quan tâm nhiều trong số các nghiên cứu về oxit kim loại chuyển tiếp vì tính chất đặc biệt của nó (CuO là bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm hẹp (1.2 eV với CuO dạng khối) là thành phần cơ bản của một số vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao cũng như các vật liệu kháng từ khổng lồ) [1]. Vật liệu nano CuO với diện tích bề mặt lớn có những đặc tính lý hoá và vật lý vượt trội so với các vật liệu dạng khối nhỏ hoặc siêu nhỏ của chúng. Loại vật liệu này đã được nghiên cứu sâu vì nó là đối

tượng được ứng dụng ở nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm cảm biến khí [2, 3], xúc tác [4-7], điện hóa [7]. Do đó, CuO kích thước nano với các hình dạng và kích thước khác nhau như hạt nano [8], ống nano một chiều [9], dây nano / thanh nano [2, 9, 10], các tấm nano [và một số vật liệu nano ba chiều [11] dạng hình cầu và hình con nhím đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau [1].

Trong nghiên cứu này, các tấm nano CuO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần pha, hình thái của vật liệu nano CuO cũng đã được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp nano CuO như sau:

- Hòa tan 3,76 gam Cu(NO₃)₂.3H₂O bằng 50 mL nước cất, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.011>

750 vòng/ phút, vừa khuấy vừa nhỏ từ từ từng giọt đến hết 40 mL dung dịch NaOH với nồng độ khác nhau. Khuấy đều hỗn hợp trong 20 phút, cho toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon rồi chuyển vào autoclave, đậy thật kín và đặt trong tủ sấy ở những nhiệt độ và thời gian xác định.

- Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc kết tủa đen thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc có pH ≈ 7 . Sản phẩm thu được sấy khô ở 80 °C.

Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu như: nồng độ NaOH, nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt.

Trong nghiên cứu này, 3 yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu đã được khảo sát:

- Nồng độ NaOH: cố định thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thay đổi nồng độ NaOH 1,0 ; 2,0; 3,0 mol.L⁻¹.

- Nhiệt độ thủy nhiệt: cố định thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nồng độ NaOH 1,0 mol.L⁻¹, thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt 110 °C, 120 °C, 130 °C.

- Thời gian thủy nhiệt: cố định nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, nồng độ NaOH 1,0 mol.L⁻¹, thay đổi thời gian thủy nhiệt 2 giờ, 6 giờ, 12 giờ và 24 giờ.

Đặc trưng vật liệu

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 α . Các dao động của liên kết được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu). Hình thái bề mặt vật liệu được đo trên máy SEM JMS-5300LV. Đặc trưng xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ ở 77K trên thiết bị Tri Star 3000 (Mỹ). Trước khi đo, các mẫu được xử lý chân không ở 110 °C trong 6 giờ.

Kết quả và thảo luận

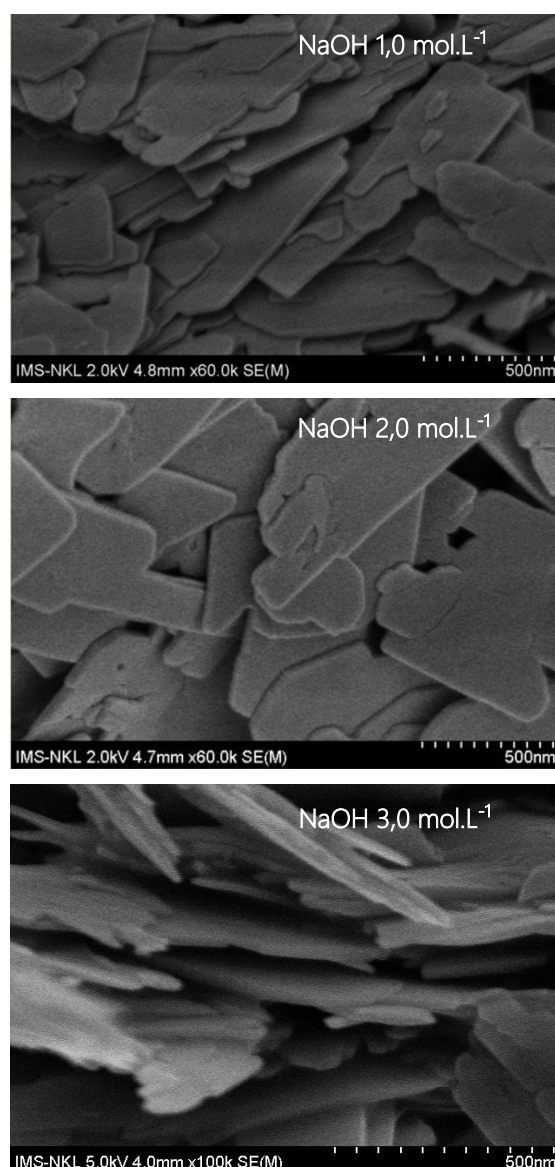
Ảnh hưởng của nồng độ NaOH

Như đã trình bày ở phần thực nghiệm, vật liệu CuO được tổng hợp ở những nồng độ NaOH 1,0; 2,0; 3,0 mol.L⁻¹. Hình 1 trình bày ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nồng độ NaOH khác nhau.

Mẫu CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹ bao gồm các tấm nano mỏng có chiều dài trung bình khoảng 500 – 1000 nm. Mẫu CuO tổng hợp trong

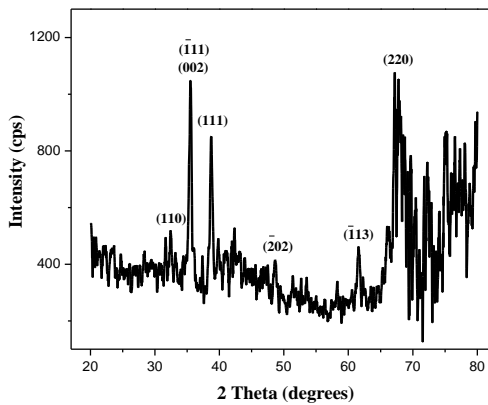
dung dịch NaOH 2,0 mol.L⁻¹ cũng bao gồm các tấm nano nằm riêng lẻ có kích thước đồng đều. Như vậy ít có sự thay đổi hình thái khi nồng độ NaOH thay đổi từ 1,0 mol.L⁻¹ đến 2,0 mol.L⁻¹.

Tuy nhiên khi nồng độ NaOH tăng lên 3,0 mol.L⁻¹ thì các tấm nano thu được có kích thước không đồng đều có thể do sự vỡ vụn các tấm nano có kích thước lớn. Từ đó nhận thấy nồng độ NaOH ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu tổng hợp vì ion OH⁻ liên quan mật thiết đến phản ứng hình thành CuO có cấu trúc nano. Từ nghiên cứu này, chúng tôi chọn mẫu CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹ để nghiên cứu thành phần pha của vật liệu.



Hình 1: Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nồng độ NaOH khác nhau

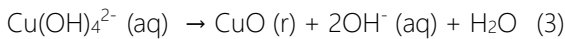
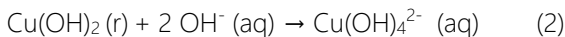
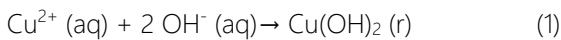
Thành phần pha của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng giản đồ XRD như hình 2.



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹

Giản đồ XRD của CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹ xuất hiện các pic ở 2θ khoảng 32,42°; 35,48°; 38,69°; 48,62°; 61,55°; 67,22°—tương ứng với các mặt phản xạ (110) (002, 111) (111, 200) (202) (113) (220) tương tự với phổ chuẩn của tinh thể CuO (JCPDS 45–937). Ngoài pha tinh thể CuO, chúng tôi không quan sát thấy các nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể Cu(OH)₂ hay Cu₂O, điều này cho thấy điều kiện thực nghiệm khảo sát thu được CuO có độ tinh khiết cao.

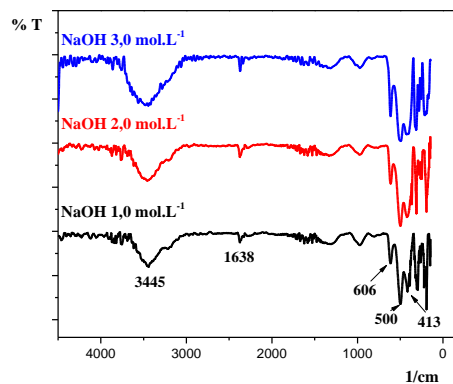
Các nghiên cứu đã công bố cho thấy CuO có cấu trúc nano được hình thành từ sự kết tủa Cu(OH)₂ [1, 4]. Nhiều báo cáo cho rằng tinh thể Cu(OH)₂ có thể tồn tại trong nước trong nhiều tháng [4]. Tuy nhiên, quá trình chuyển đổi Cu(OH)₂ thành CuO xảy ra nhanh hay chậm phụ thuộc vào nồng độ NaOH [4]. Thực chất, để đề nghị cơ chế hình thành các tấm nano CuO cần có thêm những bằng chứng khác. Tuy nhiên, trong giới hạn thực nghiệm của nghiên cứu, dựa vào các tài liệu tham khảo [1, 13], các phản ứng được đề nghị xây như sau:



Theo đó, Cu(OH)₄²⁻ là anion được xem như là tiền thân của sự hình thành CuO. Theo một số công bố [1, 7, 12], mặt phẳng (010) của Cu(OH)₂ có cấu trúc dạng tấm. Những tấm song song với mặt phẳng (010) được liên kết với nhau thông qua các liên kết hiđro. Khi gia nhiệt, các liên kết thông qua liên kết hiđro bị bẻ gãy và tốc độ dehydrat tăng. Theo đó, các phiến nano CuO hình thành. Mặt khác, việc gia nhiệt làm tăng các va chạm hiệu quả giữa các hạt nano CuO, dẫn đến sự tăng trưởng các phiến nano CuO trên các mặt phẳng tinh thể CuO [4]. Sau đó, do tương tác Van der Waals,

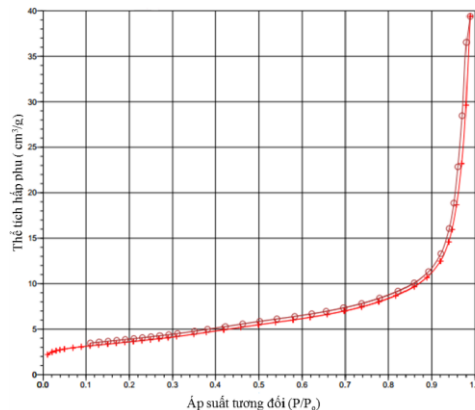
các phiến nano CuO kết tụ lại dẫn đến sự hình thành các tấm nano CuO như hình 1.

Hình 3 trình bày phổ IR của các mẫu khảo sát. Từ hình 3 nhận thấy phổ hồng ngoại của các mẫu tổng hợp được ở những nồng độ NaOH khác nhau tương tự nhau bao gồm các peak sau: peak 3445 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nước hấp phụ vật lý và peak 1638 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng δ_{H-O-H}, các peak 606 cm⁻¹, 500 cm⁻¹, 413 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động Cu-O [12]. Ngoài ra, phổ IR không thấy xuất hiện peak ở vùng 630 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động Cu-O trong Cu₂O nên có nhận định mẫu sản phẩm thu được chỉ chứa pha tinh thể CuO. Kết quả này phù hợp với sự phân tích XRD ở trên.



Hình 3: Phổ IR của các mẫu CuO tổng hợp theo nồng độ NaOH khác nhau

Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹ được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N₂ ở 77 K. Hình 4 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu CuO khảo sát.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ mẫu CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹

Từ hình 4 nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu CuO thuộc loại II, chứng tỏ mẫu có mao quản hình thành từ các khe giữa các tấm nano kề

nhau. Theo phương trình BET (Brunauer – Emmett – Teller) diện tích bề mặt là 12,78 m²/g. Các giá trị về bề mặt riêng, thể tích mao quản, đường kính mao quản của mẫu CuO được tổng kết ở bảng 1.

Bảng 1: Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu CuO tổng hợp trong dung dịch NaOH 1,0 mol.L⁻¹

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
CuO	12,78	0,043	14,529

S_{BET}: Diện tích bề mặt theo BET

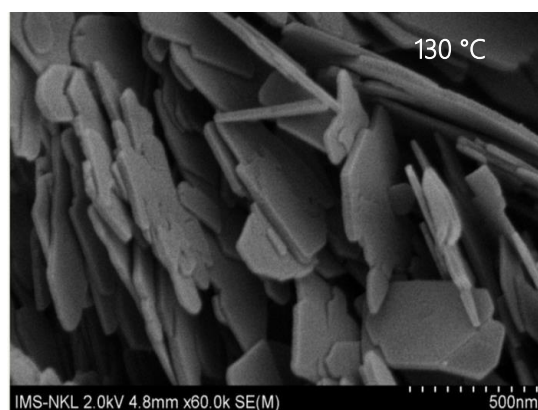
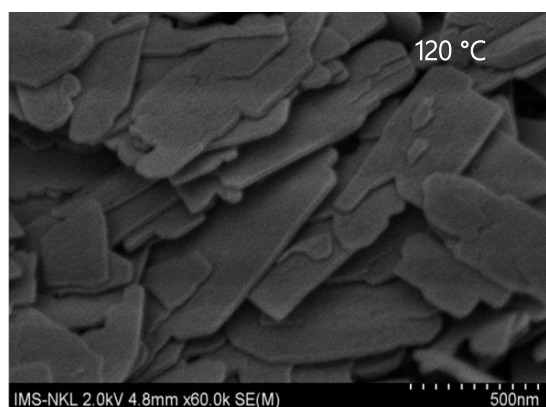
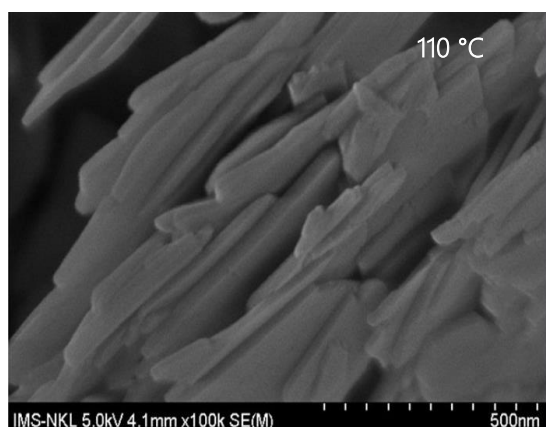
V_p: Thể tích mao quản tính từ nhánh giải hấp phụ bằng phương pháp BJH

D_p: Đường kính mao quản

Nghiên cứu này cho thấy, vật liệu được tổng hợp trong dung dịch NaOH 1 mol.L⁻¹ có hình thái tốt nên chúng tôi chọn nồng độ này để nghiên cứu các điều kiện tiếp theo.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Để tìm điều kiện tổng hợp các tấm nano CuO bằng phương pháp thủy nhiệt, ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình thái của vật liệu cũng đã được khảo sát. Các mẫu tổng hợp với nồng độ NaOH 1,0 mol.L⁻¹, thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi 110 °C, 120 °C, 130 °C.



Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Hình 5 trình bày ảnh SEM của vật liệu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

Quan sát ảnh SEM ở hình 5 nhận thấy rằng ở 110 °C vật liệu thu được gồm các tấm nano khá dày, chiều dài khoảng 500 - 1000 nm xếp chồng lên nhau. Khi tăng nhiệt độ đến 120 °C hay 130 °C, các tấm nano quan sát rõ hơn. Các tấm nano này tách ra có kích thước khá đồng đều nhưng vẫn có xu hướng xếp thành lớp đặc khít. Dường như nhiệt độ cao dẫn đến sự tách ra của các tấm nano rồi vỡ dần tạo các tấm nano có kích thước nhỏ hơn. Kết quả thu được cho thấy nhiệt độ ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu nano CuO trong quá trình thủy nhiệt không đáng kể. Kết quả này khá phù hợp với công bố của Shrestha và cộng sự [14]. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C được chọn làm điều kiện thực nghiệm cho khảo sát tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

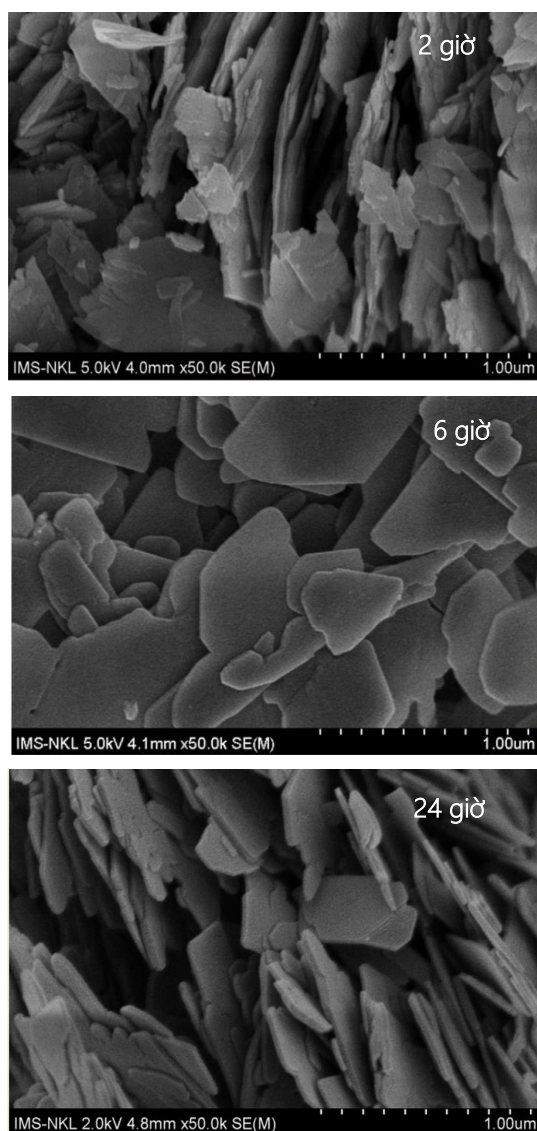
Thời gian thủy nhiệt cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc của vật liệu nano. Trong phần này, nồng độ NaOH 1 mol.L⁻¹, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C được cố định, còn thời gian phản ứng thay đổi 2 giờ, 6 giờ và 24 giờ.

Hình 6 là ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau.

Ảnh SEM cho thấy mẫu CuO tổng hợp trong thời gian 2 giờ gồm các tấm nano có kích thước nhỏ hơn kết tụ lại thành cụm, cho thấy ở thời gian 2 giờ chưa phù hợp để tổng hợp các tấm nano có độ đồng dạng cao. Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 6 giờ và 24 giờ, các tấm nano CuO quan sát rõ ràng hơn, có kích thước lớn hơn và có xu hướng xếp thành lớp.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu thông qua giản đồ

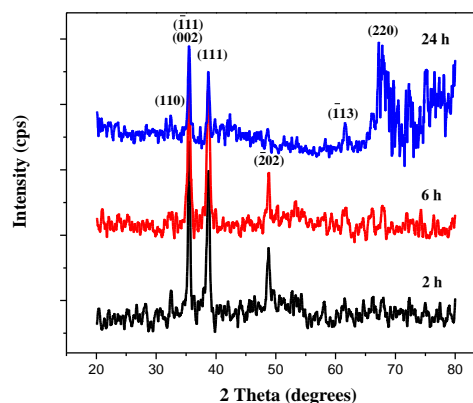
nhiều xạ tia X. Hình 7 là giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở những thời gian khác nhau.



Hình 6: Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những thời gian thủy nhiệt khác nhau

Hình 7 cho thấy phổ XRD của các mẫu tổng hợp ở các thời gian khác nhau đều có các peak nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể CuO. Ngoài ra, giản đồ XRD không xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể của Cu_2O và $\text{Cu}(\text{OH})_2$, cho thấy rằng mẫu CuO thu được là đơn pha trong nghiên cứu này. Cường độ peak ở mặt phản xạ (002, 111) (111) của mẫu CuO tổng hợp trong 24 giờ yếu hơn so với hai mẫu còn lại, chứng tỏ khi kéo dài thời gian phản ứng, độ tinh thể của vật liệu giảm theo các mặt phản xạ này. Điểm khác biệt quan sát thấy ở giản đồ XRD là hai mẫu tổng hợp ở thời gian 2 giờ, 6 giờ có cường độ peak ở mặt phản xạ (202) mạnh hơn nhiều so với mẫu tổng hợp ở thời gian 24 giờ, trong khi đó với mẫu tổng hợp ở thời gian 24 giờ, peak ở mặt phản xạ (311) sắc nét hơn. Điều này

là do sự phát triển không đồng hướng khi thời gian phản ứng thay đổi. Quá trình hình thành các tấm nano vẫn ưu tiên phát triển các mặt (002, 111) (111).



Hình 7: Giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở những thời gian thủy nhiệt khác nhau

Kết luận

Đã tổng hợp được các tấm CuO từ nguyên liệu ban đầu đơn giản bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ NaOH, nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt đều ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc của vật liệu tổng hợp, trong đó nhiệt độ ở khoảng khảo sát ít ảnh hưởng hơn các yếu tố khác. Nồng độ NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, thời gian thủy nhiệt 24 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt $120 \text{ }^\circ\text{C}$ là phù hợp để tổng hợp các tấm nano CuO có hình thái đồng nhất. Diện tích bề mặt của vật liệu CuO xác định được là $12,78 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tài liệu tham khảo

1. Qiaobao Z., Kaili Z., Daguo X., Guangcheng Y., Hui H., Fude N., Chenmin L., Shihe Y., Progress in Materials Science 60, (2014) 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>.
2. Kim Y-S., Hwang I-S., Kim S-J., Lee C-Y., Lee J-H, Sensors and Actuators B: Chem 135, (2008) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.026>.
3. Yang C., Su X., Xiao F., Jian J., Wang J., Sensors and Actuators B: Chem 158, (2011) 299 – 303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.024>.
4. Jing L., Jun J., Zhao D., Shao-Zhuan H., Zhi-Yi H., Li W., Chao W., Li-Hua C., Yu L., G. Van T., Bao-Lian S, Journal of Colloid and Interface Science (2012) 384, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.044>.
5. Feng Y., Zheng X., Nano Letters 10 (11) (2010) 4762–4766. <https://doi.org/10.1021/nl1034545>.

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.011>

6. Zhou M., Gao Y., Wang B., Rozynek Z., Fossum J.O., European Journal Inorganic Chemistry 5 (2010) 729–734.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900683>.
7. Qiu G., Dharmarathna S., Zhang Y., Opembe N., Huang H., Suib S.L, Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 468 – 477.
<https://doi.org/10.1021/jp209911k>.
8. Neupane M.P., Kim Y.K., Park I.S., Kim K., Lee M.H., Bae T.S., Surface and Interface Analysis 41 (2009) 259 – 263.
<https://10.1002/sia.3009>.
9. Cao M., Hu C., Wang Y., Guo Y., Guo C., Wang E. Chemical Engineering Journal 5, 1 (2003) 1884.
<https://doi.org/10.1039/B304505F>.
10. Gao X., Bao J., Pan G., Zhu H., Huang P., Wu F, et al, Journal Physical Chemistry B 108 (2004) 5547–5551.
<https://doi.org/10.1021/jp037075k>.
11. Jingang Z., Renming L., Zengghe H. (2015) Superlattices and Microstructures 81, (2015) 243 – 247.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.017>.
12. Behrouz S., Ebrahim A.G., Yashar A.K., Ali K., Advanced Powder Technology 25, (2014) 1043–1052.
<https://10.1016/j.apt.2014.02.005>.
13. Cudennec Y., Lecerf A, Solid State Sci 5 (2003) 1471–1474.
<https://10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2003.09.009>
14. Shrestha K.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Journal Physical Chemistry C 114 (2010) 14368 – 14376.
<https://doi.org/10.1021/jp103761h>.