

Synthesis of Cr³⁺ doped ZnO nano materials for visible light photocatalytic applications

Pham Thi Lan Huong¹, Le Thanh Thao¹, Tran Thi Minh Man², Ong Van Hoang³, Dang Thi Bich Hop^{3*}

Article info

Type of article:

Original research paper

DOI:

<https://doi.org/10.58845/jstt.utt.2023.vn.3.4.1-7>

*Corresponding author:

E-mail address:

hoptdtb@utt.edu.vn

Received: 7/8/2023

Accepted: 30/10/2023

Published: 14/11/2023

¹Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia, Ha Dong District, Hanoi 10000, Vietnam

²Sai gon University, 273 An Duong Vuong Street, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City 7000, Vietnam

³University of Transport Technology, Thanh Xuan, Ha Noi 10000, Vietnam

Abstract: In this report, Cr³⁺ doped ZnO (ZnO:Cr³⁺) nanomaterials were synthesized by a sol-gel method. The surface morphology of the as-synthesized sample was examined using a field emission scanning electron microscope (FESEM), revealing the presence of ZnO:Cr³⁺ nanomaterials with a diameter between 50-200 nm. X-ray diffraction pattern (XRD) analysis confirmed the replacement of Cr³⁺ ions into the Zn²⁺ ions position in the ZnO lattice. Furthermore, UV-Vis reflectance spectroscopy indicated that the absorption band edge of the ZnO:Cr³⁺ sample was redshifted compared to pure ZnO. The photocatalytic activity of the ZnO:Cr³⁺ nanomaterials was evaluated under visible light, demonstrating a 4.1-fold increase in the decomposition efficiency of methylene blue (MB) compared to ZnO sample. These results suggest that the synthesized ZnO:Cr³⁺ nanomaterials have a great potential for application in the dye decomposition under sunlight irradiation.

Keywords: ZnO nanomaterials, Cr³⁺ doped ZnO, doping.

Chế tạo các hạt nano ZnO pha tạp ion Cr³⁺ nhằm định hướng ứng dụng quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy

Thông tin bài viết

Dạng bài viết:

Bài báo nghiên cứu

DOI:

<https://doi.org/10.58845/jstt.utt.2023.vn.3.4.1-7>

Tác giả liên hệ:

Địa chỉ E-mail:

hoptb@utt.edu.vn

Ngày nộp bài: 7/8/2023

Ngày chấp nhận: 30/10/2023

Ngày đăng bài: 14/11/2023

Phạm Thị Lan Hương¹, Lê Thanh Thảo¹, Trần Thị Minh Mẫn², Ông Văn Hoàng³, Đặng Thị Bích Hợp^{3*}

¹Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Phenikaa, Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Sài Gòn, 273 Đường An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt: Chúng tôi báo cáo quy trình công nghệ chế tạo vật liệu nano ZnO pha tạp Cr³⁺ (ZnO:Cr³⁺) bằng phương pháp sol-gel. Quan sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) cho thấy vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ thu được dạng hạt với đường kính từ 50 – 200 nm. Bằng phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) chứng tỏ ion Cr³⁺ đã thay thế vào vị trí của ion Zn²⁺ trong mạng nền ZnO. Kết quả nghiên cứu phổ phản xạ UV-Vis cho thấy bờ vùng hấp thụ của mẫu ZnO:Cr³⁺ bị dịch chuyển đỏ khi so sánh với ZnO. Thử nghiệm đặc tính quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy chỉ ra rằng vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ có hiệu suất phân hủy xanh methylene (MB) cao hơn mẫu ZnO khoảng 4,1 lần. Kết quả của nghiên cứu này chứng tỏ vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ mà chúng tôi chế tạo được có thể được ứng dụng trong phân hủy chất màu dưới kích thích của ánh sáng mặt trời.

Từ khóa: Vật liệu nano ZnO, ZnO pha tạp Cr³⁺, pha tạp.

1. Giới thiệu

Kẽm ôxít (ZnO) được biết đến là chất bán dẫn loại n, màu trắng, không mùi, có năng lượng vùng cấm rộng 3,37 eV, năng lượng liên kết exciton lớn 60 meV [1]. Với năng lượng vùng cấm lớn, ZnO cho thấy hấp thụ mạnh bức xạ trong vùng cận tử ngoại (NUV) và vùng này chỉ chiếm khoảng 5% quang phổ mặt trời [2]. Do đó, việc nghiên cứu chuyển dịch bờ hấp thụ ZnO về phía vùng nhìn thấy để tăng cường hoạt động quang xúc tác là cần thiết [3]. Để giải quyết vấn đề này, các nghiên cứu chỉ ra rằng có thể lai hóa ZnO với các chất bán dẫn vùng cấm hẹp hoặc pha tạp (thường là kim loại chuyển tiếp hoặc kim loại đất hiếm) [4] [5]. Nếu lai hóa với các chất bán dẫn vùng cấm hẹp sẽ làm

tăng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy của ZnO [3]. Nếu pha tạp kim loại chuyển tiếp hoặc kim loại đất hiếm sẽ tạo nên các tâm “bẫy điện tử” và làm giảm tốc độ tái kết hợp điện tử và lỗ trống, kết quả tăng hiệu suất phân hủy [6][5]. Trong số các kim loại chuyển tiếp, Cr là nguyên tố điển hình có độ cứng cao, đồng thời ion Cr³⁺ có bán kính gần với Zn²⁺ nên dễ dàng thay thế ion Zn²⁺ trong mạng tinh thể ZnO. Các nghiên cứu chỉ ra rằng khi ion Cr³⁺ đi vào mạng tinh thể ZnO sẽ gây ra các khuyết tật trong cấu trúc ZnO, làm dịch chuyển bờ hấp thụ của ZnO về phía vùng nhìn thấy [7,8]. Do đó, vật liệu ZnO:Cr có tiềm năng rất lớn trong việc phân hủy chất màu dưới kích thích của ánh sáng mặt trời. Mặc khác, ZnO:Cr³⁺ được biết đến là vật liệu

để chế tạo, ít độc, chi phí sản xuất thấp, khả năng tái sử dụng cao, do đó có thể sản xuất được ở quy mô lớn [1,2,9]. Trước đây, các nghiên cứu về quy trình tổng hợp vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ nhằm ứng dụng phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ UV đã được báo cáo [10]. Trong những năm gần đây, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy đã bắt đầu được chú trọng [8,11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tập trung nghiên cứu quy trình tổng hợp vật liệu nano ZnO pha tạp Cr bằng phương pháp Sol-gel. So sánh hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và tính chất quang của ZnO và ZnO:Cr³⁺ sẽ được nghiên cứu và thảo luận chi tiết. Thử nghiệm phân hủy chất màu xanh methylene (MB) bởi vật liệu nano ZnO và ZnO:Cr³⁺ dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy cũng được thực hiện.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Cr³⁺ bao gồm: Muối Kẽm Nitrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); Muối Crom Nitrat (Cr(NO₃)₃.9H₂O, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); Acid citric (C₆H₈O₇, xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,5%) và nước khử ion.

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano ZnO:Cr³⁺

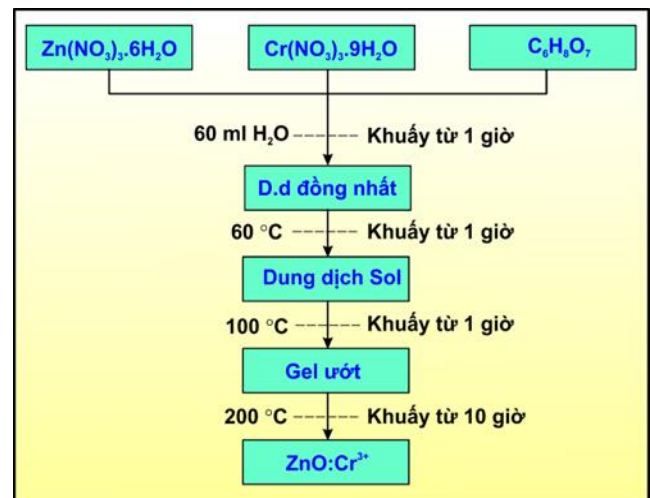
Quy trình chế tạo các vật liệu nano ZnO và ZnO:Cr³⁺ được sử dụng phương pháp sol-gel gồm 4 bước chính sau đây.

Bước 1: Hòa tan Zn(NO₃)₂.6H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O và C₆H₈O₇ trong 60 ml nước cất bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 1 giờ để thu được dung dịch đồng nhất.

Bước 2: Khuấy hỗn hợp dung dịch đồng nhất trên ở nhiệt độ 60 °C trong thời gian 1 giờ để tạo dung dịch sol trong suốt.

Bước 3: Tiếp tục khuấy dung dịch sol ở nhiệt độ 100 °C trong thời gian 1 giờ để tạo thành gel ướt.

Bước 4: Thiêu kết gel ướt ở 200 °C trong 10 giờ để tạo thành gel khô. Nghiền gel khô thu được vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Cr³⁺.



Hình 1. Quy trình chế tạo các hạt nano ZnO:Cr³⁺ bằng phương pháp Sol-gel

2.3. Các phép phân tích

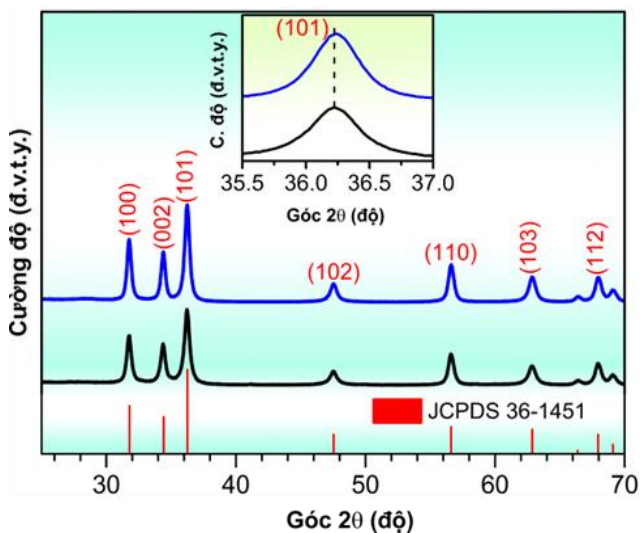
Cấu trúc tinh thể của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ được xác định bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên cơ sở thiết bị D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) sử dụng thiết bị tích hợp FESEM-JEOL/JSM-7600F. Nghiên cứu độ rộng vùng cấm của vật liệu bằng phép đo phổ UV-Vis rắn sử dụng thiết bị quang phổ JASCO V-750. Tất cả các phép đo đều thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Nghiên cứu đặc tính quang xúc tác của vật liệu nano ZnO và ZnO:Cr³⁺, chúng tôi sử dụng chất màu Methylene Blue (MB). Đầu tiên là xây dựng đường chuẩn của MB với các nồng độ từ 5.10⁻⁶ mol/L đến 25.10⁻⁶ mol/L. Tiếp theo, lấy 0,03 g vật liệu ZnO và ZnO:Cr³⁺ cho vào 200 ml dung dịch MB có nồng độ đầu 50.10⁻⁶ mol/L và sau đó khuấy từ với tốc độ khoảng 200 vòng/phút. Sau các khoảng thời gian 5, 10, 15... và 240 phút, lấy 5 ml dung dịch mẫu bằng pipet, quay ly tâm để tách vật liệu còn lại trong mẫu. Tiến hành đo phổ hấp thụ UV-Vis và xác định cường độ hấp thụ quang tại bước sóng cực đại 664 nm. Chú ý rằng nguồn sáng kích thích ở đây là đèn LED công suất 20 W.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích XRD

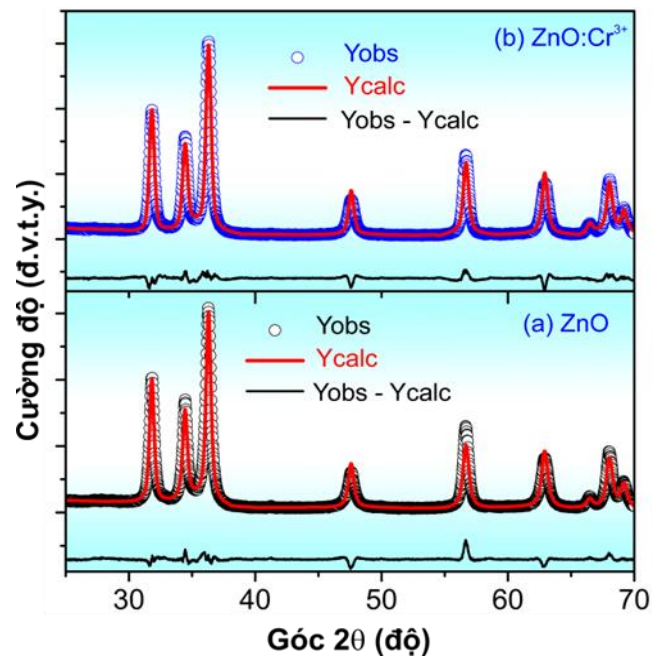
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hai mẫu vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Cr³⁺ chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Có thể thấy rằng cả hai mẫu, giản đồ XRD đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ = 31,74°; 34,38°; 36,22°; 47,48°; 56,58°; 62,86°; 66,38°; 68,02°; 69,08°; 72,52° và 77,10° tương ứng với các mặt tinh thể (100); (002); (101); (102); (110); (103); và (112) đặc trưng cho cấu trúc hexagonal của ZnO (theo JCPDS 36-1451) [12,13]. Chúng tôi không tìm thấy bất kỳ đỉnh nhiễu xạ nào liên quan đến nguyên tố Crom trong giản đồ XRD của ZnO:Cr³⁺, chứng tỏ việc pha tạp Cr³⁺ vào ZnO không tạo thành pha mới. Tuy nhiên, khi so sánh với mẫu ZnO, vị trí đỉnh nhiễu xạ của ZnO:Cr³⁺ tại mặt tinh thể (101) bị dịch chuyển về góc nhiễu xạ lớn hơn như được chỉ ra trong hình chèn nhỏ trên Hình 1. Điều này được lý giải là do sự thay thế của ion Cr³⁺ bán kính nhỏ cho ion Zn²⁺ có bán kính lớn hơn (0,74 Å) trong mạng nền ZnO [10].



Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ chế tạo bằng phương pháp Sol-gel

Để xác nhận với nhận định trên, từ giản đồ XRD chúng tôi tiến hành phân tích Rietveld của hai mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺. Kết quả phân tích Rietveld được chỉ ra trên hình 2. Kết quả phân tích Rietveld cho thấy hệ số khớp χ^2 bé (<0,5) và hệ số R_{wp} ~

7,99 chứng tỏ sự phù hợp giữa số liệu thực nghiệm và lý thuyết. Hằng số mạng (a = b, c) và thể tích ô cơ sở (V) thu được sau khi chạy Rietveld của các mẫu có giá trị lần lượt là ZnO (a= 3,2478 Å, c = 5,2075 Å, V = 47,5715 Å³) và ZnO:Cr³⁺ (a= 3,2476 Å, c = 5,2065 Å, V = 47,5565 Å³). Chúng tôi thấy rằng tỉ lệ hằng số mạng c/a có giá trị cỡ ~1,60 cho hai mẫu, chứng tỏ cấu trúc ZnO được hình thành là dạng hexagonal [12]. Thêm vào đó, hằng số mạng a, c của mẫu ZnO:Cr³⁺ là nhỏ hơn ZnO và dẫn đến thể tích ô cơ sở V cũng nhỏ hơn. Sự giảm hằng số mạng và thể tích V, một lần nữa khẳng định ion Cr³⁺ có bán kính nhỏ đã thay thế vào vị trí Zn²⁺ có bán kính lớn hơn trong mạng nền ZnO.



Hình 3. Phân tích Rietveld của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ chế tạo bằng phương pháp Sol-gel

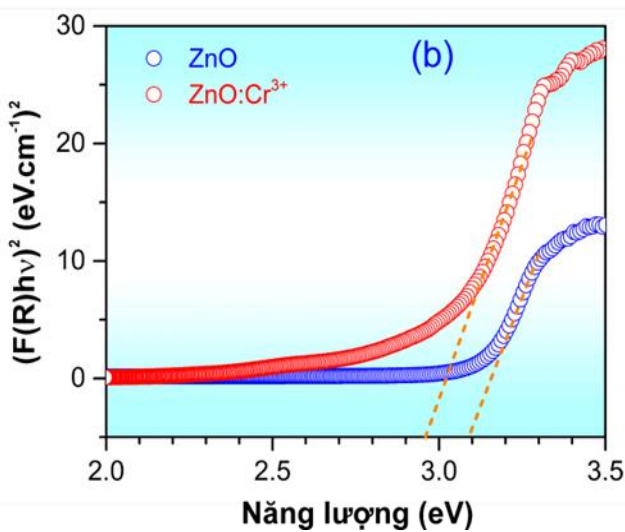
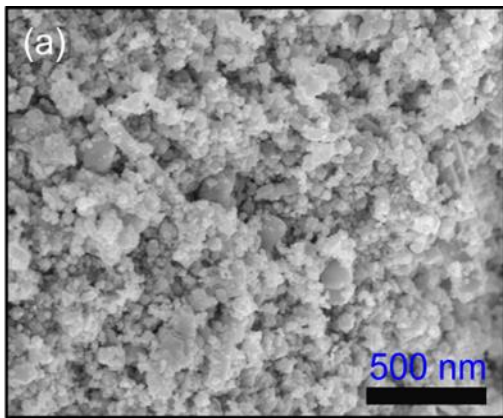
3.2. Phân tích FESEM và phổ hấp thụ UV-Vis

Ảnh FESEM trên hình 4a cho thấy vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ nhận được có dạng hạt với kích thước từ 50 - 200 nm. Để xác nhận thông tin về hấp thụ ánh sáng của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến. Đối với ZnO, độ rộng vùng cấm quang có thể được xác định dựa theo công thức Kubelka-Munk (6) [14].

$$F(R).hv = A(hv - E_g)^2 \quad (1)$$

Trong đó: F(R), hv (eV), A lần lượt là hàm

Kubelka-Munk, năng lượng photon và hằng số Tauc. E_g (eV) là năng lượng vùng cấm quang. Từ phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (không trình bày ở đây) chúng tôi tính toán và vẽ đường cong Kubelka-Munk của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺, kết quả thu được chỉ ra trên hình 4b. Từ đó, độ rộng vùng cấm quang (E_g) của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ được ước lượng lần lượt là ~3,19 eV và ~2,90 eV. Rõ ràng độ rộng vùng cấm quang của mẫu ZnO:Cr³⁺ giảm mạnh so với ZnO [15]. Sự giảm E_g của mẫu ZnO:Cr³⁺ so với ZnO chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa ion pha tạp Cr³⁺ và mạng nền ZnO, gây ra hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Đây là minh chứng quan trọng cho thấy vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ mà chúng tôi chế tạo có thể ứng dụng trong quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy.



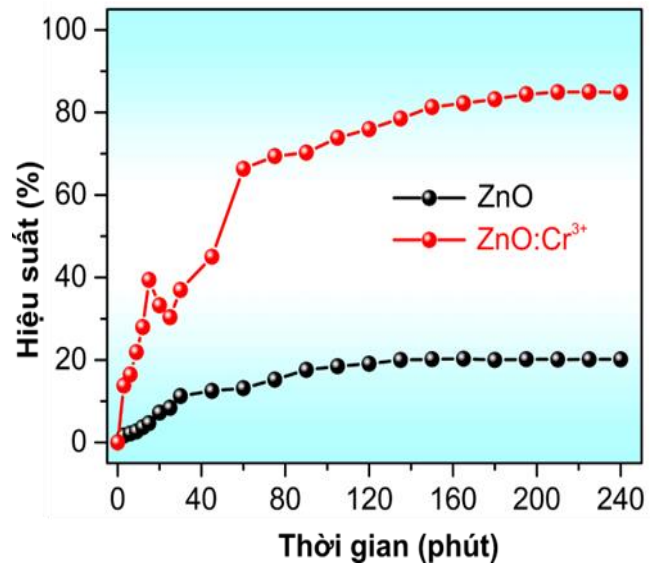
Hình 4. Ảnh FESEM (a) và đường cong Kubelka-Munk (b) của mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ chế tạo bằng phương pháp Sol-gel

3.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác

Kết quả nghiên cứu thử nghiệm phân hủy MB của hai mẫu ZnO và ZnO:Cr³⁺ dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy được trình bày trên hình 5. Ở đây hiệu suất phân hủy MB được xác định bởi công thức (2) [16]:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_0 và C lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm t bất kỳ (mg/L). Từ hình 5 cho thấy sau 240 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy của ZnO và ZnO:Cr³⁺ lần lượt là 21,1% và 84,5%. Điều này có nghĩa là ion pha tạp Cr³⁺ vào mạng nền ZnO có vai trò rất quan trọng trong việc nâng cao đáng kể hiệu suất phân hủy MB (cao hơn so với ZnO khoảng 4,1 lần). Hiệu suất phân hủy MB của ZnO:Cr³⁺ trong nghiên cứu của chúng tôi có giá trị cao hơn so với các công bố gần đây [8,17]. Các nghiên cứu gần đây cho rằng khi ion Cr³⁺ đi vào mạng nền ZnO sẽ tạo ra các tâm bẫy điện tử, ngăn chặn quá trình tái hợp giữa điện tử và lỗ trống và dẫn đến tăng hiệu suất phân hủy MB [4]. Tuy nhiên, để hiểu rõ hơn về cơ chế phân hủy MB của vật liệu ZnO:Cr³⁺, việc nghiên cứu một cách hệ thống và chi tiết hơn ở các nghiên cứu tiếp theo là rất cần thiết.



Hình 5. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu nano ZnO và ZnO:Cr³⁺ chế tạo bằng phương pháp Sol-gel

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano ZnO pha tạp Cr bằng phương pháp sol-gel. Ảnh FESEM cho thấy vật liệu thu được dạng hạt với đường kính từ 50 – 200 nm. Phân tích giản đồ XRD và phổ UV-Vis chứng tỏ ion Cr³⁺ đã được thay thế cho vị trí ion Zn²⁺ trong mạng nền ZnO và làm dịch chuyển bờ vùng hấp thụ ZnO về phía vùng nhìn thấy. Dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy, vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ cho thấy khả năng phân hủy MB với hiệu suất lớn hơn ZnO khoảng 4,1 lần. Điều này chứng tỏ rằng vật liệu nano ZnO:Cr³⁺ mà chúng tôi chế tạo được có tiềm năng lớn trong ứng dụng phân hủy chất màu dưới kích thích của ánh sáng mặt trời.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải (ĐHCNGTVT) trong đề tài mã số ĐTTĐ2022-02.

Tài liệu tham khảo

- [1] B. Babu, V.P. Manjari, T. Aswani, G.T. Rao, R.J. Stella, R.V.S.S.N. Ravikumar. (2014). Structural, optical and magnetic properties of Cr³⁺ doped ZnO nanopowder. *Indian J. Phys.* 88, 683–690. <https://doi.org/10.1007/s12648-014-0473-y>.
- [2] V. Kotha, K. Kumar, P. Dayman, L.S. Panchakarla. (2022). Doping with Chemically Hard Elements to Improve Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures. *J. Clust. Sci.* 33, 1943–1950. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02115-3>.
- [3] P.K. Sanoop, S. Anas, S. Ananthakumar, V. Gunasekar, R. Saravanan, V. Ponnusami. (2016). Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arab. J. Chem.* 9, S1618–S1626. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>.
- [4] Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men. (2014). Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceram. Int.* 40, 10375–10382. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>.
- [5] R. Ullah, J. Dutta. (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 156, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033>.
- [6] X. Jia, H. Fan, M. Afzaal, X. Wu, P. O'brien. (2011). Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties. *J. Hazard. Mater.* 193, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.049>.
- [7] A. Iqbal, A. Mahmood, T. Muhammad, E. Ahmed. (2013). Progress in Natural Science: Materials International Structural and optical properties of Cr doped ZnO crystalline thin films deposited by reactive electron beam evaporation technique. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.01.010>.
- [8] O.A. Zelekew, P.A. Fufa, F.K. Sabir, D.M. Andoshe, N.S. Gultom, H. Abdellah, D. Kuo, X. Chen, G.K. Devulapalli. (2022). Chromium Ion Accumulations from Aqueous Solution by the Eichorinia crassipes Plant and Reusing in the Synthesis of Cr- Doped ZnO Photocatalyst. *Journal of Nanomaterials*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4943844>.
- [9] K. Jayanthi, S. Chawla, A.G. Joshi, Z.H. Khan, R.K. Kotnala. (2010). Fabrication of luminescent, magnetic hollow core nanospheres and nanotubes of Cr-doped ZnO by inclusive coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C.* 114, 18429–18434. <https://doi.org/10.1021/jp107086h>.
- [10] S. Kalpana, SS Krishnan, A Bhaskaran, T. Senthil. (2018). Effect of chromium doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun* 12, 353-359.
- [11] F.H. Alkallas, A.B.G. Trabelsi, R. Nasser, S. Fernandez, J.M. Song, H. Elhouichet. (2022).

- Promising Cr-Doped ZnO Nanorods for Photocatalytic Degradation Facing Pollution. *Appl. Sci.* 12. <https://doi.org/10.3390/app12010034>.
- [12] N.K. Singh, V. Koutu, M.M. Malik. (2019). Enhancement of room temperature ferromagnetic behavior of Co-doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 91, 324–334. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05004-4>.
- [13] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, B. Salameh, G.A. Alna'Washi, F. Al-Dweri, F. El Akkad. (2016). Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles. *J. Alloys Compd.* 655 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.166>.
- [14] T.K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H.C. Swart, C.W. Swart, R.E. Kroon. (2020). Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 261, 114780. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114780>.
- [15] J. de O. Primo, C. Bittencourt, S. Acosta, A. Sierra-Castillo, J.F. Colomer, S. Jaeger, V.C. Teixeira, F.J. Anaissi. (2020). Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater. *Front. Chem.* 8, 1–13. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.571790>.
- [16] P. Thi, L. Huong, N. Van Quang, N. Thi, H. Thu. (2023). Efficiency enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light irradiation using ZnO / Fe₃O₄ heteronanostructures. *Sol. Energy.* 249, 712–724. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.12.011>.
- [17] N.X. Sáng, N.M. Quân, N.H. Thọ. (2018). Cấu trúc tinh thể, tính chất quang và khả năng quang xúc tác của nano tinh thể ZnO pha tạp ion kim loại Cr³⁺. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học tự nhiên và công nghệ*, 34 (4), 1–8.