

UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG
BỀ MẶT TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Chủ nhiệm nhiệm vụ : ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG

Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

NINH BÌNH - 2023

UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG
BỀ MẶT TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. VÕ THỊ LAN PHUONG
Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC
Thành viên: ThS. ĐỖ QUANG ĐẠT
ThS. PHẠM THỊ NGÀ
ThS. NGUYỄN THỊ LAN PHƯƠNG
ThS. NGUYỄN THIẾT KẾ

Xác nhận của Chủ tịch HĐ nghiệm thu

Chủ nhiệm nhiệm vụ

NINH BÌNH - 2023

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	v
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	vi
MỞ ĐẦU	1
1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU	1
2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NHIỆM VỤ KH&CN.....	3
3. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU	4
4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU	5
5. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	5
Chương 1. TỔNG QUAN	6
1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU V_2O_5	6
1.1.1. Oxit vanadi.....	6
1.1.2. Cấu trúc của vật liệu V_2O_5	7
1.1.3. Tính chất của vật liệu V_2O_5	9
1.1.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu V_2O_5	11
1.1.4.1. Tổng hợp thủy nhiệt/dung nhiệt.....	11
1.1.4.2. Phương pháp sol–gel.....	12
1.1.4.3. Lắng đọng hơi hóa học	13
1.1.5. Ứng dụng của vật liệu V_2O_5	13
1.1.5.1. Pin Lithium-Ion.....	14
1.1.5.2. Cảm biến khí.....	15
1.1.5.3. Quang xúc tác	15
1.2. TỔNG QUAN VỀ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT.....	16
1.2.1. Chất hoạt động bề mặt	16
1.2.2. Phân loại chất hoạt động bề mặt	17
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	20
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU V_2O_5	20

2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU	21
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	21
2.2.2. Phương pháp phổ Raman	21
2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	22
2.2.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	22
2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU	23
2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu.....	23
2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu	23
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	24
3.1. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VẬT LIỆU V_2O_5	24
3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM	25
3.1.2. Kết quả phổ XRD.....	25
3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).....	27
3.1.4. Kết quả phổ UV-Vis	28
3.2. KẾT QUẢ ĐO QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CỐ	29
KẾT LUẬN	37
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ	38
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	39

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	V_2O_5	<i>Vanadi pentoxit</i>	Vanadi (V) oxit
2.	<i>SDS</i>	<i>Natri dodecyl sulphate</i>	Natri dodecyl sulfat
3.	<i>CTAB</i>	<i>Cetyl trimetylammonium bromide</i>	Cetyl trimetylâmôni bromide
4.	<i>P123</i>	<i>Pluronic</i>	Pluronic
5.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
6.	<i>UV</i>	<i>Ultraviolet</i>	Tia tử ngoại
7.	<i>FTIR</i>	<i>Fourier Transformation InfraRed</i>	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
8.	<i>XRD</i>	<i>X-ray diffraction</i>	Nhiễu xạ tia X
9.	<i>rpm</i>	<i>Revolutions per minute</i>	Vòng quay/ phút
10.	<i>abs</i>	<i>Absorption</i>	Hấp thụ
11.	<i>C</i>	<i>Concentration</i>	Nồng độ
12.	<i>CVD</i>	<i>Chemical vapor deposition</i>	Lắng đọng hơi hoá học
13.	<i>UV-Vis</i>	<i>Ultraviolet – Visible</i>	Phổ tử ngoại – khả kiến
14.	<i>MB</i>	<i>Methylen Blue</i>	Xanh Methylen

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất lý hóa của V_2O_5	10
Bảng 3.1. Kích thước hạt nano V_2O_5	28
Bảng 3.2. Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB}	36
Bảng 3.3. Tỷ lệ % suy giảm của MB so với các chất xúc tác quang	36

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Sơ đồ minh họa các oxit vanadi và các ứng dụng	6
Hình 1.2. Cấu trúc của V_2O_5	7
Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể của V_2O_5	8
Hình 1.4. Hình chiếu phối cảnh (a) dọc theo trục b và (b) dọc theo trục c của hai lớp V_2O_5 , các nguyên tử V là các quả cầu màu vàng, các nguyên tử O là các quả cầu màu xanh	9
Hình 1.5. Quy trình tổng hợp các tấm nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt	11
Hình 2.1. Quy trình chế tạo V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt	20
Hình 2.2. Sơ đồ cấu tạo hệ đo Quang xúc tác	24
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5	25
Hình 3.2. Phổ XRD của vật liệu V_2O_5	27
Hình 3.3. Phổ FTIR của vật liệu V_2O_5	28
Hình 3.4. Phổ UV-VIS của các mẫu vật liệu V_2O_5 (i); đồ thị Tauc tương ứng và khoảng cách dải ước tính của vật liệu tổng hợp	29
Hình 3.5. Công thức cấu tạo của MB.	31
Hình 3.6. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp.	34
Hình 3.7. Quá trình hấp phụ-phân hủy quang của dung dịch MB khi dùng các mẫu V_2O_5	34
Hình 3.8. Đồ thị hàm theo thời gian khi khử thuốc nhuộm MB bằng các mẫu.	35

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo thành công vật liệu nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, tận dụng những trang thiết bị sẵn có tại phòng thí nghiệm Lý, Hoá của trường Đại học Hoa Lư. Kết quả tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 được nghiên cứu và khẳng định bằng các phép đo như kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và quang phổ tử ngoại - khả kiến (UV-vis). Đặc biệt, kết quả đã chứng minh rằng việc bổ sung chất hoạt động bề mặt có tác động mạnh mẽ đến hình thái, năng lượng vùng cấm và bề mặt hóa học của vật liệu nano V_2O_5 . So sánh giữa việc bổ sung ba chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulfat, pluronic P123 và CTAB cho thấy rằng việc bổ sung SDS tạo ra vật liệu nano V_2O_5 hiệu quả nhất cải thiện xúc tác quang. Như vậy bằng cách thay đổi chất hoạt động bề mặt, chúng tôi có thể kiểm soát hình thái và hoạt động xúc tác của cấu trúc nano V_2O_5 từ đó cải thiện hiệu quả trong từng ứng dụng cụ thể của vật liệu nano.

MỞ ĐẦU

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

Vanadi pentoxit (V_2O_5) là một trong những vật liệu đa chức năng được nghiên cứu rộng rãi cho nhiều ứng dụng khác nhau như: thiết bị vi điện tử và quang điện tử, vật liệu điện sắc, pin Kẽm – ion, siêu tụ điện, quang xúc tác... V_2O_5 đã được nghiên cứu cả ở quy mô nano (bao gồm các dây nano, dây nano, thanh nano...) và micro (vi cầu) với nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau. Hạt nano V_2O_5 được điều chế bằng nhiều phương pháp như nhiệt phân phun, phương pháp thủy nhiệt, lắng đọng hơi hóa học, bay hơi nhiệt bột oxit và phương pháp sol-gel... Trong ứng dụng quang xúc tác, các nghiên cứu hầu hết đều đánh giá V_2O_5 như một chất quang xúc tác hai chức năng, có thể xúc tác cho cả phản ứng oxy hóa và phản ứng khử. V_2O_5 được coi là một chất xúc tác quang đầy triển vọng để phân hủy hầu hết các loại chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy. Hơn nữa, hoạt tính quang xúc tác của V_2O_5 là phụ thuộc vào hình thái của nó do phản ứng quang xúc tác xảy ra ở bề mặt chất xúc tác trong dung dịch với các chất ô nhiễm hữu cơ. Hình thái, tính chất, cấu trúc của vật liệu V_2O_5 phụ thuộc vào một số thông số như phương pháp chế tạo, nhiệt độ, hàm lượng tiền chất, nồng độ, pH, nhiệt độ, sử dụng chất hoạt động bề mặt... Trong quá trình quang xúc tác của vật liệu cấu trúc nano nói chung và V_2O_5 nói riêng, hình dạng, kích thước, diện tích bề mặt riêng là những thông số có ý nghĩa ảnh hưởng đến tính chất quang xúc tác của chất xúc tác. Trong số các yếu tố này, sử dụng chất hoạt động bề mặt được chứng minh là một phương pháp hiệu quả để thu được hình thái đặc biệt của V_2O_5 . Việc bổ sung chất hoạt động bề mặt sẽ làm giảm sức căng bề mặt và năng lượng bề mặt của các hạt chất lỏng, do đó làm giảm sự kết tụ của chúng, cuối cùng là kiểm soát hiệu quả kích thước và hình thái của các hạt nano. Một số nhà nghiên cứu đã đưa chất hoạt động bề mặt vào quá trình thủy nhiệt để kiểm soát hình thái của V_2O_5 vì tương tác hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên các mặt phẳng cực của tinh thể V_2O_5 có thể thay đổi quá trình phát triển của tinh thể.

Trong quá trình chế tạo vật liệu nano V_2O_5 các chất hoạt động bề mặt có tác động mạnh đến hình thái học, đồng thời ảnh hưởng đến độ kết tinh, tính chất quang điện tử và bề mặt của vật liệu nano này. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 được nhiều nhà khoa học đã và đang nghiên cứu và phát triển. Tiêu biểu có thể kể đến như:

1. Năm 2015, Raj và các cộng sự [1] điều chế hạt nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt với việc sử dụng chất hoạt động bề mặt SDS, CTAB và Triton-X thu được kích thước tinh thể nano lần lượt là 61,6 nm; 27,5 nm và 46 nm. Các mẫu có mặt SDS được sử dụng làm chất xúc tác quang cho thuốc nhuộm methyl orange, đạt được mức phân hủy 84% dưới ánh sáng tử ngoại sau thời gian chiếu sáng là 90 phút.

2. Trong báo cáo của Aslam M. và các cộng sự [2], V_2O_5 được tổng hợp bằng quy trình kết tủa hóa học sử dụng Triton X-100 để kiểm soát hình thái học và được ứng dụng trong sự phân hủy phenol và các dẫn xuất của nó (2-hydroxyphenol, 2-chlorophenol, 2-aminophenol và 2-nitrophenol) khi tiếp xúc với ánh sáng mặt trời. Hiệu suất phân hủy 2-chlorophenol lên tới 99% sau 180 phút chiếu sáng.

3. Solis-Casados và các cộng sự [3] đã tổng hợp thành công thanh nano V_2O_5 có sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt không ion polyoxyetylen lauryl ete (Brij L23) ứng dụng để phân hủy thuốc nhuộm xanh malachite dưới ánh sáng mặt trời. Hiệu suất phân hủy xanh malachite lên tới 80% sau 180 phút chiếu sáng.

4. Ibrahim I và các cộng sự [4] đã sử dụng các loại chất hoạt động bề mặt khác nhau: natri dodecyl sulphate (SDS), Tween 80, Triton X-100 (T100) và rượu polyvinyl (PVA) để tổng hợp V_2O_5 theo quy trình hóa ướt. Các mẫu được điều chế bằng cách sử dụng Tween 80 thể hiện các đặc điểm cấu trúc, hình thái và quang điện tử đặc biệt, đồng thời cho thấy hiệu suất xúc tác quang cao nhất để khử crom (VI) cũng như quá trình oxy hóa chất gây ô nhiễm nước xanh methylene (thuốc nhuộm azo) và tetracycline (kháng sinh).

Như vậy trong quá trình tổng hợp các vật liệu có cấu trúc nano, chất hoạt động bề mặt được sử dụng như một chất ổn định, chất phủ và khuôn mẫu. Sự có mặt của chất hoạt động bề mặt có thể kiểm soát kích thước, sự phát triển không đồng hướng và sự kết tụ trong quá trình tổng hợp vật liệu nano. Hơn nữa, khi thêm các chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tiền chất có thể làm giảm sức căng bề mặt, thúc đẩy quá trình tạo mầm và giảm năng lượng của sự hình thành pha mới. Các phân tử chất hoạt động bề mặt bao gồm phần đầu ưa nước và phần đuôi hydrocacbon hoạt động như một phân kỳ nước. Sự sắp xếp siêu phân tử của các chất hoạt động bề mặt tạo thành các mixen trong dung dịch hoạt động như bộ điều khiển tăng trưởng thực hiện ức chế sự kết tụ. Ưu điểm của việc sử dụng chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp là nó tạo ra vật liệu có diện tích bề mặt lớn và ổn định tính chất của vật liệu chế tạo.

2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NHIỆM VỤ KH&CN

Khan hiếm nước sạch là một trong những vấn đề lớn mà con người hiện nay đang phải đối mặt. Quá trình công nghiệp hóa đã dẫn đến việc ô nhiễm nguồn nước trên khắp thế giới do việc thải trực tiếp nước thải độc hại ra môi trường. Để giải quyết vấn đề này, xúc tác quang hoạt động bằng ánh sáng Mặt trời đã trở nên phổ biến sau khi các nhà nghiên cứu phát hiện ra phản ứng quang điện trên điện cực titania. Khám phá này có tác động lớn trong nhiều lĩnh vực như xử lý không khí, xử lý nước thải và sản xuất năng lượng. Cho đến nay, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để xử lý các chất gây ô nhiễm hữu cơ có trong nước thải bằng các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học khác nhau. Xúc tác quang, sử dụng nguồn năng lượng của ánh sáng Mặt trời để thúc đẩy các phản ứng oxy hóa khử được cho là một trong những cách hiệu quả nhất để xử lý chất thải với khả năng oxy hóa mạnh, ít chất ô nhiễm thứ cấp, phản ứng ổn định và có tính khả thi về kinh tế. Trong số đó, xúc tác quang dị thể được coi là công nghệ đầy hứa hẹn để xử lý nước thải vì chi phí thấp, thân thiện với môi trường và tính bền vững cao. Xúc tác quang bán dẫn là một trong những ứng cử viên có tiềm năng ứng dụng trong tách nước, khử CO₂ và loại bỏ thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, dược phẩm và các chất thải hữu cơ khác. Các nhà nghiên cứu đã phát triển

nhều chất quang xúc tác bán dẫn như TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , BiOY ($Y = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)... Vật liệu nano V_2O_5 là một bán dẫn có nhiều tiềm năng cho lĩnh vực quang xúc tác bởi nó là một chất bền, không bị phân hủy dưới tác động của các yếu tố quang, hóa học, hơn nữa bản thân nó khi sử dụng làm chất xúc tác quang hoá không đưa thêm chất độc hại vào môi trường... Các nghiên cứu hiện nay đều tập trung vào việc tối ưu hóa các điều kiện chế tạo, nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 nhằm đáp ứng yêu cầu thương mại trong lĩnh vực năng lượng và môi trường.

Nói chung, mặc dù một số chất hoạt động bề mặt đã được nghiên cứu trên cơ sở ảnh hưởng của chúng trong quá trình tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 , nhưng vẫn chưa có sự so sánh đầy đủ giữa các chất hoạt động bề mặt về bản chất, độ phân cực... Chúng tôi cho rằng tác dụng của chất hoạt động bề mặt trong việc hình thành chất xúc tác quang và hiệu suất của xúc tác quang và ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp V_2O_5 vẫn là một lĩnh vực nghiên cứu còn nhiều tiềm năng. Vì vậy, việc lựa chọn một chất hoạt động bề mặt phù hợp để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của chất xúc tác cho vật liệu V_2O_5 vẫn còn là thách thức và luôn cần phải đầu tư nghiên cứu.

Dựa trên điều kiện các trang thiết bị hiện có tại phòng thí nghiệm Hóa học và Vật lý của Trường Đại học Hoa Lư, chúng tôi lựa chọn hướng nghiên cứu “**Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt trong tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt**”. Bằng việc sử dụng phương pháp thủy nhiệt, nghiên cứu này tập trung vào việc khảo sát ảnh hưởng của việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau đến hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu tạo ra và khả năng quang xúc tác phân hủy một số dung dịch màu hữu cơ trong nước

3. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau (CTAB, SDS, P123...).

- Khảo sát và đánh giá được ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt khác nhau lên hình thái, cấu trúc, tính chất và khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu V_2O_5 chế tạo được.

4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

4.1. Đối tượng nghiên cứu

- Vật liệu V_2O_5
- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano V_2O_5

4.2. Phạm vi nghiên cứu

- Vật liệu nano V_2O_5 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau (CTAB, SDS, P123...).
- Các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu: hình thái, cấu trúc, tính chất; khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch màu hữu cơ

5. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

5.1. Cách tiếp cận.

Nghiên cứu lý thuyết → thiết kế quy trình công nghệ → chế tạo và khảo sát tính chất.

5.2. Phương pháp nghiên cứu:

Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm trong phòng thí nghiệm kết hợp với nghiên cứu lý thuyết.

Các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm bao gồm:

- Thực nghiệm chế tạo vật liệu.
- Thực hiện nghiên cứu tính chất của vật liệu bằng:
 - i) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM),
 - ii) Phép đo phổ tử ngoại – khả kiến (UV-vis),
 - iii) Phép đo phổ tán xạ Raman,
 - iv) Phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD),
 - v) Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR),
- Thực nghiệm đo quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

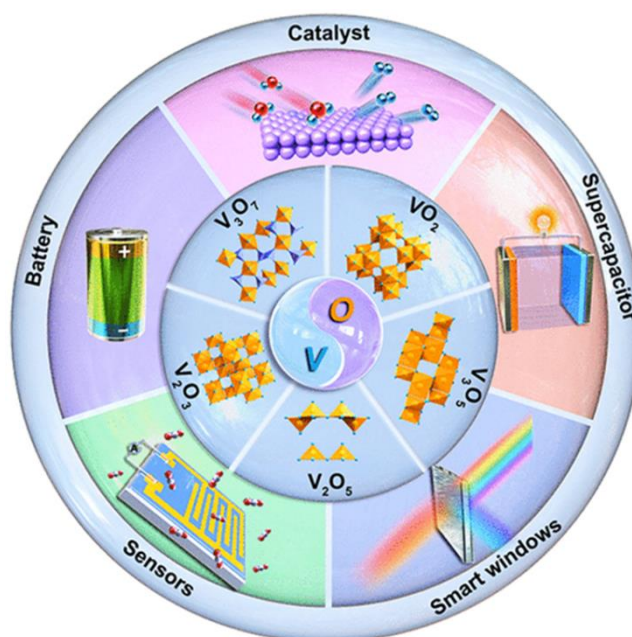
Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU V_2O_5

1.1.1. Oxit vanadi

Vanadi là nguyên tố kim loại chuyển tiếp rất phong phú trong lớp vỏ Trái đất và có cấu hình electron là $[Ar] 3d^3 4s^2$ ở trạng thái cơ bản. Trạng thái oxy hóa của vanadi có thể nằm trong khoảng từ +5 đến -3 và các hóa trị của vanadi là +5, +4, +3 và +2 [5]. Tùy thuộc vào trạng thái oxy hóa, vanadi tạo thành một số hợp chất khác nhau với oxy. Các oxit của vanadi VO_x (hình 1.1) tồn tại ở các trạng thái oxy hóa từ V^{2+} đến V^{5+} phổ biến gồm:

- Vanadi (II) oxit (vanadi monoxit), VO
- Vanadi (III) oxit (vanadi sesquioxide hoặc trioxide), V_2O_3
- Vanadi (IV) oxit (vanadi dioxide), VO_2
- Vanadi (V) oxit (vanadi pentoxit hoặc vanadi anhydrit), V_2O_5



Hình 1.1. Sơ đồ minh họa các oxit vanadi và các ứng dụng [5].

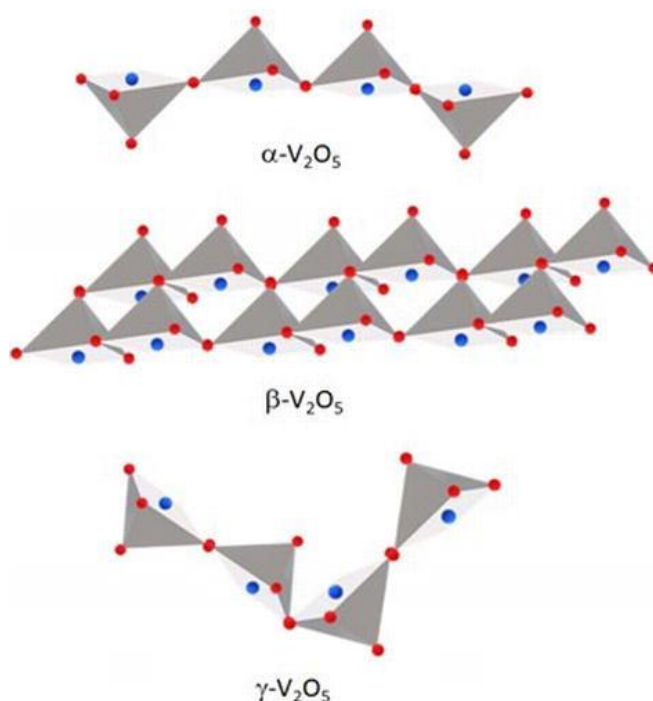
Ngoài ra các chỗ trống oxy trong pha vanadi-oxy có thể tạo thành hỗn hợp các oxit như V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} (hỗn hợp V^{5+} và V^{4+}), cũng như dãy oxit: V_6O_{11} , V_7O_{13} , và V_8O_{15} (hỗn hợp của V^{4+} và V^{3+}). Các trạng thái oxy hóa của vanadi

phụ thuộc vào điều kiện xung quanh chẳng hạn như nhiệt độ, áp suất, pha, nồng độ vanadi, pH và phương pháp chế tạo.

Các oxit vanadi thể hiện các cấu trúc tinh thể với các phối trí oxy khác nhau, dẫn đến sự hình thành các lưỡng kim tự tháp bát diện, ngũ giác, kim tự tháp vuông và các góc, cạnh hoặc mặt tứ diện chung. Trạng thái oxy hóa của các cation vanadi ảnh hưởng đáng kể đến tính chất hóa lý của các oxit vanadi với các pha khác nhau. Do có các trạng thái oxy hóa đa dạng và các cấu trúc tinh thể phong phú, các oxit vanadi thể hiện các đặc tính xen kẽ vượt trội đối với các phân tử hoặc ion lưu trữ, tương quan electron-electron mạnh, khả năng chuyển pha (chuyển tiếp kim loại-chất cách điện) và độ dẫn điện cao. Do đó, các oxit vanadi không chỉ rút ngắn khoảng cách vận chuyển của các ion hoặc điện tử và tạo ra sự khuếch tán trạng thái rắn nhanh hơn trong các hệ thống chuyển đổi năng lượng điện hóa mà còn cung cấp nhiều vị trí hoạt động hơn cho sự tương tác với các phân tử hoặc ion khác và các mặt tinh thể hoạt động tiếp xúc nhiều hơn cho các ứng dụng xúc tác. Các tính chất hóa học, điện và quang học độc đáo này cho phép các oxit vanadi được ứng dụng trong các lĩnh vực chuyển đổi/tiết kiệm năng lượng, chẳng hạn như pin ion, tách nước, siêu tụ điện, cảm biến...

1.1.2. Cấu trúc của vật liệu V_2O_5

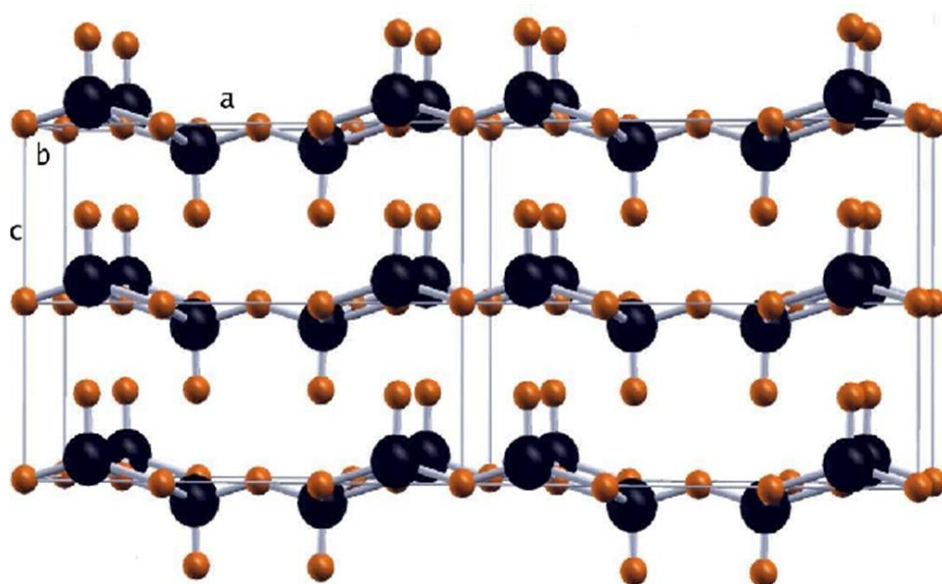
Vanadi pentoxit V_2O_5 có trạng thái oxy cao nhất trong hệ thống vanadi–oxy và là vật liệu ổn định nhất trong chuỗi các oxit vanadi. V_2O_5 có nhiều dạng đa hình riêng biệt, bao gồm α - V_2O_5 (trực thoi), β - V_2O_5 (đơn tà hoặc tứ giác) và γ - V_2O_5 (trực thoi), trong đó, α - V_2O_5 là phổ biến nhất (hình 1.2). α - V_2O_5 là pha bền nhiệt động và hai pha còn lại (β - V_2O_5 và γ - V_2O_5) có thể biến đổi từ α - V_2O_5 trong điều kiện áp suất cao



Hình 1.2. Cấu trúc của V_2O_5 [6].

và nhiệt độ cao [6].

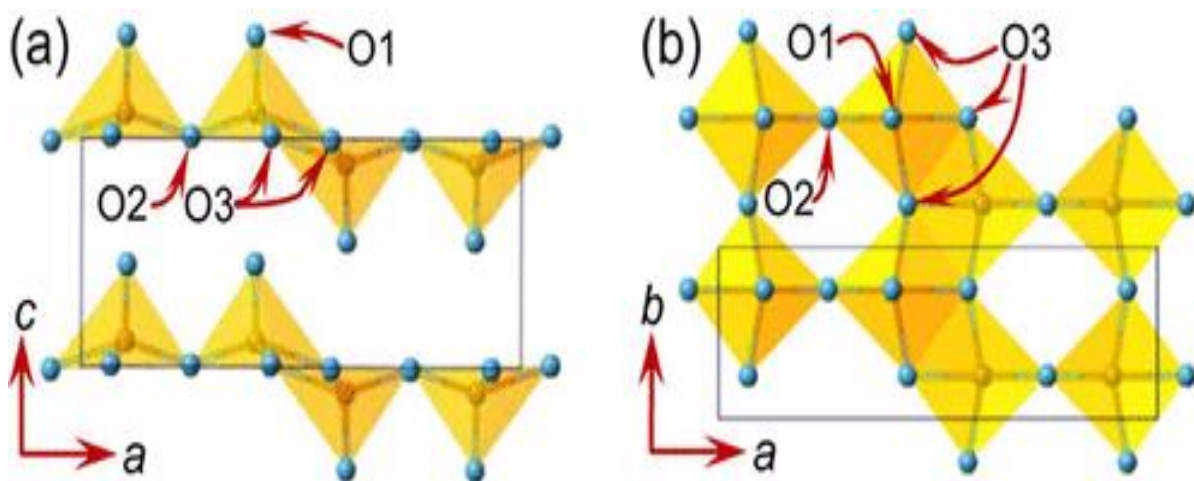
Mô hình tinh thể của V_2O_5 được hình thành từ 2 dòng hình chóp tứ giác có cạnh chung tạo thành một dãy zig-zag và những dãy zig-zag kế cận nhau có chung một đỉnh, cứ thế nối với nhau tạo thành một lớp [7]. Nếu dãy thứ nhất có đỉnh hình chóp hướng lên thì dãy thứ 2 có đỉnh hướng xuống (*hình 1.3*). Các lớp tạo thành mạng 3 chiều bằng cách xếp chồng lên nhau sao cho đỉnh của hình chóp của lớp thứ nhất đặt phía trên ion vanadium, là tâm của hình chóp trong mặt phẳng cơ sở của lớp thứ hai kế tiếp. Cấu trúc tinh thể V_2O_5 là cấu trúc lớp, các lớp liên kết với nhau bằng lực liên kết yếu Van der Waals, dễ dàng bóc tách ra theo mặt (001).



Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể của V_2O_5 [7].

Tinh thể V_2O_5 có cấu trúc lớp được kết tinh từ những khối trục thoi đơn vị thuộc nhóm không gian D_{2h} - $Pmmn$ với tham số mạng $a = 11,519$ Å; $b = 3,564$ Å; $c = 4.373$ Å. Hướng b được xem là hướng có lực liên kết yếu giữa những lớp song song với mặt (010) của tinh thể, và trải dài theo trục c . Như *hình 1.4a* tinh thể V_2O_5 tồn tại những khe rãnh kéo dài theo hướng [001] và [010], có đường kính hiệu dụng khoảng 2 Å. Trong cấu trúc V_2O_5 được trình bày trong *hình 1.4b*, những nguyên tử vanadium thành lập 5 liên kết với những nguyên tử oxygen, vị trí của chúng được đặt trong tâm của hình chóp vuông nằm trong mặt

phẳng (010). Có 3 dạng nguyên tử oxygen trong cấu trúc. Nhóm nguyên tử vanadyl oxy O(1) hướng theo trục c có duy nhất một liên kết mạnh (chiều dài liên kết V-O: 1,58 Å), nhóm cầu nối oxy nằm trong mặt phẳng cơ sở, gồm: nhóm O(2) có 1 liên kết (V-O-V: 1,77 Å) với góc V-O(2)-V là 125° , nhóm cầu nối O(3) thành lập 3 liên kết, 2 liên kết dài 1,88 Å và 1 liên kết dài 2,02 Å. Do khoảng cách giữa 2 nguyên tử O(3)-O(3) rất bé nên 2 nguyên tử này đẩy nhau rất mạnh, dẫn đến liên kết 2,02 Å dễ bị gãy nhất giữa những liên kết V-O và sự tách dọc theo mặt (100) dễ nhận ra hơn mặt (001). Với cấu trúc như thế có thể xem V_2O_5 là một chuỗi liên kết các hình chóp vuông, hình chóp này bao gồm 4 liên kết chiều dài xấp xỉ 2 Å nằm trong mặt (010) và một liên kết có chiều dài 1,58 Å [8].



Hình 1.4. Hình chiếu phối cảnh (a) dọc theo trục b và (b) dọc theo trục c của hai lớp V_2O_5 , các nguyên tử V là các quả cầu màu vàng, các nguyên tử O là các quả cầu màu xanh [8].

1.1.3. Tính chất của vật liệu nano V_2O_5

Vanadium pentoxide V_2O_5 là một hợp chất vô cơ tồn tại ở trạng thái rắn và có màu nâu hoặc vàng. Khi kết tủa từ dung dịch nước thì nó chuyển thành màu cam đậm.

Bảng 1.1. Tính chất lý hóa của V_2O_5

Cấu hình điện tử	Vanadi [Ar] $3d^3 4s^2$ Oxy [He] $2s^2 2p^4$
Khối lượng phân tử	181,88g / mol
Mật độ	3,36 g / cm ³
Nhiệt độ nóng chảy	690° C
Nhiệt độ sôi	1750° C

Các đặc tính cấu trúc, điện, quang và từ trong oxit vanadi phụ thuộc vào các electron lớp ngoài. Cấu trúc dải điện tử của oxit vanadi bị ảnh hưởng bởi cấu trúc tinh thể, sự phân tách trường tinh thể và sự lai giữa các dải O_{2p} và V_{3d} . Cấu trúc điện tử của V_2O_5 có mối liên hệ chặt chẽ với tính dị hướng của nó, do đó tính dị hướng này lại liên quan đến cấu trúc tinh thể của nó. Các nguyên tử tạo thành chuỗi kép trong các mặt phẳng được liên kết bởi lực Van der Waals.

Khi xét các nguyên tử một cách độc lập, các lớp vỏ ngoài cùng của vanadium là $3d^3$, $2s^2$ và của nguyên tử oxy là $2s$, $2p$. Các quỹ đạo hình thành nên các mức năng lượng tương ứng của nguyên tử vanadium và oxy. Trong mạng tinh thể tương tác giữa các điện tử ở lớp ngoài này với các ion và các điện tử khác trong mạng dẫn đến các mức năng lượng được mở rộng ra thành các dải năng lượng.

Cấu trúc tinh thể của V_2O_5 cho thấy mỗi nguyên tử V được bao bọc bởi 6 ion oxy, tạo thành khối bát diện VO_6 , đồng thời mỗi ion oxy bị kẹp giữa 2 ion V. Việc sắp xếp này dẫn đến việc mức d bị tách thành 2 mức E_g và t_{2g} , trong đó mức E_g bị suy biến bậc hai và mức t_{2g} bị suy biến bậc ba [7]. Lớp vỏ ngoài cùng ($3d$) ứng với các số lượng tử $n = 3$, $l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$. Nếu không tính đến spin của điện tử thì mức này suy biến bậc 5. Trong hệ trục tọa độ Oxyz với O trùng với nguyên tử vanadium, có thể chia các orbital làm 2 nhóm: 2 orbital hướng đến Oxy lân cận gần nhất, 2 orbital còn lại nằm trong 3 mặt phẳng cơ sở của hệ tọa độ.

Giá trị gần đúng của vùng cấm quang E_g có thể xác định từ thực nghiệm thông qua phổ truyền qua và phản xạ từ đó xác định được độ rộng vùng cấm E_g của V_2O_5 trong khoảng 2,25 - 2,4 eV.

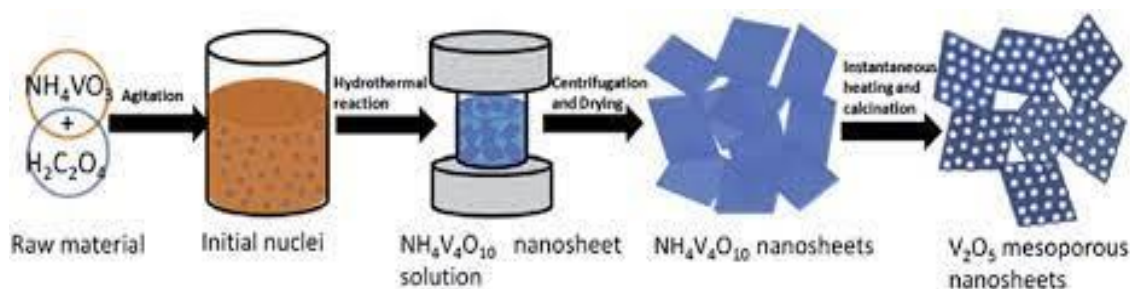
1.1.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu V_2O_5

Với các đặc tính nổi bật như cấu trúc phân lớp, khả năng lưu trữ ion, vùng cấm trực tiếp trong vùng ánh sáng nhìn thấy, độ bền hóa học và nhiệt độ cao, an toàn điện hóa, giá thành rẻ, dễ điều chế nên V_2O_5 là vật liệu quan trọng trong các ứng dụng chuyển đổi và lưu trữ năng lượng điện hóa, xúc tác, pin mặt trời, cảm biến khí, thiết bị điện sắc, và các thiết bị quang điện tử... Bên cạnh đó V_2O_5 có cấu trúc nano có tỷ lệ bề mặt trên thể tích cao hơn, điều này có lợi để cải thiện các hiệu suất cho các ứng dụng khác nhau. Trong thời gian gần đây, nhiều phương pháp như sol-gel, thủy nhiệt, lắng đọng hơi hóa học, phún xạ magnetron và lắng đọng lớp nguyên tử đã được phát triển để điều chế vật liệu nano V_2O_5 .

1.1.4.1. Tổng hợp thủy nhiệt/dung nhiệt

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt và dung nhiệt được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp vô cơ. Phương pháp này thường được thực hiện trong nồi hấp với dung dịch nước ở nhiệt độ cao ở áp suất hơi cao. Sau đó, phương pháp thủy nhiệt có thể được định nghĩa là phương pháp tổng hợp các tinh thể hoặc hạt phụ thuộc vào khả năng hòa tan của vật liệu vô cơ trong dung dịch nóng dưới áp suất cao. V_2O_5 thu được từ quá trình tổng hợp thủy nhiệt (hình 1.5) là chất rắn dạng bột và thường sử dụng muối metavanadat [9].

Nguồn V_2O_5 thể hiện cấu trúc phân lớp oxit trực thoi α - V_2O_5 được tạo thành từ các chuỗi đôi $[VO_5]$ có chung cạnh và góc. Tuy nhiên, có một số dạng phối hợp vanadi dưới dạng lưỡng kim tứ tháp tam giác đến kim tứ tháp vuông và



Hình 1.5. Quy trình tổng hợp các tấm nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt [9].

tứ diện cũng như nhiều dạng tinh thể V_2O_5 . Ngoài ra, các điều kiện khác nhau có thể thu được cấu trúc nano khác nhau từ quá trình tổng hợp thủy nhiệt như dây nano, đai nano, thanh nano, ống nano, hình dạng nhím nano, quả cầu nano rỗng, tấm nano và bông hoa nano. Cũng có thể thu được vật liệu xốp như micro, meso và macroporous. Sự kết hợp của tổng hợp thủy nhiệt với V_2O_5 thu được bằng con đường sol-gel có thể tạo ra vật liệu mới có cấu trúc và quy mô khác nhau.

1.1.4.2. Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel về cơ bản dựa trên quá trình thủy phân và ngưng tụ vật liệu tiền chất. Trong quá trình sol-gel, sự hình thành V_2O_5 xảy ra trong giai đoạn ololation và oxolation ở pH = 2 [6]. Trong suốt quá trình ololation, V^{5+} trung tâm là nước và phía đối diện là oxy với liên kết đôi trong trục z. Bốn liên kết khác được định hướng trong mặt phẳng xích đạo mà trục x xảy ra liên kết nước và -OH ở hai phía đối diện. Cuối cùng, trong trục y có hai liên kết -OH ở hai phía đối diện. Do cấu trúc bị biến dạng nên độ dài của các liên kết không bằng nhau và xảy ra sự giải phóng phân tử nước khỏi trục x dẫn đến liên kết giữa liên kết trung tâm V^{5+} với oxy từ phân tử khác tọa độ tạo thành chuỗi polyme ololation. Sau khi ololation xảy ra một phản ứng trong trục z gọi là oxolation. Sự oxolation dẫn đến sự hình thành các chuỗi kép chia sẻ cạnh trong trục y. Trong giai đoạn này xảy ra sự ngưng tụ dẫn đến sự trùng hợp của $(-OVO')_n$, liên kết với nhau từ O' trắng từ tọa độ phân tử $-O'-V-$ khác. Cuối cùng, các mặt phẳng có trật tự dọc theo trục y của VO_x trùng hợp được hình thành và kết nối với nhau bằng lực Van der Waals. Các mặt phẳng khác đang tạo ra cấu trúc dạng phiến. Thông qua khoảng cách giữa các lớp, có thể thực hiện phản ứng xen kẽ của các chất khác nhau mà không ảnh hưởng đến độ kết tinh của V_2O_5 (quá trình topotactic). Các phản ứng xen kẽ tạo ra các vật liệu mới với các đặc tính khác hoặc được cải thiện (tác dụng hiệp đồng). V_2O_5 thu được từ quá trình tổng hợp sol-gel có độ nhớt thấp, màu nâu đỏ và sau khi để khô ở nhiệt độ phòng tạo thành xerogel dạng màng mỏng V_2O_5 .

Phương pháp sol-gel đã được sử dụng để chế tạo màng mỏng V_2O_5 và bột nano thông qua sol V_2O_5 , được điều chế bằng cách trao đổi ion, thủy phân

alkoxide, thủy phân có sự hỗ trợ của peroxide và làm nguội nóng chảy. Nhược điểm của việc sử dụng trao đổi ion là khó kiểm soát nồng độ vanadi vì nó thay đổi trong toàn bộ quá trình. Ngoài ra, một số ion lạ như Na^+ có thể tồn tại trong gel sau quá trình trao đổi ion. Quá trình thủy phân alkoxide luôn liên quan đến một số nguyên liệu thô đắt tiền và quá trình tôi luyện V_2O_5 nóng chảy sẽ tạo ra khí độc.

1.1.4.3. Lắng đọng hơi hóa học

Lắng đọng hơi hóa học (CVD) tạo ra chế phẩm kiểm soát màng thông qua kiểm soát các tiền chất hóa học tạo ra cấu trúc màng mỏng nano V_2O_5 . Trong phương pháp này vật liệu được tạo ra từ phản ứng hóa học của các tiền chất pha hơi trong pha khí và ở bề mặt chất nền. Có nhiều biến thể của phương pháp lắng đọng hơi hóa học: CVD kích hoạt nhiệt (TACVD), CVD tăng cường plasma (PECVD), CVD bắt đầu quang hóa (PICVD), CVD hữu cơ kim loại áp suất xung, CVD áp suất khí quyển, lắng đọng lớp nguyên tử, nhiệt phân phun, CVD tăng cường plasma, CVD hỗ trợ khí dung, ... Về cơ bản, tiền chất vanadi được hòa tan trong dung dịch và được vận chuyển bằng sóng siêu âm. Sau đó, dung dịch được đưa vào thiết bị phản ứng được gia nhiệt bằng khí mang N_2 . Khi phản ứng kết thúc, bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Các lớp phủ khi lắng đọng có màu vàng sáng và bám chặt vào chất nền [10]. Vật liệu thu được được vận chuyển đến bề mặt chất nền ở dạng hơi, khí và chất lỏng bay hơi hoặc trong một số trường hợp là chất rắn, sẽ thăng hoa trực tiếp và thường được điều chế bằng cách bơm chất lỏng vào dung môi hoặc thiết bị bay hơi nóng. Hình thái, kích thước, pha tinh thể, diện tích bề mặt riêng, thành phần bề mặt và thành phần hóa học trạng thái V_2O_5 cấu trúc nano có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh một số các yếu tố, chẳng hạn như thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng, áp suất, dung môi tính chất, hợp chất tiền chất. Trong các yếu tố đó, nhiệt độ là quan trọng nhất đối với kiểm soát hình thái và kích thước của cấu trúc nano vi mô.

1.1.5. Ứng dụng của vật liệu V_2O_5

V_2O_5 là loại vật liệu đa năng về tính chất và tầm quan trọng trong ứng dụng công nghệ. Tính linh hoạt này được thiết kế bởi các hình thái và cấu trúc phong phú và các phương pháp tổng hợp khác nhau. Mỗi phương pháp tổng hợp thu được V_2O_5 có các cấu trúc khác nhau do đó gây ra sự thay đổi độ rộng vùng cấm dẫn đến sự thay đổi tính bán dẫn của vật liệu. Giá trị của vùng cấm V_2O_5 có thể dịch chuyển, nhưng luôn nằm trong giới hạn của vật liệu bán dẫn. Kết quả này tác động trực tiếp đến nhiều tính chất cuối cùng của loại vật liệu này. Sau đó, với vô số kỹ thuật tổng hợp để thu được V_2O_5 có cấu trúc và hình thái phong phú dẫn đến tiềm năng rộng lớn và đa dạng trong các ứng dụng. Các nghiên cứu ứng dụng V_2O_5 chủ yếu tập trung vào các đặc điểm và tính chất như điện tử, từ tính, dẫn điện, điện hóa, quang học, cơ học, hóa học xúc tác, ...

1.1.5.1. Pin Lithium-Ion

Với hình thái và cấu trúc phong phú V_2O_5 là loại vật liệu đa năng về tính chất và tầm quan trọng trong ứng dụng công nghệ. Trong thập kỷ qua, do những tiến bộ đáng kể trong công nghệ nano và khoa học vật liệu, nhiều vật liệu có cấu trúc nano đã được ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin lithium-ion. Trong số các vật liệu catốt tiềm năng, vanadi pentoxide phân lớp V_2O_5 là một trong những vật liệu catốt đã được nghiên cứu rộng rãi vì chi phí thấp, phong phú, dễ tổng hợp, an toàn và khả năng lý thuyết tương đối cao. V_2O_5 có nhiều tính chất như khả năng chuyển tiếp kim loại-chất cách điện và điện tử. Như đã đề cập ở trên, một cấu trúc phân lớp như trực thoi α - V_2O_5 có thể là vật chủ để xen kẽ cation và ứng dụng tiềm năng trong pin Li-ion. Các cấu trúc nano có thể thúc đẩy quá trình chuyển điện tử nhanh chóng và thuận lợi, đảm bảo duy trì công suất thỏa đáng ngay cả ở mật độ dòng điện cao, giảm khoảng cách khuếch tán ion và cải thiện diện tích bề mặt.

Cấu trúc phân lớp khác thường của V_2O_5 , cho phép các ion hoặc phân tử nhỏ nằm giữa các lớp, đóng vai trò là vật liệu cực âm dung lượng cao cho pin lithium-ion. Hầu hết các nghiên cứu đều tập trung vào các phần chèn lithium-ion của V_2O_5 . Về mặt lý thuyết, công suất riêng của V_2O_5 có thể đạt tới 147 mA

hg^{-1} với 1 Li-ion được lấp vào mỗi V_2O_5 , 294 mA hg^{-1} với 2 Li-ion được chèn vào mỗi V_2O_5 và 440 mA hg^{-1} với 3 Li-ion được chèn vào mỗi V_2O_5 [11].

1.1.5.2. Cảm biến khí

Một cảm biến khí có khả năng phát hiện một số loại khí trong các khí quyển khác nhau, biến đổi các phản ứng hóa học thành các tín hiệu có thể phát hiện hữu ích về mặt phân tích. Hiệu quả của cảm biến khí phụ thuộc vào vật liệu có trong cảm biến và sự tương tác của khí với vật liệu. Nhiệt độ có thể là một yếu tố quan trọng giữa sự tương tác của khí với vật liệu trên bề mặt cảm biến. Do có độ nhạy cao ở một số nhiệt độ và trong cả điều kiện tối và sáng V_2O_5 được tìm thấy trong một số nghiên cứu là vật liệu cảm biến cho một số loại khí, chẳng hạn như amoniac, etanol, cảm biến pH, phenylhydrazine, NO_2 , H_2O_2 ...

Các cảm biến khí dựa trên điện trở hoạt động ở nhiệt độ cao, cần có bộ gia nhiệt bên ngoài và tăng mức tiêu thụ điện năng. Do đó, việc phát triển các cảm biến khí ở nhiệt độ phòng không chỉ giải quyết các vấn đề trên mà còn tích hợp với các chất nền linh hoạt trở nên dễ dàng hơn. Hơn nữa, nguy cơ cháy nổ có thể xảy ra trong quá trình cảm biến khí nổ như khí H_2 giảm đáng kể. Các quả cầu rỗng bao gồm nhiều tinh thể nano V_2O_5 làm lớp vỏ được tổng hợp bằng phương pháp polyol dễ sử dụng để cảm biến khí hydro ở nhiệt độ phòng. Diện tích bề mặt của những quả cầu rỗng là khoảng $356 \text{ m}^2/\text{g}$ và do đó, nó cung cấp một diện tích bề mặt hoạt động lớn để hấp phụ khí mục tiêu. Hơn nữa, cấu trúc xốp của nó dẫn đến tăng cường hơn nữa các phản ứng khí. Hơn nữa, các góc nhọn cũng như các cạnh của các khối hình cầu rỗng nhỏ xíu được báo cáo là các vị trí hoạt động mạnh để tăng cường các phản ứng cảm nhận trong quá trình cảm nhận hydro [12]

1.1.5.3. Quang xúc tác

Với độ rộng vùng cấm điển hình ($\sim 2,3 \text{ eV}$), dải hấp thụ quang rộng và độ linh động điện tử cao, V_2O_5 thể hiện các đặc tính phản ứng quang tốt bằng cách hấp thụ ánh sáng khả kiến nên được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang xúc tác, chẳng hạn như để sản xuất hydro, phân hủy chất gây ô nhiễm môi trường, ... García và cộng sự [13] phát hiện ra rằng hình thái của các hạt nano/vi mô

V_2O_5 ảnh hưởng đáng kể đến quá trình sản xuất hydro bằng xúc tác quang. Có thể thu được V_2O_5 với hình thái vi đại, tấm nano và trụ nano bằng cách sử dụng cánh hoa hướng dương và tâm của hoa hướng dương làm khuôn phân hủy sinh học trong quá trình tổng hợp. Ống nano V_2O_5 mang lại tốc độ tạo hydro tối đa với sự có mặt của Na_2SO_3 với nồng độ $65,5 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$, cao hơn so với microbelt ($26,3 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$) và tấm nano V_2O_5 ($19,4 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$). Tốc độ tạo ra hydro cao là do ống nano V_2O_5 có diện tích bề mặt lớn, độ hấp thụ cao trong dải UV-vis. Bên cạnh đó các hạt nano V_2O_5 còn được ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm môi trường trong nước, có thể phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ thành CO_2 và H_2O bằng quá trình oxy hóa xúc tác quang.

1.2. TỔNG QUAN VỀ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

1.2.1. Chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là các hợp chất hữu cơ bao gồm hai phần hóa học với các phân cực khác nhau, một nhóm đầu có ái lực với các pha phân cực và một nhóm đuôi điều đó bị thu hút bởi các pha không phân cực [14]. Do có cấu trúc độc đáo, chất hoạt động bề mặt cũng đã đóng góp đáng kể vào nhiều lĩnh vực nghiên cứu, đặc biệt là trong công nghệ nano. Ví dụ, bản chất lưỡng tính của chất hoạt động bề mặt đã được khai thác để ổn định các vật liệu nano kỵ nước trong nước, tạo khả năng tiếp cận rất nhiều ứng dụng có thể mở rộng dựa trên các giải pháp xử lý vật liệu nano. Chất hoạt động bề mặt cũng là một chất phụ gia quan trọng khi kiểm soát quá trình sản xuất hạt nano. Sản xuất hạt nano kim loại được hỗ trợ bởi chất hoạt động bề mặt đã cho phép sản xuất các cảm biến đo màu, được nhiều người quan tâm các ứng dụng liên ngành do tính đơn giản, khả năng ứng dụng thực tế của chúng, hiệu quả về chi phí sản xuất, độ ổn định cao và tính chọn lọc cao. Chất hoạt động bề mặt được thêm vào trong quá trình tổng hợp hạt nano đóng một vai trò quan trọng trong việc tối ưu hóa độ nhạy và độ chọn lọc của cảm biến vì chúng ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất của hạt nano.

Các phân kỵ nước của chất hoạt động bề mặt tương tác với các bề mặt của vật liệu nano và phân ưa làm ổn định tổ hợp vật liệu nano trong nước. Kết quả là các vật liệu nano được sắp xếp theo cấu trúc nhất định đã góp phần quan trọng đối với nhiều lĩnh vực nghiên cứu trong công nghệ nano đặc biệt là điện tử, quang điện tử, năng lượng, sinh học và xúc tác.

Chất hoạt động bề mặt bao gồm hai phần với các phân cực đối lập, làm cho dung dịch chất hoạt động bề mặt không ổn định về mặt nhiệt động lực học do lực đẩy giữa đuôi kỵ nước của chất hoạt động bề mặt và môi trường phân cực, trong đó chất hoạt động bề mặt được hòa tan. Lực đẩy này buộc chất hoạt động bề mặt được hấp thụ trên hạt nano và trải qua quá trình vi phân hóa để ổn định hệ thống bằng cách hạ thấp năng lượng miễn phí. Trong hệ thống lai giữa chất hoạt động bề mặt-hạt nano, chất hoạt động bề mặt monome tự hướng về bề mặt của các hạt nano thông qua tương tác của đuôi chất hoạt động bề mặt kỵ nước với các hạt nano thông qua tương tác tĩnh điện hoặc lực Van der Waals trong quá trình tổng hợp, trong khi đầu chất hoạt động bề mặt ưa nước tiếp xúc với dung môi phân cực, do đó làm giảm sức căng bề mặt giữa các hạt nano và dung môi. Sự sắp xếp này làm giảm năng lượng tự do của hạt nano và tăng cường sự ổn định của các hạt nano. Do đó, làm tăng tính kỵ nước của chất hoạt động bề mặt bằng cách sự thay đổi cấu trúc hóa học sẽ tăng cường cả khả năng hấp phụ và độ ổn định của chất hoạt động bề mặt trên bề mặt hạt nano.

Sự hấp phụ của các phân tử chất hoạt động bề mặt vào bề mặt của vật liệu nano không chỉ kiểm soát độ ổn định của chúng mà còn kiểm soát kích thước hạt. Chất hoạt động bề mặt được đặc trưng bởi khả năng hấp phụ tuyệt vời trên bề mặt của các hạt nano và có thể dễ dàng hình thành các mixen. Sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt trong quá trình tạo mầm của các hạt nano có thể kiểm soát sự phát triển của hạt nano. Khi tính kỵ nước của chất hoạt động bề mặt tăng lên, tỷ lệ sự di chuyển lên bề mặt của các hạt nano trong vật liệu nano tăng lên, tạo thành nhiều lớp bảo vệ hơn, do đó duy trì sự phân tán của các hạt nano trong dung dịch ít kết tụ.

1.2.2. Phân loại chất hoạt động bề mặt

Các chất hoạt động bề mặt được phân loại dựa trên đầu phân cực của chúng vì các đuôi kỵ nước thường giống nhau.

- Nếu đầu không có điện tích, chất hoạt động bề mặt được gọi là không ion.

- Nếu đầu mang điện tích âm hoặc dương thì tương ứng được gọi là anion hoặc cation.

- Nếu nhóm đầu chứa cả nhóm dương và âm thì chất hoạt động bề mặt lưỡng cực.

a) Chất hoạt động bề mặt ion

- Chất hoạt hóa dương: khi bị phân cực thì đầu phân cực mang điện dương. Những chất phổ biến như Cetyl trimetylamoni bromide (CTAB), Polyethoxylated tallow amin (POEA), Benzethonium chloride (BZT)...

- Chất hoạt hóa âm: khi bị phân cực thì đầu phân cực mang điện âm như sulfat, sulfonat, photphat và cacboxylat... Những chất phổ biến như Natri dodecyl sulfat (SDS), Anky benzen sulfonat, amoni lauryl sulfat, và các muối anky sulfat khác...

b) Chất hoạt động bề mặt không ion

Có đầu phân cực không bị ion hóa. Chúng bao gồm Anky poly(etylen oxide), rượu cetyl, Decyl maltosit, Cocamit MEA, cocamit DEA, Copolymers của poly(etylen oxide) và poly(propylen oxide)...

c) Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực

Tùy vào độ pH của dung môi mà khi bị phân cực thì đầu phân cực có thể mang điện âm hoặc mang điện dương. Những chất phổ biến như Coco ampho glycinat, Dodecyl betain, Dodecyl dimetylamin oxide, Cocamidopropyl betain...

Vật liệu cấu trúc nano V_2O_5 đã nhận được rất nhiều sự quan tâm trong thời gian gần đây do các đặc tính vật lý và hóa học riêng biệt của chúng, cũng như các ứng dụng ở kích thước nano đầy tiềm năng so với vật liệu khối. V_2O_5 là vật liệu đa năng với nhiều ứng dụng bao gồm xúc tác, cảm biến khí, cực âm pin, điện cực, vật liệu từ tính, màng điện sắc, hệ thống quang điện và quang xúc tác. Các đặc tính quang học, từ tính, xúc tác và điện tử của vật liệu nano V_2O_5 đều bị

ảnh hưởng bởi hình thái, kích thước hạt và cấu trúc tinh thể. Việc tổng hợp và khảo sát đặc tính của các hạt nano V_2O_5 bằng cách áp dụng phương pháp thủy nhiệt được mô tả trong phần tiếp theo của nghiên cứu này. Vật liệu này được điều chế với nhiều chất hoạt động bề mặt khác nhau để khảo sát hình thái bên trong và nghiên cứu tác động của nó như một tác nhân định hướng cấu trúc trong việc điều chỉnh hình thái học của các hạt nano V_2O_5 trong ứng dụng cụ thể là phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU V_2O_5

Hóa chất:

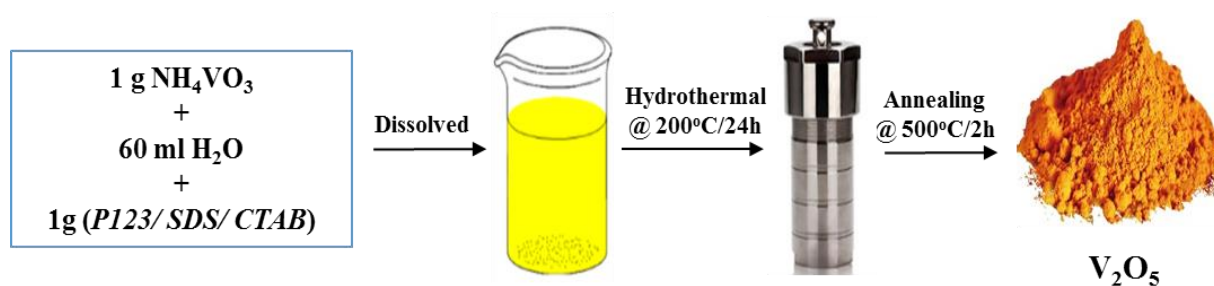
- Amoni metavanadat NH_4VO_3 ,
- Cetrimonium bromide (CTAB, $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$),
- Sodium dodecyl sulfate (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSONa$),
- Pluronic P123
- Axit clohydric HCl (98%),
- Ethanol (CH_3CH_2OH),
- Nước cất.

Dụng cụ, thiết bị: Máy khuấy từ, máy quay li tâm, ống nghiệm ly tâm, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mỏ vịt 1 lít, bình teflon, lò thủy nhiệt, lò nung.

Các hóa chất có độ tinh khiết trên 98%.

Các bước tiến hành:

Chúng tôi tiến hành chế tạo V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình cụ thể như sau (hình 2.1):



Hình 2.1. Quy trình chế tạo V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt

Cho 1g amoni metavanadat NH_4VO_3 được hòa tan trong 60 mL nước khử ion có chứa 1g P123 và được khuấy liên tục trong 15 phút. Sau đó, thêm từ từ 10 ml dung dịch axit clohydric HCl 1M và khuấy trong 30 phút. Sau đó, dung dịch được chuyển sang nồi hấp bằng thép không gỉ lót Teflon 100 ml để gia nhiệt thủy nhiệt duy trì ở 200°C trong 24 giờ. Sau khi được làm nguội dần đến nhiệt độ phòng, kết tủa ở đáy được ly tâm và rửa bằng nước khử ion và dung dịch

ethanol nhiều lần và được thu thập bằng cách ly tâm ở 5800 vòng/phút. Bột màu xanh đen thu được cho sấy khô trong lò sấy ở 60°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 500°C/2 giờ.

Phương pháp tương tự đã được áp dụng để điều chế V_2O_5 cấu trúc nano từ NH_4VO_3 sử dụng với hai chất hoạt động bề mặt khác là CTAB và SDS (Hình 2.1). Các mẫu tổng hợp được đánh dấu là V_2O_5 -P123, V_2O_5 -SDS, V_2O_5 -CTAB tương ứng.

2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU

Để tiến hành phân tích và khảo sát cấu trúc, tính chất vật lý của vật liệu chúng tôi sử dụng các phương pháp sau [15]:

2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét - SEM là một loại kính hiển vi điện tử cho hình ảnh lấy mẫu bằng cách quét nó bằng một chùm electron năng lượng cao trong quét raster (từng bước quét tuần tự mẫu với đầu dò điện tử). Nó cung cấp thông tin về bề mặt của mẫu, hình thái (cấu trúc tinh thể), thành phần hóa học, và các đặc tính khác như độ dẫn điện... SEM cho phép một lượng lớn mẫu được lấy nét cùng một lúc và tạo ra hình ảnh tốt biểu diễn của mẫu ba chiều.

Nguyên tắc của SEM là một kính hiển vi điện tử sử dụng một chùm điện tử (e-beam) để tạo ra một hình ảnh được phóng đại (kích thước phóng đại 30.000 lần) của mẫu. Các phần quan trọng của quá trình quét kính hiển vi điện tử là một súng điện tử, một hệ thống thấu kính và một máy dò điện tử. Năng lượng điện tử thường là 10 - 30 keV đối với hầu hết các mẫu nhưng đối với các mẫu cách điện, năng lượng có thể bằng thấp đến vài trăm eV. Ảnh hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu chế tạo được. Ảnh SEM được chụp bằng máy Hitachi S-4800 tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp phổ Raman

Phương pháp quang phổ tán xạ Raman được sử dụng trong vật lý chất rắn và hóa học để nghiên cứu cơ chế dao động đặc trưng của phân tử, nhóm nguyên tử trong vật liệu tổ hợp hoặc dao động tập thể của mạng tinh thể chất rắn

(phonon). Nguyên lý của phương pháp dựa trên quá trình tán xạ không đàn hồi (thay đổi năng lượng photon) của photon kích thích trên các dao động (tương ứng là giả hạt) của mẫu cần phân tích.

Tương tự như các phương pháp phân tích cấu trúc khác, số liệu về các dao động đặc trưng của các liên kết phân tử, các nhóm nguyên tử và các phonon mạng được ghi nhận và xây dựng thành cơ sở dữ liệu cho phương pháp phân tích. Phổ Raman được sử dụng để nghiên cứu các thông tin về mức năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử hay mạng tinh thể. Các mức năng lượng này là đặc trưng cho từng nguyên tử. Phổ Raman được đo tại Viện Vật lý Kỹ thuật – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trên máy Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$).

2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phân tích FTIR được sử dụng để xác định các vật liệu hữu cơ, vô cơ và cao phân tử bằng cách sử dụng ánh sáng hồng ngoại để quét mẫu. Những thay đổi trong mô hình đặc trưng của dải hấp thụ cho thấy rõ ràng sự thay đổi trong thành phần vật chất. Nguyên tắc của FTIR là các hợp chất hoá học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại. Sau khi hấp thụ các bức xạ này, các phân tử của các hợp chất hoá học dao động với nhiều vận tốc và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử hợp chất hoá học.

Như vậy, phổ FTIR hoạt động dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Phổ FTIR được ghi trên máy đo Nexus 670 - Nicole tại viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật phân tích đa năng, không phá hủy thông tin liên quan đến cấu trúc tinh thể của một chất. Nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X: Chiếu chùm tia X đơn sắc vào tinh thể, khi đó các

nguyên tử bị kích thích và trở thành các tâm phát sóng thứ cấp. Các sóng này triệt tiêu hoặc tăng cường với nhau theo một số phương tạo nên hình ảnh giao thoa. Hình ảnh này phụ thuộc vào cấu trúc của tinh thể. Phân tích hình ảnh đó ta có thể xác định được các thông tin chi tiết về tham số mạng tinh thể, khuyết tật mạng tinh thể, biến dạng mạng tinh thể, thành phần hóa học, kích thước tinh thể (trong trường hợp hạt nano) và kiểu liên kết phân tử của pha tinh thể.

Phương pháp phổ XRD là phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc, thành phần pha của chất rắn. Phổ XRD được đo trên máy đo D8 Advance Buckler sử dụng bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ tại Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU

2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu

Hiệu suất phân hủy chất màu bởi chất xúc tác quang đã được xác định thông qua xác định nồng độ chất màu còn lại trong dung dịch dựa vào độ hấp thụ tại bước sóng đặc trưng trong phổ hấp thụ UV – Vis của chất màu. Để xác định nồng độ của chất màu dựa vào phổ hấp thụ, chúng tôi xây dựng đường chuẩn nồng độ của các chất bằng máy quang phổ UV - Vis, đường chuẩn cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính của độ hấp thụ vào nồng độ chất màu tan trong dung dịch. Trong phép phân tích nồng độ, dựa vào đường chuẩn nồng độ đã xây dựng, phần mềm UV-Win trong máy quang phổ PG-T90 sẽ cho biết nồng độ của các mẫu cần xác định. Từ kết quả đo nồng độ ở bước sóng λ_{max} của chất màu, hiệu suất phân hủy chất màu được xác định theo công thức:

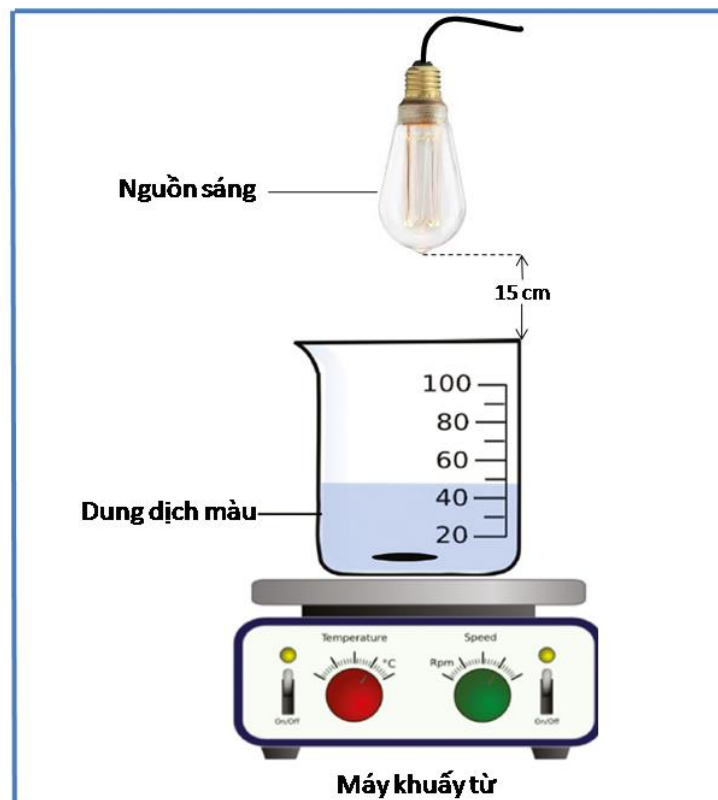
$$H(\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (2.2)$$

Trong đó $H(\%)$ là hiệu suất phân hủy, C_0 là nồng độ ban đầu và C_t là nồng độ tại thời điểm t của dung dịch chất màu.

2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu chế tạo được khảo sát với các dung dịch chất màu hữu cơ nồng độ 20 mg/l và bức xạ phát ra bởi đèn Compact phát

ánh sáng nhìn thấy. Trong mỗi thí nghiệm mẫu vật liệu cùng với 100 ml dung dịch chất màu đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối (dark) trong thời gian 60 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa chất màu và vật liệu. Chiếu sáng dung dịch bằng ánh sáng đèn Compact phát ra ánh sáng nhìn thấy sau đó theo chu kỳ 30 phút, 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu (hình 2.2). Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK).



Hình 2.2. Sơ đồ cấu tạo hệ đo Quang xúc tác.

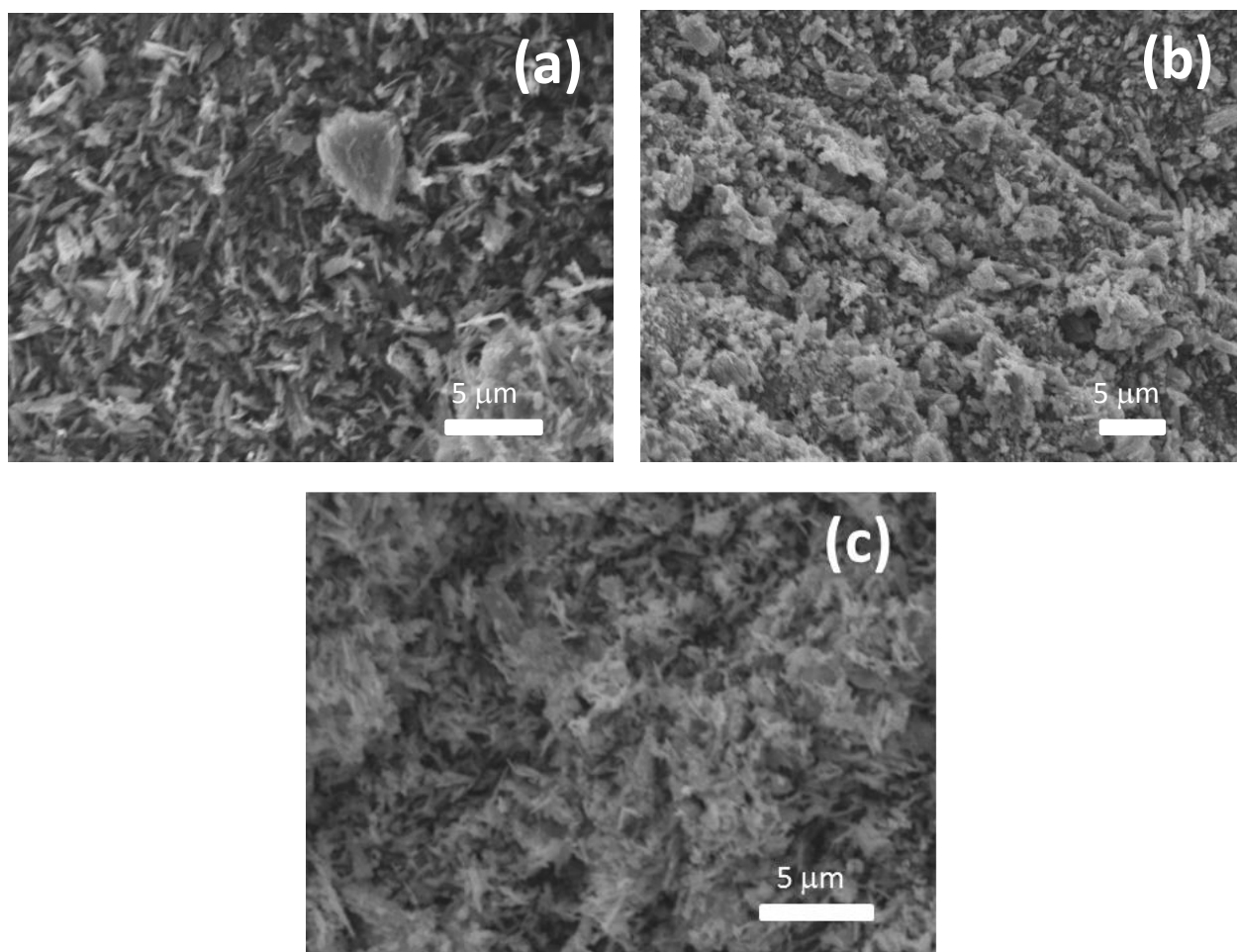
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC VẬT LIỆU V_2O_5

Chúng tôi đã tiến hành tổng hợp ba mẫu: V_2O_5 -P123, V_2O_5 -SDS và V_2O_5 -CTAB. Các kết quả về hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu với dung dịch chất màu hữu cơ được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình 3.1 là kết quả chụp ảnh SEM cho thấy hình thái của ba mẫu chế tạo của vật liệu V_2O_5 tùy thuộc vào các chất hoạt động bề mặt khác nhau được sử dụng trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt.



Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5
a) V_2O_5 -CTAB, b) V_2O_5 -SDS, c) V_2O_5 -P123

Nhận thấy có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu tổng hợp được. Mẫu V_2O_5 -CTAB (hình 3.1a) là cấu trúc nano hình lá có chiều dài 1-2 μm , đan xen không đồng nhất với nhau. Bằng cách thay đổi CTAB bằng SDS, một sự thay đổi đáng kể về hình thái đã xảy ra (hình 3.1b), V_2O_5 được sinh ra với hình thái không đồng nhất và tạo thành đám có kích thước lớn. Cuối cùng, với sự kết hợp với chất hoạt động bề mặt P123, cấu trúc nano V_2O_5 tạo ra các thanh nano có đường kính rất nhỏ (vài chục nm) và dài khoảng 1- 2 μm (hình 3.1c). Như vậy, có sự phụ thuộc rõ ràng giữa chất hoạt động bề mặt và hình thái của sản phẩm.

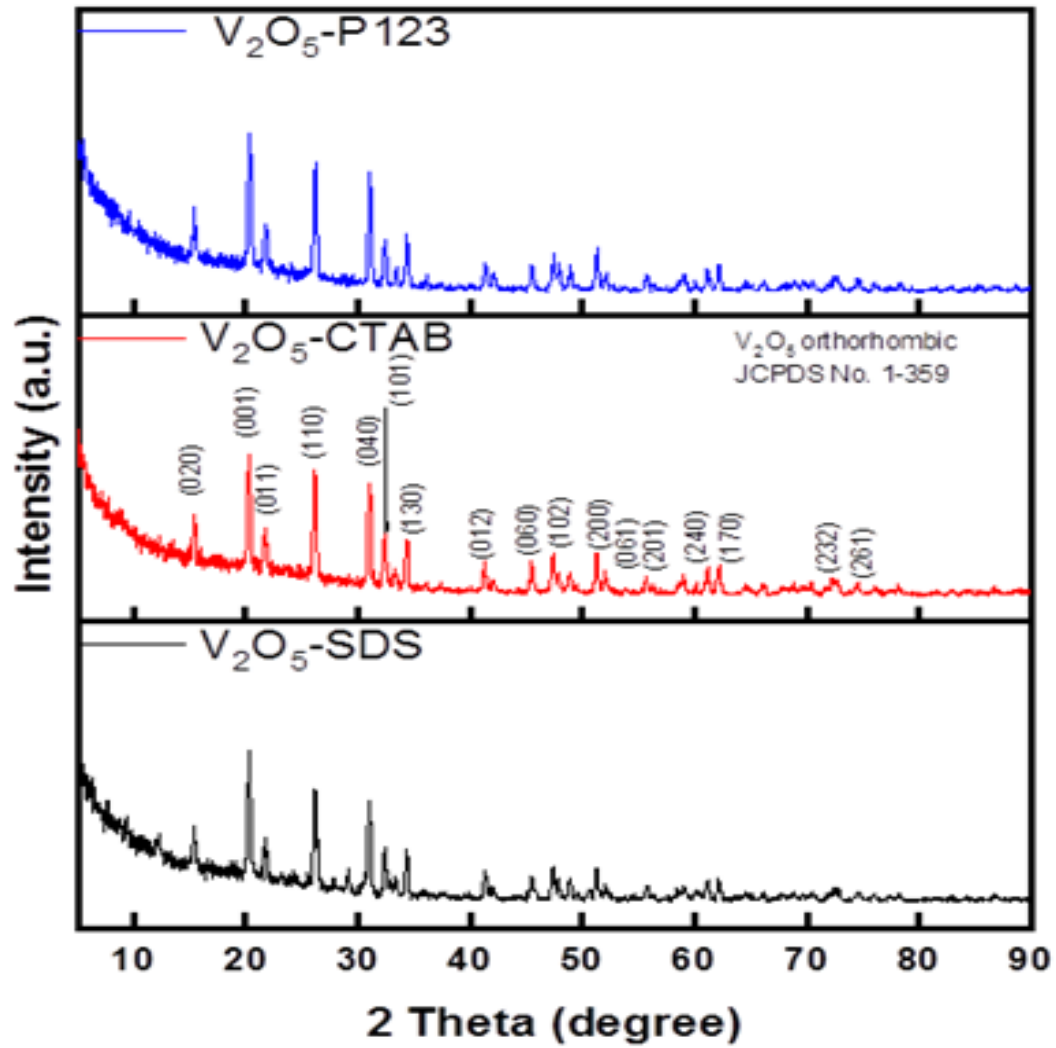
Các quy trình sau đây có thể giải thích cho việc xếp chồng các tấm nano mỏng của V_2O_5 trong quá trình thủy nhiệt:



Trong nước khử ion, tiền chất của vanadi là muối NH_4VO_3 có khuynh hướng phân tách thành ion NH_4^+ và ion VO_3^- . Việc bổ sung axit clohydric HCl trong quá trình tổng hợp làm tăng nồng độ ion H^+ tương tác với VO_3^- để tạo ra V_2O_5 . Việc tổng hợp các tấm nano mỏng có thể được cải thiện bằng cách đưa vào chất hoạt động bề mặt P123, CTAB và SDS.

3.1.2. Kết quả phổ XRD

Cấu trúc tinh thể của các mẫu V_2O_5 tổng hợp được nghiên cứu bằng phép đo XRD. Hình 3.2 cho thấy biểu đồ XRD của các mẫu bột được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt với các chất hoạt động bề mặt khác nhau. Người ta thấy rằng tất cả các pic của tất cả các mẫu đều nhọn và sắc nét đặc trưng cho sự kết tinh của cấu trúc tinh thể trực thoi V_2O_5 (Thẻ JPDS số 1359) [16]. Các đỉnh điển hình trong tất cả các mẫu là (001), (110) và (040). Đỉnh cường độ cao nhất là (001) ở giá trị góc 2θ là $20,4^\circ$ cho thấy các tinh thể phát triển tốt hơn theo hướng $\langle 001 \rangle$. Ngoài ra, không tìm thấy các đỉnh bổ sung nào khác trong mẫu XRD của tất cả các mẫu. Do đó, cấu trúc tinh thể V_2O_5 có độ tinh khiết cao, không có tạp chất đã được tổng hợp bằng cách bổ sung các chất hoạt động bề mặt khác nhau.



Hình 3.2. Phổ XRD của vật liệu V_2O_5
a) V_2O_5 -CTAB, b) V_2O_5 -SDS, c) V_2O_5 -P123

Kích thước của các hạt nano V_2O_5 thu được từ mẫu XRD dựa trên phương trình Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

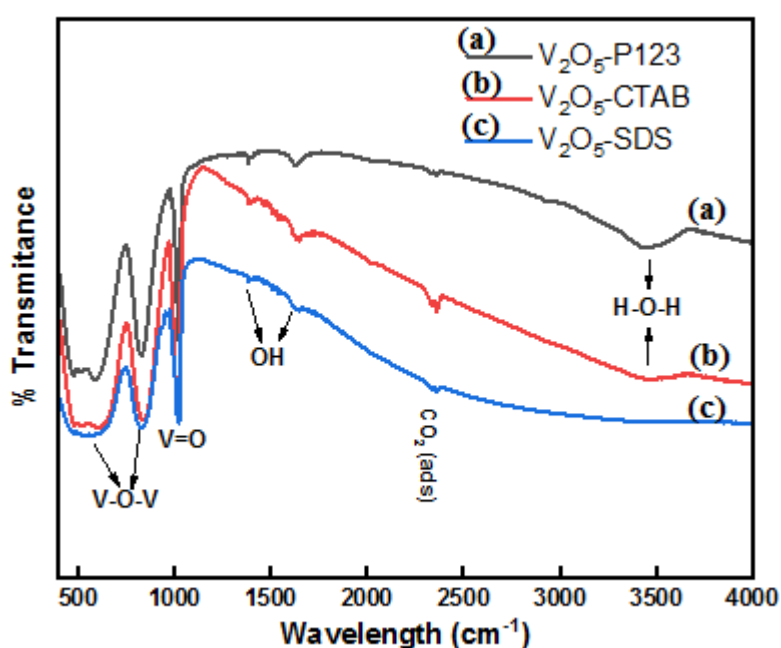
Trong đó D là kích thước hạt trung bình (nm) của các mẫu, λ là bước sóng tia X (nm), k là hằng số và θ và β -FWHM là góc Bragg (rads) và mở rộng dòng dư thừa (rads) tương ứng. Kích thước tinh thể trung bình (nm) thu được bằng phương trình Scherrer và được trình bày trong bảng dưới đây

Bảng 3.1. Kích thước hạt nano V_2O_5

Mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)
V_2O_5 - CTAB	57.187
V_2O_5 - SDS	75.135
V_2O_5 - P123	87.176

3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR

Hình 3.3 minh họa quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier được phân tích trong khoảng số sóng 400 - 4000 cm^{-1} của ba mẫu bột V_2O_5 .

**Hình 3.3. Phổ FTIR của vật liệu V_2O_5**

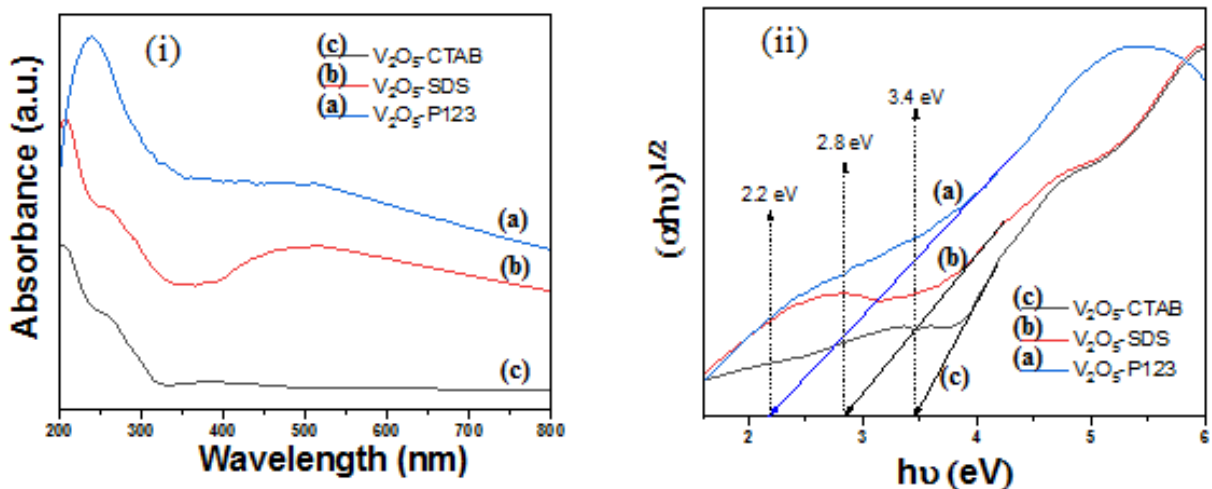
a) V_2O_5 -CTAB, b) V_2O_5 -SDS, c) V_2O_5 -P123

Người ta nhận thấy ở đây có 3 dải dao động trội thuộc về các liên kết hóa học của V_2O_5 trong cả ba mẫu vật liệu. Dao động ở số sóng 477 cm^{-1} và 589 cm^{-1} đã xác định các chế độ kéo dài đối xứng của dao động V-O-V [17]. Đỉnh quan sát được khoảng 1034 cm^{-1} là dao động của liên kết V=O với oxy cuối cùng [18]. Ngoài ra, các đỉnh 1381 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} có thể quan sát thấy cường độ nhỏ đại diện cho nhóm hydroxyl và cực đại ở 3415 cm^{-1} là độ dao động của liên kết H-O-H, nghĩa là trong sản phẩm vẫn còn sự hiện diện của một số phân tử nước [19]. Ngoài ra, đỉnh xuất hiện ở số sóng 2368 cm^{-1} là của phân tử CO_2 hấp thụ

trên bề mặt. Trong hình ảnh phổ FTIR của ba mẫu bột V_2O_5 , không có cực đại tương ứng với các dao động của các hợp chất hữu cơ, ngụ ý rằng các hợp chất hữu cơ của tiền chất đã bị phân hủy hoàn toàn sau quá trình ủ. Do đó, phân tích FTIR, kết hợp với phân tích XRD, xác nhận độ tinh khiết cao của vật liệu V_2O_5 chế tạo được.

3.1.2. Kết quả phổ UV - Vis

Để xác định tính chất hấp thụ của vật liệu cũng như tính toán độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu chế tạo được, chúng tôi thực hiện phép đo phổ hấp thụ UV-Vis. Hình 3.4 cho thấy ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt khác nhau đối với đặc tính hấp thụ của các mẫu V_2O_5 chế tạo. Trên phổ UV-Vis của 4 mẫu, có thể nhận thấy các chất hoạt động bề mặt đóng vai trò quan trọng trong việc thay đổi đặc tính hấp thụ của mẫu (hình 3.4a). Các mẫu đều có độ hấp thụ cao trong vùng ánh sáng cực tím.



Hình 3.4. Phổ UV-VIS của các mẫu vật liệu V_2O_5 (i); đồ thị Tauc tương ứng và khoảng cách dải ước tính của vật liệu tổng hợp (ii)

Độ rộng vùng cấm của V_2O_5 được tính theo công thức hàm Tauc như sau [20]:

$$E_g = hv - \frac{(\alpha hv)^{1/2}}{C}$$

Ở đây ' E_g ' là năng lượng vùng cấm, ' hv ' là năng lượng photon, ' α ' là hệ số hấp thụ, ' C ' là hằng số phụ thuộc năng lượng.

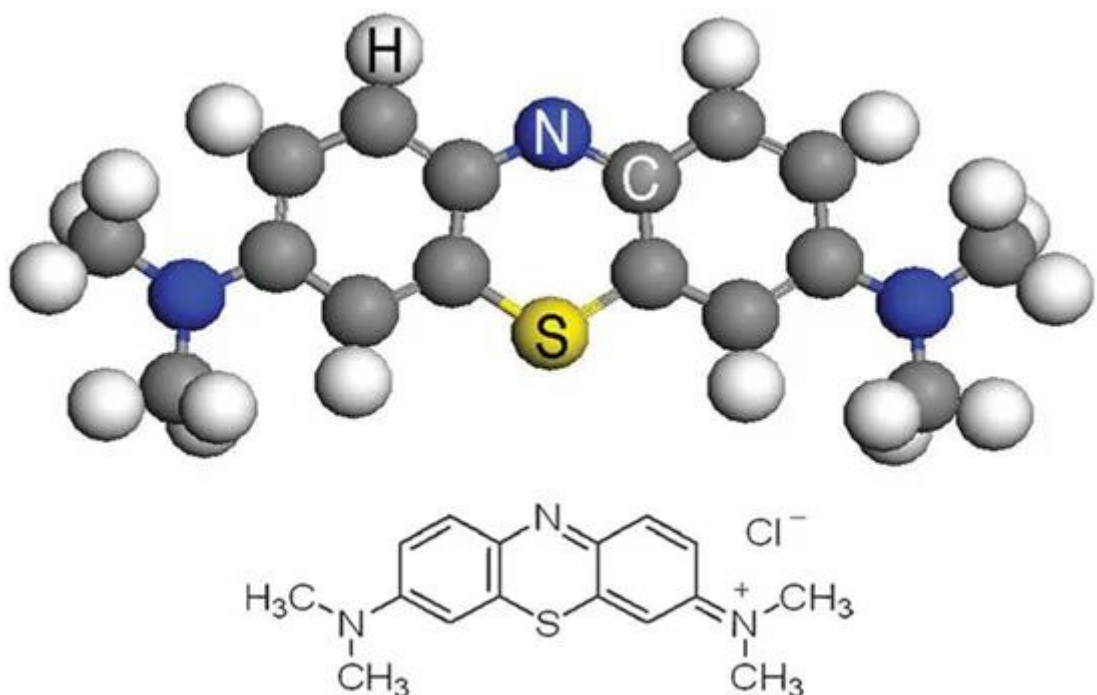
Như vậy nếu vẽ đồ thị phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng $h\nu$ của ánh sáng tới sau đó ngoại suy phần dốc của đồ thị thì ta thu được giá trị độ rộng vùng cấm của vật liệu. Kết quả này cho phép xác định bề rộng vùng cấm của vật liệu V_2O_5 từ phổ UV-Vis thực nghiệm. Hình thể hiện sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng $h\nu$, độ rộng vùng cấm của vật liệu được ước tính bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của đồ thị với trục năng lượng. Giá trị độ rộng vùng cấm quang học của mẫu V_2O_5 - CTAB là 3,2 eV trong khi đó độ rộng vùng cấm quang học của mẫu V_2O_5 - SDS là 2,8 eV và mẫu V_2O_5 - P123 là 2,2 eV. Việc giảm năng lượng vùng cấm là do khả năng của từng chất hoạt động bề mặt làm giảm năng lượng bề mặt. Như vậy, chất hoạt động bề mặt đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh năng lượng vùng cấm của vật liệu V_2O_5 tổng hợp được.

3.2. KẾT QUẢ ĐO QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ METHYLEN BLUE

Thuốc nhuộm được áp dụng cho các chất nền để tạo cho chúng màu sắc vĩnh viễn, có thể chống phai màu khi tiếp xúc với nước, ánh sáng, chất oxy hóa, mồ hôi và sự tấn công của vi sinh vật. Do những ưu điểm này, nhiều loại thuốc nhuộm được sử dụng trong các ngành công nghiệp khác nhau như dệt may, thực phẩm, cao su, in ấn, mỹ phẩm, y học, nhựa, bê tông và công nghiệp giấy cho nhiều mục đích. Những ngành công nghiệp này tạo ra một lượng nước thải khổng lồ có chứa thuốc nhuộm gây ung thư và độc hại làm ô nhiễm nước, trở nên không thích hợp cho con người sử dụng. Trong số các ngành công nghiệp này, ngành dệt may là ngành sử dụng thuốc nhuộm nhiều nhất, là những hợp chất có độ phức tạp cao với các nhóm cấu trúc khác nhau. Một trong những nguyên liệu tiêu thụ nhiều nhất trong ngành nhuộm là xanh methylen (MB), thường được sử dụng để tạo màu cho lụa, len, bông và giấy.

Methylene xanh là thuốc nhuộm bazơ dị vòng thơm với công thức phân tử $C_{16}H_{18}N_3Cl$ (hình 3.5). MB là chất rắn, không mùi, dạng bột màu xanh đậm ở nhiệt độ phòng và tạo ra dung dịch màu xanh lam khi hòa tan trong nước [21]. Thuốc nhuộm MB có nhiều ứng dụng trong ngành dệt, dược phẩm, giấy, nhuộm,

in, sơn, y học và thực phẩm. Nó là thuốc nhuộm phổ biến nhất trong ngành dệt may, và được coi là một trong những chất tạo màu quần áo phổ biến nhất. MB bám chắc vào các kẽ của sợi bông và được cố định chắc chắn trên vải trong ngành dệt may. Trong quá trình sử dụng các ngành công nghiệp dệt may thường giải phóng một lượng lớn thuốc nhuộm MB vào nguồn nước tự nhiên, trở thành mối đe dọa sức khỏe đối với con người và vi khuẩn. Thuốc nhuộm MB có hại cho sức khỏe con người trên một nồng độ nhất định do độc tính đáng kể của nó.



Hình 3.5. Công thức cấu tạo của MB [21].

Quá trình oxy hóa MB thành H_2O và CO_2 thông qua chất xúc tác quang là một kỹ thuật bắt buộc để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước thải công nghiệp. Phân hủy quang học là một quá trình oxy hóa trong đó sự phân hủy hóa học của các phân tử phức tạp biến đổi thành các chất đơn giản, không độc hại và có trọng lượng phân tử thấp hơn do tiếp xúc với ánh sáng. Đây là công nghệ xử lý nước thải đầy hứa hẹn, có khả năng khử màu và phân hủy các phân tử thuốc nhuộm thành các chất vô cơ đơn giản và không độc hại như CO_2 và H_2O . Quá trình này được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác quang, một vật liệu bán dẫn được kích hoạt bằng cách hấp phụ các photon và có thể tăng tốc phản ứng mà không bị tiêu hao. Quá trình quang phân thuốc nhuộm MB diễn ra trong không khí và

O₂ rất cần thiết cho quá trình phân hủy. Trong môi trường bazơ, các gốc OH hình thành thông qua quá trình khử đơn điện tử của các gốc MB⁺ bằng OH⁻. Gốc [•]OH phản ứng với nhau để tạo ra H₂O₂, đây là chất hoạt động quan trọng trong các quá trình phân hủy. Tương tự, O₂ phản ứng với các gốc MB^{*} bị kích thích và tạo thành [•]O₂⁻. Các phản ứng quang phân MB này được tóm tắt trong các phương trình (1) – (3) sau đây:

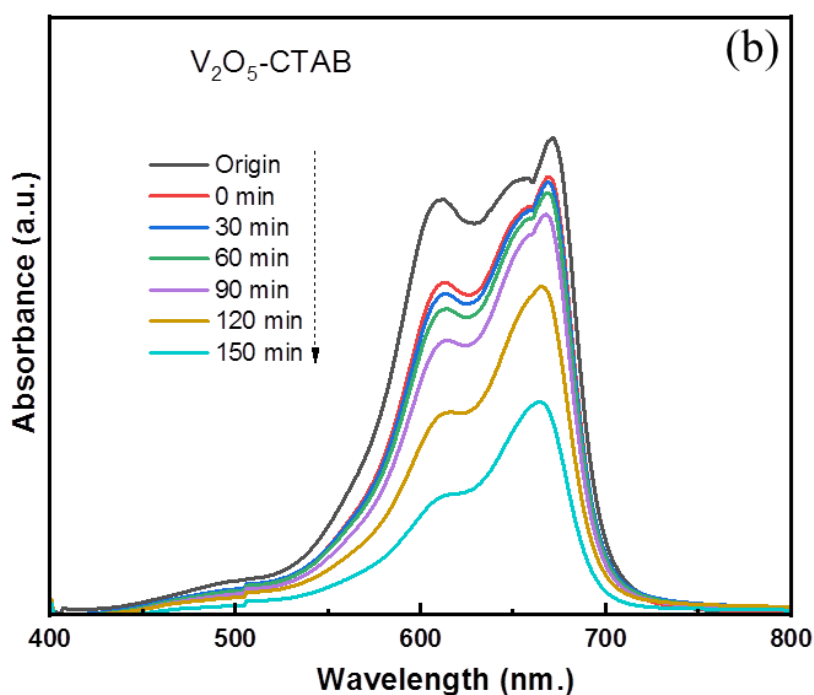
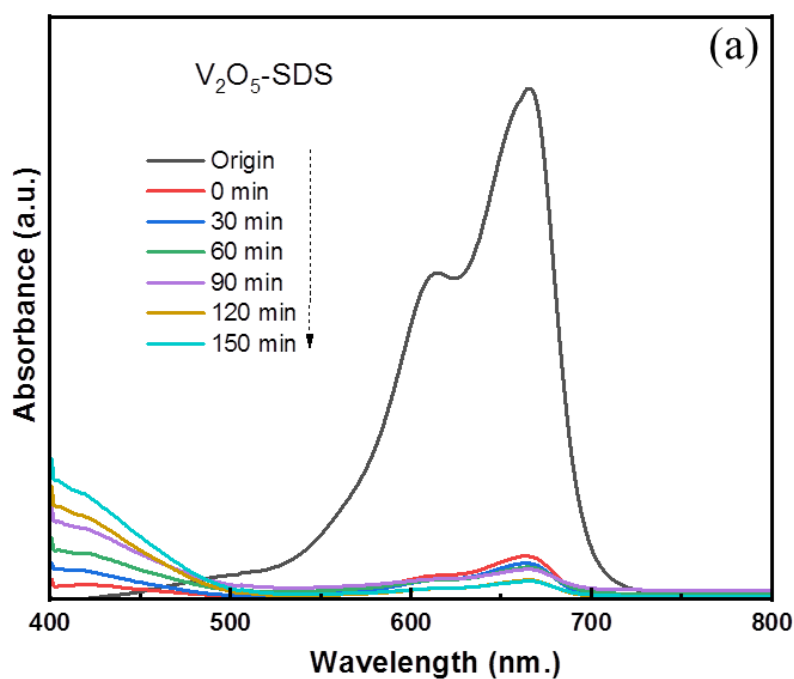


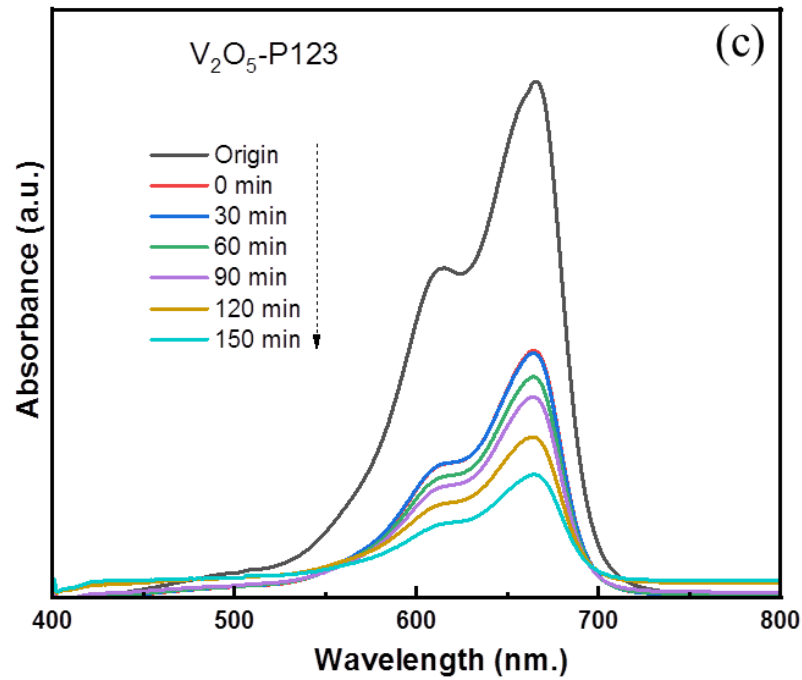
Tất cả các loại gốc phản ứng này đều tham gia vào quá trình quang phân trực tiếp thuốc nhuộm MB. Quá trình phân hủy quang của MB tiến hành thông qua (i) khử khoáng; (ii) phá vỡ vòng thơm trung tâm MB và sau đó là các vòng thơm bên; (iii) chuyển đổi các chất được tạo ra từ hai bước đầu tiên thành các chất trung gian, chẳng hạn như các loại R-NH₃⁺, phenol, anilin và aldehydic/carboxylate; và (iv) chuyển đổi các chất trung gian này thành các sản phẩm cuối cùng, chẳng hạn như CO₂, H₂O, SO₄²⁻ và NH₄⁺ [22]. Hầu hết các chất trung gian phản ứng đến từ sự phá vỡ vòng thơm của thuốc nhuộm MB. Thuốc nhuộm MB bị phân hủy thành các chất trung gian phản ứng tiếp theo, bao gồm aldehyde, các loại carboxylic, phenol và amin, cuối cùng được chuyển thành H₂O, CO₂, ion amoni và ion sunfat.

Vật liệu nano V₂O₅ là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn được sử dụng để xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước và không khí nhờ đặc tính lý hóa ổn định, hoạt tính xúc tác cao và dễ tổng hợp.

Hoạt tính quang hoá của vật liệu nano V₂O₅ được tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau CTAB, SDS, P123 đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy chất màu hữu cơ MB. Theo đó, 50 mg mẫu vật liệu nano V₂O₅ được thêm vào 100 ml dung dịch MB (20 mg/l) trong cốc 250 ml. Nó được đặt trong một lò phản ứng quang tự chế và khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đạt được cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ của dung dịch MB và bột V₂O₅. Sau đó, huyền phù được chiếu sáng bằng bức xạ khả kiến. Khoảng cách giữa

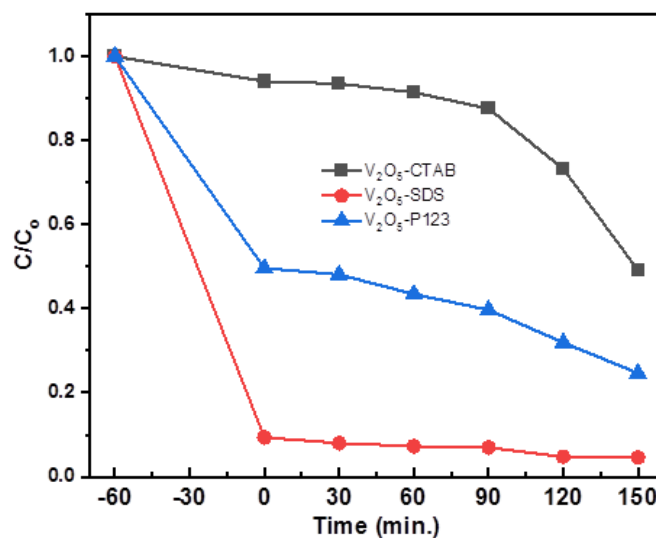
đèn Compact và cốc được cố định ở 15 cm. Tại các khoảng thời gian cụ thể, khoảng 7 ml dung dịch được rút ra khỏi hỗn hợp và loại bỏ các hoạt chất xúc tác bằng cách sử dụng máy ly tâm 5900 vòng/phút và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV - Vis (PG-T90, Vương quốc Anh). Các nồng độ của MB được đo ở $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$.





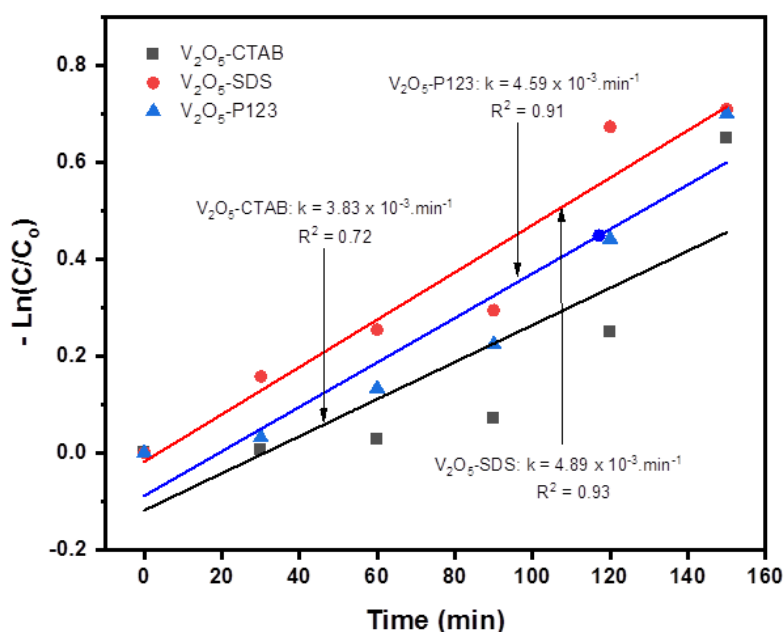
Hình 3.6. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp

Tính chất quang xúc tác của quá trình phân hủy dung dịch MB sử dụng các mẫu V_2O_5 làm chất xúc tác được thể hiện trong *hình 3.6*. Sự biến mất của cực đại hấp thụ MB ở bước sóng 664nm sau 2 giờ chiếu sáng của cả ba thí nghiệm chứng tỏ rằng MB đã bị phân hủy bởi V_2O_5 dưới ánh sáng của đèn huỳnh quang compact.



Hình 3.7. Quá trình hấp phụ-phân hủy quang của dung dịch MB khi dùng các mẫu V_2O_5

Hình 3.7 so sánh hiệu suất khử màu MB của các mẫu V_2O_5 . Sau 1 giờ khuấy từ trong bóng tối, tất cả các mẫu V_2O_5 đều hấp phụ một ít hoặc hầu hết dung dịch MB. Trong đó, V_2O_5 -SDS hấp phụ tới 95%, V_2O_5 -P123 hấp phụ 50% và V_2O_5 -CTAB chỉ hấp phụ khoảng 5% lượng của MB trong dung dịch. Từ 0 phút đến 180 phút, dưới ánh sáng của đèn compact, nồng độ MB trong 3 mẫu giảm dần. Hiệu suất phân hủy MB được tính toán cho các mẫu lần lượt là: V_2O_5 -CTAB: 62%, V_2O_5 -P123: 80% và V_2O_5 -SDS: 90% tương ứng. Như vậy, V_2O_5 -SDS thể hiện khả năng hấp phụ tốt hơn hai mẫu kia. Hiện tượng này là do diện tích bề mặt lớn của mẫu V_2O_5 -SDS.



Hình 3.8. Đồ thị hàm theo thời gian khi khử thuốc nhuộm MB bằng các mẫu vật liệu nano V_2O_5

Hiệu suất quang xúc tác hấp phụ của các mẫu vật liệu nano V_2O_5 chủ yếu phụ thuộc vào sự phân tách điện tích và hình thái bề mặt. Từ các nghiên cứu động học, sự phân hủy tuân theo phương trình động học bậc nhất [23].:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt$$

Trong đó C_t , C_0 lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm t của dung dịch MB; K là hằng số tốc độ (min^{-1}). Động học về hiệu suất quang

xúc tác của các mẫu V_2O_5 được thể hiện trong hình 3.8.

Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB} của các chất xúc tác thu được từ độ dốc của các ô được đưa ra trong Bảng 3.2. Ở đây có sự khác biệt về giá trị do cơ chế quang xúc tác để khử màu MB không chỉ dựa trên gốc OH được tạo ra mà thông qua cơ chế trực tiếp do diện tích bề mặt tương đối lớn

Bảng 3.2. Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB}

Mẫu	Hằng số tốc độ (min^{-1})	R^2	Hấp phụ
V_2O_5 - CTAB	$3,83.10^{-3}$	0.72	5%
V_2O_5 - SDS	$4.89.10^{-3}$	0.93	95%
V_2O_5 - P123	$4.59.10^{-3}$	0.91	50%

Ngoài ra, tỷ lệ % suy giảm của MB so với các chất xúc tác quang khác trong tài liệu (Bảng 3.3). Rõ ràng là vật liệu nano V_2O_5 được tổng hợp trong nghiên cứu này có hoạt tính quang xúc tác cao do đó chúng là ứng cử viên triển vọng cho việc xử lý môi trường.

Bảng 3.3. Tỷ lệ % suy giảm của MB so với các chất xúc tác quang khác

Chất xúc tác	Khối lượng	Thể tích dung dịch MB	Nồng độ MB	Thời gian xúc tác (min)	Hiệu suất xúc tác	Tài liệu tham khảo
Mxene/ g- C_3N_4	500mg	100ml	10 mg/L	180	69,4	[27]
$MnWO_4$	50mg	100ml	$3,83.10^{-3}$	180	82	[28]
Fe_3O_4/ZnO	200mg	50ml	100 mg/L	120	88,5	[29]
V_2O_5	30mg	100ml	20 mg/L	150	90	

Như vậy trong nghiên cứu này, chúng tôi đã điều chế thành công vật liệu V_2O_5 có cấu trúc nano cho các ứng dụng xúc tác. Cấu trúc nano V_2O_5 khác nhau được tổng hợp bằng cách thêm chất hoạt động bề mặt khác nhau (CTAB, SDS và P123) vào dung dịch tiền chất. Tất cả các mẫu thể hiện các tính chất quang học và tính thể tương tự nhau, với các hình thái khác nhau. Tuy nhiên, mẫu

V_2O_5 -P123 hình thành cấu trúc que có kích thước nhỏ hơn, độ xốp cao hơn chứng tỏ chất hoạt động bề mặt có tác dụng đáng kể đến sự hình thành hình thái của V_2O_5 cấu trúc nano. Hơn nữa, mẫu V_2O_5 -P123 thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao hơn V_2O_5 - CTAB; trong khi các vật mẫu V_2O_5 -SDS thể hiện tính chất hấp phụ mạnh đối với dung dịch thuốc nhuộm Xanh Methylene. Nghiên cứu cho thấy rằng bằng cách thay đổi chất hoạt động bề mặt, chúng tôi có thể kiểm soát hình thái và hoạt động xúc tác của vật liệu nano V_2O_5 .

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, cấu trúc nano V_2O_5 cho ứng dụng xúc tác quang được điều chế bằng quá trình thủy nhiệt với việc bổ sung các chất hoạt động bề mặt khác nhau (CTAB, SDS và P123) vào dung dịch tiền chất. Kết quả tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và quang phổ tử ngoại - khả kiến (UV-vis). Ảnh SEM và phổ XRD cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu nano V_2O_5 có hình thái khác nhau kết tinh trong pha trực thoi. Phổ FTIR cho các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học trong V_2O_5 , chứa liên kết V-O-V. Phổ UV-Vis xác định năng lượng vùng cấm phù hợp với giá trị năng lượng vùng cấm của V_2O_5 . Đặc biệt, kết quả đã chứng minh rằng việc bổ sung chất hoạt động bề mặt có tác động mạnh mẽ đến hình thái, năng lượng vùng cấm và bề mặt hóa học của các chất xúc tác quang. Tất cả các mẫu thể hiện các tính chất quang học và cấu trúc tinh thể tương tự nhau, với các hình thái khác nhau. Mẫu V_2O_5 -P123 hình thành cấu trúc que có kích thước nhỏ hơn, độ xốp cao hơn so với các mẫu V_2O_5 -SDS và V_2O_5 -CTAB chứng tỏ chất hoạt động bề mặt có tác dụng đáng kể đến sự hình thành hình thái cấu trúc nano của V_2O_5 . So sánh giữa việc bổ sung ba chất hoạt động bề mặt cho thấy rằng mẫu V_2O_5 -P123 thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao hơn V_2O_5 -CTAB. Bên cạnh đó việc bổ sung SDS tạo ra vật liệu nano V_2O_5 thể hiện hiệu quả hấp phụ mạnh nhất cải thiện khả năng xúc tác quang dung dịch thuốc nhuộm Xanh Methylene. Dưới ánh sáng của đèn Compact, mẫu V_2O_5 sử dụng SDS có hiệu suất quang xúc tác đạt tới 90% Xanh Methylene. Nghiên cứu của chúng tôi cho thấy rằng bằng cách thay đổi chất hoạt động bề mặt, chúng tôi có thể kiểm soát hình thái và hoạt động xúc tác của cấu trúc nano V_2O_5 từ đó cải thiện hiệu quả trong từng ứng dụng cụ thể của vật liệu nano.

CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

- [1]. Võ Thị Lan Phương, Đỗ Quang Đạt, Lâm Văn Năng, Nguyễn Thị Lan Phương, Phạm Thị Nga, Nguyễn Đức Hòa, Nguyễn Thiết Kế, Hoàng Việt Hưng, Trần Ngọc Tú, “Photocatalytic degradation of crystal violet dye using V_2O_5 nanosheets”, The 5th International Conference on Advanced Materials and nanotechnology, 2022 Hanoi, 197-201, ISBN: 978-604-316-915-7
- [2]. Do Quang Dat, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Lam Van Nang*, Vo Thi Lan Phuong, Le Thi Minh Ngoc, Tran Ngoc Tu, Pham Thi Nga, Nguyen Thiet Ke, Lai Van Duy, Nguyen Duc Hoa, “Hydrothermal synthesis of nanostructured V_2O_5 material for photocatalytic applications: Effect of surfactants”, JST: Engineering and Technology for Sustainable Development Volume 31, Issue 1, March 2023, ISSN2734-9381
<https://doi.org/10.51316/jst.165.etsd.2023.33.2.4>

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Raj A.T., et al (2015). “Facile synthesis of vanadium-pentoxide nanoparticles and study on their electrochemical, photocatalytic properties”, *J. Nanosci. Nanotechnol*, 15:3802–3808.
- [2] Aslam M., Ismail I.M.I., Salah N., Chandrasekaran S., Qamar M.T., Hameed A. Evaluation of sunlight induced structural changes and their effect on the photocatalytic activity of V_2O_5 for the degradation of phenols. *J. Hazard. Mater.* 2015; 286:127–135.
- [3] Solis-Casados, et al (2017). “Synthesis and Characterization of Ag-Modified V_2O_5 Photocatalytic Materials”, *Journal of Chemistry*, 1–10.
- [4] Ibrahim I, et al (2020). “Surfactant Effects on the Synthesis of Redox Bifunctional V_2O_5 Photocatalysts”, *Materials (Basel)*, 13(20):4665.
- [5] Peng Hu, et al (2023). “Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications”, *Chemical Reviews*, 123 (8), 4353-4415.
- [6] Tadeu Cestarolli, et al (2021). “Vanadium Pentoxide (V_2O_5): Their Obtaining Methods and Wide Applications”, IntechOpen.
- [7] Londero, Elisa and Elsebeth Schröder (2010). “Vanadium pentoxide (V_2O_5): A van der Waals density functional study”, *Comput. Phys. Commun*, 182, 1805-1809.
- [8] Yao, et al (2018). “Revitalized Interest in Vanadium Pentoxide as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries and Beyond”, *Energy Stor. Mater*, 11, 205– 259.
- [9] Xuyan, et al (2018). “ V_2O_5 -Based nanomaterials: synthesis and their applications”, *RSC Advances*, 8(8), 4014-4031.
- [10] Beke S, et al (2011). “A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010”, *Thin Solid Films*, 519(6), 1761-71.
- [11] Zeng W, et al (2015). “Rapid and sensitive ethanol sensor based on hollow Au/ V_2O_5 nanotubes via emulsion electrospinning route”, *Mater Res Bull*, 65, 157–162.

- [12] Drosos C, et al (2018). “Aerosol-assisted chemical vapor deposition of V_2O_5 cathodes with high rate capabilities for magnesium-ion batteries”, *J Power Sources*, 384, 355-9.
- [13] Guo T, et al (2015). “A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures”, *CrystEngComm*, 17(19), 3551-85
- [14] Palani, et al (2021). “The Synergistic Effect of the RuO_2 Nanoparticle-Decorated V_2O_5 Heterostructure for High-Performance Asymmetric Supercapacitors”, *New J. Chem*, 45, 14598–14607.
- [15] Mourdikoudis, et al (2018). “Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties”, *Nanoscale*.
- [16] Shashank, et al (2020). “Ag decorated V_2O_5 nanorods as cathode material for lithium-ion battery”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 31, 14279–14286.
- [17] Santhosh Kumar Jayaraj, et al (2018). “Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85, 122-133.
- [18] Farahmandjou M, et al (2017). “Chemical synthesis of vanadium oxide (V_2O_5) nanoparticles prepared by sodium metavanadate”, *J Nanomed Res*, 5, 1, 00103.
- [19] Jeghan Shrine Maria Nithya, et al, (2014). “Efficient mixed metal oxide routed synthesis of boron nitride nanotubes, *RSC Adv*, 4, 26697-26705.
- [20] Peter Olusakin Oladoye, et al (2022). “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, *Results in Engineering*, 16, 100678.
- [21] Nasri MSI, et al (2022). “Effect of MXene loaded on g- C_3N_4 photocatalyst for the photocatalytic degradation of methylene blue”, *Energies*, 15, 3, 955.
- [22] K. Sravan Kumar, et al (2021). “Photocatalytic degradation of methylene blue over N-doped $MnWO_4$ under visible light irradiation”, *Journal of the Indian Chemical Society*, 98, 10, 100140.

Hydrothermal Synthesis of Nanostructured V₂O₅ Material for Photocatalytic Applications: Effect of Surfactants

Do Quang Dat^{1,2}, Chu Manh Hung², Nguyen Van Duy², Lam Van Nang^{1*},
Vo Thi Lan Phuong¹, Le Thi Minh Ngoc¹, Tran Ngoc Tu¹, Pham Thi Nga¹
Nguyen Thiet Ke¹, Lai Van Duy², Nguyen Duc Hoa²

¹Department of Natural Sciences, Hoa Lu University, Ninh Binh, Vietnam

²International Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, Ha Noi, Vietnam

*Corresponding author email: lvnang@hluv.edu.vn

Abstract

In the study, the nanostructured V₂O₅ photocatalyst was prepared by a hydrothermal process followed by calcination with the addition of various surfactants to the precursor solution. The synthesized V₂O₅ nanomaterials were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FTIR), and ultraviolet - visible spectroscopy (UV-vis). The SEM images and XRD spectra showed that the V₂O₅ nanomaterials with different morphologies crystallized in the orthorhombic phase were successfully synthesized. The FTIR spectrum gives characteristic oscillations of the chemical bonds in V₂O₅, containing the V-O-V vibration. The UV-Vis spectrum determines the band gap energy in accordance with the bandgap energy value of V₂O₅. In particular, the results demonstrated that the addition of surfactant had a strong effect on the morphology, band gap energy and surface chemistry of the photocatalysts. The comparison between the addition of the three surfactants of dodecyl sulfate sodium, pluronic P123, and CTAB showed that the addition of SDS produced the most efficient V₂O₅ photocatalyst is beneficial to improve V₂O₅ agglomeration. Under the illumination of the Compact lamp, the V₂O₅ product using SDS removal could reach up to 90% Methylene Blue solution after 120 minutes.

Keywords: Vanadium pentoxide, nanostructures, photocatalyst, hydrothermal, surfactant.

1. Introduction

The textile industry is one of the most important sectors of the global economy, and the twenty-first century is known as the "Industry 4.0 century," with all its innovations and achievements. The rapid expansion of the textile industry is harmful to the environment, particularly the wastewater produced by the cooking, bleaching, and dyeing processes [1]. Water contains complex colour-carrying groups as well as long-lasting organic compounds, which are especially important during the dyeing process. As a result, their waste pollutes the environment, harms aquatic life, and is carcinogenic to both humans and animals. Numerous physical, chemical, and biological techniques have been employed to date to remove a variety of pollutants from wastewater. One of these approaches, semiconductor photocatalytic oxidation, has been researched as one of the most cutting-edge and eco-friendly ways to treat organic pollutants.

Vanadium oxide (V₂O₅), a transition metal oxide semiconductor with a narrow band gap (2.5 eV), is an excellent candidate for capturing visible, UV, and sunlight light. A significant portion of the solar spectrum can be captured and used to build active redox centers. However, its ability to photodegrade

pollutants efficiently is limited by the rapid recombination of photo-excited electron/hole (e⁻/h⁺) pairs and a small specific surface area.

Recently, V₂O₅ nano and microstructures have been extensively studied with their advantageous properties (optical, structural, mechanical, and biological) due to their high specific surface area, layered structure, low cost, low toxicity, abundance in nature, etc. In the application of photocatalysts, V₂O₅ is of great interest because of its unique advantages: narrow band gap, reactivity in the visible light region, high efficiency, chemical stability, etc. It might be one of the best-suited catalyst materials for photocatalytic application. A variety of V₂O₅ nanostructures, such as nanourchins, nanotubes, nanospikes, nanorods, nanowires, and nanobelts have been prepared by using the most popular synthesis techniques include sol-gel, hydrothermal, solid-state reaction, etc. [1, 2]. Furthermore, the photocatalytic activity of V₂O₅ is believed to be strongly dependent on the morphology, surface area and band gap energy because the photocatalytic reaction occurs at the catalyst surface in the dye solution under the radiation of the light. There are many factors in the synthesis process that directly affect the morphology and surface of the catalyst such

as: pH, temperature, precursor content, surfactant, etc. Among them, the use of surfactants is influenced the morphology of the fabricated materials as they reduce the energy and surface tension of the particles thereby minimizing the agglomeration of the nanostructures. Aslam, *et al.* synthesized V_2O_5 by chemical precipitation procedure using Triton X-100 as morphology mediator under sunlight for the degradation of phenol and their derivatives [3]. Raj *et al.* prepared Vanadium pentoxide crystalline nanoparticles hydrothermally in the presence of various surfactants named Sodium Dodecyl Sulphate (SDS), Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) and Triton-X. The photocatalytic studies were performed and found better photocatalytic efficiency in V_2O_5 prepared with SDS, obtained through the degradation of MO dye under UV light irradiation [4]. I. Ibrahim, *et al.* synthesized V_2O_5 by wet chemical process using four different surfactants PVP, SDS, T100 and T80 and then compared their photocatalytic performance. The results showed that, under UV light, the most efficient photocatalyst (T80) was based on Tween 80 surfactant capable to reduce hexavalent chromium to trivalent by up to 70% and showed high yield in the decomposition of methylene blue and tetracycline antibiotic water pollutants [5].

In general, studies of the effects of the surfactants on the synthesis process, the characterization and the photocatalytic activity of the V_2O_5 nano/microstructures is rare and it is an potential area. In this study, different V_2O_5 nanostructures were successfully synthesized using different surfactants (P123, SDS and CTAB) by hydrothermal method followed by calcination. The photocatalytic properties of Methylene Blue solution decomposition of all V_2O_5 products under visible light were compared and analysed.

2. Experiment

2.1. Fabrication of V_2O_5 Nanostructures

The following chemicals were used: ammonium metavanadate (NH_4VO_3 , 99.99%), Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Pluronic P-123, $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$, 99%), Cetrimonium bromide (CTAB, $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$, 99%), Sodium dodecyl sulfate (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, 98.5%), hydrochloric acid (HCl), and ethanol (CH_3CH_2OH , 99.8%) were bought from Sigma-Aldrich. Deionized water was used as a solvent to prepare solution.

V_2O_5 nanostructures were synthesized by hydrothermal method. In a typical procedure, ammonium metavanadate [NH_4VO_3] (10 mmol) was dissolved in 60 mL of deionized water containing P123 under continuous stirring for 15 min. Then, 10 mL of hydrochloric acid [HCl (1M)] was slowly added into

the above mixture stirring for another 30 min. The solution was then transferred to a 100 mL Teflon-lined stainless-steel autoclave for hydrothermal heating. The hydrothermal process was maintained at 200 °C for 24 h. After being gradually cooled to room temperature, the precipitate at the bottom was centrifuged and washed with deionized water several times. It was then also washed several times with ethanol solution and collected by centrifugation at 5800 rpm. The obtained blue-black powder was dried in an oven at 60 °C for 24 h, and then calcined at 500 °C/2h. The same method was followed to prepare V_2O_5 nanostructures from NH_4VO_3 using with other two surfactants CTAB and SDS (Fig. 1). The samples were labelled as V_2O_5 -P123, V_2O_5 -SDS, V_2O_5 -CTAB, respectively. All three V_2O_5 samples were taken for characterization.

The synthesized materials were characterized by field-emission scanning electron microscopy (SEM – JEOL 7600), X-ray diffraction (XRD, X-Pert Pro, Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) with a Cu-K α source in a 2θ range from 10° to 90° and Optical absorption spectra (UV-vis) were investigated using an Ultraviolet - visible spectrometer (PG-T90, UK). FTIR spectra were measured on a Nexus 670-Nicole.

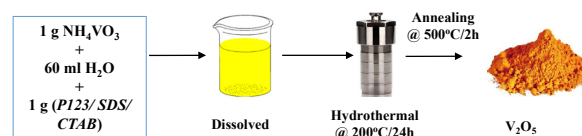


Fig. 1. Schematic of hydrothermal synthesis of V_2O_5 using different surfactants.

2.2. The Photocatalytic Activity of V_2O_5 Nanomaterials

The photocatalytic performance of V_2O_5 samples was investigated with Methylene Blue (MB) solution with initial concentration of 20 mg/l under irradiation of compact lamp (220 V, 120 W). Typically, experiments were conducted in a closed reactor house: 30 mg of V_2O_5 powder and 100 ml of MB solution (20 mg/l) were stirred in a 250 ml beaker using a magnetic stirrer in the dark for 60 min to achieve equilibrium adsorption between MB solution and V_2O_5 powder. Next, the system is illuminated with compact fluorescent lamp. The distance between the lamp and the beaker is about 15 cm. At specific time intervals, about 7 ml of the solution was withdrawn from the mixture and centrifuged to completely remove the catalyst. The solution was then analyzed using an ultraviolet-visible spectrophotometer. MB concentration was measured at $\lambda_{max} = 664$ nm.

3. Results and Discussions

3.1. SEM Analysis

Fig. 2 shows the morphology of three fabricated samples of V_2O_5 material depending on the different

surfactants used during hydrothermal synthesis. There are significant differences among the products. The V_2O_5 -CTAB sample (Fig. 2a) is a leaf-rod nanostructures with a length of 1-2 μm , heterogeneously interwoven with each other. By changing CTAB by SDS, a significant morphological change occurred (Fig. 2b), V_2O_5 was produced with heterogeneous morphology and formed large-sized clusters. Finally, with the combination with surfactant P123, the V_2O_5 nanostructures produce nanorods with small diameter of about 100 nm, and about 1-2 μm in length (Fig. 2c). Thus, there is a clear dependence between the surfactant and the morphology of the products.

The following processes may account for the stacking of thin nanosheets of V_2O_5 during the hydrothermal process:

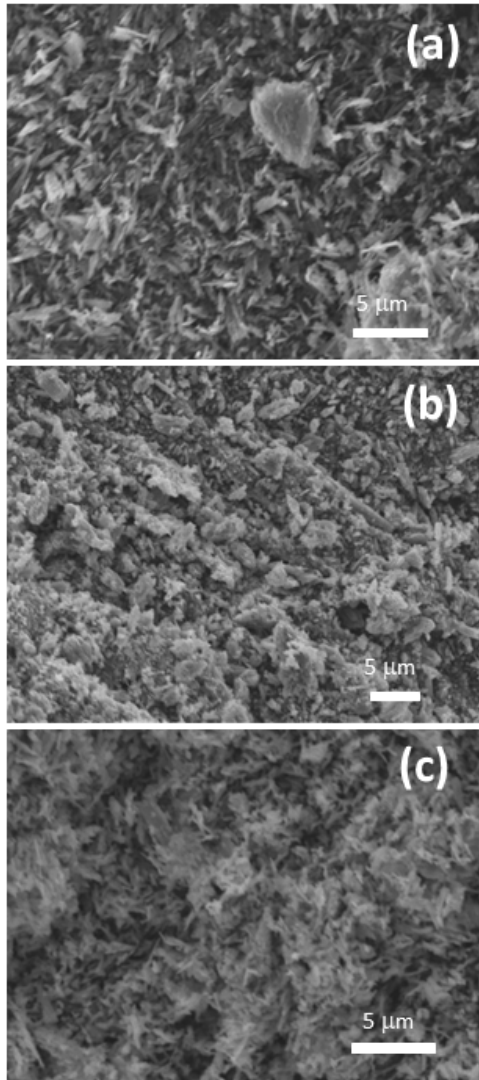
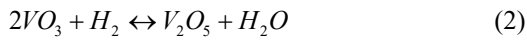
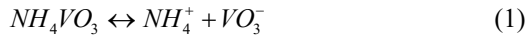


Fig. 2. SEM images of V_2O_5 samples prepared using SDS (a); CTAB (b) and P123 (c) surfactants.

In deionized water, NH_4VO_3 , a precursor of Vanadium, has a propensity to split into NH_4^+ and VO_3^- ions. The addition of hydrochloric acid during synthesis raises the concentration of H^+ ions, which interact with the VO_3^- species to create V_2O_5 . The production of thin nanosheets can be improved by the inclusion of the surfactant P123, CTAB, and SDS.

3.2. XRD Analysis

The crystal structure of the synthesized V_2O_5 samples was investigated using XRD measurement. Fig. 3 shows the XRD plot of the powder samples hydrothermally synthesized with different surfactants. It is found that all the peaks of all samples are pointed and sharp characteristic for the crystallization of the orthorhombic crystal structure V_2O_5 (JPDs card no 1-359) [6]. The most significant peaks typical in all samples are (001), (110) and (040). The highest intensity peak is (001) at a 2θ value of 20.4° indicating that the crystals grow preferentially in the (001) direction. In addition, no other additional peaks were found in the XRD pattern of all samples. Therefore, a high-purity V_2O_5 crystal structure with no impurities was synthesized by the addition of various surfactants.

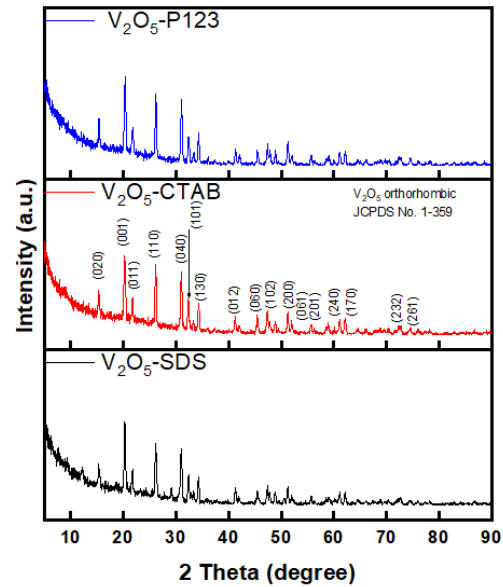


Fig. 3. XRD diagrams for V_2O_5 samples prepared using SDS, CTAB and P123 surfactants.

The size of the crystallite size obtained from the XRD pattern based on the Scherrer equation:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

where D is the average crystallite size (nm) of the samples, λ is the X-ray wavelength (nm), K is the constant, and θ and β -FWHM are the Bragg angle (rads) and the excess line broadening (rads), respectively. The average crystallite size (nm) was obtained using the Scherrer equation and presented in Table 1.

Table 1. The average crystallite size (nm) of the samples

Sample ID	Average crystallite size (nm)
V ₂ O ₅ -CTAB	57.187
V ₂ O ₅ -SDS	75.135
V ₂ O ₅ -P123	87.176

3.3. FTIR Analysis

Fig. 4 illustrates the FTIR spectra analysed in the range of 400 – 4000 cm⁻¹ wave number of three V₂O₅ powder samples. It is found that here there are three dominant vibration bands belonging to the chemical bonds in V₂O₅ in all three material samples. Vibrations at wave numbers 477 and 589 cm⁻¹ identified the symmetric stretching modes of V-O-V vibration [5, 7]. The observed peak around 1034 cm⁻¹ is the vibration of the V = O bond with the terminal oxygen [8]. In addition, the peaks of 1381, 1627 cm⁻¹ of small intensity representing the hydroxyl group can be observed and the peak at 3415 cm⁻¹ is the vibration of the H-O-H bond, which means that there is still the presence of some water molecules in the products [9]. In addition, the peak appearance at wave number 2368 cm⁻¹ is of CO₂ molecules absorbed on the surface. In the signal range, there were no peaks corresponding to the vibrations of the organic compounds, implying that the organic compounds of the precursors were completely decomposed after the annealing process. Therefore, FTIR analysis, in conjunction with XRD analysis, confirms the high purity of V₂O₅.

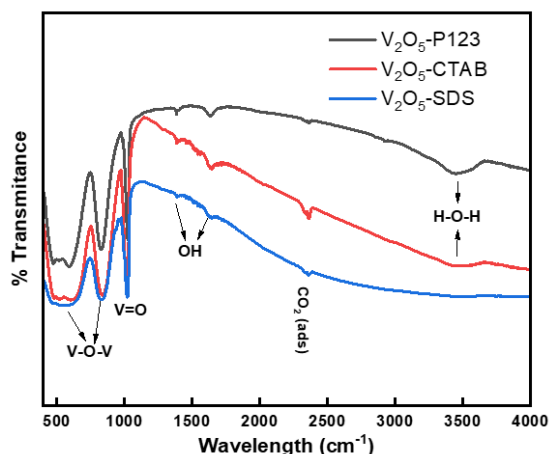


Fig. 4. FTIR spectra of V₂O₅ prepared samples using SDS; CTAB and P123 surfactants.

3.4. UV-Vis Analysis

Fig. 5 shows the effect of different surfactants on the absorption characteristics of the fabricated samples. On the UV-Vis spectrum of the four samples,

it can be observed that the surfactants play an important role in changing the absorption characteristics of the sample (Fig. 5a). The samples all have high absorption in the ultraviolet light region. The band gap of V₂O₅ is calculated according to the following formula [7]:

$$E_g = hv - \frac{(\alpha hv)^{1/2}}{C} \quad (4)$$

where E_g is the band gap energy, $h\nu$ is the photon energy, α is the absorption coefficient, C is the energy dependent constant.

The bandgap energies of the V₂O₅ samples synthesized with different surfactants CTAB, SDS, P123 are 3.2, 2.8 and 2.2 eV, respectively (Fig. 5b). The reduction in the band gap energy is due to the ability of the individual surfactants to reduce the surface energy [1, 7]. Thus, surfactants play an important role in regulating the band gap energy of the product.

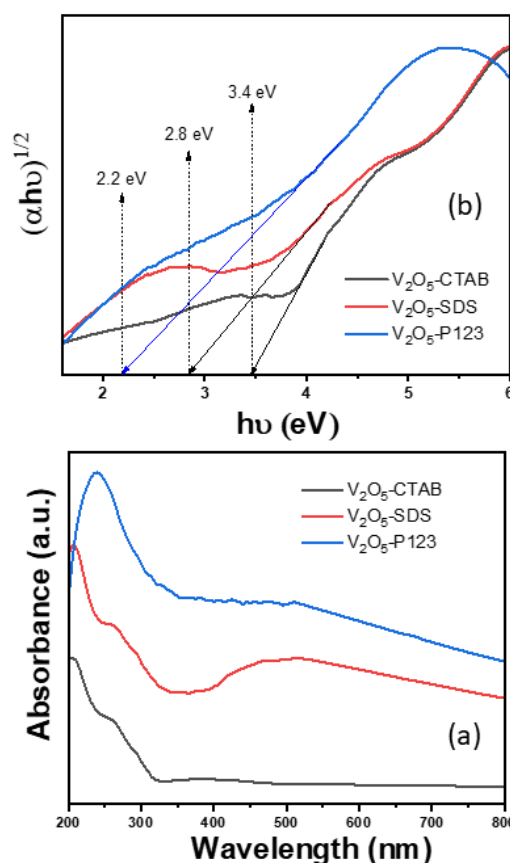


Fig. 5. UV-Vis spectra for V₂O₅-SDS, V₂O₅-CTAB and V₂O₅-P123 samples (a); respective Tauc plots and estimated band gaps of the synthesized materials (b).

3.5. Photodegradation of MB Solution under Visible Light Irradiation

The photocatalytic properties of MB solution decomposition using three V₂O₅ samples as catalysts

are shown in Fig. 6. The disappearance of the MB absorption peak at 664 nm after 2 h of illumination of all three experiments demonstrates that MB was degraded by V_2O_5 under the illumination of compact fluorescent lamp.

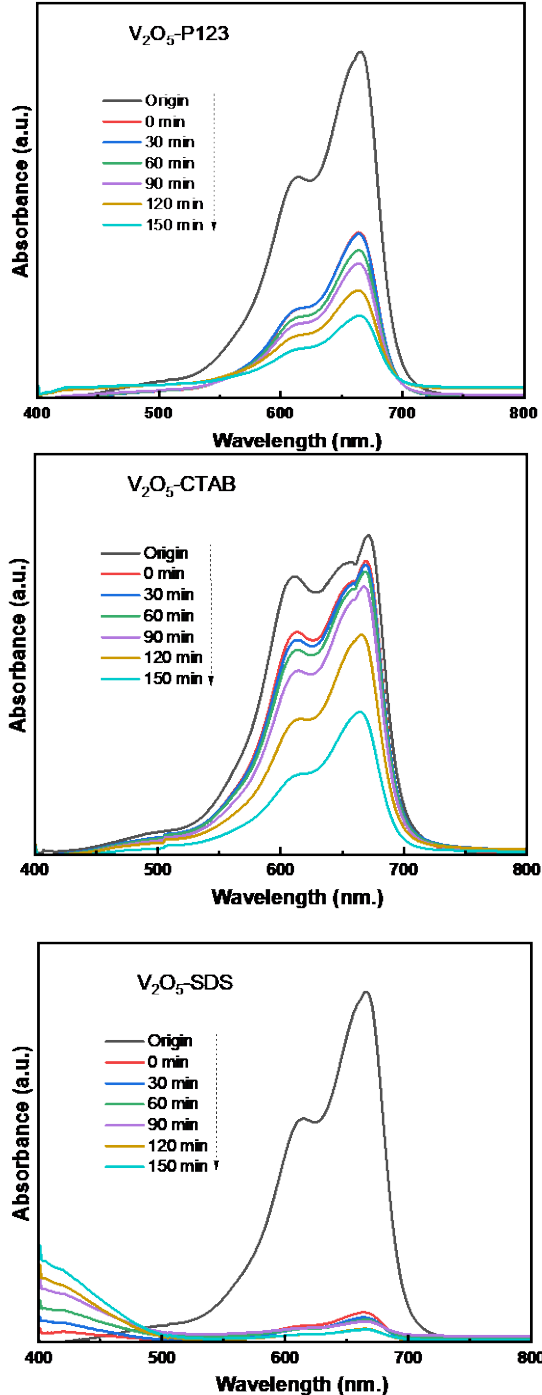


Fig. 6. UV-vis absorbance spectra of degraded MB using V_2O_5 -SDS; V_2O_5 -CTAB and V_2O_5 -P123 nanostructures.

The photocatalytic decomposition efficiency of MB is determined according to the following equation:

$$H(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (5)$$

where $H(\%)$ is the decomposition efficiency, C_0 is the origin concentration and C is the concentration at time t of the MB solution.

Fig. 7 compares the MB decolorization performance of the V_2O_5 samples. After 1 h of magnetic stirring in the dark, the V_2O_5 samples all adsorbed a little or most of the MB, in which, V_2O_5 -SDS adsorbed up to 95%, V_2O_5 -P123 adsorbed 50% and V_2O_5 -CTAB adsorbed only about 5% amount of MB in solution. From 0 min to 180 min, under the illumination of compact lamp, the concentration of MB in the three samples decreased gradually. The calculated MB decomposition efficiency for V_2O_5 samples is: V_2O_5 -CTAB: 62%, V_2O_5 -P123: 80% and V_2O_5 -SDS: 90%, respectively. Thus, V_2O_5 -SDS exhibits better adsorption capacity than other two V_2O_5 samples. This phenomenon is due to the large surface area of the V_2O_5 -SDS sample.

The adsorption-photocatalytic performance of V_2O_5 nanomaterial samples mainly depends on charge separation and surface morphology. According to first order kinetics reaction, rate constant k (min^{-1}) can be determined using the following equation:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (6)$$

The first-order kinetics data for the photodegradation of MB on the prepared samples is shown in Fig. 8. All fitting curves of $-\ln(C/C_0)$ versus the irradiation time (t) are nearly linear. The rate constant of the catalysts obtained from the slope of the plots is given in Table 2. Here there is a difference in values due to the photocatalytic mechanism for decolorization of MB not only based on the generated OH radical but through a direct mechanism due to the relatively high surface area and hole-trapping sites.

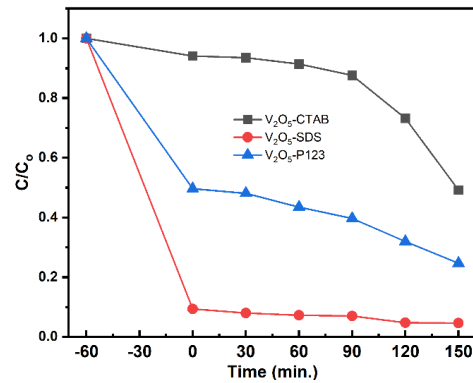


Fig. 7. The adsorption-photodegradation of MB solution using the synthesized V_2O_5 samples

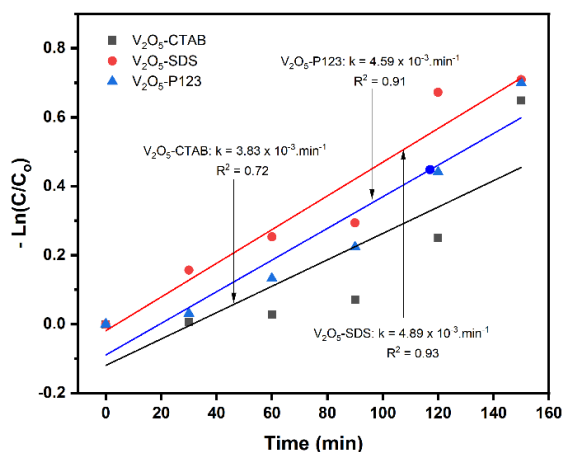
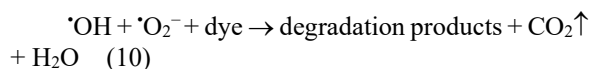
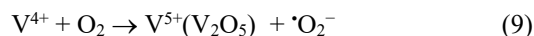
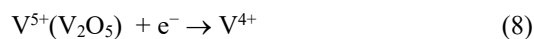


Fig. 8. $-\ln(C/C_0)$ function of reaction time for the reduction of MB dye over nano vanadium oxide structures

Table 2. Pseudo first-order kinetics and adsorption efficiency of the samples

Sample ID	Rate constant (min^{-1})	R^2	Adsorption (%)
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-CTAB}$	3.83×10^{-3}	0.72	5
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-SDS}$	4.89×10^{-3}	0.93	95
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P123}$	4.59×10^{-3}	0.91	50

The degradation process could be described as following:



When irradiated with light, electrons from the valence band (VB) of V_2O_5 are excited to the conduction band (CB) and leave holes in the VB. These holes will react with OH^- on the catalyst surface to form $\cdot\text{OH}$ radicals, as seen in (7). The electrons after moving to the conduction band reduce a part of the V^{5+} ion to V^{4+} as in (8). The surrounding oxygen molecules will take electrons from V^{5+} to regenerate V^{4+} and superoxide anion radicals $\cdot\text{O}_2^-$, as in (9). $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$ radicals are known to be the strongest oxidizing species and play an important role in the photocatalytic reaction efficiency [7]. On the other hand, hydroxy groups can trap holes due to their high electron density, and thus contribute to efficient carrier transfer from the interior to the surface of the material and prevent electron-hole recombination. In addition, the shape and size of the nanostructures also play an important role in enhancing the contact area between the photocatalyst and the pigment, thereby enhancing the photocatalytic efficiency.

In addition, the % degradation of MB was also compared with other photocatalysts in the literature (Table 3). It is clear that the V_2O_5 nanomaterials have much higher photocatalytic activity; therefore, they are very promising candidates for environmental remediation.

Table 3. Photodegradation of MB dye by different photocatalysts compared with literatures.

Photocatalyst	Weight of catalyst	Volume MB of solution	Initial MB solution concentration	Degradation time (min)	Light source	Photo degradation efficiency (%)	Ref.
MXene/g- C_3N_4	500 mg	100 ml	10 mg/L	180	Visible light (500W Halogen lamp)	69.4	[10]
N-doped MnWO_4	50 mg	100 ml	2.5×10^{-5} M	180	Visible light (300 W Tungsten lamp)	82	[11]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$	200 mg	50 ml	100 mg/L	120	Visible light (500 W Halogen lamp)	88.5	[12]
V_2O_5	30 mg	100 ml	20 mg/L	150	Visible light (120W Fluorescent lamp)	90	This work

4. Conclusion

We have successfully prepared V_2O_5 nanomaterials for catalytic applications. Different V_2O_5 nanostructures were synthesized by adding different surfactants (CTAB, SDS and P123) to the precursor solution. All samples exhibited similar optical and crystalline properties, with different morphologies. However, the sample V_2O_5 -P123 formed rod structures with smaller size and higher porosity, indicating that significant effect of surfactants on the formation of morphologies of V_2O_5 nanostructures. Furthermore, sample V_2O_5 -P123 exhibits higher photocatalytic efficiency than V_2O_5 -CTAB; whereas the sample V_2O_5 -SDS exhibits strong adsorption property for Methylene Blue dye solution. Our study suggests that by varying the surfactant we could control the morphology and catalytic activity of nanostructured V_2O_5 materials.

Acknowledgments

This research is funded by the Ministry of Science and Technology of Vietnam in Vietnam - Korea joint research program under the Grant no. NĐT/KR/21/20 and Hoa Lu University; and the Air Force Office of Scientific Research under award number FA2386-22-1-4043.

References

- [1] Karthik Kannan, D. Radhika, A.S. Nesaraj, Mohammed Wasee Ahmed, R. Namitha, Cost-effective method of Co-doped rare-earth-based ceria (Y-CGO) nanocomposite as electrolyte for LT-SOFCs using CTAB as surfactant, *Materials Research Innovations* vol. 24, no. 7, 2020, pp. 414-421. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1706032>
- [2] Zhang X., Wang J.-G., Liu H., Liu H., Wei B., Facile synthesis of V_2O_5 hollow spheres as advanced cathodes for high-performance lithium-ion batteries, *Materials*, vol. 10, no. 1, Jan. 2017, pp. 77. <https://doi.org/10.3390/ma10010077>
- [3] Hameed, Abdul & Khan, Muhammad Aslam & Ismail, Iqbal & Salah, Numan & Chandrasekaran, Sivaraman & Qamar, Muhammad, Evaluation of sunlight induced structural changes and their effect on the photocatalytic activity of V_2O_5 for the degradation of phenols, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, Apr. 2015, pp. 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.022>
- [4] Raj AT, Ramanujan K, Thangavel S, Gopalakrishnan S, Raghavan N, Venugopal G., Facile synthesis of vanadium-pentoxide nanoparticles and study on their electrochemical, photocatalytic properties. *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 15, no. 5, May. 2015, pp. 3802-8. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9543>
- [5] Ibrahim, Islam, George V. Belessiotis, Michalis K. Arfanis, Chrysoula Athanasekou, Athanassios I. Philippopoulos, Christiana A. Mitsopoulou, George Em. Romanos, and Polycarpus Falaras, Surfactant effects on the synthesis of redox bifunctional V_2O_5 photocatalysts, *Materials*, vol.13, no. 20, 2020, pp. 4665. <https://doi.org/10.3390/ma13204665>
- [6] Shashank, M., Alharthi, F.A., Alsalmeh, A. et al., Ag decorated V_2O_5 nanorods as cathode material for lithium-ion battery, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, 2020, pp. 14279–14286. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03984-6>
- [7] Santhosh Kumar Jayaraj, Vishwanathan Sadishkumar, Thirumurugan Arun, Paramasivam Thangadurai, Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 85, 2018, pp. 122-133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>
- [8] Farahmandjou M, Abaeiyan N, Chemical synthesis of vanadium oxide (V_2O_5) nanoparticles prepared by sodium metavanadate, *J Nanomed Res* vol. 5, no. 1, 2017, pp. 00103. <https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00103>
- [9] Jeghan Shrine Maria Nithya and Arumugam Pandurangan, Efficient mixed metal oxide routed synthesis of boron nitride nanotubes, *RSC Adv.*, vol. 4, 2014, pp. 26697-26705. <https://doi.org/10.1039/C4RA01204F>
- [10] Nasri MSI, Samsudin MFR, Tahir AA, Sufian S. Effect of MXene loaded on g- C_3N_4 photocatalyst for the photocatalytic degradation of methylene blue. *Energies*, vol. 15, no. 3, 2022; pp. 955. <https://doi.org/10.3390/en15030955>
- [11] K. Sravan Kumar, Kammara Vaishnavi, Perala Venkataswamy, Gundeboina Ravi, Kadari Ramaswamy, Muga Vithal, Photocatalytic degradation of methylene blue over N-doped $MnWO_4$ under visible light irradiation, *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 98, no. 10, 2021, pp. 100140. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100140>
- [12] Rania Elshypany, Hanaa Selim, K. Zakaria, Ahmed H. Moustafa, Sadeek A. Sadeek, S.I. Sharaa, Patrice Raynaud, Amr A. Nada, Elaboration of Fe_3O_4/ZnO nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 23, 2021, pp. 101710. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101710>