

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 CHẾ TẠO TỔ HỢP NANO V_2O_5/GO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG

Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

NINH BÌNH – 2025

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 CHẾ TẠO TỔ HỢP NANO V_2O_5/GO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG
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

Lâm Văn Năng

Võ Thị Lan Phương

NINH BÌNH - 2025

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
MỞ ĐẦU	1
1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU	1
2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NHIỆM VỤ KH&CN.....	4
3. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU.....	5
4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU	6
5. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	6
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	7
1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO TRÊN NỀN GRAPHENE	7
1.1.1. Vật liệu nano trên nền graphene	7
1.1.2. Đặc điểm chung của vật liệu nano trên nền graphene	8
1.1.3. Ứng dụng của vật liệu nano trên nền graphene	14
1.2. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO V ₂ O ₅ /GO	17
1.2.1. Cấu trúc và cơ chế hình thành vật liệu nano V ₂ O ₅ /GO.....	18
1.2.2. Tính chất đặc trưng của vật liệu nano V ₂ O ₅ /GO.....	19
1.2.3. Ứng dụng của vật liệu nano V ₂ O ₅ /GO	19
1.2.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu nano V ₂ O ₅ /GO	20
1.2.5. Định hướng ứng dụng của tổ hợp vật liệu nano V ₂ O ₅ /GO trong quang xúc tác	22
TIỂU KẾT CHƯƠNG 1.....	24
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	25
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU GO	25
2.2. CHẾ TẠO VẬT LIỆU V ₂ O ₅ /GO.....	26
2.3. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU	27
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM.....	27
2.3.2. Phương pháp phổ Raman.....	28
2.3.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	28
2.3.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X.....	29
2.3.5. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến	29
2.4. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU	29
2.4.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu.....	29

2.4.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu	30
TIÊU KẾT CHƯƠNG 2	31
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	32
3.1. HÌNH THÁI, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO	
V ₂ O ₅ /rGO	32
3.1.1 Kết quả chụp ảnh SEM	32
3.1.2. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X	33
3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	36
3.1.4. Kết quả đo phổ tán xạ Raman.....	38
3.1.5. Kết quả phổ tử ngoại – khả kiến	39
3.2. KẾT QUẢ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT	
LIỆU NANO V ₂ O ₅ /rGO.....	42
3.2.1. So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy MB giữa vật liệu tổ hợp và	
vật liệu V ₂ O ₅ thuần	43
3.2.2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng quang xúc tác phân hủy MB	49
3.2.3. Ảnh hưởng của các chất bẫy điện tích lên khả năng quang xúc tác	
phân hủy MB.....	52
TIÊU KẾT CHƯƠNG 3	57
KẾT LUẬN	58
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ	59
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	60

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	V ₂ O ₅	Vanadi pentoxit	Vanadi (V) oxit
2.	rGO	Reduced Graphen Oxide	Graphen ô xít dạng khử
3.	GO	Graphen Oxide	Graphen ô xít
4.	1D/2D/3D	One dimensional/ Two dimensional/ Three dimensional	Một chiều/ Hai chiều/ Ba chiều
5.	SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
6.	UV	Ultraviolet	Tia tử ngoại
7.	FTIR	Fourrier Transformation InfraRed	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
8.	XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
9.	rpm	Revolutions per minute	Vòng quay/ phút
10.	abs	Absorption	Hấp thụ
11.	C	Concentration	Nồng độ
12.	CVD	Chemical vapor deposition	Lắng đọng hơi hoá học
13.	UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Phổ tử ngoại – khả kiến
14.	MB	Methylen Blue	Xanh Methylen

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu V_2O_5 và rGO/ V_2O_5 chế tạo được	27
Bảng 3.2. So sánh các đặc tính của chất xúc tác quang phân hủy MB dựa trên cấu trúc nano V_2O_5 /rGO	56

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Tính chất, cấu trúc và ứng dụng của vật liệu nano dựa trên graphene.	7
Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải tiến.	25
Hình 2.2. Quy trình chế tạo V_2O_5/rGO bằng phương pháp thủy nhiệt	27
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau: (A,B) - VG-12, (C,D) - VG-24, (E,F) - VG-36, (G,H) - VG-48	32
Hình 3.2. Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO	34
Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO	37
Hình 3.4. Phổ Raman của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO	38
Hình 3.5. Phổ UV-Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B, C, D, E) của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO	40
Hình 3.6. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5	44
Hình 3.7. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5	45
Hình 3.8. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO	46
Hình 3.9. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO .	47
Hình 3.10. So sánh hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5 và V_2O_5/rGO	49
Hình 3.11. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các vật liệu VG-36 tại các giá trị pH khác nhau	50
Hình 3.12. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của mẫu vật liệu VG-36 tại các giá trị pH khác nhau	51
Hình 3.13. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO dưới ảnh hưởng của các chất bắt giữ tác nhân phản ứng.	53
Hình 3.14. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của mẫu vật liệu VG-36 dưới ảnh hưởng của các chất bắt giữ tác nhân phản ứng.	54

MỞ ĐẦU

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

Vật liệu nano trên nền graphene đã trở thành tâm điểm nghiên cứu trong lĩnh vực quang xúc tác nhờ các đặc tính vượt trội như tích điện bề mặt lớn, độ dẫn điện cao và khả năng hấp thụ ở vùng ánh sáng khả kiến. Graphene, với cấu trúc đơn lớp carbon sp^2 , cùng các dẫn xuất như graphene oxide (GO) và graphene oxide khử (rGO), được sử dụng rộng rãi để cải thiện hiệu suất xúc tác quang của các vật liệu bán dẫn như TiO_2 , Cu_2O , $g-C_3N_4$ và ZnO , ... Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng graphene giúp giảm năng lượng vùng cấm, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, và hạn chế tái sinh tổ hợp cặp điện tử-lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm. Trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự [1], các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng của việc bổ sung graphene oxide GO vào quá trình tổng hợp vật liệu nano ZnO/rGO nhằm cải thiện tính nhạy quang và hiệu suất quang xúc tác. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp hóa học ướt với các tỷ lệ GO khác nhau, sau đó được khử thành reduced graphene oxide rGO. Kết quả phân tích cho thấy việc thêm GO vào hệ vật liệu giúp cải thiện đáng kể sự phân tán của các hạt ZnO trên bề mặt graphene, từ đó làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc và giảm hiện tượng kết tụ. Sự kết hợp giữa ZnO và rGO làm tăng khả năng tách cặp electron-lỗ trống, góp phần nâng cao độ nhạy quang học của vật liệu. Trong các thí nghiệm quang xúc tác phân hủy methyl orange dưới ánh sáng UV, mẫu ZnO/rGO có bổ sung GO đạt hiệu suất vượt trội so với ZnO thuần và ZnO/rGO không có GO. Cơ chế được đề xuất cho thấy GO không chỉ đóng vai trò chất phân tán trong quá trình tổng hợp mà còn là tiền chất tạo rGO, giúp truyền dẫn điện tử hiệu quả và hạn chế sự tái tổ hợp điện tử-lỗ trống. Nghiên cứu này đã chứng minh rằng việc bổ sung một lượng thích hợp GO là chiến lược hiệu quả để nâng cao hoạt tính quang xúc tác và tính chất quang – điện của vật liệu ZnO/rGO , mở ra tiềm năng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường, cảm biến và các thiết bị năng lượng.

Tương tự, trong nghiên cứu được công bố gần đây, Ibrahim và Gharbia đã tiến hành mô phỏng động học phân tử để đánh giá hiệu quả hấp phụ của hai loại vật liệu nano là $g-C_3N_4/graphene$ và $MIL-101(Fe)/graphene$ trong việc loại bỏ các

chất ô nhiễm được phẩm khỏi môi trường nước. Các chất ô nhiễm được khảo sát bao gồm sulfamethoxazole, carbamazepine, diclofenac và naproxen – những dược phẩm phổ biến nhưng khó phân hủy, gây nguy cơ tích tụ sinh học và tác động tiêu cực đến hệ sinh thái. Mô phỏng động học phân tử cho thấy cả hai hệ vật liệu đều có khả năng tương tác mạnh mẽ với các phân tử thuốc nhờ vào liên kết π - π và tương tác tĩnh điện. Đặc biệt, g-C₃N₄/graphene thể hiện hiệu quả hấp phụ vượt trội hơn so với MIL-101(Fe)/graphene đối với phần lớn các phân tử thuốc, do có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn hơn và khả năng định hướng hấp phụ tốt hơn. Ngoài ra, nghiên cứu cũng phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như năng lượng hấp phụ, khoảng cách giữa bề mặt vật liệu và phân tử thuốc, cũng như độ ổn định của hệ thống sau khi hấp phụ. Kết quả cho thấy vật liệu trên nền graphene có triển vọng ứng dụng thực tế cao trong việc xử lý nước thải y tế và công nghiệp dược [2].

Ở Việt Nam, các nghiên cứu gần đây về vật liệu nano trên nền graphene đã chứng minh tiềm năng vượt trội trong quang xúc tác, đặc biệt trong quá trình xử lý ô nhiễm môi trường và sản xuất năng lượng sạch, nhờ các phương pháp tổng hợp tiên tiến và khả năng cải thiện hiệu suất xúc tác. Nghiên cứu của tác giả Nguyễn Thị Anh Thư đã tiến hành tổng hợp vật liệu tổ hợp Cu₂O/TiO₂/graphene oxide khử rGO bằng phương pháp hóa học để nâng cao hiệu quả quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến [3]. Kết quả phân tích cấu trúc từ phổ tia X và kính hiển vi điện tử cho thấy vật liệu có cấu trúc đa pha rõ ràng với Cu₂O phân tán đồng đều trên bề mặt TiO₂, đồng thời rGO đóng vai trò làm chất dẫn điện và hỗ trợ chuyển tải điện tử hiệu quả. Các phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy sự mở rộng dải hấp thụ ánh sáng vào vùng khả kiến, nhờ hiệu ứng tương tác giữa Cu₂O và rGO. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua quá trình phân hủy chất màu methylene blue dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy vật liệu Cu₂O/TiO₂/rGO có khả năng phân hủy methylene blue nhanh hơn đáng kể so với TiO₂ đơn thuần hoặc tổ hợp TiO₂/rGO, với tỷ lệ phân hủy đạt trên 90% chỉ sau 60 phút chiếu sáng. Nguyên nhân được giải thích là do sự gia tăng hiệu quả tách cặp electron – lỗ trống, giảm thiểu sự tái kết hợp, đồng thời rGO đóng vai trò như "đường dẫn"

truyền tải điện tử, tăng cường khả năng hoạt động của Cu_2O và TiO_2 . Ngoài ra, vật liệu cũng thể hiện tính ổn định quang hóa tốt sau nhiều chu kỳ sử dụng, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải và các quy trình quang xúc tác môi trường sử dụng ánh sáng tự nhiên.

Mai Đức Dũng và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp nano $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ trên nền than hoạt tính bằng phương pháp đồng kết tủa [4]. Các hạt nano Fe_3O_4 được phân bố đều trên bề mặt graphene oxide và than hoạt tính, tạo vật liệu có diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức năng hấp phụ. Thử nghiệm loại bỏ asen trong nước cho thấy hiệu suất hấp phụ trên 95% sau 60 phút tiếp xúc, vượt trội so với than hoạt tính đơn lẻ. Vật liệu cũng dễ dàng thu hồi nhờ đặc tính từ tính của Fe_3O_4 , thuận tiện cho ứng dụng thực tế trong xử lý nước. Độ bền hóa học và khả năng tái sử dụng cũng được đánh giá cao, chứng tỏ vật liệu phù hợp cho công nghệ xử lý nước nhiễm kim loại nặng tại các vùng bị ô nhiễm nặng. Nghiên cứu của Phan Văn Cường đã thành công trong việc chế tạo màng tổ hợp bao gồm graphene, ống nano carbon và hạt nano vàng bằng phương pháp lọc chân không [5]. Kết quả phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử cho thấy các thành phần được phân bố đồng đều, tạo mạng lưới dẫn điện liên tục trên màng. Vật liệu tổ hợp có độ dẫn điện vượt trội, nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon của hạt nano vàng và sự tương tác cộng hưởng giữa graphene và ống nano carbon hai lớp, góp phần nâng cao khả năng truyền tải điện tử. Thử nghiệm quang học cho thấy màng có khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng khả kiến, tăng cường hiệu quả ứng dụng trong các thiết bị cảm biến và điện tử. Đặc biệt, màng tổ hợp thể hiện tính ổn định về mặt vật lý và điện hóa, đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng công nghệ cao như cảm biến sinh học và linh kiện nano. Kết quả này khẳng định tiềm năng phát triển vật liệu tổ hợp nano đa chức năng dựa trên nền graphene tại Việt Nam.

Tương tự, Nguyễn Long Tuyên và các cộng sự đã phát triển thành công vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphene}$ bằng phương pháp điện hóa đơn giản [6]. Kết quả điện hóa học cho thấy vật liệu đạt điện dung riêng khoảng 380 F/g ở dòng điện 1 A/g, cao hơn đáng kể so với Fe_2O_3 đơn lẻ. Vật liệu còn giữ được hơn 90% điện dung sau 500 chu kỳ sạc/xả, cho thấy tính ổn định điện hóa vượt trội. Sự cải

thiện này được giải thích bởi vai trò của graphene trong việc tăng cường dẫn điện và hỗ trợ truyền tải electron, trong khi Fe_2O_3 đóng vai trò lưu trữ điện tích. Kết cấu nano đồng đều cũng giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với điện phân, nâng cao hiệu suất hoạt động. Nghiên cứu này mở ra hướng phát triển các vật liệu lưu trữ năng lượng hiệu quả và bền vững, phù hợp cho các thiết bị siêu tụ điện trong công nghiệp.

Các nghiên cứu về vật liệu nano trên nền graphene, thông qua các nhiều phương pháp tổng hợp, không chỉ cải thiện hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm và sản phẩm hydro mà còn mở rộng ứng dụng trong xử lý nước thải và cảm biến môi trường, đóng góp quan trọng vào các giải pháp xử lý ô nhiễm nước hiệu quả thân thiện với môi trường.

Từ các nghiên cứu trong và ngoài nước có thể nhận thấy rằng, xu hướng phát triển vật liệu nano trên nền graphene trong định hướng ứng dụng quang xúc tác tập trung vào việc kết hợp graphene (GO, rGO) với các vật liệu bán dẫn truyền thống nhằm tăng cường hiệu quả tách cặp electron–lỗ trống, mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng vào dải khả kiến và nâng cao độ bền xúc tác. Bên cạnh đó, graphene còn đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính dẫn điện, hạn chế sự tái kết hợp điện tử–lỗ trống, cũng như mở rộng diện tích bề mặt hoạt tính, từ đó nâng cao hiệu suất phân hủy các chất ô nhiễm. Điều này cho thấy tiềm năng to lớn của vật liệu nano trên nền graphene trong việc giải quyết các thách thức môi trường và năng lượng hiện nay.

2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NHIỆM VỤ KH&CN

Trong bối cảnh ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước và không khí do các hợp chất hữu cơ độc hại, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, kim loại nặng... việc tìm kiếm các công nghệ xử lý hiệu quả, thân thiện với môi trường là vấn đề cấp bách. Trong số các công nghệ hiện nay, quang xúc tác dị thể nổi lên như một phương pháp xử lý môi trường đầy hứa hẹn do khả năng phân hủy các chất ô nhiễm dưới tác động của ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng nhân tạo.

Tuy nhiên, các vật liệu quang xúc tác truyền thống như TiO_2 , ZnO , ... còn tồn tại nhiều hạn chế như: khả năng hấp thụ ánh sáng thấp (chủ yếu trong vùng tử ngoại), tốc độ tái tổ hợp nhanh của cặp electron–lỗ trống, diện tích bề mặt thấp, hiệu suất quang xúc tác chưa cao. Điều này thúc đẩy nhu cầu nghiên cứu các vật liệu mới hoặc tổ hợp vật liệu có khả năng cải thiện hiệu quả quang xúc tác.

Trong hướng đi này, graphene – một dạng thù hình của carbon với cấu trúc hai chiều, sở hữu nhiều tính chất vượt trội như: diện tích bề mặt riêng lớn, độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao, độ bền cơ học tốt – đã thu hút sự quan tâm lớn trong nghiên cứu vật liệu. Khi kết hợp graphene với các vật liệu bán dẫn (như TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ...), ta thu được các tổ hợp nano nền graphene có khả năng cải thiện hiệu suất hấp thụ ánh sáng, mở rộng vùng hấp thụ sang vùng khả kiến, tăng cường khả năng tách và truyền tải điện tử, hạn chế sự tái tổ hợp cặp electron-hole, tăng diện tích bề mặt xúc tác, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng bề mặt, tăng độ ổn định và khả năng tái sử dụng vật liệu. Những đặc điểm trên giúp tổ hợp vật liệu nền graphene trở thành hệ vật liệu tiềm năng trong xử lý môi trường, đặc biệt là trong các hệ quang xúc tác hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng mặt trời – nguồn năng lượng tái tạo dồi dào và thân thiện.

Do đó, việc nghiên cứu và phát triển tổ hợp vật liệu dựa trên nền tảng graphene hướng đến ứng dụng quang xúc tác không chỉ là một hướng đi khoa học mang tính thời sự, mà còn có ý nghĩa thực tiễn sâu sắc trong việc góp phần giải quyết các vấn đề ô nhiễm, hướng đến phát triển bền vững và kinh tế tuần hoàn trong tương lai.

Trong đề xuất này, 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 chế tạo tổ hợp nano $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GO}$ định hướng ứng dụng trong quang xúc tác**”. Bằng việc sử dụng phương pháp thủy nhiệt, nghiên cứu này tập trung vào việc khảo sát hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu tạo ra và khả năng ứng dụng của vật liệu như quang xúc tác phân hủy một số dung dịch màu hữu cơ.

3. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu chế tạo thành công tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO bằng phương pháp thủy nhiệt.

- Khảo sát và đánh giá được hình thái, cấu trúc, tính chất và khả năng ứng dụng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ của tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO chế tạo được.

4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

4.1. Đối tượng nghiên cứu

- Tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO

- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO

4.2. Phạm vi nghiên cứu

- Tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

- Các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu: hình thái, cấu trúc, tính chất; các ứng dụng của vật liệu.

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),

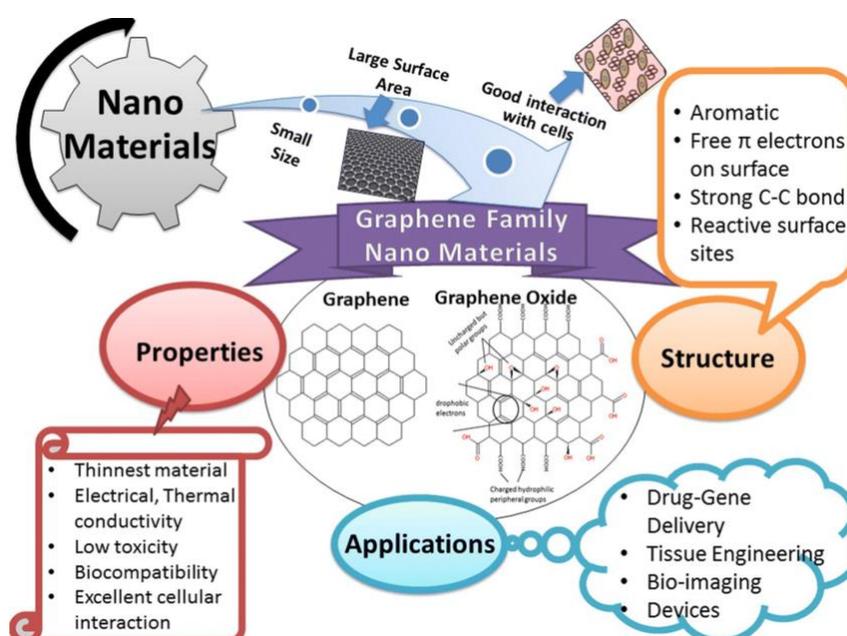
- Thực nghiệm đo quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO TRÊN NỀN GRAPHENE

1.1.1. Vật liệu nano trên nền graphene

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của khoa học vật liệu đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực vật liệu nano chức năng, đặc biệt là các vật liệu trên nền graphene. Trong đó, vật liệu nano trên nền graphene nổi lên như một hướng đi tiềm năng nhờ khả năng kết hợp hiệu quả giữa các tính chất ưu việt của graphene với các vật liệu nano khác, tạo nên những tổ hợp vật liệu có hiệu suất vượt trội và ứng dụng đa dạng trong nhiều lĩnh vực.



Hình 1.1. Tính chất, cấu trúc và ứng dụng của vật liệu nano dựa trên graphene [7].

Graphene là một vật liệu hai chiều có cấu trúc mạng tổ ong gồm các nguyên tử carbon sp^2 liên kết chặt chẽ. Nhờ cấu trúc đặc biệt này, graphene có diện tích bề mặt riêng lý thuyết rất lớn ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), độ dẫn điện cao và khả năng truyền nhiệt tốt. Các tính chất này giúp graphene trở thành một chất nền lý tưởng để phân tán các hạt nano, tăng độ dẫn điện, ổn định cấu trúc và tạo môi trường thuận lợi cho phản ứng hóa học xảy ra. Khi được kết hợp với các vật liệu nano khác, graphene không chỉ đóng vai trò là nền vật lý mà còn tham gia tích cực vào quá trình truyền tải điện tử, tách cặp electron–lỗ trống (e^-/h^+), và cải thiện hoạt tính bề mặt của toàn bộ hệ vật liệu [7].

Vật liệu nano trên nền graphene là hệ vật liệu được cấu thành bởi graphene hoặc các dẫn xuất của nó, như graphene oxide GO hoặc reduced graphene oxide rGO, kết hợp với các vật liệu khác có kích thước nano như oxit kim loại (TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4), sunfua kim loại (CdS , MoS_2), polyme dẫn điện (polyaniline – PANI, polypyrrole – PPy), vật liệu carbon, hoặc các hợp chất hữu cơ – vô cơ khác. Mục tiêu của việc tạo ra các tổ hợp này là khai thác hiệu quả các tính chất đặc trưng của từng thành phần để tạo ra vật liệu có tính năng vượt trội hơn hẳn so với từng vật liệu đơn lẻ [8].

Một trong những đặc điểm nổi bật của vật liệu nano trên nền graphene là khả năng linh hoạt trong hình thái cấu trúc. Graphene có thể kết hợp với các hạt nano theo nhiều hình thái như 2D/0D (graphene + hạt nano), 2D/1D (graphene + sợi nano hoặc thanh nano), hoặc 2D/2D (graphene + các vật liệu 2D khác như $\text{g-C}_3\text{N}_4$) [9-11]. Tùy thuộc vào mục tiêu ứng dụng cụ thể, các thành phần lai ghép có thể được điều chỉnh về tỷ lệ, hình dạng, mức độ oxi hóa hoặc tương tác hóa học để tối ưu hóa các tính chất mong muốn. Ví dụ, việc kết hợp graphene với các oxit kim loại như TiO_2 hoặc ZnO có thể làm tăng hiệu quả quang xúc tác trong xử lý nước thải, nhờ graphene giúp giảm sự tái tổ hợp cặp e^-/h^+ và cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến [12].

Ngoài ra, vật liệu nano trên nền graphene còn thể hiện khả năng phân tán tốt trong dung dịch, nhất là khi sử dụng graphene oxide với các nhóm chức $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ giúp tăng khả năng tạo liên kết với các vật liệu khác. Điều này giúp cải thiện độ ổn định của hệ vật liệu, hạn chế sự kết tụ của các hạt nano – vốn là một thách thức lớn trong nghiên cứu và ứng dụng vật liệu nano truyền thống.

1.1.2. Đặc điểm chung của vật liệu nano trên nền graphene

Vật liệu nano trên nền graphene là một hướng phát triển đầy triển vọng trong lĩnh vực vật liệu chức năng tiên tiến. Việc kết hợp graphene hoặc các dẫn xuất của nó với các vật liệu nano khác không chỉ giúp tận dụng tối đa tính chất ưu việt của từng thành phần, mà còn tạo ra hiệu ứng cộng hưởng – trong đó hiệu suất hoạt động của tổ hợp vật liệu vượt trội hơn so với từng thành phần đơn lẻ. Những đặc điểm nổi bật của hệ vật liệu này chính là nền tảng giúp chúng được ứng dụng

rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là xử lý môi trường, quang xúc tác, lưu trữ năng lượng và cảm biến.

a) Diện tích bề mặt riêng lớn

Trong số nhiều đặc tính nổi bật của vật liệu nano lai trên nền graphene, diện tích bề mặt riêng rất lớn được xem là một trong những yếu tố quan trọng nhất, quyết định trực tiếp đến hiệu suất và tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu này. Graphene, với cấu trúc hai chiều gồm một lớp đơn nguyên tử carbon sắp xếp theo mạng tổ ong, có diện tích bề mặt lý thuyết đạt đến khoảng $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ – một giá trị vượt trội so với hầu hết các vật liệu khác trong lĩnh vực khoa học vật liệu [13].

Diện tích bề mặt lớn mang lại nhiều lợi ích quan trọng khi graphene được sử dụng làm nền tảng trong tổ hợp vật liệu nano. Trước hết, nó tạo ra nhiều vị trí hoạt hóa cho các phản ứng hóa học bề mặt, từ đó nâng cao hiệu quả trong các ứng dụng xúc tác và quang xúc tác. Khi các hạt nano như TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 ... được phân tán lên nền graphene, chúng có thể phân bố đều hơn, tránh hiện tượng kết tụ – một trong những nhược điểm thường gặp của vật liệu nano đơn lẻ. Nhờ đó, hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu được gia tăng đáng kể [14].

Không những vậy, diện tích bề mặt lớn còn đóng vai trò quan trọng trong khả năng hấp phụ chất ô nhiễm. Trong các ứng dụng xử lý môi trường, nhất là xử lý nước thải, vật liệu nano lai trên nền graphene hoạt động như một chất hấp phụ – xúc tác kép. Lượng bề mặt lớn cho phép hấp phụ nhiều phân tử hữu cơ hoặc kim loại nặng, từ đó tăng cường hiệu suất xử lý. Kết hợp với khả năng truyền điện tử nhanh của graphene, quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trở nên hiệu quả hơn, đặc biệt dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến [15].

Ngoài ra, diện tích bề mặt lớn cũng giúp tăng khả năng tương tác với các tác nhân bên ngoài, chẳng hạn như ánh sáng, phân tử oxy, hay các gốc tự do sinh ra trong phản ứng quang xúc tác. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành và phát triển của các cơ chế xúc tác đa bước, nơi mỗi giai đoạn đều được hỗ trợ bởi bề mặt graphene với mật độ cao các điểm phản ứng.

Tóm lại, diện tích bề mặt riêng rất lớn không chỉ là một đặc điểm vật lý đơn thuần mà còn là yếu tố cốt lõi chi phối hiệu suất của các vật liệu nano lai trên nền

graphene. Đặc điểm này vừa hỗ trợ tối ưu hóa cấu trúc vật liệu, vừa góp phần nâng cao hiệu suất trong các ứng dụng thực tiễn như quang xúc tác, xử lý ô nhiễm, lưu trữ năng lượng và cảm biến hóa học. Trong bối cảnh nhu cầu vật liệu thông minh và bền vững ngày càng tăng, việc khai thác triệt để lợi thế này sẽ là hướng đi quan trọng trong thiết kế các hệ vật liệu thế hệ mới.

b) Tính dẫn điện và dẫn nhiệt cao

Thứ hai, graphene với cấu trúc mạng tinh thể hai chiều gồm các nguyên tử carbon liên kết sp^2 tạo thành liên kết π với các electron không định xứ. Các electron π này không bị ràng buộc tại một vị trí cố định mà có thể di chuyển tự do trên toàn bộ mặt phẳng graphene, tạo nên một hệ thống “biển electron” linh hoạt thể hiện tính dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Khi được tích hợp vào các tổ hợp vật liệu nano, graphene tạo ra mạng lưới dẫn điện hiệu quả, giảm điện trở và tăng cường khả năng vận chuyển điện tử. Ví dụ, trong nghiên cứu về tổ hợp vật liệu nano ZnO-PVA-graphene, việc bổ sung graphene đã làm tăng độ dẫn điện từ $1,98 \times 10^{-8}$ S lên $5,29 \times 10^{-7}$ S, đồng thời giảm điện trở từ $5,05 \times 10^7 \Omega$ xuống còn $1,89 \times 10^6 \Omega$ [16].

Ngoài ra, khả năng dẫn nhiệt cao của graphene cũng giúp vật liệu nano lai phân tán nhiệt đều trong quá trình hoạt động, nhất là khi hệ vật liệu phải tiếp xúc lâu dài với ánh sáng mạnh hoặc dòng điện lớn. Điều này không chỉ giúp duy trì độ ổn định của cấu trúc vật liệu mà còn giảm thiểu hiện tượng quá nhiệt hoặc suy thoái xúc tác, vốn là những yếu tố ảnh hưởng lớn đến tuổi thọ và tính bền vững của vật liệu trong ứng dụng thực tiễn. Nghiên cứu của Ahmadi và cộng sự (2021) đã chứng minh rằng việc bổ sung graphene vào nền vật liệu polymer polypropylene giúp cải thiện đáng kể độ dẫn nhiệt của hệ vật liệu composite [16]. Cụ thể, khi tăng hàm lượng graphene từ 0% lên 5% theo khối lượng, độ dẫn nhiệt của vật liệu tăng lên đáng kể, cho thấy sự hình thành mạng lưới dẫn nhiệt hiệu quả trong nền polymer. Graphene, với khả năng dẫn nhiệt cao, hoạt động như một "cầu nối nhiệt" giúp truyền tải năng lượng dao động phonon hiệu quả hơn qua nền vật liệu, nhờ vào cấu trúc hai chiều và mật độ electron cao. Kết quả này mở ra

triển vọng lớn cho các ứng dụng của vật liệu composite nền graphene trong các thiết bị điện tử, tản nhiệt công nghiệp.

Không chỉ dừng lại ở các ứng dụng quang xúc tác, tính dẫn điện cao của graphene còn rất quan trọng trong các lĩnh vực như lưu trữ năng lượng (pin, siêu tụ điện) và cảm biến hóa học. Trong các ứng dụng này, dòng điện tử cần được vận chuyển hiệu quả qua mạng lưới vật liệu để tăng tốc độ phản ứng và độ nhạy. Việc tích hợp graphene giúp tăng độ dẫn điện tổng thể của vật liệu tổ hợp, đồng thời cung cấp một đường truyền nhanh và ổn định cho các electron.

Tóm lại, tính dẫn điện và dẫn nhiệt cao của graphene không chỉ là đặc điểm vật lý nổi bật mà còn đóng vai trò nền tảng trong việc nâng cao hiệu suất và độ ổn định của vật liệu nano lai. Nhờ những đặc tính này, graphene trở thành lựa chọn lý tưởng để tạo ra các hệ vật liệu lai có tính năng vượt trội, mở ra nhiều cơ hội ứng dụng trong công nghệ năng lượng, môi trường và điện tử hiện đại.

c) Tính ổn định hóa học và khả năng phân tán tốt

Khả năng này thể hiện ở việc graphene và các dẫn xuất của nó, đặc biệt là graphene oxide GO và reduced graphene oxide rGO, có thể dễ dàng biến đổi cấu trúc hóa học bề mặt, từ đó tạo ra các tương tác mạnh mẽ với nhiều loại vật liệu vô cơ, hữu cơ và polymer khác. Chính nhờ tính linh hoạt này mà vật liệu nano lai trên nền graphene có thể được thiết kế với nhiều tính năng mới, phù hợp với yêu cầu của từng ứng dụng cụ thể như quang xúc tác, cảm biến, lưu trữ năng lượng hoặc xử lý nước.

Graphene nguyên chất có cấu trúc bề mặt tương đối trơ về mặt hóa học do tất cả các nguyên tử carbon đều được liên kết bằng liên kết sp^2 . Tuy nhiên, khi được oxy hóa một phần để tạo thành graphene oxide GO, vật liệu này xuất hiện hàng loạt nhóm chức phân cực như hydroxyl ($-OH$), epoxy ($-O-$), carbonyl ($=C=O$) và carboxyl ($-COOH$) trên bề mặt và rìa tấm nano. Các nhóm chức này không chỉ giúp GO dễ phân tán trong nước và dung môi phân cực, mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho việc gắn kết với các hạt nano, phân tử xúc tác hoặc các vật liệu chức năng khác thông qua liên kết hydro, tương tác tĩnh điện hoặc phản ứng hóa học cộng hóa [17].

Khả năng điều chỉnh hóa học linh hoạt này mang lại nhiều lợi ích trong quá trình tổng hợp và ứng dụng vật liệu. Thứ nhất, nó tăng độ ổn định cấu trúc của tổ hợp nano, giúp vật liệu không bị tách pha hoặc kết tụ sau thời gian sử dụng. Thứ hai, quá trình ghép nối hóa học có thể điều khiển được về mặt chọn lọc, cho phép thiết kế vật liệu với định hướng cấu trúc rõ ràng như tạo các dị thể 2D/0D, 2D/1D, hoặc tổ hợp đa lớp có khả năng kiểm soát dòng điện tử hoặc dòng ion hiệu quả. Thứ ba, sự linh hoạt về mặt hóa học còn giúp dễ dàng biến đổi tính chất bề mặt như độ kỵ nước, độ acid – base hoặc khả năng hấp phụ ion kim loại, từ đó tăng tính tùy biến cho từng mục tiêu ứng dụng.

Một ví dụ điển hình là hệ vật liệu graphene oxide – TiO_2 , trong đó GO không chỉ phân tán đều các hạt TiO_2 trên bề mặt mà còn tạo cầu nối hóa học giúp quá trình truyền electron giữa TiO_2 và graphene diễn ra hiệu quả hơn [18]. Tương tự, trong các hệ vật liệu kết hợp giữa graphene và các polyme dẫn điện như polyaniline hoặc polypyrrole, các nhóm chức trên GO sẽ tạo điều kiện để hình thành các mạng polymer hóa bền vững trên bề mặt graphene, qua đó tăng cường cả độ bền cơ học lẫn tính dẫn điện của tổ hợp vật liệu.

Đặc biệt, trong các ứng dụng quang xúc tác, tính ổn định cao của graphene giúp duy trì hoạt tính xúc tác qua nhiều chu kỳ tái sử dụng, hạn chế hiện tượng suy giảm hiệu suất theo thời gian. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi tổ hợp TiO_2 với graphene, khả năng chống kết tụ và chống ăn mòn quang của hệ vật liệu được cải thiện rõ rệt. Ví dụ, Zhang và cộng sự (2010) chứng minh rằng vật liệu P25–graphene không chỉ cải thiện hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm trong nước mà còn giữ vững hiệu suất hoạt động sau nhiều chu kỳ, trong khi vật liệu TiO_2 đơn thuần bị giảm hoạt tính đáng kể sau mỗi lần tái sử dụng [19].

Ngoài ra, graphene oxide GO và reduced graphene oxide rGO còn góp phần tăng độ ổn định hóa học cho vật liệu nano lai thông qua các tương tác liên kết hóa học hoặc lực tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức trên bề mặt GO/rGO và các hạt nano được ghép nối. Những liên kết này tạo nên mạng lưới ổn định, giúp các thành phần trong hệ vật liệu không bị phân tách khi hoạt động trong dung dịch hoặc môi trường có pH và nhiệt độ thay đổi.

d) Tính linh hoạt trong thiết kế cấu trúc tổ hợp của vật liệu nano lai trên nền graphene

Một trong những ưu điểm nổi bật làm nên giá trị chiến lược của vật liệu nano lai trên nền graphene chính là tính linh hoạt trong thiết kế cấu trúc tổ hợp. Đặc điểm này cho phép các nhà nghiên cứu kết hợp graphene với nhiều loại vật liệu khác nhau để tạo ra các tổ hợp nano có cấu trúc đa dạng từ hình thái học đến chức năng, phù hợp với yêu cầu của từng ứng dụng cụ thể như quang xúc tác, lưu trữ năng lượng, xử lý môi trường và cảm biến sinh học.

- Sự đa dạng trong kiểu hình tổ hợp (0D/2D, 1D/2D, 2D/2D, 3D): Graphene, với dạng tấm hai chiều linh hoạt và diện tích bề mặt lớn, có thể đóng vai trò nền tảng để gắn kết với các cấu trúc nano có hình thái học khác nhau như:

- **0D:** các hạt nano kim loại (Ag, Au, Cu), oxide kim loại (TiO_2 , ZnO, Fe_3O_4)... tạo thành tổ hợp 0D/2D. Các hệ này thường được sử dụng trong quang xúc tác và cảm biến nhờ khả năng truyền tải điện tử nhanh giữa các thành phần.
- **1D:** như ống nano, dây nano giúp tăng cường khả năng truyền tải điện tích theo hướng định hướng và mở rộng diện tích hoạt động cho các phản ứng bề mặt.
- **2D:** khi graphene kết hợp với các lớp vật liệu khác cũng có cấu trúc 2D như g- C_3N_4 , MoS_2 , tạo thành các dị thể 2D/2D có diện tích tiếp xúc lớn và khả năng chuyển điện tích qua bề mặt hiệu quả, từ đó thúc đẩy hoạt động xúc tác quang mạnh mẽ hơn.
- **3D:** graphene cũng có thể được tổ hợp theo dạng khối xốp hoặc khung ba chiều, cho phép thiết kế cấu trúc tổ hợp 3D có độ xốp cao, trọng lượng nhẹ và hiệu suất hấp phụ vượt trội – rất phù hợp cho các ứng dụng lưu trữ năng lượng hoặc xử lý nước.

- Tùy biến thành phần hóa học và tỷ lệ cấu trúc

Tính linh hoạt của graphene không chỉ thể hiện ở hình dạng mà còn ở khả năng lựa chọn và điều chỉnh thành phần phối hợp. Graphene oxide GO và reduced graphene oxide rGO có nhiều nhóm chức bề mặt cho phép dễ dàng gắn kết hóa

học hoặc vật lý với các vật liệu khác nhau. Nhờ đó, người nghiên cứu có thể điều chỉnh tỷ lệ các thành phần, kích thước hạt, mức độ phân tán, hoặc độ dày lớp phủ để tối ưu hóa tính chất điện, quang và hóa học của vật liệu.

Chẳng hạn, trong hệ vật liệu GO–TiO₂ [20], việc điều chỉnh tỷ lệ TiO₂:GO không chỉ ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác mà còn đến độ bền và độ hấp phụ ánh sáng của vật liệu. Sự điều chỉnh này là yếu tố quyết định hiệu suất thực tế của hệ vật liệu trong từng ứng dụng cụ thể.

- Khả năng tích hợp đa chức năng trên cùng một hệ vật liệu

Với cấu trúc nền 2D dễ dàng phân tán và tương tác với nhiều vật liệu, graphene cho phép thiết kế các hệ nano lai có khả năng kết hợp nhiều chức năng trong cùng một vật liệu – ví dụ, vừa có tính quang xúc tác, vừa có khả năng hấp phụ kim loại nặng, hoặc vừa dẫn điện tốt vừa có khả năng lưu trữ ion. Tính linh hoạt này là cơ sở để phát triển các vật liệu thông minh và đa dụng, đáp ứng nhu cầu ngày càng cao trong công nghệ hiện đại.

Tính linh hoạt trong thiết kế cấu trúc tổ hợp của vật liệu nano trên nền graphene không chỉ mở rộng phạm vi vật liệu có thể kết hợp, mà còn giúp kiểm soát tốt hình thái, thành phần và chức năng của hệ vật liệu. Đây là yếu tố quan trọng giúp graphene trở thành nền tảng lý tưởng trong phát triển các vật liệu tiên tiến cho các ứng dụng năng lượng, môi trường và công nghệ sinh học.

Tóm lại, các đặc điểm như diện tích bề mặt lớn, dẫn điện cao, khả năng tạo liên kết linh hoạt, tính ổn định và thiết kế cấu trúc đa dạng đã tạo nên nền tảng vững chắc cho sự phát triển của vật liệu nano lai trên nền graphene. Nhờ đó, hệ vật liệu này không chỉ là đối tượng nghiên cứu tiềm năng mà còn hứa hẹn sẽ đóng vai trò chủ chốt trong nhiều công nghệ xử lý và chuyển đổi năng lượng hiện đại.

1.1.3. Ứng dụng của vật liệu nano trên nền graphene

Vật liệu nano trên nền graphene đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học bởi những ưu thế vượt trội về cấu trúc, tính chất cũng như khả năng ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Graphene với diện tích bề mặt lớn, độ bền cơ học cao, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, khi được tổ hợp với các vật liệu nano như oxit kim loại, polymer hoặc các hạt nano, sẽ tạo ra những vật liệu composite

đa chức năng, vừa tận dụng được thế mạnh của graphene, vừa khắc phục được những hạn chế của các vật liệu truyền thống. Các nanocomposite graphene được ứng dụng đa dạng trong nhiều lĩnh vực như xử lý ô nhiễm nước, quang xúc tác phân hủy chất độc, sản xuất cảm biến siêu nhạy, tích trữ năng lượng, y sinh ...

a) Ứng dụng trong pin và siêu tụ điện

Graphene có độ dẫn điện cao, giúp cải thiện khả năng dẫn điện của điện cực trong pin lithium-ion. Ngoài ra, diện tích bề mặt lớn của graphene tạo điều kiện thuận lợi cho việc lưu trữ ion lithium, từ đó nâng cao dung lượng pin của vật liệu nano trên nền graphene. Nghiên cứu của Wang và các cộng sự (2010) đã phát triển vật liệu lai Mn_3O_4 -graphene, đạt dung lượng lên tới ~ 900 mAh/g, gần với dung lượng lý thuyết của Mn_3O_4 , đồng thời duy trì độ ổn định cao trong quá trình sạc-xả [21]. Cấu trúc xốp và dẫn điện của graphene giúp tăng tốc độ khuếch tán ion lithium và giảm trở kháng điện, từ đó cải thiện hiệu suất sạc nhanh và độ bền chu kỳ của pin.

Trong siêu tụ điện, vật liệu nano dựa trên nền graphene hiện đang được xem là một trong những lựa chọn triển vọng. Graphene có diện tích bề mặt riêng rất lớn, khả năng dẫn điện tốt và độ bền cơ học cao, tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tán đều các hạt nano của vật liệu hoạt tính như MnO_2 , NiO hay polyaniline. Sự kết hợp này hình thành nên các vật liệu nanocomposite có khả năng tích trữ điện vượt trội, giúp tăng dung lượng riêng, cải thiện tốc độ sạc/xả và tăng hiệu suất làm việc ở mật độ dòng cao. Đồng thời, nền graphene giúp tăng độ ổn định và duy trì cấu trúc của vật liệu sau nhiều chu kỳ sạc/xả, kéo dài tuổi thọ của siêu tụ điện. Không chỉ vậy, nhờ đặc tính dẻo và nhẹ, các vật liệu này còn có thể ứng dụng trong các thiết bị linh hoạt như cảm biến, thiết bị đeo thông minh hoặc các hệ lưu trữ năng lượng cần thời gian nạp điện ngắn.

Các nghiên cứu đều khẳng định diện tích bề mặt lớn và độ dẫn điện của graphene có khả năng cải thiện hiệu suất năng lượng, từ dung lượng pin, mật độ năng lượng siêu tụ đến hiệu quả xúc tác pin nhiên liệu.

b) Ứng dụng trong y sinh học

Vật liệu nano trên nền graphene, nhờ diện tích bề mặt lớn, độ bền cơ học cao, khả năng dẫn điện vượt trội và tính tương thích sinh học, đã trở thành vật liệu cách mạng trong y sinh học, với các ứng dụng nổi bật trong phân phối thuốc, kỹ thuật mô và cảm biến sinh học. Các đặc tính này cho phép vật liệu tối ưu hóa hiệu quả điều trị, hỗ trợ tái tạo mô và nâng cao độ nhạy chẩn đoán, đáp ứng nhu cầu về các giải pháp y học tiên tiến và cá nhân hóa.

Trong phân phối thuốc, graphene oxit được sử dụng làm chất mang thuốc nhờ khả năng gắn kết hóa học và giải phóng có kiểm soát, đặc biệt trong điều trị ung thư. Nghiên cứu của Teixeira-Santos và cộng sự (2023) đã tổng hợp các nanocomposite graphene được chức năng hóa với các hợp chất kháng khuẩn như peptide kháng khuẩn, kim loại (Ag, Cu) và polymer tự nhiên [22]. Các vật liệu này thể hiện khả năng kháng khuẩn vượt trội, với khả năng tiêu diệt vi khuẩn lên đến 100%, đồng thời duy trì độ tương thích sinh học cao với tế bào người. Điều này mở ra tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển vật liệu y sinh thông minh, như băng vết thương kháng khuẩn hoặc lớp phủ thiết bị y tế, nhằm ngăn ngừa nhiễm trùng và thúc đẩy quá trình lành vết thương

Bên cạnh đó graphene khi kết hợp với các vật liệu nano khác như kim loại quý, oxit kim loại và polymer đã tạo ra các cảm biến với độ nhạy và độ chọn lọc vượt trội. Các nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh các cảm biến này có khả năng phát hiện chính xác và nhanh chóng các phân tử sinh học như glucose, DNA và protein, đồng thời giữ được tính ổn định và khả năng tái sử dụng cao trong nhiều môi trường làm việc khác nhau. Những cải tiến trong kỹ thuật tổng hợp và xử lý vật liệu graphene cũng góp phần tối ưu hóa hiệu quả cảm biến, mở rộng ứng dụng trong y học cá nhân hóa, chẩn đoán sớm bệnh lý và theo dõi sức khỏe.

c) Ứng dụng trong xử lý môi trường

Vật liệu nano nền graphene, với diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ cao, tính chất xúc tác vượt trội và độ bền hóa học, đã trở thành vật liệu tiềm năng trong lĩnh vực xử lý môi trường, đặc biệt trong xử lý nước thải, không khí ô nhiễm và phục hồi đất. Các đặc tính này cho phép graphene hiệu quả trong việc loại bỏ

kim loại nặng, chất hữu cơ độc hại và vi khuẩn, góp phần vào các giải pháp môi trường bền vững.

Trong xử lý nước thải, tổ hợp vật liệu nano với graphene được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng nhờ khả năng tương tác mạnh với ion kim loại. Nghiên cứu của Guo và các cộng sự (2017) đã tổng hợp vật liệu tổ hợp từ graphene oxide khử một phần và hạt nano Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa, thu được vật liệu có diện tích bề mặt cao và khả năng tái sử dụng tốt [23]. Kết quả thực nghiệm cho thấy tổ hợp vật liệu nano này có thể loại bỏ đến 99% Pb(II) trong điều kiện tối ưu (pH 6, thời gian tiếp xúc 40 phút), với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 342.5 mg/g, vượt trội so với nhiều vật liệu truyền thống. Nhờ khả năng từ tính, vật liệu có thể được tách ra khỏi dung dịch dễ dàng sau xử lý bằng nam châm vĩnh cửu. Ngoài ra, vật liệu còn giữ được hơn 90% hiệu suất sau 5 chu kỳ hấp phụ–giải hấp, chứng tỏ tính bền và khả năng ứng dụng lâu dài trong xử lý nước ô nhiễm kim loại nặng.

Trong xử lý chất ô nhiễm hữu cơ, tổ hợp vật liệu nano graphene xúc tác quang hóa phân hủy các hợp chất khó phân hủy như thuốc nhuộm. Trong nghiên cứu của Tang và các cộng sự (2018), vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, với các hạt nano TiO_2 được phân bố đồng đều trên bề mặt graphene oxide khử rGO [24]. Nhóm tác giả nhấn mạnh rằng việc kết hợp graphene với TiO_2 giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác nhờ tăng cường sự tách biệt của cặp điện tử – lỗ trống, cải thiện khả năng truyền điện tử, đồng thời mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng. Các vật liệu này cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ khó xử lý như thuốc nhuộm công nghiệp, phẩm màu và các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững khác. Cụ thể, hiệu suất phân hủy methylene blue, rhodamine B và các thuốc nhuộm azo tăng lên đáng kể khi sử dụng graphene– TiO_2 so với TiO_2 đơn lẻ.

1.2. Tổng quan về vật liệu nano $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GO}$

Trong những năm gần đây, vật liệu tổ hợp nano kết hợp giữa oxide vanadi V_2O_5 và graphene oxide GO đã thu hút được sự quan tâm rộng rãi trong nghiên cứu khoa học vật liệu nhờ vào khả năng kết hợp ưu điểm nổi bật của từng thành phần để tạo ra một hệ vật liệu có tính chất vượt trội. Vật liệu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GO}$ thể hiện

tiềm năng to lớn trong các ứng dụng như quang xúc tác, lưu trữ năng lượng, cảm biến hóa học, và xử lý môi trường.

1.2.1. Cấu trúc và cơ chế hình thành vật liệu nano V_2O_5/GO

Vật liệu nano vanadi pentoxide V_2O_5 là một oxit kim loại chuyển tiếp có cấu trúc tinh thể lớp, giàu electron và có khả năng tham gia vào các phản ứng oxy hóa–khử nhờ các trạng thái hóa trị thay đổi của vanadi (V^{5+}/V^{4+}). V_2O_5 nhận được sự quan tâm rộng rãi trong các ứng dụng tích trữ năng lượng và cảm biến nhờ vào cấu trúc lớp có diện tích bề mặt lớn và khả năng hoán đổi nhiều trạng thái oxy hóa, giúp cải thiện đáng kể hiệu suất điện hóa và tương tác bề mặt [25]. Những ưu điểm nổi bật bao gồm: giá thành thấp, thân thiện môi trường, độ dẫn điện ion cải thiện, khả năng lưu trữ điện tích cao khi dùng làm điện cực siêu tụ hoặc pin; khả năng tùy chỉnh cấu trúc nano-vi mô (hạt, lá mỏng, thanh nano) giúp tối ưu hóa tính chất quang, điện và cơ học [26]. V_2O_5 là một chất bán dẫn loại n, có khoảng cách vùng cấm từ 2,1 đến 2,7 eV, cho phép nó hoạt động dưới ánh sáng nhìn thấy. Cấu trúc lớp của V_2O_5 tạo điều kiện thuận lợi cho sự xen kẽ và giải phóng các ion nhỏ như Li^+ , H^+ , hay Na^+ , làm cho nó trở thành ứng cử viên sáng giá cho các hệ thống lưu trữ năng lượng. Các cấu trúc nano đa dạng của V_2O_5 , bao gồm thanh nano, ống nano, tấm nano... giúp tăng diện tích bề mặt và rút ngắn quãng đường khuếch tán của ion và electron, từ đó cải thiện hiệu suất trong các ứng dụng điện hóa. Các phương pháp tổng hợp V_2O_5 nano rất đa dạng, từ thủy nhiệt, sol-gel đến nhiệt phân và điện kết tủa.

Tuy nhiên, V_2O_5 vẫn tồn tại một số hạn chế đáng kể: độ dẫn điện điện tử thấp, dễ bị suy giảm cấu trúc khiến hiệu suất và tuổi thọ giảm, và độ ổn định hóa học chưa cao trong môi trường điện phân. Một số giải pháp cải thiện đã được nghiên cứu, bao gồm tổ hợp V_2O_5 với carbon hoặc polymer dẫn điện, hoặc tinh chỉnh pha/kích thước hạt để tăng cường độ dẫn và ổn định theo chu kỳ. Nhìn chung, dù V_2O_5 sở hữu nhiều ưu thế trong ứng dụng công nghệ, việc cải thiện tính dẫn điện và độ bền cấu trúc khi tích hợp vào thiết bị vẫn là thách thức lớn cần tiếp tục giải quyết.

Trong khi đó, graphene oxide GO là một dạng biến tính của graphene có chứa các nhóm chức như hydroxyl, carboxyl và epoxy, giúp tăng khả năng phân tán và tạo liên kết với các hạt vô cơ như V_2O_5 . Việc kết hợp V_2O_5 với GO tạo thành hệ tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO không chỉ cải thiện tính dẫn điện, tăng độ bền cơ học, mà còn tăng diện tích bề mặt hoạt động, từ đó thúc đẩy hiệu quả của các quá trình xúc tác và trao đổi ion.

1.2.2. Tính chất đặc trưng của vật liệu nano V_2O_5/GO

- **Tính dẫn điện và truyền tải điện tử cao:** GO đóng vai trò như một mạng lưới dẫn điện, hỗ trợ quá trình truyền tải điện tử hiệu quả giữa các hạt V_2O_5 , từ đó cải thiện hoạt động điện hóa và xúc tác [27].
- **Tăng khả năng hấp phụ ánh sáng:** Cấu trúc dị thể giữa V_2O_5 và GO tạo ra vùng tiếp xúc có khả năng tách và truyền tải cặp electron–lỗ trống hiệu quả, tăng hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy [28].
- **Tính ổn định và độ bền chu kỳ cao:** Vật liệu V_2O_5/GO có khả năng duy trì hoạt tính tốt sau nhiều chu kỳ tái sử dụng, đặc biệt là trong ứng dụng xử lý nước ô nhiễm hoặc trong pin lithium-ion [29].

1.2.3. Ứng dụng của vật liệu nano V_2O_5/GO

V_2O_5/GO được nghiên cứu như một chất quang xúc tác hiệu quả trong phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới ánh sáng nhìn thấy. Nhiều công trình đã cho thấy rằng sự kết hợp với GO giúp ngăn ngừa tái kết hợp điện tử, nâng cao hiệu suất phân hủy chất màu như methylene blue, rhodamine B,....

Tổ hợp V_2O_5/GO được ứng dụng làm điện cực trong pin lithium-ion hoặc siêu tụ điện nhờ khả năng trao đổi ion tốt và độ bền điện hóa cao. GO giúp tăng độ dẫn điện và làm khung nền ổn định, còn V_2O_5 cung cấp mật độ năng lượng cao.

Với diện tích bề mặt lớn, nhiều vị trí hoạt tính và tính dẫn điện tốt, vật liệu V_2O_5/GO có thể phát hiện nhanh các chất khí như NH_3 , H_2S , NO_2 ,... hoặc hấp phụ ion kim loại nặng trong nước thải.

Tóm lại, tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO là một hệ vật liệu lai mang tính chất đa chức năng, có thể được thiết kế linh hoạt để đáp ứng yêu cầu của nhiều lĩnh

vực công nghệ hiện đại. Việc khai thác tối ưu sự tương tác giữa V_2O_5 và graphene oxide sẽ mở ra hướng phát triển các vật liệu bền vững và hiệu quả hơn trong tương lai.

1.2.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5/GO

Vật liệu nano V_2O_5/GO là sự kết hợp giữa vanadi oxide V_2O_5 và graphene oxide GO, tạo ra một hệ lai có tính chất hóa lý vượt trội, đặc biệt phù hợp với các ứng dụng trong quang xúc tác, lưu trữ năng lượng, cảm biến và xử lý môi trường. Một trong những yếu tố quyết định đến chất lượng và hiệu suất của vật liệu này chính là phương pháp tổng hợp. Mỗi phương pháp lại ảnh hưởng khác nhau đến cấu trúc, độ phân tán, mức độ kết tinh và tính chất bề mặt của vật liệu.

a) Phương pháp thủy nhiệt

Đây là quá trình phản ứng trong môi trường nước hoặc dung môi hữu cơ ở nhiệt độ và áp suất cao, thường trong nồi phản ứng kín. Phương pháp thủy nhiệt là một trong những kỹ thuật được ưa chuộng nhất để tổng hợp vật liệu nano V_2O_5/GO (hoặc rGO) do khả năng kiểm soát tốt hình thái và kích thước của các hạt V_2O_5 . Quy trình này tận dụng điều kiện nhiệt độ và áp suất cao trong môi trường nước để thúc đẩy phản ứng và kết tinh. Với phương pháp này, các tiền chất của vanadi như vanadium pentoxide V_2O_5 hoặc vanadyl acetylacetonate được trộn với graphene oxide và xử lý ở nhiệt độ từ 120–200°C trong nhiều giờ [30]. Phương pháp thủy nhiệt cho phép tạo ra các hạt tinh thể V_2O_5 có hình thái rõ ràng và phân tán đều trên bề mặt GO. Điều này đặc biệt có lợi cho các ứng dụng quang xúc tác nhờ diện tích bề mặt lớn và tính dẫn điện cải thiện. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp này là yêu cầu thiết bị chuyên dụng và thời gian phản ứng khá dài, thường từ 12–24 giờ.

b) Phương pháp laser

Đây là một kỹ thuật tiên tiến, đặc biệt hữu ích cho việc chế tạo các cấu trúc nano màng mỏng với độ chính xác cao và khả năng kiểm soát cục bộ. Một màng mỏng tiền chất chứa V_2O_5 ngậm nước ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) và graphene oxide được chiếu xạ trực tiếp bằng tia laser có bước sóng và cường độ cụ thể (ví dụ: laser 405 nm). Năng lượng từ tia laser được vật liệu hấp thụ, gây ra hiệu ứng quang nhiệt cục bộ.

Nhiệt độ cao cục bộ này không chỉ thúc đẩy quá trình khử các nhóm chức chứa oxy trên GO, chuyển nó thành graphene oxide dạng khử rGO, mà còn có thể gây ra sự sắp xếp lại hoặc kết tinh thêm của V_2O_5 . Quan trọng hơn, quá trình này tạo điều kiện cho sự hình thành các liên kết mạnh mẽ giữa V_2O_5 và rGO, tạo ra vật liệu nano với cấu trúc mong muốn. Phương pháp này cho phép chế tạo vật liệu với độ phân giải cao và kiểm soát chính xác cấu trúc vi mô, phù hợp cho các ứng dụng cảm biến hoặc thiết bị điện tử siêu nhỏ. Yang và cộng sự (2020) đã sử dụng chiếu xạ laser trực tiếp để điều chỉnh các màng nano $GO/V_2O_5.nH_2O$ thành $rGO/V_2O_5.nH_2O$, mở ra hướng đi mới trong việc chế tạo vật liệu điện hóa [31].

c) Phương pháp sol–gel

Phương pháp sol–gel cũng được áp dụng trong tổng hợp V_2O_5/GO nhờ khả năng kiểm soát tốt cấu trúc và kích thước hạt. Quá trình này thường sử dụng tiền chất như vanadium oxytriisopropoxide, được thủy phân trong môi trường có chứa GO để tạo gel, sau đó được nung tạo thành vật liệu nanocomposite. Phương pháp sol–gel tạo ra sản phẩm có độ đồng đều cao và tinh khiết, thích hợp với các ứng dụng yêu cầu độ chính xác về cấu trúc [31]. Tuy nhiên, nhược điểm là quá trình tổng hợp phức tạp và đòi hỏi kiểm soát chặt chẽ điều kiện phản ứng.

d) Phương pháp hỗ trợ vi sóng

Phương pháp này sử dụng bức xạ vi sóng để làm nóng dung dịch phản ứng một cách nhanh chóng và đồng đều, từ đó đẩy nhanh tốc độ phản ứng và cải thiện chất lượng sản phẩm. Tiền chất vanadium (ví dụ: muối vanadium hoặc alkoxide) và graphene oxide GO được phân tán trong một dung môi phân cực thích hợp như N,N-dimethylformamide hoặc ethylene glycol. Hỗn hợp này sau đó được đưa vào một lò phản ứng vi sóng chuyên dụng. Năng lượng vi sóng tác động trực tiếp lên các phân tử trong dung dịch, gây ra sự gia nhiệt thể tích nhanh chóng và đồng đều. Điều này không chỉ đẩy nhanh quá trình hình thành và kết tinh của V_2O_5 mà còn thúc đẩy quá trình khử GO thành rGO. Thời gian phản ứng thường được rút ngắn đáng kể so với các phương pháp nung truyền thống [32].

Tóm lại, mỗi phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5/GO đều có ưu điểm và hạn chế riêng. Việc lựa chọn phương pháp phù hợp tùy thuộc vào mục tiêu ứng

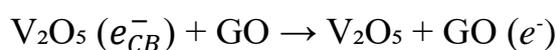
dụng cụ thể, yêu cầu về cấu trúc – tính chất, cũng như điều kiện kỹ thuật sẵn có để tối ưu hóa hiệu suất và khả năng ứng dụng của loại vật liệu này.

1.2.5. Định hướng ứng dụng của tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO trong quang xúc tác

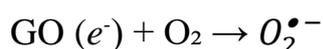
Vật liệu nano V_2O_5/GO được biết đến như một vật liệu quang xúc tác thế hệ mới, với khả năng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ một cách hiệu quả, an toàn, thân thiện với môi trường, mà vẫn đảm bảo được thời gian xử lý nhanh chóng. Cơ chế quang xúc tác của V_2O_5/GO chủ yếu bắt nguồn từ khả năng hấp thu ánh sáng, sinh cặp electron–lỗ trống, truyền điện tích, cũng như ức chế tái tổ hợp electron–lỗ trống [30]. Cụ thể, khi được kích thích bởi ánh sáng khả kiến ($h\nu$), V_2O_5 hấp thu photon, electron (e^-) được kích thích từ vùng hoá trị VB lên vùng dẫn CB, để lại lỗ trống h^+ ở vùng hoá trị:



Electron sau khi được kích thích sẽ được truyền sang GO, giúp tách electron–lỗ trống, qua đó ức chế tái tổ hợp:



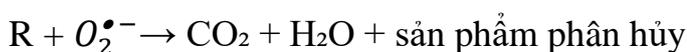
Electron được truyền sang GO tiếp tục phản ứng với phân tử oxy hấp phụ để sinh gốc superoxide:



Lỗ trống tại V_2O_5 phản ứng với nước hoặc ion OH^- để sinh gốc hydroxyl:



Các gốc tự do ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$) này sau khi được sinh ra sẽ tấn công các phân tử chất ô nhiễm (R) như methylene blue, rhodamine B, phân hủy chúng thành những sản phẩm vô cơ đơn giản, ít độc hại như CO_2 , H_2O :



So với V_2O_5 hoặc GO riêng lẻ, V_2O_5/GO biểu hiện khả năng quang xúc tác vượt trội, chủ yếu xuất phát từ những ảnh hưởng cộng hưởng về cấu trúc, diện tích bề mặt, khả năng truyền điện tích cũng như hấp phụ chất ô nhiễm. Thông qua

các phép đo phân tích, V_2O_5/rGO được chứng minh có thời gian tái tổ hợp electron–lỗ trống thấp hơn, khả năng hấp thu ánh sáng khả kiến rộng hơn (vùng cấm 2,18 eV so với 2,26 eV của V_2O_5) [30-31]. Diện tích bề mặt cũng được cải thiện từ khoảng 31 m^2/g (V_2O_5) lên đến 52 m^2/g (V_2O_5/GO), giúp tăng số tâm hấp phụ, từ đó đẩy mạnh phản ứng quang xúc tác.

Bên cạnh những ảnh hưởng trực tiếp về hấp thu ánh sáng, tổ hợp V_2O_5/GO còn được đánh giá cao bởi khả năng truyền điện tích, hấp phụ chất ô nhiễm, ức chế tái tổ hợp electron–lỗ trống, cũng như khả năng phân tán đều các hạt V_2O_5 lên bề mặt GO. Cấu trúc phân tán này vừa giúp tăng số tâm phản ứng, vừa rút ngắn khoảng cách khuếch tán của electron, qua đó cải thiện động học phản ứng quang xúc tác. Việc thêm GO vào V_2O_5 cũng giúp vật liệu bền vững hơn, khó bị phân rã hoặc biến đổi cấu trúc sau nhiều chu kỳ phản ứng, qua đây tăng tuổi thọ, khả năng tái sử dụng cũng như đạt được những ứng dụng thực tế bền vững.

Tóm lại, tổ hợp vật liệu nano V_2O_5/GO vừa tận dụng được những ưu thế hấp thu ánh sáng của V_2O_5 , vừa được tăng cường bởi mạng lưới truyền điện tích, hấp phụ chất ô nhiễm, cũng như khả năng ức chế tái tổ hợp electron–lỗ trống của GO. Sự cộng hưởng này hoàn toàn phù hợp với nhu cầu xử lý ô nhiễm, phân hủy các chất độc hại trong nước, đồng thời hướng đến những ứng dụng thực tế, bền vững trong xử lý nước, bảo vệ tài nguyên nước, cũng như xử lý ô nhiễm tài nguyên nước ở thời điểm hiện tại.

TIỂU KẾT CHƯƠNG 1

Chương 1 tập trung vào vật liệu nano trên nền graphene, với những ưu thế nổi trội như diện tích bề mặt lớn, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt cao, phân tán tốt, cùng với khả năng thiết kế cấu trúc đa dạng. Những vật liệu này được ứng dụng rộng rãi trong xử lý ô nhiễm, quang xúc tác, lưu trữ năng lượng, cảm biến sinh học, cũng như phân phối thuốc. Đặc biệt, vật liệu nano V_2O_5/GO được tổng hợp bằng các phương pháp như thủy nhiệt, laser, sol-gel hoặc vi sóng, sở hữu cấu trúc phân tán đều, bền, dẫn điện tốt, từ đó cải thiện đáng kể hiệu suất trong các lĩnh vực xử lý ô nhiễm, tích trữ năng lượng hoặc cảm biến. Việc kiểm soát cấu trúc, kích thước, phân tán cũng như liên kết trong vật liệu V_2O_5/GO đóng một vai trò quan trọng trong việc hoàn thiện các tính chất của vật liệu, hướng đến những ứng dụng thực tế, bền vững và hiệu quả hơn.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

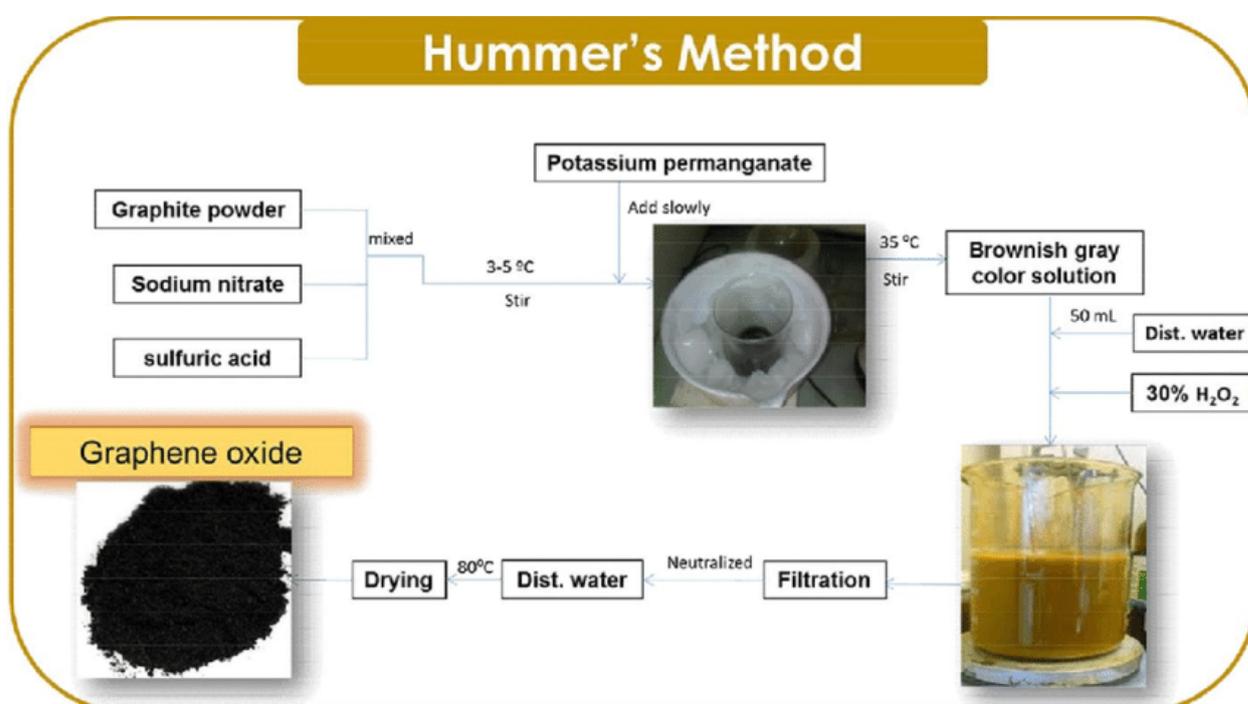
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU GO

Hóa chất: Bột graphit, H_2SO_4 đậm đặc (98%), $KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2O_2 30%, HCl 10%, đá lạnh, nước cất.

Dụng cụ, thiết bị: Máy khuấy từ gia nhiệt, máy rung siêu âm, máy quay li tâm, ống nghiệm ly tâm, máy đo pH, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mở vệt 1 lít.

Các bước tiến hành:

Chúng tôi tiến hành chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải tiến [35], quy trình cụ thể như sau (hình 2.1):



Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải tiến [35].

- Cho 2g bột Graphit + 2g $NaNO_3$ + 94ml H_2SO_4 vào trong cốc mở vệt 1 lít, đặt cốc mở vệt vào giữa chậu thủy tinh sau đó đổ đá lạnh vào chậu thủy tinh (gần đầy chậu). Cốc mở vệt đã được sấy thật khô trước khi cho hóa chất.

- Đặt chậu thủy tinh chứa đá lạnh và cốc mở vệt lên trên máy khuấy từ, khuấy trong 45 phút với tốc độ 300 rpm (không gia nhiệt).

- Thêm từ từ 20g $KMnO_4$ trong vòng 20 phút vào dung dịch, sau đó khuấy tiếp trong vòng 40 phút.

- Thêm vào dung dịch 200ml nước cất, khuấy trong khoảng 15 phút thì bỏ chậu đựng đá và gia nhiệt lên 85°C, khuấy tiếp 10 phút.

- Thêm 100ml H₂O vào dung dịch, khuấy thêm 30 phút.

- Cho từ từ vào dung dịch 12ml H₂O₂ 30%, dung dịch chuyển sang màu đất, khuấy thêm 15 phút đến khi không còn bọt tạo ra. Tắt máy khuấy từ, để lắng dung dịch sau đó gạn bỏ phần nước trong, thêm khoảng 100 ml HCl 10% vào và khuấy 10 phút, sau đó để lắng, gạn bỏ phần nước trong và tiếp tục khuấy với HCl 10% 5 lần nữa. Cuối cùng để lắng và gạn bỏ phần nước trong.

- Dùng máy ly tâm lọc rửa vật liệu thu được bằng nước cất, dùng máy pH đo cho đến khi pH = 7, sấy vật liệu ở 80°C trong vòng 72h ta thu được GO. Vật liệu GO thu được được pha trong nước và được phân tán đồng đều bằng máy rung siêu âm trong 1h để tạo thành dung dịch có nồng độ 2g /100 ml.

2.2. CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO V₂O₅/GO

Hóa chất:

- Ammonium metavanadat NH₄VO₃,
- Oxalic acid dihydrate C₂H₂O₄.2H₂O
- Graphene oxide GO
- Ethanol (CH₃CH₂OH),
- Nước cất.

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

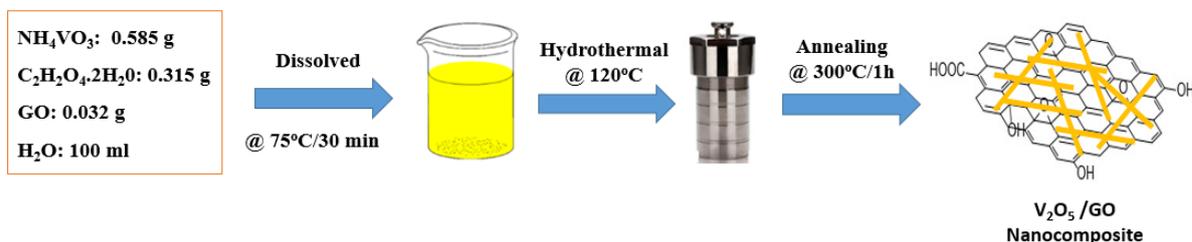
Các hóa chất có độ tinh khiết trên 98%.

Các bước tiến hành:

Chúng tôi tiến hành chế tạo V₂O₅/GO bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình cụ thể như sau (*hình 2.2*):

Cho 0,585g ammonium metavanadat NH₄VO₃ và 0,315g oxalic acid dihydrate C₂H₂O₄.2H₂O cùng 0,032g graphene oxide được hòa tan trong 100 mL nước khử ion được khuấy liên tục trong 30 phút ở nhiệt độ 75°C. 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 120°C. 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 thu được cho sấy khô trong lò sấy ở 60°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 300°C/1 giờ.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo V₂O₅/GO bằng phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp tương tự đã được áp dụng để điều chế V₂O₅ và V₂O₅/GO cấu trúc nano từ NH₄VO₃ với thời gian thủy nhiệt khác nhau (Bảng 2.1). Các mẫu tổng hợp được đánh dấu theo bảng dưới đây.

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu V₂O₅ và rGO/V₂O₅ chế tạo được

TT	Ký hiệu mẫu	Khối lượng NH ₄ VO ₃	Khối lượng GO	Nhiệt độ/ Thời gian thủy nhiệt
1	V-12	0.585 gr	0 gr	120°C/12h
2	V-24	0.585 gr	0 gr	120°C/24h
3	V-36	0.585 gr	0 gr	120°C/36h
4	V-48	0.585 gr	0 gr	120°C/48h
5	VG-12	0.585 gr	0.032 gr	120°C/12h
6	VG-24	0.585 gr	0.032 gr	120°C/24h
7	VG-36	0.585 gr	0.032 gr	120°C/36h
8	VG-48	0.585 gr	0.032 gr	120°C/48h

2.3. 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 [36]:

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét

Hiển vi điện tử quét (SEM – Scanning Electron Microscopy) là một phương pháp phân tích hiện đại sử dụng chùm electron tập trung để quét qua bề mặt mẫu vật, từ đó tạo ra hình ảnh với độ phân giải cao. Nguyên lý hoạt động của SEM dựa trên sự tương tác giữa chùm electron năng lượng cao và nguyên tử trong mẫu, sinh ra các tín hiệu thứ cấp như electron thứ cấp, electron phản xạ, và tia X đặc trưng. Các tín hiệu này cung cấp thông tin chi tiết về hình thái bề mặt, cấu trúc hình học và thành phần nguyên tố của vật liệu. Trong nghiên cứu vật liệu nano, SEM có ưu điểm nổi bật là khả năng phóng đại lớn (lên tới vài trăm nghìn lần), độ sâu trường ảnh cao và cho phép quan sát cấu trúc bề mặt với độ phân giải nanomet. Nhờ đó, SEM là công cụ không thể thiếu trong việc khảo sát hình thái, kích thước hạt, cũng như đánh giá sự phân bố và kết tập của các cấu trúc nano. Ảnh SEM được chụp bằng máy Hitachi S-4800 tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.3.2. Phương pháp phổ Raman

Phổ Raman là kỹ thuật dựa trên hiện tượng tán xạ không đàn hồi của ánh sáng, khi chùm tia laser chiếu vào mẫu vật và một phần nhỏ photon bị tán xạ với sự thay đổi năng lượng do tương tác với dao động nội phân tử. Sự thay đổi này phản ánh đặc trưng dao động riêng của phân tử, từ đó cung cấp thông tin định tính và định lượng về cấu trúc hóa học và mức độ kết tinh của vật liệu nano. Ưu điểm nổi bật của phổ Raman là không phá hủy mẫu, phân tích nhanh, yêu cầu lượng mẫu nhỏ, và đặc biệt hữu ích trong việc nhận diện các vật liệu carbon như graphene, ống nano carbon, và các vật liệu lai có cấu trúc nano. 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 ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$).

2.3.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là kỹ thuật phổ dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của các liên kết hóa học trong phân tử, khi các dao động đặc trưng xảy ra tương ứng với các bước sóng nhất định. Phổ thu được phản ánh các nhóm chức có mặt trong mẫu vật và sự thay đổi trong cấu trúc hóa học. FTIR đặc biệt hữu ích trong nghiên cứu vật liệu nano vì cho phép xác định

sự hiện diện của các nhóm chức bề mặt, đánh giá mức độ biến tính hoặc liên kết giữa các pha trong vật liệu tổ hợp nano, và hỗ trợ phân tích định tính mà không cần phá mẫu. 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.

2.3.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) là phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể dựa trên hiện tượng nhiễu xạ khi tia X tương tác với mạng tinh thể của vật liệu. Sự phân bố và cường độ của các đỉnh nhiễu xạ phản ánh các mặt phẳng tinh thể đặc trưng, từ đó cho phép xác định pha tinh thể, mức độ kết tinh, kích thước tinh thể trung bình và ứng suất mạng tinh thể. XRD là công cụ không thể thiếu trong phân tích vật liệu nano vì có thể phát hiện sự thay đổi cấu trúc tinh thể ở cấp độ nanomet và theo dõi quá trình biến đổi pha trong vật liệu. Phổ XRD được đo trên máy đo D8 Advance Bruker sử dụng bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 0.15406$ nm tại Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.5. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis hoạt động dựa trên hiện tượng hấp thụ bức xạ tử ngoại và khả kiến của các electron trong phân tử, đặc biệt là các electron π và n. Khi các electron này chuyển mức năng lượng, phổ hấp thụ thu được cho thấy các dải đặc trưng của vật liệu. UV-Vis là phương pháp đơn giản, nhanh và nhạy, thường được sử dụng để xác định băng thông năng lượng bandgap, theo dõi quá trình quang xúc tác, và đánh giá tính chất quang học của vật liệu nano, đặc biệt là các oxide bán dẫn. Phổ UV-Vis được đo trên máy đo PG-T90, UK tại phòng thí nghiệm Vật lý - trường Đại học Hoa Lư.

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

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

Việc xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu là một bước quan trọng trong phân tích định lượng bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis. Đầu tiên, chuẩn bị một dung dịch gốc của chất màu cần phân tích với nồng độ xác định, sau đó pha loãng để tạo ra một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ khác nhau, lần lượt là 0,5; 1; 2; 4; 8; 10; 12; 14; 16; 18 và 20 mg/L. Tiếp theo, sử dụng máy

quang phổ UV-Vis để đo độ hấp thụ (A) của các dung dịch này tại bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{\max}) đã được xác định trước. Kết quả đo được được sử dụng để vẽ đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ hấp thụ (trục tung) và nồng độ (trục hoành). Đường chuẩn thu được thường có dạng đường thẳng, tuân theo định luật Beer-Lambert với phương trình $A = aC + b$, trong đó A là độ hấp thụ, C là nồng độ, a là hệ số góc và b là hằng số. Khi cần xác định nồng độ của một mẫu chưa biết, chỉ cần đo độ hấp thụ của mẫu đó rồi thế vào phương trình đường chuẩn để tính ra nồng độ tương ứng. Để đảm bảo độ chính xác, chọn dãy nồng độ sao cho độ hấp thụ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0 và lặp lại phép đo nhiều lần. Việc vẽ và xử lý dữ liệu thực hiện bằng phần mềm Origin để cho kết quả nhanh chóng và chính xác.

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

Khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu là một quá trình quan trọng nhằm đánh giá khả năng phân hủy các chất ô nhiễm dưới tác dụng của ánh sáng. Trước tiên, chuẩn bị dung dịch các chất màu hữu cơ methylene blue với nồng độ 20 mg/L. Mẫu vật liệu quang xúc tác, được phân tán vào dung dịch này với lượng xác định. Tiếp theo, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 60 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ–giải hấp, nhằm loại trừ ảnh hưởng của sự hấp phụ lên bề mặt vật liệu trong quá trình phản ứng. Sau đó, hỗn hợp được chiếu sáng bằng nguồn sáng đèn UV để bắt đầu quá trình quang xúc tác. Trong suốt quá trình chiếu sáng, các mẫu được lấy định kỳ, ly tâm hoặc lọc để loại bỏ vật liệu rắn, sau đó đo phổ hấp thụ UV-Vis tại bước sóng hấp thụ cực đại của chất màu để xác định nồng độ còn lại. Hiệu suất phân hủy được tính theo phần trăm giảm nồng độ so với ban đầu. Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK).

TIÊU KẾT CHƯƠNG 2

Chương 2 mô tả cách tổng hợp vật liệu V_2O_5/GO cũng như các phương pháp phân tích, khảo sát cấu trúc, tính chất của vật liệu. Về tổng hợp, vật liệu GO được chế tạo bằng phương pháp Hummers cải tiến từ graphite, tiếp theo V_2O_5/GO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt tại $120^\circ C$, sau thời gian phản ứng 12–48 giờ. Sản phẩm sau khi thu được được rửa, sấy khô, sau cùng nung ở $300^\circ C$.

Các mẫu V_2O_5/GO được phân tích bằng hiển vi điện tử quét SEM để quan sát hình thái, kích thước; phổ Raman để kiểm chứng cấu trúc; phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR để phân tích các nhóm chức; phổ nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc tinh thể; cũng như phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis để đánh giá độ rộng năng lượng vùng cấm.

Về khảo sát khả năng quang xúc tác, các mẫu được phân tán vào dung dịch chất màu methylene blue, hấp phụ trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ, sau khi được chiếu sáng, hàm lượng chất màu còn lại được đo bằng UV-Vis để xác định hiệu suất phân hủy. Hiệu suất phân hủy được xác định bằng % nồng độ chất màu bị phân hủy sau thời gian phản ứng, qua những số đo hấp thụ tại bước sóng hấp thụ cực đại của chất màu.

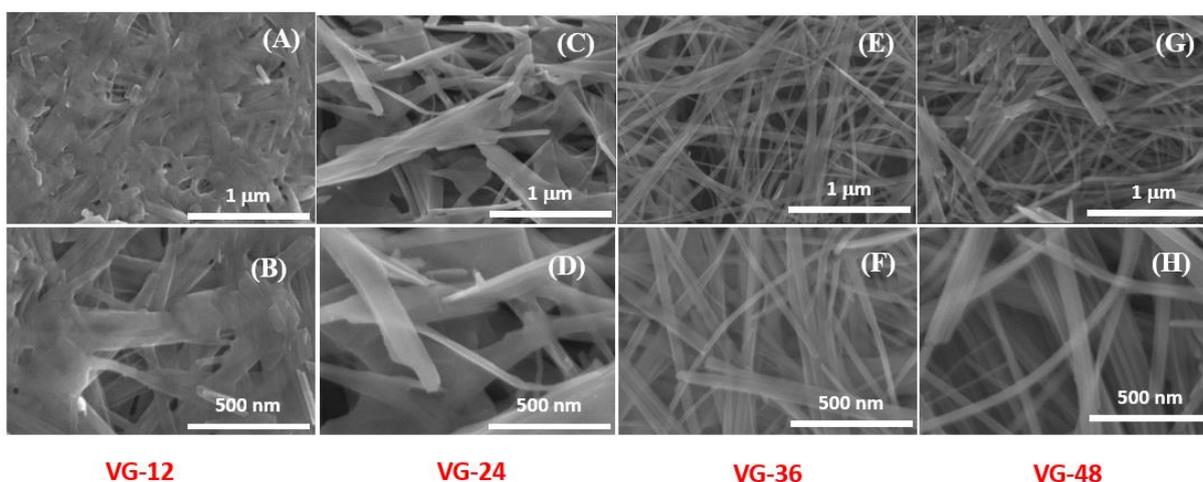
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt và tiền chất GO, chúng tôi tiến hành điều chỉnh thời gian thủy nhiệt với các giá trị 12h, 24h, 36h và 48h. Sau đó các mẫu được đem nung trong không khí ở 300°C trong 1h để thu được vật liệu nano V_2O_5 và V_2O_5/GO . Các kết quả về sự ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt và hàm lượng tiền chất lên hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu với dung dịch màu methylene blue được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.1. HÌNH THÁI, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO V_2O_5/rGO

3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình 3.1 là kết quả chụp ảnh SEM của 4 mẫu vật liệu V_2O_5/rGO tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt lần lượt là 12h, 24h, 36h và 48h.



Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau: (A,B) - VG-12, (C,D) - VG-24, (E,F) - VG-36, (G,H) - VG-48

Hình thái học của các vật liệu nano VG-12, VG-24, VG-36 và VG-48 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy sự thay đổi rõ rệt về hình thái vật liệu, từ cấu trúc dạng tấm đến các sợi nano có kích thước và mức độ sắp xếp theo thời gian phản ứng thủy nhiệt. Ở mẫu VG-12 (Hình A, B), vật liệu chủ yếu tồn tại dưới dạng các hạt hoặc mảnh không đồng đều, phân bố thưa thớt với kích thước trung bình khoảng 100–200 nm. Cấu trúc nano còn rời rạc, chưa hình

thành các dạng hình thái có tổ chức cao. Quá trình hình thành V_2O_5 trên nền GO chỉ mới ở giai đoạn kết tủa và tạo mầm ban đầu. Hình thái này nhất quán với các nghiên cứu về sự lắng đọng ban đầu của oxit kim loại trên vật liệu carbon, nơi các hạt hoặc tấm nhỏ thường được quan sát trước khi phát triển thành các cấu trúc phức tạp hơn [37].

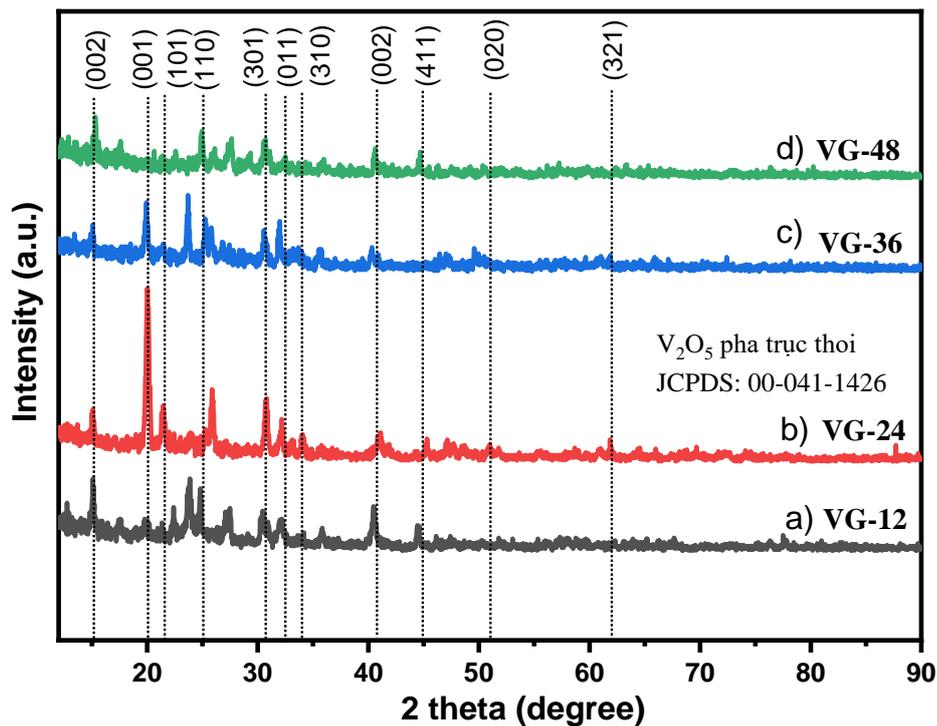
Khi tăng thời gian phản ứng lên 24 giờ (VG-24, Hình C, D), các cấu trúc dạng tấm bắt đầu xuất hiện rõ ràng hơn, chồng lớp lên nhau và có mật độ cao hơn; các mảnh vật liệu dài khoảng 300–500 nm và rộng khoảng 50–100 nm. Sự xuất hiện của các sợi nano ở giai đoạn này minh chứng cho quá trình tăng trưởng theo một chiều ưu tiên, có thể thông qua cơ chế tăng trưởng định hướng của các hạt nano ban đầu [38].

Đặc biệt, ở mẫu VG-36 (Hình E, F), vật liệu hình thành cấu trúc sợi nano rõ rệt với dạng sợi mảnh, đồng đều và phân bố dày đặc tạo nên mạng lưới không gian ba chiều. Đường kính trung bình của các sợi nano trong mẫu này vào khoảng 80–120 nm, chiều dài có thể lên tới vài micromet. Đây là mẫu thể hiện hình thái học tối ưu, có tiềm năng cao trong các ứng dụng cần diện tích bề mặt lớn như quang xúc tác hay điện hóa.

Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng kéo dài đến 48 giờ (VG-48, Hình G, H), mặc dù cấu trúc sợi vẫn tồn tại nhưng có xu hướng kết tụ, nhiều sợi chồng lớp và bó lại với nhau, làm giảm tính đồng đều của mạng lưới. Kích thước các sợi ở mẫu này lớn hơn, với đường kính trung bình dao động từ 120–150 nm, cho thấy sự tăng trưởng quá mức có thể ảnh hưởng tiêu cực đến diện tích bề mặt hiệu dụng. Như vậy, hình thái nano của vật liệu chịu ảnh hưởng mạnh bởi thời gian phản ứng, trong đó mẫu VG-36 cho thấy sự cân bằng tối ưu giữa mức độ kết tinh và phân bố cấu trúc sợi nano.

3.1.2. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X

Hình 3.2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu tổ hợp rGO/ V_2O_5 với các thời gian thủy nhiệt khác nhau (VG-12, VG-24, VG-36 và VG-48).



Hình 3.2. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO

Tất cả các giản đồ XRD đều cho thấy sự hiện diện rõ ràng của nhiều đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha V_2O_5 có cấu trúc trực thoi (orthorhombic), trùng khớp với các mặt phẳng đặc trưng của V_2O_5 có cấu trúc trực thoi theo thẻ chuẩn JCPDS số 41-1426. Các đỉnh này được chỉ số hóa tương ứng với các mặt tinh thể như (001), (101), (110), (301), (011), (310), (002), (411), (020) và (321), trải dài từ khoảng $2\theta = 15^\circ$ đến 65° . Sự xuất hiện của các đỉnh này xác nhận rằng V_2O_5 đã được hình thành thành công và kết tinh trên nền vật liệu.

Sự biến đổi của đỉnh V_2O_5 theo thời gian thủy nhiệt:

Mẫu VG-12 (Giản đồ a): Giản đồ này cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của V_2O_5 tương đối yếu và rộng, đặc biệt là các đỉnh chính như (001), (101) và (110). Độ rộng đỉnh lớn chỉ ra rằng độ kết tinh của V_2O_5 còn thấp và kích thước tinh thể rất nhỏ ở thời điểm này. Điều này phù hợp với ảnh SEM (Hình 2A, B) cho thấy vật liệu chủ yếu ở dạng tấm không định hình, chưa phát triển cấu trúc tinh thể rõ rệt. Đây là giai đoạn khởi đầu của quá trình hình thành V_2O_5 .

Mẫu VG-24 (Giản đồ b): Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của V_2O_5 tăng lên đáng kể và độ rộng của chúng giảm đi. Các đỉnh trở nên sắc nét hơn, cho thấy sự cải thiện đáng kể về độ kết tinh và sự tăng lên về kích thước tinh thể trung bình của V_2O_5 . Sự thay đổi này tương ứng với việc bắt đầu hình thành các cấu trúc sợi nano như quan sát được từ ảnh SEM (Hình 2C, D), nơi các hạt tinh thể nhỏ đã liên kết và phát triển.

Mẫu VG-36 (Giản đồ c): Mẫu này thể hiện các đỉnh nhiễu xạ của V_2O_5 sắc nét nhất và có cường độ cao nhất trong tất cả các mẫu, chứng tỏ độ kết tinh rất cao và kích thước tinh thể lớn nhất. Điều này hoàn toàn nhất quán với hình thái sợi nano dài, đồng nhất và có trật tự cao được quan sát bằng SEM (Hình 2E, F). Độ kết tinh vượt trội này là yếu tố then chốt cho hiệu suất điện hóa ổn định và cao của V_2O_5 trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng.

Mẫu VG-48 (Giản đồ d): Mặc dù vẫn duy trì các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và cường độ cao, tương tự như mẫu VG-36, không có sự gia tăng đáng kể hơn về độ kết tinh hay kích thước tinh thể so với mẫu 36 giờ. Điều này cho thấy quá trình kết tinh V_2O_5 đã đạt đến trạng thái bão hòa ở thời gian thủy nhiệt 36 giờ. Việc kéo dài thêm thời gian phản ứng không làm tăng thêm độ kết tinh mà thay vào đó có thể dẫn đến sự kết tụ của các sợi nano đã hình thành, như đã quan sát được trên ảnh SEM (Hình 2G, H), gây ảnh hưởng đến diện tích bề mặt hiệu dụng của vật liệu.

Trong các giản đồ XRD là không có đỉnh nhiễu xạ rõ ràng ở khoảng $2\theta = 10-12^\circ$, vốn là đặc trưng của GO với khoảng cách giữa các lớp lớn (do sự oxy hóa và xen kẽ các nhóm chức) cho thấy các mẫu có thể không chứa GO nguyên bản đáng kể. Có khả năng xuất hiện đỉnh liên quan đến rGO ($22 - 25^\circ$) trong các mẫu, đặc biệt khi so sánh với cấu trúc V_2O_5 trực thoi (JCPDS: 00-041-1426), nhưng cần phân tích thêm để xác nhận, vì các đỉnh này cũng có thể thuộc về pha V_2O_5 hoặc tạp chất khác. Điều này có thể được giải thích bằng một số lý do:

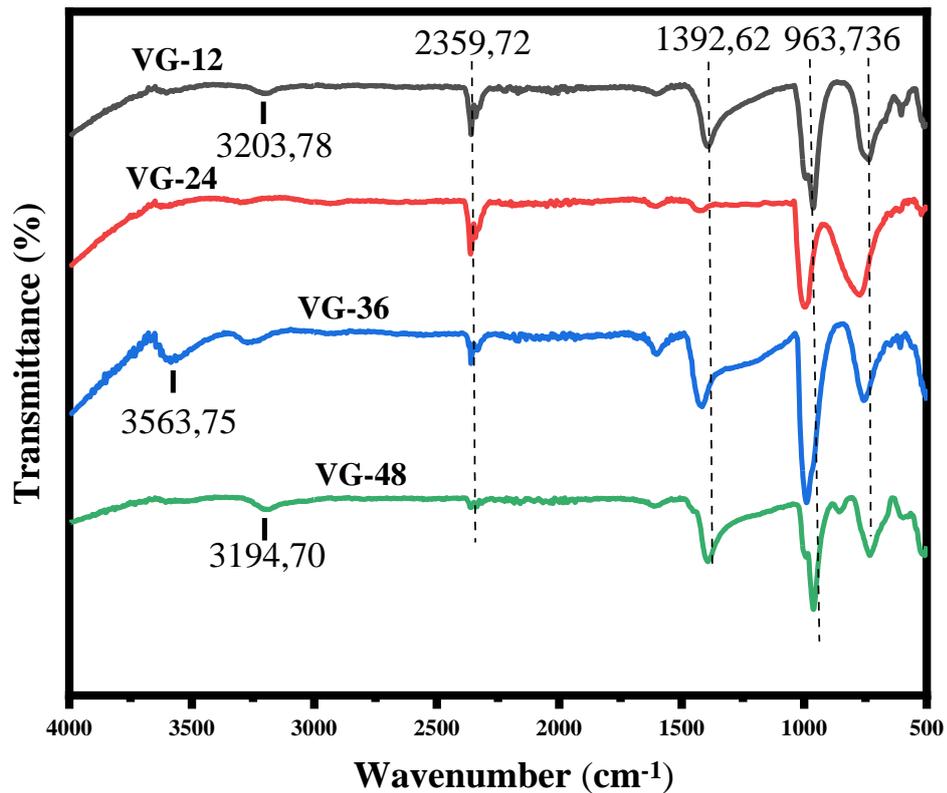
- Hàm lượng GO/rGO thấp: Tỷ lệ V_2O_5 so với GO trong vật liệu có thể rất cao, khiến tín hiệu nhiễu xạ từ GO/rGO bị che lấp bởi tín hiệu mạnh mẽ từ V_2O_5 đã kết tinh tốt.

- Sự kết tinh và liên kết chặt chẽ: Trong quá trình thủy nhiệt, V_2O_5 kết tinh và bám chặt lên các lớp GO/rGO, làm thay đổi cấu trúc xếp chồng của graphene. Sự tương tác mạnh mẽ này có thể làm nhiễu loạn trật tự xếp chồng của các lớp rGO, dẫn đến việc không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của rGO [39]. Điều này cho thấy sự hình thành thành công vật liệu lai V_2O_5 /rGO chứ không phải là sự kết hợp vật lý đơn thuần.

Dựa trên kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bốn mẫu vật liệu tổ hợp nano VG-12, VG-24, VG-36 và VG-48, có thể nhận định rằng quá trình hình thành và phát triển pha V_2O_5 trên nền graphene oxide đã diễn ra thành công. Tất cả các mẫu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc trực thoi của V_2O_5 , trong đó cường độ và độ sắc nét của các đỉnh tăng dần theo thời gian thủy nhiệt, cho thấy mức độ kết tinh của V_2O_5 cải thiện rõ rệt khi thời gian phản ứng tăng từ 12 đến 48 giờ. Giảm đồ cũng cho thấy độ kết tinh của V_2O_5 tăng lên đáng kể theo thời gian thủy nhiệt, đạt tối ưu ở 36 giờ. Kết quả này tương đồng với sự phát triển hình thái sợi nano từ ảnh SEM. Sự vắng mặt của các đỉnh rGO rõ ràng cho thấy sự tương tác mạnh mẽ giữa V_2O_5 và graphene, tạo ra một vật liệu lai mới.

3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Dựa trên phổ FTIR của các mẫu vật liệu V_2O_5 /rGO được trình bày trong Hình 3.3, có thể phân tích và rút ra kết luận về cấu trúc hóa học của chúng. Tất cả các mẫu VG-12, VG-24, VG-36 và VG-48 đều hiển thị các đỉnh phổ chung quan trọng. Cụ thể, trong khoảng từ $3000-3600\text{ cm}^{-1}$, các đỉnh phổ như $3203,78\text{ cm}^{-1}$ (VG-12), $3563,75\text{ cm}^{-1}$ (VG-36) và $3194,70\text{ cm}^{-1}$ (VG-48) chỉ ra sự hiện diện của nhóm -OH, có thể là do nước hấp phụ hoặc các nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu. Đỉnh phổ ở khoảng $2359,72\text{ cm}^{-1}$ thường được gán cho dao động kéo giãn của CO_2 trong không khí hoặc CO_2 hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Một đỉnh khác ở khoảng $1392,62\text{ cm}^{-1}$ có thể liên quan đến dao động biến dạng của nhóm -OH hoặc dao động kéo giãn của liên kết C-O trong rGO. Đặc biệt, các đỉnh trong vùng dưới 1000 cm^{-1} , điển hình là khoảng $963,736\text{ cm}^{-1}$, là đặc trưng cho các dao động kéo giãn của liên kết V=O và các dao động của mạng V-O-V trong V_2O_5 .



Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO

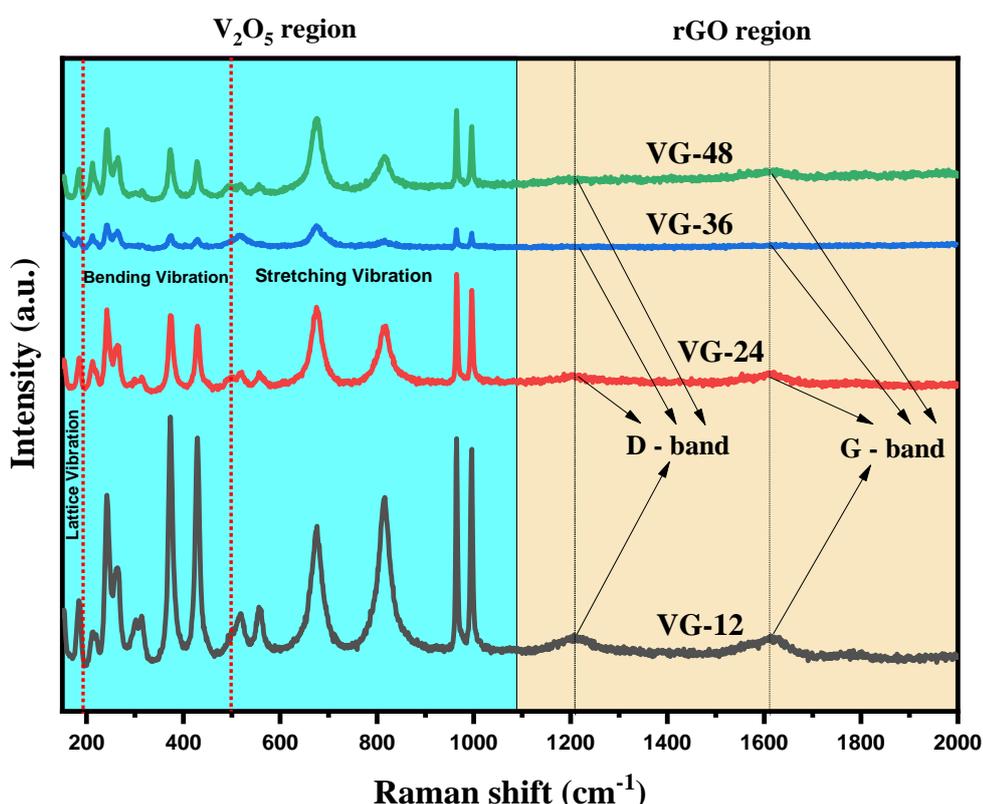
Khi phân tích từng mẫu cụ thể, phổ của VG-12 và VG-24 cho thấy sự hiện diện của cả nhóm -OH và các đỉnh đặc trưng của V_2O_5 . Mẫu VG-36 nổi bật hơn với đỉnh hấp thụ -OH rõ ràng ở $3563,75\text{ cm}^{-1}$, tương ứng với có nhiều nhóm hydroxyl hoặc nước hấp phụ hơn so với các mẫu khác, trong khi các đỉnh V_2O_5 vẫn hiện diện. Tương tự, VG-48 cũng có đỉnh -OH ở $3194,70\text{ cm}^{-1}$ và các đỉnh đặc trưng của V_2O_5 [40].

Tóm lại, phổ FTIR của tất cả các mẫu V_2O_5/rGO (VG-12, VG-24, VG-36, VG-48) đều xác nhận sự hình thành thành công vật liệu tổ hợp với sự có mặt của cả rGO và V_2O_5 . Sự hiện diện của các nhóm chức -OH cho thấy khả năng hấp phụ nước hoặc các nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu, điều này có thể ảnh hưởng đến các tính chất hóa học và điện hóa của chúng. Các đỉnh phổ đặc trưng của V_2O_5 cũng khẳng định cấu trúc của V_2O_5 được duy trì trong vật liệu tổ hợp này. Mặc dù

có một số khác biệt nhỏ về cường độ và vị trí của đỉnh -OH giữa các mẫu, nhưng cấu trúc tổng thể của vật liệu V_2O_5/rGO là nhất quán.

3.1.4. Kết quả đo phổ tán xạ Raman

Phổ Raman được chia thành hai vùng chính: vùng V_2O_5 (khoảng 200 - 1000 cm^{-1}) và vùng rGO (khoảng 1200 - 2000 cm^{-1}).



Hình 3.4. Phổ Raman của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO

1. Vùng V_2O_5 (200 - 1000 cm^{-1}): Vùng này đặc trưng cho các dao động mạng tinh thể của V_2O_5 . Có thể quan sát thấy nhiều đỉnh rõ ràng trong vùng này, bao gồm các dao động uốn và dao động kéo giãn của các liên kết V-O-V và V=O. Cụ thể, các đỉnh điển hình của V_2O_5 thường xuất hiện ở các vị trí như khoảng 143 cm^{-1} (dao động mạng tinh thể), khoảng 283 cm^{-1} (dao động uốn của V-O-V), khoảng 400-600 cm^{-1} (dao động kéo giãn của V-O-V), và khoảng 993 cm^{-1} (dao động kéo giãn của V=O, là đỉnh đặc trưng nhất của V_2O_5). Quan sát trên Hình 3.4, tất cả các mẫu VG-12, VG-24, VG-36, VG-48 đều hiển thị rõ ràng các đỉnh đặc trưng của V_2O_5 trong vùng này, xác nhận sự hiện diện của pha V_2O_5 trong vật liệu tổ hợp. Cường độ của các đỉnh V_2O_5 có vẻ đồng đều ở các mẫu, cho thấy sự hình thành

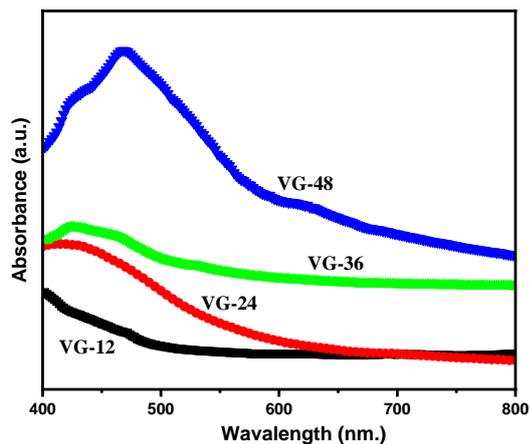
V_2O_5 trong vật liệu là nhất quán. Các nghiên cứu về V_2O_5 thường báo cáo các đỉnh Raman tương tự, xác nhận tính đặc trưng của các đỉnh này cho oxide vanadi [41].

2. Vùng rGO ($1200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$): Vùng này đặc trưng cho các dao động của vật liệu gốc carbon, cụ thể là rGO. Có hai đỉnh chính được quan sát trong vùng này: D-band (khoảng 1350 cm^{-1}) liên quan đến các khuyết tật, biên, và các dao động bất trật tự trong mạng tinh thể carbon, và G-band (khoảng 1580 cm^{-1}) liên quan đến dao động kéo giãn của các nguyên tử carbon trong mặt phẳng sp^2 của graphene, đặc trưng cho cấu trúc graphitic. Tỷ lệ cường độ của D-band và G-band (I_D/I_G) thường được sử dụng để đánh giá mức độ khuyết tật và mức độ graphit hóa của vật liệu carbon; giá trị (I_D/I_G) càng cao thì mức độ khuyết tật càng lớn. Quan sát trên Hình 3.4, tất cả các mẫu VG-12, VG-24, VG-36, VG-48 đều hiển thị rõ ràng cả D-band và G-band, xác nhận sự hiện diện của rGO trong vật liệu tổ hợp. Đối với các mẫu này, cường độ của D-band và G-band có vẻ tương tự nhau, cho thấy rGO trong các mẫu có mức độ khuyết tật và cấu trúc tương đồng. Điều này phù hợp với các nghiên cứu về rGO, trong đó D-band và G-band là các dấu hiệu đặc trưng của vật liệu graphene và các dẫn xuất của nó [42].

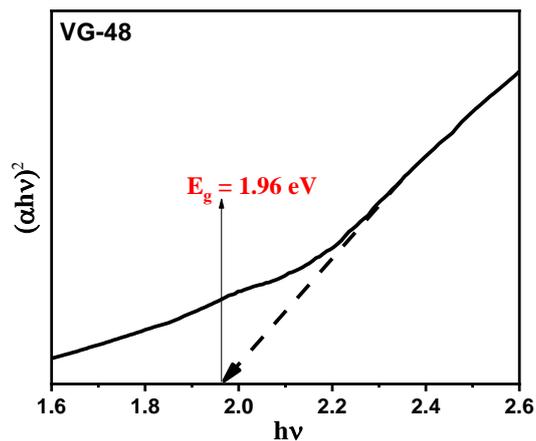
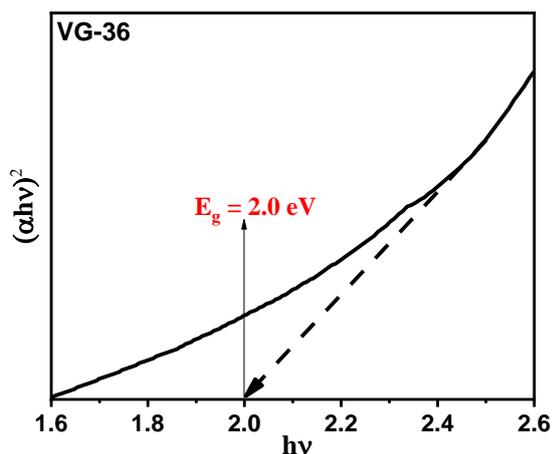
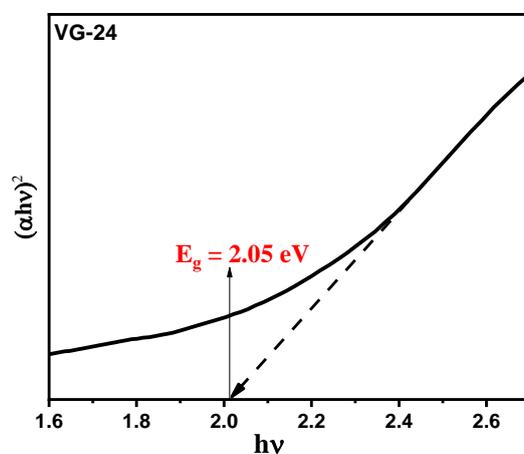
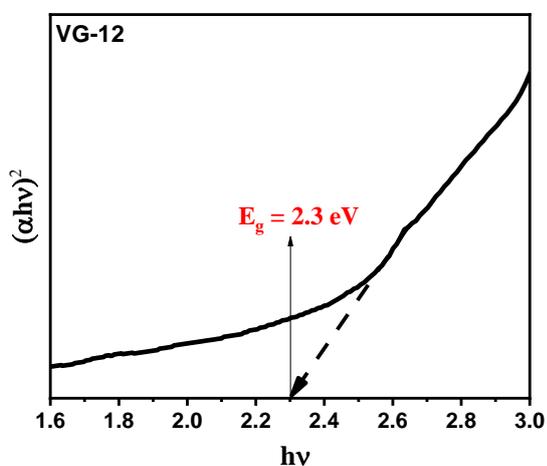
Phổ Raman của các mẫu vật liệu rGO/ V_2O_5 xác nhận thành công sự hình thành vật liệu tổ hợp với sự có mặt của cả hai thành phần chính: V_2O_5 và rGO. Các đỉnh đặc trưng của V_2O_5 cho thấy cấu trúc tinh thể của oxide vanadi được duy trì. Đồng thời, sự hiện diện của D-band và G-band khẳng định sự có mặt của rGO với các khuyết tật nhất định, điều này là phổ biến đối với graphene oxide đã được khử. Sự tương đồng về cường độ và vị trí của các đỉnh phổ Raman giữa các mẫu VG-12, VG-24, VG-36, VG-48 cho thấy quá trình tổng hợp đã tạo ra các vật liệu tổ hợp có cấu trúc và thành phần pha tương đối nhất quán giữa các điều kiện thời gian thủy nhiệt khác nhau.

3.1.5. Kết quả phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis)

Phân tích phổ UV-Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B, C, D, E) của các mẫu vật liệu V_2O_5 /rGO trong Hình 3.5 cung cấp những hiểu biết sâu sắc về tính chất quang học của chúng.



TT	Mẫu	Thời gian thủy nhiệt	Bandgap (eV)
1	VG-12	12h	2.30
2	VG-24	24h	2.05
3	VG-36	36h	2.00
4	VG-48	48h	1.96



Hình 3.5. Phổ UV-Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B, C, D, E) của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO

Tất cả các mẫu từ VG-12 đến VG-48 đều hiển thị đỉnh hấp thụ cực đại trong khoảng 450-550 nm, một đặc trưng được công nhận rộng rãi của V_2O_5 do sự

chuyển dịch điện tử từ dải hóa trị lên dải dẫn của các ion V^{5+} . Điều này phù hợp với nhiều nghiên cứu về V_2O_5 dạng nano hoặc màng mỏng, thường báo cáo đỉnh hấp thụ cực đại ở khoảng 450-500 nm [43]. Đáng chú ý, khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 12h (VG-12) đến 48h (VG-48), cường độ hấp thụ của các mẫu có xu hướng tăng lên, với VG-48 thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh nhất. Khi thời gian tổng hợp thủy nhiệt kéo dài, các phản ứng hóa học có điều kiện thuận lợi hơn để diễn ra hoàn toàn, dẫn đến sự hình thành vật liệu tổ hợp V_2O_5/rGO đồng nhất và ổn định hơn. Cấu trúc tinh thể có thể phát triển tốt hơn, giảm thiểu các khuyết tật và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng.

Về năng lượng vùng cấm (Bandgap - E_g), các giá trị được xác định từ biểu đồ $(\alpha h\nu)^2$ so với $h\nu$ cho thấy sự giảm dần đáng kể khi thời gian thủy nhiệt tăng: từ 2,30 eV cho VG-12 xuống còn 1,96 eV cho VG-48. Sự giảm năng lượng vùng cấm này là một kết quả quan trọng và phù hợp với các nghiên cứu khác về vật liệu tổ hợp oxide kim loại/graphene. Ví dụ, nghiên cứu của Yadav (2023) về V_2O_5/rGO cũng chỉ ra rằng sự kết hợp với rGO làm giảm đáng kể năng lượng vùng cấm của V_2O_5 (từ khoảng 2,26 eV xuống 2,18 eV) [30], tương tự như xu hướng trong dữ liệu này. Điều này có thể là do sự tương tác điện tử mạnh mẽ giữa rGO và V_2O_5 , có thể tạo ra các trạng thái năng lượng mới trong vùng cấm hoặc ảnh hưởng đến kích thước hạt nano của oxit.

Tóm lại, phổ UV-Vis và dữ liệu năng lượng vùng cấm không chỉ xác nhận sự hình thành thành công vật liệu V_2O_5/rGO mà còn cho thấy sự tối ưu hóa thời gian thủy nhiệt có thể điều chỉnh các tính chất quang học của vật liệu. Việc giảm năng lượng vùng cấm và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong dải nhìn thấy là những đặc tính mong muốn, mở ra tiềm năng ứng dụng cho các vật liệu này trong lĩnh vực xúc tác quang và quang điện.

Dựa trên các kết quả phân tích từ phổ XRD, SEM, Raman, FTIR và UV-Vis, có thể kết luận rằng quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp nano V_2O_5/rGO đã được thực hiện thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc của vật liệu chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi thời gian phản ứng thủy nhiệt. Ở thời gian 36 giờ (mẫu VG-36), vật liệu hình thành cấu trúc sợi nano đồng đều, mật độ cao và kết

ting tốt, đồng thời cho giá trị năng lượng vùng cấm thấp ($\sim 1,99$ eV), phù hợp với nhiều ứng dụng quang học và điện hóa.

Các phổ XRD xác nhận sự hình thành pha V_2O_5 có cấu trúc orthorhombic, trong khi phổ Raman và FTIR cho thấy sự hiện diện đồng thời của V_2O_5 và rGO cùng các liên kết hóa học đặc trưng. Phổ UV-Vis chứng minh khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng khả kiến (450–550 nm), đồng thời năng lượng vùng cấm giảm dần theo thời gian phản ứng, chứng tỏ sự hình thành liên kết hiệu quả giữa V_2O_5 và rGO. Sự tương tác này có thể tạo ra các mức năng lượng mới trong vùng cấm, góp phần cải thiện tính chất quang học của vật liệu.

Tổng hợp lại, mẫu VG-36 là vật liệu tối ưu về hình thái học, độ kết tinh và tính chất quang học. Điều này mở ra triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực sau:

- **Quang xúc tác:** Nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh và cấu trúc sợi nano có diện tích bề mặt lớn, vật liệu thích hợp cho các ứng dụng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ trong nước như thuốc nhuộm và thuốc trừ sâu.
- **Lưu trữ năng lượng:** Cấu trúc nanowire và dẫn điện tốt của rGO giúp tăng hiệu suất trao đổi ion và độ bền chu kỳ, phù hợp với vai trò làm vật liệu cực trong pin lithium-ion hoặc siêu tụ điện.
- **Xử lý nước:** Sự hiện diện của các nhóm -OH và cấu trúc mao quản mở rộng giúp tăng khả năng hấp phụ, phù hợp trong xử lý nước thải và loại bỏ kim loại nặng.

Với các đặc tính nêu trên, V_2O_5 /rGO tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt ở thời gian 36 giờ có tiềm năng lớn để phát triển các hệ vật liệu chức năng mới phục vụ các giải pháp công nghệ môi trường và năng lượng bền vững.

3.2. KẾT QUẢ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO V_2O_5 /rGO

Hoạt tính quang hoá của vật liệu V_2O_5 và tổ hợp vật liệu V_2O_5 /rGO với thời gian thủy nhiệt khác nhau từ 12h – 48h đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy chất màu hữu cơ MB. Theo đó, 20 mg mẫu vật liệu nano được thêm vào 100 ml dung dịch MB (20 mg/l) trong 250 ml cốc có mỏ. 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 vật liệu. Sau đó, huyền phù được chiếu sáng bằng đèn Compact (365 nm, 40 W). Khoảng cách giữa đèn UV 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 $\lambda_{\max} = 665$ nm [44].

Phần trăm phân hủy của dung dịch MB được xác định bằng hệ thức sau:

$$H\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100\%$$

trong đó, C_0 là nồng độ của MB trước khi chiếu xạ, và C_t là nồng độ của MB sau khi chiếu xạ liên tục trong thời gian t phút cụ thể là 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 và 240 phút. Để đánh giá định lượng hiệu quả suy giảm nồng độ MB trong các điều kiện thí nghiệm khác nhau, chúng tôi tính toán nồng độ còn lại của MB trong dung dịch và được vẽ dưới dạng hàm số của thời gian.

Hiệu suất quang xúc tác hấp phụ của các mẫu vật liệu nano 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 [45]:

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

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}).

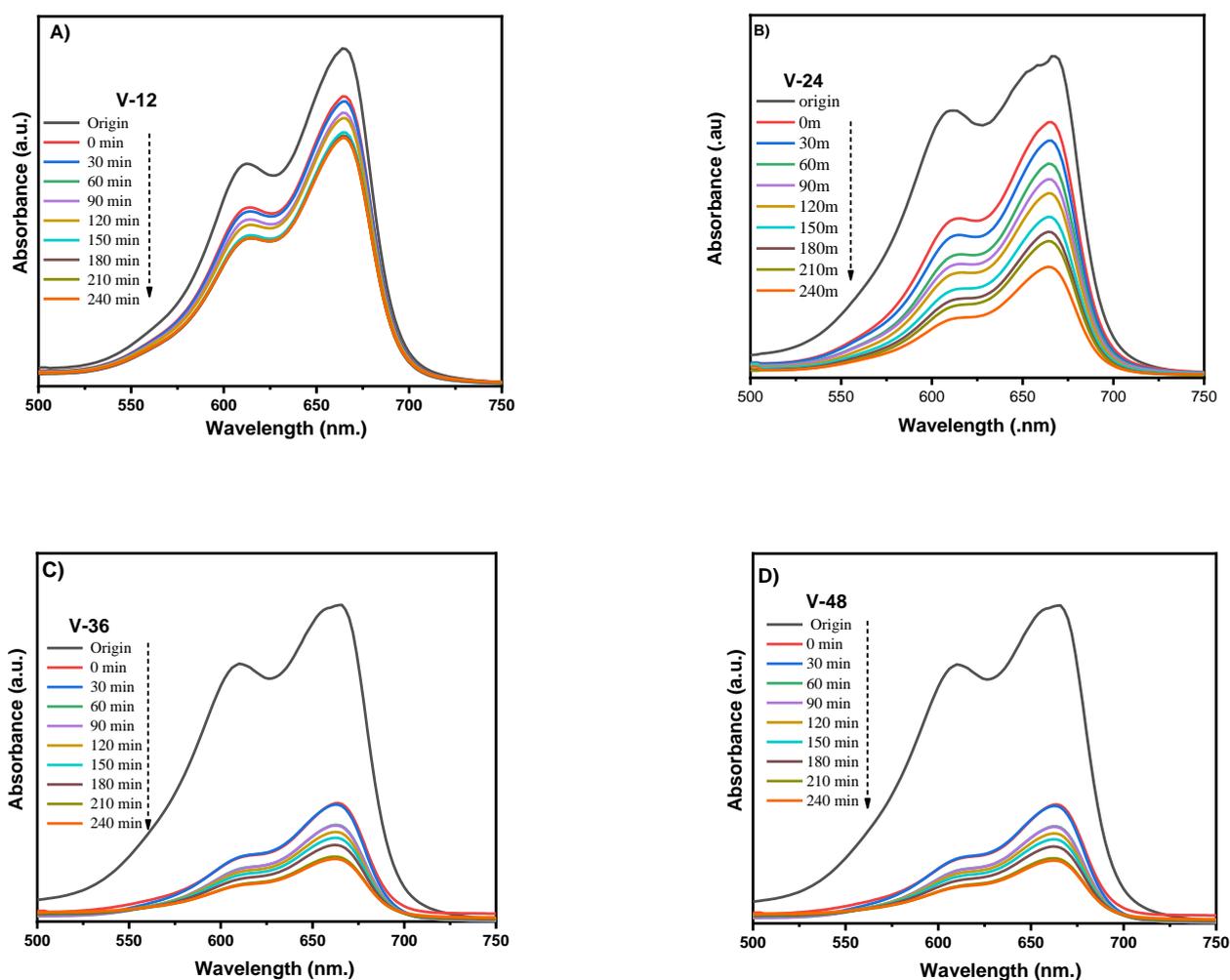
3.2.1. So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy MB giữa vật liệu tổ hợp và vật liệu V_2O_5 thuần

a) Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên khả năng quang xúc tác của vật liệu nano V_2O_5

Phổ hấp thụ dung dịch methylene blue MB sau khi được xử lý bởi vật liệu V_2O_5 tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt 12h, 24h, 36h, 48h được biểu thị tại Hình 3.6. Kết quả cho thấy, cường độ hấp thụ tại đỉnh hấp thụ chính ($\sim 665\text{nm}$) đều

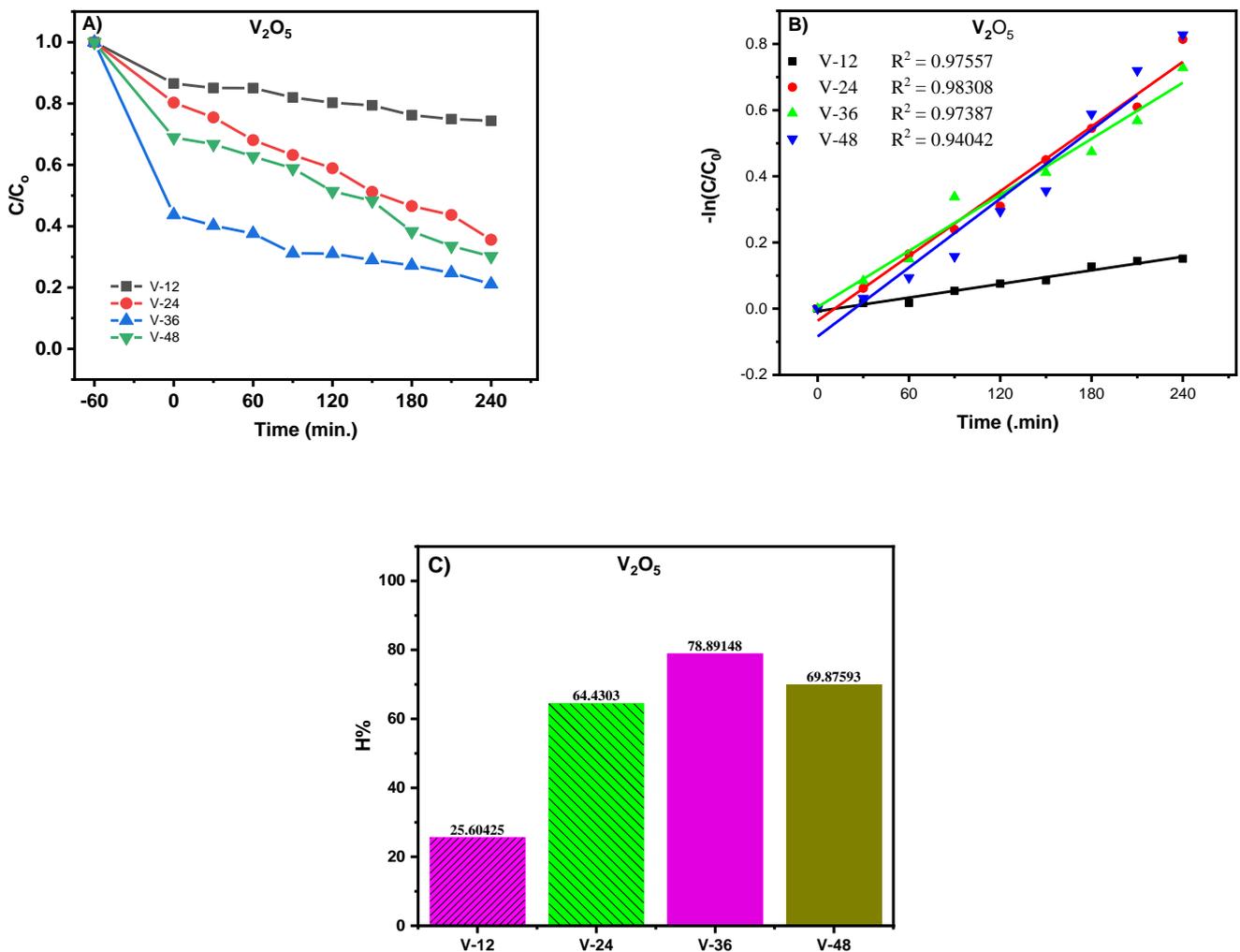
giảm dần theo thời gian phản ứng, chứng tỏ MB đang bị phân hủy bởi xúc tác quang V_2O_5 .

Cụ thể, mẫu V-12 (thủy nhiệt 12h) hấp thụ MB chỉ giảm ở mức thấp, phản ánh khả năng quang xúc tác chưa thật mạnh. V-24 (thủy nhiệt 24h) bắt đầu phân hủy MB rõ rệt hơn, hấp thụ tại đỉnh 665nm giảm tương đối, chứng minh khả năng quang xúc tác được cải thiện. V-36 (thủy nhiệt 36h) tiếp tục đạt được mức phân hủy cao hơn, hấp thụ tại đỉnh 665nm suy giảm mạnh, hoàn thành đa phần phản ứng phân hủy MB. V-48 (thủy nhiệt 48h) hấp thụ cũng tiếp tục giảm, nhưng mức phân hủy thêm chỉ ở mức không đáng kể so với V-36, cho thấy thời gian thủy nhiệt 36h chính là thời điểm tối ưu để thu được vật liệu V_2O_5 có khả năng quang xúc tác tốt nhất.



Hình 3.6. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5

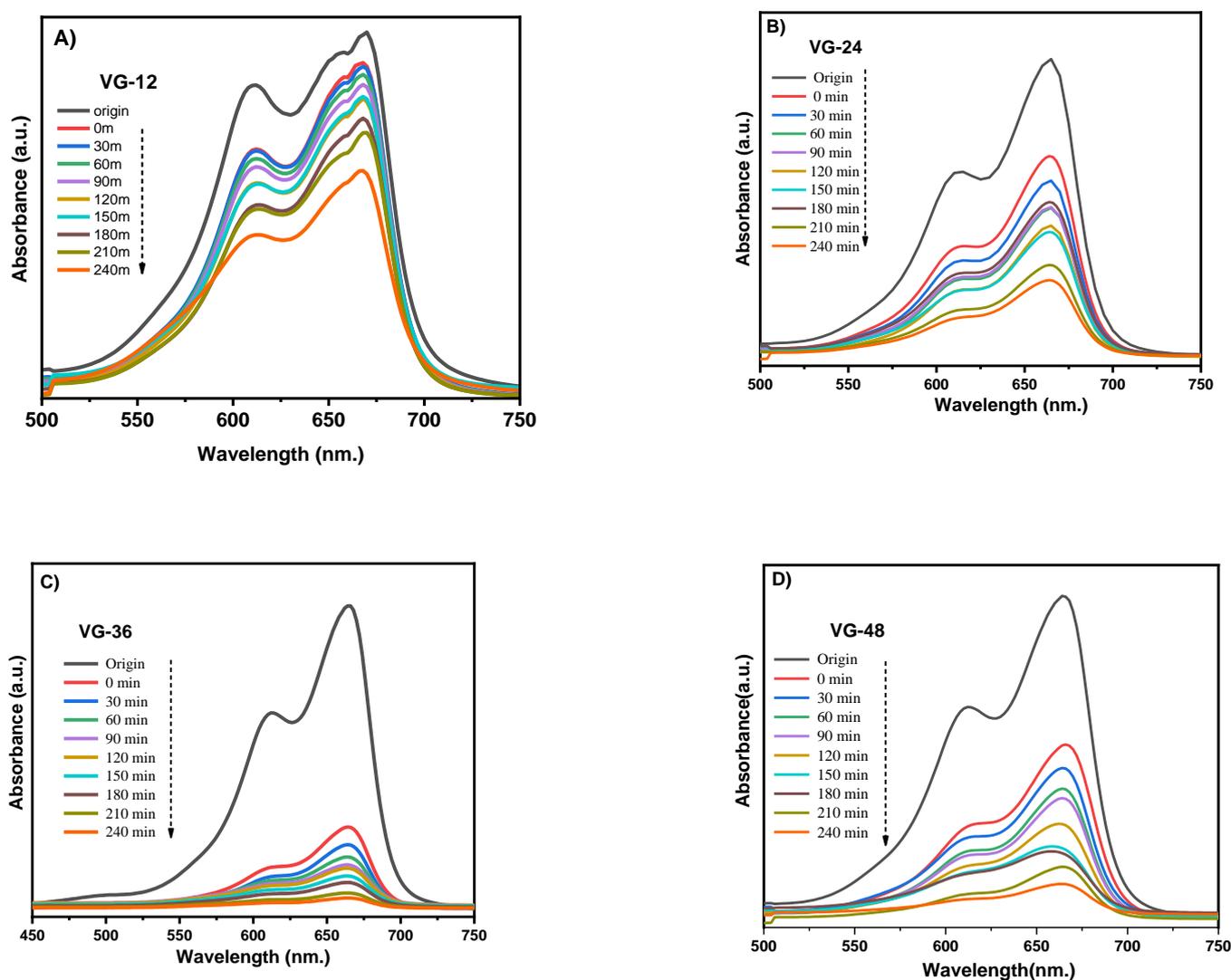
Từ đồ thị C/C_0 theo thời gian phản ứng (Hình 3.7A) ta thấy, nồng độ MB đều giảm theo thời gian phản ứng quang xúc tác với V_2O_5 . Biểu đồ Hiệu suất phân hủy (H%) tại thời điểm 240 phút (Hình 3.7C) cũng chỉ rõ mẫu V-12 phân hủy chậm hơn, nồng độ MB chỉ giảm khoảng 25,60% sau 240 phút phản ứng. V-24 phân hủy mạnh hơn (đạt khoảng 74,08% sau 240 phút), V-36 đạt 78,89% (cao nhất) và V-48 đạt 69,88%. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phân tích hấp thụ ở Hình 3.6, khẳng định thời gian thủy nhiệt 36h giúp hoàn thành phản ứng phân hủy methylene blue một cách triệt để.



Hình 3.7. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5

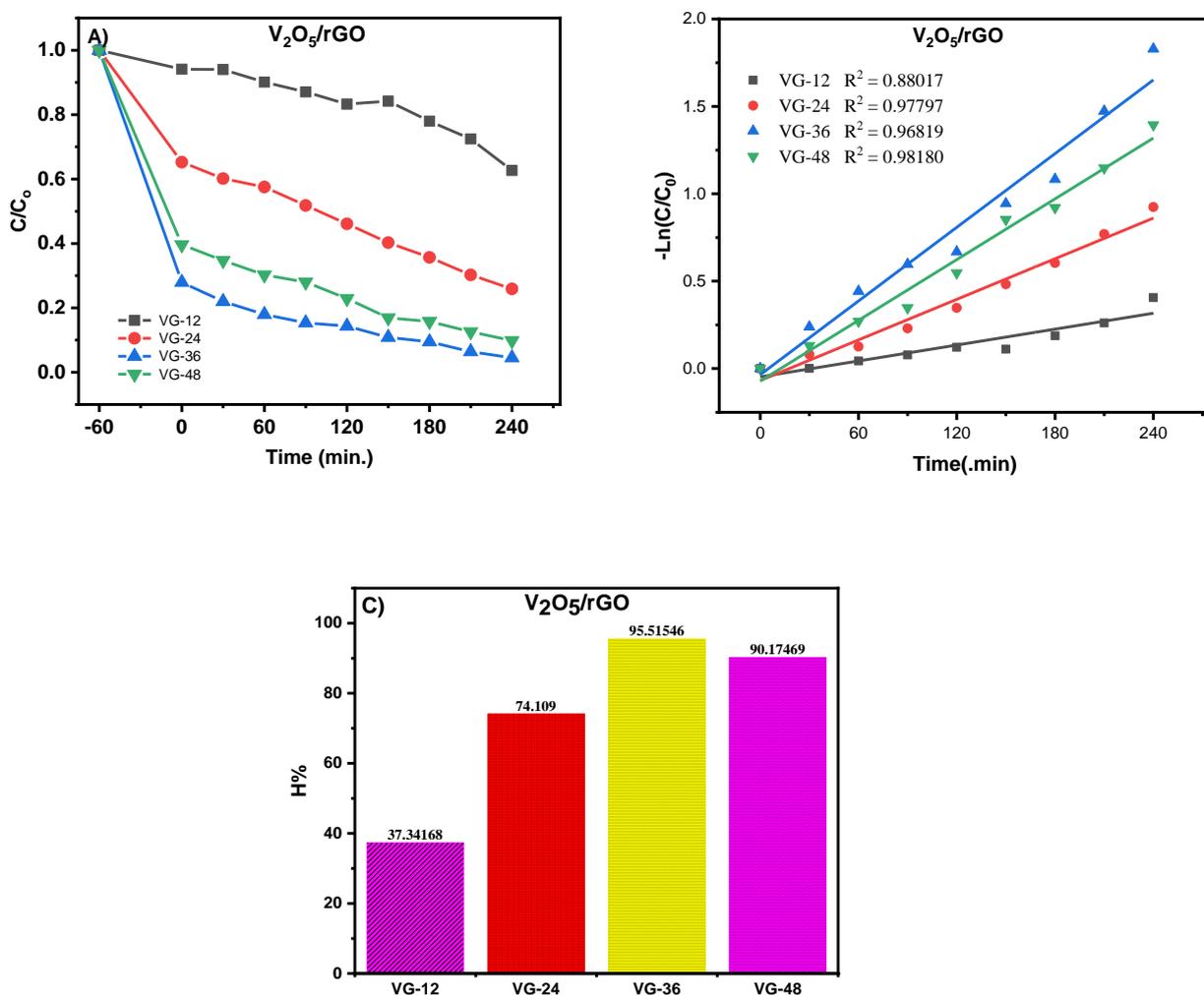
Về động học phân hủy, đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (Hình 3.7B) đều có xu hướng tuyến tính, chứng tỏ phản ứng phân hủy tuân theo động học bậc nhất. Hệ số tương quan (R^2) cũng tương đối cao (V-12: 0,98; V-24: 0,90; V-36: 0,97; V-48: 0,96), khẳng định động học bậc nhất phù hợp với quá trình phân hủy MB. Vì thế thời gian thủy nhiệt 36h được xem như thời gian tổng hợp V_2O_5 tối ưu để thu được vật liệu có khả năng quang xúc tác phân hủy methylene blue cao.

b) Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên khả năng quang xúc tác của vật liệu nano V_2O_5 /rGO



Hình 3.8. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5 /rGO

Từ ảnh phổ hấp thụ (Hình 3.8), có thể thấy khả năng quang xúc tác phân hủy methylene blue của vật liệu V_2O_5/rGO thay đổi theo thời gian tổng hợp thủy nhiệt. Ở thời điểm 0 phút, hấp thụ tại đỉnh hấp thụ chính ($\sim 665\text{nm}$) của tất cả các mẫu đều ở mức cao, phản ánh nồng độ MB ban đầu chưa bị phân hủy. Sau thời gian phản ứng quang xúc tác 240 phút, hấp thụ tại đỉnh này đều giảm đáng kể, chứng tỏ MB đang bị phân hủy bởi vật liệu xúc tác. Mẫu VG-36 (thủy nhiệt 36h) tiếp tục đạt được mức phân hủy cao nhất, đỉnh hấp thụ tại 665nm suy giảm mạnh, hoàn thành đa phần phản ứng phân hủy MB.



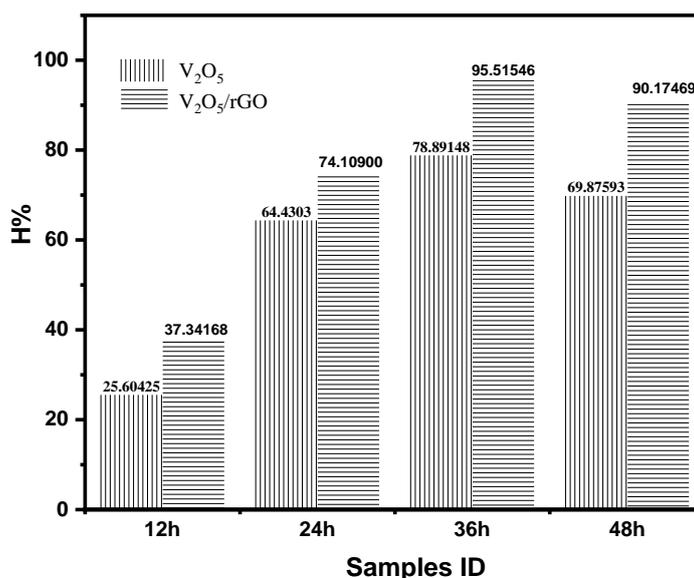
Hình 3.9. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO .

Hiệu suất phân hủy MB (H%) sau 240 phút chiếu sáng lần lượt là: VG-12 đạt 37,34%, VG-24 đạt 74,11%, VG-36 đạt 95,52% và VG-48 đạt 90,17% (Hình 3.9A, C), cho thấy VG-36 có hiệu suất cao nhất, tiếp theo là VG-48, VG-24 và thấp nhất là VG-12. Đường thẳng $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian gần như tuyến tính đối với cả bốn mẫu (Hình 3.9B), với hệ số R^2 lần lượt: 0,880 (VG-12), 0,978 (VG-24), 0,968 (VG-36) và 0,982 (VG-48), khẳng định quá trình tuân theo động học giả bậc nhất. Mẫu VG-36 thể hiện hoạt tính vượt trội nhờ thời gian thủy nhiệt 36 giờ tạo cấu trúc tối ưu — độ kết tinh cao, hạt phân bố đồng đều trên rGO và giao diện tiếp xúc lớn — giúp tăng hấp thụ ánh sáng, thúc đẩy tách electron–lỗ trống và hạn chế tái kết hợp, từ đó sinh nhiều gốc oxy hoạt tính để phân hủy MB nhanh hơn. VG-48 vẫn đạt hiệu suất cao (~90,2%) nhưng có xu hướng giảm nhẹ so với VG-36, có thể do kết tụ hạt hoặc giảm diện tích bề mặt hoạt động. VG-24 cho thấy hiệu suất trung bình (~74,1%), phản ánh cấu trúc đã hình thành nhưng chưa đạt tối ưu, trong khi VG-12 (37,3%) kém nhất do cấu trúc chưa phát triển và khả năng tách điện tích yếu. Thứ tự hằng số tốc độ k ước tính từ độ dốc $-\ln(C/C_0)$ phù hợp với xu hướng hiệu suất: VG-36 > VG-48 > VG-24 > VG-12. Điều này cho thấy thời gian thủy nhiệt ~36 giờ là tối ưu để cân bằng giữa độ kết tinh, diện tích tiếp xúc và hạn chế kết tụ, từ đó đạt hiệu năng quang xúc tác cao nhất.

c) So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy MB giữa vật liệu tổ hợp và vật liệu V_2O_5 thuần

Quan sát hình 3.10, hiệu suất phân hủy MB (H%) của các mẫu V_2O_5/rGO luôn cao hơn đáng kể so với V_2O_5 tinh khiết ở mọi thời gian thủy nhiệt. Sau 240 phút chiếu sáng, mẫu V_2O_5/rGO đạt H% lần lượt: 37,34% (12h), 74,11% (24h), 95,52% (36h) và 90,17% (48h), trong khi V_2O_5 tương ứng chỉ đạt 25,60%, 64,43%, 78,89% và 69,88%. Mẫu VG-36 cho hiệu suất cao nhất (~95,5%), vượt trội so với các thời gian khác, nhờ cấu trúc tối ưu được hình thành sau 36 giờ thủy nhiệt: độ kết tinh cao, phân bố hạt đồng đều trên bề mặt rGO và diện tích giao diện lớn giúp tăng cường hấp thụ ánh sáng và giảm tái kết hợp e^-/h^+ . Dù VG-48 vẫn duy trì hiệu suất cao (~90,2%), nhưng đã giảm nhẹ so với VG-36, có thể do hiện tượng kết tụ hạt làm giảm diện tích bề mặt hoạt động. VG-24 cho thấy mức

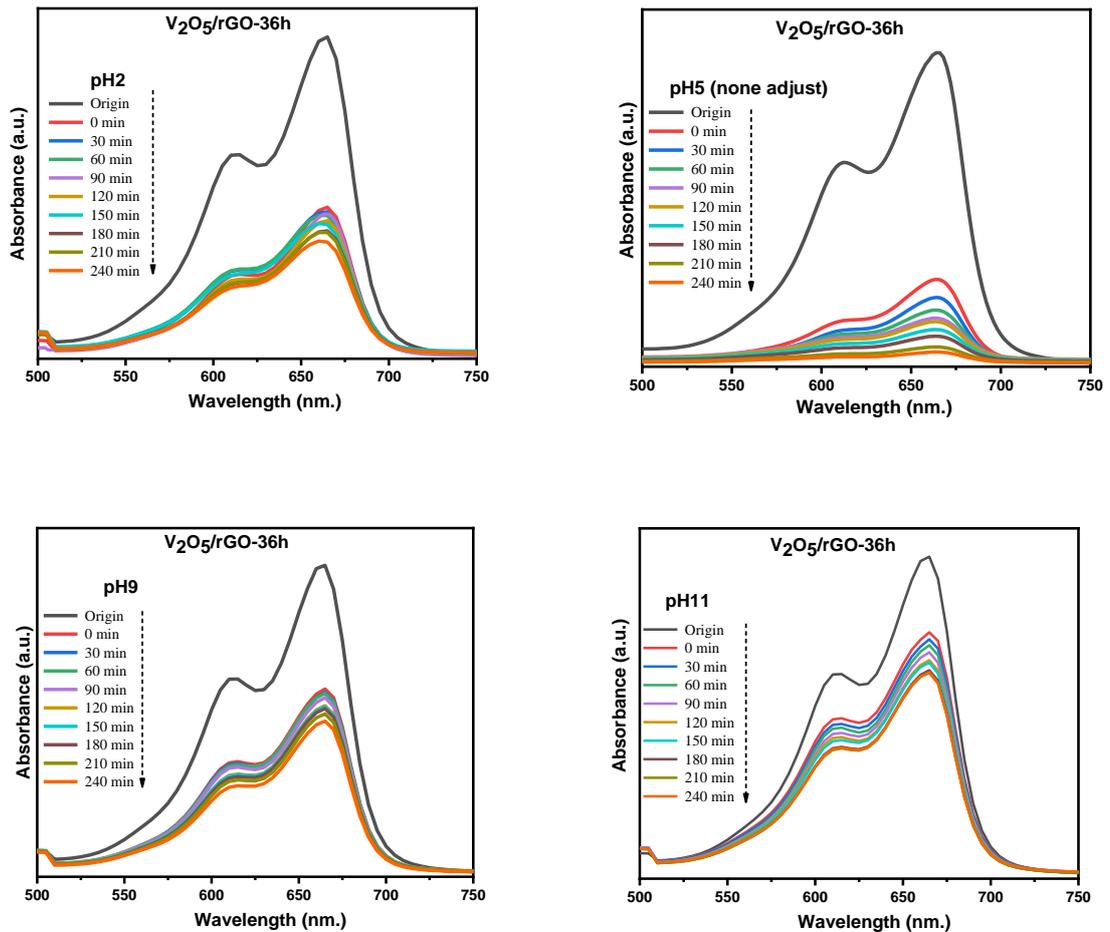
cải thiện rõ so với VG-12, chứng tỏ thời gian thủy nhiệt dài hơn giúp hình thành cấu trúc xúc tác hiệu quả hơn, nhưng chưa đạt mức tối ưu. Sự chênh lệch lớn giữa V_2O_5/rGO và V_2O_5 tinh khiết khẳng định vai trò của rGO trong việc nâng cao hiệu suất quang xúc tác thông qua cải thiện độ dẫn điện, tăng diện tích bề mặt và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tách và vận chuyển điện tích.



Hình 3.10. So sánh hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5 và V_2O_5/rGO

3.2.2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng quang xúc tác phân hủy MB

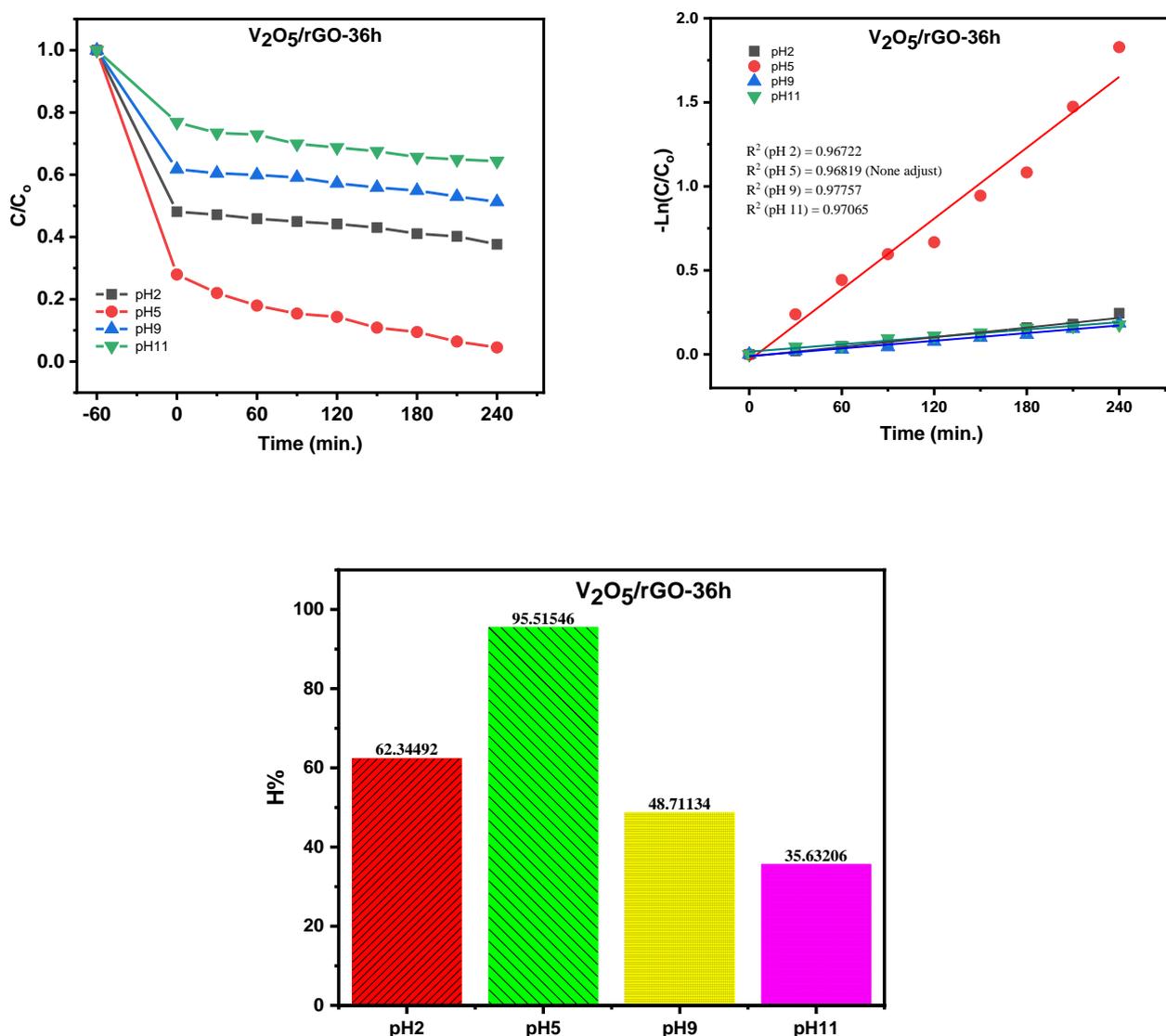
Mẫu VG-36 với thời gian tổng hợp là 36h thể hiện hoạt tính vượt trội trong quang xúc tác. Tiếp tục, khảo sát ảnh hưởng của độ pH lên khả năng quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu bằng cách điều chỉnh độ pH bằng cách nhỏ từng giọt dung dịch HNO_3 và $NaOH$ vào cốc chứa 20 mg mẫu vật liệu nano VG-36 và 100 ml dung dịch MB (20 mg/l) trước khi khuấy trong tối. Sự thay đổi pH có thể ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB lên bề mặt xúc tác, sự hình thành các loài oxy hoạt tính (ROS), và sự ổn định của chất xúc tác. Để khảo sát ảnh hưởng của pH, chúng tôi tiến hành điều chỉnh pH với các giá trị pH từ thấp đến cao là pH = 2, 9 và 11 và 01 mẫu không điều chỉnh có giá trị pH là 5.



Hình 3.11. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các vật liệu VG-36 tại các giá trị pH khác nhau

Quan sát hình 3.11, phổ hấp thụ của dung dịch MB tại bước sóng cực đại ~ 665 nm giảm dần theo thời gian chiếu sáng, cho thấy quá trình phân hủy MB diễn ra liên tục. Ở pH5 (không điều chỉnh), cường độ đỉnh hấp thụ giảm mạnh nhất, từ giá trị ban đầu xuống gần như biến mất sau 240 phút, chứng tỏ hiệu suất quang xúc tác cao nhất tại điều kiện này. Tại pH2 và pH9, tốc độ giảm hấp thụ chậm hơn, mặc dù vẫn ghi nhận sự suy giảm đáng kể sau 240 phút, cho thấy hoạt tính vẫn được duy trì nhưng bị ảnh hưởng bởi môi trường quá axit hoặc kiềm nhẹ. Đặc biệt, ở pH11, sự suy giảm đỉnh hấp thụ yếu nhất, phản ánh hiệu suất thấp, có thể do sự bất ổn cấu trúc bề mặt xúc tác hoặc sự thay đổi trạng thái ion hóa của MB làm giảm tương tác với bề mặt V_2O_5/rGO . Kết quả này cho thấy pH ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả quang xúc tác, trong đó pH trung tính nhẹ ($pH \approx 5$) tạo

điều kiện tối ưu cho sự hấp thụ ánh sáng và tách điện tích, phù hợp với các nghiên cứu trước đây về ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy chất hữu cơ [46].



Hình 3.12. (A) đường phụ thuộc C/C₀ theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất -Ln(C/C₀) theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của mẫu vật liệu VG-36 tại các giá trị pH khác nhau

Dựa trên hình 3.12, sau 240 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB (H%) của vật liệu VG-36 ở các giá trị pH khác nhau lần lượt là: pH2 ~ 62,34%, pH5 ~ 95,52%, pH9 ~ 48,71% và pH11 ~ 35,63%. Rõ ràng, pH5 cho hiệu suất cao nhất, tiếp theo là pH2, pH9 và thấp nhất ở pH11.

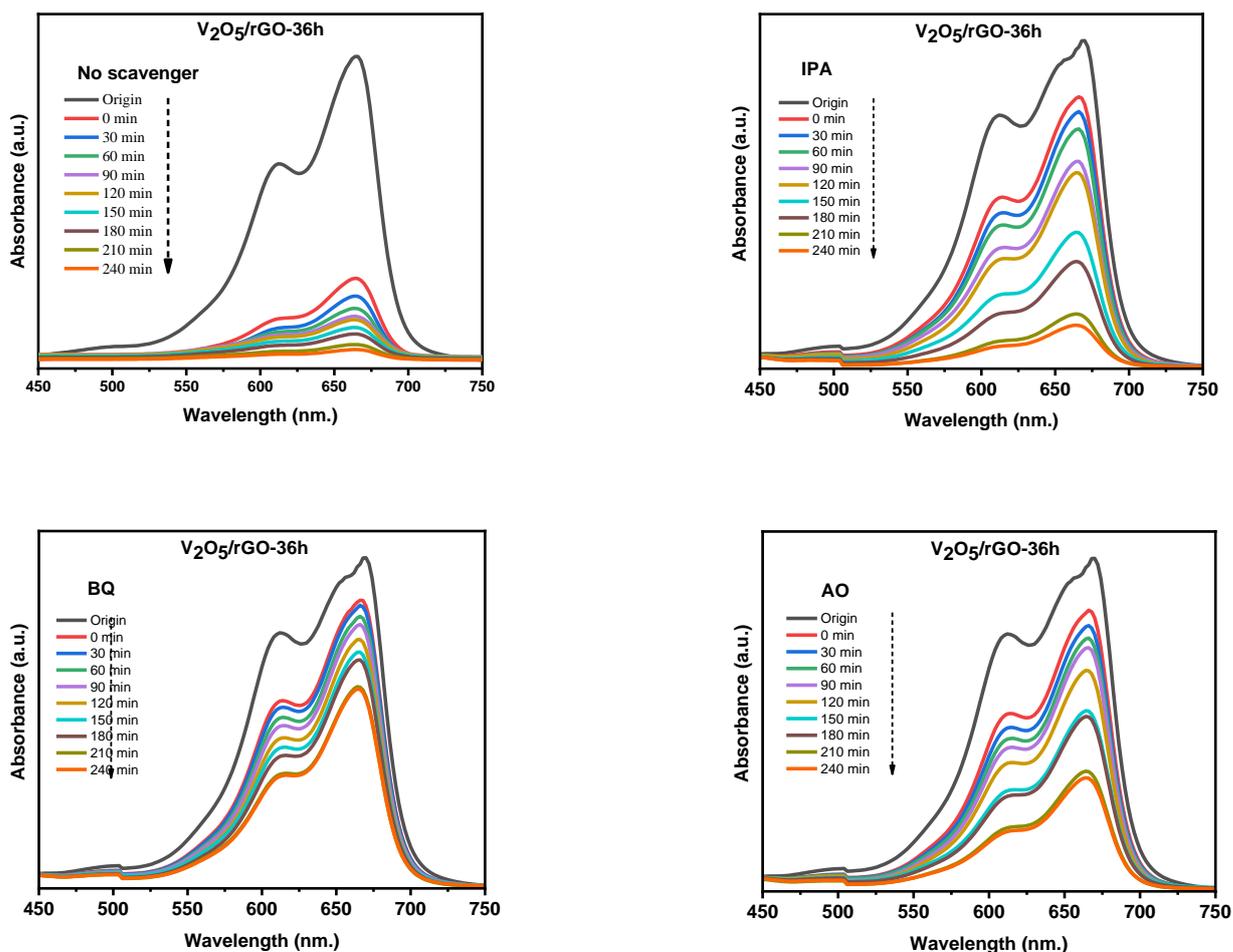
Đường thẳng $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (Hình 3.12B) có hệ số xác định R^2 đều đạt giá trị cao (0,968–0,978), cho thấy quá trình phân hủy MB tuân theo động học giả bậc nhất. Sự khác biệt về tốc độ phản ứng giữa các pH phản ánh ảnh hưởng rõ rệt của môi trường dung dịch đến hoạt tính quang xúc tác.

Ở pH5, môi trường hơi axit nhẹ giúp tối ưu hóa sự hấp thụ ánh sáng và tách cặp electron–lỗ trống, đồng thời hạn chế tái kết hợp, dẫn đến tạo nhiều gốc $\bullet\text{OH}$ và $\bullet\text{O}_2^-$ hơn để phân hủy MB. Ngược lại, ở pH quá thấp (pH2) hoặc quá kiềm (pH9, pH11), sự tích điện bề mặt không thuận lợi cho hấp phụ chất nền hoặc dẫn đến biến đổi pha bề mặt, làm giảm khả năng tạo và duy trì các gốc oxy hoạt tính.

Hằng số tốc độ k (từ độ dốc của $-\ln(C/C_0)$) tuân theo thứ tự: pH5 > pH2 > pH9 > pH11, tương ứng với xu hướng hiệu suất H%. Điều này khẳng định pH trung tính nhẹ (~5) là điều kiện tối ưu để VG-36 phát huy tối đa hiệu năng quang xúc tác, nhờ đạt sự cân bằng giữa hấp phụ, hoạt hóa và ổn định cấu trúc bề mặt.

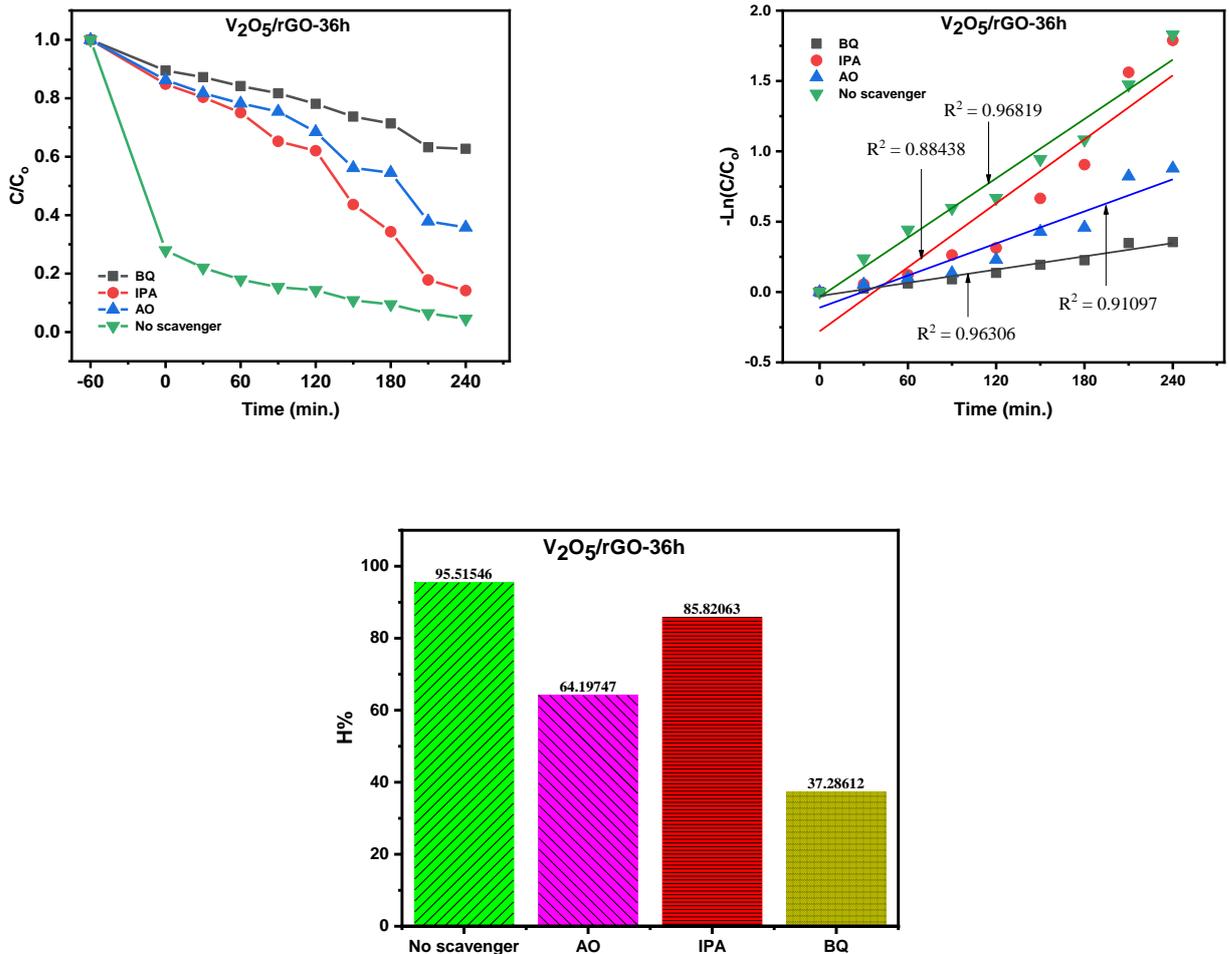
3.2.3. Ảnh hưởng của các chất bẫy điện tích lên khả năng quang xúc tác phân hủy MB

Để làm rõ cơ chế quang xúc tác của vật liệu, việc xác định các tác nhân hoạt động chính trong quá trình phân hủy chất hữu cơ là bước quan trọng. Thí nghiệm bẫy điện tích được sử dụng nhằm đánh giá vai trò của các gốc tự do và lỗ trống quang sinh trong phản ứng. Trong nghiên cứu này, ba chất ức chế gồm ammonium oxalate (AO) – chất bắt giữ lỗ trống h^+ , isopropanol (IPA) – chất bắt giữ gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), và benzoquinone (BQ) – chất bắt giữ gốc superoxide $\bullet\text{O}_2^-$ được bổ sung riêng biệt vào dung dịch MB trước khi chiếu sáng với hàm lượng là 0,2 ml. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy MB khi có mặt các chất ức chế sẽ giúp xác định tác nhân chủ đạo, từ đó làm sáng tỏ cơ chế quang xúc tác của vật liệu. Kết quả từ Hình 3.13 chứng minh rõ ràng vai trò chủ đạo của từng gốc hoạt tính trong phản ứng quang xúc tác phân hủy methylene blue MB bởi vật liệu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ -36h.



Hình 3.13. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB của các mẫu vật liệu V_2O_5/rGO dưới ảnh hưởng của các chất bắt giữ tác nhân phản ứng.

Khi không sử dụng chất ức chế, đỉnh hấp thụ ~ 665 nm giảm nhanh chóng theo thời gian, phản ánh hiệu suất phân hủy cao (Hình 3.13). Thêm isopropanol IPA – chất bắt gốc hydroxyl $\cdot OH$, làm chậm đáng kể tốc độ suy giảm của đỉnh hấp thụ, cho thấy $\cdot OH$ đóng vai trò chủ lực trong quá trình oxy hóa MB [47]. Khi p-benzoquinone BQ – ức chế gốc superoxide $\cdot O_2^-$ – được thêm vào, hiệu ứng ức chế nhẹ hơn so với IPA, do đó $\cdot O_2^-$ đóng vai trò phụ trợ [48]. Đặc biệt, bổ sung ammonium oxalate AO – chất bắt giữ lỗ trống h^+ – làm hiệu quả phân hủy suy giảm rõ rệt, khẳng định rằng các lỗ trống quang sinh rất quan trọng trong việc tạo ra các gốc oxy hoạt tính [49].



Hình 3.14. (A) đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ; (B) Biểu đồ động học của phép biến đổi tuyến tính bậc nhất $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu xạ (t); (C) Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của mẫu vật liệu VG-36 dưới ảnh hưởng của các chất bắt giữ tác nhân phản ứng.

Trong điều kiện không có chất ức chế, hiệu suất phân hủy MB đạt 95,81%, với tốc độ phản ứng biểu kiến k cao nhất ($R^2 = 0,96819$) (Hình 3.14), cho thấy hệ vật liệu có khả năng quang xúc tác mạnh. Khi thêm IPA – chất bắt gốc hydroxyl $\cdot OH$, hiệu suất giảm xuống 85,82%, đồng thời đường tuyến tính $-\ln(C/C_0)$ so với thời gian cho thấy độ dốc nhỏ hơn, chứng minh $\cdot OH$ đóng vai trò then chốt trong quá trình oxy hóa MB. Việc bổ sung AO – chất bắt giữ lỗ trống h^+ – khiến hiệu suất chỉ còn 64,20%, phản ánh tầm quan trọng của h^+ trong việc kích hoạt quá trình tạo gốc oxy hoạt tính. Đặc biệt, khi dùng BQ – chất bắt gốc superoxide $\cdot O_2^-$

, hiệu suất giảm mạnh xuống 37,29%, chứng tỏ $\cdot\text{O}_2^-$ tuy đóng vai trò hỗ trợ nhưng cũng ảnh hưởng đáng kể đến tổng hiệu quả phân hủy.

Những kết quả này cho thấy phản ứng quang phân hủy MB trên $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ -36h chịu chi phối đồng thời bởi $\cdot\text{OH}$, h^+ và $\cdot\text{O}_2^-$, trong đó $\cdot\text{OH}$ là tác nhân chủ đạo, phù hợp với nhiều nghiên cứu trước đây về cơ chế quang xúc tác của các vật liệu bán dẫn.

Để đánh giá hiệu quả của vật liệu quang xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ được tổng hợp trong nghiên cứu này, một bảng so sánh đã được lập ra (*Bảng 3.2*). Bảng này tổng hợp các đặc tính của một số loại vật liệu quang xúc tác khác có khả năng phân hủy thuốc nhuộm dưới các điều kiện chiếu xạ khác nhau. Các thông số so sánh bao gồm phương pháp tổng hợp, nồng độ thuốc nhuộm, lượng chất xúc tác, hiệu suất quang xúc tác và thời gian chiếu xạ. Từ *Bảng 3.2*, có thể thấy vật liệu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong nghiên cứu này đã cho thấy hiệu suất quang xúc tác vượt trội. Với hiệu suất phân hủy lên tới **95,5%**, cao hơn đáng kể so với hầu hết các vật liệu khác được liệt kê, bao gồm cả vật liệu cùng loại $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ nhưng được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng (80%). Điều đáng chú ý là vật liệu này đạt được hiệu suất cao mặc dù chỉ sử dụng nguồn chiếu xạ là đèn huỳnh quang compact thông thường, cho thấy khả năng hoạt động tốt dưới ánh sáng khả kiến và tiềm năng ứng dụng thực tế. Nhìn chung, kết quả này khẳng định phương pháp tổng hợp thủy nhiệt đã tạo ra một vật liệu quang xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ có hiệu quả cao và hứa hẹn tiềm năng ứng dụng lớn trong xử lý nước thải nhờ hiệu suất vượt trội và khả năng hoạt động tốt dưới nguồn sáng thông thường.

Bảng 3.2. So sánh các đặc tính của chất xúc tác quang phân hủy MB dựa trên cấu trúc nano V_2O_5/rGO

TT	Chất xúc tác	Phương pháp tổng hợp	Chất màu/ Nồng độ	Hàm lượng xúc tác	Hiệu suất (%)	Nguồn sáng	Thời gian (phút)	Tài liệu tham khảo
1	CeO_2/V_2O_5	Phân hủy nhiệt	MB 3×10^{-5} M	500 mg	64,2	Đèn Halogen (7748XHP 250 W, Philips, 532 nm)	210	[50]
2	$rGO-V_2O_5$	Vi sóng	MB 9,2 mg/l	50 mg	80	Ánh sáng mặt trời	90	[51]
3	NiV_2O_6	Thủy nhiệt	MB 20 mg/l	-	80	Đèn Xenon (500 W)	150	[52]
4	$VO_2-A/g-C_3N_4$	Thủy nhiệt	CV 10 mg/l	-	78,3	Đèn UV	120	[53]
5	Co_3O_4	Thủy nhiệt	CV 10 ppm	1,0 g/l	64	Ánh sáng mặt trời	45	[54]
6	$Ga_2Zr_{2-x}W_xO_7$	Hóa ướt	CV 20 mg/l	1,0 g/l	83,6	Đèn Halogen (OSRAM, 82 lm. W^{-1} , 20000 lm)	300	[55]
7	V_2O_5/rGO	Thủy nhiệt	MB 20 mg/l	20 mg	95,5	Đèn huỳnh quang (220V, 105W)	180	Nghiên cứu này

TIÊU KẾT CHƯƠNG 3

Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình tổng hợp vật liệu nano V_2O_5/rGO bằng phương pháp thủy nhiệt đã thành công, trong đó thời gian thủy nhiệt 36 giờ (mẫu VG-36) cho cấu trúc sợi nano đồng đều, độ kết tinh cao và năng lượng vùng cấm thấp ($\sim 1,99$ eV), giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và cải thiện hiệu quả quang xúc tác. So với V_2O_5 tinh khiết, tất cả các mẫu V_2O_5/rGO đều có hiệu suất phân hủy MB vượt trội, trong đó VG-36 đạt hiệu suất tối đa ($\sim 95,5\%$) nhờ cấu trúc tối ưu, diện tích bề mặt lớn và sự kết hợp hiệu quả giữa V_2O_5 và rGO. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu phụ thuộc đáng kể vào điều kiện pH, với hiệu suất cao nhất ở pH 5; pH quá axit hoặc quá kiềm đều làm giảm hiệu quả phản ứng. Kết quả thí nghiệm bẫy điện tích chỉ ra rằng các gốc hydroxyl $\cdot OH$ và lỗ trống quang sinh h^+ đóng vai trò then chốt, trong khi gốc superoxide $O_2^{\cdot -}$ cũng góp phần đáng kể vào quá trình oxy hóa MB. So sánh với các vật liệu quang xúc tác khác trong tài liệu, V_2O_5/rGO tổng hợp bằng thủy nhiệt thể hiện hiệu suất vượt trội dưới ánh sáng khả kiến, khẳng định tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải và các công nghệ môi trường, mặc dù vẫn cần tối ưu thêm để rút ngắn thời gian phản ứng.

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện nghiên cứu chúng tôi đã đạt được các kết quả như sau:

- Đã xây dựng quy trình và tổng hợp thành công vật liệu nano V_2O_5/rGO bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm của trường Đại học Hoa Lư. Kết quả khảo sát hình thái, cấu trúc và tính chất bằng chụp ảnh SEM, đo XRD, Raman, FTIR, UV-Vis cho thấy, vật liệu nano V_2O_5/rGO tạo ra có dạng cho cấu trúc nanowire đồng đều, độ kết tinh cao và năng lượng vùng cấm thấp.
- Đã tiến hành khảo sát tính chất quang xúc tác phân huỷ dung dịch màu (MB) của tất cả các mẫu vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu vật liệu đều có khả năng phân huỷ hoặc hấp phụ dung dịch MB dưới ánh sáng đèn compact. Kết quả khảo sát mẫu vật liệu V_2O_5/rGO tổng hợp tại điều kiện tối ưu (36h) cho thấy mẫu tổng hợp tại điều kiện này còn thể hiện đặc tính quang xúc tác với hiệu suất cao xanh methylen dưới ánh sáng tự nhiên. Các kết quả này chứng tỏ rằng đây đã và đang là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong quang xúc tác phân huỷ chất màu hữu cơ.
- Các kết quả chính của đề tài chúng tôi công bố 01 bài báo đăng trên Tạp chí khoa học trường Đại học Hoa Lư số 6 năm 2025 (đã được chấp nhận đăng)

CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Do Quang Dat, et al (2022). “Synthesis and Visible light photocatalytic properties of V_2O_5 nanosheets”, The 4th International Conference on Advanced Materials and nanotechnology, 197-201.
2. Do Quang Dat, et al (2021). “Chế tạo và đặc trưng nhạy khí H_2S của vật liệu V_2O_5 cấu trúc nano”, JST: Engineering and Technology for Sustainable Development, 2, 1, 115-118.
3. Vo Thi Lan Phuong, et al (2022). “Photocatalytic degradation of crystal violet dye using V_2O_5 nanosheets”, The 5th International Conference on Advanced Materials and nanotechnology, 227-231.
4. Do Quang Dat, et al (2023). “Hydrothermal synthesis of nanostructured V_2O_5 material for photocatalytic applications: Effect of surfactants”, JST: Engineering and Technology for Sustainable Development, 31, 1.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zhang, Y., et al. (2019). "Effect of GO Additive in ZnO/rGO Nanocomposites with Enhanced Photosensitivity and Photocatalytic Activity", *Nanomaterials*, 9(10), 1441.
- [2] Ibrahim, Q., et al. (2024). "Adsorption performance of g-C₃N₄/graphene, and MIL-101(Fe)/graphene for the removal of pharmaceutical contaminants: a molecular dynamics simulation study", *Scientific Reports*, 14, 27109.
- [3] Thu, N., et al. (2020). "Tổng hợp, đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Cu₂O/TiO₂/rGO dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến", *Hue University Journal of Science: Natural Science*, 129.
- [4] Dũng, M., et al. (2021). "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano GO/Fe₃O₄ trên nền than hoạt tính ứng dụng loại bỏ asen trong nước", *TNU Journal of Science and Technology*, 226, 45–52.
- [5] Phan, V., et al. (2022). "Chế tạo và tính chất của vật liệu tổ hợp graphene – ống nano cacbon – hạt nano vàng", *Hue University Journal of Science: Natural Science*, 131, 57–64.
- [6] Tuyên, N., et al. (2024). "Tổng hợp điện hóa đơn giản vật liệu nano tổ hợp graphen/Fe₂O₃ cho ứng dụng siêu tụ", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Hùng Vương*, 36, 92–100.
- [7] Wang, Y., et al. (2011). "Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like carbon", *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2), 179–183.
- [8] Lawal, A. (2019). "Graphene-based nanocomposites and their applications: A review", *Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111384.
- [9] Pidal, J. M. G., et al. (2024). "Laser-induced 2D/0D graphene-nanoceria freestanding paper-based films for on-site hydrogen peroxide monitoring in no-touch disinfection treatments", *Microchimica Acta*, 191, 361.
- [10] Ricciardulli, A. G., et al. (2018). "Hybrid silver nanowire and graphene-based solution-processed transparent electrode for organic optoelectronics", *Advanced Functional Materials*, 28, 1706010.
- [11] Fusco, L., et al. (2020). "Graphene and other 2D materials: A multidisciplinary analysis to uncover the hidden potential as cancer theranostics", *Theranostics*, 10(12), 5435–5488.
- [12] Thakre, K., et al. (2021). "A review of graphene–TiO₂ and graphene–ZnO nanocomposite photocatalysts for wastewater treatment", *Water Environment Research*, 93.
- [13] Geim, A., et al. (2007). "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6(3), 183–191.
- [14] Zhang, H., et al. (2010). "P25–Graphene composite as a high-performance photocatalyst", *ACS Nano*, 4, 380–386.

- [15] Liu, Q., et al. (2016). "Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect", *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 231–241.
- [16] Ricciardulli, A. G., et al. (2018). "Hybrid silver nanowire and graphene-based solution-processed transparent electrode for organic optoelectronics", *Advanced Functional Materials*, 28, 1706010.
- [17] Ahmadi, M., et al. (2021). "Evaluating the thermal conductivity coefficient of polypropylene/graphene nanocomposites: A hierarchical investigation", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 36(3), 466–483.
- [18] Bansal, P., et al. (2017). "Molecular-level insights into the stability of aqueous graphene oxide dispersions", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 9847–9859.
- [19] Khan, S., et al. (2019). "Synthesis of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin", *Composites Part B: Engineering*, 175, 107120.
- [20] Zhang, H., et al. (2010). "P25–graphene composite as a high-performance photocatalyst", *ACS Nano*, 4(1), 380–386.
- [21] Díez, A. M., et al. (2022). "GO-TiO₂ as a Highly Performant Photocatalyst Maximized by Proper Parameters Selection", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(19), 11874.
- [22] Wang, H., et al. (2010). "Mn₃O₄-Graphene Hybrid as a High Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries", *Nano Letters*, 10(3), 1001–1005.
- [23] Teixeira-Santos, R., et al. (2023). "Graphene-Based Composites for Biomedical Applications: Surface Modification for Enhanced Antimicrobial Activity and Biocompatibility", *Biomolecules*, 13(11), 1571.
- [24] Guo, T., et al. (2017). "Efficient removal of aqueous Pb(II) using partially reduced graphene oxide-Fe₃O₄", *Adsorption Science & Technology*, 36(3–4), 1031–1048.
- [25] Tang, B., et al. (2018). "Graphene Modified TiO₂ Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective", *Nanomaterials*, 8(2), 105.
- [26] Basu, R., et al. (2020). "Current Progress in Vanadium Oxide Nanostructures and Its Composites as Supercapacitor Electrodes", *Journal of Nanotechnology and Nanomaterials*, 1(3), 92–103.
- [27] Le, T. K., et al. (2022). "Recent Advances in Vanadium Pentoxide (V₂O₅) Towards Related Applications in Chromogenics and Beyond: Fundamentals, Progress, and Perspectives", *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 4019–4071.
- [28] Paneliya, S., et al. (2021). "Synthesis and investigation of the structural properties of vanadium pentoxide nano thread at low temperature", *Materials Today: Proceedings*, 47.

- [29] Yuan, L., et al. (2018). "Graphene-Based Nanocomposites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution: Insight into the Interface toward Separation of Photogenerated Charges", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(50), 43760–43767.
- [30] Yadav, A. A., et al. (2023). "Enhanced Photocatalytic Degradation Activity Using the V₂O₅/RGO Composite", *Nanomaterials*, 13(2), 338.
- [31] Du, X., et al. (2015). "Solvothermal synthesis of GO/V₂O₅ composites as a cathode material for rechargeable magnesium batteries", *RSC Advances*, 5, 76352–76355.
- [32] Yang, Y. L., et al. (2020). "Modification of Graphene Oxide/V₂O₅·nH₂O Nanocomposite Films via Direct Laser Irradiation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 18884–18892.
- [33] Kumar, S., et al. (2019). "Supercapacitor behavior and characterization of RGO anchored V₂O₅ nanorods", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(23), 21102–21110.
- [34] Natarajan, L., et al. (2020). "Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/V₂O₅ nano-composite as an efficient photocatalyst for dye degradation", *Bulletin of Materials Science*, 43, 1–7.
- [35] Kausar, A., et al. (2017). "Current Research Status and Application of Polymer/Carbon Nanofiller Buckypaper: A Review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56.
- [36] Zhou, W., & Wang, Z. L. (2007). "Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications", *Springer*.
- [37] Gu, Y., et al. (2022). "In situ growth of MnO₂ nanosheets on a graphite flake as an effective binder-free electrode for high-performance supercapacitors", *ACS Omega*.
- [38] Chen, D., et al. (2014). "Solvothermal synthesis of V₂O₅/graphene nanocomposites for high performance lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering: B*, 185.
- [39] Yan, X., et al. (2010). "Graphene-supported SnO₂ nanoparticles for enhanced lithium storage", *Electrochimica Acta*, 55(28), 8470–8475.
- [40] Karki, N., et al. (2024). "Performance of rGO/V₂O₅ as a heterogeneous catalyst for oxidation of methyl phenyl sulfide", *Bulletin of Chemical Catalysis*, 55(A), 0039.
- [41] Ramana, C. V., et al. (2005). "Surface analysis of pulsed laser-deposited V₂O₅ thin films and their lithium intercalated products studied by Raman spectroscopy", *Surface and Interface Analysis*, 37(4), 406–411.
- [42] Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene and graphene-like materials", *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246.
- [43] Kumawat, A., et al. (2023). "Structural transition and photoluminescence behavior of (V₂O₅)_{1-x} (Ag_{0.33}V₂O₅)_x (x = 0 to 0.1) nanocomposites", *Results in Chemistry*, 5, 100802.

- [44] Sharifi Pajaie, et al. (2018). "Optimization of process parameters by response surface methodology for methylene blue removal using cellulose dusts", *Civil Engineering Journal*, 4, 620.
- [45] Sravan Kumar, K., et al. (2021). "Photocatalytic degradation of methylene blue over N-doped MnWO₄ under visible light irradiation", *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(10), 100140.
- [46] Ghosh, S., et al. (2025). "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using zinc-based nanocatalyst: Optimal pH = 5", *Scientific Reports*, 15, 11418.
- [47] Azzam, E. M. S., et al. (2019). "Enhancement of the photocatalytic degradation of methylene blue dye using fabricated CNTs/TiO₂/AgNPs/surfactant nanocomposites: Role of reactive species", *Journal of Water Process Engineering*, 28, 311–321.
- [48] Lopis, A. D., et al. (2022). "Laddered type-1 heterojunction: Harvesting full-solar-spectrum in scavenger-free photocatalysis", *Solar Energy*, 240, 57–68.
- [49] Chang, Y.-H., & Wu, M.-C. (2019). "Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by combined magnetic TiO₂-based nanofibers and ammonium oxalate hole scavengers", *Catalysts*, 9(1), 72.
- [50] Saravanan, R., et al. (2013). "Visible light induced degradation of methylene blue using CeO₂/V₂O₅ and CeO₂/CuO catalysts", *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 4725–4731.
- [51] B. D., et al. (2022). "Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/V₂O₅ nano-composite as an efficient photocatalyst for dye degradation", *Bulletin of Materials Science*, 45, 135.
- [52] George, A., et al. (2023). "Surfactant assisted synthesis of nickel vanadium oxide nanostructures with strong visible-light-induced photocatalytic activity", *Results in Surfaces and Interfaces*, 12, 100129.
- [53] Aghakhani, H., et al. (2023). "Photodegradation of crystal violet by nitrogen-doped reduced graphene oxide/ZnO nanorod nanocomposites", *Research Square*, PREPRINT (Version 1).
- [54] Saravan, R. S., et al. (2020). "Evaluation of the photocatalytic efficiency of cobalt oxide nanoparticles towards the degradation of crystal violet and methylene violet dyes", *Optik*, 207, 164428.