

**ỦY BAN NHÂN DÂN TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ**

**BÁO CÁO ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC**

**Chủ nhiệm đề tài : TS. LÂM VĂN NĂNG
Đơn vị công tác: KHOA TỰ NHIÊN**

NINH BÌNH, 2020

ỦY BAN NHÂN DÂN TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

BÁO CÁO ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC

Chủ nhiệm đề tài : TS. LÂM VĂN NĂNG – KHOA TỰ NHIÊN
Thành viên: ThS. ĐỖ QUANG ĐẠT – TT TVTB
ThS. BÙI THỊ KIM CÚC – TRƯỜNG
PTTHSP TRÀNG AN

NINH BÌNH, 2020

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC BẢNG.....	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	iv
THÔNG TIN CHUNG VỀ ĐỀ TÀI	iv
MỞ ĐẦU.....	1
1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI.....	1
2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU	2
3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU	2
3.1. Đối tượng nghiên cứu:.....	2
3.2. Phạm vi nghiên cứu:	2
4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	2
5. ĐÓNG GÓP MỚI CỦA ĐỀ TÀI.....	3
6. KẾT CẤU CỦA ĐỀ TÀI.....	3
Chương 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU V_2O_5	4
1.1.1. Cấu trúc của vật liệu V_2O_5	4
1.1.2. Tính chất của vật liệu V_2O_5	6
1.1.3. Các ứng dụng vật liệu nano V_2O_5	7
1.1.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5	7
1.1.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu V_2O_5	8
1.2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU NANO V_2O_5 CHO ỨNG DỤNG QUANG XÚC TÁC.....	11
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	13
2.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5	13
2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU	14
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	14
2.2.2. Phương pháp phổ Raman.....	14
2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	14
2.2.4. Phương pháp phổ Tử ngoại – Khả kiến (UV – Vis).....	15
2.2.5. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	15
2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO V_2O_5	15

2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu.....	15
2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu	16
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	17
3.1. ẢNH HƯỞNG CỦA pH LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO V ₂ O ₅	17
3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM.....	17
3.1.2. Kết quả phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis).....	18
3.1.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Xanh methylen (MB)	18
3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU V ₂ O ₅	20
3.2.1. Kết quả chụp ảnh SEM	21
3.2.2. Kết quả phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis)	21
3.2.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB.....	22
3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN THỦY NHIỆT LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU V ₂ O ₅	24
3.3.1. Kết quả chụp ảnh SEM	24
3.3.2. Kết quả phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis).....	25
3.3.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB.....	26
3.4. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MẪU TỔNG HỢP TẠI ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU (150°C/6h, không điều chỉnh pH)	27
3.4.1. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	27
3.4.2. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).....	28
3.4.3. Kết quả đo phổ tán xạ Raman.....	29
3.4.4. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Tím tinh thể (CV).....	30
3.4.5. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Congo đỏ (CR)	31
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG ĐỀ TÀI	34
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	35

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	<i>UV-Vis</i>	<i>Ultraviolet – Visible</i>	Phổ tử ngoại – khả kiến
2.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
3.	<i>FTIR</i>	<i>Fourrier Transformation InfraRed</i>	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
4.	<i>XRD</i>	<i>X-ray diffraction</i>	Nhiều xạ tia X
5.	<i>rpm</i>	<i>Revolutions per minute</i>	Vòng quay/ phút
6.	<i>MOS</i>	<i>Metal oxide SEMiconductor</i>	Ô xít kim loại bán dẫn
7.	<i>ads</i>	<i>Adsorption</i>	Hấp phụ
8.	<i>abs</i>	<i>Absorption</i>	Hấp thụ
9.	<i>C</i>	<i>Concentration</i>	Nồng độ
10.	λ_{exc}		Bước sóng kích thích
11.	<i>MB</i>	<i>Methylene Blue</i>	Xanh Methylen
12.	<i>CR</i>	<i>Congo Red</i>	Công gô đỏ
13.	<i>CV</i>	<i>Crystal Violet</i>	Tím tinh thể

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu nano V_2O_5 tổng hợp được ở các điều kiện thủy nhiệt khác nhau	14
--	----

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các trạng thái hóa trị khác nhau của Vanadi	4
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của của V_2O_5	5
Hình 1.3. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5	7
Hình 1.4. Cấu trúc năng lượng của điện tử trong mạng nguyên tử của chất bán dẫn	9
Hình 1.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu (dye) của vật liệu V_2O_5	11
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano V_2O_5	13
Hình 2.2. Sơ đồ cấu tạo hệ đo Quang xúc tác	16
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau	17
Hình 3.2. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau	18
Hình 3.3. Công thức cấu tạo của MB	19
Hình 3.4. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau	19
Hình 3.5. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau	20
Hình 3.6. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau	21
Hình 3.7. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau	22
Hình 3.8. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau	23
Hình 3.9. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau	23
Hình 3.10. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau	25
Hình 3.11. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau	25

Hình 3.12. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau	26
Hình 3.13. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại thời gian thủy nhiệt khác nhau	27
Hình 3.14. Phổ XRD của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$	28
Hình 3.15. Phổ FTIR của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$	29
Hình 3.16. Phổ Raman của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$	29
Hình 3.17. Công thức cấu tạo của CV	30
Hình 3.18. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB (a) và đường phụ thuộc C/C_0 (b) theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$	31
Hình 3.19. Công thức cấu tạo của C	31
Hình 3.20. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch CR (a) và đường phụ thuộc C/C_0 (b) theo thời gian chiếu bức xạ ánh sáng mặt trời của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$	32

THÔNG TIN CHUNG VỀ ĐỀ TÀI

+ Tên đề tài: **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 định hướng ứng dụng trong quang xúc tác.**

+ Lĩnh vực nghiên cứu: Tự nhiên.

+ Thời gian thực hiện: Từ tháng 9 năm 2019 đến tháng 5 năm 2020.

+ Chủ nhiệm đề tài: **TS. Lâm Văn Năng**

Đơn vị công tác: Khoa Tự nhiên

+ Các thành viên tham gia:

T T	Họ và tên	Học vị	Chức vụ	Chuyên ngành	Đơn vị công tác
1	Đỗ Quang Đạt	Thạc sĩ	Tổ trưởng TB	Khoa học vật liệu	TTTTVB
2	Bùi Thị Kim Cúc	Thạc sĩ	Giảng viên	Hoá học	Trường PTTHSP Tràng An

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Ngày nay, ô nhiễm môi trường nước bởi các chất nhuộm màu công nghiệp là vấn đề nóng đang được cả xã hội quan tâm. Đáng chú ý là sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ độc hại, khó bị phân hủy và chúng có khả năng tích lũy trong cơ thể, gây nhiễm độc cho con người cũng như sinh vật như: phenol, các loại thuốc nhuộm màu, Rhodamin... Sự ô nhiễm này gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người, hệ sinh thái, hủy hoại môi trường sống. Do đó, nghiên cứu các biện pháp nhằm loại bỏ các chất nhuộm màu khỏi nguồn nước, giảm thiểu ô nhiễm xuống mức thấp nhất luôn là vấn đề cấp thiết, thu hút sự quan tâm mạnh mẽ của các nhà khoa học trên toàn thế giới.

Một trong những hướng xử lý ô nhiễm môi trường là sử dụng các ô xít kim loại bán dẫn làm chất xúc tác quang hóa để loại bỏ các chất màu độc hại hiện nay đang giới nghiên cứu quan tâm. Trong phương pháp này, bản thân chất xúc tác không bị biến đổi trong suốt quá trình phản ứng, không cần cung cấp nhiên liệu khác cho hệ phản ứng. Ngoài ra, phương pháp này còn có các ưu điểm như: có thể thực hiện trong nhiệt độ và áp suất bình thường, có thể sử dụng nguồn ánh sáng nhân tạo hoặc trực tiếp từ ánh sáng mặt trời.

Vật liệu nano V_2O_5 , là vật liệu bán dẫn loại n có nhiều tiềm năng cho lĩnh vực quang xúc tác bởi nó là một chất bền, không bị phân hủy dưới tác động của các yếu tố quang, hóa học, bản thân nó khi sử dụng làm chất xúc tác quang hoá không đưa thêm chất độc hại vào môi trường... Tuy nhiên trong quá trình tổng hợp vật liệu V_2O_5 , trong sản phẩm thu được thì Vanadi tồn tại nhiều trạng thái ôxy hóa khác nhau, phổ biến nhất là V^{2+} (màu tử đinh hương), V^{3+} (màu lục), V^{4+} (màu lam) và V^{5+} (màu vàng). Việc tồn tại nhiều dạng ô xi hóa trong sản phẩm sẽ gây khó khăn cho quá trình đánh giá tính chất, cấu trúc cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu tạo thành. Vì vậy để thu được vật liệu V_2O_5 dạng đơn pha trong quá trình tổng hợp phải kiểm soát chặt chẽ các thông số tổng hợp (pH, nhiệt độ, thời gian...).

Trong đề xuất này, dựa trên điều kiện các trang thiết bị hiện có tại Trường Đại học Hoa Lư, chúng tôi đề xuất hướng nghiên cứu “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 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 các điều kiện tổng hợp đến tính chất của vật liệu V_2O_5 tạo ra. Sản phẩm tổng hợp ra sẽ được chúng tôi thử nghiệm ứng dụng trong quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

(i) Nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu nano V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt. Điều khiển được một số hình thái học, kích thước của các cấu trúc nano bằng ở các điều kiện tổng hợp khác nhau;

(ii) Khảo sát và đánh giá được hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano V_2O_5 và khả năng ứng dụng trong quang xúc tác.

3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng nghiên cứu:

(i) Vật liệu nano V_2O_5 ;

(ii) Vật liệu nano V_2O_5 được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.

3.2. Phạm vi nghiên cứu:

(i) Các phép đo khảo sát hình thái, cấu trúc của vật liệu;

(ii) Phép đo quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 tổng hợp được.

4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đề tài được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với nghiên cứu lý thuyết. Trong đó, nghiên cứu lý thuyết chúng tôi dựa trên hệ thống các công trình nghiên cứu đã được công bố về vật liệu nano V_2O_5 . Nghiên cứu thực nghiệm: Chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu. Hình thái, cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), Phép đo phổ tử ngoại – khả kiến (UV-vis), phép đo phổ tán xạ Raman, phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ được đo bằng hệ đo quang xúc tác tại phòng thí nghiệm Vật lý - Trường Đại học Hoa Lư.

5. ĐÓNG GÓP MỚI CỦA ĐỀ TÀI

Đóng góp lớn nhất của đề tài là phát triển được công nghệ tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 bằng phương pháp đơn giản, tận dụng những trang thiết bị sẵn có tại phòng thí nghiệm Lý, Hoá của nhà trường, đồng thời đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu thu được trong quang xúc tác phân huỷ chất màu hữu cơ. Bằng phương pháp thủy nhiệt tác giả đã tổng hợp được các cấu trúc nano V_2O_5 có hình thái khác nhau. Tác giả cũng đã khảo sát tính chất quang xúc tác trên cơ sở vật liệu nano V_2O_5 có cấu trúc, hình thái khác nhau.

Các kết quả nghiên cứu chính của đề tài được chúng tôi công bố 01 báo cáo toàn văn tại Hội nghị Quốc tế về Vật liệu tiên tiến và Công nghệ nano năm 2019 (ICAMN 2019) tổ chức tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

6. KẾT CẤU CỦA ĐỀ TÀI

Ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục tài liệu tham khảo. Đề tài gồm có 3 chương:

1- Chương 1: Tổng quan: Tổng quan về vật liệu nano V_2O_5 : đặc điểm, tính chất, ứng dụng, các phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 ; Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước và quốc tế về vật liệu nano V_2O_5 .

2- Chương 2: Thực nghiệm: Tác giả trình bày các quá trình thực nghiệm: tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 , khảo sát hình thái, tính chất vật lý, khảo sát và đánh giá khả năng quang xúc tác với một số chất màu của vật liệu nano V_2O_5 .

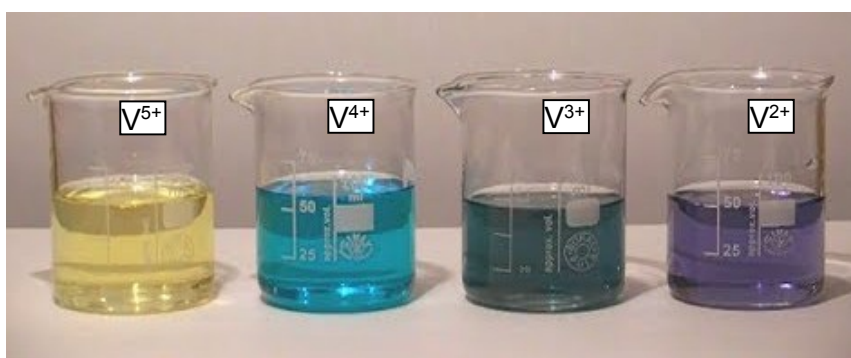
3- Chương 3: Kết quả và thảo luận: Tác giả trình bày các kết quả khảo sát về hình thái, tính chất vật lý, tính chất quang xúc tác của vật liệu nano V_2O_5 .

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU V_2O_5

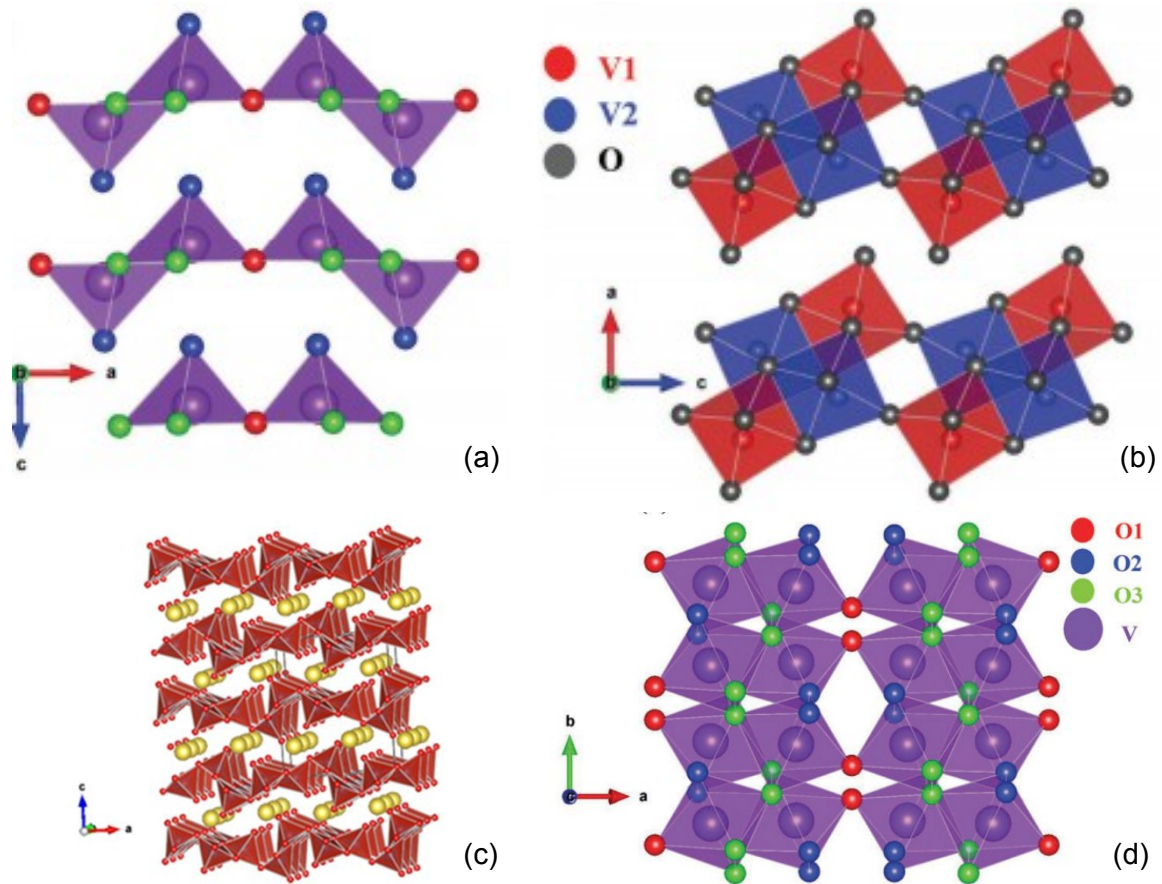
1.1.1. Cấu trúc của vật liệu V_2O_5

Ngày nay, các các ô xít kim loại chuyển tiếp như Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 ..đang nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên do các tính chất đặc biệt và tiềm năng ứng dụng của nó. Vanadi - thuộc nhóm các kim loại chuyển tiếp, được biết đến như là một nguyên tố rất phong phú trong vỏ Trái đất, chúng tồn tại ở nhiều trạng thái hóa trị khác nhau. Các ô xít chính của Vanadi chủ yếu ở các dạng ô xy hoá từ 2^+ đến 5^+ là: Vanadi monoxide (VO), Vanadi sesquioxide (V_2O_3), Vanadi dioxide (VO_2), Vanadi pentoxide (V_2O_5). Ngoài ra, các sai hỏng ô xi tồn tại trong pha Vanadi – ô xy có thể tạo thành hỗn hợp các ô xít đa hóa trị như V_3O_7 , V_4O_9 và V_6O_{13} (hỗn hợp của V^{5+} và V^{4+}); V_6O_{11} , V_7O_{13} và V_8O_{15} (hỗn hợp của V^{4+} và V^{3+}). Chúng pha trộn tạo thành hai chuỗi pha: pha Magnéli V_nO_{2n-1} và pha Wadsley V_nO_{2n+1} . Các trạng thái ô xy hóa của Vanadi phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp như nhiệt độ, áp suất, pha, nồng độ Vanadi và pH. Ví dụ, khi sử dụng phương pháp phun xạ, khi thay đổi nồng độ ô xy, VO_x sẽ thay đổi pha liên tục ($V \rightarrow V_2O \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_5$); VO_x tồn tại dưới dạng nhiều pha phụ thuộc vào thời gian ủ, nhiệt độ ủ và tỷ lệ khí O_2/Ar ; Ba trạng thái hóa trị V_2O_5 , VO_2 và V_2O_3 có thể được kiểm soát bằng cách ủ trong không khí, chân không và hỗn hợp khí 95% $Ar/5\% H_2$. Còn khi trong dung dịch nước thì quá trình chuyển pha phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ Vanadi và pH [1].



Hình 1.1. Các trạng thái hóa trị khác nhau của Vanadi (từ trái qua: V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} ,)

Trong số các dạng tồn tại của ô xít Vanadi, V_2O_5 là trạng thái bão hòa ô xy (trạng thái ô xy hóa cao nhất) do đó nó là chất ổn định nhất [2]. Gel V_2O_5 được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1885 từ muối amoni vanadate (NH_4VO_3) [3]. Phân tích đầu tiên về cấu trúc tinh thể của V_2O_5 được thực hiện bởi Ketelaar vào năm 1935 [4] (Hình 1.2).



Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của của V_2O_5 :

(a): α - V_2O_5 ; (b): β - V_2O_5 ; (c): γ - V_2O_5 ; (d): δ - V_2O_5 [5-8].

V_2O_5 tồn tại ở một số dạng cấu trúc khác nhau bao gồm: α - V_2O_5 (orthorhombic) [5], β - V_2O_5 (monoclinic hoặc tetragonal) [6], δ - V_2O_5 (octahedra) [7] và γ - V_2O_5 (orthorhombic) [8]. Trong đó cấu trúc của α - V_2O_5 gần giống với cấu trúc của γ - V_2O_5 , các ô đơn vị của γ - V_2O_5 có thể thu được từ ô đơn vị của α - V_2O_5 bằng một vài sự sắp xếp lại. Ở điều kiện thường, V_2O_5 kết tinh trong pha orthorhombic α - V_2O_5 (nhóm không gian: $Pmmn$) [9]. Một nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng vật liệu nano V_2O_5 được tổng hợp so với các vật liệu V_2O_5

thương mại đã cải thiện đáng kể hiệu suất trong các thiết bị để lưu trữ năng lượng và xúc tác quang [10].

1.1.2. Tính chất của vật liệu V_2O_5

V_2O_5 ở điều kiện thường tồn tại dưới dạng bột tinh thể màu vàng, ít tan trong nước. V_2O_5 có một số tính chất hóa học đặc trưng:

- *Khử xuống số ô xy hóa thấp hơn:*

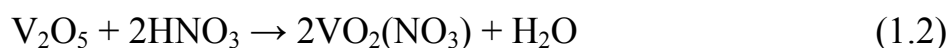
Khi đun nóng hỗn hợp ô xít Vanadi (V) và ô xít Vanadi (III), sự cân bằng xảy ra để tạo ra ô xít Vanadi (IV), dưới dạng chất rắn màu xanh đậm [11]:



Việc khử cũng có thể được thực hiện bằng $C_2H_2O_4$, CO và SO_2 . Việc khử thêm bằng cách sử dụng H_2 hoặc CO dư có thể thu được hỗn hợp của các ô xít như V_4O_7 và V_5O_9 trước khi thu được V_2O_3 màu đen.

- *Phản ứng axit-bazơ:*

V_2O_5 là một ô xít lưỡng tính. Không giống như hầu hết các ô xít kim loại, nó hòa tan một chút trong nước để tạo ra dung dịch màu vàng nhạt. Do đó, V_2O_5 phản ứng với các axit mạnh tạo thành dung dịch chứa các muối màu vàng nhạt chứa tâm dioxovanadi (V):



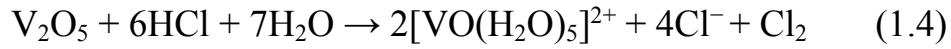
V_2O_5 phản ứng với kiềm mạnh để tạo thành polyoxovanadate, có cấu trúc phức tạp phụ thuộc vào pH. [12] Nếu sử dụng dung dịch NaOH dư, sản phẩm là muối không màu, natri orthovanadate, Na_3VO_4 . Nếu axit được thêm từ từ vào dung dịch Na_3VO_4 , màu sẽ chuyển dần từ màu cam sang màu đỏ trước khi kết tủa V_2O_5 màu nâu. Các dung dịch này chứa chủ yếu là các ion HVO_4^{2-} và $V_2O_7^{4-}$ giữa pH = 9 và pH = 13, nhưng pH dưới 9 thì một số dạng như $V_4O_{12}^{4-}$ và $HV_{10}O_{28}^{5-}$ (decavanadate) chiếm ưu thế.

Khi V_2O_5 phản ứng với thionyl clorua, nó chuyển thành Vanadi oxychloride lỏng dễ bay hơi, $VOCl_3$ [13]:



- Phản ứng oxy hóa khử khác:

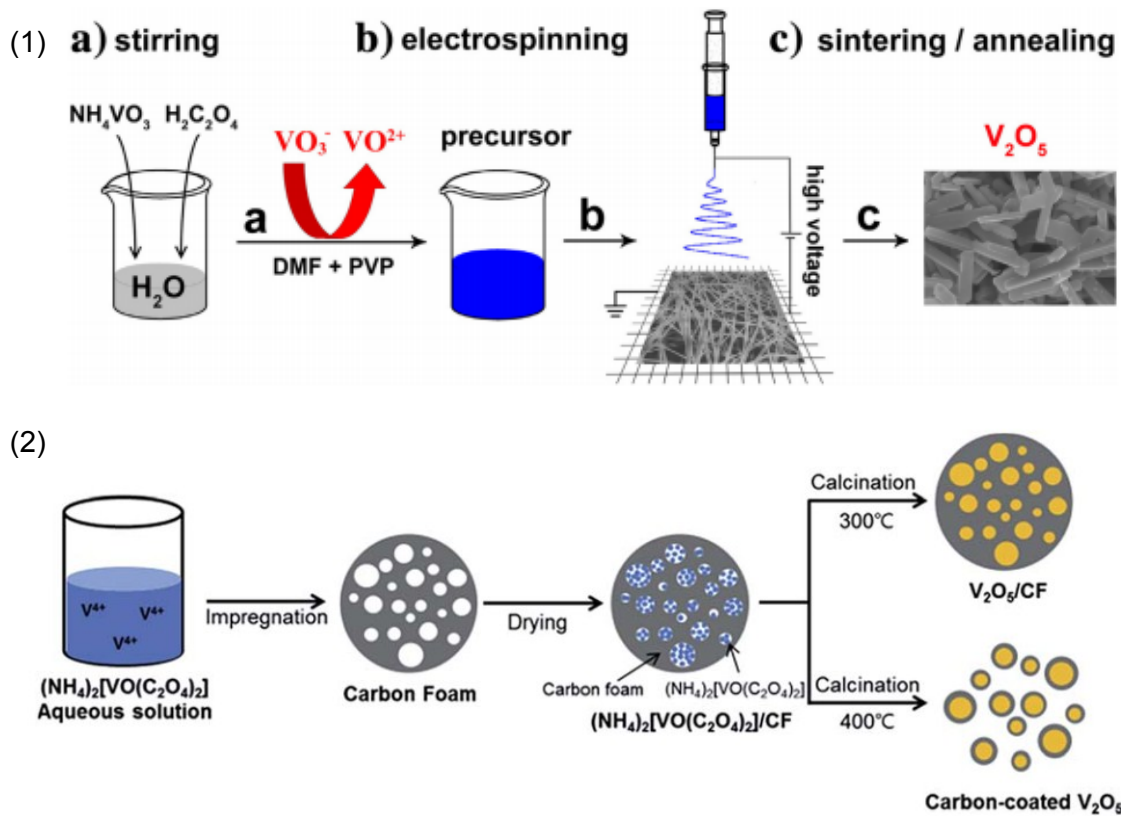
Axit clohydric và axit bromhydric bị oxy hóa thành halogen tương ứng khi phản ứng với V_2O_5 , ví dụ:



1.1.3. Các ứng dụng vật liệu nano V_2O_5

Trong các ứng dụng thực tiễn hiện nay, vật liệu V_2O_5 cấu trúc nano có nhiều tiềm năng trong các lĩnh vực khác nhau như: Làm vật liệu catốt dung lượng cao cho pin ion-kẽm [14], siêu tụ [15], cảm biến khí [16], quang xúc tác [17], pin mặt trời [18]...

1.1.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5



Hình 1.3. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 : (1): Phun tĩnh điện [23]; (2) Tổng hợp thông qua thấm trên bọt các bon [24].

Vật liệu V_2O_5 cấu trúc nano được tổng hợp bằng các phương pháp vật lý và hoá học khác nhau như : thủy nhiệt [19], lắng đọng hơi hóa học [20], bốc bay chùm electron [21], phun xạ [22]; phun tĩnh điện (Electrospinning) [23], và tổng hợp qua thấm trên bọt các bon [24] và (hình 1.3)... với nhiều loại cấu trúc nano V_2O_5 như: hạt nano, dây nano, thanh nano, bông hoa nano... Trong số những

phương pháp này thủy nhiệt là một phương pháp phổ biến. Tổng hợp các vật liệu nano bằng phương pháp thủy nhiệt được thực hiện dựa trên khả năng thủy phân và khử nước của các muối, cũng như các phản ứng hóa học khác ở áp suất và nhiệt độ cao. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện trong các hệ kín (autoclave) với áp suất cao. Ở nhiệt độ cao, sự hòa tan và khả năng phản ứng của các chất tăng lên. Nhiều tiền chất không tan trong nước ở điều kiện bình thường có thể được sử dụng trong phương pháp thủy nhiệt. Hiện nay quá trình thủy nhiệt đang được sử dụng rộng rãi để tổng hợp nhiều loại vật liệu có cấu trúc nano. Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt là cho phép tạo ra các hạt nano với mức độ tinh thể cao, có thể tổng hợp số lượng lớn vật liệu trong một lần thủy nhiệt, nhiệt độ tổng hợp thấp và thiết bị đơn giản. Ngoài ra, kích thước và hình dạng hạt có thể điều khiển được bằng cách thay đổi điều kiện tổng hợp như nhiệt độ, áp suất, và thời gian phản ứng.

1.1.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu V_2O_5

Theo lý thuyết vùng năng lượng, điện tử tồn tại trong nguyên tử trên những mức năng lượng gián đoạn (các trạng thái dừng). Nhưng trong chất rắn, khi mà các nguyên tử kết hợp lại với nhau thành các khối, thì các mức năng lượng này bị phủ lên nhau, và trở thành các vùng năng lượng và sẽ có ba vùng chính (*hình 1.4*), đó là:

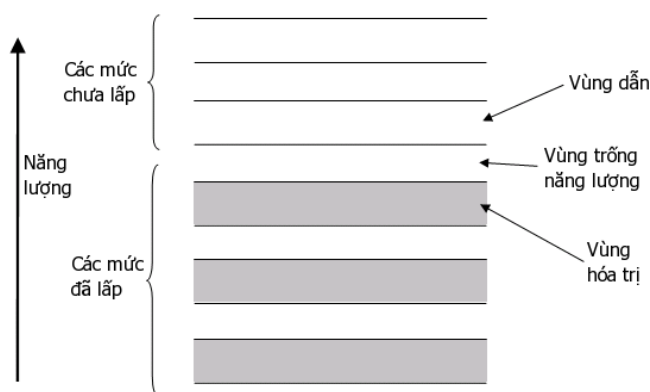
- *Vùng hóa trị*: Là vùng có năng lượng thấp nhất theo thang năng lượng, là vùng mà điện tử bị liên kết mạnh với nguyên tử và không linh động.

- *Vùng dẫn*: Vùng có mức năng lượng cao nhất, là vùng mà điện tử sẽ linh động (như các điện tử tự do) và điện tử ở vùng này sẽ là điện tử dẫn, có nghĩa là chất sẽ có khả năng dẫn điện khi có điện tử tồn tại trên vùng dẫn. Tính dẫn điện tăng khi mật độ điện tử trên vùng dẫn tăng.

- *Vùng cấm*: Là vùng nằm giữa vùng hóa trị và vùng dẫn, không có mức năng lượng nào do đó điện tử không thể tồn tại trên vùng cấm. Nếu bán dẫn pha tạp, có thể xuất hiện các mức năng lượng trong vùng cấm (mức pha tạp). Khoảng

cách giữa đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị gọi là độ rộng vùng cấm, hay năng lượng vùng cấm (Band Gap).

Kim loại có vùng dẫn và vùng hóa trị phủ lên nhau (không có vùng cấm) do đó luôn luôn có điện tử trên vùng dẫn. Các chất bán dẫn có vùng cấm có một độ rộng xác định. Ở không độ tuyệt đối (0°K), mức Fermi nằm giữa vùng cấm, có nghĩa là tất cả các điện tử tồn tại ở vùng hóa trị. Khi chất bán dẫn bị kích thích bởi bức xạ, sẽ có một số điện tử nhận được năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm và nó sẽ nhảy lên vùng dẫn [25].



Hình 1.4. Cấu trúc năng lượng của điện tử trong mạng nguyên tử của chất bán dẫn. Vùng hóa trị được lấp đầy, trong khi vùng dẫn trống. Mức Fermi nằm ở vùng trống năng lượng [25].

Quá trình xúc tác quang của chất bán dẫn xảy ra khi một chất xúc tác quang được chiếu xạ bằng một photon ánh sáng có năng lượng cao hơn năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang đó làm cho điện tử được đẩy từ vùng hóa trị tới vùng dẫn và để lại một lỗ trống trong vùng hóa trị. Lỗ trống vùng hóa trị và điện tử trong vùng dẫn phản ứng với nước và oxi hiện diện trong không khí hoặc nước bao quanh tạo ra hai chất oxi hóa cực mạnh là gốc hydroxy ($\cdot\text{OH}$) và những ion siêu ô xít ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hai tác nhân này sẽ phá hủy cấu trúc của các chất cần phân hủy (chất màu) thành các sản phẩm phân hủy (degradation products), CO_2 và H_2O . Đối với cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu của vật liệu bán dẫn nano V_2O_5 được S.K. Jayaraj và các cộng sự đưa ra cụ thể như sau [26]:

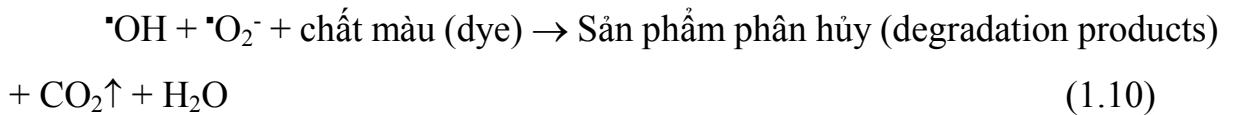
Điện thế của dải dẫn (CB) và dải hóa trị (VB) của V_2O_5 tại điểm có điện tích bằng 0 có thể được đo bằng thực nghiệm theo phương trình [27]:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_{\text{C}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (1.5)$$

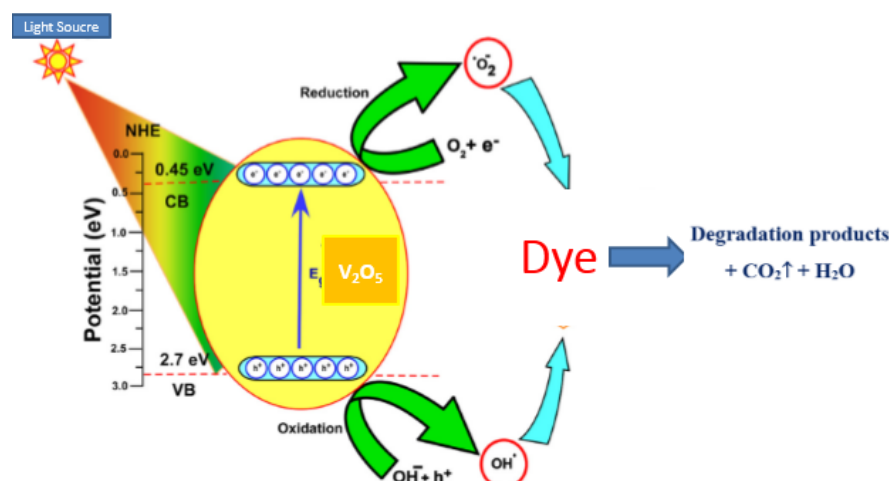
$$E_{\text{VB}} = E_{\text{g}} + E_{\text{CB}} \quad (1.6)$$

Trong đó E_{CB} là thế của đỉnh dải hóa trị, E_{VB} là thế của đỉnh dải dẫn, χ là độ âm điện của chất bán dẫn, E_C là năng lượng của các electron tự do theo thang đo Hydro (4.5 eV) và E_g là năng lượng vùng cấm của V_2O_5 . Độ âm điện của V_2O_5 là 6.1 eV [28]. Trên cơ sở phương trình và dữ liệu trên, E_{VB} và E_{CB} của V_2O_5 được tính tương ứng là vào khoảng 2.745 và 0.455 eV. Sơ đồ dải điện tích của V_2O_5 , sự di chuyển và phân tách điện tích trong V_2O_5 được minh họa trong hình 1.5.

Dưới sự chiếu bức xạ ánh sáng, các electron được kích thích từ dải hóa trị lên dải dẫn và để lại các lỗ trống mang điện tích dương (h^+) trên dải hóa trị. Các lỗ trống này phản ứng với anion OH^- trên bề mặt của chất xúc tác tạo ra gốc tự do $\cdot OH$ [53]:



Các electron được kích thích lên trên dải dẫn có thể di chuyển nhanh sang các thanh nano V_2O_5 và sau đó khử một phần các ion V^{5+} thành V^{4+} , do đó tăng cường sự phân tách và di chuyển của các cặp electron - lỗ trống sau khi được kích thích quang hóa. Các electron được nhận bởi các ion V^{5+} sau đó được chuyển nhanh chóng đến các phân tử ô xy xung quanh để tái tạo V^{4+} và tạo ra các gốc anion siêu ô xít $\cdot O_2^-$. Quá trình này có thể được định nghĩa như là chu trình oxy hóa khử của cặp V^{5+}/V^{4+} , như được đưa ra trong các phương trình phản ứng (1.7) - (1.9) [29]. Gốc hydroxy ($\cdot OH$) và những gốc anion siêu ô xít ($\cdot O_2^-$) đã được biết đến như là hai chất oxi hóa cực mạnh, hai tác nhân này sẽ phá hủy cấu trúc của các chất cần phân hủy (chất màu) thành các sản phẩm phân hủy cùng với CO_2 và H_2O (phương trình 1.10).



Hình 1.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu (dye) của vật liệu V₂O₅ [50].

1.2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU NANO V₂O₅ CHO ỨNG DỤNG QUANG XÚC TÁC

Ứng dụng trong quang xúc tác là một trong những ứng dụng tiềm năng của vật liệu bán dẫn V₂O₅ do tính chất ít độc hại, cân bằng hóa học cao, và độ rộng vùng cấm khoảng 2,2 – 2,8 eV phù hợp với ứng dụng quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Các nghiên cứu về V₂O₅ cho ứng dụng quang xúc tác ở Việt Nam còn hạn chế. Các nghiên cứu về lĩnh vực này trên thế giới gần đây có thể kể đến:

1- K. Karthik và các cộng sự (Khoa Vật lý, Đại học Bharathidasan, Tiruchirappalli, Ấn Độ) nghiên cứu tổng hợp hạt nano V₂O₅ bằng phương pháp siêu âm nhằm ứng dụng cho quang xúc tác phân hủy dung dịch Rose Bengal. Kết quả cho thấy, các hạt nano V₂O₅ này có thể phân hủy hoàn toàn dung dịch Rose Bengal sau 150 phút chiếu sáng dưới ánh sáng mặt trời [30].

2- Santhosh Kumar Jayaraj và các cộng sự (Trung tâm Khoa học và Công nghệ nano, Đại học Pondichry, Kalapet, Puducherry, Ấn Độ) tổng hợp thành nano V₂O₅ bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng cho quang xúc tác phân hủy các dung dịch Rhodamine 6G (Rh-6G), metyl da cam (MO) và xanh methylen (MB) dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy được. Hiệu suất phân hủy cho Rh-6G = 85%, MO = 48% và MB = 24% sau 300 phút chiếu sáng dưới ánh sáng nhìn thấy [18].

3- Viruntachar Kruefu và các cộng sự (Khoa Khoa học, Đại học Maejo, Chiang Mai, Thái Lan) sử dụng phương pháp phun phủ nhiệt phân tổng hợp hạt nano V_2O_5 kích thước khoảng 30 nm cho ứng dụng phân huỷ dung dịch Xanh Methylen, kết quả cho thấy có đến 81% dung dịch Xanh Methylen đã bị phân huỷ sau 120 phút chiếu sáng dưới ánh sáng nhìn thấy [31].

4- Elaheh Aawani và các cộng sự (Khoa Vật lý, Đại học SEM Nam, Iran), tổng hợp Vật liệu nano graphen ô xít (rGO) - V_2O_5 cho ứng dụng quang xúc tác phân huỷ dung dịch Xanh Methylen. Kết quả cho thấy hiệu suất phân huỷ tối đa khử màu dung dịch Xanh Methylen bằng vật liệu nano rGO- V_2O_5 là khoảng 85% sau 255 phút chiếu sáng bằng đèn thủy ngân [32].

5- Qing Shi và các cộng sự (Khoa Công nghệ, Đại học khoa học và công nghệ Harbin, Trung Quốc) sử dụng phương pháp thủy nhiệt tổng hợp tổ hợp nano V_2O_5/ZnO cho phản ứng quang xúc tác phân huỷ Xanh Metylen (MB) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy. Kết quả cho thấy tổ hợp nano nanocomposie V_2O_5/ZnO có tốc độ phân huỷ quang xúc tác cao hơn 2 lần so với ZnO đơn lẻ [33].

Tóm lại, V_2O_5 có nhiều tiềm năng ứng dụng cho quang xúc tác phân huỷ chất màu hữu cơ. Tuy vậy, cho đến nay vẫn thiếu các nghiên cứu một cách có hệ thống ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên tính chất cũng như khả năng ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 tạo thành.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO V_2O_5

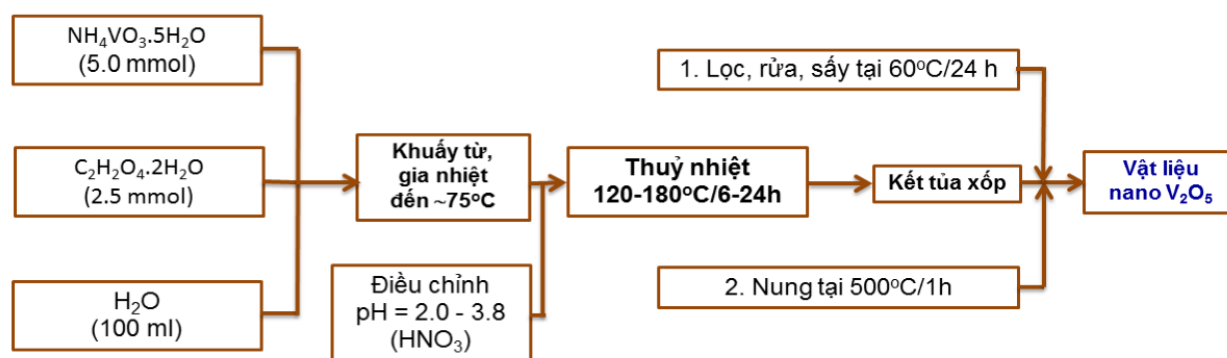
Để tiến hành tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 chúng tôi sử dụng các hóa chất, dụng cụ và thiết bị sau:

Hóa chất: $NH_4VO_3 \cdot 5H_2O$, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, HNO_3 , nước cất, cồn tinh khiết.

Thiết bị, dụng cụ: Bình thủy nhiệt, máy khuấy từ gia nhiệt, máy ly tâm điện, cân phân tích, lò nung, tủ sấy, máy đo pH, cốc, ống đong, đĩa thủy tinh.

Tất cả các hóa chất, dụng cụ đều có đầy đủ tại phòng thí nghiệm Hóa học và Vật lý trường Đại học Hoa Lư.

Vật liệu nano V_2O_5 được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình cụ thể được chúng tôi trình bày dưới đây (hình 2.1):



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano V_2O_5 .

Lấy 0.585 g (5.0 mmol) $NH_4VO_3 \cdot 5H_2O$ và 0.315 g (2.5 mmol) $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ hòa tan hoàn toàn trong 100 ml nước khử ion bằng máy khuấy từ, gia nhiệt đến 75°C. Khi hỗn hợp được hòa tan hoàn toàn, nhỏ từ từ axit HNO_3 vào hỗn hợp trên để điều chỉnh pH (chúng tôi tiến hành điều chỉnh pH với 3 giá trị là 2.0, 2.7, 3.8 cho 3 mẫu vật liệu). Cho hỗn hợp dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt (100 ml) và tiến hành ủ ở 120, 150 và 180°C trong thời gian 6, 16 và 24h. Sản phẩm kết tủa thu được được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và cồn, sau đó tiến hành quay ly tâm với tốc độ 5900 rpm và đem sấy khô trong tủ sấy ở 60°C qua đêm. Tiếp theo, sản phẩm kết tủa được đem nung trong lò nung ở 500°C trong vòng 1h để thu được vật liệu nano V_2O_5 .

Với việc điều chỉnh độ pH, nhiệt độ, thời gian trong quá trình thủy nhiệt để tạo vật liệu nano V_2O_5 chúng tôi thu được các hệ mẫu vật liệu như trong *bảng 2.1* dưới đây:

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu nano V_2O_5 tổng hợp được ở các điều kiện thủy nhiệt khác nhau.

TT	Nhiệt độ thủy nhiệt ($^{\circ}C$)	pH	Thời gian thủy nhiệt (h)
1	120	3,8	6
2	150	3,8	6
3	180	3,8	6
4	180	2,7 (HNO₃)	6
5	180	2,0 (HNO₃)	6
6	150	3,8	16
7	150	3,8	24

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

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

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

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu nano V_2O_5 tổng hợp được. Ảnh SEM được chụp bằng máy Hitachi S-4800 tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp phổ Raman

Phổ Raman ghi nhận các thông tin về mức năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử hay mạng tinh thể. Các mức năng lượng này là đặc trưng cho từng nguyên tử. Phổ Raman được đo tại Viện Vật lý Kỹ thuật – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trên máy Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{exc} = 632.8$ nm).

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

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

Nam.

2.2.4. Phương pháp phổ Tử ngoại – Khả kiến (UV – Vis)

Phổ UV-VIS được sử dụng để xác định độ truyền qua, hấp thụ. Dựa vào phổ UV – Vis, độ rộng vùng cấm của mẫu được tính toán theo phương trình Taunc [34]:

$$(\alpha h \nu)^{0.5} = A(h\nu - E_g) \quad (2.1)$$

Trong đó h là hằng số Plank; E_g là độ rộng vùng cấm; ν là tần số ánh sáng tới; $\alpha = [\ln(1/T)]/t$, với T là độ truyền qua, t là bề dày cuvet; A là hằng số tỷ lệ. Hệ đo UV – Vis chúng tôi sử dụng là máy PG-T90, UK (tại phòng thí nghiệm Vật lý - trường Đại học Hoa Lư).

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

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

2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO V_2O_5

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

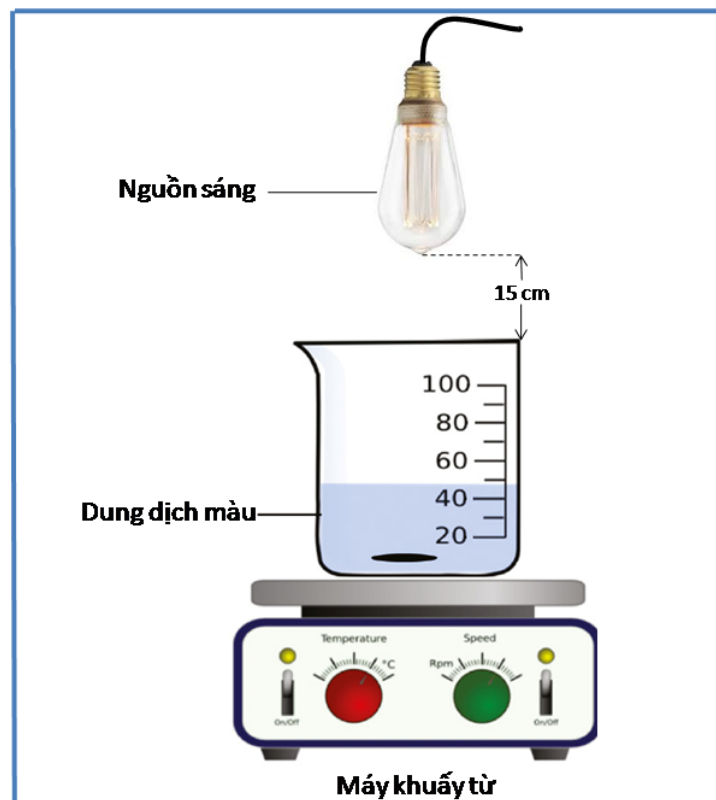
Hiệu suất phân hủy chất màu bởi chất xúc tác quang là vật liệu V_2O_5 đã được xác định thông qua xác định nồng độ chất màu còn lại trong dung dịch dựa vào độ hấp thụ tại bước sóng đặc trưng trong phổ hấp thụ UV – vis của chất màu. Để xác định nồng độ của chất màu dựa vào phổ hấp thụ, chúng tôi xây dựng đường chuẩn nồng độ của các chất bằng máy quang phổ UV - Vis, đường chuẩn cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính của độ hấp thụ vào nồng độ chất màu tan trong dung dịch. Trong phép phân tích nồng độ, dựa vào đường chuẩn nồng độ đã xây dựng, phần mềm UVWin trong máy quang phổ PG-T90 sẽ cho biết nồng độ của các mẫu cần xác định. Từ kết quả đo nồng độ ở bước sóng λ_{max} của chất màu, hiệu suất phân hủy chất màu được xác định theo công thức:

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

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

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

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 được khảo sát với các chất màu nồng độ 20 mg/l và bức xạ phát ra bởi ánh sáng mặt trời, đèn compact (120 W, 6500K) hoặc đèn tử ngoại (365 nm, 40 W). Trong mỗi thí nghiệm vật liệu V_2O_5 cùng với 100 ml dung dịch chất màu đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối (dark) trong thời gian 45 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa chất màu và V_2O_5 . Chiếu sáng dung dịch sau đó theo chu kỳ 30 phút, 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu V_2O_5 (hình 2.2). Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK).



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

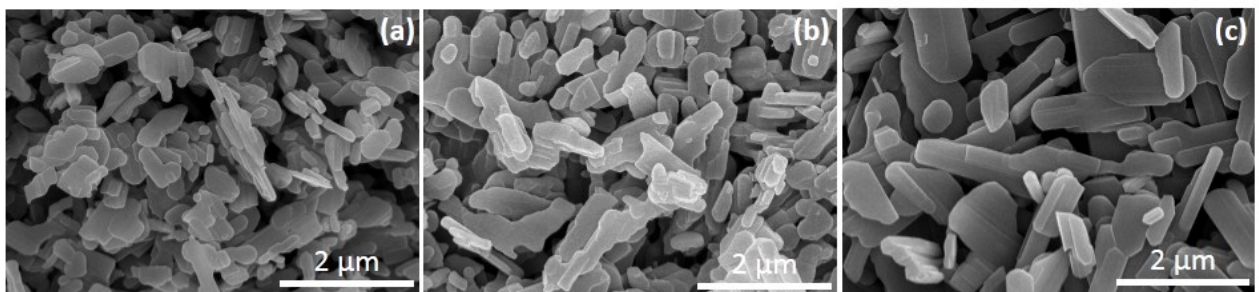
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ẢNH HƯỞNG CỦA pH LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO V_2O_5

Để khảo sát ảnh hưởng của pH, chúng tôi tiến hành điều chỉnh pH bằng dung dịch axit HNO_3 trước khi thủy nhiệt với các giá trị pH từ thấp đến cao là 2.0, 2.7 và 01 mẫu không điều chỉnh có giá trị pH là 3.8. Sau đó các mẫu được đem thủy nhiệt tại nhiệt độ $180^\circ C$ trong thời gian 6h, kết tủa thu được được đem nung trong không khí ở $500^\circ C$ trong 1h để thu được vật liệu nano V_2O_5 . Các kết quả về sự ảnh hưởng của pH lên hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch MB được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

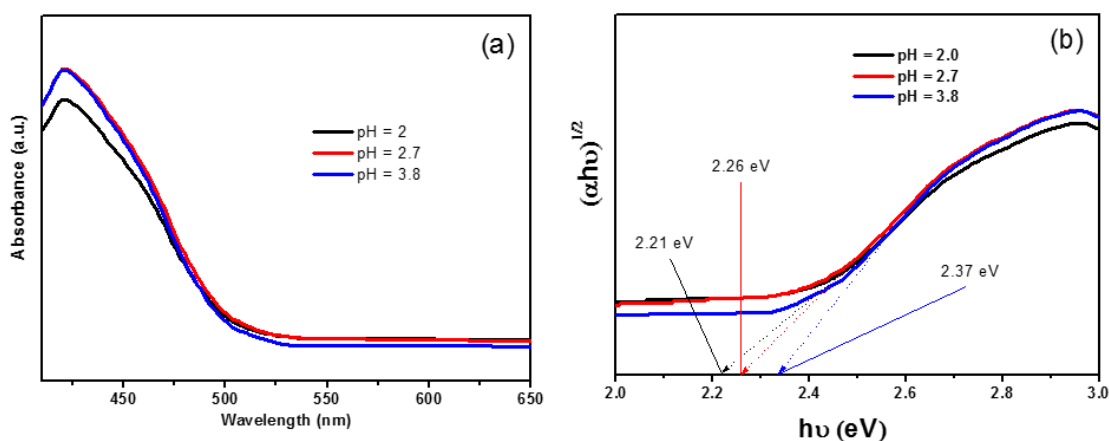
Hình 3.1 là kết quả chụp ảnh SEM của 3 mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau sau khi thủy nhiệt và nung trong không khí. Từ ảnh SEM có thể thấy rằng tất cả 3 mẫu đều tạo ra các cấu trúc nano phần lớn có dạng tấm, và có một số các thanh, các tấm và thanh tách rời nhau, một số ít kết lại thành các đám nhỏ. Kích thước trung bình của các tấm ước lượng vào khoảng 150 nm chiều rộng và khoảng 1 μm chiều dài. Ở mẫu không sử dụng HNO_3 để điều chỉnh pH (hình 3.1c, pH = 3.8), các thanh được tạo ra nhiều hơn và có ít sự kết tụ hơn, tạo nên nhiều khoảng trống và tăng cường được bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và chất màu cần phân hủy. Như vậy từ kết quả ảnh SEM có thể dự đoán độ pH đã không ảnh hưởng nhiều đến hình thái của vật liệu tạo thành.



Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau: (a) - pH = 2.0, (b) - pH = 2.7, (c) - pH = 3.8 (không điều chỉnh).

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

Hình 3.2a là phổ UV – Vis của 3 mẫu vật liệu tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau. Trên hình ta có thể quan sát thấy một dải hấp thụ rộng trong phạm vi bước sóng 400 đến 500 nm. Sự hấp thụ mạnh ở vùng cận UV và mở rộng đến vùng khả kiến, thường liên quan đến quá trình chuyển điện tích từ dải hóa trị O-2p sang Orbital V-3d trống [35]. Đỉnh hấp thụ trong phạm vi khoảng 420 nm xảy ra khi các ion V^{5+} chiếm vị trí mạng tinh thể bát diện [36]. Năng lượng vùng cấm (hình 3.2b) được tính toán từ phương trình Taucn của các mẫu có giá trị lần lượt là 2.21, 2.26, 2.37 eV tương ứng với các giá trị pH là 2.0, 2.7 và 3.8, các giá trị năng lượng vùng cấm này được quy là sự chuyển đổi trực tiếp từ các dải 2p của ô xy bị chiếm sang các dải 3d của Vanadi không bị chiếm trong V_2O_5 [37] các giá trị năng lượng vùng cấm này tương đương với năng lượng vùng cấm của V_2O_5 và thích hợp cho quang xúc tác dưới ánh sáng trong vùng nhìn thấy.



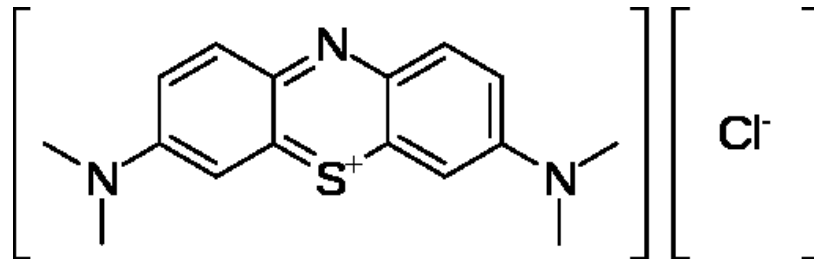
Hình 3.2. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau.

3.1.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Xanh methylen (MB)

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch MB trong tất cả các thí nghiệm của chúng tôi được khảo sát tại nồng độ là 20 mg/l, khối lượng chất xúc tác là 0.05g dưới bức xạ phát ra bởi đèn compact.

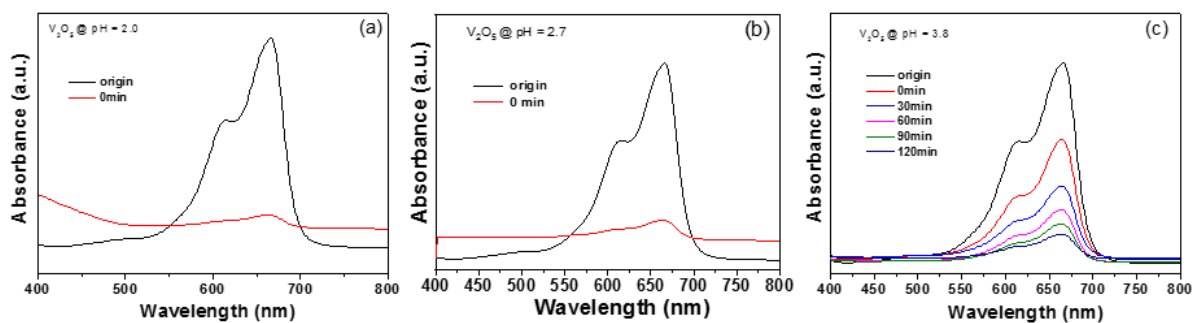
MB (hình 3.3), còn được gọi là methylthionium clorua, tetramethylthionine chlorhydrate, glutylene, methylthionium chloride... là một loại thuốc nhuộm bazơ cation [38]. MB là một chất có màu xanh đậm, có mùi nhẹ,

ổn định ở nhiệt độ phòng, phân hủy ở 100 - 110°C. Dạng dung dịch 1% có pH từ 3.0 – 4.5. MB hòa tan được trong nước (43.600 mg/l ở 25°C) và trong các dung môi ethanol, chloroform, axit axetic và glyxerol; ít tan trong pyridine; không tan trong xylene và axit oleic. MB được Heinrich Caro điều chế lần đầu tiên vào năm 1876 [39].



Hình 3.3. Công thức cấu tạo của MB [40].

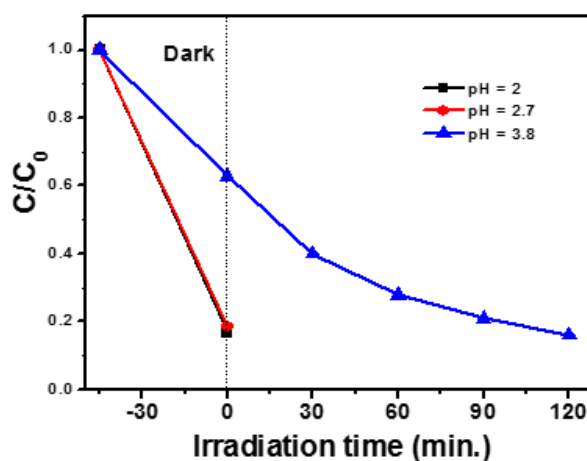
Hình 3.4 là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB được đo trước khi khuấy trong tối, sau khi khuấy trong tối 45 phút (kí hiệu 0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng bằng ánh sáng đèn compact với sự xúc tác của 3 mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại 3 giá trị pH khác nhau. Đối với 2 mẫu tổng hợp sử dụng HNO_3 để điều chỉnh pH ở hai giá trị là 2.0 và 2.7 (Hình 3.4a, 3.4b) có thể quan sát thấy rằng, sau khi khuấy trong tối 45 phút thì cường độ hấp thụ tại bước sóng 664nm của MB giảm rất mạnh (khoảng 82%, hình 3.5). Như vậy hai mẫu này thể hiện đặc trưng hấp phụ MB chứ không thể hiện đặc tính quang xúc tác với MB.



Hình 3.4. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau:
(a) - pH = 2.0, (b) - pH = 2.7, (c) - pH = 3.8 (không điều chỉnh).

Đối với mẫu không điều chỉnh pH (pH = 3.8, hình 3.4c), có thể quan sát thấy rằng mẫu này thể hiện đặc trưng quang xúc tác khi so sánh với hai mẫu điều chỉnh pH, mẫu không điều chỉnh pH này chỉ hấp thụ khoảng 35% MB sau 45 phút

khuấy trong tối, khi chiếu sáng, cường độ hấp thụ tại bước sóng 664nm của MB giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng và gần như biến mất sau khoảng thời 120 phút. Sự giảm dần nồng độ của MB được thể hiện chi tiết trên hình 3.5 (C_0 là nồng độ ban đầu của MB, ở đây là 20 mg/l, C là nồng độ đo tại thời điểm t), với mẫu không điều chỉnh pH, hiệu suất phân hủy MB đạt khoảng 20% sau 30 phút đầu tiên, sau đó nồng độ MB giảm dần và chạm tới ~ 90% sau 120 phút chiếu bức xạ.



Hình 3.5. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau.

Như vậy, kết hợp phân tích ảnh SEM, phổ UV – Vis và kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của 3 mẫu tổng hợp tại 3 giá trị pH khác nhau, có thể khẳng định rằng tại điều kiện không cần điều chỉnh pH bằng axit HNO_3 (giá trị pH ban đầu 3.8) là điều kiện pH tối ưu để tạo ra được vật liệu V_2O_5 đồng đều về cấu trúc, hình thái cũng như cho khả năng quang xúc tác tốt nhất dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy. Chúng tôi tiến hành giữ nguyên giá trị pH = 3.8 và thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên hình thái, cấu trúc cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 .

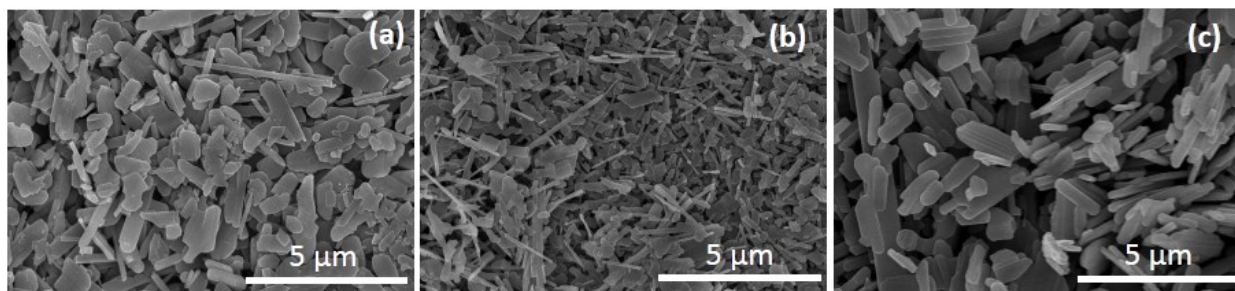
3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU V_2O_5

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt, sau khi hòa tan các tiền chất và cho vào bình thủy nhiệt tại 3 nhiệt độ khác nhau cho 3 mẫu là: 120°C, 150°C, 180°C trong thời gian 6h, kết tủa thu được được đem nung trong không khí ở 500°C trong 1h để thu được vật liệu nano V_2O_5 . Các kết quả về sự ảnh hưởng của

nhệt độ thủy nhiệt lên hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch MB được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.2.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình 3.6 là kết quả ảnh SEM của 3 mẫu tổng hợp tại 3 nhiệt độ thủy nhiệt 120°C, 150°C và 180°C. Kết quả cho thấy tại cả 3 giá trị nhiệt độ đều tạo ra các cấu trúc với kích thước nano. Tại nhiệt độ 150°C (hình 3.6b) có thể quan sát thấy số lượng lớn các thanh nano chiều rộng khoảng 100 nm và chiều dài từ 1 đến 5 μm , còn lại là các tấm nano đan xen, các tấm và thanh gần như tách biệt nhau. Việc tạo ra nhiều hơn các thanh với đường kính nhỏ, không bị kết đám sẽ tạo ra nhiều diện tích tiếp xúc với chất màu hơn trong phản ứng quang xúc tác, từ đó tăng cường được hiệu suất của quá trình quang xúc tác. Tại 120°C (hình 3.6a) chủ yếu tạo ra các tấm nano có kích thước lớn, ít thấy xuất hiện các thanh. Đối với hai giá trị nhiệt độ còn lại là 180°C (hình 3.6c) thì chỉ thấy chủ yếu là các tấm nano xuất hiện.

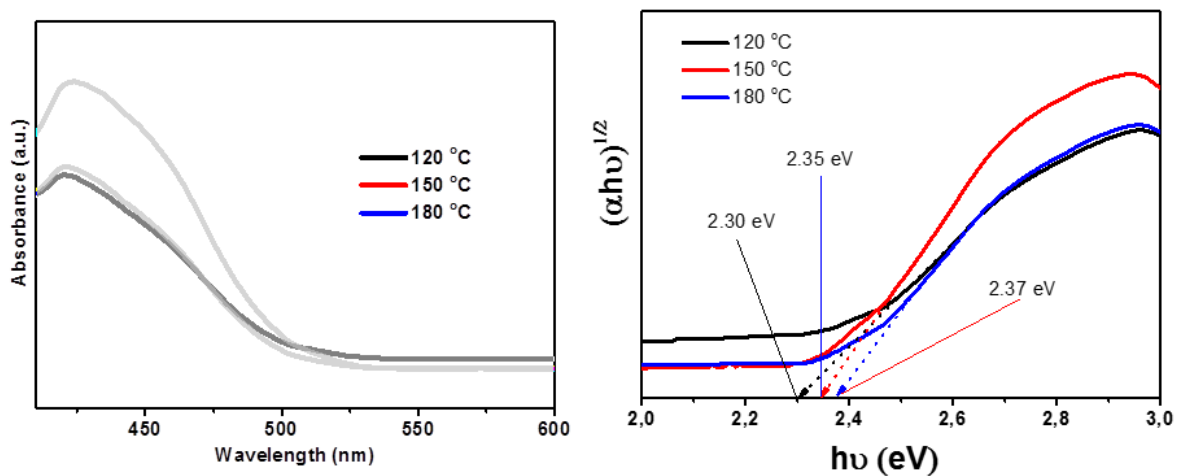


Hình 3.6. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau: (a) – 120°C, (b) – 150°C, (c) – 180°C.

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

Hình 3.7 là phổ UV – Vis và giá trị năng lượng vùng cấm tính toán từ phương trình Tauc của 3 mẫu tổng hợp tại 3 nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Trên hình 3.7a ta cũng có thể quan sát thấy một dải hấp thụ rộng trong phạm vi bước sóng 400 đến 500 nm như trong trường hợp của 3 mẫu điều chỉnh pH ở trên, Mặt khác, ở cả 3 mẫu điều chỉnh nhiệt độ thủy nhiệt này cũng đều xuất hiện đỉnh hấp thụ xảy ra khi các ion V^{5+} chiếm vị trí mạng tinh thể bát diện tại bước sóng 420 nm. Năng lượng vùng cấm (hình 3.7b) của các mẫu tăng nhẹ theo nhiệt độ thủy nhiệt, với giá trị lần lượt là 2.30, 2.35 và 2.37 eV tương ứng với các nhiệt độ thủy

nhiệt: 120°C, 150°C và 180°C, các giá trị năng lượng vùng cấm này có sự tương đồng với báo cáo trước đây về năng lượng vùng cấm của vật liệu V₂O₅ [41]. Điều này có thể giải thích là khi nhiệt độ tăng, biên độ dao động nguyên tử cũng tăng dẫn đến năng lượng vùng cấm lớn hơn. Mặt khác, sự tương tác giữa các phonon mạng và các electron hoặc lỗ trống tự do sẽ ảnh hưởng đến năng lượng vùng cấm ở một mức độ nhất định. Về cơ bản, một trong những cơ chế kích thích electron vào dải dẫn được quy cho năng lượng nhiệt và do đó độ dẫn của chất bán dẫn phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ [42].

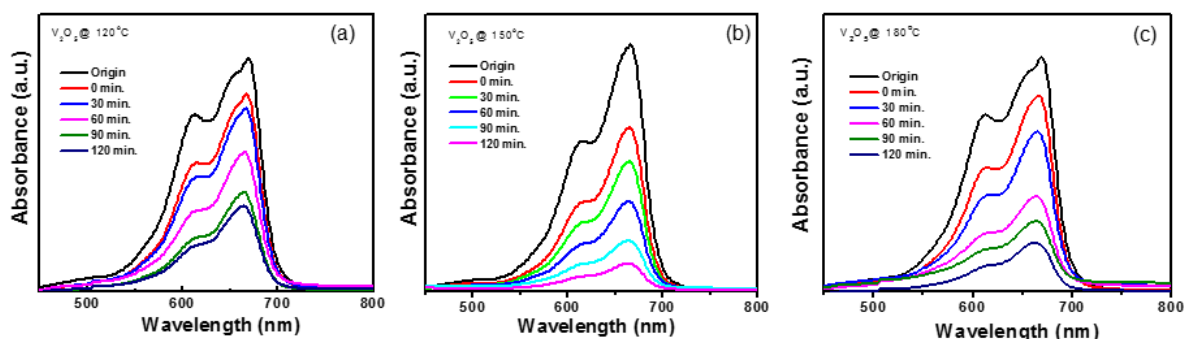


Hình 3.7. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V₂O₅ tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau.

3.2.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB

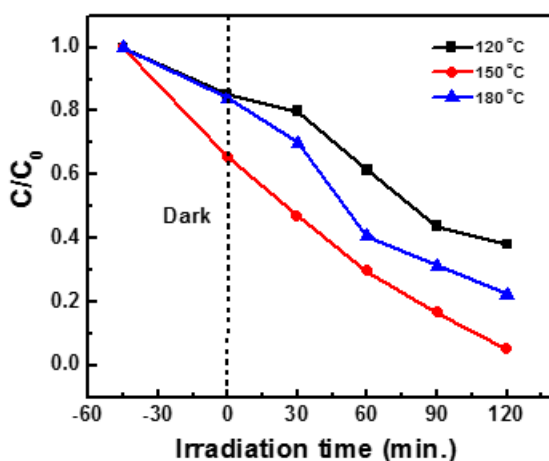
Hình 3.8 là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB khi được khuấy với chất xúc tác V₂O₅ dưới bức xạ phát ra bởi đèn compact. Đường màu đen (origin) biểu thị phổ của dung dịch MB ban đầu (20mg/l) trước khi đưa vào chất xúc tác V₂O₅, đường màu đỏ (0 min) biểu thị phổ của dung dịch MB sau khi đưa chất xúc tác vào và khuấy trong tối 45 phút. Các đường còn lại là phổ của dung dịch MB tại các thời điểm cách nhau 30 phút được rút ra từ thí nghiệm (từ 30 phút đến 120 phút). Đối với mẫu 150°C (hình 3.8b), sau 45 phút khuấy trong tối hấp thụ khoảng 35% MB, khi chiếu sáng, cường độ hấp thụ tại bước sóng 664nm của MB giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng và gần như biến mất sau khoảng thời 120 phút. Hai mẫu còn lại là 120°C (hình 3.8a) và 180°C (hình 3.8c) chỉ hấp phụ khoảng 15% dung dịch MB sau khi khuấy trong tối và cường độ phổ cũng giảm dần khi

tăng thời gian chiếu sáng, nhưng so với mẫu 150°C đến thời điểm 120 phút thì sự suy giảm cường độ hấp thụ của MB là kém hơn, trong đó suy giảm ít nhất là ở mẫu 120°C.



Hình 3.8. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau: (a) – 120°C, (b) – 150°C, (c) – 180°C.

Hình 3.9 là đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau. Có thể thấy rằng tốc độ và hiệu suất phân hủy MB của mẫu 150°C là nhanh nhất khi so sánh với hai mẫu còn lại. Điều này phù hợp với kết quả ảnh SEM vừa phân tích ở trên, do mẫu 150°C có nhiều thanh nano V_2O_5 nhỏ hơn, không bị kết dính với nhau, do đó tăng cường được diện tích bề mặt tiếp xúc giữa V_2O_5 và MB, từ đó tăng cường được khả năng quang xúc tác phân hủy MB của nó.



Hình 3.9. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau.

Như vậy, kết hợp phân tích ảnh SEM, phổ UV – Vis và kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của 3 mẫu tổng hợp tại 3 giá trị nhiệt độ thủy

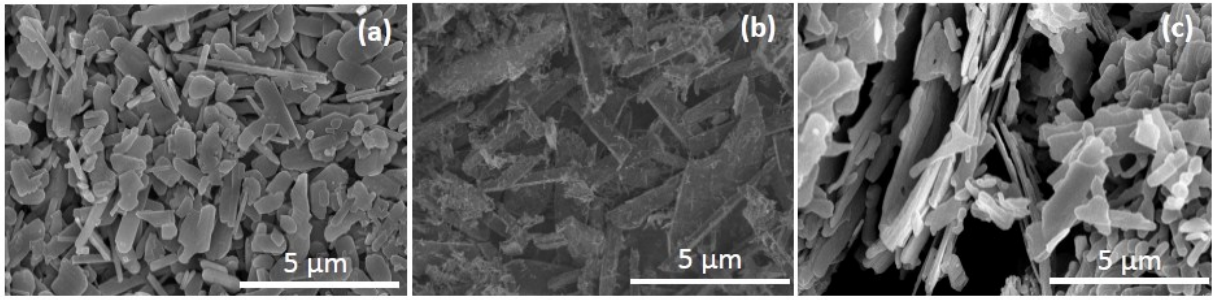
nhệt khác nhau, có thể khẳng định rằng tại điều kiện nhiệt độ thủy nhiệt 150°C là điều kiện nhiệt độ tối ưu để tổng hợp vật liệu để tổng hợp vật liệu V_2O_5 có về cấu trúc, hình thái cũng như cho khả năng quang xúc tác tốt nhất dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy. Chúng tôi tiến hành giữ nguyên giá trị nhiệt độ thủy nhiệt 150°C và thay đổi thời gian thủy nhiệt để khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên hình thái, cấu trúc cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 .

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN THỦY NHIỆT LÊN HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU V_2O_5

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt, sau khi hòa tan các tiền chất và cho vào bình thủy nhiệt tại nhiệt độ 150°C trong thời gian 6h, 16h và 24h cho 3 mẫu vật liệu V_2O_5 . Kết tủa thu được được đem nung trong không khí ở 500°C trong 1h để thu được vật liệu nano V_2O_5 . Các kết quả về sự ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch MB được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.3.1. Kết quả chụp ảnh SEM

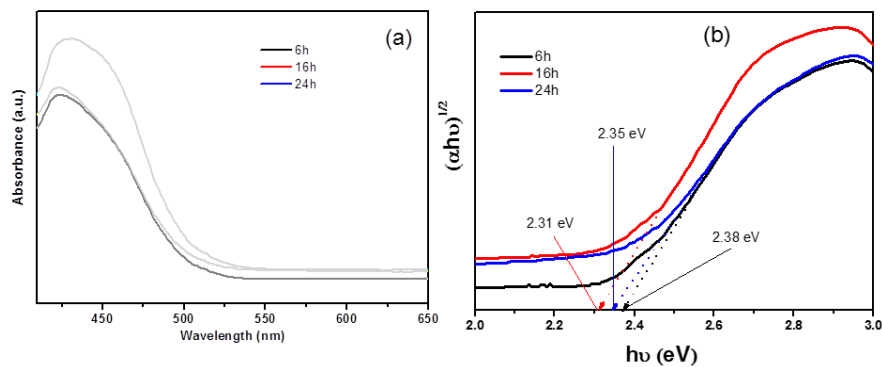
Hình 3.10 là ảnh SEM của 3 mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại 3 thời gian thủy nhiệt khác nhau là 6h, 16h và 24h. Trên ảnh SEM có thể quan sát thấy tại thời gian thủy nhiệt là 6h (*hình 3.10a*) thì vật liệu tạo ra có hình dạng các thanh và các tấm với kích thước nhỏ hơn so với hai mẫu thủy nhiệt tại 16h và 24h. Ở mẫu 16h (*hình 3.10b*) thì các thanh có kích thước khá lớn (chiều rộng cỡ 1 đến 3 μm , chiều dài khoảng 5 μm), đối với mẫu 24h (*hình 3.10c*) thì các thanh và tấm gần như kết tụ lại với nhau thành đám, ít thấy các thanh riêng lẻ, các đám thanh và tấm ước lượng cỡ khoảng 5 μm).



Hình 3.10. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau: (a) – 6h, (b) – 16h, (c) – 24h.

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

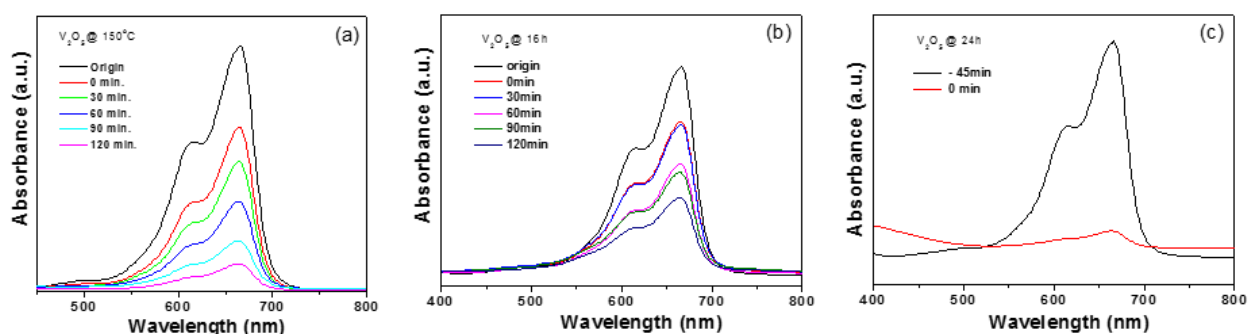
Phổ UV – Vis và giá trị năng lượng vùng cấm tính toán từ phương trình Taunc của 3 mẫu tổng hợp tại 3 thời gian thủy nhiệt khác nhau được thể hiện trên hình 3.11. Trên hình 3.11a ta cũng có thể quan sát thấy một dải hấp thụ rộng trong phạm vi bước sóng 400 đến 500 nm như trong trường hợp của 3 mẫu điều chỉnh pH và 3 mẫu điều chỉnh nhiệt độ thủy nhiệt vừa phân tích ở trên. Bên cạnh đó, ở cả 3 mẫu điều chỉnh thời gian thủy nhiệt này cũng đều xuất hiện đỉnh hấp thụ xảy ra khi các ion V^{5+} chiếm vị trí mạng tinh thể bát diện tại bước sóng 420 nm giống như các mẫu tổng hợp trước đó. Năng lượng vùng cấm (hình 3.11b) của các mẫu tăng nhẹ theo nhiệt độ thủy nhiệt, với giá trị lần lượt là 2.31, 2.35 và 2.38 eV tương ứng với các thời gian thủy nhiệt: 6h, 16h và 24h, các giá trị năng lượng vùng cấm này cũng có sự tương đồng với báo cáo trước đây về năng lượng vùng cấm của vật liệu V_2O_5 [41]. Sự khác nhau về năng lượng vùng cấm có thể là do sự khác nhau về kích thước tinh thể giữa các mẫu [43].



Hình 3.11. Phổ UV - Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau.

3.3.3. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB

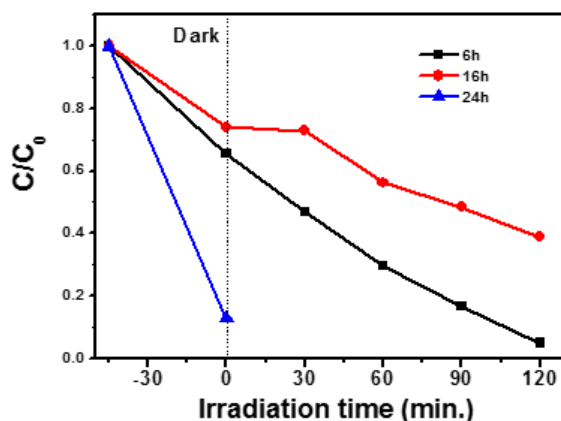
Hình 3.12 là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB được đo trước khi khuấy trong tối (origin), sau khi khuấy trong tối 45 phút (0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng bằng ánh sáng đèn compact với sự xúc tác của 3 mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại 3 thời gian thủy nhiệt khác nhau (6h, 16h, 24h). Đối với mẫu tổng hợp tại thời điểm 24h (Hình 3.12c) có thể quan sát thấy rằng sau khi khuấy trong tối 45 phút thì cường độ hấp thụ tại bước sóng 664nm của MB giảm rất mạnh (khoảng 80%). Như vậy mẫu này thể hiện đặc trưng hấp phụ rất. Hai mẫu tổng hợp tại 16 và 24h đều thể hiện rất rõ đặc tính quang xúc tác. Trong đó mẫu 150°C sau thời gian khuấy 120 phút với sự xúc tác của vật liệu V_2O_5 dưới bức xạ đèn compact (hình 3.12a) thì cường độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 664 nm của MB giảm mạnh hơn khi so sánh với mẫu tổng hợp tại thời gian thủy nhiệt 16h (hình 3.12b).



Hình 3.12. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau: (a) – 6h, (b) – 16h, (c) – 24h.

Hình 3.13 là đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại các thời gian thủy nhiệt khác nhau. Có thể thấy rằng, ngoại trừ sự hấp phụ của mẫu 24h với dung dịch MB, tốc độ và hiệu suất phân hủy MB của mẫu thủy nhiệt 6h là nhanh nhất khi so sánh với mẫu 16h còn lại. Điều này phù hợp với kết quả ảnh SEM vừa phân tích ở trên, mẫu thủy nhiệt 6h có nhiều thanh và tấm nano V_2O_5 với kích thước nhỏ hơn và không bị kết dính với nhau, do đó tăng cường được diện tích bề mặt tiếp xúc giữa

V_2O_5 và MB, từ đó tăng cường được khả năng quang xúc tác phân hủy MB của nó.



Hình 3.13. Đường phụ thuộc C/C_0 của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại thời gian thủy nhiệt khác nhau.

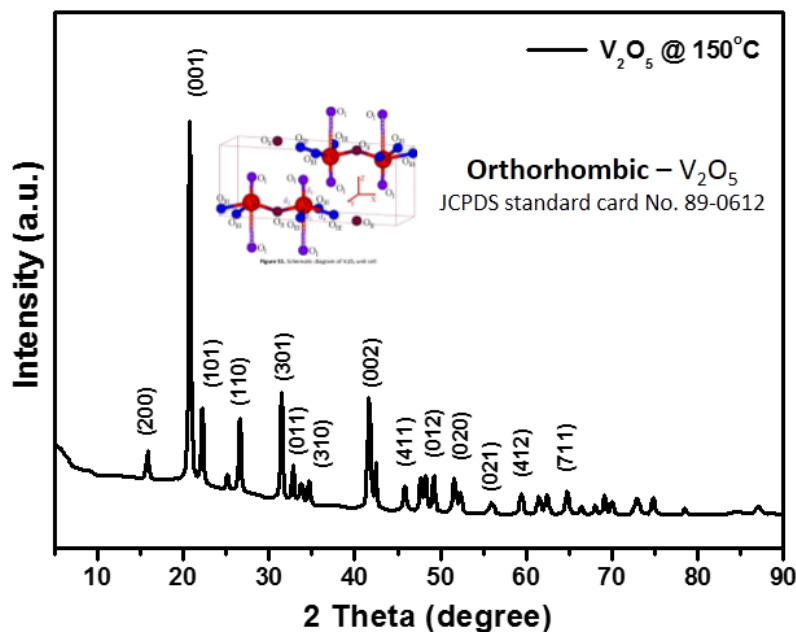
Như vậy, với sự khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu V_2O_5 cho ứng dụng quang xúc (pH, nhiệt độ, thời gian thủy nhiệt) bằng việc chụp ảnh SEM, đo phổ hấp thụ và đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch MB dưới ánh sáng đèn compact, có thể kết luận rằng tại nhiệt độ thủy nhiệt là 150°C trong thời gian 6h và không điều chỉnh pH là điều kiện tốt nhất để tổng hợp vật liệu V_2O_5 với hình thái và cấu trúc tối ưu cho ứng dụng quang xúc tác phân hủy dung dịch MB. Chúng tôi lựa chọn mẫu này để đánh giá cụ thể về cấu trúc, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của nó với một số chất màu khác (tím tinh thể, congo đỏ). Kết quả cụ thể được chúng tôi trình bày chi tiết dưới đây.

3.4. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MẪU TỔNG HỢP TẠI ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU ($150^\circ\text{C}/6\text{h}$, không điều chỉnh pH)

3.4.1. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 3.14 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu V_2O_5 , với sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc nhiễu xạ 2θ lần lượt là $20,8^\circ$; $22,2^\circ$; $26,7^\circ$; $31,5^\circ$; $41,7^\circ$ và $49,3^\circ$ tương ứng với các mặt (001), (110), (101), (400), (020) và (021) đặc trưng của mạng tinh thể V_2O_5 có cấu trúc Orthorhombic (JCPDS standard card No. 89-0612) [44]. Các đỉnh nhiễu xạ đều có cường độ lớn và các đỉnh nhọn và

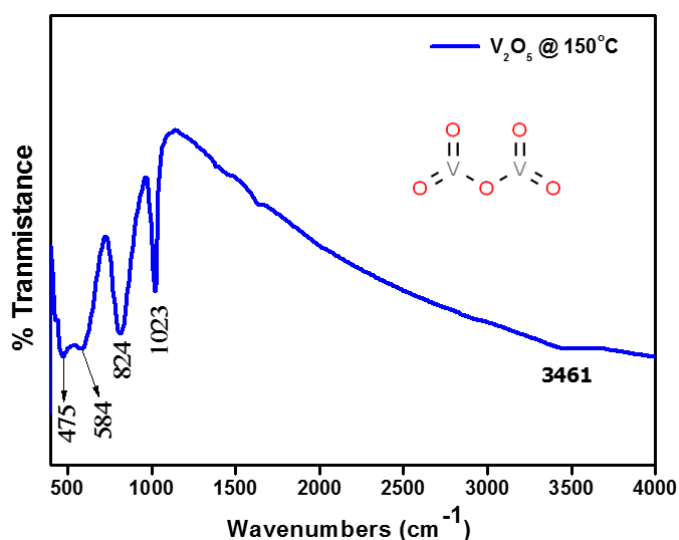
không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ tạp chất chứng tỏ mẫu tổng hợp được có độ kết tinh cao của pha tinh thể Orthorhombic.



Hình 3.14. Phổ XRD của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$.

3.4.2. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

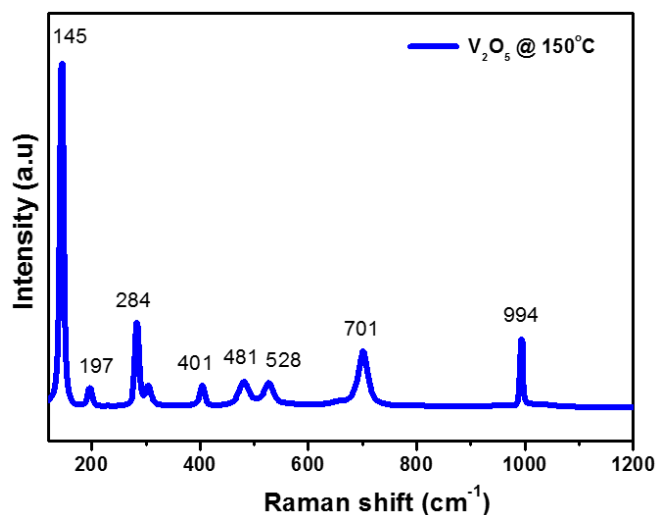
Hình 3.15 là phổ FTIR của vật liệu nano V_2O_5 . Phép phân tích FTIR được thực hiện trong dải $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ để xác nhận các liên kết hóa học và các nhóm chức tồn tại trong V_2O_5 . Như được chỉ ra trong Hình 3.14, dao động của liên kết $V = O$ ở số sóng 1023 cm^{-1} đặc trưng cho mức độ oxy hóa 5^+ trong V_2O_5 . Ba dải hấp thụ ở các mức 475 , 598 và 824 cm^{-1} có thể được quy cho các chế độ rung đối xứng và không đối xứng của liên kết $V-O-V$ trong V_2O_5 . Đỉnh ở 3461 cm^{-1} tương ứng với dao động rung của liên kết $O-H$, điều này có nghĩa là vẫn còn một số phân tử nước giữa các lớp V_2O_5 [45].



Hình 3.15. Phổ FTIR của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$.

3.4.3. Kết quả đo phổ tán xạ Raman

Phổ tán xạ Raman là phương pháp thích hợp giúp xác định cấu trúc vật liệu, xác định thành phần cấu tạo trong trong mẫu. Hình 3.16 cho thấy phổ Raman của vật liệu nano V_2O_5 . Đỉnh Raman nằm ở các vị trí số sóng 145, 197, 284, 401, 481, 528, 701 và 994 cm^{-1} , tương ứng với các chế độ rung của pha tinh thể Orthomobic V_2O_5 [46]. Đỉnh quan sát được ở các số sóng 145 và 995 cm^{-1} tương ứng với các rung động của chuỗi liên kết V-O-V và chế độ kéo của liên kết V = O [47].

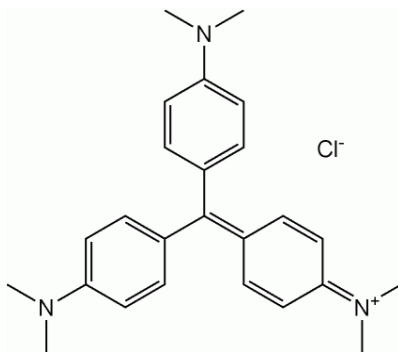


Hình 3.16. Phổ Raman của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ C/6h$

3.4.4. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Tím tinh thể (CV)

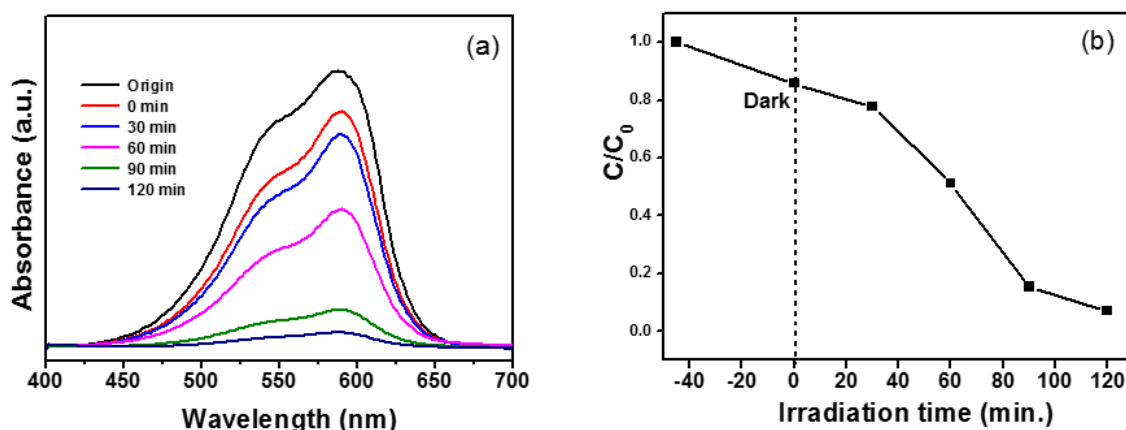
Đặc tính quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch CV được khảo sát tại nồng độ CV là 20 mg/l, khối lượng chất xúc tác là 0.05g dưới bức xạ phát ra bởi đèn tử ngoại.

Tím tinh thể (CV) hay tím gentian (còn gọi là Methyl Violet 10B, hexamethyl pararosaniline chloride hoặc pyocyanin (e)) là thuốc nhuộm triarylmethan có công thức hóa học là $C_{25}N_3H_{30}Cl$ (hình 3.17) [48]. Khi hòa tan trong nước, tím tinh thể có màu tím - lam với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 590 nm và hệ số hấp thụ $87\ 000\ M^{-1}cm^{-1}$ [49]. Màu của thuốc nhuộm phụ thuộc vào độ axit của dung dịch. Ở pH = 1.0, thuốc nhuộm có màu xanh lá cây với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 420 nm and 620 nm trong khi với dung dịch axit mạnh (pH khoảng -1), thuốc nhuộm có màu vàng với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 420 nm.



Hình 3.17. Công thức cấu tạo của CV [50].

Hình 3.18a là phổ hấp thụ quang học của dung dịch CV được đo trước khi khuấy trong tối (origin), sau khi khuấy trong tối 45 phút (0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng bằng ánh sáng đèn UV với sự xúc tác vật liệu V_2O_5 . Trên hình ta có thể quan sát thấy rằng sau khi khuấy trong tối 45 phút thì cường độ hấp thụ tại bước sóng 590 nm của CV giảm khoảng 15%, khi chiếu sáng, cường độ hấp thụ tại bước sóng 590 nm của CV giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng. Sự giảm dần nồng độ của CV được thể hiện chi tiết trên hình 3.18b, với đường phụ thuộc C/C_0 của CV theo thời gian chiếu bức xạ UV cùng vật liệu V_2O_5 đến thời điểm 60 phút thì giảm khoảng 50% và gần như biến mất hoàn toàn sau khoảng thời 120 phút.

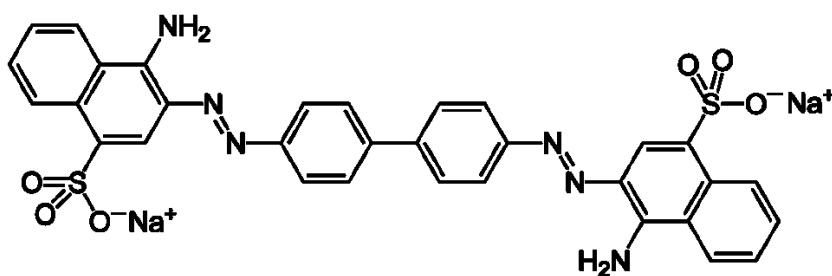


Hình 3.18. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB (a) và đường phụ thuộc C/C_0 (b) theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ\text{C}/6\text{h}$.

3.4.5. Kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch Congo đỏ (CR)

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu V_2O_5 với dung dịch CR được khảo sát tại nồng độ CR là 20 mg/l, khối lượng chất xúc tác là 0.01g dưới bức xạ ánh sáng mặt trời.

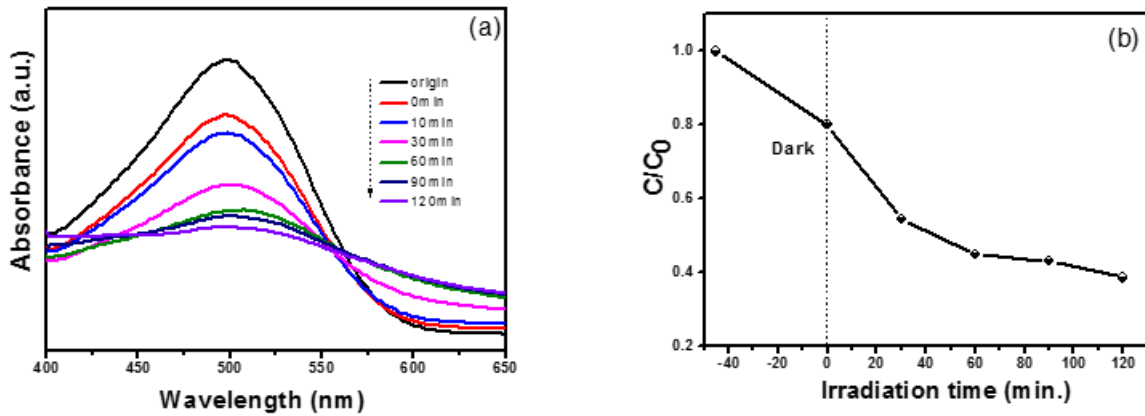
CR (công thức hóa học: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) là một hợp chất hữu cơ, muối natri của 3,3 - ([1,1'-biphenyl] -4,4'-diyl) bis (axit 4-aminonaphthalene-1-sulfonic). Nó là thuốc nhuộm azo (hình 3.19). CR hòa tan trong nước, thu được dung dịch keo đỏ; độ hòa tan của nó lớn hơn trong dung môi hữu cơ [51]. CR được điều chế bằng cách ghép azo của dẫn xuất bis (diazonium) của benzidine với axit naphthionic. [52]. CR lần đầu tiên được tổng hợp vào năm 1883 bởi Paul Böttiger (Đức).



Hình 3.19. Công thức cấu tạo của CR [53].

Hình 3.20a là phổ hấp thụ quang học của dung dịch CR được đo trước khi khuấy trong tối (origin), sau khi khuấy trong tối 45 phút (0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng trực tiếp bằng ánh sáng mặt trời với sự xúc tác vật liệu V_2O_5 . Trên hình ta có thể quan sát thấy rằng sau khi khuấy trong tối 45 phút thì cường

độ hấp thụ tại bước sóng 498 nm của CR giảm khoảng 20%, khi chiếu sáng, cường độ hấp thụ tại bước sóng 498 nm của CR giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng. Sự giảm dần nồng độ của CR được thể hiện chi tiết trên hình 3.20b, với đường phụ thuộc C/C_0 của CV theo thời gian chiếu bức xạ UV cùng vật liệu V_2O_5 đến thời điểm 120 phút thì giảm khoảng 60% lượng CV trong dung dịch ban đầu.



Hình 3.20. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch CR (a) và đường phụ thuộc C/C_0 (b) theo thời gian chiếu bức xạ ánh sáng mặt trời của vật liệu V_2O_5 tổng hợp tại $150^\circ\text{C}/6\text{h}$

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài 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 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 tạo ra có dạng tấm (sheet) và có độ kết tinh cao của pha tinh thể Orthomobic V_2O_5 .

- 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 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 tổng hợp tại điều kiện tối ưu ($150^\circ C/6h$) cho thấy, ngoài khả năng phân huỷ Xanh Methylen, mẫu tổng hợp tại điều kiện này còn thể hiện đặc tính quang xúc tác với hiệu suất cao các chất màu Congo đỏ, Tím tinh thể dưới ánh sáng tự nhiên hoặc đèn UV. 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 báo cáo toàn văn tại Hội nghị quốc tế về Vật liệu tiên tiến và Công nghệ nano (ICAMN 2019) được tổ chức tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội năm 2019.

- Hướng nghiên cứu mở rộng: Tổ hợp của V_2O_5 với các vật liệu 2 chiều khác (rGO, $MoS_2\dots$)/.

**CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI**

1. Do Quang Dat, Lam Van Nang, Nguyen Duc Hoa, Pham Thi Nga, Nguyen Thi Lan Phuong, Vo Thi Lan Phuong, “**Synthesis and Visible light photocatalytic properties of V₂O₅ nanosheets**”, *The 4th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN2019)*, Hanoi 2019, ISBN: 978-604-950-978-0, pp. 197-201.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Le, T. K., Kang, M., & Kim, S. W, (2019). “A review on the optical characterization of V_2O_5 micro-nanostructures” *Ceramics International*, 45, 15781–15798.
2. Rajeshwari, et al, (2018), “Influence of Sn ion doping on the photocatalytic performance of V_2O_5 nanorods prepared by hydrothermal method”, *Materials Research Express*, 5(2), 025507.
3. J. Wisniak, (2014), “Four brilliant students of Henri Sainte-Claire Deville 4. Alfred Ditte. Educación Química”, *Alfred ditte, Educ. Quím.* 25(4), 455–463.
4. J.A. Ketelaar, (1936), “Crystal Structure and Shape of Colloidal Particles of Vanadium Pentoxide”, *Nature*, 137(3460), 316.
5. R. Enjalbert and J. Galy, (1986), “A refinement of the structure of V_2O_5 ,” *Acta Crystallographica*, C42(11), 1467–1469.
6. C. W. Zou, et al, (2009) “Microstructures and optical properties of β - V_2O_5 nanorods prepared by magnetron sputtering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(14), Article ID 145402.
7. Singh, B., et al, (2017), “Anomalous lattice behavior of vanadium pentaoxide (V_2O_5): X-ray diffraction, inelastic neutron scattering and ab initio lattice dynamics”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(27), 17967–17984.
8. V. P. Filonenko, et al, (2004) “Structure of a high-pressure phase of vanadium pentoxide, β - V_2O_5 ” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(4), 375–381.
9. R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Crystallogr.*, (1986), *Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 42, 1467–1469.
10. M. Przeźniak-Welenc, et al, (2015), “The Influence of Thermal Conditions on V_2O_5 Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method”, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 418024, 8pp, <https://doi.org/10.1155/2015/418024>.

11. G. Brauer, (1963). "Vanadium, Niobium, Tantalum". In G. Brauer (ed.). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed.* NY: Academic Press, 1267.
12. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1984), "Chemistry of the Elements", *Oxford: Pergamon Press.* pp. 1140, 1144. ISBN 978-0-08-022057-4.
13. G. Brauer (1963). "Vanadium, Niobium, Tantalum". In G. Brauer (ed.). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed.* NY: Academic Press, p. 1264.
14. Hu, P., Zhu, et al, (2019), "Porous V₂O₅ microspheres: a high-capacity cathode material for aqueous zinc-ion batteries", *Chemical Communications*, 55, 8486-8489.
15. M. Ghosh, et al, (2018), "A rationally designed self-standing V₂O₅ electrode for high voltage non-aqueous all-solid-state symmetric (2.0 V) and asymmetric (2.8 V) supercapacitors", *Nanoscale*, 10, 8741-8751.
16. Mane, A, et al, (2019), "Effect of substrate temperature on physicochemical and gas sensing properties of sprayed orthorhombic V₂O₅ thin films", *Measurement*, 131, 223-234.
17. S. K. Jayaraj, et al, (2018), "Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity", *Materials Science in SEMiconductor Processing*, 85, 122–133.
18. Kuddus A, et al, (2019), "Role of facile synthesized V₂O₅ as hole transport layer for CdS/CdTe heterojunction solar cell: Validation of simulation using experimental data", *Superlattices and Microstructures*, 132, 106168.
19. D. Vernardou, et al, (2014), "Hydrothermally grown β -V₂O₅ electrode at 95 °C", *Colloid Interface Sci*, 424, 1–6.
20. D. Vernardou, et al, (2016), "Capacitive behavior of Ag doped V₂O₅ grown by aerosol assisted chemical vapour deposition", *Electrochimica Acta*, 196, 294–299.

21. S. Thiagarajan, et al, (2015), "Physical property exploration of highly oriented V₂O₅ thin films prepared by electron beam evaporation", *New Journal of Chemistry*, 39(12), 9471–9479.
22. M. Panagopoulou, et al, (2017), "Tunable Properties of Mg-Doped V₂O₅ Thin Films for Energy Applications: Li-Ion Batteries and Electrochromics", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 70–79.
23. Zhu, C., et al, (2015), "Electrospun V₂O₅ micro/nanorods as cathode materials for lithium ion battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 759, 184–189.
24. Shin, J., Jung, H., Kim, Y., & Kim, J. (2014), "Carbon-coated V₂O₅ nanoparticles with enhanced electrochemical performance as a cathode material for lithium ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 322–329.
25. https://vi.wikipedia.org/wiki/Ch%E1%BA%A5t_b%C3%A1n_d%E1%BA%AB_n_, (06/02/2020).
26. Jayaraj, et al, (2018), "Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity", *Materials Science in SEMiconductor Processing*, 85, 122–133.
27. J. Su, X. Zou, et al, (2011), "Macroporous V₂O₅-BiVO₄ composites: effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges", *J. Phys. Chem. C*, 115, 8064–8071.
28. Y. Xu, M.A.A. Schoonen, (2000), "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected SEMiconducting minerals", *Am. Mineral*, 85, 543–556.
29. S. Thangavel, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, G. Venugopal, (2016), "Designing ZnS decorated reduced graphene-oxide nanohybrid via microwave route and their application photocatalysis", *J. Alloy. Compd*, 683, 456–462.

30. K. Karthik, et al, (2019), "Ultrasound-assisted synthesis of V₂O₅ nanoparticles for photocatalytic and antibacterial studies", *Materials Research Innovations*, DOI: 10.1080/14328917.2019.1634404.
31. V. Kruefu, et al, (2017), *6th International Conference on Developments in Engineering and Technology*, (ICDET-2017), Bangkok (Thailand) Feb.6-7, 2017, ISBN 978-93-84422-76-9.
32. E. Aawani, et al, (2019), "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V₂O₅ nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 8-15.
33. Q. Shi, et al, (2020), "Synthesis and characterizations of V₂O₅/ZnO nanocomposites and enhanced photocatalytic activity", *Ferroelectrics*, 523(1), 74–81.
34. Chen, Y., et al, (2009), Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites - One-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery, *Nanoscale*, 2, 2131-2138.
35. A. Venkatesan, et al, (2012), "Luminescence and electrochemical properties of rare earths (Gd, Nd) doped V₂O₅ nanostructures synthesized by non-aqueous sol-gel route", *RSC Adv.*, 3, 1–3.
36. V. Naydenov, L. Tosheva, J. Sterte, (2002), "Spherical silica macrostructures containing vanadium and tungsten oxides asSEMbled by the resin templating method, *Microporous Mesoporous Mater*, 55, 253–263.
37. A. Roy, et al, (2014), "Facile synthesis of pyridine intercalated ultra-long V₂O₅ nanowire from commercial V₂O₅: catalytic applications in selective dye degradation", *Cryst. Eng. Commun.* 16, 7738–7744.
38. "Methylene Blue". *The American Society of Health-System Pharmacists*. Archived from the original on 10 May 2017. Retrieved 8 January 2017.
39. Badische Anilin- und Sodafabrik [BASF] (Mannheim, Germany), (1987), "Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Dimethylanilin und anderen

tertiären aromatischen Monaminen", *Deutsches Reich Patent no. 1886*, 1, 247-249.

40. https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue, (05/02/2020)

41. Margoni, M. M., et al, (2016), "Investigation on the pure and fluorine doped vanadium oxide thin films deposited by spray pyrolysis method", *Thin Solid Films*, 606, 51–56.

42. Thiagarajan, S., Thaiyan, M., & Ganesan, R, (2015), "Physical property exploration of highly oriented V₂O₅ thin films prepared by electron beam evaporation", *New Journal of Chemistry*, 39(12), 9471–9479.

43. A. A. Akl, (2006), "Effect of solution molarity on the characteristics of vanadium pentoxide thin film", *Appl.Surf.Sci*, 252 (24), 8745-8750.

44. Ramachandra Bhat, L., et al, (2018), "A non-enzymatic two step catalytic reduction of methylglyoxal by nanostructured V₂O₅ modified electrode", *Biosensors and Bioelectronics*, 103, 143–150.

45. Chen, Y., Yang, et al, (2009), "Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites - One-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery", *Nanoscale*, 2, 2131-2138.

46. Rabindar K. Sharma Prabhat Kumar G.B.Reddy, (2015), "Synthesis of vanadium pentoxide (V₂O₅) nanobelts with high coverage using plasma assisted PVD approach", *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 289-297.

47. M. Kang, et al, (2012), "Optical characteristics of amorphous V₂O₅ thin films colored by an excimer laser", *Current Applied Physics*, 12, 489-493.

48. Gorgas, Ferdinand J. S. (1901), "Pyocyanin - Methyl-Violet - Pyocyanine", *Dental Medicine. A Manual Of Dental Materia Medica And Therapeutics*, 7th edition (chestofbooks.com), Bản gốc lưu trữ ngày 15 tháng 3 năm 2011, truy cập ngày 15 tháng 3 năm 2011.

49. Adams, E.Q.; Rosenstein, L. (1914), "The color and ionization of crystal-violet", *J. Amer. Chem. Soc*, 36 (7), 1452–1473.

50. https://www.wikiwand.com/en/Crystal_violet (06/02/2020).

51. Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel, (2005), "*Azo Dyes*" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/14356007.a03_245.
52. Gerald Booth "*Naphthalene Derivatives*" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2005) Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/14356007.a17_009.
53. https://en.wikipedia.org/wiki/Congo_red, (06/02/2020).

PROCEEDINGS

HANOI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
INTERNATIONAL TRAINING INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

PROCEEDINGS ICAMN 2019

THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ADVANCED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

OCTOBER 13-16, 2019



ISBN: 978-604-950-978-0

HANOI, VIETNAM

Synthesis and visible light photocatalytic properties of V₂O₅ nanosheets

Do Quang Dat¹, Lam Van Nang^{1*}, Nguyen Duc Hoa^{2*}, Pham Thi Nga¹,
Nguyen Thi Lan Phuong¹, Vo Thi Lan Phuong¹

¹Department of Nature Sciences, Hoa Lu university, Xuan Thanh Road, Ninh Binh city, Vietnam

²International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Technology,
No. 1 Dai Co Viet, Ha Noi, Vietnam

*Corresponding author: lvnang@hlu.edu.vn, ndhoa@itims.edu.vn

Abstract— V₂O₅ nanosheets were successfully synthesized via a hydrothermal-calcination method using NH₄VO₃ and C₂H₂O₄ as precursors. Morphology and crystal structure of the synthesized materials were investigated by scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. Results showed that the V₂O₅ nanosheets have an orthorhombic crystal structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirms the formation of 5⁺ oxidation state in V₂O₅ nanosheets. The photocatalytic activity of the as-prepared V₂O₅ nanosheets for degradation of Methylene Blue (MB) was over 90% after 120 min irradiation, indicating that V₂O₅ nanosheets are a promising photocatalyst in visible light.

Keywords: V₂O₅ nanosheets, photocatalytic, hydrothermal, Methylene Blue.

I. INTRODUCTION

Transition metal oxides such as NiO, Fe₃O₄ and V₂O₅ have attracted great attention because of their superior properties and potential applications in various fields, including electronic, optoelectronic, sensing, and catalyst [1, 2]. In particular, V₂O₅ is a promising n-type semiconducting material for photocatalytic degradation applications due to its narrow band gap (of approximately 2.4 – 2.8 eV), non-toxicity, good chemical stability, photo stability, and high visible light absorption.

Many methods have been used to synthesize V₂O₅ nanomaterials such as sol-gel [3, 4], electrospinning [5], hydrothermal [6], spray pyrolysis [7]. Among mentioned methods, hydrothermal technology has great advantages in synthesizing metal oxide crystals through low reaction temperature because of its low-cost production, better control of nucleation and shape. However, studies dedicated to the controlled hydrothermal synthesis of V₂O₅ nanosheets for visible light photocatalytic degradation of methylene blue (MB) is rare.

In this work, we report a facile hydrothermal-calcination method to synthesize V₂O₅ nanosheets. Furthermore, the prepared material was then tested for the photocatalytic degradation of MB under visible light irradiation.

II. EXPERIMENTAL

A. Synthesis V₂O₅ nanosheets

In a typical procedure, 5.0 mmol of NH₄VO₃·5H₂O and 2.5 mmol of C₂H₂O₄·2H₂O were completely dissolved in deionized water by gentle heating and magnetic stirring. The obtained clear yellow solution was then transferred into a Teflon lined stainless steel autoclave with a capacity of 80 mL. The autoclave was sealed and heated to 150 °C and kept in an isothermal state for 6.0 h and then cooled naturally to room temperature. The precipitated product was washed several times with deionized water and alcohol, dried at 60 °C for 24 h, and finally further calcined in air at 500 °C for 1 hour to create the V₂O₅ dark yellow.

The morphology of synthesized materials was characterized using a scanning electron microscope (SEM, JEOL 7600F). The structure and crystallinity of the synthesized materials were studied by using a PANalytical X'pert PRO X-ray diffractometer (XRD) with a Cu K_α radiation source. Raman spectra were recorded on a HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{exc} = 632.8$ nm). Optical absorption spectra (UV-Vis) was investigated by ultraviolet - visible spectrophotometer (PG-T90, UK). FTIR spectrum measured on Nexus 670-Nicole.

B. Photocatalytic measurement

The photocatalytic performance of the synthesized materials was evaluated using the photocatalytic degradation of MB under visible-light irradiation. In each experiment, 50 mg of

V₂O₅ powder was added to 100 ml of MB solution (20mg/l) in a 250 ml beaker with a magnetic stirrer in the dark for 40 minutes to achieve an adsorption balance between MB solution and V₂O₅ powder. Then, the suspension was illuminated with a compact lamp light (120 W, 6500K). The distance between the compact lamp and the beaker was around 15 cm. At specific time intervals, about 7 ml of the aliquot solution was withdrawn from the solution mixture and centrifuged to remove the catalyst particles and then analyzed by spectrophotometer (UV-730, Jasco). The concentration of MB is measured at $\lambda_{max} = 664$ nm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The surface morphology of the synthesized V₂O₅ nanosheets is shown in Figure 1. From a low-magnification SEM (Figure 1a), it could be seen that the product was mainly composed of sheets with about 0.5 – 1 μ m in length and 100 to 500 nm in width. The high-magnification SEM image (Figure 1b) reveals that V₂O₅ nanosheets have a flat surface.

The typical XRD pattern of the V₂O₅ nanosheets is shown in Figure 2. The result demonstrates that the V₂O₅ nanosheets have a high crystallinity where no impurity phase was detected. All diffraction peaks were indexed to the standard profile of the orthorhombic crystal of vanadium pentoxide, which is matched well with the JCPDS standard card No. 89-0612.

Raman spectroscopy is preferably suitable for the analysis of crystallographic information and confinement of phonons in the sample. Figure 3 shows the Raman spectrum of V₂O₅ nanosheets. The Raman peak located 145, 197, 284, 401, 481, 528, 701 and 994 cm^{-1} , which are corresponding to the vibration modes of crystalline orthorhombic phase V₂O₅ [8]. The high frequency peak observed at 145 and 995 cm^{-1} corresponds to the vibrations of V-O-V chains and V = O stretching mode, respectively [9].

The UV-vis absorption spectrum of the synthesized V₂O₅ nano sheets is shown in Figure 4. The main absorption edge is at wavelength about of 513 nm, corresponding to the bandgap energy of 2.38 eV. The result is corresponded with those in the literature [10]. The indirect bandgap of V₂O₅ was calculated by the following formula:

$$E_g = h\nu - \frac{(ah\nu)^{2/3}}{C} \quad (1)$$

Where ' E_g ' is bandgap energy, ' $h\nu$ ' is photon energy, ' a ' is absorption coefficient, ' C ' is energy dependent constant [11]. Band gap of about 2.38 eV is suitable for visible light catalytic application.

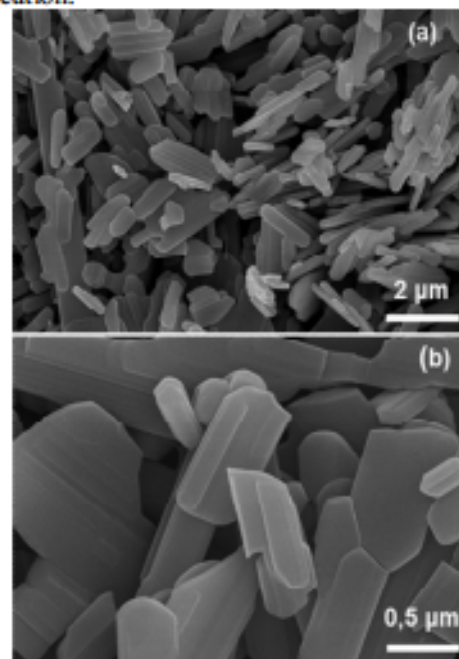


Figure 1. SEM images of V₂O₅ nanosheets (a): low-magnification; (b) high-magnification.

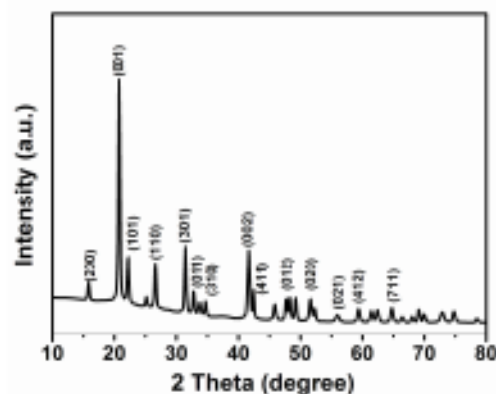


Figure 2. XRD pattern of the as-synthesized V₂O₅ nanosheets.

Figure 5 presents an FTIR spectrum of V₂O₅ nanosheets. The FTIR analysis was carried out in the range of 400 - 4000 cm^{-1} to confirm the chemical bonds and functional groups of the V₂O₅. As indicated in Figure 5, the characteristic band of V=O stretching at 1023 cm^{-1} is the of 5⁺ oxidation level in V₂O₅. Three absorptive bands at 475, 598 and 824 cm^{-1} can be attributed to the symmetric and asymmetric vibrational modes of the V-O-V

stretching in V_2O_5 . The peak at 3461 cm^{-1} corresponds to the stretching mode of O–H vibrations. This means that there is still have some water molecules between the V_2O_5 layers [12].

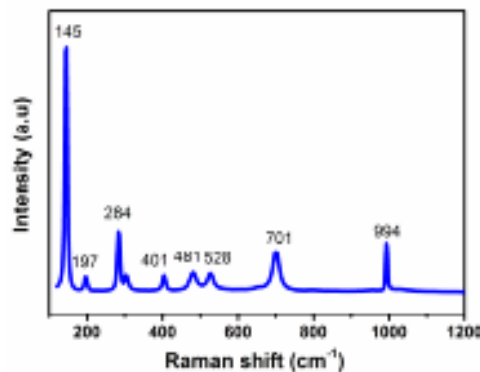


Figure 3. Raman spectra of V_2O_5 nanosheets.

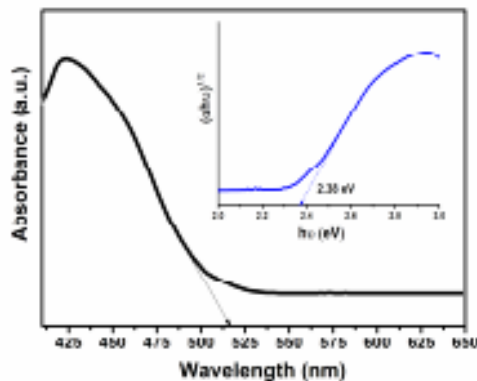


Figure 4. UV-Vis absorption spectrum of V_2O_5 nanosheets, the inset shows determination the bandgap of V_2O_5 .

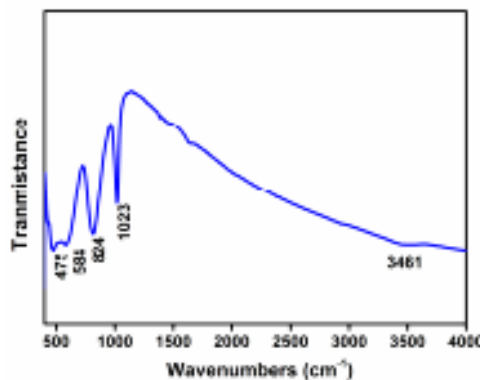


Figure 5. FT-IR spectra of V_2O_5 nanosheets.

The degradation of MB dye under visible light irradiation with different time was displayed in Figure 6. The results showed a significant MB adsorption of V_2O_5 powders (~26%) after 40 minutes of stirring in the dark. In the adsorption equilibrium state, when increasing the irradiation

time, the absorbance intensity at 664 nm wavelength of MB solution has gradually decreased. The intensity of this peak decreases almost completely after 120 minutes of visible light irradiation.

From the results of MB concentration measurement at wavelength $\lambda_{\text{max}} = 664\text{ nm}$, the efficiency of MB solution dye decomposition was determined by the formula:

$$H(\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (2)$$

Where $H(\%)$ is the decomposition efficiency, C_0 is the initial concentration and C_t is the concentration at t time of MB solution. Details of the change in concentration of MB solution by irradiation time are shown in Figure 7.

The degradation of the concentration ratio C/C_0 of solution of MB irradiated by visible in the presence of V_2O_5 powders photocatalyst (Figure 6) shows clearly the disappearance of the MB concentration. The MB solution was completely oxidized after 120 min of irradiation, suggesting that V_2O_5 nanosheets are effective and promising photocatalyst in visible light.

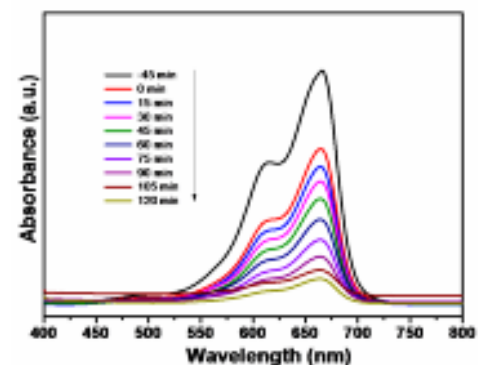


Figure 6. Photodegradation of MB dye solution under the visible of the V_2O_5 nanosheets.

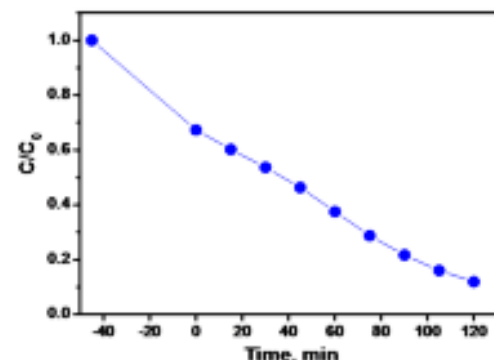


Figure 7. Photocatalytic activities of V_2O_5 nanosheets.

IV. CONCLUSION

We have successfully fabricated V_2O_5 nanosheets by a simple hydrothermal method followed by calcination in air at 500 °C. The obtained nanosheets exhibited orthorhombic phase of V_2O_5 . The photo catalyst result showed that the V_2O_5 nanosheets are capable of decomposing more than 90% of the MB after 120 minutes under visible light irradiation. This study demonstrated that V_2O_5 is potential photocatalyst for the treatment of water pollution caused by industrial dyes.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the scientific research project of Hoa Lu University. N D Hoa thanks for the supporting from Hanoi University of Science and Technology (HUST) under the project number T2018-PC-076.

REFERENCES

- [1] E. Aawani, N. Memarian, H. Rezagholipour Dizaji, Synthesis and characterization of reduced graphene oxide- V_2O_5 nanocomposite for enhanced photocatalytic activity under different types of irradiation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125 (2019) 8-15.
- [2] R. Saravanan, V.K. Gupta, E. Mosquera, F. Gracia, Preparation and characterization of V_2O_5/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application, *Journal of Molecular Liquids*, 198 (2014) 409-412.
- [3] J. G. H. Mendoza, H. S. Barud, J. Gutierrez, A. a Tercjak, Flexible photochromic cellulose triacetate based bio- nanocomposites modified with sol-gel synthesized V_2O_5 nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 208 (2019) 50-58.
- [4] P. Shukla, J.KumarShukla, Facile sol-gel synthesis and enhanced photocatalytic activity of the $V_2O_5 \cdot ZnO$ nanoflakes, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3 (2018) 452-455.
- [5] L.Yindan, G.Guobua, L. Xing, Y.Huiyu, W.Guangming, S. Jun, Preparation of Porous Vanadium Pentoxide Nanotubes by Electrospinning, *Rare Metal Materials and Engineering*, 47(2018) 129-133.
- [6] M. Mahesh Margonia, S.Mathuria, K. Ramamurthia, R. Ramesh Babub, V. Ganesha, K. Sethuraman, Hydrothermally grown nano and micro- structured V_2O_5 thin films for electrochromic application, *Applied Surface Science*, 449 (2018) 193-202.
- [7] A. Mrigal1, M. Addou1, M. El Jouad, M. Hssein, and S. Khannyra, Electrochemical Stability and Large Optical Modulation the V_2O_5 Thin Films Made by Spray Pyrolysis, *Sensor Letters*, 16 (2018) 1-7.
- [8] Rabindar K. Sharma, Prabhat Kumar, G .B. Reddy, Synthesis of vanadium pentoxide (V_2O_5) nanobelts with high coverage using plasma assisted PVD approach, *Journal of Alloys and Compounds*, 638 (2015) 289-297.
- [9] M. Kang, E. Oh, I. Kim, S. W. Kim, J. W. Ryu, Y. G.Kim, Optical characteristics of amorphous V_2O_5 thin films colored by an excimer laser, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 489-493.
- [10] Moshfegh A. Z., &IgnatievA, Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies, *Thin Solid Films*, 198(1991) 251-268.
- [11] Thiagarajan, S., Thaiyan, M., & Ganesan, R., Physical vapor deposited highly oriented V_2O_5 thin films for electrocatalytic oxidation of hydrazine. *RSC Advances*, 6 (2016) 82581-82590.
- [12] Chen, Y., Yang, G., Zhang, Z., Yang, X., Hou, W., & Zhu, Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites • One-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery, *Nanoscale*, 2(2009) 2131-2138.