

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

BIẾN TÍNH BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO VANADI OXIDE (V_2O_5)
BẰNG CÁC HẠT NANO KIM LOẠI NHẪM TĂNG CƯỜNG
HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG

Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

NINH BÌNH - 2024

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

BIẾN TÍNH BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO VANADI OXIDE (V_2O_5)
BẰNG CÁC HẠT NANO KIM LOẠI NHẪM TĂNG CƯỜNG
HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG

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

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	5
5. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	5
Chương 1. TỔNG QUAN	7
1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO	7
1.1.1. Tính chất vật liệu nano	7
1.1.2. Kỹ thuật tổng hợp vật liệu nano	10
1.1.3. Ứng dụng của vật liệu nano	11
1.2. VAI TRÒ CỦA LỚP BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO	13
1.2.1. Lớp lõi	13
1.2.2. Lớp vỏ	14
1.2.2. Lớp bề mặt	14
1.3. CƠ CHẾ BIẾN TÍNH BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO	15
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO	16
1.4.1. Phương pháp biến đổi vật lý bề mặt vật liệu nano	17
1.4.2. Phương pháp biến đổi hoá học bề mặt vật liệu nano	18
1.5. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO V_2O_5	20
Chương 2. THỰC NGHIỆM	22
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU Ag/V_2O_5	22
2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU	24
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	24
2.2.2. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	24

2.2.3. Phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis)	25
2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU	25
2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu.....	25
2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu	26
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	27
3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC VẬT LIỆU TỔ HỢP Ag/V ₂ O ₅	27
3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM	27
3.1.2. Kết quả phổ XRD.....	28
3.1.3. Kết quả phổ UV-Vis	30
3.2. KẾT QUẢ ĐO QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ METHYLEN BLUE.....	32
KẾT LUẬN	41
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ	42
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	43

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	V_2O_5	<i>Vanadi pentoxit</i>	Vanadi (V) oxit
2.	<i>SDS</i>	<i>Natri dodecyl sulphate</i>	Natri dodecyl sulfat
3.	<i>CTAB</i>	<i>Cetyl trimetylammonium bromide</i>	Cetyl trimetylâmôni bromide
4.	<i>PI23</i>	<i>Pluronic</i>	Pluronic
5.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
6.	<i>UV</i>	<i>Ultraviolet</i>	Tia tử ngoại
7.	<i>FTIR</i>	<i>Fourier Transformation InfraRed</i>	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
8.	<i>XRD</i>	<i>X-ray diffraction</i>	Nhiễu xạ tia X
9.	<i>rpm</i>	<i>Revolutions per minute</i>	Vòng quay/ phút
10.	<i>abs</i>	<i>Absorption</i>	Hấp thụ
11.	<i>C</i>	<i>Concentration</i>	Nồng độ
12.	<i>CVD</i>	<i>Chemical vapor deposition</i>	Lắng đọng hơi hoá học
13.	<i>UV-Vis</i>	<i>Ultraviolet – Visible</i>	Phổ tử ngoại – khả kiến
14.	<i>MB</i>	<i>Methylen Blue</i>	Xanh Methylen

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu nano V_2O_5	23
Bảng 3.2. Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB}	38

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Kích thước của hạt nano	7
Hình 1.2. Các hình thái của vật liệu nano	8
Hình 1.3. Các tính chất của vật liệu nano	9
Hình 1.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu nano	10
Hình 1.5. Ứng dụng của vật liệu nano	11
Hình 1.6. Cấu trúc vật liệu nano	13
Hình 1.7. Các phương pháp biến đổi bề mặt của hạt nano	16
Hình 1.8. Tính chất và ứng dụng của hạt nano V_2O_5	21
Hình 2.1. Quy trình chế tạo V_2O_5 bằng phương pháp thủy nhiệt	23
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5	28
Hình 3.2. Phổ XRD của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5	29
Hình 3.3. Phổ UV-Vis của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5 .	30
Hình 3.4. Công thức cấu tạo của MB.	32
Hình 3.5. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu Ag/V_2O_5 tổng hợp với các lượng $AgNO_3$ khác nhau	35
Hình 3.6. Hiệu suất phân huỷ MB của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5	37
Hình 3.7. Đồ thị hàm theo thời gian khi khử thuốc nhuộm MB bằng các mẫu.	38

MỞ ĐẦU

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

Vật liệu nano là các hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 1 nm đến 100 nm và cấu trúc từ không chiều đến cấu trúc ba chiều. Do các đặc tính này vật liệu nano sở hữu các tính chất cơ học, vật lý và hóa học độc đáo. Ngoài ra kích thước vi mô của hạt nano dẫn đến chúng có các tính chất khác với các tính chất của vật liệu khối tương ứng, chẳng hạn như độ bền cơ học, tính chất quang học, độ nhạy từ và tính dẫn điện. Các nhà khoa học đã tổng hợp được nhiều loại vật liệu nano và composite có chức năng tiên tiến và hiệu suất vượt trội, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bên cạnh đó với kích thước hạt mịn, diện tích bề mặt riêng lớn, sự phối hợp nguyên tử yếu và năng lượng bề mặt cao của các hạt nano làm cho các nguyên tử ở bề mặt này có hoạt tính cao, cực kỳ không ổn định và dễ kết tụ. Sự kết tụ này hạn chế sự phát huy tác dụng nano của hạt, khiến vật liệu trở nên kém lý tưởng. Để cải thiện khả năng phân tán của hạt nano và tăng lực liên kết của hạt nano, cần phải biến đổi bề mặt của hạt nano. Biến đổi bề mặt hạt nano đề cập đến việc biến đổi và xử lý bề mặt của hạt nano bằng phương pháp vật lý và hóa học, từ đó kiểm soát ứng suất bên trong, tăng lực đẩy giữa các hạt nano, giảm lực hấp dẫn giữa các hạt và thay đổi bề mặt của hạt một cách có mục đích theo từng ứng dụng cụ thể [1]. Các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu nano như hình thái, cấu trúc tinh thể, trạng thái khuyết tật, trạng thái ứng suất, năng lượng bề mặt của nhóm chức, tính kỵ nước bề mặt, độ thấm ướt bề mặt, thế năng bề mặt, đặc tính hấp phụ và phản ứng bề mặt, ... sẽ được cải thiện đáng kể khi biến đổi bề mặt vật liệu.

Trong số các chất bán dẫn, V_2O_5 có tính chất quang điện tốt, không độc hại, dồi dào và tính ổn định trong các môi trường được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng khác nhau bao gồm chất xúc tác quang, chất hóa học cảm biến, điện cực trong suốt, pin mặt trời và vật liệu phát quang. V_2O_5 nổi bật với hiệu suất điện hóa cao, diện tích bề mặt lớn và độ dẫn điện tốt làm cho nó trở thành lựa chọn lý tưởng trong lưu trữ năng lượng cho pin lithium-ion và siêu tụ điện. Cấu trúc nano giúp tăng tốc độ phản ứng điện hóa, cải thiện khả năng sạc và xả nhanh. Ngoài ra, V_2O_5

còn có đặc tính quang học tốt, thích hợp cho các ứng dụng quang xúc tác như phân hủy chất ô nhiễm và sản xuất năng lượng từ ánh sáng mặt trời. Khả năng chống ăn mòn và ổn định hóa học của V_2O_5 giúp nó bền vững trong các môi trường khắc nghiệt, và tính chất cảm biến của nó cho phép phát hiện khí độc hại và thay đổi độ ẩm hiệu quả. Tuy nhiên, việc ứng dụng V_2O_5 nano cũng gặp phải nhiều thách thức. Sự tái hợp nhanh chóng của các electron và lỗ trống, sự tích tụ của các sản phẩm phụ hoặc thay đổi cấu trúc làm hiệu suất của V_2O_5 nano có thể suy giảm theo thời gian do, và việc tích hợp với các vật liệu khác trong từng ứng dụng cụ thể cũng gặp khó khăn do sự khác biệt về tính chất hóa học và vật lý. Để nâng cao hiệu suất sử dụng của V_2O_5 thì biến tính vật liệu là cần thiết. Việc này góp phần tăng ngưỡng ánh sáng hấp thụ của V_2O_5 và phát huy hiệu quả quá trình tách các chất mang quang sinh, cải thiện các quy trình sản xuất, an toàn và hiệu quả của vật liệu nano V_2O_5 nhằm khai thác tối đa tiềm năng của nó.

Một số phương pháp biến tính V_2O_5 đã được phát triển, chẳng hạn như pha tạp nguyên tố kim loại, pha tạp nguyên tố phi kim loại, vật liệu tổng hợp bán dẫn, biến tính bề mặt, ... Các phương pháp biến tính vật liệu nano V_2O_5 được nhiều nhà khoa học đã và đang nghiên cứu và phát triển. Tiêu biểu có thể kể đến như:

M. Neelima và các cộng sự [2] nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy của cấu trúc nano V_2O_5 pha tạp với các lượng Ti khác nhau (5%, 10% và 15%) tổng hợp bằng phương pháp polyol. Hoạt tính quang xúc tác của các cấu trúc nano tinh khiết và pha tạp được kiểm tra bằng cách sử dụng dung dịch xanh methylen có nồng độ 10^{-5} M. Các ion Ti^{4+} được đưa vào V_2O_5 hình thành trạng thái bẫy trong khoảng cách cấm. Nồng độ tạp chất cao dẫn đến sự hình thành các trạng thái bẫy bổ sung, hoạt động như các vị trí tái hợp cho các exciton được quang hóa. Trong đó, 5% Ti- V_2O_5 thể hiện tốc độ tái hợp thấp hơn so với Ti- V_2O_5 nguyên chất và tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Nghiên cứu này cho thấy nồng độ tạp chất tối ưu có thể tăng cường hoạt tính xúc tác quang của cấu trúc nano V_2O_5 .

Reddy và các cộng sự [3] đã chế tạo thành công các tấm nano V_2O_5 pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp Cu đã được nghiên cứu về hiệu suất quang xúc tác

bằng cách sử dụng thuốc nhuộm hữu cơ xanh methyl (MB) và rhodamine B (RhB). Kết quả cho thấy rằng tổ hợp vật liệu đã cải thiện hiệu suất phân hủy quang đối với các chất ô nhiễm MB và RhB dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Điều này là do các ion tạp chất có thể tách các cặp lỗ trống-electron cảm ứng quang và tăng tốc chuyển động của các hạt tích điện.

H. Chaudhary và các cộng sự [4] đã tổng hợp V_2O_5 tinh khiết, một loạt các chất xúc tác quang V_2O_5 pha tạp Gd (1wt%, 3wt%, 5wt% và 10wt%) và các chất xúc tác quang Gd- V_2O_5 tích hợp graphene sử dụng phương pháp hóa học ướt. Ảnh hưởng của việc thay thế ion Gd^{+3} và chất hỗ trợ rGO lên V_2O_5 được nghiên cứu bằng các kỹ thuật phân tích khác nhau. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy cấu trúc tinh thể trực thoi của các mẫu tổng hợp có kích thước kết tinh trong khoảng 22–35 nm. Phân tích hình thái học cho thấy các thanh nano và mảng thanh nano giống như hình dạng của V_2O_5 , Gd- V_2O_5 và Gd- V_2O_5 /rGO tương ứng. Gd- V_2O_5 và Gd- V_2O_5 /rGO thể hiện phản ứng quang học tốt trong vùng khả kiến cùng với việc giảm giá trị vùng cấm đối với các mẫu V_2O_5 pha tạp Gd. Diện tích bề mặt BET của Gd- V_2O_5 và Gd- V_2O_5 /rGO được tính toán là 12,39 g/m^2 và 15,35 g/m^2 được cho là cao hơn V_2O_5 nguyên chất. Để nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của các chất quang xúc tác tổng hợp được, xanh methylen (MB) được chọn làm chất màu. Trong số các mẫu V_2O_5 pha tạp Gd, hoạt tính quang xúc tác cao nhất (45,62%) đạt được nhờ nồng độ tối ưu 5% trọng lượng Gd- V_2O_5 , được công nhận là có khả năng phân tách hiệu quả các cặp electron-lỗ trống. Trong khi Gd- V_2O_5 /rGO cho thấy khả năng loại bỏ thuốc nhuộm cao hơn 2,1 lần (97,12%) so với Gd- V_2O_5 khi chiếu sáng bằng bức xạ ánh sáng khả kiến. Hoạt tính quang xúc tác cao của Gd- V_2O_5 /rGO là do tác dụng hiệp đồng được tạo ra bởi tác động kết hợp của pha tạp ion Gd^{+3} và các đặc tính ưu việt về diện tích bề mặt và độ dẫn điện của graphene.

Nói chung, mặc dù biến tính bề mặt vật liệu V_2O_5 bằng các hạt nano kim loại đã được nghiên cứu, vẫn chưa có sự so sánh đầy đủ giữa ảnh hưởng của các hạt nano kim loại lên hình thái cấu trúc và đánh giá hiệu quả của hoạt động quang xúc tác sau khi biến tính vật liệu ... Chúng tôi cho rằng ảnh hưởng của các hạt nano

kim loại trong quá trình tổng hợp V_2O_5 vẫn là một lĩnh vực nghiên cứu còn nhiều tiềm năng. Vì vậy, việc lựa chọn các hạt nano kim loại phù hợp để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của chất xúc tác cho vật liệu V_2O_5 vẫn còn là thách thức và luôn cần phải đầu tư nghiên cứu.

2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NHIỆM VỤ KH&CN

Hiện nay, do sự phát triển công nghiệp nhanh chóng, các vấn đề về năng lượng và môi trường ngày càng trở nên nghiêm trọng. Việc xây dựng một hệ thống sản xuất xanh tái chế, hiệu quả, thân thiện với môi trường được đặt ra như một trong những nhiệm vụ chiến lược chính nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên và thúc đẩy tái chế tài nguyên. Đặc biệt, công nghệ quang xúc tác dựa trên vật liệu bán dẫn là một tiềm năng mới trong việc sử dụng năng lượng và quản lý môi trường.

Trong số các chất bán dẫn khác nhau, vật liệu nano vanadi pentoxit V_2O_5 là một bán dẫn có nhiều ưu điểm cho lĩnh vực quang xúc tác bởi nó là một chất bền, không bị phân hủy dưới tác động của các yếu tố quang, hóa học, hơn nữa bản thân nó khi sử dụng làm chất xúc tác quang hoá không đưa thêm chất độc hại vào môi trường... V_2O_5 có vùng cấm hẹp, phạm vi phản ứng rộng trong vùng khả kiến, mật độ oxy cao trong mạng V_2O_5 , trạng thái oxy hóa cao của V^{5+} , yêu cầu năng lượng nhỏ và hoạt tính xúc tác cao [5]. Do đó, hiệu suất sử dụng ánh sáng mặt trời và quá trình oxy hóa xúc tác quang có thể được cải thiện đáng kể khi sử dụng vật liệu V_2O_5 . Tuy nhiên, khoảng cách dải hẹp của V_2O_5 cũng giúp các electron và lỗ trống được tạo ra dễ dàng kết hợp lại ở trạng thái kích thích và năng lượng dự trữ sẽ bị tiêu hao ngay lập tức bởi quá trình tái hợp hạt tải điện. Vì vậy, làm thế nào để thúc đẩy quá trình phân tách chất mang của V_2O_5 và nâng cao hiệu quả quang xúc tác là những vấn đề chính cần giải quyết. Một số phương pháp nâng cao hiệu suất quang xúc tác của V_2O_5 được nghiên cứu, bao gồm pha tạp ion kim loại, pha tạp ion phi kim loại, tái hợp chất bán dẫn và lắng đọng kim loại ...

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 “**Biến tính bề mặt vật liệu nano Vanadi oxide (V_2O_5) bằng các hạt**

nano kim loại nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác quang". Bằng việc sử dụng phương pháp thủy nhiệt, nghiên cứu này tập trung vào việc khảo sát ảnh hưởng của việc sử dụng các hạt nano kim loại đến hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu tạo ra và khả năng quang xúc tác phân hủy một số dung dịch màu hữu cơ trong nước.

3. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu chế tạo thành công tổ hợp vật liệu nano V_2O_5 và các hạt nano kim loại bằng phương pháp thủy nhiệt
- Khảo sát và đánh giá được hình thái, cấu trúc, tính chất và khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ của tổ hợp vật liệu nano chế tạo được.

4. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

4.1. Đối tượng nghiên cứu

- Tổ hợp vật liệu nano V_2O_5 và các hạt nano kim loại
- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của tổ hợp vật liệu nano

4.2. Phạm vi nghiên cứu

- Tổ hợp vật liệu nano V_2O_5 và các hạt nano kim loại chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt
- Các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu : hình thái, cấu trúc, tính chất, khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch màu hữu cơ

5. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

5.1. Cách tiếp cận.

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

5.2. Phương pháp nghiên cứu

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

Các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm bao gồm:

- Thực nghiệm chế tạo vật liệu.
- Thực hiện nghiên cứu tính chất của vật liệu bằng:
 - i) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM),

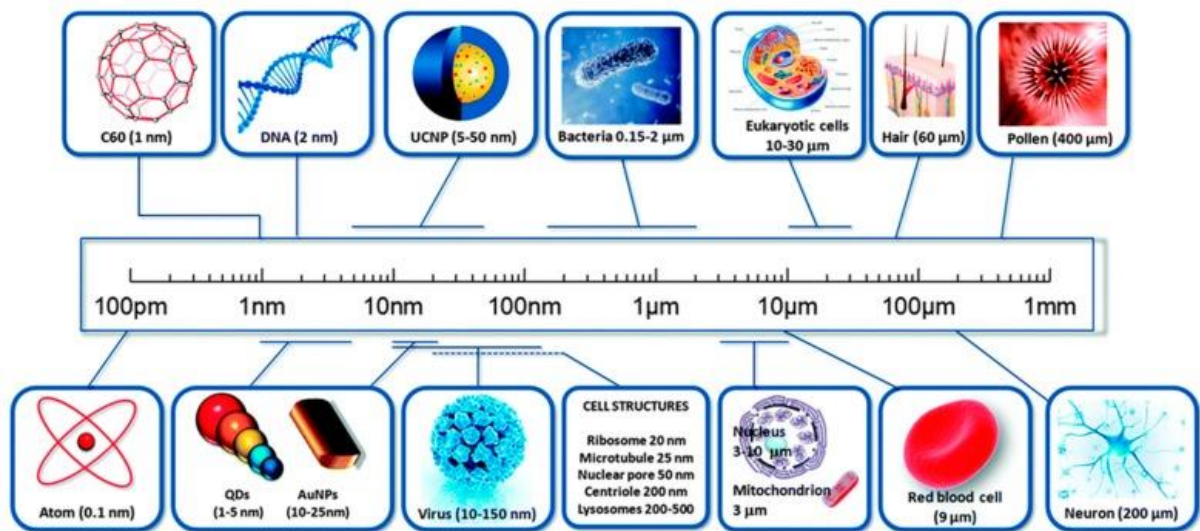
- ii) Phép đo phổ tử ngoại – khả kiến (UV-vis),
 - iii) Phép đo phổ tán xạ Raman,
 - iv) Phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD),
 - v) Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR),
- Thực nghiệm đo quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO

1.1.1. Tính chất vật liệu nano

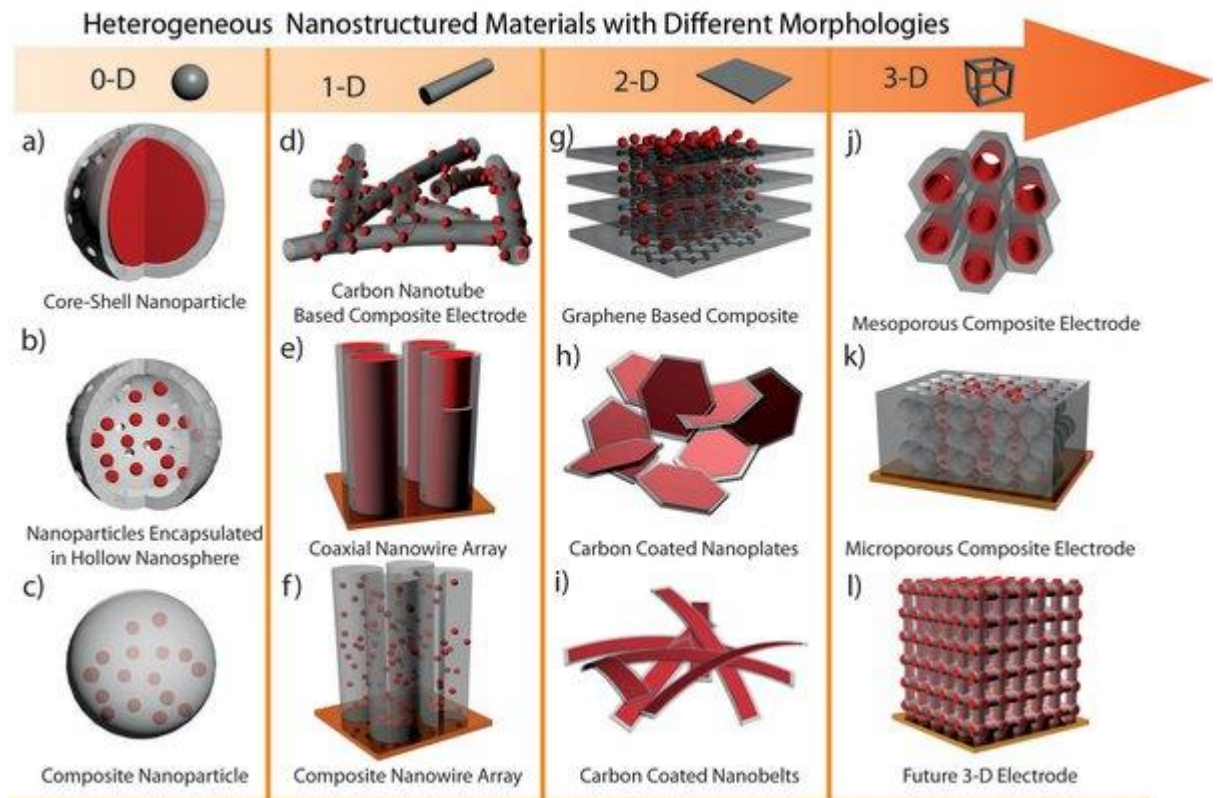
Công nghệ nano là các công nghệ liên quan đến việc thiết kế, phân tích, chế tạo, ứng dụng các cấu trúc, thiết bị và hệ thống bằng việc điều khiển hình dáng, kích thước ở quy mô nanomet (từ 1 - 100nm). Những khái niệm về công nghệ nano đầu tiên đã được người đoạt giải Nobel, Richard P. Feynman trình bày trong bài giảng nổi tiếng năm 1959 của ông “There’s Plenty of Room at the Bottom” [6]. Trong bài giảng này, Feynman đưa ra giả thuyết “Tại sao chúng ta không thể viết toàn bộ 24 tập của Bách khoa toàn thư Britannica lên đầu một chiếc ghim?” đồng thời mô tả tầm nhìn về việc sử dụng máy móc để chế tạo những cỗ máy nhỏ hơn và ở cấp độ phân tử. Ngày nay lĩnh vực nghiên cứu mới này thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học và đã có nhiều bước phát triển mang tính cách mạng. Công nghệ nano sản xuất ra nhiều loại vật liệu ở cấp độ nano. Hạt nano là loại vật liệu bao gồm các chất dạng hạt, có ít nhất một chiều nhỏ hơn 100nm. Để so sánh, chúng ta nhận thấy rằng một sợi tóc của con người có độ dày 60.000 nm và chuỗi xoắn kép DNA có bán kính 1 nm (Hình 1) (Laurent và cộng sự, 2010).



Hình 1.1. Kích thước của hạt nano [7]

Vật liệu nano được gọi là vật liệu mới của thế kỷ 21, nó có thể được chia thành bột nano (0 chiều 0D), sợi nano (1 chiều 1D), màng nano (2 chiều 2D), khối nano (3 chiều 3D) và vật liệu composite nano, v.v. Cấu trúc vi mô của hạt nano

làm chúng có một số hiệu ứng đặc biệt như hiệu ứng thể tích, diện tích bề mặt, hiệu ứng kích thước lượng tử và hiệu ứng đường hầm lượng tử vĩ mô, v.v.,



Hình 1.2. Các hình thái của vật liệu nano [8]

Do đó vật liệu nano có một số hiệu suất đặc biệt về quang học, cơ học, điện, từ tính, siêu dẫn, ... Vật liệu nano thường thể hiện độ bền cơ học vượt trội nhờ cấu trúc nano của chúng. Các vật liệu như ống nano carbon và graphene, với liên kết cộng hóa trị mạnh trong cấu trúc mạng tinh thể, thể hiện độ bền kéo và độ cứng đặc biệt. Đặc tính này rất quan trọng đối với các ứng dụng yêu cầu vật liệu nhẹ và chắc chắn, chẳng hạn như trong ngành hàng không vũ trụ hoặc kỹ thuật kết cấu. Tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích cao của vật liệu nano là một đặc điểm nổi bật. Đặc tính này có lợi cho xúc tác vì có nhiều vị trí hoạt động hơn cho các phản ứng. Nó cũng góp phần cải thiện hiệu suất trong các ứng dụng như cảm biến với độ nhạy cao do diện tích bề mặt tăng. Vật liệu nano thể hiện các tính chất quang học mới, bao gồm hiệu ứng hấp thụ, huỳnh quang và plasmonic. Ví dụ, các chấm lượng tử phát ra ánh sáng theo cách có thể điều chỉnh kích thước, khiến chúng có giá trị cao trong sản xuất màn hình và hình ảnh y tế. Các hạt nano plasmonic,

chẳng hạn như vật liệu nano vàng hoặc bạc, thể hiện sự hấp thụ và tán xạ ánh sáng được tăng cường, được tìm thấy trong các ứng dụng cảm biến và hình ảnh. Vật liệu nano thường thể hiện tính dẫn nhiệt vượt trội. Đặc tính này rất quan trọng đối với các ứng dụng trong việc xử lý nhiệt, chẳng hạn như trong tản nhiệt cho thiết bị điện tử hoặc trong việc phát triển vật liệu nhiệt điện hiệu quả để chuyển đổi năng lượng. Khả năng phản ứng cao của vật liệu nano, đặc biệt là ở bề mặt của chúng, có lợi cho xúc tác và cảm biến hóa học. Chất xúc tác nano có thể tạo điều kiện cho các phản ứng hóa học hiệu quả hơn do diện tích bề mặt tăng lên và hoạt tính xúc tác được tăng cường.



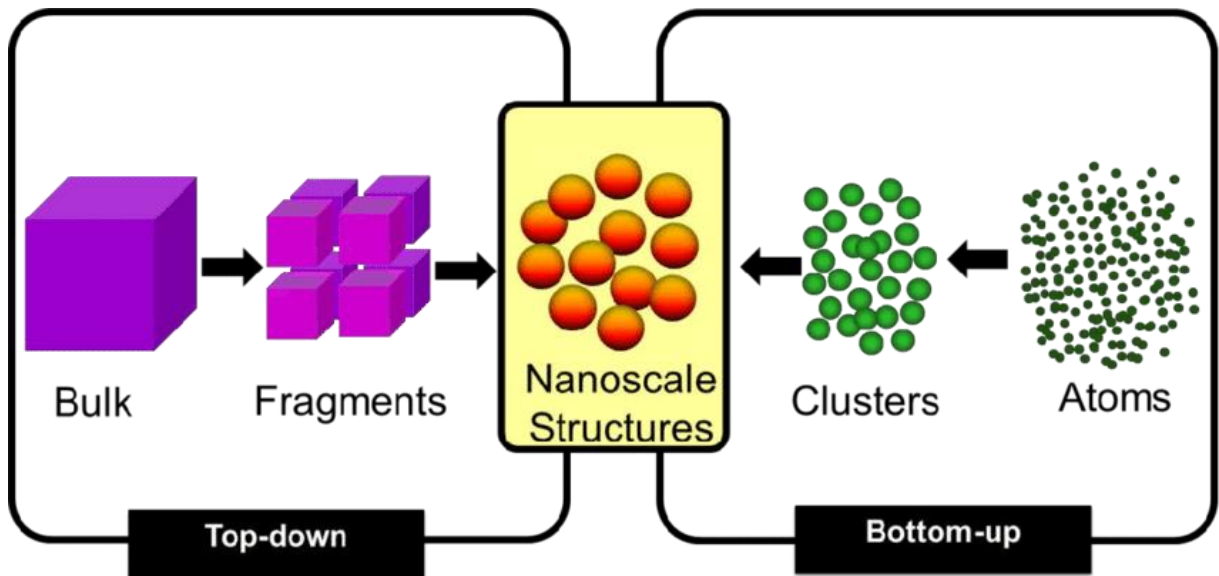
Hình 1.3. Các tính chất của vật liệu nano [8]

Vật liệu nano được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác, chất bôi trơn, vật liệu xây dựng, vật liệu gốm sứ, vật liệu nhạy với khí, vật liệu cách nhiệt, vật liệu dẹt,

vật liệu phát quang, vật liệu y sinh, v.v. Vì vậy việc điều chế và tính chất của vật liệu nano trở thành một trong những điểm nóng nghiên cứu trong những năm gần đây.

1.1.2. Kỹ thuật tổng hợp vật liệu nano

Nhiều kỹ thuật đã được phát triển để tổng hợp và chế tạo vật liệu cấu trúc nano với hình dạng, kích thước, chiều và cấu trúc được kiểm soát. Có nhiều phương pháp đã được phát triển mô tả các khả năng khác nhau để tổng hợp cấu trúc nano. Các phương pháp sản xuất này khác nhau về mức độ chất lượng, tốc độ và chi phí và được chia thành hai loại: từ trên xuống (top down) và từ dưới lên (bottom up).



Hình 1.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu nano [9]

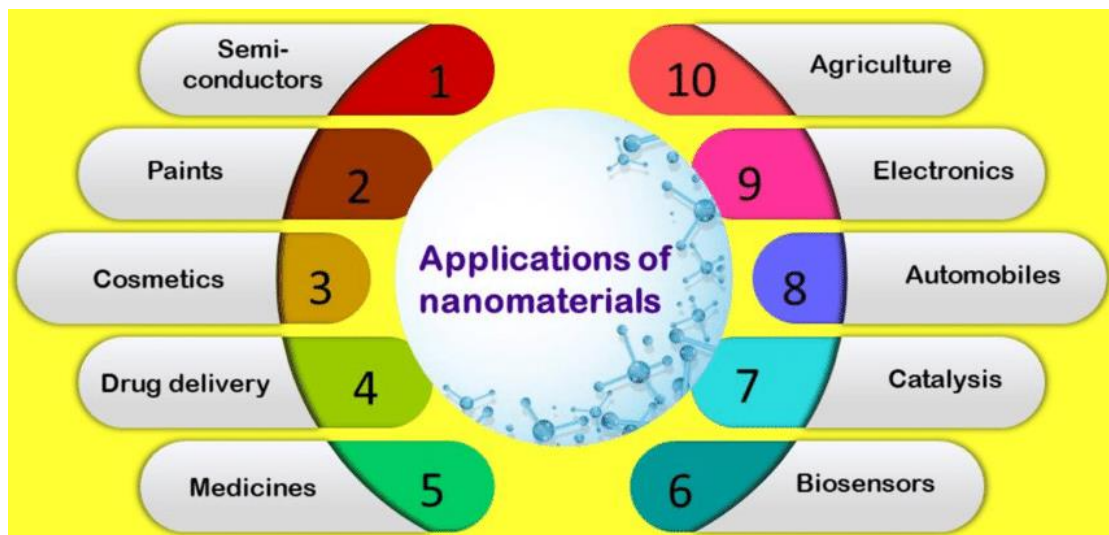
Cách tiếp cận từ trên xuống về cơ bản là phá vỡ vật liệu khối để thu được các hạt có kích thước nano như quang khắc chùm tia điện tử, thao tác lực nguyên tử, ngưng tụ pha khí, sol khí phun, ... Kỹ thuật tổng hợp từ trên xuống là sự mở rộng của những kỹ thuật đã được sử dụng để sản xuất các hạt có kích thước micron. Cách tiếp cận từ trên xuống đơn giản hơn và phụ thuộc vào việc loại bỏ hoặc phân chia số lượng lớn vật liệu hoặc thu nhỏ các quy trình chế tạo số lượng lớn để tạo ra cấu trúc mong muốn với tính chất thích hợp. Vấn đề lớn nhất với cách tiếp cận từ trên xuống là sự không hoàn hảo của cấu trúc bề mặt có thể chứa nhiều tạp chất và các khuyết tật cấu trúc trên bề mặt của nó.

Cách tiếp cận từ dưới lên đề cập đến việc xây dựng các cấu trúc nano từ dưới lên: từng nguyên tử hoặc từng phân tử bằng các phương pháp vật lý và hóa học ở phạm vi kích thước nano (1 nm đến 100 nm) bằng cách sử dụng thao tác có kiểm soát của sự tự lắp ráp của các nguyên tử và phân tử như tổng hợp sol-gel, keo kết tủa, tổng hợp thủy nhiệt, hỗ trợ khuôn sol-gel, lắng đọng điện... Cách tiếp cận từ dưới lên sử dụng các quá trình vật lý và hóa học hoạt động ở cấp độ nano để tích hợp các thành phần chính vào các cấu trúc lớn hơn.

Các vật liệu nano có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp, mỗi phương pháp đều có những điểm mạnh và điểm yếu, một số phương pháp có thể được áp dụng với một số vật liệu tùy thuộc vào yêu cầu vật liệu, điều kiện trang bị phòng thí nghiệm...

1.1.3. Ứng dụng của vật liệu nano

Các hạt vô cơ có kích thước nano có bản chất đơn giản hoặc phức tạp, thể hiện các đặc tính vật lý và hóa học độc đáo và là vật liệu ngày càng quan trọng trong việc phát triển các thiết bị nano mới có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng vật lý, sinh học, y sinh và dược phẩm.



Hình 1.5. Ứng dụng của vật liệu nano [10]

Vật liệu nano cung cấp các chất rất quan trọng cho khoa học vật liệu vì tính chất của chúng khác với vật liệu khối tương ứng. Các hạt nano thể hiện các đặc tính hóa lý tạo ra các đặc tính điện, cơ, quang và hình thái độc đáo. Vật liệu nano

như nano-composites có thể được sử dụng để tạo ra các vật liệu nhẹ và cứng, phù hợp cho việc sản xuất các thành phần trong ngành hàng không, ô tô và công nghiệp chế tạo. Sử dụng hạt nano trong lớp phủ bề mặt có thể cải thiện chất lượng bề mặt và khả năng chống mài mòn của các vật liệu, như kim loại và polymers, trong nhiều ứng dụng sản xuất. Vật liệu nano có thể được tích hợp vào vật liệu xây dựng như bê tông và sơn để cải thiện độ bền, khả năng chống thấm, và khả năng chống cháy. Các vật liệu nano như graphene có khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, thích hợp cho việc sản xuất vi xử lý, pin năng lượng mặt trời, và các thiết bị điện tử mịn như màn hình cảm ứng. Những ứng dụng này cho thấy sức mạnh của vật liệu nano trong việc cải thiện hiệu suất và tính năng của các sản phẩm và vật liệu, đồng thời mở ra những cơ hội mới trong nhiều ngành công nghiệp.

Vật liệu nano có nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực môi trường, đó là việc sử dụng chúng để giải quyết các vấn đề và thách thức môi trường hiện nay. Trong lĩnh vực xử lý nước, các hạt nano được áp dụng vào các hệ thống lọc giúp cải thiện chất lượng nước và giảm ô nhiễm. Các hạt nano giúp loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân, chì, thallium, cadmium và asen khỏi nước tự nhiên giảm thiểu những tác động xấu của chúng đối với sức khỏe môi trường và con người. Ngoài ra, vật liệu nano cũng đóng vai trò quan trọng trong việc chống ô nhiễm đất, giúp hấp thụ chất độc hại từ đất và giảm tác động của hóa chất và kim loại nặng. Vật liệu nano được tích hợp vào các hệ thống làm sạch không khí, tạo ra lớp phủ chống tác động của các chất ô nhiễm và vi khuẩn. Sự ứng dụng của vật liệu nano còn mở rộng đến lĩnh vực năng lượng tái tạo, từ việc cải thiện hiệu suất tấm năng lượng mặt trời đến việc phát triển hệ thống lưu trữ năng lượng.

Hơn nữa, chúng được tích hợp vào vật liệu tái chế, tạo điều kiện để tối ưu hóa sử dụng và tái sử dụng trong sản xuất. Vật liệu nano còn giữ một vai trò quan trọng trong việc dự báo và giám sát môi trường thông qua việc phát triển các nanosensors, giúp theo dõi chất lượng không khí, nước, và đất, đồng thời dự báo tác động của biến đổi khí hậu.

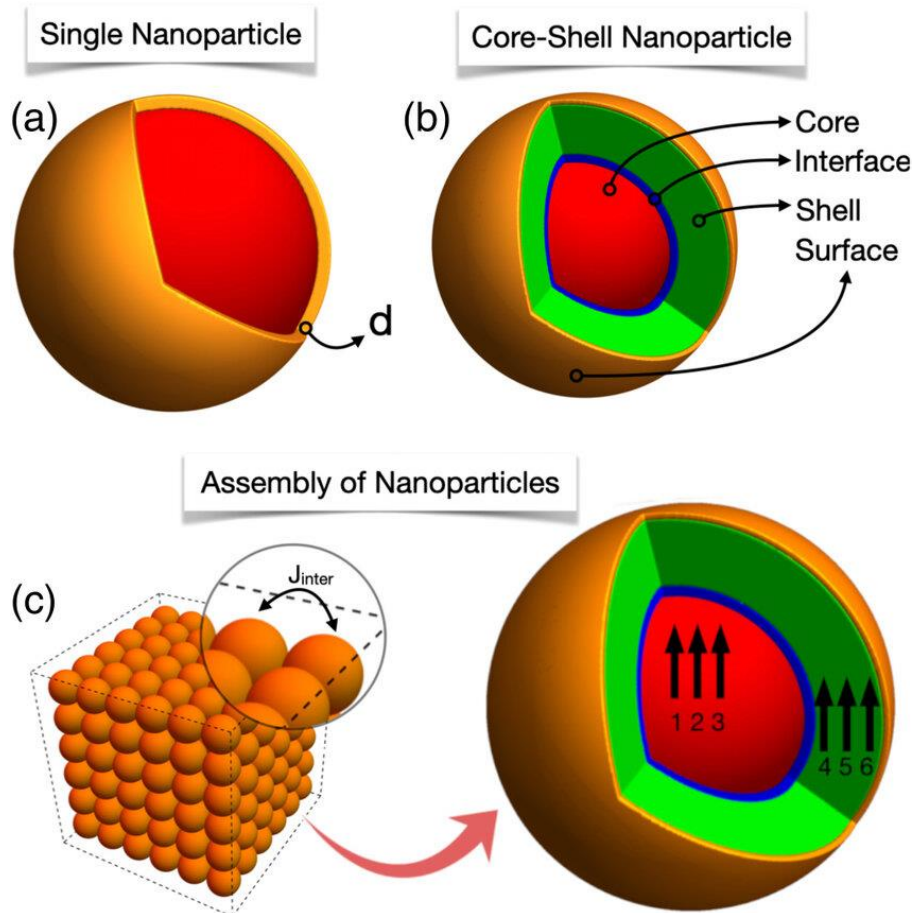
Những ứng dụng này của vật liệu nano không chỉ là các giải pháp hiệu quả cho các vấn đề môi trường, mà còn là bước tiến quan trọng hướng tới các giải pháp bền vững và thân thiện với môi trường.

1.2. VAI TRÒ CỦA LỚP BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO

Trong các vật liệu nano, cấu trúc thường được chia thành các lớp khác nhau để tận dụng những tính chất đặc biệt của chúng. Ba lớp chính thường được đề cập là lớp bề mặt, lớp vỏ, và lớp lõi (*hình 1.6*) [11].

1.2.1. Lớp lõi

Lớp lõi thường là phần trung tâm của vật liệu nano và có thể được cấu tạo từ một loại vật liệu cơ bản. Lớp lõi đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các tính chất cơ bản của vật liệu như độ dẻo, tính chất cơ học và nhiệt độ. Lõi của vật liệu nano có thể được thiết kế để cung cấp các tính chất đặc trưng, chẳng hạn như khả năng dẫn điện, độ từ tính, hoặc tính chất quang học tùy thuộc vào mục đích ứng dụng của vật liệu nano.



Hình 1.6. Cấu trúc vật liệu nano [11]

1.2.2. Lớp vỏ

Lớp vỏ là phần bao quanh lớp lõi và có thể được thiết kế để thay đổi các tính chất bề mặt của vật liệu nano. Điều này có thể tăng cường sự phân tán, tính chất quang học, hay độ bền của vật liệu. Lớp vỏ thường được sử dụng để tối ưu hóa tính chất của vật liệu nano cho một loạt các ứng dụng như chất chống ô nhiễm, chất truyền dẫn, hay trong lĩnh vực y tế cho các hệ thống giao tiếp với tế bào.

1.2.3. Lớp bề mặt

Tính chất của lớp bề mặt quyết định sự tương tác của vật liệu với các phân tử, tế bào, hay các yếu tố khác trong môi trường. Điều chỉnh lớp bề mặt có thể cải thiện khả năng phản ứng hóa học, tương tác với tế bào, và tăng khả năng tương tác trong các ứng dụng như cảm biến, tạo màng mỏng chống rỉ, hay trong y học để tối ưu hóa sự tương tác với tế bào.

Lớp bề mặt của vật liệu nano có nhiều tính chất đặc biệt, đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất và khả năng ứng dụng của chúng. Trước tiên, vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn nhờ kích thước nhỏ, làm tăng cường khả năng tương tác với môi trường xung quanh. Điều này cũng dẫn đến hoạt tính hóa học cao hơn vì có nhiều vị trí hoạt động trên bề mặt, giúp các phản ứng hóa học diễn ra hiệu quả hơn. Thêm vào đó, khi kích thước của vật liệu giảm xuống nanomet, các tính chất vật lý và hóa học của chúng thay đổi đáng kể, hiện tượng này được gọi là hiệu ứng kích thước. Các tính chất này bao gồm tính dẫn điện, từ tính và quang học. Một tính chất đặc biệt khác là hiệu ứng lượng tử, xuất hiện khi kích thước vật liệu nhỏ đến mức các hiện tượng lượng tử bắt đầu chiếm ưu thế. Hiệu ứng này mang lại những đặc tính mới như phát quang mạnh, hiệu ứng từ đặc biệt và tính chất cơ học độc đáo. Những tính chất này làm cho lớp bề mặt của vật liệu nano trở thành yếu tố then chốt trong nhiều ứng dụng công nghệ và khoa học hiện đại.

Tóm lại, việc chia vật liệu nano thành các lớp như lõi, vỏ, và bề mặt giúp điều chỉnh và tối ưu hóa tính chất của chúng để đáp ứng yêu cầu cụ thể của ứng dụng. Mỗi lớp đều đóng góp vào tính chất và hiệu suất tổng thể của vật liệu nano.

Lớp bề mặt của vật liệu nano có những tính chất đặc biệt và vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Việc biến đổi bề mặt của vật liệu nano là cần thiết để điều chỉnh các đặc tính của chúng, đảm bảo tính ổn định, tăng cường khả năng tương thích với các hệ thống sinh học, cho phép tương tác cụ thể và mở rộng phạm vi ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực khác nhau bao gồm y học, điện tử, xúc tác và khoa học vật liệu.

1.3. CƠ CHẾ BIẾN TÍNH BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO

Biến tính bề mặt vật liệu nano là quá trình thay đổi hoặc cải thiện các tính chất bề mặt của vật liệu nano nhằm tối ưu hóa khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực như xúc tác, cảm biến, y sinh, và xử lý môi trường. Quá trình này thường tập trung vào việc gắn các hạt nano lên một nền vật liệu khác để kết hợp các đặc tính ưu việt của cả hai. Cơ chế biến tính bề mặt chủ yếu bao gồm liên kết hóa học, hấp phụ tĩnh điện, và hấp phụ vật lý, mỗi cơ chế có đặc điểm riêng biệt và đóng vai trò cụ thể trong việc đảm bảo sự liên kết hiệu quả giữa hạt nano và nền.

Liên kết hóa học là cơ chế phổ biến nhất, trong đó các nhóm chức năng trên bề mặt nền và hạt nano phản ứng để hình thành liên kết cộng hóa trị mạnh. Nền vật liệu, như silica hoặc graphene, thường được xử lý hóa học để tạo các nhóm chức năng như -OH, -COOH, hoặc -NH₂, trong khi hạt nano cũng được chức năng hóa bằng các phân tử mang nhóm tương thích. Ví dụ, các hạt nano vàng (AuNPs) có thể được neo lên nền silica thông qua các chất liên kết như aminopropyltriethoxysilane (APTES), giúp hình thành liên kết bền vững giữa hạt và nền. Quá trình này đảm bảo sự ổn định cao, phù hợp với các ứng dụng yêu cầu độ bền lâu dài như cảm biến sinh học hay xúc tác.

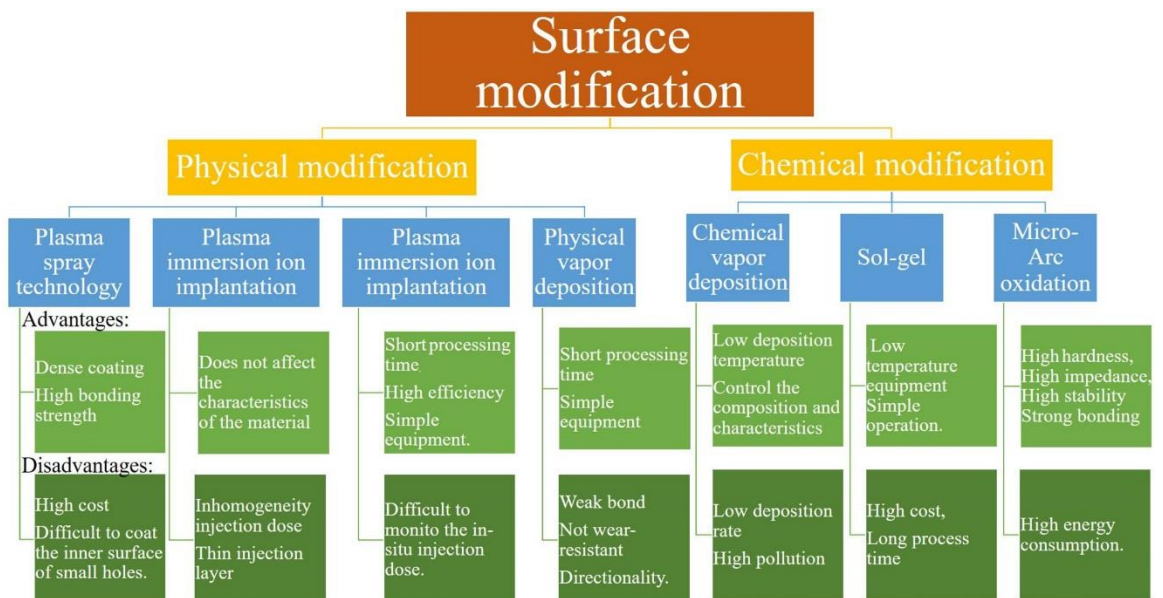
Hấp phụ tĩnh điện dựa vào lực hút giữa các điện tích trái dấu trên bề mặt nền và hạt nano. Nền vật liệu, như graphene oxide (GO), thường mang điện tích âm do các nhóm -COO⁻, trong khi hạt nano, như Fe₃O₄, có thể được bọc polymer mang điện tích dương, như polyethyleneimine (PEI). Khi hai loại vật liệu này tiếp xúc, lực hút tĩnh điện giữa chúng giúp gắn kết hạt nano lên nền mà không cần đến liên kết hóa học phức tạp. Cơ chế này thường được áp dụng trong xử lý môi trường, như tổng hợp vật liệu composite để loại bỏ kim loại nặng khỏi nước.

Hấp phụ vật lý sử dụng các lực liên kết yếu như Van der Waals hoặc tương tác kỵ nước giữa hạt nano và nền. Ví dụ, các hạt nano carbon (CNPs) có thể neo lên nền graphene thông qua lực Van der Waals mà không làm thay đổi cấu trúc và tính chất điện của nền. Cơ chế này thường được sử dụng trong ứng dụng năng lượng, như chế tạo siêu tụ điện.

Sự kết hợp linh hoạt các cơ chế trên không chỉ nâng cao tính năng của vật liệu nano mà còn mở rộng phạm vi ứng dụng, tạo tiền đề cho những phát triển công nghệ vượt trội.

1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI BỀ MẶT VẬT LIỆU NANO

Biến đổi bề mặt của hạt nano đề cập đến việc sử dụng các phương pháp vật lý, hóa học xử lý bề mặt của hạt nano. Theo từng ứng dụng cụ thể các nhà nghiên cứu thay đổi cấu trúc và trạng thái bề mặt của hạt nano một cách có mục đích như cấu trúc tinh thể của bề mặt, nhóm chức năng, năng lượng bề mặt, độ ẩm bề mặt, tính chất điện, đặc tính hấp phụ và phản ứng bề mặt, v.v.



Hình 1.7. Các phương pháp biến đổi bề mặt của hạt nano [13]

Việc biến đổi bề mặt của các hạt nano nhằm đạt được mục đích [12]: cải thiện hoặc thay đổi độ phân tán của các hạt nano; cải thiện hoạt động bề mặt của các hạt nano hoặc khả năng tương thích; cải thiện khả năng chống ánh sáng, chống tia cực tím, khả năng chịu nhiệt, chống chịu thời tiết và các hiệu suất khác của hạt

nano; các chức năng mới về mặt vật lý, hóa học, cơ học và các khía cạnh khác được tạo ra trên bề mặt hạt.

Các kỹ thuật biến đổi bề mặt của hạt nano có thể được chia thành biến đổi vật lý bề mặt và biến đổi hóa học bề mặt (*hình 1.7*). Theo tác nhân biến đổi bề mặt khác nhau, phương pháp biến đổi bề mặt của hạt nano có thể được chia thành biến đổi vô cơ và biến đổi hữu cơ. Việc biến đổi bề mặt của các hạt nano có thể được thực hiện sau khi các hạt hình thành hoặc trong quá trình hình thành hạt.

1.4.1. Phương pháp biến đổi vật lý bề mặt vật liệu nano

Sự biến đổi vật lý bề mặt của hạt nano làm cho chất biến tính cố định trên bề mặt hạt nano bằng sự hấp phụ vật lý hoặc lắng đọng bề mặt, không làm thay đổi cấu trúc bề mặt của hạt nano. Sự hấp phụ bề mặt có cơ chế ổn định trong trường tĩnh điện và làm tăng hiệu ứng phân tán, nhằm ngăn chặn sự tái hợp của các hạt nano. Biến đổi vật lý bề mặt của hạt nano có thể thay đổi tính chất bề mặt của các hạt và làm giảm hoạt động bề mặt của các hạt nano để cải thiện sự phân tán.

a. Phương pháp chất hoạt động bề mặt

Thông qua các lực liên nguyên tử phân tử như lực Vander Waals và liên kết hydro sẽ hấp thụ chất hoạt động bề mặt lên bề mặt của hạt nano tạo thành một lớp phủ trên bề mặt lõi, nhằm giảm sức căng bề mặt ban đầu của các hạt nano và ngăn chặn sự tái hợp giữa các hạt để đạt được mục tiêu phân tán ổn định đồng đều. Có hai loại nhóm chức với những đặc điểm hoàn toàn khác nhau trong phân tử chất hoạt động bề mặt, một loại nhóm phân cực là ưa nước, một loại khác là nhóm không phân cực có tính kỵ nước. Khi các hạt nano vô cơ được phân tán trong dung dịch nước, chất hoạt động bề mặt không phân cực sẽ hấp phụ lên bề mặt hạt, và nhóm phân cực ưa nước, hòa tan trong nước, phân tán các hạt nano vô cơ trong nước. Mặt khác, khi các hạt nano phân tán trong dung dịch dầu không phân cực, các nhóm chức phân cực của chất hoạt động bề mặt được hấp phụ trên bề mặt hạt nano, trong khi các nhóm chức không phân cực trộn lẫn với môi trường dầu. Nhiều hạt nano oxit hoặc hydroxit vô cơ có giá trị thế năng trên bề mặt cụ thể, giá trị thế năng có thể xác định giá trị pH của nó trong dung dịch tương ứng. Do đó, tùy theo

từng loại tiềm năng bề mặt vật liệu, giá trị pH của dung dịch có thể được điều chỉnh, sau đó sự biến đổi bề mặt của chất hữu cơ thu được bằng cách hấp phụ và phủ chất hoạt động bề mặt.

b. Phương pháp lắng đọng bề mặt

Sử dụng phương pháp mạ điện phân, phương pháp phân hủy nhiệt, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp kết tủa đồng nhất, phương pháp dung môi-gel, phương pháp tổng hợp thủy phân, lớp phủ bề mặt được hình thành trên bề mặt hạt nano thông qua các phản ứng lắng đọng. Lớp bọc được cố định trên bề mặt của các hạt bằng các phương pháp xử lý khác, để cải thiện hoặc thay đổi tính chất bề mặt của các hạt nano. Các chức năng mới của hạt nano được tạo ra bằng cách biến đổi lắng đọng bề mặt, ví dụ, các hạt nano tổng hợp bằng kim loại/gốm, được hình thành bằng Cu/TiO₂ được điều chế thông qua lắng đọng bề mặt mạ hóa học, có đặc tính dẫn điện tốt và tính chất cơ học cường độ cao.

1.4.2. Các phương pháp biến đổi hóa học bề mặt của vật liệu nano

Bằng phản ứng tạo ra giữa bề mặt của hạt nano và chất biến tính, cấu trúc bề mặt và trạng thái của hạt nano được thay đổi để đạt được mục đích biến đổi bề mặt, đây gọi là biến đổi hóa học bề mặt của hạt nano. Các phương pháp biến đổi hóa học bề mặt của hạt nano bao gồm phương pháp phản ứng este hóa, phương pháp tác nhân liên kết, phương pháp este photphat, phương pháp cải tiến ghép bề mặt và phương pháp biến đổi tại chỗ.

a. Phương pháp phản ứng este hóa

Phản ứng este hóa là một trong những phương pháp hoá học quan trọng để biến đổi bề mặt của hạt nano. Quá trình này bắt đầu bằng việc chuẩn bị bề mặt của hạt nano, trong đó các nhóm chức như -OH hoặc -COOH thường được tạo ra do quá trình tổng hợp hoặc xử lý trước đó. Tiếp theo, trong phản ứng este hóa, các nhóm chức này tương tác với các axit carboxylic hoặc anhidrit este trong môi trường hữu cơ, thường là ở nhiệt độ phòng và trong môi trường không khí hoặc không ẩm.

Cơ chế của phản ứng này thường bao gồm việc tạo ra các liên kết este mới trên bề mặt của hạt nano, nhờ vào sự tương tác giữa các nhóm chức trên bề mặt

với các nhóm tương ứng trong axit hoặc anhidrit este. Sau phản ứng, bề mặt của hạt nano thường được thay đổi tính chất hóa học và vật lý, tạo ra các sản phẩm phù hợp cho nhiều ứng dụng khác nhau.

Cuối cùng, sản phẩm sau phản ứng thường cần được rửa sạch và tinh chế để loại bỏ các chất còn lại và tối ưu hóa tính chất bề mặt. Phản ứng este hóa mang lại khả năng điều chỉnh tính chất bề mặt của hạt nano một cách chính xác, làm cho chúng trở nên phù hợp với nhiều ứng dụng từ y học đến công nghệ môi trường và vật liệu thông minh.

b. Phương pháp biến đổi bề mặt tại chỗ

Biến đổi bề mặt tại chỗ hạt nano là một công nghệ mới tổng hợp hạt nano và biến đổi bề mặt đồng bộ hóa tại chỗ để hoàn thành. Do quá trình tổng hợp tại chỗ nên ngay sau khi tạo mầm bề mặt các hạt nano có năng lượng bề mặt cao và độ không ổn định hoạt động cũng như nhiệt độ cao nên các nhóm cực của chất ổn định siêu phân tán có đặc tính phân tán và ổn định sẽ tác động mạnh lên các hạt nano như hấp thụ ion, tạo phức, chelat. Pha phân tán hạt nano được hình thành với các hạt nano bằng cách neo chất ổn định phân tán, nhằm giảm năng lượng bề mặt của hạt nano, ổn định nhiệt độ và ngăn chặn các hạt phát triển hơn nữa. Chất ổn định phân tán có thể tạo ra chuỗi phân tử cuộn tròn, xoắn lại, phân nhánh hoặc xuyên qua nhau, do đó mạng không gian nano từ đầu cực vào bên trong được hình thành. Mạng không gian nano phân tách các hạt nano trong trung tâm mạng hoặc không gian mạng, xử lý các hạt nano ở một vị trí nhất định. Cuối cùng có thể thu được kích thước hạt nhỏ, phân tán hẹp ở quy mô nano với đặc tính phân mảnh cao và ổn định lâu dài. Do môi trường hóa học tương tự nhau, độ phân tán có kích thước nano khác nhau được điều chế theo phương pháp trên nên các hạt nano có thể trộn lẫn với nhau nên độ ổn định phân tán sẽ không có hiệu quả rõ rệt. Đặc điểm nổi bật của phương pháp tổng hợp hạt nano tại chỗ là sự hình thành đơn vị nanomet, kiểm soát kích thước hạt, bảo vệ tái hợp điện trở, độ phân tán cao của đơn vị nano được tạo ra trong một hệ thống trong thời gian dài, để cải thiện hiệu suất của nó và đơn giản hóa hoạt động. Chi phí sản xuất do việc chuẩn bị đơn vị

nanomet, xử lý sau và sửa đổi hóa học giảm đáng kể, vì vậy đây là phương pháp sửa đổi bề mặt lý tưởng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Công nghệ nano đang làm thay đổi sâu sắc xã hội và cuộc sống loài người. Một phần quan trọng của vật liệu mới - vật liệu nano là cơ sở vật chất của khoa học công nghệ nano, nó có vai trò rất lớn trong việc thúc đẩy sự phát triển của khoa học và công nghệ nano. Việc biến đổi bề mặt hạt nano có thể thay đổi trạng thái và cấu trúc bề mặt của hạt nano một cách có mục đích, nó có thể mang lại chức năng mới và cải thiện hiệu suất vật lý cho cấu trúc nano, nhằm đáp ứng nhu cầu của vật liệu mới hiện đại, công nghệ mới. Nghiên cứu sâu hơn các tính chất vật lý, tính chất hóa học của vật liệu nano và sự biến đổi bề mặt của hạt nano nhằm thúc đẩy phát triển vật liệu mới và nâng cấp các ngành công nghiệp truyền thống.

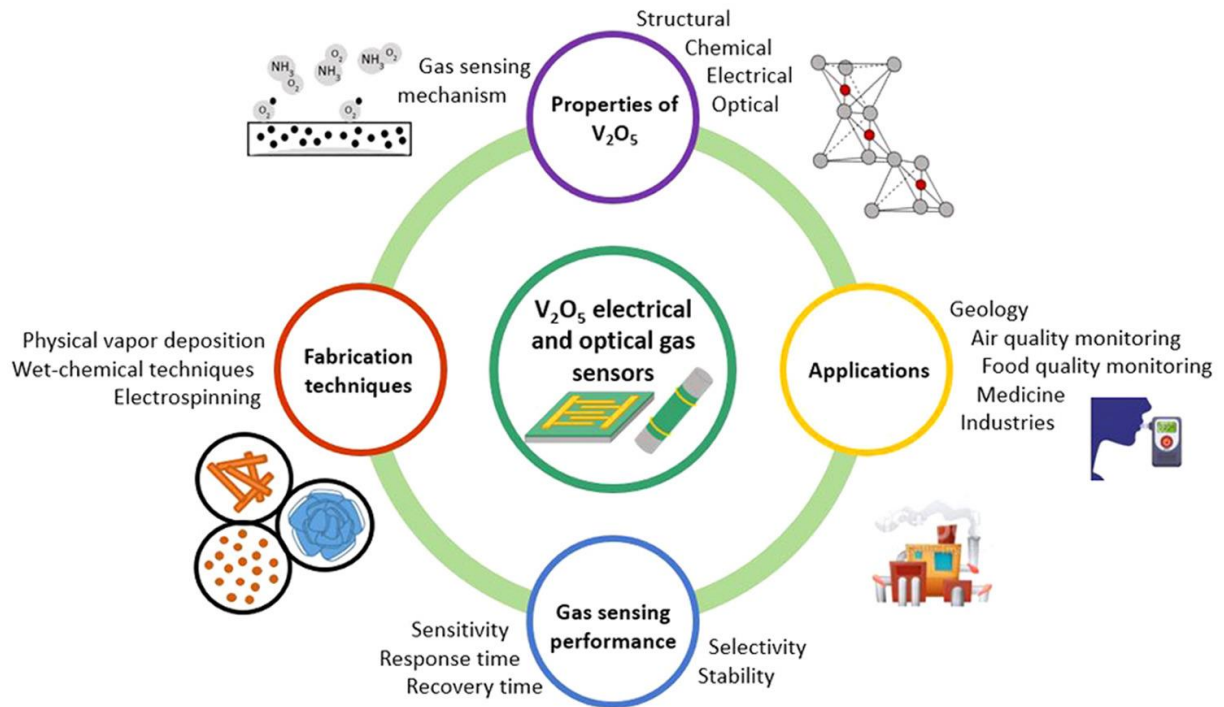
1.5. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO V_2O_5

Vật liệu nano V_2O_5 (vanadi pentoxide) là chất bán dẫn loại n và có khoảng cách vùng cấm là 2,1 - 2,7 eV. Vật liệu nano V_2O_5 được đánh giá cao trong lĩnh vực khoa học vật liệu và công nghệ nhờ những ưu điểm vượt trội. Với khả năng lưu trữ năng lượng, V_2O_5 trở thành ứng cử viên sáng giá cho các ứng dụng trong pin lithium-ion và siêu tụ điện. Cấu trúc lớp của V_2O_5 cho phép các ion lithium chèn vào và giải phóng một cách hiệu quả, dẫn đến mật độ năng lượng cao và khả năng sạc nhanh. Bên cạnh đó, V_2O_5 có khả năng xúc tác quang điện hóa, hữu ích trong các tế bào năng lượng mặt trời và các quy trình xử lý nước thải, nhờ vào khả năng chuyển đổi quang năng thành điện năng và phân hủy các chất ô nhiễm hiệu quả (hình 1.8).

Ngoài ra, đặc tính quang học và điện học độc đáo của V_2O_5 , chẳng hạn như độ dẫn điện thay đổi khi bị kích thích ánh sáng hoặc điện trường, giúp nó trở thành vật liệu lý tưởng cho các thiết bị quang điện, màn hình hiển thị, và các cảm biến. V_2O_5 cũng có thể được sử dụng trong các thiết bị chuyển đổi nhiệt điện, khai thác hiệu quả nguồn nhiệt thải để sản xuất điện.

Tuy nhiên, để ứng dụng rộng rãi vật liệu nano V_2O_5 , cần giải quyết một số thách thức. Một trong những khó khăn lớn nhất là độ bền cơ học và sự ổn định hóa học của V_2O_5 . Trong môi trường khắc nghiệt, như nhiệt độ cao hoặc độ ẩm,

V_2O_5 dễ bị phân hủy hoặc mất đi các tính chất quan trọng. Điều này ảnh hưởng đến tuổi thọ và hiệu suất của các thiết bị sử dụng vật liệu này.



Hình 1.8. Tính chất và ứng dụng của hạt nano V_2O_5 [14]

Để đạt được hiệu suất sử dụng vật liệu tối ưu, cần thực hiện biến đổi bề mặt để cải thiện độ bền cơ học và hóa học, giúp vật liệu này chống lại sự phân hủy và oxi hóa trong môi trường khắc nghiệt. Biến đổi bề mặt cũng giúp vật liệu nano V_2O_5 tối ưu hóa các tính chất điện hóa, tăng cường khả năng lưu trữ năng lượng và hiệu suất xúc tác. Hơn nữa, việc biến đổi bề mặt vật liệu giúp quản lý chất thải và tái chế vật liệu một cách an toàn, giảm thiểu tác động môi trường. Nhờ đó, V_2O_5 có thể được điều chỉnh để phù hợp với nhiều ứng dụng khác nhau, từ các thiết bị điện tử, cảm biến, đến các hệ thống năng lượng tái tạo, mở ra nhiều cơ hội mới cho ngành công nghiệp.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU Ag/V₂O₅

Hóa chất:

- Amoni metavanadat NH₄VO₃,
- Bạc nitrate AgNO₃
- Pluronic P123
- Axit clohydric HCl (98%),
- Sodium borohydride NaBH₄
- Ethanol (CH₃CH₂OH),
- Nước cất.

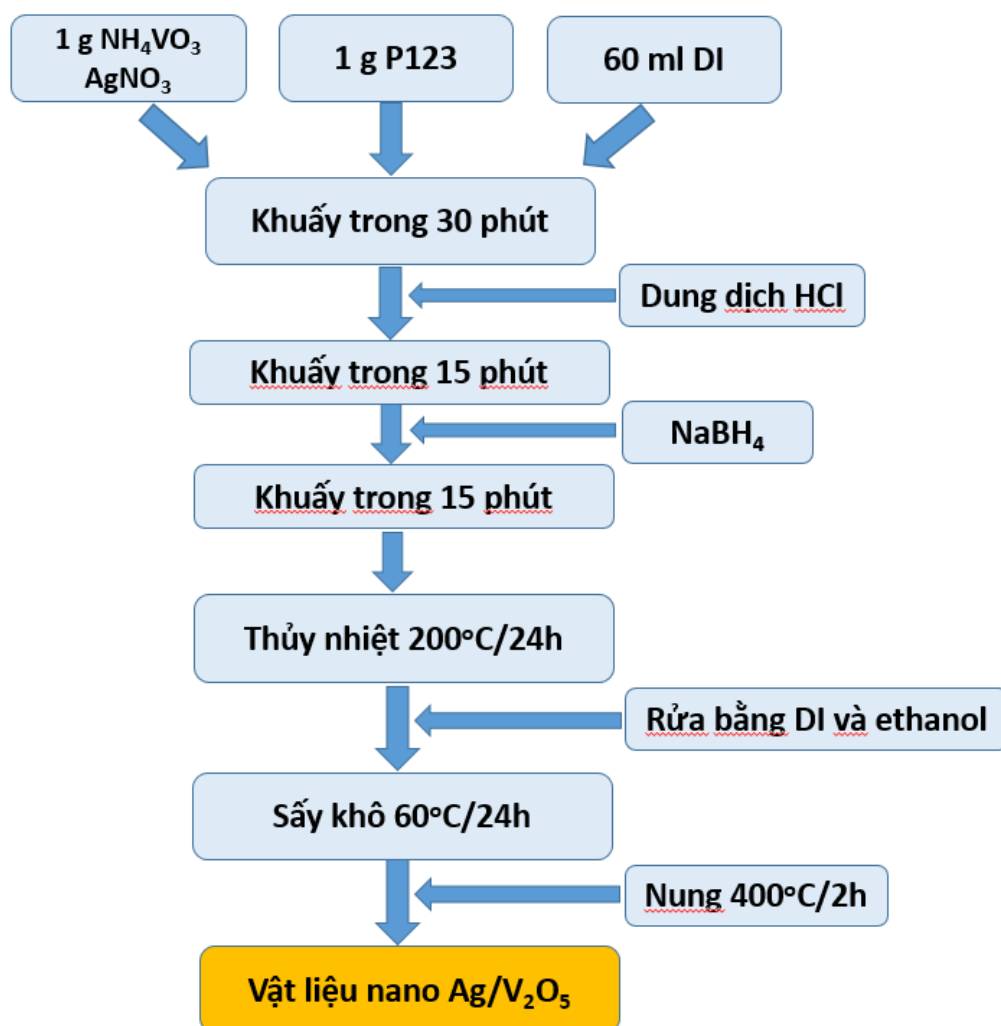
Dụng cụ, thiết bị: Máy khuấy từ, máy quay li tâm, ống nghiệm ly tâm, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mỏ vịt 1 lít, bình teflon, lò thủy nhiệt, lò nung.

Các hóa chất có độ tinh khiết trên 98%.

Các bước tiến hành:

Chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu nano Ag/V₂O₅ bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình cụ thể như sau (*hình 2.1*):

Cho 1g amoni metavanadat NH₄VO₃ và bạc nitrate AgNO₃ được hòa tan trong 60 mL nước khử ion có chứa 1g P123 và khuấy từ liên tục trong 30 phút. Sau đó, thêm từ từ 10 ml dung dịch axit clohydric HCl 1M và khuấy trong 15 phút. Tiếp theo thêm từ từ sodium borohydride NaBH₄ và khuấy liên tục trong 15 phút. Sau đó, dung dịch được chuyển sang nồi hấp bằng thép không gỉ lót Teflon 100 ml để gia nhiệt thủy nhiệt duy trì ở 200°C trong 24 giờ. Sau khi được làm nguội dần đến nhiệt độ phòng, kết tủa ở đáy được ly tâm và rửa bằng nước khử ion và dung dịch ethanol nhiều lần và được thu thập bằng cách ly tâm ở 5800 vòng/phút. Bột màu xanh đen thu được cho sấy khô trong lò sấy ở 60°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 400°C/2 giờ.



Hình 2.1. Quy trình chế tạo Ag/V₂O₅ bằng phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp tương tự đã được áp dụng để điều chế V₂O₅ cấu trúc nano từ NH₄VO₃ sử dụng với hàm lượng AgNO₃ khác nhau lần lượt là 1,0 mg; 5,0 mg và 15mg (Bảng 2.1).

Bảng 2.1. Các mẫu vật liệu nano V₂O₅

Ký hiệu mẫu	NH ₄ VO ₃ (gam)	P123 (gam)	DI (ml)	NaBH ₄ (gam)	AgNO ₃ (miligam)	HCL 1M (ml)	Nhiệt độ thủy nhiệt	Nhiệt độ nung
Pure V ₂ O ₅	1	1	60	0	0	10	200°C/24h	400°C /2h
VA1	1	1	60	0.02	15	10	200°C/24h	400°C /2h
VA2	1	1	60	0.02	5,0	10	200°C/24h	400°C /2h
VA3	1	1	60	0.02	1,0	10	200°C/24h	400°C /2h

Cùng với quy trình trên chúng tôi cũng đã tiến hành chế tạo vật liệu Pure V_2O_5 bằng cách ngay ở bước đầu tiên không thêm $AgNO_3$ vào hỗn hợp dung dịch.

Các mẫu tổng hợp được đánh dấu là VA, VA₁, VA₂, VA₃ tương ứng.

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

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

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

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

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

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

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật phân tích đa năng, không phá hủy thông tin liên quan đến cấu trúc tinh thể của một chất. Nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X: Chiếu chùm tia X đơn sắc vào tinh thể, khi đó các nguyên tử bị kích thích và trở thành các tâm phát sóng thứ cấp. Các sóng này triệt tiêu hoặc tăng cường với nhau theo một số phương tạo nên hình ảnh giao thoa.

Hình ảnh này phụ thuộc vào cấu trúc của tinh thể. Phân tích hình ảnh đó ta có thể xác định được các thông tin chi tiết về tham số mạng tinh thể, khuyết tật mạng tinh thể, biến dạng mạng tinh thể, thành phần hóa học, kích thước tinh thể (trong trường hợp hạt nano) và kiểu liên kết phân tử của pha tinh thể.

Phương pháp phổ XRD là phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc, thành phần pha của chất rắn. Phổ XRD được đo trên máy đo D8 Advance Bucker 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.

2.2.3. 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 [17]:

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

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).

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

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

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

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

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 chế tạo được khảo sát với các dung dịch chất màu hữu cơ nồng độ 20 mg/l và bức xạ phát ra bởi đèn Compact phát ánh sáng nhìn thấy. Trong mỗi thí nghiệm mẫu vật liệu cùng với 100 ml dung dịch chất màu đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối (dark) trong thời gian 60 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa chất màu và vật liệu. Chiếu sáng dung dịch bằng ánh sáng đèn Compact phát ra ánh sáng nhìn thấy sau đó theo chu kỳ 30 phút, 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu. Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK).

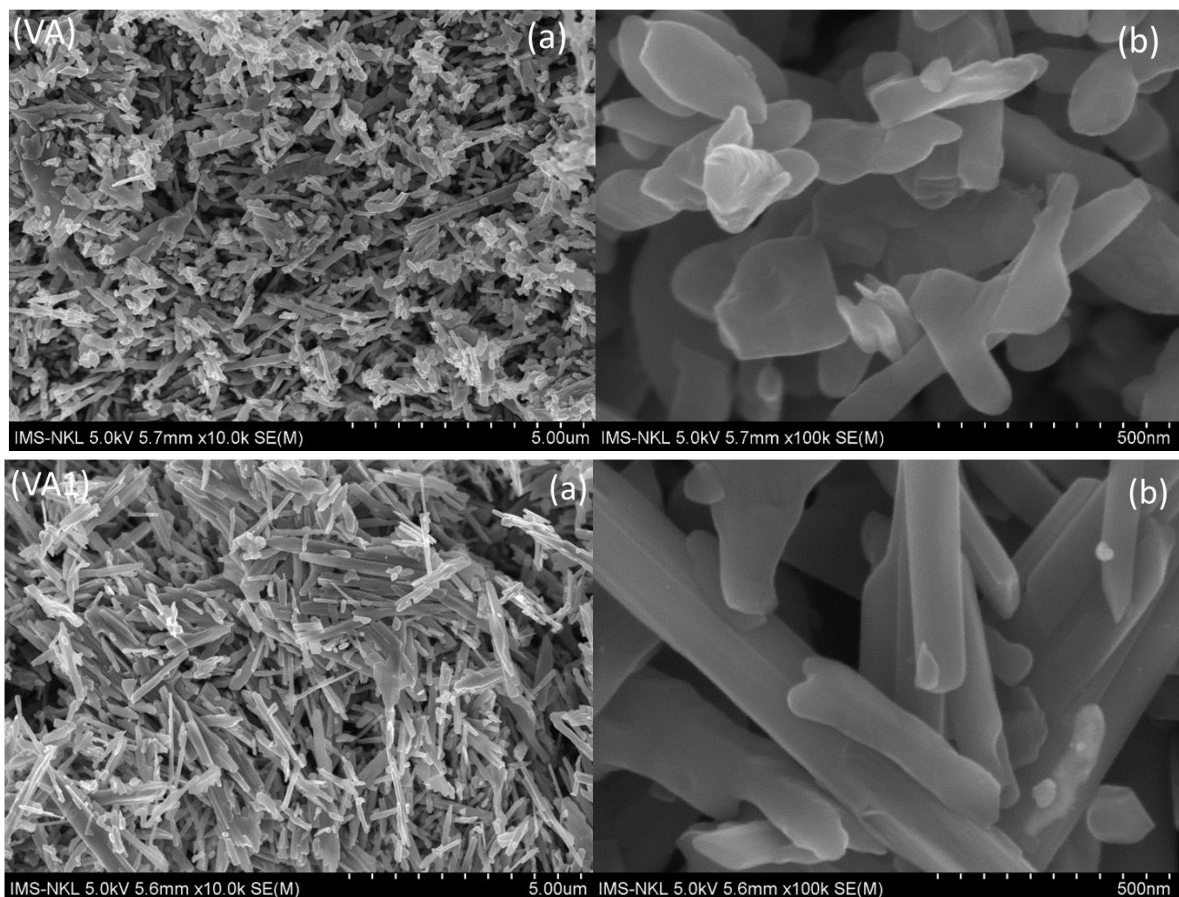
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

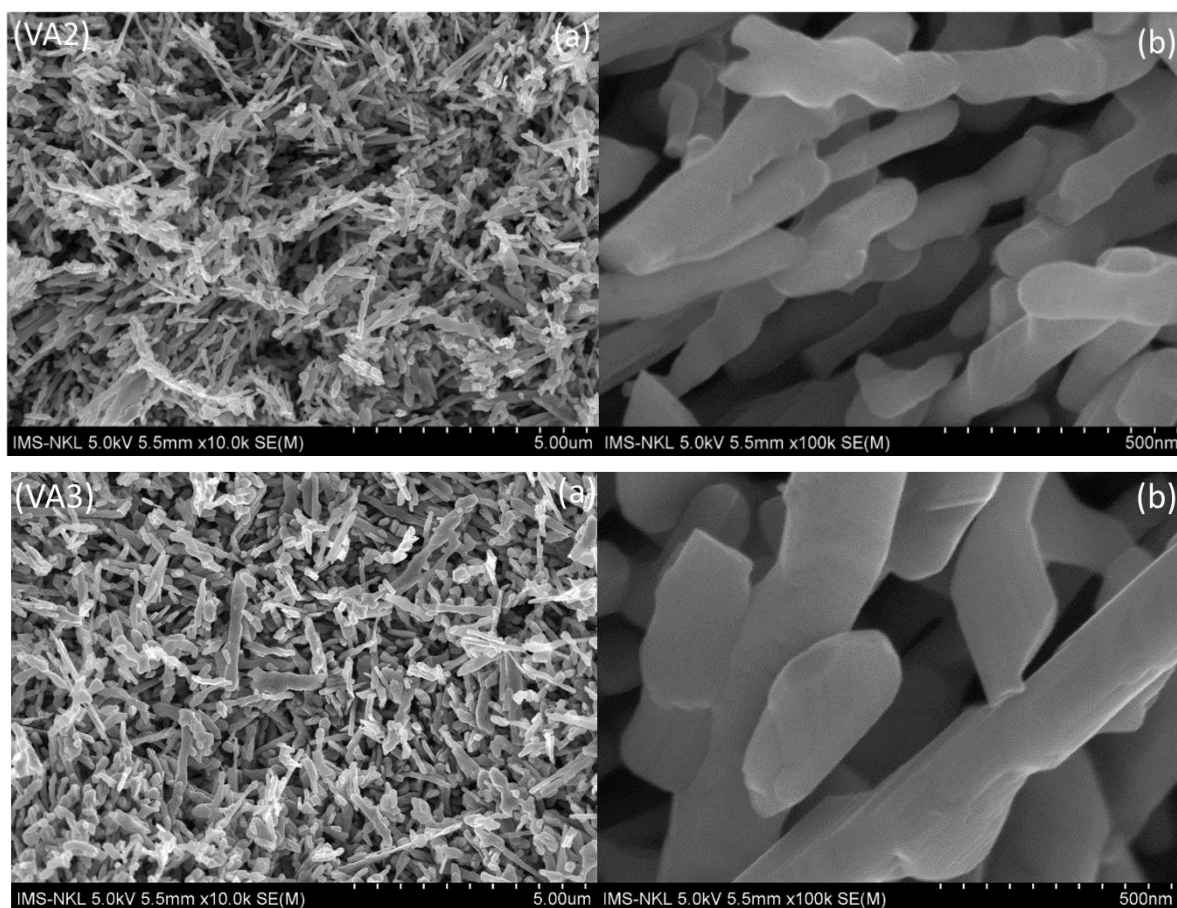
3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC VẬT LIỆU TỔ HỢP Ag/V₂O₅

Chúng tôi đã tiến hành tổng hợp bốn mẫu: 01 mẫu VA Pure V₂O₅ và 03 mẫu VA₁, VA₂, VA₃ là tổ hợp vật liệu Ag/V₂O₅ với các hàm lượng AgNO₃ khác nhau. Sau đó các mẫu được đem thủy nhiệt tại nhiệt độ 200°C trong thời gian 24h, kết tủa thu được được đem lọc rửa sấy khô rồi nung 400°C trong 2h. Các kết quả về hình thái, tính chất cũng như khả năng quang xúc tác của vật liệu với dung dịch chất màu hữu cơ được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây.

3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình 3.1 là kết quả chụp ảnh SEM của 01 mẫu VA Pure V₂O₅ và 03 mẫu VA₁, VA₂, VA₃ là tổ hợp vật liệu Ag/V₂O₅ với các hàm lượng AgNO₃ khác nhau.





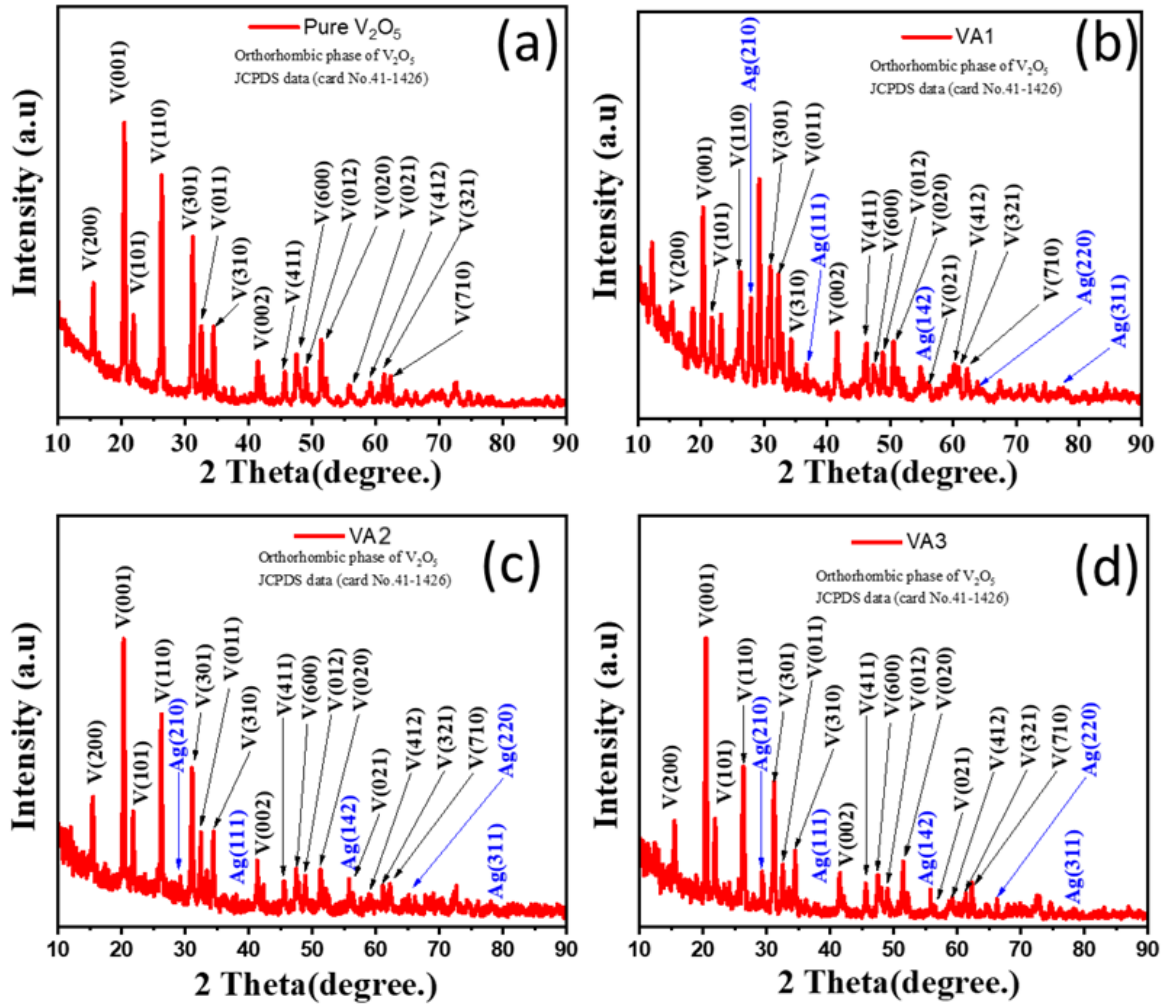
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5

Từ ảnh SEM có thể thấy rằng tất cả 4 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 $AgNO_3$ để biến tính vật liệu, dường như các thanh được tạo ra có nhiều sự kết tụ hơn, tạo nên ít khoảng trống và hạn chế bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và chất màu cần phân hủy. Mẫu VA2: Ag/V_2O_5 (5 mg $AgNO_3$) thể hiện kích thước hạt đáng kể, dẫn đến các hạt mịn hơn, phân tán hơn với cấu trúc giống hình thanh. Như vậy từ kết quả ảnh SEM có thể cho rằng việc biến tính vật liệu V_2O_5 bằng $AgNO_3$ ảnh hưởng nhiều đến hình thái của vật liệu tạo thành.

3.1.2. Kết quả phổ XRD

Hình 3.2 là kết quả phổ XRD của mẫu 01 mẫu VA Pure V_2O_5 và 03 mẫu VA₁, VA₂, VA₃ là tổ hợp vật liệu Ag/V_2O_5 với các hàm lượng $AgNO_3$ khác nhau sau khi khử thủy nhiệt và nung. Trên kết quả phổ XRD của mẫu vật liệu xuất hiện

các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của V_2O_5 . Tất cả các đỉnh nhiễu xạ điển hình được so sánh với thẻ chuẩn của V_2O_5 . Các đỉnh nhiễu xạ chính nằm ở $2\theta = 15,9^\circ; 20,2^\circ; 26,1^\circ; 32,3^\circ; 52,3^\circ$ tương ứng với nhiễu xạ của (200), (001), (110), (301) và (020) mặt phẳng của tinh thể trực thoi V_2O_5 (Thẻ JCPDS số 41-1426) [16].



Hình 3.2. Phổ XRD của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5

Hơn nữa, độ sắc nét và được xác định rõ ràng các đỉnh nhiễu xạ trong mẫu XRD quan sát được khẳng định sự kết tinh ở mức độ cao của tinh thể trực thoi V_2O_5 . Khi bạc được pha tạp với V_2O_5 , sự xuất hiện của các đỉnh mới trong giản đồ XRD tại $2\theta = 27,6^\circ$ được quy cho mặt phẳng nhiễu xạ (210), có thể là do sự kết tinh của Ag trên bề mặt của V_2O_5 . Như vậy có sự biến đổi cấu trúc và khả năng hình thành các pha hoặc hợp chất thứ cấp trên vật liệu Ag/V_2O_5 . Trên giản

đều nhiễu xạ cũng không quan sát thấy đỉnh phổ tạp chất nào. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn, nhọn cho thấy các mẫu chế tạo được đều có độ kết tinh cao.

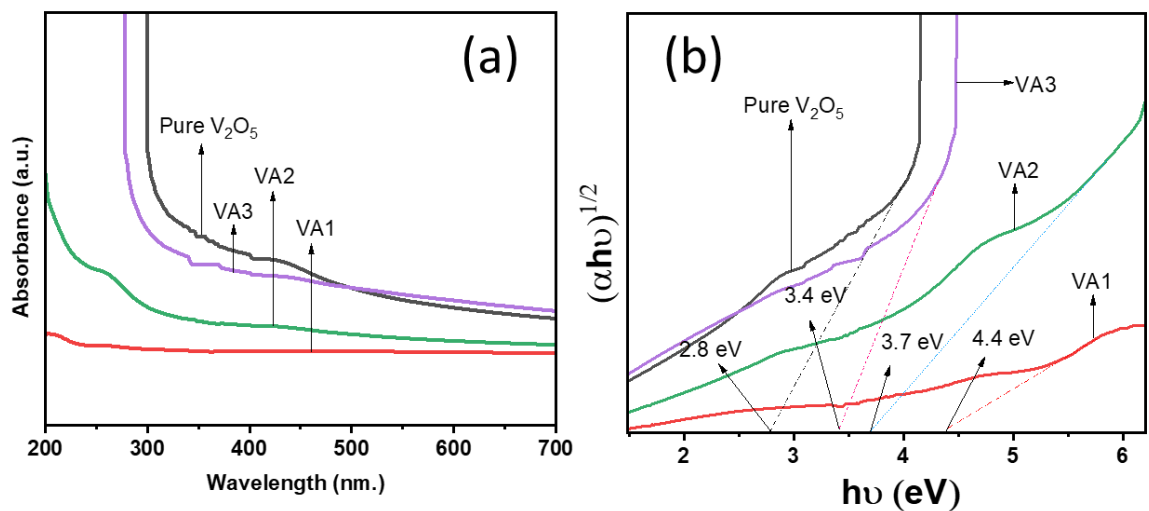
3.1.3. Kết quả phổ UV-Vis

Để xác định tính chất hấp thụ của vật liệu cũng như tính toán độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu chế tạo được, chúng tôi thực hiện phép đo phổ hấp thụ UV-Vis. Hình 3.3 cho thấy ảnh hưởng của việc pha tạp AgNO_3 ở các hàm lượng khác nhau đối với đặc tính hấp thụ của các mẫu V_2O_5 chế tạo. Trên phổ UV-Vis của 4 mẫu, có thể nhận thấy hàm lượng của AgNO_3 đóng vai trò quan trọng trong việc thay đổi đặc tính hấp thụ của mẫu (hình 3.3a). Các mẫu đều có độ hấp thụ cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Độ rộng vùng cấm của vật liệu được tính theo công thức hàm Tauc như sau [17]:

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

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



Hình 3.3. Phổ UV-Vis của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp $\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$.

Như vậy nếu vẽ đồ thị phụ thuộc của $(\alpha hv)^2$ theo năng lượng $h\nu$ của ánh sáng tới sau đó ngoại suy phần dốc của đồ thị thì ta thu được giá trị độ rộng vùng cấm của vật liệu. Kết quả này cho phép xác định bề rộng vùng cấm của vật liệu

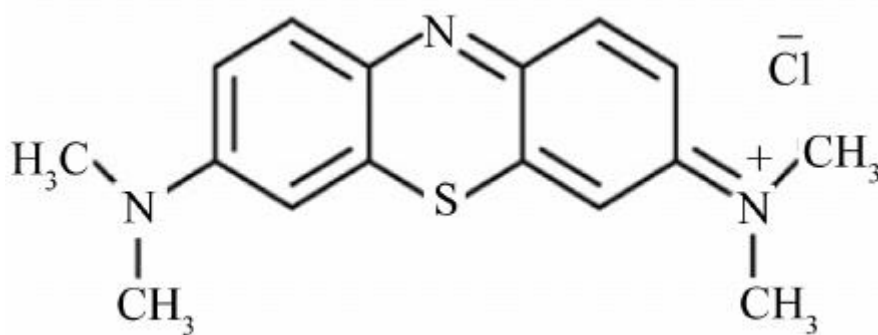
tổng hợp được từ phổ UV-Vis thực nghiệm. Sự phụ thuộc của giá trị $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng $h\nu$, độ rộng vùng cấm của vật liệu được ước tính bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của đồ thị với trục năng lượng (hình 3.3b). Giá trị độ rộng vùng cấm quang học của mẫu VA Pure V_2O_5 là 2,8 eV và 03 mẫu VA_1 , VA_2 , VA_3 lần lượt là 4,4 eV; 3,7 eV và 3,4 eV. Khi pha tạp bạc vào V_2O_5 có thể có sự thay thế các ion Ag^+ cho các ion V^{5+} tạo ra các mức năng lượng bổ sung và mở rộng vùng cấm. Các khiếm khuyết như chỗ trống hoặc kẽ hở có thể tạo ra mức năng lượng bổ sung trong khoảng trống, trong khi tạp chất có thể tạo ra các trạng thái cục bộ ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử tổng thể. Điều này dẫn đến sự gia tăng đáng kể vùng cấm năng lượng từ 3,4eV lên 4,4eV. Khoảng cách dải có thể điều chỉnh trong vật liệu Ag/V_2O_5 cho phép điều chỉnh các đặc tính hấp thụ và phát xạ ánh sáng của nó. Điều này mở ra khả năng thiết kế vật liệu với tính chất quang học khác nhau, cải thiện tính dẫn quang hoặc nâng cao hiệu suất trong các thiết bị quang điện tử như pin mặt trời hoặc đèn LED. Các hạt nano Ag doping trong các hạt nano V_2O_5 , mặc dù làm tăng khoảng cách dải năng lượng, nhưng vẫn tăng cường khả năng xúc tác quang bằng cách đưa ra các trạng thái năng lượng bổ sung tạo điều kiện cho việc phân tách điện tích hiệu quả và thúc đẩy hoạt động quang xúc tác được cải thiện dưới sự chiếu xạ ánh sáng. Cấu trúc điện tử bị biến đổi do pha tạp Ag góp phần tăng cường phản ứng quang học và phân hủy chất màu hữu cơ trong các ứng dụng xúc tác quang [18]. Việc giảm năng lượng vùng cấm của 03 mẫu VA_1 , VA_2 , VA_3 là do hàm lượng của chất pha tạp khác nhau làm giảm năng lượng bề mặt. Các giá trị năng lượng khoảng cách dải tăng khi nồng độ tạp chất tăng. Khi nồng độ tạp chất tăng, các mức năng lượng tạp chất được đưa đến dải dẫn, do đó làm tăng khoảng cách dải. Như vậy, điều chỉnh hàm lượng của chất pha tạp khi biến tính bề mặt vật liệu đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh năng lượng vùng cấm của tổ hợp vật liệu V_2O_5 tổng hợp được.

Với các kết quả phân tích về hình thái, tính chất cũng như cấu trúc của vật liệu Ag/V_2O_5 có thể thấy rằng, chúng tôi đã chế tạo thành công tổ hợp vật liệu Ag/V_2O_5 bằng những tiền chất và dụng cụ đơn giản tại phòng thí nghiệm Hóa học trường Đại học Hoa Lư.

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

Đặc tính quang xúc tác của mẫu VA Pure V_2O_5 và 03 mẫu VA_1 , VA_2 , VA_3 là tổ hợp vật liệu Ag/V_2O_5 với các hàm lượng $AgNO_3$ khác nhau với dung dịch methylene blue (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 0,03g vật liệu dưới bức xạ phát ra bởi đèn Compact phát ánh sáng nhìn thấy.

Thuốc nhuộm xanh methylen (3,7-bis(dimethylamino) phenothiazine clorua tetra methylthionine clorua) là một hợp chất hóa học thơm dị vòng có cấu trúc phẳng. Nó có trọng lượng phân tử và công thức hóa học lần lượt là 319,85 g/mol và $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Hình 3.4) [19].



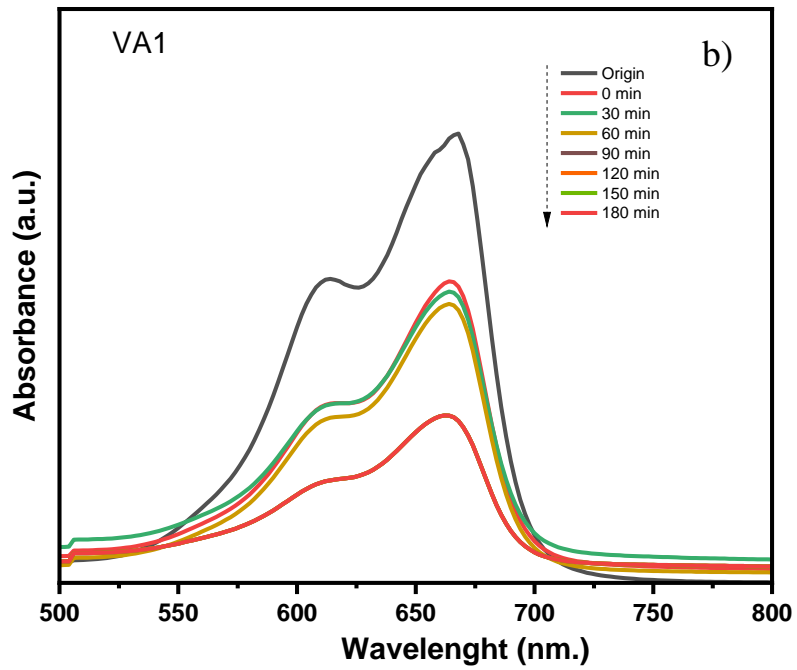
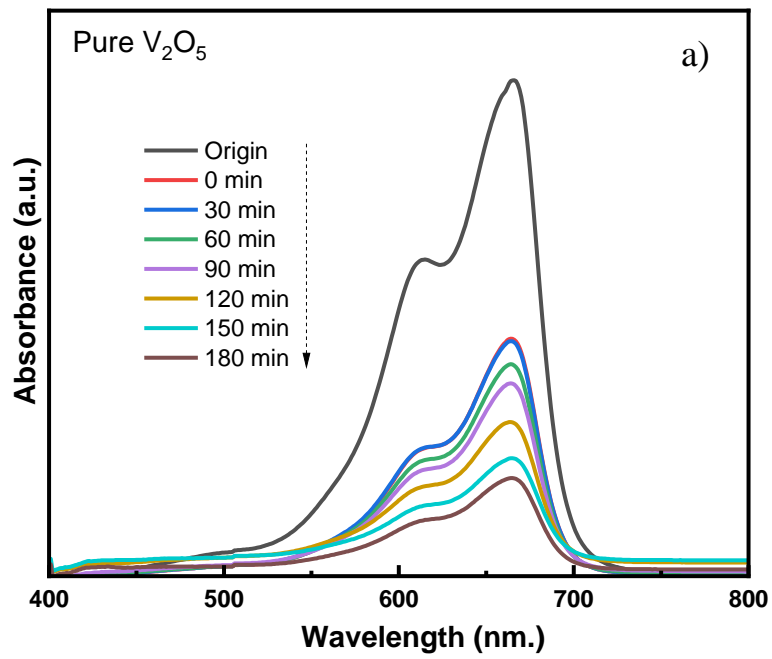
Hình 3.4. Công thức cấu tạo của MB [19].

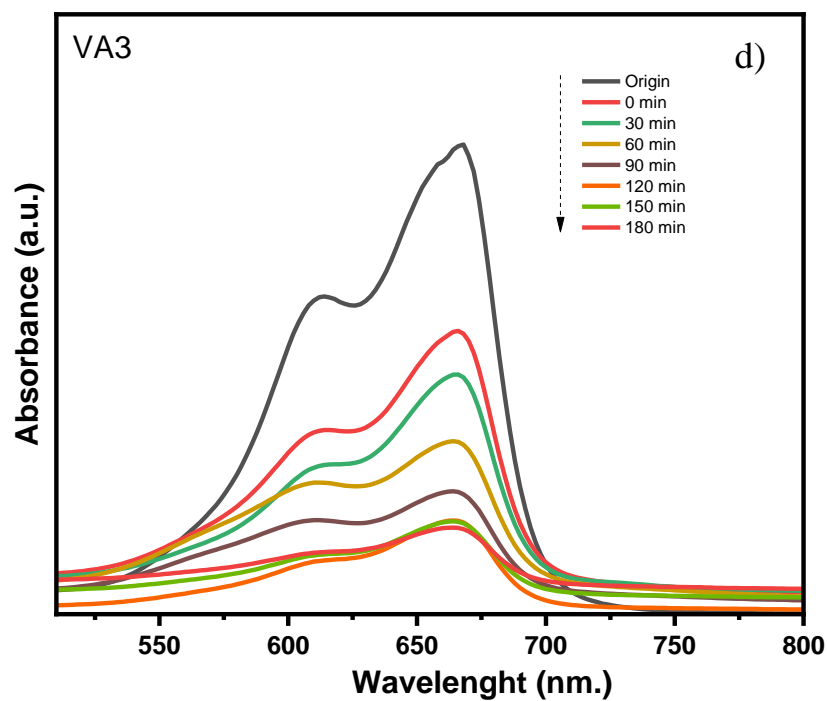
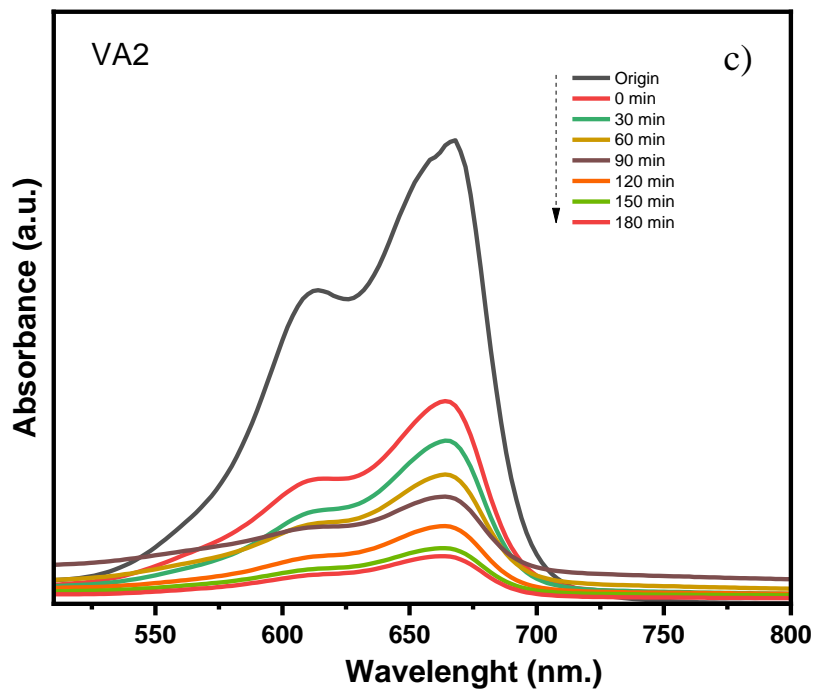
Thuốc nhuộm MB là loại thuốc nhuộm màu xanh lam, cation và thiazine phổ biến đã được ứng dụng rộng rãi trong ngành dệt may như một chất tạo màu cho sợi, cũng như trong lĩnh vực y học như chất nhuộm màu và để phòng bệnh. Xanh methylene là một trong những thuốc nhuộm tổng hợp được sử dụng với số lượng lớn làm chất tạo màu cho giấy, len, lụa và bông [20]. Ngoài ra, các ngành công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm cũng tiêu thụ một lượng lớn thuốc nhuộm MB cho sản xuất của mình. Mặc dù MB đã được chứng minh là có một số tác dụng chữa bệnh, nhưng điều này chỉ xảy ra khi nó được sử dụng một cách an toàn theo hướng dẫn/kê đơn lâm sàng, không giống như uống qua nước bị ô nhiễm. Nó có thể được sử dụng để điều trị liệt mạch sau phẫu thuật cấy ghép,

liều điều trị sốt rét và trung hòa heparin. Tuy nhiên, việc thải ra nước thải chứa thuốc nhuộm MB một phần hoặc chưa qua xử lý từ bất kỳ ngành công nghiệp nào nói trên có thể gây ra nhiều rủi ro cho sức khỏe. Ví dụ, ở người, thuốc nhuộm MB có thể gây ra nhiều bệnh khác nhau như tím tái, hoại tử mô, hình thành cơ thể Heinz, nôn mửa, vàng da, sốt, tăng nhịp tim, ... Ngoài ra, đối với thực vật, sự hiện diện của MB có thể ức chế tăng trưởng, giảm sắc tố và hàm lượng protein của vi tảo *Chlorella Vulgaris* và *Spirulina platensis*.

Do những tác động tiêu cực liên quan đến nước thải chứa thuốc nhuộm MB đặt ra nhu cầu cấp thiết loại bỏ hiệu quả MB trước khi xả thải công nghiệp. Các phương pháp xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm MB, bao gồm phương pháp sinh học (sử dụng enzyme và vi sinh vật), phương pháp hóa học (sử dụng các quá trình oxy hóa nâng cao) và phương pháp hóa lý (chủ yếu là hấp phụ), đã được áp dụng rộng rãi để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi môi trường. Trong những năm gần đây, việc sử dụng quang xúc tác bán dẫn để ứng dụng trong xử lý các hợp chất hữu cơ đã thu được những thành tựu đáng kể. Vật liệu tổ hợp Ag/V₂O₅ là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn được sử dụng để xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước và không khí nhờ đặc tính lí hóa ổn định, hoạt tính xúc tác cao và dễ tổng hợp.

Hoạt tính quang hoá của vật liệu Pure V₂O₅ và tổ hợp vật liệu Ag/V₂O₅ với hàm lượng AgNO₃ khác nhau (VA₁, VA₂, VA₃) đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy chất màu hữu cơ MB. Theo đó, 30 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 $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ [21].





Hình 3.5. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy của các mẫu vật liệu Ag/V₂O₅ tổng hợp với hàm lượng AgNO₃ khác nhau

Hình 3.5 cho thấy độ phân hủy quang của thuốc nhuộm MB của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp vật liệu Ag/V_2O_5 với hàm lượng $AgNO_3$ khác nhau (VA_1 , VA_2 , VA_3) làm chất xúc tác. Ở đây, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất pha tạp $AgNO_3$ đến sự phân hủy quang của dung dịch MB. Hàm lượng của $AgNO_3$ thay đổi lần lượt là 0; 1,0; 5,0 và 15 mg. Nhận thấy, cường độ hấp thụ của dung dịch MB tại các đỉnh hấp thụ cực đại 665 nm giảm theo thời gian chiếu xạ trong tất cả các thí nghiệm. Để đánh giá hiệu quả của sự hấp phụ, dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút, sau đó các phép đo đã được thực hiện dưới sự chiếu sáng của ánh sáng nhìn thấy trong những khoảng thời gian nhất định. Sự biến mất của cực đại hấp thụ MB sau 3 giờ chiếu sáng của các thí nghiệm chứng tỏ rằng MB đã bị phân hủy bởi vật liệu chế tạo được dưới ánh sáng của đèn huỳnh quang compact.

Việc sử dụng mẫu Pure V_2O_5 làm suy giảm 79% nồng độ MB ban đầu sau 180 phút như trong *Hình 3.5a*. Việc biến tính bề mặt vật liệu V_2O_5 bằng cách tăng thêm lượng $AgNO_3$ làm thay đổi hoạt tính quang xúc tác trong khoảng 51–81% sự phân hủy MB (*Hình 3.5b*; *3.5d*); tuy nhiên, chất xúc tác quang VA_2 (5,0 mg $AgNO_3$) thể hiện sự phân hủy MB cao nhất đạt 89% (*Hình 3.5c*) sau thời gian 180 phút.

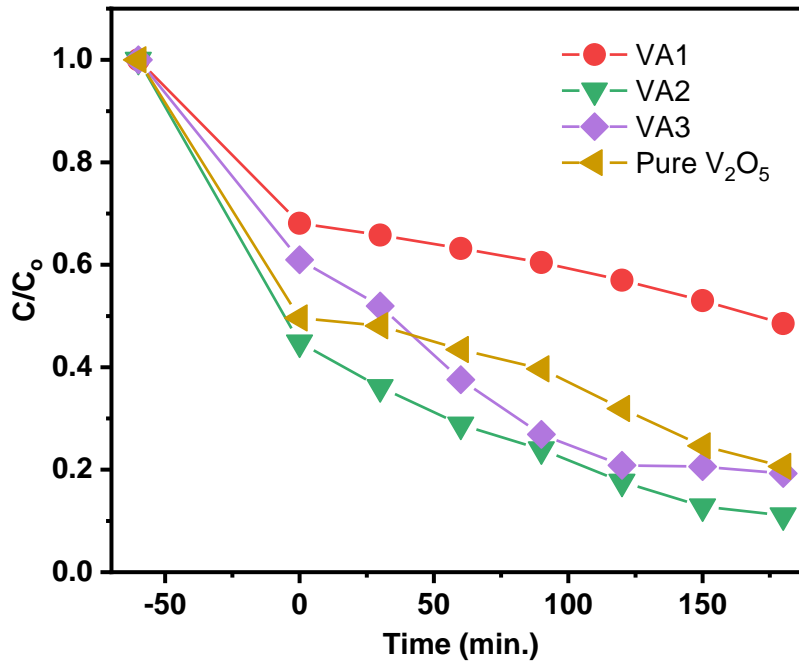
Phần trăm phân hủy của dung dịch MB được xác định bằng hệ thức sau:

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

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 và 180 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, như thể hiện trong *hình 3.6*.

Hình 3.6 so sánh hiệu suất khử màu MB của các mẫu V_2O_5 . Sau 1 giờ khuấy từ trong bóng tối, tất cả các mẫu V_2O_5 đều hấp phụ một ít hoặc hầu hết dung dịch MB. Trong đó, Pure V_2O_5 hấp phụ tới 50%, VA_1 hấp phụ 32%, VA_2 hấp phụ 65% và VA_3 chỉ hấp phụ khoảng 39% lượng của MB trong dung dịch. Từ 0 phút

đến 180 phút, dưới ánh sáng của đèn compact, nồng độ MB trong 3 mẫu giảm dần. Hiệu suất phân hủy MB được tính toán cho các mẫu lần lượt là: Pure V_2O_5 : 79%, VA1: 51%, VA2: 89% và VA3: 81% tương ứng. Như vậy, VA2 (5,0 mg $AgNO_3$) thể hiện khả năng hấp phụ tốt hơn hai mẫu kia. Hiện tượng này là do diện tích bề mặt lớn của mẫu VA2 (5,0 mg $AgNO_3$).

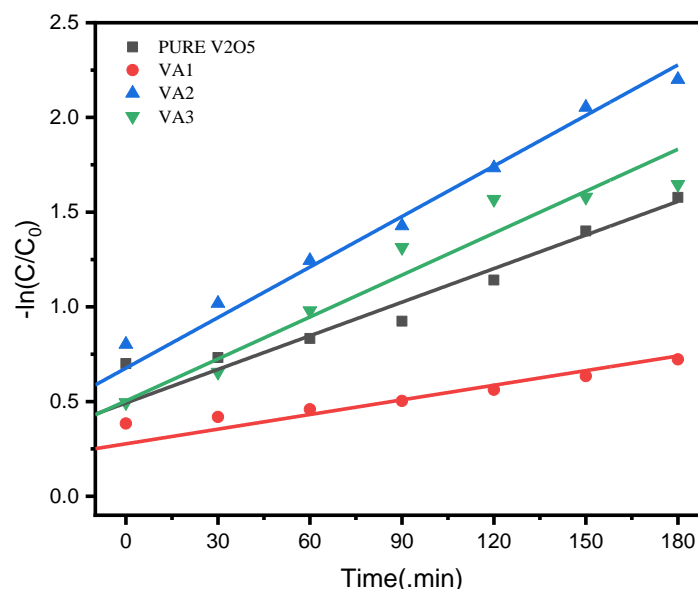


Hình 3.6. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu Pure V_2O_5 và tổ hợp Ag/V_2O_5

Hiệu suất quang xúc tác hấp phụ của các mẫu vật liệu nano V_2O_5 chủ yếu phụ thuộc vào sự phân tách điện tích và hình thái bề mặt. Từ các nghiên cứu động học, sự phân hủy tuân theo phương trình động học bậc nhất [22].:

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

Trong đó C_t , C_0 lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm t của dung dịch MB; K là hằng số tốc độ (min^{-1}). Động học về hiệu suất quang xúc tác của các mẫu V_2O_5 được thể hiện trong hình 3.7.



Hình 3.7. Đồ thị hàm theo thời gian khi khử thuốc nhuộm MB

Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB} của các chất xúc tác thu được từ độ dốc của các ô được đưa ra trong *Bảng 3.2*. Ở đây, VA2 (5,0 mg $AgNO_3$) thể hiện tốc độ phân hủy tốt hơn các mẫu còn lại với tốc độ phân hủy được tính là $K = 8,89.10^{-3}min^{-1}$.

Bảng 3.1. Hằng số tốc độ phân hủy chất màu hữu cơ K_{MB}

Mẫu	$AgNO_3$ (miligam)	Hằng số tốc độ (min^{-1})	R^2	Hấp phụ
Pure V_2O_5	0	$5,91.10^{-3}$	0,95	79%
VA1	15	$2,58.10^{-3}$	0,90	51%
VA2	5,0	$8,89.10^{-3}$	0,99	89%
VA3	1,0	$7,38.10^{-3}$	0,96	81%

Điều đáng chú ý là đây là kết quả tốt nhất được tìm thấy trong nghiên cứu này, trong đó chất xúc tác quang phân hủy các phân tử hữu cơ, như thuốc nhuộm MB và tận dụng nguồn chiếu sáng sẵn có là ánh sáng mặt trời. Hơn nữa, chúng tôi đã thu được một chất xúc tác có độ hòa tan cao trong nước. Hoạt tính xúc tác quang thu được có mối tương quan với hình thái dạng thanh của vật liệu này, giúp

tăng cường diện tích tiếp xúc trong hệ thống phản ứng. Ngoài ra, các hạt nano Ag doping trong V_2O_5 tăng cường khả năng xúc tác quang bằng cách đưa ra các trạng thái năng lượng bổ sung tạo điều kiện cho việc phân tách điện tích hiệu quả và thúc đẩy hoạt động quang xúc tác được cải thiện dưới sự chiếu xạ ánh sáng. Cấu trúc điện tử bị biến đổi do pha tạp $AgNO_3$ góp phần tăng cường phản ứng quang học và phân hủy chất màu hữu cơ trong các ứng dụng xúc tác quang hỗn hợp của tổ hợp vật liệu chế tạo được [23].

Các kết quả thu được từ các thí nghiệm quang xúc tác xác nhận rằng biến tính bề mặt vật liệu V_2O_5 bằng cách tăng thêm lượng $AgNO_3$ có thể nâng cao khả năng hấp phụ MB của tổ hợp vật liệu Ag/V_2O_5 . Hàm lượng tối ưu của $AgNO_3$ được thêm vào để đạt được hiệu suất xúc tác cao nhất là 5,0 mg. Tăng hoặc giảm thêm lượng $AgNO_3$ thì hiệu suất quang xúc tác giảm.

Vật liệu nano tổ hợp Ag/V_2O_5 có hiệu quả cao trong việc phân hủy Methylene Blue (MB) nhờ sự kết hợp giữa khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh và hiệu quả xúc tác quang hóa của V_2O_5 cùng với bạc (Ag). Khi ánh sáng khả kiến hoặc UV chiếu vào vật liệu, vanadi pentoxit (V_2O_5) hấp thụ ánh sáng, kích thích các điện tử từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo ra cặp điện tử (e^-) và lỗ trống (h^+). Bạc đóng vai trò quan trọng trong việc giảm tái hợp điện tử-lỗ trống bằng cách thu nhận các điện tử từ vùng dẫn của V_2O_5 , kéo dài thời gian sống của các hạt tích điện và tăng cường hiệu suất quang xúc tác. Đồng thời, bạc còn mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) [24].

Trong quá trình quang xúc tác, các lỗ trống (h^+) từ vùng hóa trị của V_2O_5 có khả năng oxy hóa trực tiếp Methylene Blue hoặc phản ứng với nước (H_2O) để tạo ra các gốc hydroxyl ($\bullet OH$), một chất oxy hóa mạnh. Mặt khác, các điện tử (e^-) từ vùng dẫn của V_2O_5 được Ag thu nhận, sau đó tham gia phản ứng với oxy hòa tan (O_2) để tạo ra các gốc superoxide ($\bullet O_2^-$). Hai loại gốc tự do này cùng với các lỗ trống (h^+) sẽ tấn công phân tử Methylene Blue, phá vỡ các liên kết hóa học phức tạp trong cấu trúc của chất màu, từ đó phân hủy chúng thành các sản phẩm đơn giản và không độc hại như CO_2 và H_2O .

Sau khi biến tính bề mặt vật liệu, vật liệu Ag/V₂O₅ không chỉ tăng cường khả năng phân hủy chất màu MB mà còn hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến, tận dụng được ánh sáng tự nhiên. Điều này giúp tổ hợp trở thành một vật liệu quang xúc tác tiềm năng trong xử lý nước thải công nghiệp chứa các chất màu hữu cơ, giảm thiểu ô nhiễm môi trường một cách bền vững.

Tóm lại, tổ hợp vật liệu Ag/V₂O₅ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và được ứng dụng phân hủy quang của dung dịch màu hữu cơ MB. Cấu trúc và hình thái của vật liệu được đặc trưng bởi hình ảnh SEM, XRD và UV-Vis. Sự phân hủy quang học của dung dịch MB được thực hiện bằng cách sử dụng tổ hợp vật liệu Ag/V₂O₅ làm chất xúc tác dưới bức xạ nhìn thấy cho thấy hiệu quả xúc tác quang có thể được nâng cao khi biến tính bề mặt vật liệu V₂O₅ bằng cách tăng thêm lượng AgNO₃. Điều kiện tối ưu để phân hủy hoàn toàn 100 ml dung dịch đỏ MB (20 mg/l) là 30 mg tổ hợp vật liệu nano Ag/V₂O₅, 5,0 mg AgNO₃, và chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy trong thời gian 180 phút. Kết quả trên khẳng định rằng tổ hợp nano Ag/V₂O₅ được chế tạo có tính ổn định hóa học tốt và có hiệu quả cao trong việc phân hủy quang học chất màu hữu cơ MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy.

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài chúng tôi đã đạt được một số kết quả như sau:

- Đã xây dựng quy trình và chế tạo thành công vật liệu tổ hợp Ag/V₂O₅ bằng phương pháp đơn giản, phù hợp với thực tế điều kiện phòng thí nghiệm Hóa học của trường Đại học Hoa Lư. Cấu trúc và hình thái của vật liệu được đặc trưng bởi hình ảnh SEM, XRD và UV-Vis.

- Đã tiến hành khảo sát tính chất quang xúc tác phân huỷ dung dịch màu (MB) của mẫu vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp Ag/V₂O₅ có khả năng phân huỷ hoặc hấp phụ dung dịch MB dưới ánh sáng nhìn thấy. Điều kiện tối ưu để phân huỷ hoàn toàn MB (20 mg/l) là 30 mg tổ hợp vật liệu nano Ag/V₂O₅, 5,0 mg AgNO₃, và chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy trong thời gian 180 phút. 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 nghiên cứu của đề tài được chúng tôi công bố 01 bài báo được đăng trên tạp chí *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. (Quang Dat, Do & Chu, Manh & Duy, Nguyen & Lam, Van & Vo, Thi & Chu, Thi & Duc Hoa, Nguyen. (2024). “Ultra-thin V₂O₅ nanowires: synthesis and gas sensing characteristics”, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 15. 045008)

CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

- [1]. Võ Thị Lan Phương, Đỗ Quang Đạt, Lâm Văn Năng, Nguyễn Thị Lan Phương, Phạm Thị Nga, Nguyễn Đức Hòa, Nguyễn Thiết Kế, Hoàng Việt Hưng, Trần Ngọc Tú, “Photocatalytic degradation of crystal violet dye using V₂O₅ nanosheets”, The 5th International Conference on Advanced Materials and nanotechnology, 2022 Hanoi, 197-201, ISBN: 978-604-316-915-7
- [2]. Do Quang Dat, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Lam Van Nang*, Vo Thi Lan Phuong, Le Thi Minh Ngoc, Tran Ngoc Tu, Pham Thi Nga, Nguyen Thiet Ke, Lai Van Duy, Nguyen Duc Hoa, “Hydrothermal synthesis of nanostructured V₂O₅ material for photocatalytic applications: Effect of surfactants”, JST: Engineering and Technology for Sustainable Development Volume 31, Issue 1, March 2023, ISSN 2734-9381. <https://doi.org/10.51316/jst.165.etsd.2023.33.2.4>
- [3]. Quang Dat, Do & Chu, Manh & Duy, Nguyen & Lam, Van & Vo, Thi & Chu, Thi & Duc Hoa, Nguyen. (2024). Ultra-thin V₂O₅ nanowires: synthesis and gas sensing characteristics. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 15. 045008.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nagarajan, et al. (2019), “Surface Modification of Metallic Nanoparticles”. In: Pathak, Y. (eds) *Surface Modification of Nanoparticles for Targeted Drug Delivery*, Springer, Cham.
- [2] M. Neelima, et al. (2022), “Titanium doped V_2O_5 nanostructures by chemical synthesis for photocatalytic performance enhancement”, *Optik*, 252, 168516.
- [3] Reddy, et al. (2023), “Highly efficient photodegradation of toxic organic pollutants using Cu-doped V_2O_5 nanosheets under visible light”, *Chemosphere*, 311, 137015.
- [4] Haidar Chaudhary, et al. (2021), “Fabrication of reduced Graphene Oxide supported Gd^{3+} doped V_2O_5 nanorod arrays for superior photocatalytic and antibacterial activities”, *Ceramics International*, 47, 23, 32521-32533.
- [5] Li Y, et al. (2023), “Research progress of vanadium pentoxide photocatalytic materials”, *RSC Adv*, 13(33), 22945-22957.
- [6] Feynman R.P. There’s plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* 1960; 23:22–36.
- [7] Gnach A., Lipinski T., Bednarkiewicz A., Rybka J., Capobianco J.A. (2015). “Upconverting nanoparticles: Assessing the toxicity”, *Chem. Soc. Re*, 44: 1561–1584.
- [8] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). “Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices”. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724–803.
- [9] Rawat, R.S. (2015). “Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology”, *Journal of Physics: Conference Series*, 591, 012021.
- [10] Aslam, et al (2022). “An Overview on Green Synthesis of Nanomaterials and Their Advanced Applications in Sustainable Agriculture”, *International Journal of Applied Chemical and Biological Sciences*, 3, 2.
- [11] Ntallis, et al (2022). “Macrospin model of an assembly of magnetically coupled core-shell nanoparticles”, *Physical Review B*.
- [12] Lin, et al (2015). Research on Surface Modification Methods of Nanoparticles. 10.2991/meic-15.2015.259.

- [13] Xue, et al (2020). “Surface Modification Techniques of Titanium and its Alloys to Functionally Optimize Their Biomedical Properties: Thematic Review”, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 603072. R.
- [14] Alrammouz, et al (2021). “V₂O₅ gas sensors: A review”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 332, 2, 113179, ISSN 0924-4247
- [15] Mourdikoudis, et al (2018). “Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties”, *Nanoscale*.
- [16] Shashank, et al (2020). “Ag decorated V₂O₅ nanorods as cathode material for lithium-ion battery”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 31, 14279–14286.
- [17] Haryński, et al (2022). “A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data”, *Optical Materials*, 127, 112205.
- [18] Liang, J., et al (2017). “CsPb_{0.9}Sn_{0.1}Br₂ based all-inorganic perovskite solar cells with exceptional efficiency and stability”, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(40), 14009-14012.
- [19] Peter Olusakin Oladoye, et al (2022). “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater”, *Results in Engineering*, 16, 100678.
- [20] Khodaie, et al (2012). “Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies”, *Journal of Chemistry*, 2013 (1), 383985.
- [21] 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.
- [22] K. Sravan Kumar, 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.
- [23] Li, et al (2015). “Effect of Mg doping on optical and electrical properties of SnO₂ thin films: An experiment and first-principles study”, *Ceramics International*, 42.
- [24] **Zhang, L., et al.** (2020). *Enhanced photocatalytic degradation of Methylene Blue dye using Ag/V₂O₅ nanocomposite. Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103627.



PAPER

Ultra-thin V_2O_5 nanowires: synthesis and gas sensing characteristics

To cite this article: Quang Dat Do *et al* 2024 *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **15** 045008

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [Structural Studies of \$V_2O_5\$ Nanowires by Ultrahigh Vacuum-Scanning Tunneling Microscope and Atomic Force Microscope](#)
Yong Kwan Kim, Sung Joon Park, Hyeong Dong Lee et al.
- [Controllable synthesis of high aspect ratio \$Mg_2B_2O_7\$ nanowires and their applications in reinforced polyhydroxyalkanoate composites](#)
Zhao-Jun Mo, , Jin-Peng Chen et al.
- [Designing catalysts for water splitting based on electronic structure considerations](#)
Sara Abdel Razek, Melissa R Popeil, Linda Wangoh et al.

Ultra-thin V_2O_5 nanowires: synthesis and gas sensing characteristics

Quang Dat Do^{1,2}, Manh Hung Chu^{1,3}, Van Duy Nguyen^{1,3}, Van Nang Lam², Thi Lan Phuong Vo², Thi Xuan Chu^{1,3} and Duc Hoa Nguyen^{1,3}

¹ITIMS, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

²Department of Natural Sciences, Hoa Lu University, Ninh Binh City, Vietnam

³School of Materials Science and Engineering (SMSE), Hanoi University of Science and Technology (HUST), No 1, Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam

E-mail: xuan@itims.edu.vn and xuan.chuthi@hust.edu.vn

Received 29 February 2024

Accepted for publication 20 July 2024

Published 1 October 2024



CrossMark

Abstract

This study presents the synthesis of vanadium oxide nanowires via a simple hydrothermal method and explores their potential as high-performance sensors for monitoring harmful gases, with a particular focus on NO_2 . The microstructure and morphology of the nanowires were characterized using scanning electron microscopy, powder x-ray diffraction, and Raman spectroscopy. The vanadium oxide nanowire material demonstrates outstanding NO_2 gas sensing capabilities, detecting 5 ppm with a rapid response and high sensitivity at an optimal working temperature of 150 °C. It exhibits a relative resistance change of 70%, showcasing a sub-ppm detection limit. The V_2O_5 nanowires exhibited good stability and high gas selectivity for NO_2 over other interfering gases (H_2S , NH_3 , C_2H_4 , and CO). The ultrathin structure of the nanowires holds promise for practical applications in developing NO_2 gas sensors. The study sheds light on the superior sensitivity of the V_2O_5 gas sensor toward NO_2 at low temperatures, emphasizing the influence of the 1D structure on the sensing mechanism.

Keywords: V_2O_5 nanowire, hydrothermal method, gas sensor, living environment

Classification numbers: 2.03, 4.08, 5.00, 5.01, 6.01

1. Introduction

Nitrogen dioxide (NO_2) is a highly toxic gaseous pollutant with detrimental effects on human health and the environment, even in small amounts. Sources of NO_2 include transportation, combustion processes, industrial operations, and automobile emissions. Interior air pollution is exacerbated by potent indoor sources, such as building heating, cooking with fossil fuels, and tobacco smoke [1]. The U.S. Environmental Protection Agency claims that early life exposure to NO_2 may cause allergy disorders like asthma and have long-term impacts on lung function, impairing respiratory health for a lifetime [2]. Therefore, there is a considerable demand for the development of a reliable, low-energy-consumption, high-performance sensor for the quick and accurate detection of NO_2 gas.

Resistive-type sensors based on various metal oxide semiconductors (MOS) have been extensively explored for the detection of VOCs, NH_3 , H_2S , H_2 , and NO_2 . These

sensors operate by monitoring the change in resistance of the metal oxide layer upon exposure to the analytic gas [3–6]. Therefore, the morphology, and characteristics of metal oxide play a crucial role in determining the gas sensing properties and gas sensing performance of the sensors [7].

Among these materials, vanadium pentoxide (V_2O_5) stands out as an n-type metal oxide semiconductor with a band gap in the range of 2.04–2.8 eV, garnering significant attention owing to its multivalent substance and layered structure. V_2O_5 materials have been prepared using various physical and chemical methods including vacuum evaporation, sputtering, pulsed laser deposition, sol–gel, chemical vapor deposition, and hydrothermal methods. The material's high stability, inductance, variable oxidation state, high specific capacity, high energy density, resistivity, and excellent electrical properties make it particularly noteworthy [8, 9].

Sensors based on V_2O_5 materials with different morphologies, including nanoparticles, nanowires, thin films, nanospheres, nanorods, nanofibers, nano raspberries, nanorods



Figure 1. Schematic of hydrothermal synthesis of V_2O_5 nanowires.

self-assembled hollow microspheres, hierarchical microspheres, self-organized spherical nano-urchins and nanoplates packed into flower-like microspheres, have been tested on many gases such as hydrogen (H_2), ethanol (C_2H_5OH), ammonia (NH_3), and NO_x [10, 11].

Vanadium is a multivalent element, with its most common oxidation states being +2 (lilac), +3 (green), +4 (blue), and +5 (yellow). The outermost electron configuration of Vanadium is $[Ar] 3d^3 4s^2$ [10, 11]. The electron-empty d subshell leads to an active Vanadium V^{5+} ion that provides many sites capable of adsorbing gas molecules and catalyzing reactions. The Vanadium V^{5+} ion is easily reduced to V^{4+} ion during interaction with reducing gases [12]. Even at room temperature, the presence of oxygen ions with different oxidation states of vanadium ions leads to the formation of interesting oxide surfaces that can tune chemical absorption and consequently gas detection [13, 14].

Nanowires with a porous structure can be easily prepared using an environmentally friendly, low-cost hydrothermal method. The large-sized V_2O_5 nanowires offer several advantages such as multiple active sites and a large surface area. In particular, the outer surface porosity of the V_2O_5 nanowires is significant, benefiting the diffusion of gas molecules inside the sensor's gas-sensitive receiver, increasing the sensor's utilization rate, and enhancing gas sensitivity. The large capillary diameter on the surface of V_2O_5 oxide enhances the diffusion of gas molecules from the surface into the particles inside [15].

In this paper, a novel NO_2 gas sensor based on V_2O_5 nanowires is proposed. The V_2O_5 nanowires, with diameters ranging from 40 to 90 nm, were obtained by a hydrothermal technique followed by calcination treatment. The gas sensor based on the fabricated materials shows the highest response of 70% at 5 ppm NO_2 at 150 °C and high selectivity for the gases such as H_2S , NH_3 , CO , and C_2H_4 . The gas sensing mechanism is also discussed.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Materials used in this work consist of NH_4VO_3 (99%), and HCl (1M), Pluronic P123, C_2H_5OH . All the reagents were of analytic grade and used as received without further

purification. Deionized water was used as a solvent to prepare the various solutions.

2.2. Synthesis of V_2O_5

V_2O_5 nanowires were synthesized using hydrothermal method. In a typical procedure, ammonium metavanadate [NH_4VO_3] (10 mmol) was dissolved in 60 ml of deionized water containing P123, while continuously stirring for 30 min. Then, 10 ml of hydrochloric acid solution HCl (1M) was slowly added and the mixture was stirred for an additional 30 min. The resulting ripe plum-colored solution was transferred to 100 ml Teflon-lined stainless-steel autoclave. The hydrothermal process was carried out at 200 °C for 24h. After cooling to room temperature, the precipitate at the bottom was centrifuged and washed several times with deionized water. It was then rinsed twice with ethanol solution and collected by centrifugation at 5800 rpm. The resulting blue-black powder was dried in an oven at 60 °C for 24 h, and then calcined at 400 °C for 2 h (figure 1).

The synthesized materials were characterized using field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL JSM7600F), High-Resolution Transmission Microscopy (HR-TEM, JEM 2100, JEOL Ltd), x-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Bruker Corporation, Germany) with a $Cu-K\alpha$ source in a 2θ range from 10° to 80°, and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX), and Raman spectra (Renishaw, InVia with $\lambda_{exc} = 632.8$ nm).

2.3. Sensor preparation

The gas sensors were prepared via the drop-casting method. V_2O_5 nanowires were dispersed in N-vinylpyrrolidone to form a colloidal solution and then deposited on silicon-backed interdigitated Pt electrodes. Details of sensor fabrication have been reported in literature [16]. The V_2O_5 gas sensor was deposited on interdigitated Pt electrodes, fabricated by conventional photolithography. The gas sensing properties of the synthetic porous V_2O_5 nanowires were then characterized using a home-made gas sensing system. Before measuring the gas sensor, the sensor was preheated at 400 °C for 2 h to stabilize the resistance of the sensor and improve the electrical contact between the Pt electrode and the sensing material. The sensor's resistance is measured continuously using a power meter (Keithley, model 2602) while the atmosphere in the measuring chamber is on/off from air to analyte gas and back

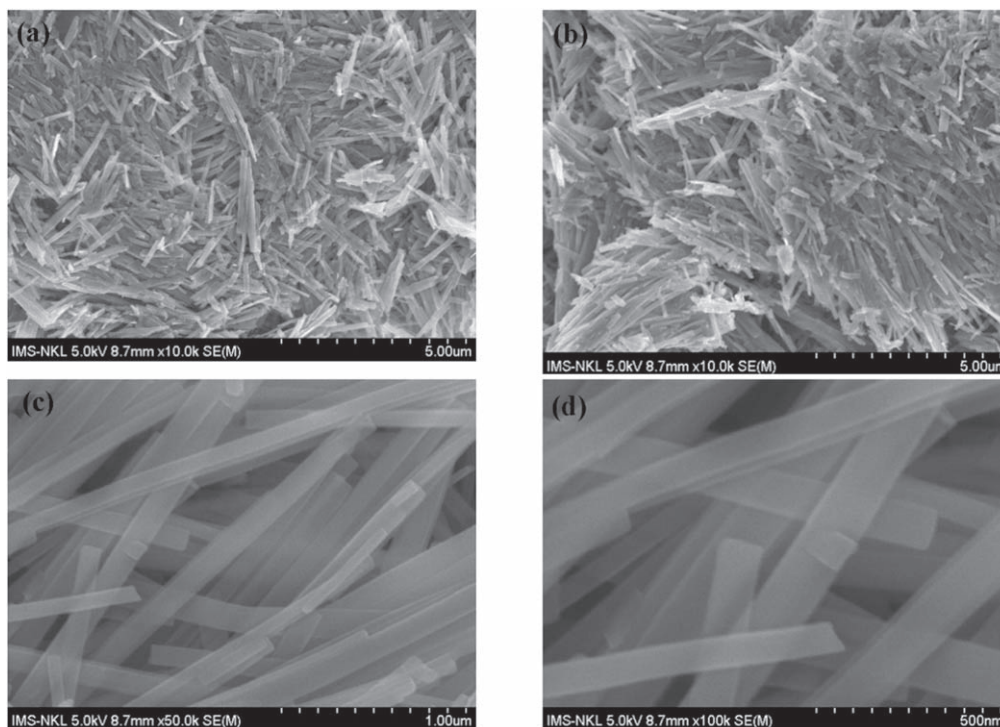


Figure 2. SEM image of the annealed V_2O_5 nanowires: (A-B) low magnification and (C-D) high magnification.

to air. The response (S) is calculated as the ratio R_a/R_g (for reducing gas) or R_g/R_a (for oxidizing gas). Additionally, the response percentage was calculated using the expression $[(R_a - R_g)/R_a] * 100\%$ (for oxidizing gas) or $[(R_g - R_a)/R_g] * 100\%$ (for reducing gas), where R_a and R_g represent the sensor resistance in air and in the presence of gas, respectively. The response and recovery times (τ_{res} & τ_{rec}) are defined as the time needed by the sensor to reach 90% saturation after exposure to NO_2 and air, respectively [17].

3. Results and discussion

3.1. Surface morphology and elemental studies

The morphology and structure of the fabricated V_2O_5 nanowires were investigated using scanning electron microscopy (SEM). The low, medium, and high magnification SEM images in figures 2(A)–(D) illustrate the large quantities of nanowires. These nanowires are stacked together with a random distribution, in which several nanowires of consistent size tend to arrange in a parallel direction. This may be attributed to the different in grow rate along the crystal orientation. Upon high-magnification, these V_2O_5 nanowires are typically nanometer scales in width, ranging from 40–90 nm. The formation of stacked ultrathin V_2O_5 nanowires in the hydrothermal process may be completely described by following reactions:

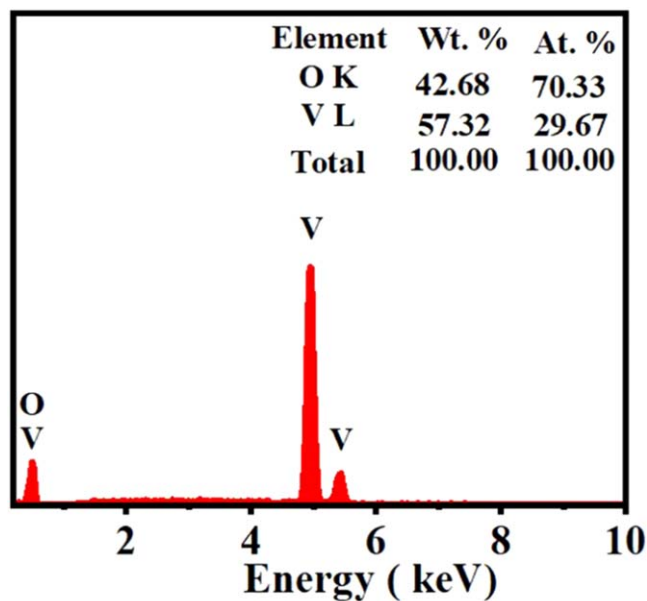
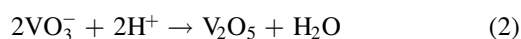


Figure 3. EDX spectrum of the synthesized V_2O_5 nanowire.

In detail, NH_4VO_3 was used as the precursor of vanadium, which tends to dissociate into NH_4^+ and VO_3^- ion in deionized water solvent [18]. Hydrochloric acid produces H^+ ions, which are sufficient to react with the previous formed VO_3^- species, leading to the formation of V_2O_5 materials. The addition of the surfactant of P123 and HCl results in the formation of nanowires, which exhibit an extremely porous and ultra-thin structure. These nanowires, with a high specific area, provide numerous active sites, accelerating the adsorption of target gases.

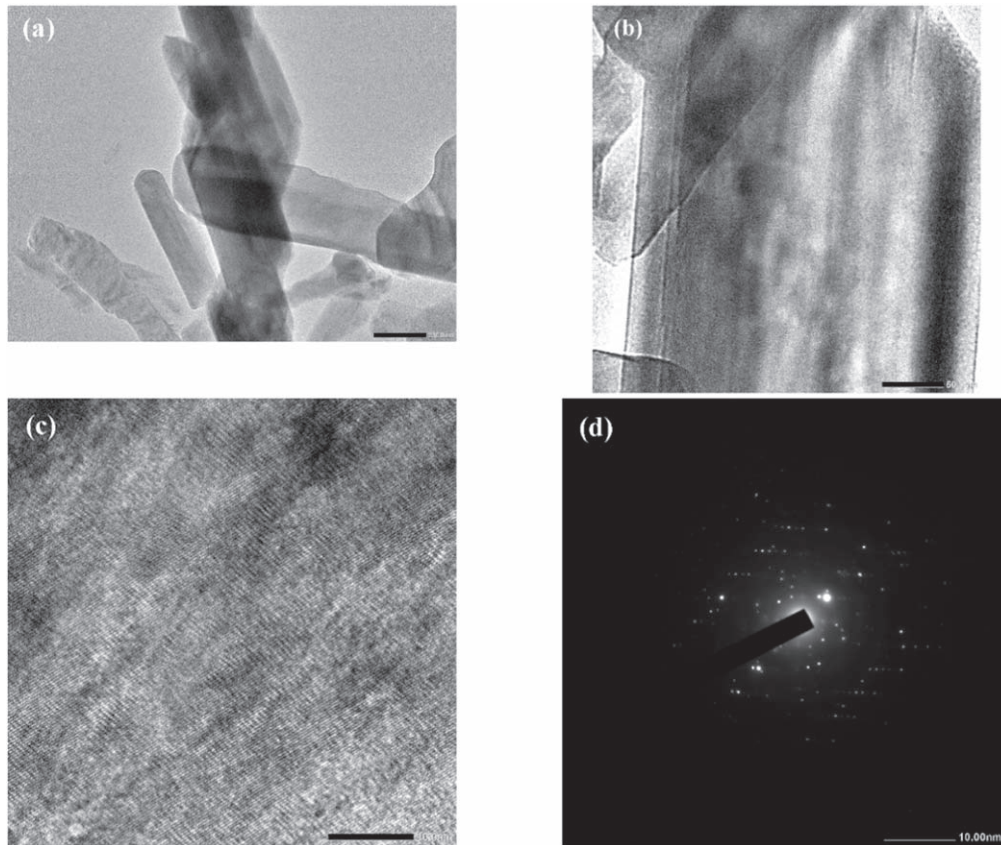


Figure 4. (A) and (B) TEM images of V_2O_5 nanowires at different magnifications; (C) HR-TEM image of V_2O_5 nanowires and (D) selected area electron diffraction (SAED) pattern.

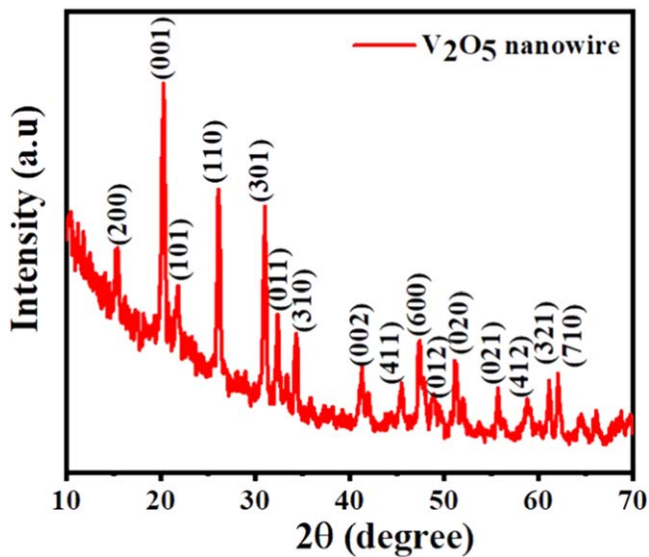


Figure 5. XRD pattern of the synthesized V_2O_5 nanowire.

The elemental presence of V_2O_5 is further characterized by EDX spectra, as shown in figure 3. The EDX results show that the V_2O_5 material is composed of only two elements, namely V, and O, with weight percentages of 57.32 wt% and 42.68 wt%, respectively. No elements or other peaks associated with impurities or contamination are observed in the figure. The atomic ratio between V and O is approximately

2:5, which corresponds to the V_2O_5 structure as referenced in [19].

As shown in figure 4(A), a transmission electron microscope (TEM) image reveals the porous and ultrathin structure of V_2O_5 nanowires. It can be observed that the nanowires tend to stack on top of each other, indicating by the varying light contrast intensities in the TEM image (figure 4(B)). The high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) image of V_2O_5 shown in figure 4(C) displays distinct lattice fringes. The distance between these fringes is 0.34 nm, corresponding to the (110) plane of the single crystal orthorhombic phase of V_2O_5 . Figure 4(D) represents the selected area electron diffraction (SAED) pattern, exhibiting clear diffraction spots, confirming the single crystal structure of V_2O_5 . These diffraction spots correspond to the (110), (001), (002), and (200) planes of the orthorhombic V_2O_5 phase. These findings are consistent with the characteristics observed in scanning electron microscopy (SEM).

The structure, purity, and phase characteristics of the fabricated V_2O_5 materials were investigated by x-ray diffraction analysis. The XRD patterns of pristine V_2O_5 annealed at 400 °C are shown in figure 5.

X-ray diffraction (XRD) were utilized to determine the microstructural characteristics of the V_2O_5 nanowires, as shown in figure 5. The prepared nanowire patterns match the peaks of JCPDS data (card No.41-1426), with space group Pmmn (59) [20-22]. There are no peaks attributable to other

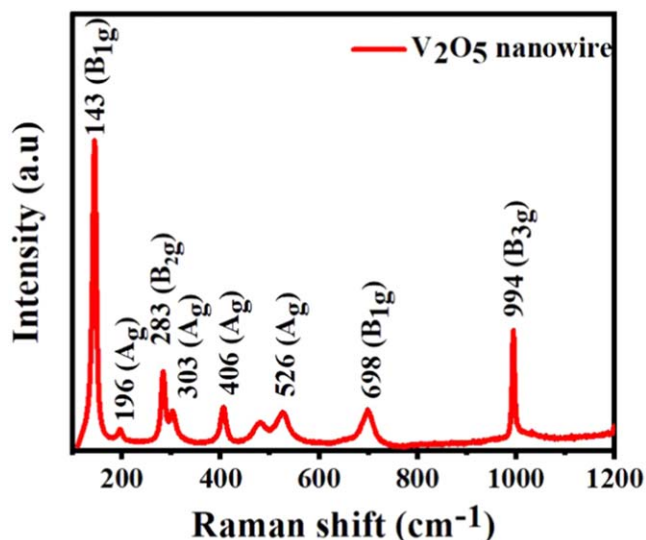


Figure 6. Raman scattering of annealed V_2O_5 nanowire at $400\text{ }^\circ\text{C}$.

phases or amorphous contributions, demonstrating the nano-materials' excellent crystallinity and single phase. The Scherrer formula was used to compute the crystallite size, resulting in 21.7 nm . The average grain size of V_2O_5 along (001) plane, which exhibits the highest intensity, was determined by the Debye–Scherrer equation:

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

Where D is the crystallite size, k is the Scherrer constant (0.89 in our case), λ is the wavelength of the Copper incident radiation, β is the full width half maximum (FWHM) and θ is the Bragg diffraction angle ($\theta = 10^\circ \div 90^\circ$).

The Raman spectrum of annealed V_2O_5 , synthesized using the hydrothermal method, is considered stoichiometric and is used to determine molecular vibrational properties, as shown in figure 6. The annealed V_2O_5 specimen shows typical crystalline peaks at 143, 196, 283, 406, 479, 526, 698, and 994 cm^{-1} [23]. The low wavenumber and the most intense peak at 143 cm^{-1} correspond to the vibration of the V–O–V bonds, providing evidence of the layered structure of the V_2O_5 phase. Additionally, peaks at 283 and 406 cm^{-1} represent the bending vibration of the V=O bonds [24]. The peak at 479 cm^{-1} is for bending vibration of V–O–V chains, whereas peaks at 526 and 698 cm^{-1} show the phonon band V_3O . The final peak at 994 cm^{-1} indicates the terminal oxygen $V^{+5}=O$ stretching mode, highlighting the crystal quality of V_2O_5 [25].

3.2. Electrical and gas sensing characteristic of V_2O_5 nanowires-based gas sensor

Before understanding the sensing gas properties, the I-V characteristics of V_2O_5 nanowires was investigated in the air conditions under various working temperatures in the range of $100\text{ }^\circ\text{C}$ to $250\text{ }^\circ\text{C}$, with applied voltages ranging from -5 V to 5 V . As shown in figure 7, the linear I-V characteristic

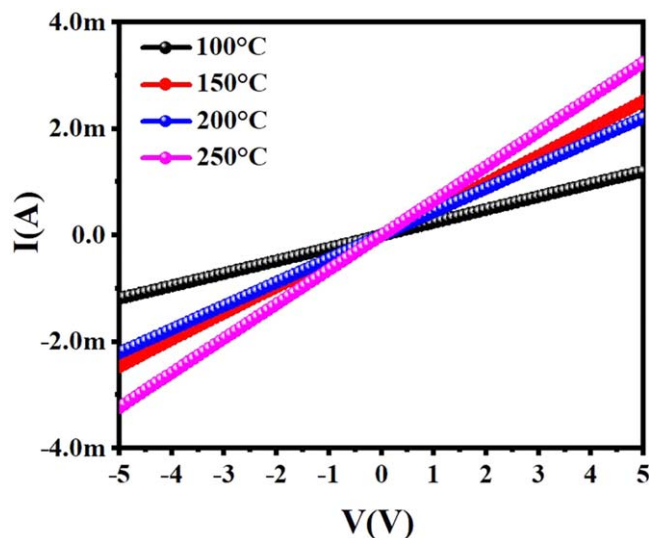


Figure 7. I–V curve of the V_2O_5 nanowire sensor measured in air at temperature ranging from $100\text{ }^\circ\text{C}$ to $250\text{ }^\circ\text{C}$.

indicates good Ohmic contact between the semiconductor V_2O_5 nature and the platinum electrode.

Figure 8(A) depicts the resistance transient of the sensor based on V_2O_5 nanowires over time with NO_2 gas concentrations ranging from 0.25 to 5 ppm at 100, 150, 200, and $250\text{ }^\circ\text{C}$. Due to the n-type semiconductor properties of V_2O_5 nanowires material, the sensor's resistance increases in the oxidizing environment of NO_2 . Additionally, the sensor responds to the saturation condition and recovers instantly to baseline after the target gas is exhausted. Moreover, the V_2O_5 -based gas sensor is capable of detecting NO_2 gas at a considerably low concentration of 0.25 ppm.

The sensor response to varied concentrations of NO_2 gas at different temperatures is depicted pictorially in figure 8(B). The obtain results suggest that the sensor function effectively at the optimal working temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$. The highest sensor response, obtained at 5 ppm NO_2 at $150\text{ }^\circ\text{C}$, was 70%.

The gas response time and recovery times of the V_2O_5 nanowire sensor are shown in figure 9. Sensor demonstrates a response time of less than 210 s and a recovery time of less than 450 s across all temperatures and gas concentrations investigated. At the sensor's optimal working temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$, the response time increases from 130 s to 150 s, whereas the recovery time decreases from 190 s to 99 s when the NO_2 concentration increases from 0.25 to 5 ppm, respectively. These results underscore the sensor's capability for rapid response and recovery, which are crucial in gas sensing applications.

Figure 10 shows the response of the sensor to interfering gases, including NO_2 , H_2S , NH_3 , C_2H_4 , and CO at $150\text{ }^\circ\text{C}$. It is observed that the response of NO_2 gas was 70%, which is more than 5 times greater than that of H_2S , C_2H_4 , CO, and more than 3 times greater than the response to NH_3 , even though the concentration of NO_2 was significantly lower than that of other gases. This result demonstrates that the sensor has high selectivity for NO_2 gas.

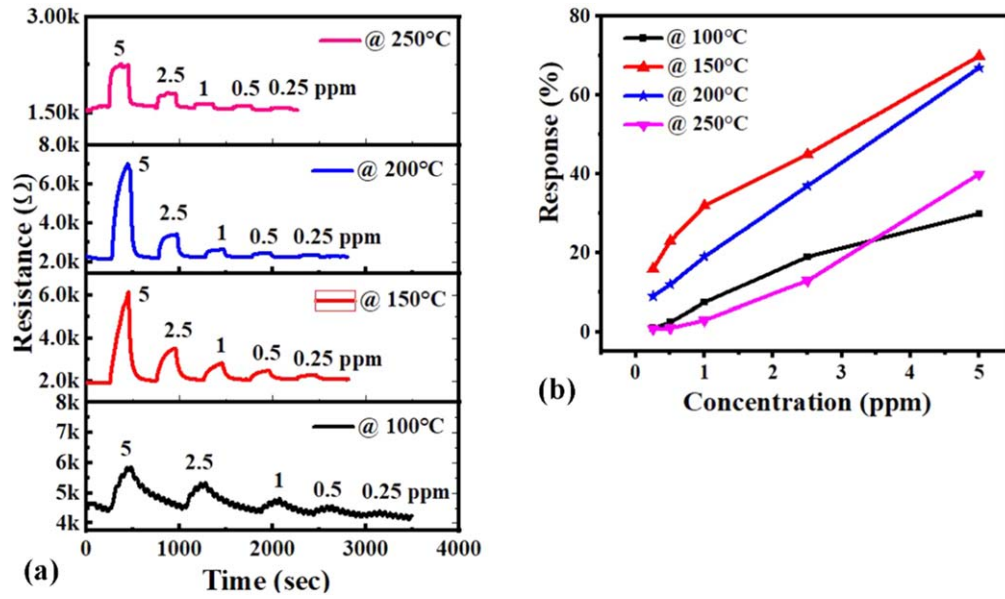


Figure 8. (A) Sensing transient curve of the V₂O₅ based sensor exposed to different concentrations of NO₂ at 100, 150, 200, 250 °C; (B) The correlation curve of the sensor response with NO₂ concentrations.

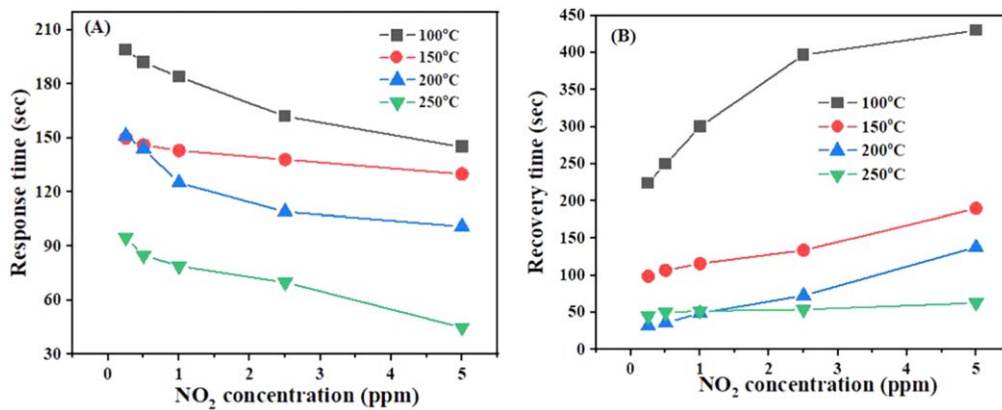


Figure 9. (A) Response time and (B) recovery time of the V₂O₅ nanowire sensor.

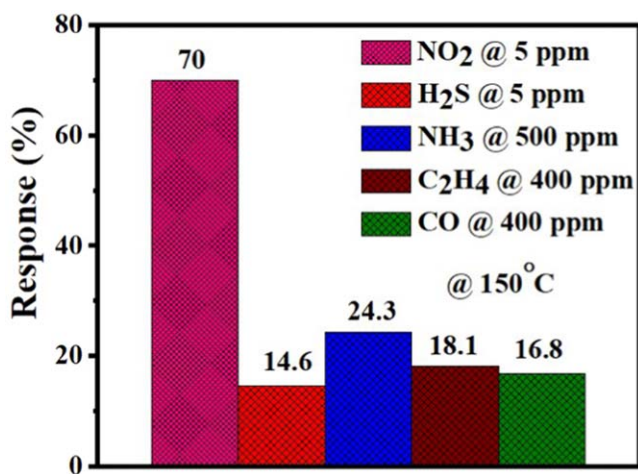


Figure 10. The response of V₂O₅ sensor to 5 ppm NO₂, 5 ppm H₂S, 500 ppm NH₃, 400 ppm C₂H₄, and 400 ppm CO.

Furthermore, repeatability was assessed to confirm the accuracy of the sensor for monitoring dangerous gases in living environment. Ten cycles testing (including response and recovery processes) towards 1 ppm NO₂ at 150 °C were conducted to estimate the short-term stability of the V₂O₅ sensor, as shown in figure 11. It was discovered that the sensor exhibited high repeatability, with almost identical response curves across all cycles. As a result, the produced V₂O₅ nanowire structure shows intriguing potential for NO₂ detection in living environments.

Table 1 compares the gas sensing performance of various gases using V₂O₅ nanomaterials from recently reported studies. The table shows the sensitivity of V₂O₅ sensors towards both oxidizing and reducing gases. In this study, the V₂O₅ nanowires-based gas sensor can detect NO₂ gas at significantly lower concentrations, even at a low temperature of 150 °C. These results demonstrate that the 1D morphology is

Table 1. Comparison of the performance of the V₂O₅ nanowires with different gas detection.

Material	Method	Gases	Conc.	Response	Temp. (°C)	References
SnO ₂ @ V ₂ O ₅	ALD	NO ₂	100 ppm	2.5	250	[26]
flower-like V ₂ O ₅	Hydrothermal	Xylen	100 ppm	2.2	300	[27]
V ₂ O ₅ nanosphere	Solvothermal	Xylen	100 ppm	2.757	290	[28]
V ₂ O ₅ nanorods	Hydrothermal	C ₂ H ₅ OH	3000 ppm	13.3%	100	[29]
V ₂ O ₅ thin film	Chemical spray	NO ₂	100 ppm	20.3%	200	[30]
V ₂ O ₅ thin films	Ultrasonic	NO ₂	80 ppm	809.4%	280	[31]
V ₂ O ₅ nanorods	Spray deposited	NO ₂	100 ppm	23%	200	[32]
MoO ₃ -V ₂ O ₅	Spray pyrolysis	NO ₂	100 ppm	80%	200	[33]
V ₂ O ₅ nanowire	Hydrothermal	NO ₂	5 ppm	70%	150	This work

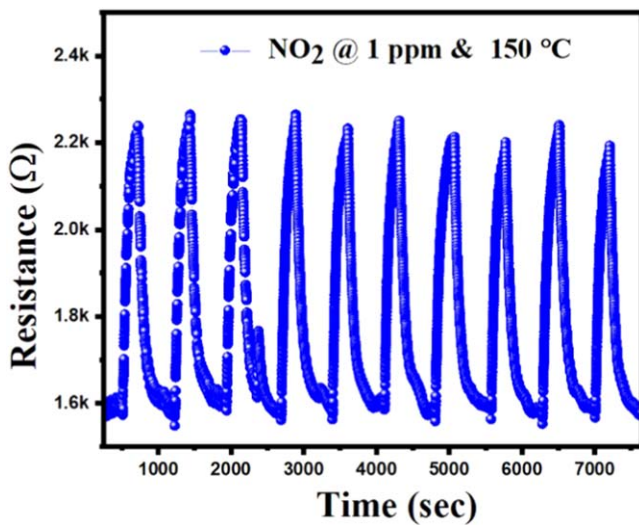
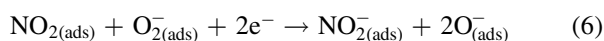
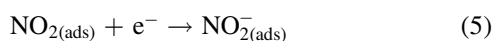


Figure 11. Transient resistance of the V₂O₅ nanowire sensor in the short term at 150 °C.

beneficial for enhancing gas-sensing properties in terms of sensitivity, selectivity, stability and particularly operating temperature.

3.3. Gas sensing mechanism

As mentioned earlier, electron carriers dominate in the n-type semiconductor (i.e., V₂O₅ materials). When the surface of the V₂O₅ nanowires is exposed to air, oxygen is absorbed, producing oxygen anions such as O²⁻, O⁻, and O₂⁻, depending on the temperature. This process leads to the creation of a depletion layer, resulting in an increase in electrical resistance and elevated potential barriers. When an oxidation gas, such as NO₂, is exposed to the surface of a V₂O₅ nanowire, more gas molecules are rapidly absorbed. The porous and very thin structure of the V₂O₅ nanoparticles provides an explanation for this phenomenon:



Because NO₂ molecules are more potent electron acceptors than O₂ molecules, absorbed NO₂ molecules trap the electron carrier in the conduction band. The chemical cycle represented in the equation includes the chemisorbed oxygen layer (1–3). Furthermore, physisorption occurs concurrently with chemisorption on the V₂O₅ surface, leading to an increase in the depletion region, potential barrier, and, as a result, the materials' electric resistance. The ultrathin structure of the semiconductor material may significantly improve gas sensitive performance, particularly sensitivity.

4. Conclusion

In this work, we successfully synthesized V₂O₅ nanowires with diameter ranging from 40 to 90 nm via one-step hydrothermal methodology. The gas-sensing characteristics of the V₂O₅-based gas sensor toward NO₂ was thoroughly investigated at various temperatures, ranging from 100 to 250 °C, using our homemade gas measurement system. The vanadium oxide nanowire material facilitates the detection of 5 ppm NO₂ with a rapid response and high sensitivity, exhibiting a relative resistance change of 70% at the optimal working temperature of 150 °C. The results also show the highest sensitivity to NO₂ gas in the presence of interfering gases (H₂S, NH₃, C₂H₄, and CO) under optimal conditions of temperature and fixed humidity levels. The proposed sensing mechanism sheds light on the influence of the 1D structure in the superior sensitivity of V₂O₅ gas sensor toward NO₂ at low temperatures.

Acknowledgments

This research is funded by the Ministry of Science and Technology of Vietnam in Vietnam - Korea joint research program under the Grant no. NĐT/KR/21/20, project no. FA2386-22-1-4043 and Hoa Lu University.

References

- [1] Ramamohana R A 2017 *North Asian International Research Journal of Social Science & Humanities* 3 151–61 (<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:264346384>)

- [2] Tong P V, Hoa N D, Quang V V, Duy N V and Hieu N V 2013 *Sens. Actuators, B* **183** 372–80
- [3] Tingting L, Xin L, Zhineng H, Aoshu X and Caihui F 2019 *Sensors* **19** 233
- [4] Schneider K and Maziarz W 2018 *V₂O₅ Sensors* **18** 4177
- [5] Hemlata D, Habeebur R and Mukesh C 2021 *Appl. Nanosci.* **11** 55–62
- [6] Mikayel S A, Artak G S, Gevorg H S, Zarine G S, Vladimir M A and Gohar E S 2022 *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **13** 035003
- [7] Monica J, Neha M, Robin K, Jagjiwan M and Pika J 2022 *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **13** 043002
- [8] Pankaj S C, Aniket M, Geeta B and Shantanu B 2021 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **123** 105528
- [9] Nitu S, Ahmad U, Neha S, Fouad H, Othman A Y and Fozia Z H 2018 *Mater. Res. Bull.* **108** 266–74
- [10] Alrammouz R, Lazerges M, Pironon J, Bin Taher I, Randi A, Halfaya Y and Gautier S 2021 *Sens. Actuators, A* **332** 113179
- [11] Amiri V, Roshan H, Mirzaei A and Sheikhi M H 2020 *Chemosensors* **8** 105
- [12] Tien V M et al 2023 *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **14** 025005
- [13] Ravinder G, Sreelatha C J, Chandar rao P, Nagaraju P, Vijayakumar Y and Sreekanth T 2021 *J. Sci. Res.* **13** 347–59
- [14] Krystyna S 2016 *Proc. SPIE 10161 14th Int. Conf. on Optical and Electronic Sensors* 1016109
- [15] Xinxin X, Xuechun X, Lihong W and Yude W 2017 *Sens. Actuators, A* **247** 797–806
- [16] Duy L V et al 2021 *Ceram. Int.* **47** 28811–20
- [17] Hanh N H, Ngoc T M, Duy L V, Hung C M, Duy N V and Hoa N D 2021 *Sens. Actuators, B* **343** 130147
- [18] Dan M, Jianpeng S, Mingyue W, Guosheng W, Yanbai S, Xiaoguang S and Fanli M 2020 *Chin. Chem. Lett.* **31** 2133–36
- [19] Hien V X, Thang T M, Dong V T, Nhat D D, Nghi N T, Phuoc L H, Khoa C T, Vuong D D and Chien N D 2021 *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **32** 13803–12
- [20] Hemlata D, Pintu D and Mukesh C B 2021 *Physica B* **603** 412622
- [21] Zhang G, Lijun R, Dengwei H, Sheng Z and Hongxi G 2019 *J. Alloys Compd.* **781** 407–14
- [22] Bhaskaram, Surya C and Rajesh G 2016 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27** 10855–63
- [23] Dan M, Tongtong Q, Guosheng W, Xiaoguang S and Fanli M 2021 *Mater. Lett.* **299** 130023
- [24] Wang S, Ting Y, Yejiu L, Haoyang F and Chenglin S 2019 *Mater. Res. Bull.* **111** 284–8
- [25] Abd-Alghafour N M, Ahmed N M and Hassan Z 2016 *Sens. Actuators, A* **250** 250–7
- [26] Woo C K, Kang M K, Yong J K, Heechae C, Jin K P and Young K 2020 *Appl. Surf. Sci.* **509** 144821
- [27] Pei Jang C et al 2020 *J. Alloys Compd.* **815** 152378
- [28] Pei Jang C et al 2021 *Mater. Sci. Eng. B* **265** 115031
- [29] Abd-Alghafour N M, Ghassan A N, Ibraheem A S, Naveed A, Sabah M M and Rasim F M 2020 *Optik* **222** 165441
- [30] Mane A A, Maldar P S, Dabhole S H, Nikam S A and Moholkar A V 2019 *Measurement* **131** 223–34
- [31] IInyalot J T, Rajasekar P and Arun M U 2021 *Sens. Actuators, A* **337** 129811
- [32] Mane A A, Suryawanshi M P, Kim J H and Moholkar A V 2017 *Appl. Surf. Sci.* **403** 540–50
- [33] Mane A A, Nikam S A and Moholkar A V *Mater. Chem. Phys.* **216** 294–304