



Tổng hợp vật liệu V_2O_5 trực tiếp từ kim loại và nghiên cứu tính chất hấp phụ với chất màu hữu cơ

Direct synthesis of V_2O_5 from metals and study the adsorption properties with organic dyes

Vũ Thành Đồng, Nguyễn Thị Hương*

Viện Hóa học - Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: nguyenhuong0916@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 10/3/2023

Accepted: 28/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

Vanadium oxide, organic dyes, adsorption

ABSTRACT

Scientists from all around the world are currently interested in vanadium oxide (V_2O_5) due to its applications in fuel cells, display components, poisonous gas sensors,... The ability to absorb dyes for environmental treatment is the most remarkable among them. In this paper, the authors have presented a direct synthesis of V_2O_5 . The sample were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometry (UV-Vis) and Raman spectroscopy. The authors also investigated the adsorption properties of prepared V_2O_5 with Methylene Blue (MB) - a colorant widely used in the dyeing industry that causes great harm to the environment and health. The results show that the material can absorb MB up to 90% in the absence of light after 3 minutes. Finally, a few other organic dyes were investigated in order to evaluate the materials' selectivity.

Giới thiệu chung

Ngày nay, ô nhiễm môi trường nước đang có xu hướng gia tăng và là vấn đề đáng báo động không chỉ có ở Việt Nam mà trên toàn thế giới. Sự ô nhiễm xảy ra bởi rất nhiều các nguyên nhân khác nhau như quá trình tăng dân số phát sinh nhiều rác thải sinh hoạt, rác thải y tế,... Ngoài ra, điều kiện tự nhiên thay đổi gây ra bão, lũ lụt,... Thêm đó là các quá trình sản xuất nông nghiệp như thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật tồn lưu trong đất và đi vào nguồn nước mặt và tác nhân gây ô nhiễm từ sản xuất công nghiệp. Trong sản xuất công nghiệp, ngành công nghiệp may mặc, mỹ phẩm hiện nay trở nên phát triển mạnh mẽ, cùng với đó nổi lên một số tình

trạng ô nhiễm môi trường nước do các chất màu hữu cơ độc hại là các sản phẩm thừa của những ngành này. Trong số đó là những chất màu như: Methylene Blue (MB), Congo Red (CR), MorDant Black 11 (MDB11), Malachite Green (MG),... Các loại chất màu hữu cơ này có đặc tính khó phân hủy và dễ gây ra các bệnh như vàng da, hoại tử mô, tăng nhịp tim mắt và da cũng như kích ứng đường tiêu hóa, sự đông máu [1]. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ vật liệu, một số loại vật liệu có tính hấp phụ và xúc tác quang để xử lý các chất màu hữu cơ gây ô nhiễm nước được quan tâm đặc biệt. Một số loại vật liệu là các oxit như Al_2O_3 , TiO_2 , CuO , ZnO , CeO_2 ,... với đa hình thái như thanh nano, cầu nano, hoa nano, ống nano,... được các nhà khoa học nghiên

cứ khả năng hấp phụ và xúc tác dưới các điều kiện ánh sáng UV, ánh sáng mặt trời hoặc không có ánh sáng được công bố trong những năm gần đây [2]. Ngoài ra, một loại vật liệu cũng được chú ý đến là vanadium oxide (V_2O_5). Loại vật liệu này không chỉ có ứng dụng trong pin mặt trời [3]; các loại pin li-ti, natri-ion [4]; siêu tụ [5] mà còn có khả năng trở thành vật liệu kháng khuẩn, hấp phụ và xúc tác quang trong lĩnh vực môi trường [6]. Chính vì tính ứng dụng cao của vật liệu này mà các phương pháp chế tạo vật liệu nano V_2O_5 cũng ngày càng phát triển theo chiều hướng kiểm soát tốt về kích thước và các hình thái tùy thuộc mục đích khác nhau, điển hình như điện hóa, CVD, E-beam, bốc bay,...

Tuy nhiên, các phương pháp như CVD cần nâng nhiệt độ lên tới 1800 °C trong chân không, hay phương pháp E-beam cần thiết bị có chùm chiếu xạ lên 800 kGy, hoặc phương pháp điện hóa cũng cần đến $LiClO_3/PC$ hay $[TiF_6]^{-2}$ làm dung dịch điện ly [6]. Đặc điểm chung của các phương pháp trên là cần thiết bị có độ chính xác cao, hiện đại, hóa chất khá đắt tiền và kinh phí duy trì lớn. Trong nghiên cứu này, phương pháp tổng hợp mới từ kim loại được lựa chọn để tổng hợp trực tiếp vật liệu V_2O_5 giúp tránh tốn kém chi phí và dễ thao tác. Tương tự với việc chế tạo vật liệu $Mg(OH)_2$ và MgO của nhóm tác giả H. Y. Zahran cùng cộng sự từ kim loại Mg bằng vi sóng [7] và lấy ý tưởng từ việc ăn mòn Silic trong công nghiệp bằng dung dịch H_2O_2 [8] cho các quá trình chế tạo linh kiện điện tử và quá trình oxi hoá nhiệt, phương pháp chế tạo có quy trình đơn giản, giá thành vật liệu rẻ, sản phẩm thu được theo lượng lớn và ít bị lẫn tạp chất. Ngoài ra, khả năng hấp phụ của vật liệu đối với chất màu hữu cơ như MB, MDB11, CR, MG cũng được đánh giá trong điều kiện không có ánh sáng và được so sánh với một số vật liệu khác.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng gồm có bột vanadi (V, độ tinh khiết 99,5%), dung dịch hydro peroxide (H_2O_2 , 30%) của Trung Quốc. Các loại thuốc nhuộm: Methylene Blue (MB), Congo Red (CR), MorDant Black 11 (MDB11), Malachite Green (MG) hàng phân tích của Merck.

Chuẩn bị 0,1 gam kim loại Vanadi cho vào bình phản ứng 100 mL chứa 20 mL nước cất hai lần, nhỏ từ từ 5 mL dung dịch H_2O_2 30% vào hệ phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được tiến hành rung siêu âm 60 phút, tại nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng tiếp tục được già hoá ở 100 °C trong 2 giờ. Kết thúc phản ứng, dung dịch sau phản ứng được li tâm để thu được sản phẩm rắn. Chất rắn sau đó được lọc rửa và sấy qua đêm ở 60 °C để thu được sản phẩm màu nâu đỏ.

Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu tổng hợp được đánh giá bằng nhiễu xạ tia X (PANalytical, Hà Lan), quang phổ Raman (Raman Renishaw InVia Microscope, Anh), kính hiển vi điện tử quét (JSM-6510LV), kính hiển vi điện tử truyền qua (Jeol-1010), máy quang phổ UV-Vis S80 (Biochrom, Anh).

Xây dựng đường chuẩn

Tính chất hấp phụ của vật liệu được xác định thông qua nghiên cứu hấp phụ đối với chất màu MB trong môi trường nước. Chuẩn bị dung dịch chuẩn MB, cân 64 mg MB hoà tan trong 1000 mL nước cất hai lần, dung dịch MB có nồng độ ban đầu là $C_{bd} = 200$ mg/L. Dùng pipet lấy 25 mL trong dung dịch ban đầu, định mức bằng nước cất đến 1000 mL thu được nồng độ $C_1 = 1,6$ mg/L. Quy trình thực hiện tương tự với nồng độ MB ban đầu là $C_2 = 3,2$ mg/L, $C_3 = 4,8$ mg/L, $C_4 = 6,4$ mg/L và $C_5 = 8,0$ mg/L. Đường chuẩn của dung dịch MB được xây dựng thông qua xác định độ hấp thụ quang của dung dịch tại bước sóng 664 nm tại các nồng độ từ C_1 đến C_5 . Các phép đo đánh giá tính chất hấp phụ của vật liệu đều được thực hiện trong môi trường không có ánh sáng (buồng tối, có khăn đen che phủ) và duy trì tại pH bằng 4.

Tiến hành khảo sát tính chất hấp phụ của vật liệu

Tính chất hấp phụ của vật liệu được khảo sát với các nồng độ V_2O_5 tổng hợp được lần lượt là 5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg với 100 mL dung dịch MB có $C = 6,4$ mg/L. Tiến hành thực nghiệm: đong 100 mL dung dịch MB ($C = 6,4$ mg/L) cho vào bình tam giác dung tích 250 mL chứa chất hấp phụ V_2O_5 , hỗn hợp được lắc 200 vòng/phút. Sau mỗi điểm 3, 6, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 phút, dung dịch sau hấp phụ được xác định nồng độ MB thông qua phép đo UV-Vis. Các thực nghiệm được tiến hành tương tự đối với các phép đo liên quan đến chất màu MDB11, MG, CR. Hiệu suất của quá trình hấp phụ theo công thức (1):

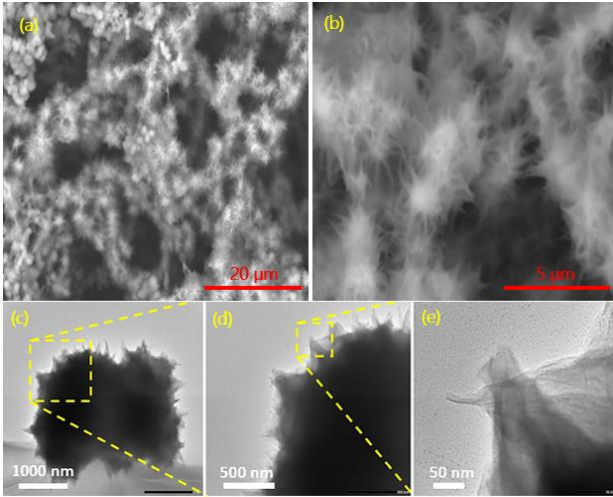
$$H = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: H là hiệu suất (%), C_o là nồng độ chất màu ban đầu (mg/L), C là nồng độ chất màu cân bằng tại thời điểm khảo sát (mg/L)

Kết quả và thảo luận

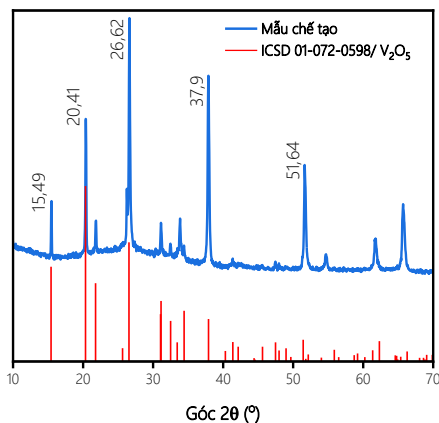
Đặc trưng cấu trúc của vật liệu V_2O_5

Hình thái cấu trúc của vật liệu V_2O_5 tổng hợp được, được cho tại Hình 1. Từ kết quả chụp ảnh SEM và TEM, cho thấy hình thái vật liệu giống với cầu gai có kích thước khoảng 2 – 2,5 μm , trong đó, các gai có kích thước khoảng 50 – 100 nm.



Hình 1: Ảnh SEM (a-b) và TEM (c-e) của vật liệu V_2O_5

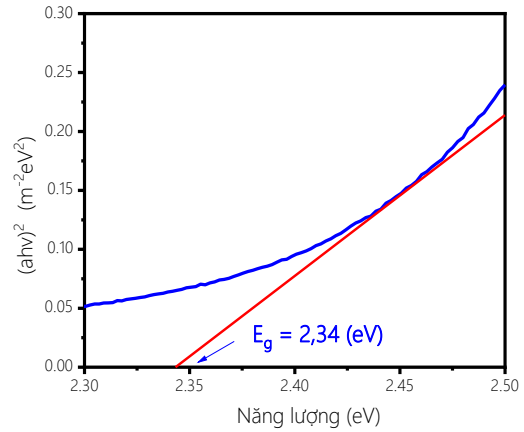
Kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp được thực hiện với góc quét từ 10° đến 70° (Hình 2). Kết quả phân tích số liệu trên phần mềm HighScore Plus cho thấy, vật liệu V_2O_5 có cấu trúc tương đồng với cấu trúc V_2O_5 trực thoi Orthorhombic (ICSD 01-072-0698). Trong đó, các pic thu được tại: $15,49^\circ$; $20,41^\circ$; $26,62^\circ$; $37,9^\circ$; $51,64^\circ$ tương ứng với các mặt (200), (010), (101), (410), (002). Chứng tỏ, nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu V_2O_5 với kích thước tinh thể trung bình vào khoảng 73,4 nm theo phương trình tính Scherrer [9].



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu chế tạo được

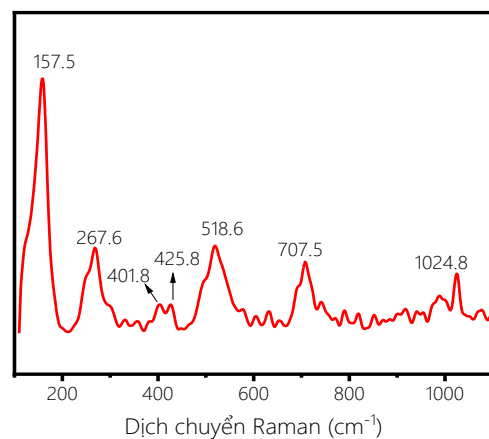
Phổ UV-Vis cho phép xác định năng lượng vùng cấm quang của vật liệu đã chế tạo. Từ kết quả đo hấp thụ UV-Vis, nhóm tác giả đã xây dựng mối quan hệ giữa năng lượng vùng cấm và hệ số hấp thụ α bằng công thức Tauc [10]. Từ đồ thị xây dựng sự phụ thuộc của giá trị với $(\alpha h\nu)^2$ và năng lượng của photon ($h\nu$), sử dụng phép ngoại suy để xác định giá trị $E_g \approx 2,34$ eV (Hình

3). Bước sóng kích thích tương ứng với giá trị E_g thu được nằm trong vùng khả kiến (khoảng 530 nm, vùng xanh lục). Từ đây, nhận thấy rằng giá trị bước sóng kích thích này có thể ứng dụng cho xử lý xúc tác quang phân hủy chất màu ở bên ngoài môi trường dưới điều kiện ánh sáng mặt trời.



Hình 3: Năng lượng vùng cấm quang của vật liệu V_2O_5

Hình 4 là phổ Raman của mẫu vật liệu được đo tại bước sóng 632,8 nm. Kết quả cho thấy, tại vị trí $1024,8$ cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo V – O với oxi tại vị trí đỉnh của một lớp tinh thể. Sự xuất hiện của dao động uốn V = O tại các vị trí $401,8$ cm^{-1} và $267,6$ cm^{-1} cho thấy sự suy yếu của liên kết đôi vanadi - ôxy, có thể là do sự thay đổi của một phân tử nước tạo liên kết hydro với oxi tại đỉnh của hình chóp VO_5 . Đặc biệt tại vị trí 425 cm^{-1} , pic Raman có cường độ nhỏ biểu thị dao động uốn cong V-OH₂ của gốc vanadi; dao động này cho thấy rằng vị trí phối trí thứ sáu của nguyên tử vanadi, đối diện với nhóm vanadyl, đã bị solvat hoá một phần nhỏ bởi phân tử nước [11]. Ngoài ra, vị trí có cường độ lớn nhất là $157,5$ cm^{-1} tương ứng với dao động liên kết giữa các khối chóp tam giác VO_5 - VO_5 , cường độ này cho thấy các mặt phẳng ở vị trí xa nhau sắp xếp rất trật tự trong các lớp vanadi oxit [12].

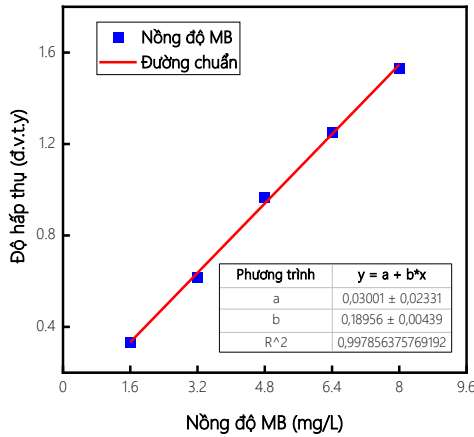


Hình 4: Phổ Raman của vật liệu V_2O_5

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.058>

Tính chất hấp phụ của vật liệu V₂O₅

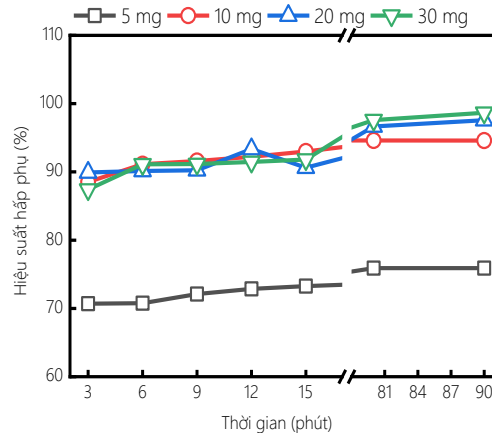
Kết quả xây dựng đường chuẩn đối với chất màu MB trong môi trường nước được thể hiện tại Hình 5. Từ đó xác định được nồng độ MB tại các điều kiện khảo sát khác nhau. Hình 6 là biểu đồ hiệu suất hấp phụ theo thời gian của vật liệu V₂O₅.



Hình 5: Đường xác định nồng độ Methylene Blue

Kết quả nghiên cứu tại Hình 6 cho thấy, khi khối lượng V₂O₅ tăng từ 10 đến 30 mg, khả năng hấp phụ dung dịch MB 6,4 mg/L sau 3 phút đạt tới gần 90%. Hiệu suất

hấp phụ khi kết thúc quá trình vào khoảng từ xấp xỉ 94,6% đến 98,7% sau 90 phút.



Hình 6: Hiệu suất hấp phụ theo thời gian của V₂O₅

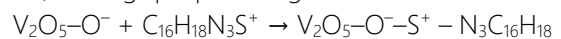
Với khối lượng V₂O₅ sử dụng là 5 mg, khả năng hấp phụ MB thấp hơn và đạt xấp xỉ 70,7% sau 3 phút và 75,9% sau 90 phút. Thời gian đạt trạng thái bão hòa của các vật liệu cũng rất nhanh, chỉ sau từ 9 - 12 phút. Từ kết quả này, nhóm đã tổng hợp và so sánh với với một số nghiên cứu liên quan đến vật liệu V₂O₅ ứng dụng hấp phụ MB. Chi tiết về nồng độ, phương pháp tổng hợp vật liệu và hình thái cũng được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Bảng so sánh kết quả hấp phụ MB với một số trong các năm gần đây (điều kiện tối)

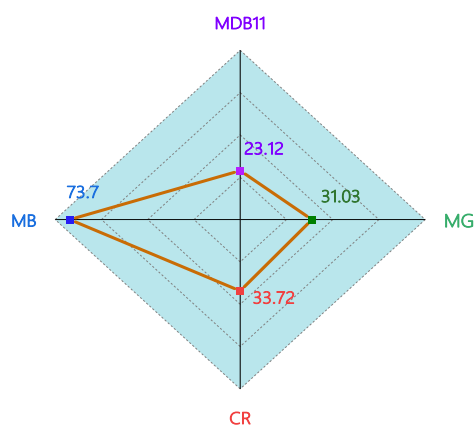
Vật liệu	H%	V (ml)/ C _o (mg/L)/ m(mg)	Phương pháp	Hình thái vật liệu, kích thước	Tham khảo
V ₂ O ₅	62	100/ 0,64/ 5	Thủy nhiệt	Hạt cầu, 200 - 300 nm	[13]
V ₂ O ₅ / BiVO ₄	80	100/ 0,64/ 5			
G- V ₂ O ₅	98	50/ 8,0/ 10	Thủy nhiệt	Hình que, 2 - 3 μm	[14]
V ₂ O ₅	27,5	500/ 9,6/ 500	Lắng đọng pha hơi	Đa thù hình	[15]
CeO ₂ / V ₂ O ₅	64,2	500/ 9,6/ 500			
V ₂ O ₅	75,9	100/ 6,4/ 5	Trực tiếp từ kim loại	Cầu nhím, 2 – 2,5 μm	Nghiên cứu này
	94,6	100/ 6,4/ 10			
	97,6	100/ 6,4/ 20			
	98,7	100/ 6,4/ 30			

Để nghiên cứu khả năng chọn lọc hấp phụ đối với một số loại chất màu hữu cơ khác, nhóm lựa chọn khối lượng chất hấp phụ là 5 mg V₂O₅ và nồng độ chất màu tương tự; kết quả cho thấy, không chỉ đối với tác nhân MB, vật liệu V₂O₅ còn cho thấy có hiệu ứng hấp phụ đối với các chất màu hữu cơ khác. Tuy nhiên, hiệu suất tại thời điểm 30 phút đối với các chất màu hữu cơ MG, MDB11, CR đều thấp hơn so với MB (73,7%) tại cùng thời điểm. Cụ thể, với MDB11 là 23,12%; với MG là 31,03% và CR là 33,72%. Hình 7 là đồ thị thể hiện khả năng hấp phụ của 5 mg V₂O₅ với các chất màu hữu cơ được đưa ra so sánh. Từ kết quả nghiên cứu cho tại hình 7, có thể khẳng

định khả năng hấp phụ của vật liệu V₂O₅ chế tạo được có tính chọn lọc với các chất màu khác nhau. Điều này có thể lí giải do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt âm của V₂O₅ với chất màu cation hoặc anion. Như các chất màu MDB11 và CR là chất màu anion [16,17], lực đẩy tĩnh điện giữa các bề mặt tích điện âm của V₂O₅ và các chất màu trên có thể ngăn cản sự hấp phụ, cơ chế này được cho là phù hợp để giải thích tại sao V₂O₅ có hiệu suất hấp phụ thấp với các chất màu trên [18]. Cơ chế hấp phụ hoá học (tương tác tĩnh điện) của V₂O₅ đối với MB được thể hiện thông qua phản ứng sau:



<https://doi.org/10.51316/jca.2023.058>



Hình 7. Biểu đồ hiệu suất hấp phụ của vật liệu đối với các chất màu khác nhau.

Bên cạnh đó, mặc dù MB và MG đều là thuốc nhuộm cation, vật liệu V_2O_5 có khả năng hấp phụ MB tốt hơn. Đây có thể là do một cơ chế hấp phụ riêng của V_2O_5 đối với chất màu MB mà các chất màu cation khác không có. Song, cơ chế này nên được nghiên cứu và làm rõ trong các công bố tiếp theo.

Kết luận

Vật liệu V_2O_5 có hình dạng cầu gai được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng trực tiếp. Năng lượng vùng cấm của vật liệu V_2O_5 đã tổng hợp là 2,34 eV, hiệu suất hấp phụ đối với dung dịch Methylene Blue 6,4 mg/L đạt xấp xỉ từ 94,6% đến 98,7 % sau 90 phút, tương ứng với khoảng nồng độ khảo sát 0,1 - 0,3 mg/L V_2O_5 . Kết quả hấp phụ sau 30 phút đối với một số chất màu khác như MorDant Black 11 (23,12%), Malachite Green (31,03%), Congo Red (33,72%), chứng tỏ vật liệu chế tạo được có tính chọn lọc tốt đối với chất màu Methylene Blue. Vật liệu V_2O_5 chế tạo được cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý chất màu hữu cơ Methylene Blue.

Tài liệu tham khảo

1. S.S.J.U.o.T.-Q.J.o.S. Affat, 8 (2021) 130.
2. R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, O.P.J.A.i.c. Khatri, i. science, 272 (2019) 102009.
3. E.A.A. Arbab, G.T. Mola, Applied Physics A 122 (2016) 405.
<https://doi.org/10.1007/s00339-016-9966-1>
4. A.S. Etman, J. Sun, R.J.J.o.e.c. Younesi, 30 (2019) 145.
5. B. Saravanakumar, K.K. Purushothaman, G.J.M.C. Muralidharan, Physics, 170 (2016) 266.
6. T.K. Le, M. Kang, S.W.J.C.I. Kim, 45 (2019) 15781.
7. H. Zahran, S. Shneouda, I. Yahia, F.J.J.o.S.-G.S. El-Tantawy, Technology, 86 (2018) 104.
8. U. Neuwald, A. Feltz, U. Memmert, R.J.J.o.a.p. Behm, 78 (1995) 4131.
9. M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, G. Janusas, 10 (2020) 1627.
10. J. Tauc, R.J.S.S. Grigorovici, 5 627.
11. C. Sanchez, J. Livage, G.J.J.o.R.S. Lucazeau, 12 (1982) 68.
12. I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, S.G. Lyapin, V.A.J.H.P.R. Sidorov, 33 (2013) 399.
13. H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 821.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.051>
14. M. Shanmugam, A. Alsalmeh, A. Alghamdi, R. Jayavel, ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 14905.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b02715>
15. R. Saravanan, S. Joicy, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, Materials Science and Engineering: C 33 (2013) 4725.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.034>
16. S.L. Friedman, C.K. Sigelman, C.A. Rohrbeck, A.M.J.A.D.S. del Rio-Gonzalez, 21 (2017) 285.
17. Ding, Y. Cheng, J. Wu, X.M. Wu, H.M. Zhang, Y. Luo, X.F. Shi, X.X. Wu, J.Z. Huo, Y.Y.J.D. Liu, Pigments, 146 (2017) 455.
18. V.X. Hien, V.T. Dong, D.D. Vuong, N.D.J.L. Chien, 38 (2021) 264.