

TỔNG HỢP NANO COMPOZIT $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{GO}$ CHO QUÁ TRÌNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RR195 DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN LED

SYNTHESIS OF $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{GO}$ NANOCOMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION
OF RR195 DYE UNDER LED VISIBLE LIGHT

Lê Hà Giang^{1,2,*}, Dương Anh Thanh¹, Phạm Thị Thu Trang¹,
Trần Quang Vinh¹, Đào Ngọc Nhiệm^{1,3}, Quãn Thị Thu Trang¹

DOI: <http://doi.org/10.57001/huinh5804.2025.150>

TÓM TẮT

Chất xúc tác quang dị hợp $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{GO}$ (AVG) trong công trình này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt-vi sóng và có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ bền vững dưới ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác này hứa hẹn là một vật liệu tiềm năng trong xử lý nước thải, đặc biệt trong bối cảnh ô nhiễm do thuốc nhuộm và các chất màu công nghiệp ngày càng gia tăng. Xúc tác AVG được phân tích bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: XRD, FTIR, TEM, EDX, PL, UV-Vis và XPS. Kết quả cho thấy các hạt nano Ag_3VO_4 kích thước 31nm được phân tán khá đồng đều trên GO. Chất xúc tác AVG cho thấy hiệu quả cao đạt 97% khi phân hủy thuốc nhuộm RR195 dưới ánh sáng khả kiến LED. Khả năng khoáng hóa (TOC%) của chất xúc tác AVG là 65% cao hơn so với Ag_3VO_4 (56%), tương ứng. Hiệu ứng hiệp đồng giữa GO và Ag_3VO_4 , giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác và được quy cho một số yếu tố sau: GO thúc đẩy sự phân tán tốt các hạt nano Ag_3VO_4 , cải thiện tính chất hấp phụ do diện tích bề mặt tăng và sự hình thành dị hợp giữa Ag_3VO_4 và GO giúp tăng khả năng vận chuyển electron, mở rộng bờ hấp thụ ánh sáng và cải thiện độ ổn định cơ học của chất xúc tác tạo thành. Hoạt tính quang xúc tác cao này đã được chứng minh là do nguồn gốc từ các gốc siêu oxit ($\text{h}^+/\cdot\text{O}_2^-$), vì GO có khả năng bẫy hiệu quả các electron quang sinh trong Ag_3VO_4 .

Từ khóa: Dị thể, Ag_3VO_4 , GO, ánh sáng nhìn thấy, thuốc nhuộm RR195.

ABSTRACT

The $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{GO}$ (AVG) heterojunction photocatalyst in this study was synthesized using a combined hydrothermal–microwave-assisted method and demonstrated excellent capability in degrading persistent organic pollutants under visible light irradiation. This catalyst shows great promise as a potential material for wastewater treatment applications, especially in the context of increasing pollution from synthetic dyes and industrial colorants. The physicochemical properties of the AVG catalyst were thoroughly characterized using advanced analytical techniques, including XRD, FTIR, TEM, EDX, PL, UV-Vis, and XPS methods. The results revealed that Ag_3VO_4 nanoparticles (31nm) were uniformly dispersed on the GO surface. The AVG photocatalyst demonstrated a high degradation efficiency of 97% for the RR195 under LED visible light. The mineralization efficiency (TOC%) of AVG was 65%, higher than that of Ag_3VO_4 56%. The synergistic effect between GO and Ag_3VO_4 , which enhances photocatalytic activity, is attributed to several factors: GO promotes the uniform dispersion of Ag_3VO_4 nanoparticles, improves adsorption properties by increasing surface area, and the formation of the heterojunction between Ag_3VO_4 and GO enhances electron storage and transport, broadens the light absorption range, and improves the mechanical stability of the resulting composite catalyst. This high photocatalytic activity was confirmed to originate from superoxide radicals ($\text{h}^+/\cdot\text{O}_2^-$), as GO effectively traps photogenerated electrons from Ag_3VO_4 , preventing recombination and enhancing photocatalytic efficiency.

Keywords: Heterojunction, Ag_3VO_4 , GO, visible light, RR195 dye.

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: giangnasa86@gmail.com

Ngày nhận bài: 25/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 22/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay, quang xúc tác dị thể là một trong các phương pháp xanh và hiệu quả để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại ra khỏi môi trường nước nhờ các electron quang sinh (e^-) có tính khử mạnh và lỗ trống (h^+) có tính oxy hóa mạnh được hình thành trong quá trình phản ứng [1]. Những năm qua, nhiều chất xúc tác quang được phát triển như TiO_2 , ZnO , Ta_2O_5 ,... [2-4]. Tuy nhiên, hạn chế của các xúc tác là do tốc độ tái tổ hợp electron và lỗ trống (e^-/h^+) lớn và hoạt động kém trong vùng ánh sáng khả kiến điều nên hạn chế rất nhiều ứng dụng của chúng [5]. Bạc vanadat là chất xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến có dải năng lượng vùng cấm (E_{bg}) hẹp ($\sim 2,3\text{eV}$) đã được quan tâm nghiên cứu [6, 7]. Tuy nhiên, Ag_3VO_4 ở dạng đơn lẻ có tốc độ tái tổ hợp e^-/h^+ cao và dễ bị ăn mòn quang học [8, 9]. Do đó, các nhà nghiên cứu đã tổ hợp Ag_3VO_4 với các chất bán dẫn, chất nền khác nhau từ đó tạo thành hệ xúc lai ghép tăng cường tính chất theo hướng có lợi [7]. Các chất xúc tác như: Ag_3VO_4/TiO_2 [10], $Ag_2O/Ag_3VO_4/AgVO_3$ [11], $BiVO_4/Ag_3VO_4$ [12], $Ag_3VO_4/g-C_3N_4$ [9], $Ag_3VO_4/TiO_2/graphene$ [13], $Ag_3VO_4/Diatomit$ [8], $\beta-AgVO_3/\alpha-AgVO_4$ [14] đã được tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây.

Trong các chất mang, graphen oxit (GO) và graphen oxit khử (rGO) thuộc họ graphen dành được nhiều sự quan tâm do bề mặt lớn, có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến và vận chuyển điện tử nhanh [13]. Trong quá trình tổng hợp, khi lượng GO thấp ($< 5\%$) sẽ bị khử thành rGO do các nhóm chức của GO đã tham gia liên kết với các oxit kim loại để tổ hợp thành vật liệu compozit cấu trúc nano [15]. Danzhen Li và cộng sự [13] đã đưa Ag_3VO_4 và TiO_2 lên graphene tạo thành tổ hợp nano compozit cho hiệu quả cao trong phản ứng phân hủy chất màu MO và RhB dưới ánh sáng khả kiến. Tác giả cho thấy, graphen giúp phân tán đồng đều các hạt nano Ag_3VO_4 và TiO_2 , cải thiện khả năng vận chuyển điện tử giúp nâng cao hoạt tính xúc tác so với Ag_3VO_4 và TiO_2 đơn lẻ [13]. Jian Wu và cộng sự [16] tổng hợp $GO/\alpha-AgVO_3$ giúp cải thiện hoạt tính xúc tác trong quá trình phân hủy Rhodamine B (RhB). Kết quả cho thấy với lượng GO 0,5% làm tăng tốc độ phản ứng lên 18 lần so với $\alpha-AgVO_3$ đơn lẻ dưới ánh sáng khả kiến. Tác giả chứng minh rằng GO giúp giảm năng lượng vùng cấm của $\alpha-AgVO_3$, cải thiện quá trình tách điện tử và giảm tái tổ hợp e^-/h^+ của xúc tác nano compozit [16]. Nghiên cứu của Zisheng Zhang và cộng sự cho thấy khi bổ sung 1,2% lượng GO giúp tăng diện tích bề mặt, thúc đẩy sự phân tách các cặp e^-/h^+ trong quang xúc tác và nâng cao hiệu

suất quá trình phân hủy MO so với vật liệu compozit $Ag_2O/Ag_3VO_4/AgVO_3$ không có mặt GO [11]. Hiện nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng để xử lý thuốc nhuộm anion RR195 trong nước thải, bao gồm các phương pháp vật lý (như hấp phụ, lọc màng), phương pháp hóa học (như oxy hóa Fenton, ozon hóa), và phương pháp sinh học (xử lý bằng vi sinh vật). Tuy nhiên, phương pháp quang xúc tác nổi lên như một giải pháp tiềm năng, nhờ khả năng phân hủy triệt để các hợp chất hữu cơ khó phân hủy dưới điều kiện ánh sáng, đặc biệt là ánh sáng khả kiến.

Trong nghiên cứu này, Ag_3VO_4 được kết hợp GO để tạo ra hệ vật liệu cấu trúc nano AVG mới có hoạt tính phân hủy RR195 cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Các phương pháp hóa lý như: XRD, TEM, BET, XPS, UV-Vis và phổ phát quang PL đã được sử dụng để chứng minh vai trò của GO trong tổ hợp xúc tác nano compozit. Nguồn sáng khả kiến LED có bước sóng 400 - 650nm được áp dụng để đánh giá hoạt tính quá trình phân hủy RR195. Cơ chế quang xúc tác để phân hủy RR195 trên hệ các hệ xúc tác bước đầu được đưa ra.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Thuốc nhuộm RR195 ($C_{31}H_{19}ClN_7O_{19}S_6Na_5$, 95%, Trung Quốc); khối lượng phân tử 1136,32g/mol; bước sóng $\lambda_{max} = 542\text{nm}$. Các hóa chất khác như: NH_4OH 25%, $AgNO_3$ 99,8%, NH_4VO_3 99%, $Na_2S_2O_3$ 0,1N nguồn gốc Trung quốc được sử dụng trực tiếp không qua quá trình tinh chế lại. Bình khí N_2 99,99% và O_2 99,99% được cung cấp bởi công ty Venmer, Việt Nam. Nước cất 1 lần được sử dụng cho tất cả quá trình tổng hợp và xử lý.

2.2. Tổng hợp xúc tác nano compozit AVG

Xúc tác AVG được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt vi sóng sử dụng GO làm chất mang được tổng hợp trong công bố trước đây [17]. Theo đó, 5% khối lượng GO vi sóng và 60mL dung dịch nước cất/etanol (tỷ lệ 1:1 về thể tích) siêu âm 10 phút thu được huyền phù A. Hòa tan lần lượt 1,02g $AgNO_3$ trong 80mL nước và 0,234g NH_4VO_3 trong 100mL nước thu được dung dịch B và C tương ứng. Dung dịch B được nhỏ từ từ vào huyền phù A và khuấy trộn trong 30 phút với tốc độ 250 v/p. Tiếp theo dung dịch C được nhỏ dần vào hệ trên và điều chỉnh pH ~ 13 (NH_4OH 25%) sau đó khuấy trộn ở tốc độ 500 v/p trong thời gian 1 giờ (h). Sản phẩm chuyển dần từ màu nâu đen sang vàng sậm. Hỗn hợp sau đó cho vào bình Teflon (300mL) và vi sóng trong 30 phút ở nhiệt độ 130°C . Sản phẩm màu xanh lục được lọc rửa bằng nước cất đến pH = 7 và sấy ở 100°C trong 6h để loại nước.

Xúc tác Ag_3VO_4 đơn lẻ được tổng hợp theo quy trình trên trong điều kiện vắng mặt GO.

2.3. Nghiên cứu các tính chất của vật liệu

Nano compozit AVG, Ag_3VO_4 , GO được phân tích XRD trên máy D8 Advance (Đức). TEM đo trên máy H-7500 (Hitachi, Nhật Bản), BET đo trên máy Trista Plus II (Micromeritics, Mỹ). Phổ XPS phân tích bằng máy VG MultiLab 2000 (Thermo VG Scientific, Anh). Tính chất quang học của xúc tác được đánh giá bằng phổ UV-Vis DRS và phổ phát quang PL. Kỹ thuật EPR trên máy ER 200 SCR (Bruker) với 5,5-dimethyl-1-pyrroline-Noxide (DMPO) làm chất bẫy spin $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ để phát hiện các gốc ROS trong phản ứng. Các chất p-benzoquinone (2mg), N_2 (20mL/phút), tert-butyl alcohol (TBA, 2mL) ammonium oxalate (AO, 0,2g) được sử dụng làm tác nhân bẫy để loại bỏ $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ trong phản ứng [9, 13].

2.4. Hoạt tính quang xúc tác

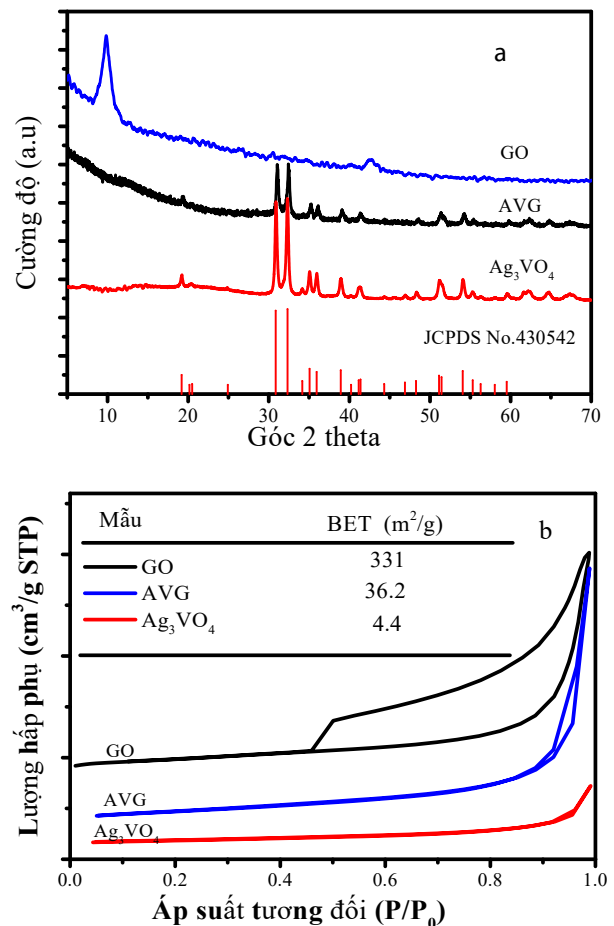
Phản ứng quang xúc tác phân hủy RR195 trong nước thực hiện ở nhiệt độ 25°C sử dụng hệ thống ổn nhiệt Julabo U3. Nguồn sáng khả kiến LED công suất 50W (λ : 400 - 650nm). Khoảng cách từ đèn tới bề mặt dung dịch thuốc nhuộm là 20cm với cường độ 1200lux. Trong phản ứng, 200mL dung dịch RR195 có nồng độ 50mg/L và lượng xúc tác duy trì ở nồng độ 0,5g/L, giá trị pH = ~5,5 và tốc độ khuấy trộn ở 250v/p. Quá trình cân bằng hấp phụ của xúc tác (không đưa ra ở đây) được xác định là 30 phút. Do đó, trước quá trình quang xúc tác, hệ được khuấy trộn trong bóng tối 30 phút để đảm bảo đạt tới cân bằng hấp phụ. Sau từng khoảng thời gian phản ứng quang xúc tác nhất định, 3mL dung dịch sau khi loại bỏ xúc tác được lấy ra và thêm 2 giọt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N để đuổi gốc oxy hóa (ROS) dư. Tiến hành phân tích nhanh bằng UV-Vis Lambda 35 ở bước sóng 542nm. Xác định nồng độ thuốc nhuộm còn lại bằng phương pháp đường chuẩn. Khả năng khoáng hóa (TOC%) trong dung dịch được đánh giá bằng cách lọc dung dịch qua màng lọc 0,2 micromet và phân tích trên máy TOC-V CPH (Shimadzu, Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Hình 1a cho thấy giản đồ XRD của GO xuất hiện pic 2 θ ~10,5° và 43,9° được quy cho các mặt phản xạ (002) và (100) trong vật liệu graphene oxit với khoảng cách các lớp = 0,789nm và tồn tại lượng lớn các nhóm chức chứa oxy [17]. Giản đồ XRD của Ag_3VO_4 với các pic tại 19,1°; 30,9°; 32,3°; 35,1°; 35,9°; 38,9° và 51,4° tương ứng các mặt phản xạ (011), (-121), (121), (301), (022), (-330), (331) phù hợp

với các dữ liệu nhiễu xạ tia X tiêu chuẩn cho cấu trúc monoclinic Ag_3VO_4 có độ kết tinh cao [18]. Đối với AVG cường độ các pic đặc trưng của Ag_3VO_4 giảm và không thấy xuất hiện pic của GO. Điều này được cho là sự đan xen của các hạt nano Ag_3VO_4 giữa các lớp GO làm suy yếu tín hiệu của đỉnh cacbon, cũng như diễn ra quá trình khử GO thành rGO [19, 20].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ XRD (a), đẳng nhiệt hấp phụ BET (b) của Ag_3VO_4 , GO và AVG

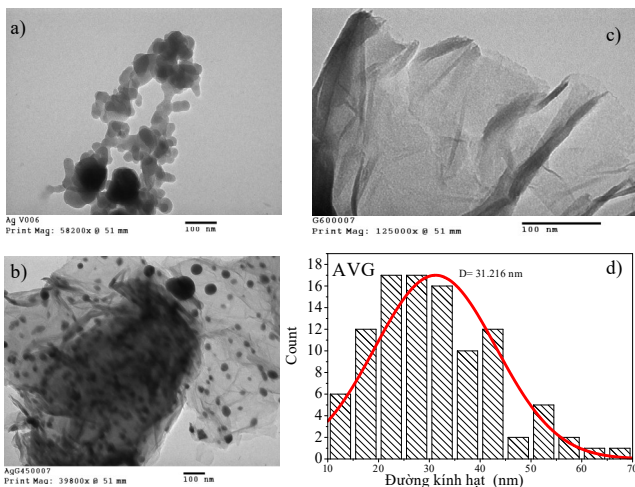
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của các mẫu vật liệu (hình 1b) xảy ra sự hấp phụ đơn lớp ở vùng áp suất thấp P/P_0 thấp $0 < P/P_0 < 0,3$. Ở áp suất tương đối cao hơn ($0,3 < P/P_0 < 0,4$) bắt đầu quá trình hấp phụ đa lớp và ngưng tụ trong mao quản. Các mẫu đều có kích thước mao quản lớn (17 - 24nm) nên quá trình ngưng tụ mao quản xảy ra mạnh, xuất hiện vòng trễ rộng loại H1 kiểu IV theo phân loại IUPAC [17]. Kết quả cho thấy vật liệu compozit AVG là vật liệu xốp. Khi bổ sung GO vào vật liệu Ag_3VO_4 làm tăng diện tích bề mặt và giảm kích thước tinh thể của Ag_3VO_4 chủ yếu là do diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hấp phụ mạnh của GO. Diện tích bề mặt riêng của GO, AVG và Ag_3VO_4 lần lượt là 331; 36,2 và $4,4\text{m}^2/\text{g}$, tương ứng. Diện tích bề mặt tăng lên làm gia tăng khả năng hấp phụ và

gia tăng diện tích tiếp xúc giữa các tâm hoạt động với chất ô nhiễm làm tăng cường hoạt tính xúc tác [19].

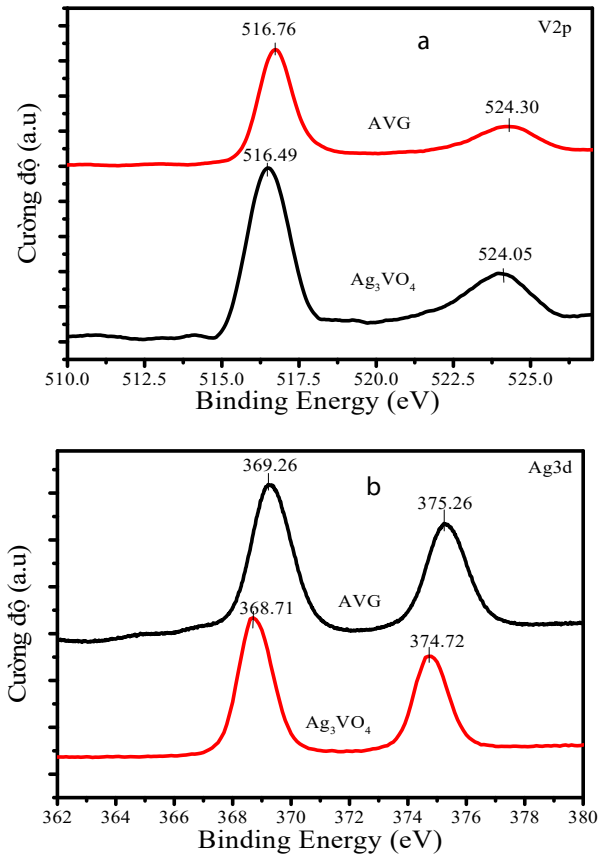
3.2. Đặc trưng hình thái học và quang phổ XPS của vật liệu

Ảnh TEM của mẫu Ag_3VO_4 có dạng bán cầu với độ tinh thể cao có kích thước khoảng 50 nm và bị kết tập lại thành từng đám hạt kích thước lớn (hình 2a). Ảnh TEM trên hình 2b cho thấy GO có cấu trúc nano 2D với các nếp gấp bề mặt được hình thành từ nhiều lớp xếp chồng lên nhau. Ảnh TEM của AVG cho thấy khi sử dụng các tấm GO làm chất mang đã ngăn ngừa sự kết tụ và đồng thời giúp các hạt nano Ag_3VO_4 phân bố tốt hơn (hình 2c). Ngoài ra, kích thước hạt trung bình của Ag_3VO_4 cũng giảm xuống còn 31 nm khi có mặt GO (hình 2d). Điều này xác nhận vai trò của GO đã làm tăng diện tích bề mặt cũng như tăng cường sự phân tán của các hạt nano trong hệ vật liệu nano composite tạo thành [21].

Hình 3 là trạng thái hóa trị và năng lượng liên kết của các mẫu được xác định bằng XPS. Phổ Ag3d của Ag_3VO_4 ban đầu có các đỉnh ở mức năng lượng 368,71 và 374,72 eV xác nhận cho các dao động $\text{Ag}3d_{3/2}$ và $\text{Ag}3d_{5/2}$ của Ag^+ trong cấu trúc monolit Ag_3VO_4 (hình 3a) [12, 19]. Các đỉnh pic này bị dịch chuyển một phần nhỏ về 369,26 và 375,26 eV trong AVG. Hiện tượng này cũng được quan sát thấy trong phổ V2p (hình 3b). Năng lượng liên kết của $\text{V}2p_{1/2}$ và $\text{V}2p_{3/2}$ là 524,05 và 516,49 eV xác nhận sự tồn tại của V^{+5} trong cấu trúc Ag_3VO_4 [14, 21]. Các mức năng lượng này bị dịch chuyển về 524,30 và 516,79 eV trong AVG. Sự thay đổi năng lượng liên kết orbital của Ag3d, V2p xác nhận sự hình thành liên kết hóa trị giữa GO và Ag_3VO_4 và hình thành kênh vận chuyển electron M-O-C trong AVG [8, 19-20].

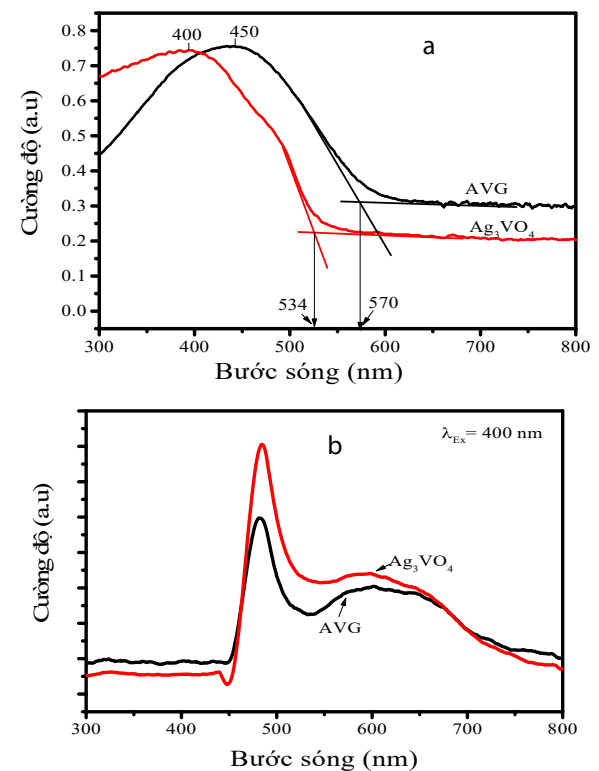


Hình 2. Ảnh TEM của (a) Ag_3VO_4 , AVG (b), GO (c) và phân bố chuẩn Gauss của các hạt nano Ag_3VO_4 trong AVG (d)



Hình 3. Quang phổ XPS của các chất xúc tác: Ag3d (a) và V2p (b)

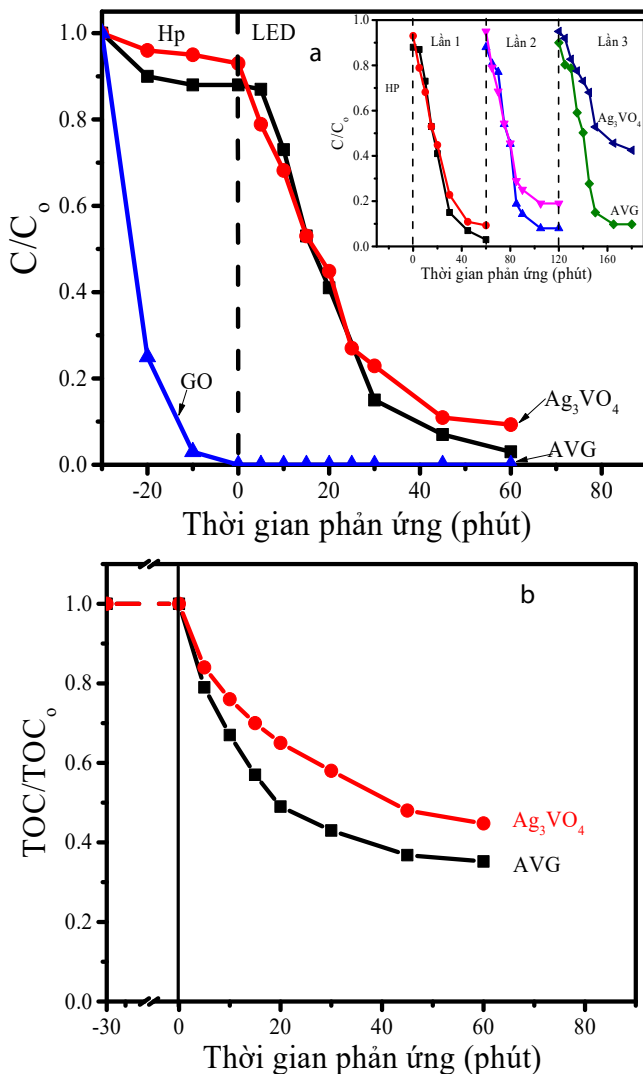
3.3. Tính chất quang học của vật liệu



Hình 4. Quang phổ DRS (a) và PL (b) của các chất xúc tác

Kết quả UV-Vis rắn (DRS) thu được trên hình 4a cho thấy Ag_3VO_4 có đỉnh nằm ở 400nm và phần lớn bờ hấp thụ ánh sáng khả kiến nằm ở 534nm. Trong AVG đỉnh hấp phụ và bờ hấp thụ ánh sáng khả kiến cao hơn Ag_3VO_4 với giá trị 450nm và 570nm, tương ứng. Giá trị năng lượng vùng cấm E_{bg} được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk đối với Ag_3VO_4 và AVG lần lượt là 2,32 eV và 2,18 eV. Điều này cho phép dự đoán hoạt tính quang xúc tác của AVG mạnh hơn so với Ag_3VO_4 đơn lẻ. Phổ phát quang (PL) của Ag_3VO_4 có cường độ cao hơn so với AVG xác nhận AVG có khả năng tách cặp e^-/h^+ tốt hơn khi bị chiếu sáng (hình 4b) [20]. Nhìn chung, hiệu suất quang điện hóa của AVG được tăng cường có thể là do cấu trúc đa giao diện của vật liệu, cung cấp nhiều kênh dẫn truyền electron từ đó thúc đẩy hiệu quả quá trình quang sinh tạo ra nhiều gốc tự do có lợi trong phản ứng quang xúc tác [18].

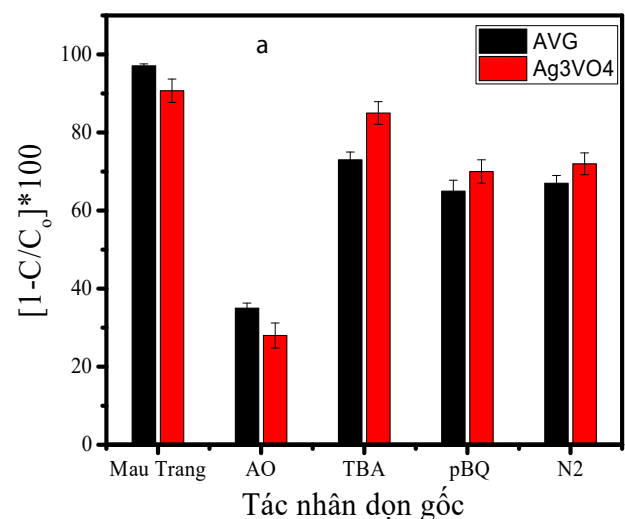
3.4. Hoạt tính xúc tác phân hủy RR195

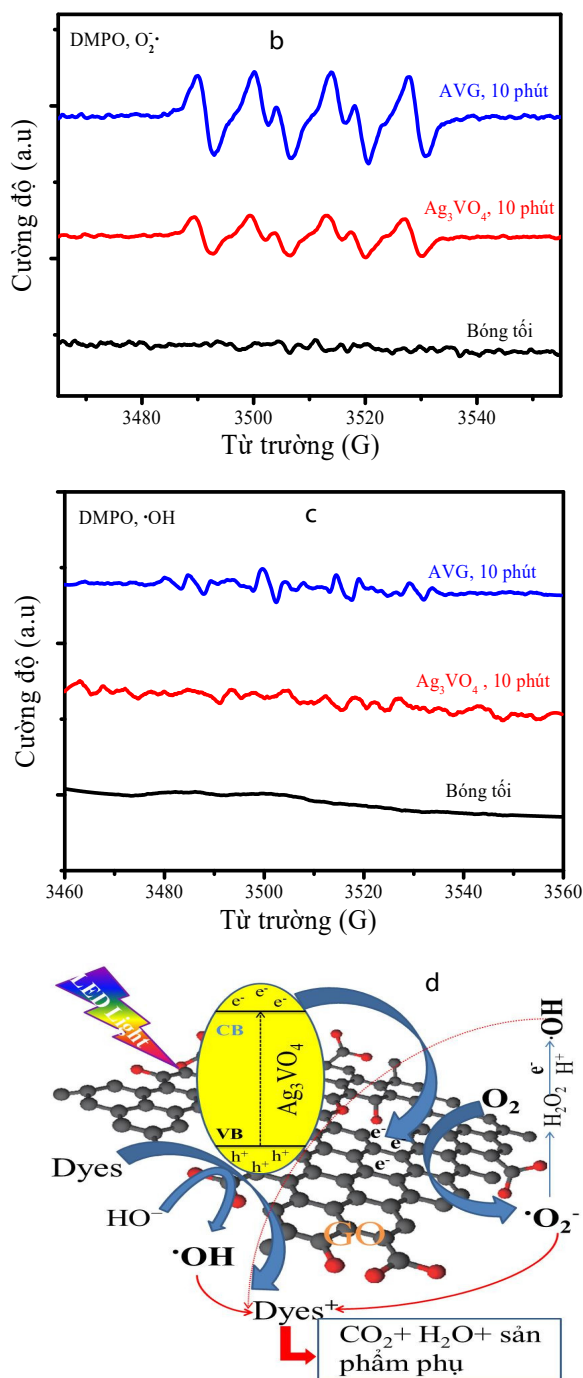


Hình 5. Sự phân hủy RR195 dưới ánh sáng LED, khả năng tái sử dụng (a) và khả năng khoáng hóa TOC% (b) trên các hệ xúc tác

Hoạt tính xúc tác phân hủy RR195 trong dung dịch trên các chất xúc tác dưới ánh sáng LED được đưa ra trên hình 5. Như đã thấy từ hình 5a, sau 30 phút GO hấp phụ hoàn toàn RR195 trong khi đó AVG và Ag_3VO_4 cho khả năng hấp phụ đạt 12% và 7,0%, tương ứng. Khả năng hấp phụ cao của GO được quy cho sự đóng góp của diện tích bề mặt và ái lực lớn của các liên kết $\pi-\pi^*$ với nhân thơm thuốc nhuộm [17]. Sau 60 phút chiếu xạ hiệu suất loại bỏ RR195 trên AVG đạt 97% và cao hơn so với Ag_3VO_4 (90%). Xu hướng này phù hợp với phân tích TOC% đưa ra trên hình 5b, kết quả cho thấy khả năng khoáng hóa của AVG đạt 65% và Ag_3VO_4 là 56%, tương ứng. Đối với Ag_3VO_4 chỉ một ít các cặp e^-/h^+ có thể chuyển đến bề mặt xúc tác để tham gia vào phản ứng oxy hóa khử còn lại chủ yếu xảy ra quá trình tái hợp e^- và h^+ làm tăng nhiệt độ phản ứng [22]. Ngược lại, đối với AVG sự có mặt GO làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, ức chế sự tái hợp e^-/h^+ và tăng diện tích bề mặt của xúc tác (phân tích trên) [19, 20]. Ngoài ra, hiệu quả xúc tác AVG giảm nhẹ sau 3 chu kỳ và giảm mạnh đối với Ag_3VO_4 ở chu kỳ 3 (hình 5a). Kết quả này xác nhận AVG có độ bền cao hơn so với Ag_3VO_4 . Lý giải điều này theo chúng tôi, GO là vật liệu khung cacbon nên có tính ổn định cao trong hệ composit, ngược lại Ag_3VO_4 đơn lẻ dễ bị chuyển thành các pha khác AgVO_3 , Ag_2O khi hoạt động trong thời gian dài [11]. Các phân tích trên cho thấy pha tạp GO vào Ag_3VO_4 làm tăng hoạt tính xúc tác do hiệu ứng hiệp đồng của quang xúc tác và hấp phụ. Hoạt tính hệ xúc tác AVG cũng cao hơn so với một số báo cáo trước đây: Zhen Jin (phân hủy 91,2% RhB 10mg/L sau 40 phút) [8], Behzad Hazizadeh Fard (phân hủy 61,5% RB16 32mg/L sau 155 phút) [23] và Ragam N. Priyanka (phân hủy 75% AR 10mg/L, 60% TOC sau 60 phút) [24].

3.5. Cơ chế quá trình phân hủy RR195





Hình 6. Phân hủy RR195 dưới ánh sáng LED trong điều kiện khác nhau (a), phổ EPR với DMPO- O_2^- /methanol (b), DMPO- OH /nước (c) và cơ chế quá trình quang xúc tác (d)

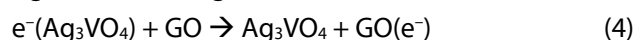
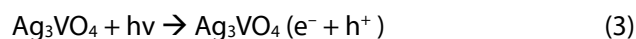
Các chất khác nhau như AO, p-BQ, TBA, N_2 làm tác nhân bắt gốc $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ đã được thêm vào hệ phản ứng [13]. Hình 6a cho thấy hiệu suất phân hủy RR195 trên AVG ban đầu là 97%. Sau khi thêm AO(h^+) và p-BQ($\cdot\text{O}_2^-$), hiệu suất phân hủy RR195 giảm xuống 35%; 65% với AVG và 28%; 70% với Ag_3VO_4 , tương ứng. Xu hướng giảm mạnh này tương đồng khi sử dụng N_2 là tác nhân đã loại bỏ phần lớn O_2 hấp thụ trong nước. Ngược lại, khi thêm

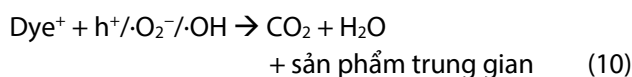
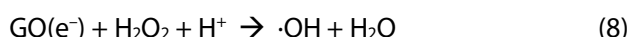
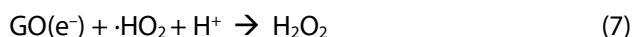
TBA($\cdot\text{OH}$) hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm ít giảm trên Ag_3VO_4 (85%) và giảm nhiều hơn đối với AVG (73%). Kết quả này cho thấy đối với Ag_3VO_4 các gốc h^+ và $\cdot\text{O}_2^-$ có vai trò chính. Đối với AVG ngoài gốc $\text{h}^+/\cdot\text{O}_2^-$ có vai trò chính còn có sự tham gia của gốc $\cdot\text{OH}$ với vai trò thứ yếu. Kết quả này cũng được xác nhận bằng kỹ thuật bẫy spin EPR sử dụng DMPO trên hình 6b và hình 6c. Các tín hiệu của Ag_3VO_4 đối với DMPO- O_2^- , DMPO- OH đều thấp hơn AVG và tín hiệu DMPO- O_2^- đều lớn hơn DMPO- OH . Kết quả này tương đồng với các báo cáo trước đây [13, 19]. Để tính toán thế năng vùng hóa trị E_{VB} và thế năng vùng dẫn E_{CB} sử dụng công thức sau [9]:

$$E_{\text{CB}} = X - E_e - 0,5E_{\text{bg}} \quad (1)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{bg}} \quad (2)$$

Với X là độ âm điện tuyệt đối của chất bán dẫn (X của Ag_3VO_4 và GO lần lượt là 5,64 và 4,7eV) và E_e là năng lượng electron tự do trong thang hydro (khoảng 4,5eV) [9, 16]. E_{bg} của Ag_3VO_4 có giá trị là 2,32eV. Do Ag_3VO_4 là bán dẫn loại n nên E_{CB} âm hơn 0,1eV. Vì vậy, E_{CB} của Ag_3VO_4 lần lượt là -0,12eV so với điện cực tiêu chuẩn hydro (NHE). E_{VB} của Ag_3VO_4 được xác định là +2,20eV. Khi đó, e^- ở vùng dẫn CB của Ag_3VO_4 có thể khử O_2 thành $\cdot\text{O}_2^-$. Ngoài ra, trong quá trình phản ứng có thể Ag_3VO_4 bị bào mòn quang học nên xảy ra quá trình chuyển đổi Ag^+ thành Ag^0 . Các electron trong Ag^0 khi bị kích thích sẽ khử O_2 hấp thụ trong nước tạo thành $\cdot\text{O}_2^-$ [25]. Trong AVG, mức fermi của GO là -0,08eV so với NHE gần với CB của Ag_3VO_4 và E_{CB} của GO thay đổi từ -1,5eV đến -0,5eV [26]. Vì vậy e^- có thể dễ dàng chuyển từ CB của Ag_3VO_4 sang GO tạo thành dị hợp loại II và khử O_2 tạo thành $\cdot\text{O}_2^-$ (do thế của GO âm hơn thế cặp $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ có giá trị trong khoảng -0,046 tới -0,33eV) [25]. Lỗ trống h^+ trong AVG ở lại thực hiện quá trình oxy hóa nhưng không đủ dương để oxy hóa trực tiếp H_2O thành $\cdot\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ là +2,27eV) [27, 28]. Do đó các e^- ở CB của AVG được tăng cường nên sẽ khử O_2 thành $\cdot\text{O}_2^-$ và H_2O_2 , sau đó H_2O_2 tương tác với e^- và tạo ra $\cdot\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- = \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) nên tín hiệu DMPO- OH được tăng cường (hình 6c) [29]. E_{VB} của Ag_3VO_4 là +2,20eV nên chỉ có thể phản ứng với OH^- để tạo ra $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{OH}/\text{OH}^- = 1,99\text{eV}$) [11]. Vì vậy, phần lớn h^+ được tạo ra tại VB của Ag_3VO_4 sẽ oxy hóa trực tiếp các phân tử thuốc nhuộm tạo thành các phân tử nhỏ hơn [29, 30]. Cơ chế quá trình có thể được mô tả trên hình 6d và phương trình từ 3 - 10:





4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được xúc tác AVG cấu trúc nano chứa hàm 5% hàm lượng GO bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng kỹ thuật vi sóng. Các kết quả phân tích XRD, BET, TEM, XPS đã chứng minh sự có mặt của GO làm tăng diện tích bề mặt, hạn chế sự kết tụ các hạt nano Ag_3VO_4 và hình thành liên kết M-O-C là kênh vận chuyển eltron từ Ag_3VO_4 sang GO. Kết quả PL và DRS chứng minh sự mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng khả kiến, giảm năng lượng vùng cấm E_{bg} và ngăn chặn sự tái tổ hợp e^-/h^+ trong cấu trúc dị hợp loại II của AVG.

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RR195 của AVG cao hơn so với Ag_3VO_4 đơn lẻ. Trong cùng điều kiện phản ứng khả năng khoáng hóa TOC% khi sử dụng AVG và Ag_3VO_4 đạt giá trị 65% và 56%, tương ứng. Hiệu ứng hiệp đồng giữa GO và Ag_3VO_4 giúp ức chế sự ăn mòn quang học của Ag_3VO_4 đơn lẻ. Cơ chế phân hủy quang học đã được nghiên cứu và xác định rằng gốc của $\text{h}^+/\cdot\text{O}_2^-$ đóng vai trò chính trong quá trình quang phân hủy thuốc nhuộm anion RR195 trên AVG.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hóa học trong đề tài mã số VHH.2024.05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Li X, et al., "Novel 2D $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ S-scheme heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity," *Ceramics International*, 47(5), 7169-7176, 2021.
- [2]. Goulart S, et al., "Sensitization of TiO_2 nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light," *Dyes and Pigments*, 182, 108654, 2020.
- [3]. Manikanika, Chopra L, "Photocatalytic activity of zinc oxide for dye and drug degradation: A review," *Materials Today: Proceedings*, 52, 1653-1656, 2022.
- [4]. Gurylev V, "A review on the development and advancement of Ta_2O_5 as a promising photocatalyst," *Materials Today Sustainability*, 18, 100131, 2022.
- [5]. Lan Y, Lu Y, Ren Z, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, 2(5), 1031-1045, 2013.

[6]. Roy J S, et al., "Enhanced photocatalytic activity of silver vanadate nanobelts in concentrated sunlight delivered through optical fiber bundle coupled with solar concentrator," *SN Applied Sciences*, 2(2), 185, 2020.

[7]. Gao L, Li Z, Liu J, "Facile synthesis of $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\beta\text{-AgVO}_3$ nanowires with efficient visible-light photocatalytic activity," *RSC Advances*, 7(44), 27515-27521, 2017.

[8]. Zhu H, et al., "One-step synthesis of Ag_3VO_4 /diatomite composite material for efficient degradation of organic dyes under visible light," *Inorganic Chemistry Communications*, 131, 108759, 2021.

[9]. Alshaikh H, et al., "Visible-light-driven S-scheme mesoporous $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction with promoted photocatalytic performances," *Separation and Purification Technology*, 272, 118914, 2021.

[10]. Mkhallid I A, et al., "Enhanced photocatalytic performance of mesoporous TiO_2 by incorporating Ag_3VO_4 nanoparticles for degradation of tetracycline under visible light," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(9), 784, 2023.

[11]. Ran R, Meng X, Zhang Z, "Facile preparation of novel graphene oxide-modified $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{AgVO}_3$ composites with high photocatalytic activities under visible light irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 1-15, 2016.

[12]. Liu L, et al., "A novel step-scheme $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation activity under visible light irradiation," *Chinese Journal of Catalysis*, 42(1), 46-55, 2021.

[13]. Wang J, et al., "A high efficient photocatalyst $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$ /graphene nanocomposite with wide spectral response," *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137, 94-102, 2013.

[14]. Vu T A, et al., "Synthesis of novel silver vanadates with high photocatalytic and antibacterial activities," *Materials Letters*, 123, 176-180, 2014.

[15]. Nair N G, et al., "Photocatalytic degradation of levofloxacin by GO-TiO_2 under visible light," *Materials Today: Proceedings*, 2024.

[16]. Wu J, et al., "A novel 2D graphene oxide modified $\alpha\text{-AgVO}_3$ nanorods: Design, fabrication, and enhanced visible-light photocatalytic performance," *Journal of Advanced Ceramics*, 11(2), 308-320, 2022.

[17]. Vu H T, et al., "Synthesis and application of novel Fe-MIL-53/GO nanocomposite for photocatalytic degradation of reactive dye from aqueous solution," *Vietnam Journal of Chemistry*, 57(6), 681-685, 2019.

[18]. Gao M, et al., "Constructed Z-Scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{rGO}$ Photocatalysts with Multi-interfacial Electron-Transfer Paths for High Photoreduction of CO_2 ," *Inorganic Chemistry*, 60(3), 1755-1766, 2011.

[19]. Wang Y, et al., "Preparation of 3D grid structure $\text{rGH}/\alpha\text{-Ag}_3\text{VO}_4/\text{GOQDs}$ and its catalytic performance under visible light," *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162410, 2021.

[20]. Zaki Z I, et al., "Sol-Gel Assembled $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite Photocatalyst for Improved Visible-Light-Photooxidative Desulfurization of Thiophene," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(7), 2999-3010, 2021.

[21]. Fard B H, Khojasteh R R, Gharbani P, "Preparation and Characterization of Visible-Light Sensitive Nano Ag/Ag₃VO₄/AgVO₃ Modified by Graphene Oxide for Photodegradation of Reactive Orange 16 Dye," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(3), 1149-1157.

[22]. Wei Z, et al., "Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic MnFe₂O₄/rGO nanocomposites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(7), 5176-5186, 2020.

[23]. Behzad Hazizadeh F, Roya Ranjineh K, Parvin G, "Photocatalytic Degradation of Direct Red 16 Dye using Ag/Ag₃VO₄/AgVO₃/GO Nanocomposite," *South African Journal of Chemistry*, 73, 1-8, 2020.

[24]. Priyanka R N, et al., "Rapid sunlight-driven mineralisation of dyes and fungicide in water by novel sulphur-doped graphene oxide/Ag₃VO₄ nanocomposite," *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9604-9618, 2020.

[25]. Zhang J, Ma Z, "Ag₃VO₄/AgI composites for photocatalytic degradation of dyes and tetracycline hydrochloride under visible light," *Materials Letters*, 216, 216-219, 2018.

[26]. Tatykayev B, et al., "Synthesis of Core/Shell ZnO/rGO Nanoparticles by Calcination of ZIF-8/rGO Composites and Their Photocatalytic Activity" *ACS Omega*, 2(8), 4946-4954, 2017.

[27]. Siong V L E, et al., "Unveiling the enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of reduced graphene oxide for photodegradation of methylene blue dye," *RSC Advances*, 10(62), 37905-37915, 2020.

[28]. Abid, et al., "Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency," *Scientific reports*, 8(1), 3537, 2018.

[29]. Zhou D, et al., "PEG-assisted room-temperature mechanochemical synthesis of silver-semiconductor composites with rich heterojunction for visible-light degradation of oxytetracycline," *Jou Journal of Materials Science*, 57(36), 17247-17264, 2020.

[30]. Chi W, et al., "Improved photocatalytic property of ZnO by simultaneously integrating with Ag₃VO₄ for constructing a heterojunction and biochar as charge transfer bridge via microwave hydrothermal method.....," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(4), 113201, 2021.

AUTHORS INFORMATION

**Le Ha Giang^{1,2}, Duong Anh Thanh¹, Pham Thi Thu Trang¹,
Tran Quang Vinh¹, Dao Ngoc Nhiem^{1,3}, Quan Thi Thu Trang¹**

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

³Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam