

NANOCOMPOSITE LỚP MỎNG Bi_2WO_6 @GRAPHEN OXIT: ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT ĐỘC ĐÁO CỦA VẬT LIỆU

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Chu Mạnh Như, Nguyễn Thanh Tùng*, Mai Xuân Trường, Trần Quốc Toàn

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

*Email: nguyentungltvm@gmail.com

SUMMARY THIN LAYER NANOCOMPOSITE Bi_2WO_6 @GRAPHENE OXIDE: UNIQUE PROPERTIES OF MATERIALS

In the present paper, the Bi_2WO_6 @(0-5)%GO thin layer hybrid nanocomposites were successfully synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal technology and showed to have unique characteristic properties. The FT-IR spectra confirmed the presence of characteristic group vibrations of GO and asymmetric stretching vibrations of Bi_2WO_6 @(0-5)%GO particle. The Raman scattering spectrum clearly displayed two typical peaks D and G of GO, with an increase in the degree of defects and disorder in the structure. The characteristic E_g , B_{1g} and A_{1g} group vibration modes of Bi_2WO_6 were also clearly observed, accompanied by peak position shifts in the Bi_2WO_6 @5%GO nanocomposite. The X-ray diffraction pattern confirmed the formation of the crystal structure of Bi_2WO_6 @(0-5)%GO composites and a slight increase in the average crystal size when hybridized with GO. The SEM and TEM images showed that GO was in the form of thin-layered nanospheres, while Bi_2WO_6 @(0-5)%GO nanocomposites were irregularly agglomerated in the form of square-shaped thin layers, with a grain size smaller than 60 nm. The chemical composition, high purity and uniform distribution of O, Bi, W, C elements in the Bi_2WO_6 @(0-5)%GO were confirmed by EDS measurements. The Bi_2WO_6 @5%GO material had a fairly large surface area, including medium and microporous pores, close to type III adsorption isotherm. The thin layer Bi_2WO_6 @(0-5)%GO nanomaterials had good and unique properties, and would continue to be applied to explore and effectively treat difficult-to-decompose organic substances that pollute water sources.

Keywords: Bi_2WO_6 @(0-5)%GO; hybrid nanocomposite; thin layer; unique; hydrothermal.

I. GIỚI THIỆU

Ngày nay, nghiên cứu tổng hợp các vật liệu nano lai trên nền graphen oxit (GO), là giải pháp xanh thân thiện môi trường, nhằm xử lý hiệu quả các chất hữu cơ gây ô nhiễm nước và không khí [1-3]. Đáng chú ý là, Bi_2WO_6 có cấu trúc tinh thể, các tính chất điện, quang và quang xúc tác nổi bật, giúp cải thiện tính chất và mở rộng phạm vi ứng dụng của GO. Ở nhiệt độ phòng, Bi_2WO_6 có cấu trúc pha trực giao (orthorhombic) với nhóm không gian P21ab và cấu trúc lớp Aurivillius. Độ dẫn điện của Bi_2WO_6 phụ thuộc vào áp suất

oxy, trong đó độ dẫn ion chiếm ưu thế ở áp suất từ 1 đến 10^{-1} atm, còn độ dẫn electron chiếm ưu thế ở áp suất thấp hơn [4-7]. Vật liệu Bi_2WO_6 có độ rộng vùng cấm trong khoảng 2,6–2,9 eV, thể hiện khả năng hoạt tính xúc tác quang hóa mạnh thích hợp cho các ứng dụng vùng ánh sáng khả kiến (bước sóng dưới 450 nm), như phân hủy xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm, cải biến môi trường và chuyển đổi năng lượng...[1]. Để tăng hiệu quả ngăn ngừa sự tái tổ hợp electron-lỗ trống, biện pháp cải thiện đã được đề xuất bao gồm pha tạp với Ag, Au, Ti, Fe và tạo các hình thái nano (đĩa, cầu rỗng, vi

cầu) giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác của Bi_2WO_6 [2]. Hình thái của vật liệu Bi_2WO_6 (BWO) đã được tổng hợp trong điều kiện có ethylene glycol và acid axetic bằng phương pháp thủy nhiệt. Ở 120°C , thu được vật liệu BWO dạng tấm, diện tích bề mặt cao nhất đạt $53,32 \text{ m}^2/\text{g}$, cho hiệu suất phân hủy Rhodamine B đạt gần 100% trong 20 phút chiếu sáng khả kiến [3].

Màng mỏng $\text{Bi}_2\text{WO}_6/(0-6)\%$ graphene (BWO/GR) đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, ủ nhiệt ở 600°C trong 2 giờ. Membran mỏng BWO/4%GR cho hiệu suất quang xúc tác oxi hóa khí NO dưới ánh sáng khả kiến là cao nhất, với hằng số tốc độ phản ứng đạt $0,0667 \text{ min}^{-1}$, cao hơn so với màng Bi_2WO_6 tinh khiết ($0,0257 \text{ min}^{-1}$). Membran mỏng BWO/4%GR có độ bền cao, hiệu suất quang xúc tác chỉ giảm 9% sau 8 giờ phản ứng liên tục [7]. Bằng kỹ thuật sóng siêu âm, đã tổng hợp được vật liệu lai nano cầu giữa Bi_2WO_6 với các lớp graphen oxit khử (rGO). Vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ được ứng dụng cảm biến điện hóa hiệu quả cao nhằm phát hiện chất gây ung thư 4-Nitroquinoline N-oxide (4-NQO) trong các mẫu máu và nước tiểu, với độ nhạy $4,681 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, giới hạn phát hiện $6,11 \text{ nM}$, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) dưới 3,5%, vật liệu có độ ổn định tốt ở pH 5 và khả năng tái sử dụng cao [8].

Hai loại vật liệu lai mới, gồm $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ và CuWO_4/rGO đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, ứng dụng để oxi hóa loại bỏ lưu huỳnh (ODS) trong dầu diesel và dầu lửa, góp phần bảo vệ môi trường và phát triển bền vững. Các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ và CuWO_4/rGO có kích thước hạt nhỏ hơn 50 nm, hiệu suất loại bỏ S trên 90% trong các điều kiện tối ưu là: 0,1 g chất xúc tác, 1 mL H_2O_2 , ở 30°C trong 120 phút, khả năng tái sử dụng 5 lần [9]. Các hạt nano lai BWO/GO được tổng hợp thủy nhiệt

với sự hỗ trợ của cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), ứng dụng quang xúc tác và kháng khuẩn. Dưới chiếu sáng đèn xenon 500 W, các hạt nano BWO/GO có khả năng xử lý 93,8-100% RhB với tốc độ phân hủy nhanh hơn so với Bi_2WO_6 tinh khiết, hoạt tính quang xúc tác duy trì trên 90% sau 5 lần tái sử dụng [10].

Ở công trình này, chúng tôi sử dụng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm để tổng hợp nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{GO}$. Các tính chất đặc trưng độc đáo của vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/(0-5)\%$ GO được nghiên cứu đánh giá thông qua cấu trúc pha tinh thể, các nhóm dao động đặc trưng bề mặt, hình thái kích thước, thành phần nguyên tố và tính chất bề mặt bằng các phương pháp phân tích hiện đại.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Graphen oxit (GO) được chế tạo theo phương pháp Hummer's cải tiến, từ than antracite (mỏ than Phấn Mễ, Phú Lương, Thái Nguyên) [5-6]. Vật liệu nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/(0-5)\%$ GO (BWG-x, x = 0–5), được tổng hợp hiệu quả bằng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm 37 kHz. Kết tủa hoàn toàn hỗn hợp chứa 0,02 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 0,01 mol Na_2WO_4 (các hoá chất của Merck đều có độ tinh khiết >99%). Thêm x% GO (x = 0–5% khối lượng nền), khuấy từ ở 30°C trong 1 giờ, đặt hỗn hợp phản ứng vào bể rung siêu âm ở 60°C trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được tiến hành thủy nhiệt 15 giờ ở 200°C trong bình autoclave. Sản phẩm thô được lọc, rửa nhiều lần bằng hỗn hợp ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1, v/v), sấy khô mẫu ở 60°C trong 2 giờ và nung thiêu kết 3 giờ ở 400°C trong chén sứ có nắp đậy kín. Các nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6/(0-5)\%$ GO thu được ở dạng bột màu vàng hơi nâu,

được dùng để ghi đo các tính chất đặc trưng của vật liệu.

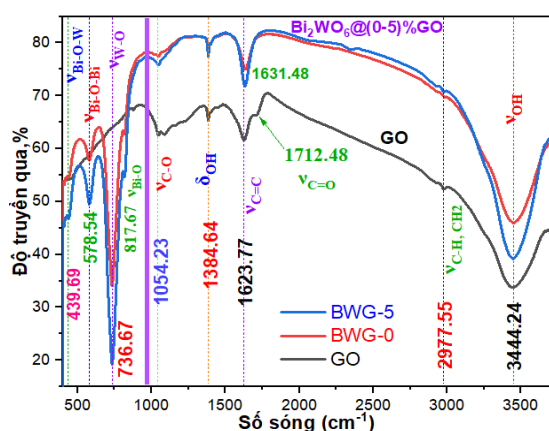
2.2. Nghiên cứu tính chất vật liệu

Phép đo FT-IR (Perkin-Elmer Spectrum BX) được dùng để nghiên cứu các nhóm liên kết của nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$. Phổ Raman (XPLORA PLUS - Horiba) dùng để xác định các chế độ nhóm. Cấu trúc tinh thể được phân tích bởi hệ XRD (D8 Advance, 40 kV, 20 mA) với nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$, tốc độ quét $4^\circ/\text{min}$, khoảng nhảy $2\theta \sim 0,02^\circ$. Hình thái và kích thước hạt được xác nhận bằng thiết bị SEM (JSM – IT800, Nhật Bản) và TEM (JEOL JEM-1010, Nhật Bản); Thành phần hoá học và tính chất phân bố các nguyên tố được phân tích bằng hệ EDS Hitachi TM4000Plus. Thiết bị BET (NOVA touch 4LX, Quantachrome Instruments) dùng để xác định diện tích bề mặt riêng và đường kính, thể tích lỗ mao quản của vật liệu.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại FT-IR của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{GO}$

Các peak dao động hồng ngoại của GO và nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{GO}$ được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Phổ FT-IR của GO và $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$.

Với mẫu GO, thể hiện rõ các dao động kéo giãn đặc trưng của nhóm C=O ($1712,48\text{ cm}^{-1}$), C=C ($1631,48\text{ cm}^{-1}$), C–

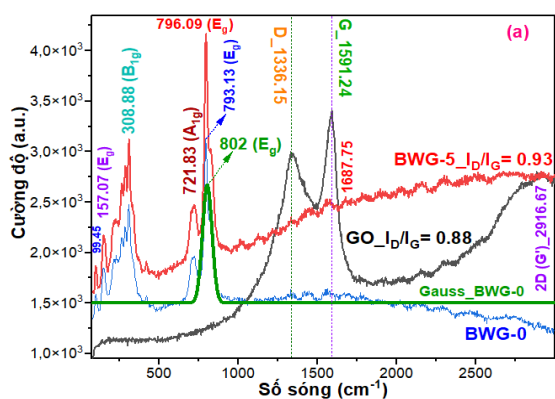
O ($1054,23\text{ cm}^{-1}$) và dao động biến dạng của nhóm O–H ($1384,64\text{ cm}^{-1}$). Với các composite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{GO}$, xuất hiện dao động Bi–O–Bi bất đối xứng có đỉnh ở $578,54\text{ cm}^{-1}$ và các dao động kéo giãn của W–O và Bi–O lần lượt ở $736,67$ và $817,67\text{ cm}^{-1}$, phù hợp với các nghiên cứu trước [2].

Đáng lưu ý là, trên phổ FT-IR của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$, hiển thị rõ ràng các đỉnh đặc trưng của GO (C=C, O–H và C–O), so với Bi_2WO_6 . Thêm vào đó, có một đỉnh yếu tập trung ở $2977,55\text{ cm}^{-1}$, có liên quan đến dao động kéo dài của các nhóm –CH, –CH₂ trong GO. Đỉnh hấp thụ tập trung ở $3444,24\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo dài nhóm O–H trên bề mặt của các mẫu [3]. Các nhóm –OH và H₂O hấp phụ bề mặt, có vai trò then chốt, chúng có thể tham gia phản ứng với lỗ trống quang (h^+) và sản sinh ra gốc OH $\cdot$, thúc đẩy mạnh mẽ quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ. Ngoài ra, các đỉnh đặc trưng (C=C, C–O) của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$, có xu hướng dịch chuyển về phía đỏ, khẳng định rằng các liên kết C=C, C–O đã bị yếu đi và hình thành một hệ liên hợp rộng giữa GO với Bi_2WO_6 . Liên kết hóa trị mạnh là một trong những yếu tố quan trọng có thể cải thiện hoạt tính quang xúc tác của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$. Như vậy, bằng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm, đã composite thành công Bi_2WO_6 với GO, thu được vật liệu lai có các đặc điểm dao động hồng ngoại đặc trưng mới so với các tiền chất.

3.2. Phổ tán xạ Raman của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$

Phổ Raman của các GO và nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ thể hiện trong Hình 2, cho thấy rõ hai đỉnh tán xạ điển hình dải D và dải G ở khoảng $1336,15\text{ cm}^{-1}$ và $1591,24\text{ cm}^{-1}$ của GO. Dải D phản ánh các khiếm khuyết về cấu

trúc liên quan đến việc đưa các nhóm chức chứa oxy vào các lớp graphit, trong khi dải G biểu thị tính đối xứng và độ kết tinh của graphene. So với GO, tỷ lệ cường độ đỉnh (I_D/I_G) của $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ tăng từ 0,88 lên 0,93, khẳng định có nhiều khiếm khuyết và tăng mức độ rối loạn hơn trong cấu trúc của GO và sự phá vỡ đáng kể của mạng tinh thể graphit lục giác đối xứng, gây ra do tương tác giữa nano Bi_2WO_6 và các tấm GO.



Hình 2. Phổ Raman của GO và $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$.

Ngoài ra, có sự dịch chuyển dải tăng từ $1591,24\text{ cm}^{-1}$ (GO) lên $1687,75\text{ cm}^{-1}$ của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$, cho thấy có sự thay đổi trong cấu trúc khung xương của graphene và tạo thành liên kết hóa học mạnh giữa Bi_2WO_6 và GO [4]. Thêm vào đó, các chế độ dao động nhóm đặc trưng của Bi_2WO_6 như E_g , B_{1g} và A_{1g} cũng được thể hiện rõ, trong đó đỉnh E_g của Bi_2WO_6 ở $793,13\text{ cm}^{-1}$ (chuẩn hoá Gauss có vị trí 802 cm^{-1}), đã dịch chuyển sang vị trí $796,09\text{ cm}^{-1}$ trong vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$, là cơ sở khẳng định một cách chắc chắn về tương tác hóa học mạnh được tạo ra trong nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$.

3.3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$

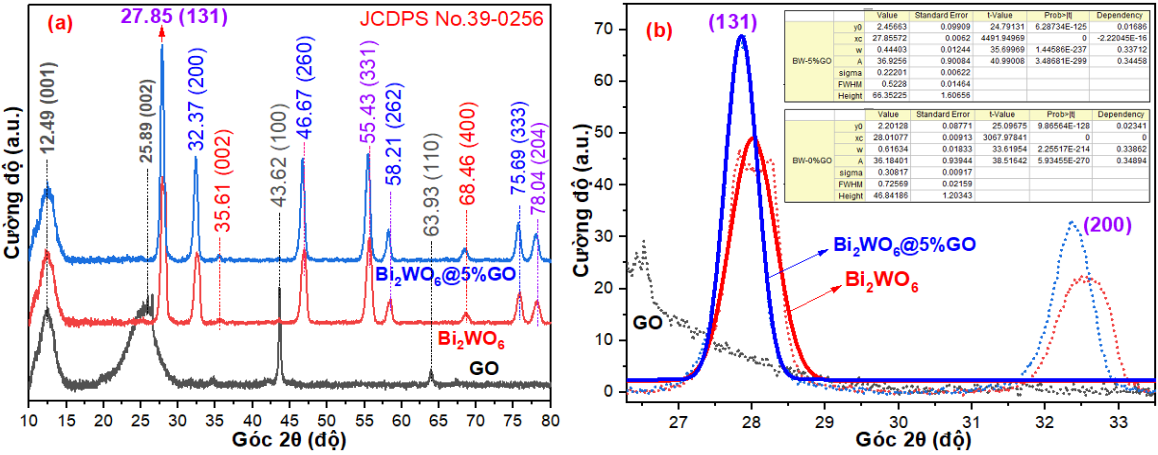
Giải đồ XRD của các mẫu GO và $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$ được thể hiện trong hình 3a. Trong hình 3a, bốn đỉnh sắc nét

và mạnh ở góc $2\theta = 12,49^\circ$; $25,89^\circ$; $43,62^\circ$ và $63,93^\circ$ được quy gán cho mặt mạng (001) của GO và các mặt mạng tinh thể (002), (100), (110) của rGO hình thành trong quá trình tổng hợp mẫu. Theo thẻ chuẩn JCPDS 39-0256, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng được quan sát thấy rõ ràng ở $2\theta = 28,85^\circ$; $32,37^\circ$; $35,61^\circ$; $46,67^\circ$; $55,43^\circ$; $58,21^\circ$; $68,46^\circ$; $75,69^\circ$ và $78,04^\circ$, tương ứng với các các mặt phẳng tinh thể (131), (200), (002), (260), (331), (262), (400), (333) và (204) đặc trưng cho pha trực thoi của tinh thể Bi_2WO_6 [5]. Các thông tin trên xác nhận rằng, các mẫu thu được có độ kết tinh tốt, phù hợp với cấu trúc nhóm không gian B2ab, khẳng định đã chế tạo thành công bột nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$ và không xuất hiện các pha tạp chất khác. Rõ ràng rằng, GO không gây ảnh hưởng đến cấu trúc mạng tinh thể của Bi_2WO_6 . Hơn nữa, cường độ tín hiệu các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của graphene rất thấp và không được quan sát thấy trong nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$, như vậy việc sử dụng hàm lượng 5% GO để tổng hợp các nanocomposite là hợp lý.

Kích thước trung bình tinh thể (d) của các vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$, được xác định theo công thức của Scherrer:

$$d = \frac{0.89 * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó, $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ (CuK_α), FWHM là góc ứng với nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ tại góc 2θ tương ứng. Theo công thức (1), kết quả tính toán đường kính trung bình tinh thể của các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(0-5)\%\text{GO}$ nằm trong khoảng 11,16–15,48 nm (Bảng 1). Như vậy, bằng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm, đã tổng hợp nhanh, thành công và hiệu quả các nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{GO}$ có kích thước tinh thể nhỏ, thích hợp cho các ứng dụng quang học và quang xúc tác.

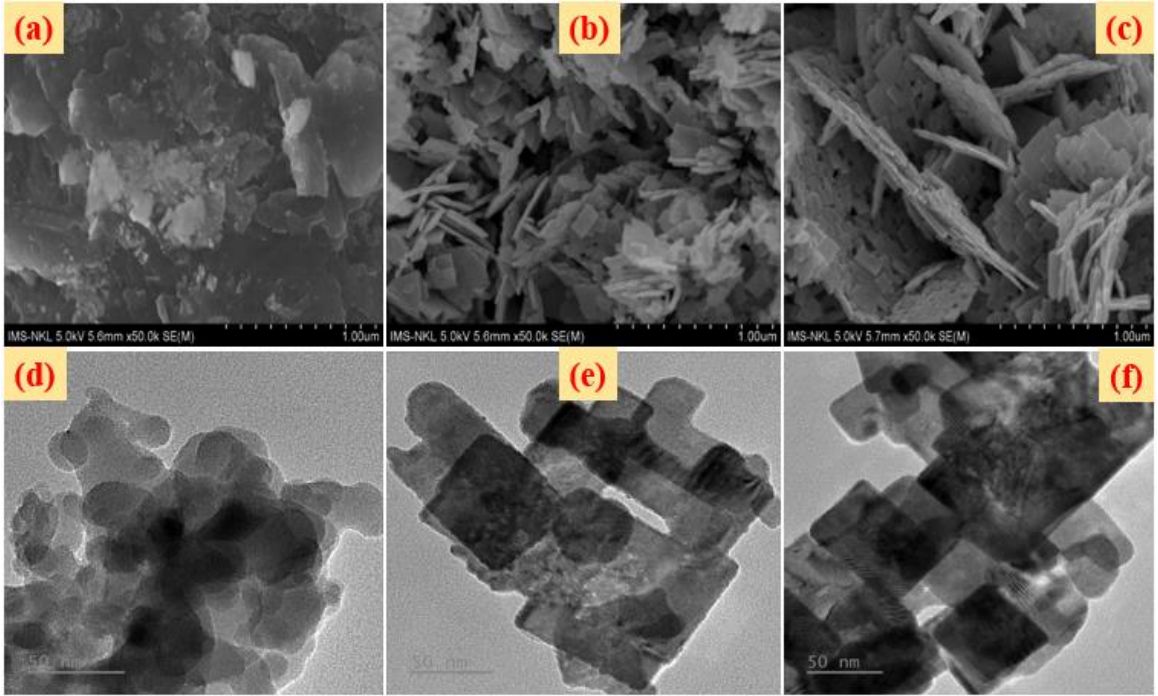


Hình 3. Giảm đồ XRD của: (a) GO và Bi₂WO₆@(0-5)%GO, (b) Chuẩn hoá Gauss đỉnh nhiễu xạ (131) ở góc 2θ ~28°.

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình (d) của các vật liệu và Bi₂WO₆@(0-5)%GO theo công thức Scherrer.

Nanocomposite	Góc 2θ tại mặt mạng (131)	Góc FWHM (°)	Công thức Scherrer: d (nm)
Bi ₂ WO ₆ @0%GO	28,01077 °	0,72569 °	11,16
Bi ₂ WO ₆ @5%GO	27,85572 °	0,52280 °	15,48

3.4. Hình thái bề mặt SEM, TEM của GO và các nanocomposite Bi₂WO₆@(0-5)%GO



Hình 4. Ảnh SEM: (a) GO, (b) Bi₂WO₆, (c) Bi₂WO₆@5%GO và ảnh TEM: (d) GO, (e) Bi₂WO₆, (f) Bi₂WO₆@5%GO.

Hình 4(a-f) hiển thị các ảnh SEM và TEM của GO và các vật liệu Bi₂WO₆@(0-5)%GO. Ảnh SEM trên hình 4(a-c) cho thấy, GO có cấu trúc xộp mịn và các nano

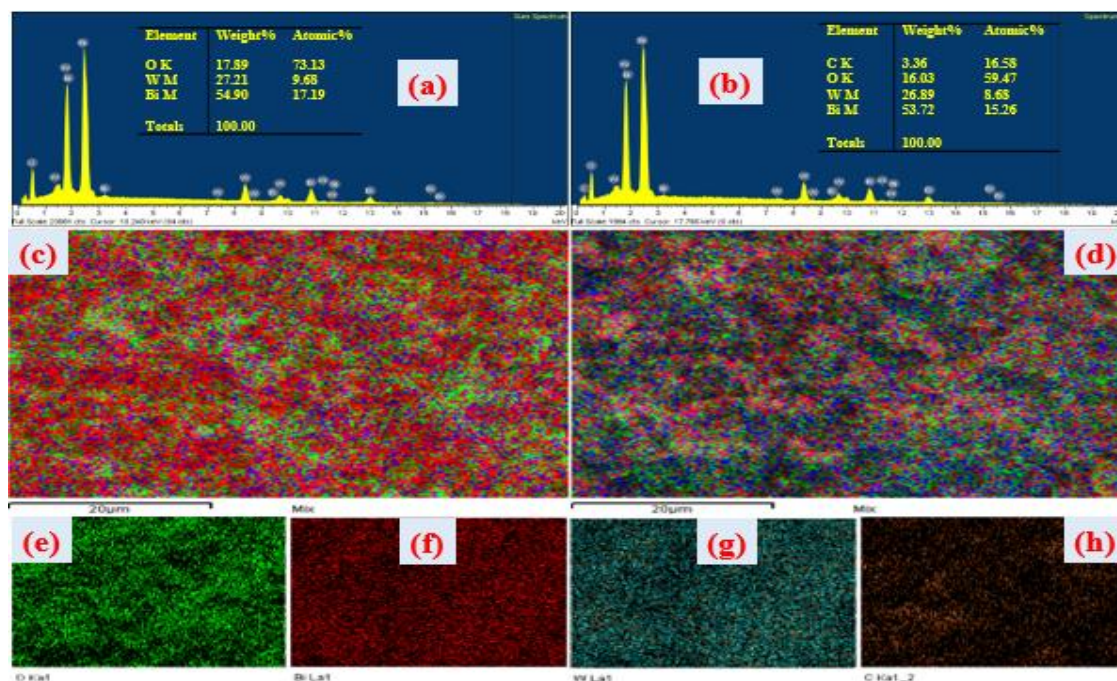
$\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ có hình thái dạng lớp vảy mỏng chồng chéo lên nhau. Khi không có GO, các hạt Bi_2WO_6 thể hiện hình thái giống như dạng vảy với kích thước hạt nhỏ hơn. Vật liệu có vẻ xốp, được đánh dấu bằng nhiều lỗ rỗng và ranh giới hạt khá rõ ràng. Khi có GO, cấu trúc hạt $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ trở nên đặc hơn, các hạt gắn kết chặt chẽ với nhau hơn.

Ảnh TEM trên hình 4(d-f) hiển thị rõ cấu trúc dạng hạt nano cầu của GO và cấu trúc lớp mỏng hình vuông/chữ nhật của các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$, đã làm tăng các khoảng lỗ lồi, lỗ trống và diện tích bề mặt vật liệu. Hiện tượng này xảy ra, có liên quan đến tác dụng tích cực của sóng siêu âm, trong việc tách và phân tán các lớp GO, hình thành các tương tác hoá

học (tĩnh điện, phối trí, π - π) mạnh hơn với Bi_2WO_6 , tạo ra các hạt nano vuông/chữ nhật $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ với kích thước khoảng 30-60 nm, chúng kết tụ với nhau thành các tấm mỏng xếp chồng lên nhau [6-8]. Sự phân tán tốt của GO vào Bi_2WO_6 , làm tăng diện tích bề mặt và tăng cường chuyển động của electron trong các nanocomposite. Kết quả này, sẽ có ảnh hưởng tích cực đến phản ứng quang xúc tác xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy.

3.5. Thành phần hóa học của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$

Thành phần và sự phân tán các nguyên tố hoá học trong nền vật liệu nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ được trình bày trên hình 5(a-h).



Hình 5. Phổ EDS thành phần: (a) Bi_2WO_6 , (b) $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ và Phổ EDS mapping: (c) Bi_2WO_6 , (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$

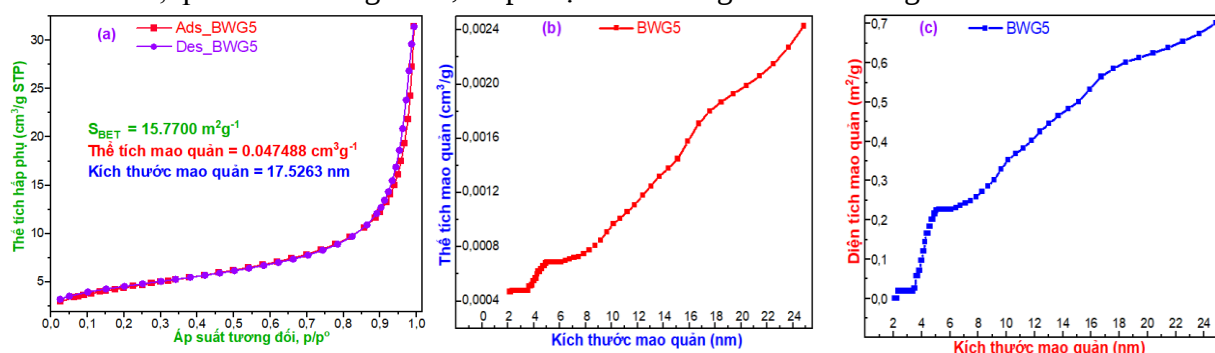
Màu sắc nguyên tố: (e) O – xanh lá, (f) Bi – đỏ đậm, (g) W – xanh lục, (h) C – nâu đen.

Phổ EDS thành phần trên hình 5(a-b) chứng minh sự tồn tại của 4 nguyên tố O, Bi, W và C trong các mẫu, với tổng hàm lượng là 100%, cho thấy các vật liệu nano tổng hợp được có độ tinh khiết rất cao. Hình 5(c-d) thể hiện rõ phổ EDS

mapping của các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$, với sự xuất hiện ánh xạ và mật độ phân tán đồng đều tất cả các thành tố trong nền vật liệu trên Hình 5(e-h). Dữ kiện này là một minh chứng xác đáng về hiệu quả của công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ

sóng siêu âm, sử dụng để tổng hợp thành công các vật liệu có tính năng tốt như kích thước nano nhỏ hơn 20 nm, độ tinh khiết cao, phân tán đồng nhất, hấp thụ

quang tốt và tiềm năng áp dụng các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ trong lĩnh vực quang xúc tác, xúc tác oxi hoá, cảm biến, kháng nấm và kháng khuẩn.



Hình 6. Bề mặt riêng của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$: (a) Đường nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 ; (b) Phân bố thể tích mao quản theo kích thước mao quản; (c) Phân bố diện tích mao quản theo kích thước mao quản.

3.6. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$

Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng của vật liệu đại diện $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ được trình bày trên hình 6(a,b,c). Hình 6a cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ có dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ loại III, của vật liệu mao quản trung bình, có hình thái tấm nano mỏng. Diện tích bề mặt riêng của nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ khoảng $15,77 \text{ m}^2/\text{g}$, các mao quản có tổng thể tích là $0,0475 \text{ cm}^3/\text{g}$ và trung bình đường kính mao quản là $17,526 \text{ nm}$. Vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ gồm các lỗ vi xốp siêu nhỏ và trung gian, có khả năng hấp phụ tốt, xử lý tốt các chất hữu cơ trong nước [9-11].

4. KẾT LUẬN

Các vật liệu nano Bi_2WO_6 , nanocomposite lai cấu trúc lớp mỏng $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ đã được tổng hợp thành công bằng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm và chỉ ra các đặc trưng tính chất độc đáo. Phổ FT-IR đã khẳng định sự xuất hiện các dao động nhóm $\nu_{\text{C=O}}$ ($1712,48 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{C=C}}$ ($1631,48 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{C-O}}$ ($1054,23 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_{\text{O-H}}$ ($1384,64$

cm^{-1}) đặc trưng của GO và $\nu_{\text{Bi-O-Bi}}$ bất đối xứng ($578,54 \text{ cm}^{-1}$), dao động kéo giãn W-O ($736,67 \text{ cm}^{-1}$) và Bi-O ($817,67 \text{ cm}^{-1}$). Phổ tán xạ Raman của hiển thị rõ hai đỉnh D ($1336,15 \text{ cm}^{-1}$) và G ($1591,24 \text{ cm}^{-1}$) điển hình của GO, với sự gia tăng mức độ khiếm khuyết và rối loạn trong cấu trúc. Các chế độ dao động nhóm đặc trưng E_g , B_{1g} và A_{1g} của Bi_2WO_6 cũng được xuất hiện rõ ràng, kèm theo với dịch chuyển vị trí đỉnh trong nanocomposite $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$. Giảm độ nhiễu xạ tia X khẳng định sự hình thành cấu trúc tinh thể của $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ và có hiệu ứng tăng nhẹ kích thước tinh thể trung bình khi có sự lai hoá với GO. Ảnh SEM và TEM cho thấy, GO có dạng nano cầu lớp mỏng, trong khi các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ kết tụ không đều ở dạng tấm mỏng hình vuông, kích thước hạt nhỏ hơn 50 nm . Thành phần hoá học, độ sạch cao và sự phân bố đồng đều các nguyên tố O, Bi, W, C trong các nano được xác nhận bằng phép đo EDS. Vật liệu $\text{Bi}_2\text{WO}_6@5\%\text{GO}$ có diện tích bề mặt khá lớn, gồm các lỗ mao quản trung bình và vi xốp, gần với đẳng nhiệt hấp phụ loại III. Các nano $\text{Bi}_2\text{WO}_6@(\text{0-5})\%\text{GO}$ có những tính chất đặc trưng tốt và độc đáo, có triển vọng định hướng ứng dụng thăm dò xử lý

các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy trong nước trong thời gian tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên thông qua đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở, mã số TNUE–2025–08.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Elaouni, M. El Ouardi, A. BaQais, M. Arab, M. Saadi, and H. Ait Ahsaine (2023). Bismuth tungstate Bi_2WO_6 : a review on structural, photophysical and photocatalytic properties. *RSC Adv.*, **26(13)**, 17476–17494.
- [2]. Z. Li, K. Wang, J. Zhang, Y. Chang, E. Kowalska, and Z. Wei (2022). Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Bi_2WO_6 Microballs by Modification with Noble Metals. *Catalysts*, **2(12)**, 130.
- [3]. B. Yao, G. Zheng, Y. Luan, L. Wang, X. Xing, Y. Wang, Y. Liu, J. He, and F. Zhang (2023). Cost-effective Bi_2WO_6 for efficient degradation of rhodamine B and tetracycline. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **4(34)**, 1–19.
- [4]. C. H. Wu, C. Y. Kuo, C. Di Dong, C. W. Chen, Y. L. Lin, and C. Y. Liu (2019). Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites using single-step solvothermal method: Determinations of surface characteristics and photocatalytic activity. *Desalin. Water Treat.*, **(151)**, 56–65.
- [5]. J. Xie, L. Huang, R. Wang, S. Ye, and X. Song, (2020). Novel visible light-responsive graphene oxide/ Bi_2WO_6 /starch composite membrane for efficient degradation of ethylene. *Carbohydr. Polym.*, **1(246)**, 116640.
- [6]. H. Wang, Y. Liang, L. Liu, J. Hu, and W. Cui (2017). Reduced graphene oxide wrapped Bi_2WO_6 hybrid with ultrafast charge separation and improved photoelectrocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.*, **(392)**, 51–60.
- [7]. C. Sun, Y. Wang, and Q. Su (2018). Sol-gel synthesis of Bi_2WO_6 /graphene thin films with enhanced photocatalytic performance for nitric monoxide oxidation under visible light irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, **(702)**, 49–56.
- [8]. A. Muthumariyappan, U. Rajaji, S. M. Chen, T. W. Chen, Y. L. Li, and R. J. Ramalingam (2019). One-pot sonochemical synthesis of Bi_2WO_6 nanospheres with multilayer reduced graphene nanosheets modified electrode as rapid electrochemical sensing platform for high sensitive detection of oxidative stress biomarker in biological sample. *Ultrason. Sonochem.*, **3(57)**, 233–241.
- [9]. A. Riaz, M. Saeed, M. Munir, A. Intisar, S. Haider, S. Tariq, N. Hussain, R. Kousar, M. Bilal (2022). Development of reduced graphene oxide-supported novel hybrid nanomaterials ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ and $\text{Cu-WO}_4/\text{rGO}$) for green and efficient oxidative desulfurization of model fuel oil for environmental depollution. *Environ. Res.*, **PA(212)**, 113160.
- [10]. C. Chen, S. Cao, W. Yu, X. Xie, Q. Liu, Y. Tsang, Y. Xiao, (2015). Adsorption, photocatalytic and sunlight-driven antibacterial activity of Bi_2WO_6 /graphene oxide nanoflakes. *Vacuum*, **3(116)**, 48–53.
- [11]. K.Y. Kumar, M.K. Prashanth, H. Shanavaz, L. Parashuram, F. Alharethy, B.H. Jeon, V.S. Anusuya Devi, M.S. Raghu, (2024). Spent Li-ion batteries derived synthesis of boron doped RGO- Bi_2WO_6 for photocatalytic degradation of antibiotics. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **(19)**, 100569.