



Tổng hợp vật liệu g-C₃N₄/biochar để phân hủy quang xúc tác doxycycline trong dung dịch nước dưới ánh sáng nhìn thấy

Synthesis of g-C₃N₄/biochar materials for photocatalytic degradation of doxycycline in aqueous solution under visible light irradiation

Bùi Thị Minh Nguyệt¹, Nguyễn Thanh Tươi², Nguyễn Văn Hưng^{1*}

¹Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, phường 6, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp

²Trường THPT Lấp Vò 2, xã Tân Mỹ, huyện Lấp Vò, tỉnh Đồng Tháp

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 1/2/2023

Accepted: 15/4/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Graphitic carbon nitride, biochar, g-C₃N₄/biochar, photodegradation, doxycycline

ABSTRACT

This study used reed biomass and urea as raw materials to produce biochar and g-C₃N₄ by pyrolysis under N₂ atmospheric conditions at 400°C and 520°C, respectively. The g-C₃N₄/biochar materials were prepared by dispersing different masses of g-C₃N₄ onto the biochar surface and characterized by XRD, SEM, BET, FT-IR and UV-Vis-DRS methods. The photocatalytic degradation on doxycycline (DC) was investigated from the factors of pH and concentration. The characterization showed that g-C₃N₄ was well incorporated on the surface of biochar and increased the specific surface area of the material. The presence of biochar narrowed the band gap and increased light absorption at a wider wavelength range of g-C₃N₄. The composite of g-C₃N₄/biochar ratio of 2/1 presented the best performance, which is 2.38 times faster than g-C₃N₄ degrading DC. Kinetic studies showed that DC degradation followed pseudo-first-order kinetics with a determined rate constant $k_{app} = 4,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ at a concentration of 5.0 mg/L DC. The study shows that the g-C₃N₄/biochar material has great potential in the treatment of antibiotic contaminated wastewater.

Giới thiệu chung

Kháng sinh hiện đang được sử dụng rộng rãi cho con người, thú y và chúng có mặt nhiều trong nước thải sinh hoạt, nước thải bệnh viện hoặc các trang trại chăn nuôi [1]. Trong quá trình sử dụng, chỉ một phần nhỏ các kháng sinh được hấp thu và chuyển hóa trong cơ thể người/vật nuôi, còn phần lớn được bài tiết nguyên dạng. Kháng sinh có thể tồn tại trong đất, nước, không khí và một khi đã xâm nhập vào cơ thể sẽ làm rối loạn

chức năng của hệ nội tiết, gây tác động ảnh hưởng đến sức khỏe của người và động vật; là nguyên nhân gây ra các bệnh ung thư, giảm lượng tinh trùng ở nam giới, ung thư vú ở phụ nữ, gây ra hiện tượng quái thai [2,3],... Do đó, việc nghiên cứu loại bỏ tồn dư kháng sinh trong các nguồn nước trước khi thải vào môi trường được cho là vấn đề cấp thiết hiện nay.

Để xử lý các nguồn nước xả thải bị ô nhiễm bởi kháng sinh người ta có thể tiến hành bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phân hủy sinh học, điện hóa,

keo tụ và lọc màng [2,4]. Tuy nhiên, do đặc điểm cấu trúc phức tạp của kháng sinh, sự hình thành các sản phẩm phụ độc hại, và chi phí vận hành hoặc bảo trì cao làm cho các phương pháp trên trở nên kém hiệu quả [2,4]. Trong khi đó, phương pháp phân hủy quang xúc tác (QXT) hiện được xem là giải pháp hiệu quả nhất trong xử lý nước thải do chi phí vận hành thấp, có tính linh hoạt và khả năng tái sử dụng cao [2,4].

Gần đây, một loại bán dẫn không kim loại, dạng polymer của carbon nitride có cấu trúc lớp như graphit ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Vật liệu này có nhiều ưu điểm như năng lượng vùng cấm bé (khoảng 2,7 eV), có khả năng hoạt động QXT trong điều kiện ánh sáng mặt trời, có thể tổng hợp lượng lớn và bền hóa [1]. Tuy nhiên, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ở dạng nguyên chất có nhược điểm nhỏ là tốc độ tái kết hợp giữa các cặp electron/lỗ trống quang sinh cao, dẫn đến hiệu quả xúc tác quang kém [5]. Để khắc phục hạn chế này các kỹ thuật biến tính $g\text{-C}_3\text{N}_4$ khác nhau đã được thực hiện như pha tạp bởi các ion phi kim [5], pha tạp bởi các ion kim loại [6], cặp đôi với các oxide bán dẫn khác [7,8] hoặc phân tán nó lên các pha nền khác nhau như salicylic acid [9], kaolin [10], montmorillonite [11], hydroxyapatite [12], v.v. Hiện tại, các nhà khoa học có xu hướng quan tâm đến việc tổng hợp composite $g\text{-C}_3\text{N}_4$ trên cơ sở biochar được tạo ra từ các biomass phụ phẩm vốn được cho là rẻ tiền, sẵn có, hiệu quả và thân thiện môi trường [13,14]. Biochar, một vật liệu giàu carbon, thu được từ quá trình nhiệt phân biomass, được xem là vật liệu đầy hứa hẹn trong xử lý môi trường vì các đặc tính hóa lý tuyệt vời của nó, chẳng hạn như có diện tích bề mặt riêng lớn, có nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt và có cấu trúc mao quản [13,14]. Ngoài hiệu suất hấp phụ vượt trội, biochar có thể hoạt động như chất nhận electron và tham gia vào quá trình vận chuyển electron. Hơn nữa, với độ ổn định cao cho phép biochar trở thành chất hỗ trợ tuyệt vời cho các chất xúc tác quang [13,14]. Theo nhiều nghiên cứu cho thấy hình thái và tính chất của biochar phụ thuộc mạnh vào nguồn nguyên liệu thô ban đầu, từ đó ảnh hưởng đến tính chất của composite $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /biochar thu được. Do đó, việc nghiên cứu tổng hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /biochar được tạo ra từ nguồn nguyên liệu biomass thô cụ thể là thật sự cần thiết. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi đến hiện tại vẫn chưa thấy các công trình được công bố có liên quan đến nghiên cứu tổng hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /biochar được tạo ra từ nguồn nguyên liệu biomass sậy thô.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phân tán $g\text{-C}_3\text{N}_4$ lên nền biochar nhận được từ biomass sậy bởi sự thủy phân ở nhiệt độ phòng hỗn hợp bột rắn gồm $g\text{-C}_3\text{N}_4$ và biochar trong môi trường kiềm. Đồng thời,

hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá thông qua khả năng phân hủy QXT kháng sinh doxycycline (DC) trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Cây sậy được thu nhận tại huyện Tháp Mười, tỉnh Đồng Tháp (10°31'7" Bắc; 105°53'54" Đông). Thân cây sậy được rửa sạch, cắt nhỏ, phơi khô, nghiền mịn (đạt kích thước khoảng 1-2 mm), sau đó được sấy khô để tạo nguồn nguyên liệu biomass sậy thô (cellulose 43,31%; hemicellulose 30,82% và lignin 20,37%) và cho vào bình bảo quản để sử dụng.

Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\geq 99,5\%$), sodium hydroxide (NaOH , $\geq 97\%$), hydrochloric acid (HCl , 37%), doxycycline hyclate ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\geq 93,5\%$). Tất cả các hóa chất sử dụng đều nhận được từ hãng Sigma, theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

Điều chế $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /biochar

Cho 3,0 gam biomass sậy thô vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm và chuyển vào lò nung ống. Tiến hành carbon hóa biomass sậy ở 400°C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút) trong điều kiện bão hòa khí N_2 . Sản phẩm sau khi nung, đầu tiên được rửa bởi 50 mL dung dịch HCl 1,0 M, tiếp đến được rửa vài lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính và sau đó được sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ, thu được biochar.

5,0 g urê được cho vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm và tiến hành nung ở 520°C trong 2 giờ (tốc độ nâng nhiệt 3 °C/phút) trong điều kiện bão hòa khí N_2 . Sản phẩm bột màu vàng sau khi nung được cho vào cốc có chứa nước cất và đánh siêu âm hỗn hợp trong 2 giờ. Chất rắn sau đó được lọc và sấy khô ở 105°C trong 12 giờ, thu được bột $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Cho bột hỗn hợp gồm 0,5 gam biochar và x gam $g\text{-C}_3\text{N}_4$ đã được điều chế bên trên ($x = 0,5; 1,0; 1,5$ và 2,0 gam; tỷ lệ khối lượng $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /biochar 1/1, 2/1, 3/1 và 4/1, tương ứng) lần lượt vào trong các cốc đã chứa sẵn 80 mL nước cất. Hiệu chỉnh giá trị pH của dung dịch hỗn hợp phản ứng đạt ~ 9 bởi sự bổ sung của dung dịch NaOH 1,0 M. Tiến hành thủy phân hỗn hợp ở 30°C trong 15 giờ và sau đó được lọc, rửa vài lần bằng

nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Bột rắn sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 12 giờ và sau đó được nung ở 450°C trong 2 giờ (tốc độ nâng nhiệt 3 °C/phút) trong điều kiện bão hòa khí N₂. Các mẫu g-C₃N₄/biochar thu được theo tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar khác nhau được ký hiệu tương ứng từ CNB-1 đến CNB-4.

Đánh giá đặc trưng cấu trúc vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức) với nguồn bức xạ CuK α , $\lambda = 0,15406$ nm. Giới hạn góc quét 2 θ nằm trong khoảng từ 10 đến 80° với tốc độ quét 0,03°/phút. Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi nhận bởi kính hiển vi điện tử quét FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Phổ DRS-UV-Vis được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền BaSO₄. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ N₂ ở nhiệt độ 77K trên thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được ghi nhận trên thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu, Nhật Bản).

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 g chất xúc tác vào trong cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch DC ở các giá trị nồng độ và pH xác định và sau đó đặt cốc dưới giá sắt đỡ đèn. Nguồn sáng là đèn Compact 45W-220V (Điện Quang) được chiếu sáng xuyên qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 để cắt lọc các tia tử ngoại ($\lambda \leq 420$ nm, $d = 77$ mm). Huyền phù được khuấy trộn trong bóng tối 60 phút để đảm bảo sự hấp phụ đạt cân bằng và sau đó được chiếu sáng trong các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 150 phút cho phản ứng quang hóa diễn ra. 3 mL huyền phù được rút ra tại thời điểm xác định và được ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ DC trong các dung dịch thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV-Vis (Spectro UV-2650, Labomed- USA) tại $\lambda_{\max} = 346$ nm. Hiệu suất hấp phụ DC (A%) được tính toán dựa theo phương trình (1) như sau:

$$A(\%) = \frac{C_0 - C_{hp}}{C_{0e}} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

C_0 và C_{hp} (mg/L) lần lượt là nồng độ DC ban đầu và nồng độ DC tại thời điểm hấp phụ t (phút).

Hiệu suất phân hủy QXT (D%) được tính toán dựa theo phương trình (2) dưới đây:

$$D(\%) = \frac{C_{0e} - C_t}{C_{0e}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

C_{0e} và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ của DC tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và tại thời điểm chiếu xạ t (phút).

Theo mô hình động học Langmuir – Hinshelwood [15], quá trình phân hủy QXT DC có thể được biểu diễn dưới dạng phương trình động học biểu kiến bậc một:

$$\ln \frac{C_t}{C_{0e}} = -k_{app} t \quad (3)$$

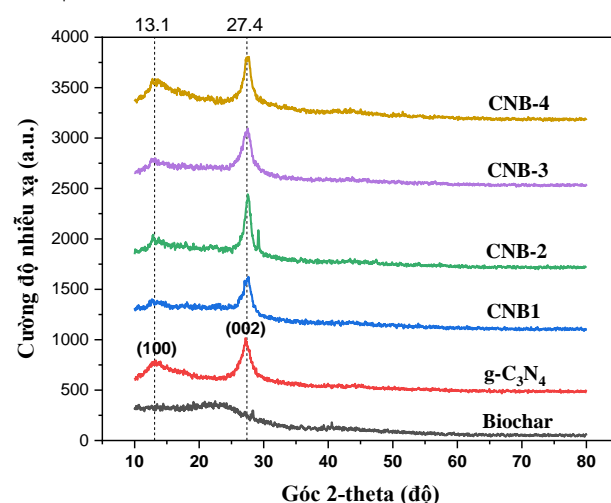
Trong đó:

t (phút) là thời gian phân hủy và k_{app} (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Giản đồ XRD của các mẫu biochar, g-C₃N₄ và các mẫu g-C₃N₄/biochar ở các tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar khác nhau: 1/1 (CNB-1), 2/1 (CNB-2), 3/1 (CNB-3) và 4/1 (CNB-4) được trình bày ở Hình 1. Kết quả cho thấy, mẫu biochar xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp và rộng xung quanh ở hai giá trị góc 2 $\theta = 23,7^\circ$ và $44,3^\circ$ tương ứng với các mặt (002) và (100) là đặc trưng của các tấm graphite [16]. Tuy nhiên, nhìn chung mẫu biochar không có đỉnh nhiễu xạ mạnh và sắc nét (Hình 1), chứng tỏ rằng biochar chủ yếu tồn tại cấu trúc pha carbon vô định hình [16].

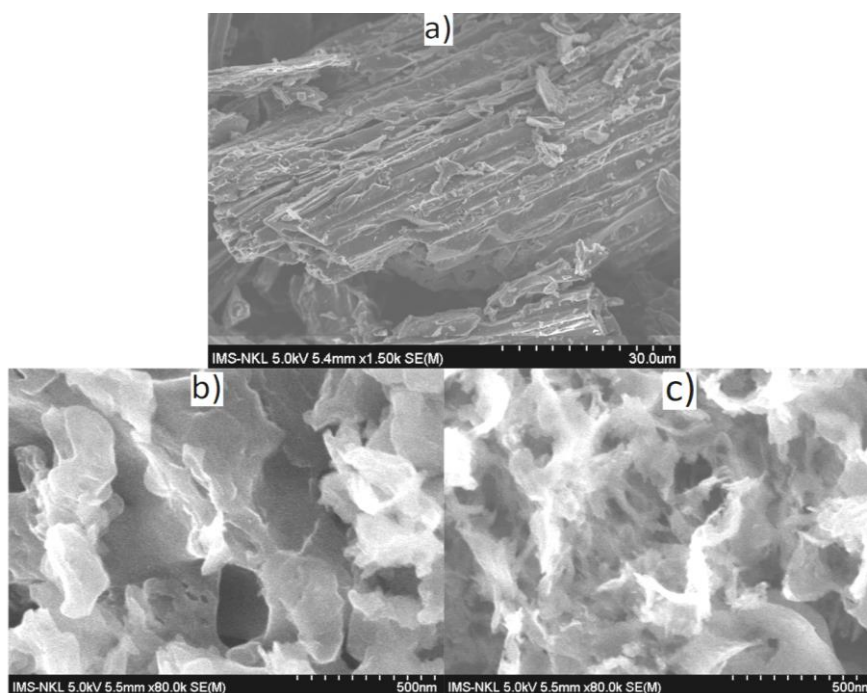


Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu biochar, g-C₃N₄ và các mẫu CNB-1; CNB-2; CNB-3 và CNB-4

Đối với mẫu g-C₃N₄ có thể quan sát thấy hai đỉnh ở các góc phản xạ 13,1° và 27,4° thuộc về carbon nitride [17]. Đỉnh phản xạ tại 27,4° (002) là đặc trưng của các

lớp g-C₃N₄ liên hợp pi và liên quan đến đỉnh xếp xen kẽ của hệ thơm với khoảng cách giữa các lớp là 0,32 nm, được cho là phù hợp với g-C₃N₄ như đã được báo cáo trước đây [6]. Đỉnh phản xạ góc thấp tại 2-theta 13,1° ứng với mặt mạng (100) và biểu thị đơn vị lặp lại trong sự phân tách giữa các mặt phẳng của cấu trúc tri-s-triazin với chu kỳ 0,685 nm [17,18]. Giống với mẫu g-C₃N₄, các mẫu g-C₃N₄/biochar cũng xuất hiện hai đỉnh phản xạ tại 13,1° (100) và 27,4° (002) là đặc trưng của graphite carbon nitride. Đồng thời, có thể thấy rằng hai đỉnh phản xạ này của các mẫu g-C₃N₄/biochar có xu hướng tăng cùng với sự gia tăng hàm lượng g-C₃N₄ trong mẫu. Ảnh SEM của các mẫu biochar, g-C₃N₄ và CNB-2 ở Hình 2 cho thấy, mẫu biochar thu được bởi sự nhiệt phân biomass sấy đường như ở dạng các sợi cellulose chồng chập lên nhau và bề mặt của nó trông khá sần sùi (Hình 2a). Mẫu g-

C₃N₄ cho thấy ở dạng các phiến nano g-C₃N₄ chồng chéo lên nhau tạo ra các khoảng trống có đường kính từ vài trăm nm đến vài μ m (Hình 2b). Mẫu composite CNB-2 cũng ở dạng các phiến nano nhưng bị biến đổi thành các phiến nhỏ và trở nên bông xốp hơn so với mẫu g-C₃N₄ (Hình 2c). Hơn nữa dạng sợi cellulose trong mẫu CNB-2 không còn được quan sát thấy rõ ràng như biochar thô ban đầu, dường như chúng bị biến đổi mạnh và cộng kết vào cùng với các phiến nano của g-C₃N₄. Bề mặt vật liệu g-C₃N₄/biochar cũng tồn tại các khoảng trống do sự đan xen giữa các phiến nano, tuy nhiên chúng có đường kính nhỏ và phân bố đồng đều hơn so với mẫu g-C₃N₄ ban đầu. Điều này rất hữu ích cho sự hấp thụ quang, cũng như hấp phụ các phân tử chất ô nhiễm vào bên trong cấu trúc của nó, từ đó góp phần nâng cao hiệu quả QXT.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu: a) biochar, b) g-C₃N₄ và c) CNB-2 (tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 2/1)

Bảng 1: Kết quả phân tích BET của các mẫu biochar, g-C₃N₄ và CNB-2 (tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 2/1)

Mẫu	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	D_{pore} (nm)
Biochar	22,8	0,0128	12,43
g-C ₃ N ₄	36,8	0,1665	31,29
CNB-2	43,1	0,2636	26,98

S_{BET} là diện tích bề mặt riêng; V_{pore} thể tích mao quản và D_{pore} là đường kính mao quản trung bình

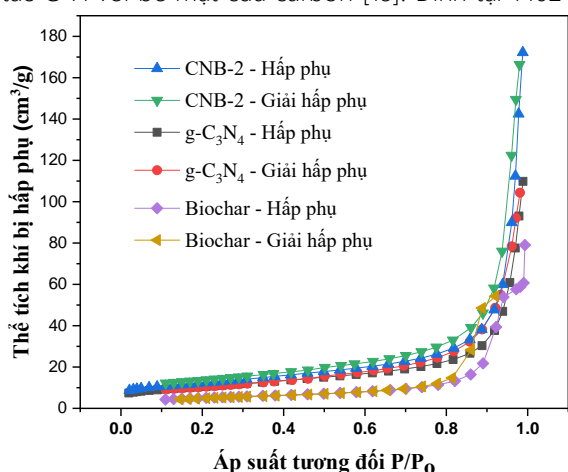
Hình 3 cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của các mẫu biochar, g-C₃N₄ và CNB-2, và

các thông số phân tích BET được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy giá trị đường kính mao quản trung bình của ba mẫu biochar, g-C₃N₄ và CNB-2 lần lượt là 12,43 nm, 31,29 nm và 26,98 nm, tức là nằm trong khoảng 2 nm < D_{pore} < 50 nm nên cả ba loại vật liệu này đều kết tinh theo kiểu cấu trúc mao quản trung bình. Giá trị đường kính mao quản trung bình của vật liệu g-C₃N₄/biochar thu được bé hơn so với g-C₃N₄ nhưng lại lớn hơn so với biochar, chứng tỏ trong quá trình thủy phân hỗn hợp biochar và g-C₃N₄ đã có sự cộng kết và lấp đầy lỗ mao quản cho nhau. Ngoài ra

còn quan sát thấy sự hấp phụ N_2 trên cả ba mẫu: biochar, g- C_3N_4 và CNB-2 được gia tăng đáng kể trong khoảng áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,6 đến 1,0 là do xuất hiện của sự ngưng tụ mao quản và sự hấp phụ đa lớp N_2 trong mesoporous của các vật liệu này [19].

Giá trị diện tích bề mặt riêng của các mẫu tăng theo trật tự: biochar < g- C_3N_4 < CNB-2 (Bảng 1), chứng tỏ sự kết hợp của biochar và g- C_3N_4 lại với nhau có thể tạo ra composite g- C_3N_4 /biochar có diện tích bề mặt riêng cao hơn so với từng loại vật liệu đơn lẻ ban đầu. Đây cũng chính là cơ sở giải thích vì sao vật liệu g- C_3N_4 /biochar có hiệu suất phân hủy quang cao hơn đáng kể so với vật liệu g- C_3N_4 , mà sẽ được trình bày rõ hơn ở nội dung đánh giá hoạt tính QXT bên dưới.

Phổ FT-IR của mẫu biochar, g- C_3N_4 và các mẫu composite CNB-1, CNB-2, CNB-3 và CNB-4 (tỷ lệ khối lượng g- C_3N_4 /biochar = 1/1; 2/1; 3/1 và 4/1, tương ứng) được đưa ra ở Hình 4. Đối với mẫu biochar, dải hấp thụ trong giới hạn 3200-3600 cm^{-1} là dao động hóa trị O-H của nhóm hydroxyl hoặc các phân tử nước được hấp phụ trên bề mặt [7]. Đỉnh tại 2924 cm^{-1} là tương tác C-H với bề mặt của carbon [18]. Đỉnh tại 1462 cm^{-1}



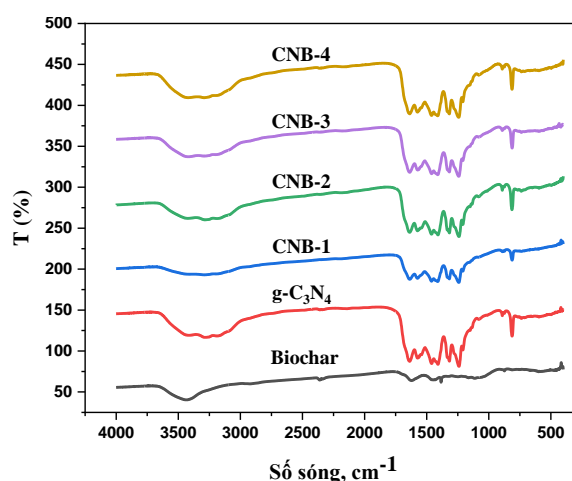
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của các mẫu biochar, g- C_3N_4 và CNB-2 (tỷ lệ khối lượng g- C_3N_4 /biochar = 2/1)

Phổ UV-Vis của các mẫu biochar, g- C_3N_4 và các mẫu g- C_3N_4 /biochar ở các tỷ lệ khối lượng g- C_3N_4 /biochar khác nhau ở Hình 5a cho thấy mẫu biochar gần như trong suốt trong dải bước sóng dài hơn 300 nm. Tất cả các mẫu g- C_3N_4 /biochar ở các tỷ lệ khối lượng g- C_3N_4 /biochar khác nhau đều có bờ hấp thụ quang chuyển dịch nhẹ sang vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu g- C_3N_4 tinh khiết, mà do đặc điểm vật liệu carbon có độ hấp thụ quang mạnh. Cũng vì lý do này nên khi tăng dần hàm lượng g- C_3N_4 trong mẫu composite khả năng hấp thụ quang của các composite g- C_3N_4 /biochar giảm (Hình 5a).

ứng với dao động C=C [20], tại 1385 cm^{-1} và 848 cm^{-1} tương ứng với sự dao động của C-OH và COO- [21], đỉnh tại 1106 cm^{-1} và 596 cm^{-1} tương ứng với C-H, C-C và O-H [21,22]. So với mẫu biochar, vùng hấp phụ mạnh hơn giữa 3200-3600 cm^{-1} đã được quan sát đối với mẫu g- C_3N_4 , mà nó được cho là dao động hóa trị của N-H và O-H [18].

Ngoài ra, mẫu g- C_3N_4 có một loạt các dải dao động hóa trị đặc trưng của các dị vòng C-N (1636, 1459, và 1410 cm^{-1}) và dao động biến dạng với cường độ cao của đơn vị tri-s-triazine (813 cm^{-1}) [18]. Các dao động hóa trị của C-N(C)-C và C-NH-C cũng được quan sát lần lượt tại 1317 cm^{-1} và 1240 cm^{-1} [18]. Quan trọng hơn, sự vắng mặt của các đỉnh hấp thụ ở 3000 và 2200 cm^{-1} đã loại trừ sự hình thành liên kết ba C≡N.

Trong trường hợp vật liệu g- C_3N_4 /biochar, có thể quan sát thấy vị trí các đỉnh hấp thụ FT-IR của nó giống với g- C_3N_4 và khi tỷ lệ g- C_3N_4 /biochar thay đổi đã không quan sát thấy thêm các đỉnh đặc trưng cho vật liệu tổng hợp, ngụ ý rằng sự hiện diện của biochar đã không làm ảnh hưởng lớn đến cấu trúc của g- C_3N_4 .



Hình 4: Phổ FT-IR của các mẫu biochar, g- C_3N_4 và CNB-2 (tỷ lệ khối lượng g- C_3N_4 /biochar = 2/1)

Hơn nữa, năng lượng vùng cấm (E_g) có thể được tính toán bằng cách sử dụng phân tích đồ thị Tauc, biểu thị mối quan hệ giữa hệ số hấp thụ (α) và năng lượng photon ($h\nu$) theo phương trình như sau:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad (5)$$

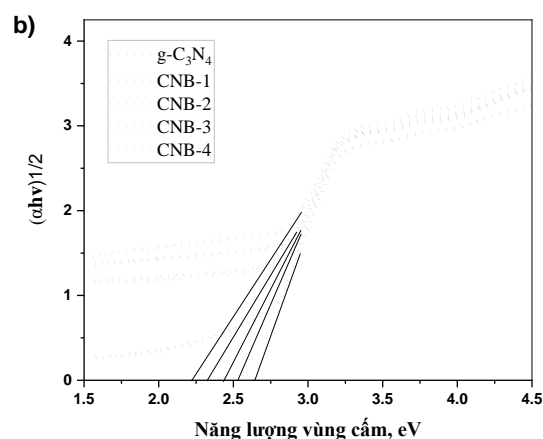
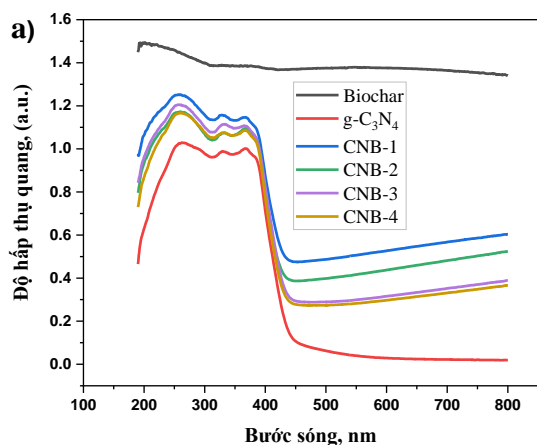
trong đó E_g là độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu, ν là tần số ánh sáng, h là hằng số Planck và A là hệ số tỷ lệ. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với $(h\nu)$ đối với mẫu g- C_3N_4 và các mẫu g- C_3N_4 /biochar được thể hiện trong Hình 5b. Năng lượng vùng cấm đã được xác định bằng cách ngoại

suy phần tuyến tính của đường cong đến độ hấp thụ bằng 0. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu g-C₃N₄/biochar ở các tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 1/1 (CNB-1), 2/1 (CNB-2), 3/1 (CNB-3) và 4/1 (CNB-4) lần lượt là 2,23 eV, 2,33 eV, 2,44 eV và 2,53 eV. Các kết quả này cho thấy rằng tất cả các mẫu g-C₃N₄/biochar đều có năng lượng vùng cấm bé hơn so với g-C₃N₄ đơn lẻ (2,65 eV). Ngoài ra, E_g của các mẫu g-C₃N₄/biochar tăng nhẹ cùng với sự tăng hàm lượng g-C₃N₄. Sự tăng độ rộng vùng cấm theo sự gia tăng hàm lượng g-C₃N₄ trong mẫu g-C₃N₄/biochar cũng được thấy ở các công trình nghiên cứu [13,18] đã được báo cáo trước đây. Mẫu composite có độ rộng vùng cấm nhỏ nhất là 2,23 eV khi tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 1/1.

Bảng 2 trình bày hiệu quả xử lý DC trên các chất xúc tác khác nhau. Kết quả cho thấy, mẫu biochar chủ yếu có đặc tính hấp phụ, gần như không có hoạt tính QXT và hiệu suất hấp phụ đạt 12,35%. Mẫu g-C₃N₄ có hiệu suất hấp phụ chỉ đạt 2,44%, trong khi đó hiệu suất phân hủy quang đạt đến 38,92%. Tất cả các mẫu CNB-x (x = 1, 2, 3 và 4) đều có hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC cao hơn so với mẫu g-C₃N₄, chứng tỏ sự kết hợp g-C₃N₄ với biochar có thể giúp cải thiện hoạt tính QXT trong vùng ánh nhìn thấy của g-C₃N₄.

Bảng 2: Hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC trên các chất xúc tác khác nhau (lượng chất xúc tác 0,1 gam; 200 mL dung dịch DC 8,0 mg/L, pH ~ 5; thời gian hấp phụ 60 phút và thời gian chiếu xạ 150 phút)

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ khối lượng g-C ₃ N ₄ /biochar (g/g)	C ₀ của DC (mg/L)	C _{e0} của DC (mg/L)	C _t của DC (mg/L)	Hiệu suất hấp phụ A(%)	Hiệu suất phân hủy D(%)
Biochar	0/1	8	7,103	7,012	12,35	1,14
g-C ₃ N ₄	1/0	8	7,805	4,767	2,44	38,92
CNB-1	1/1	8	7,311	1,061	8,61	85,49
CNB-2	2/1	8	7,323	0,309	8,46	95,78
CNB-3	3/1	8	7,328	0,557	8,40	92,40
CNB-4	4/1	8	7,346	1,371	8,18	81,34



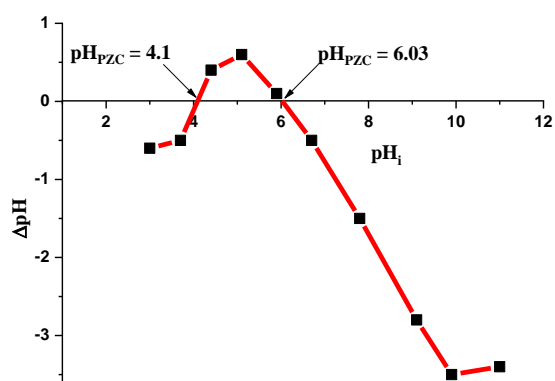
Hình 5: a) phổ UV-Vis của mẫu bochar, g-C₃N₄ và các mẫu g-C₃N₄/biochar ở các tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 1/1 (CNB-1), 2/1 (CNB-2), 3/1 (CNB-3) và 4/1 (CNB-4); b) đồ thị theo Tauc dựa trên phổ UV-Vis của a)

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.075>

Sự phân hủy quang xúc tác

Ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu

Để khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu đến hiệu suất phân hủy quang, thí nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định các thông số: lượng chất xúc tác g-C₃N₄/biochar (mẫu ở tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/biochar = 2/1) 0,1 gam, nồng độ DC 8,0 mg/L, thời gian hấp phụ 60 phút và thời gian chiếu xạ 150 phút. Điều chỉnh pH của dung dịch DC sao cho đạt ở các giá trị khác nhau: 1,7; 3,0; 5,0; 7,5 và 9,5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC trên g-C₃N₄/biochar được trình bày trong Bảng 3. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC tăng đáng kể trong khoảng pH từ 1,7 đến 5,0 và sau đó có xu hướng giảm khi tăng giá trị pH > 5. Điều này có thể được giải thích thông qua sự tương tác giữa DC bị proton hóa trong dung dịch và khả năng tích điện trên bề mặt vật liệu g-C₃N₄/biochar.



Hình 6: Đồ thị mô tả điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của vật liệu g-C₃N₄/biochar

Giá trị điểm đẳng điện pH_{PZC} của g-C₃N₄/biochar được xác định theo phương pháp chuyển dịch (drift method) [24] nằm trong khoảng từ 4,10 đến 6,03 (Hình 6). Do đó, trong môi trường acid có độ pH < 4,10, bề mặt của g-C₃N₄/biochar có xu hướng tích điện dương, dẫn đến các loại điện tích âm có xu hướng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Trái lại, ở pH trên 6,03 các điện tích dương có xu hướng hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác. Nếu giá trị pH dung dịch nằm trong khoảng $4,10 < pH < 6,03$ bề mặt chất xúc tác có thể tích điện dương hoặc âm. Mặt khác, theo công trình [25] DC có bốn trạng thái ion hóa khác nhau theo các khoảng pH khác nhau (H_3DC^+ ở pH < 3,5, H_2DC^+ ở $3,5 < pH < 7,07$, HDC^- ở $7,49 < pH < 9,13$ và DC^{2-} ở pH > 9,13). Do đó, nếu pH dung dịch DC ≤ 3 bề mặt tích điện dương của g-C₃N₄/biochar sẽ tương tác đẩy với H_3DC^+ nên hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang thấp. Nếu pH dung dịch DC nằm trong khoảng từ 4,1 đến 6,03

phần bề mặt tích điện âm của g-C₃N₄/biochar sẽ hút lấy các phân tử H_3DC^+ và/hoặc H_2DC^+ , kết quả làm tăng hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC. Trái lại, khi pH > 6,03, bề mặt tích điện âm của g-C₃N₄/biochar sẽ tương tác đẩy tĩnh điện với các ion HDC^- và/hoặc DC^{2-} nên hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC giảm. Vì vậy chúng tôi nhận thấy pH ~ 5 là giá trị thích hợp để phân hủy quang DC trên vật liệu g-C₃N₄/biochar.

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH dung dịch DC đến hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC trên g-C₃N₄/biochar

pH (DC)	C_0 (DC) (mg/L)	C_{0e} (DC) (mg/L)	C_t (DC) (mg/L)	A (%)	D (%)
1,7	8,0	7,565	1,576	5,44	79,17
3,0	8,0	7,481	0,842	6,49	88,74
5,0	8,0	7,323	0,309	8,46	95,78
7,5	8,0	7,512	0,686	6,10	90,87
9,5	8,0	7,438	1,389	7,03	81,33

Ảnh hưởng của nồng độ DC ban đầu, động học phân hủy quang DC trên g-C₃N₄/biochar

Phản ứng được tiến hành ở những điều kiện tối ưu như đã trình bày ở mục 3.2.1. Khảo sát sự phân hủy DC ở các nồng độ khác nhau 5,0 mg/L, 8,0 mg/L và 12,0 mg/L dưới sự chiếu sáng trong khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 150 phút. Kết quả của sự phân hủy DC trên g-C₃N₄/biochar cho thấy sự hấp phụ DC trên g-C₃N₄/biochar gần như đạt cân bằng trong khoảng thời gian hấp phụ 60 phút (Hình 7a). Trong khoảng thời gian chiếu xạ từ 0 đến 150 phút, hiệu suất phân hủy quang DC giảm cùng với sự gia tăng nồng độ DC ban đầu (Bảng 4). Hiện tượng này có thể giải thích theo hai cách: (i) khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng, càng có nhiều phân tử bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và thời gian chiếu xạ là không đổi, do đó sự phân hủy QXT của DC giảm và (ii) nồng độ ban đầu cao của DC sẽ ngăn chặn các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác và làm giảm sự tương tác của các photon [26].

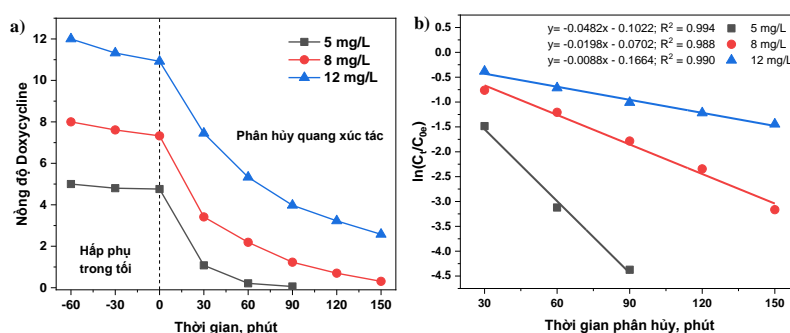
Dữ liệu động học phân hủy DC được mô tả theo mô hình động học biểu kiến bậc một Langmuir–Hinshelwood (L-H, phương trình (3)), trong đó k_{app} đại diện cho hằng số bậc nhất bao gồm các nhóm hydroxyl và hệ số tốc độ tấn công lỗ trống và hệ số hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác. Bằng cách vẽ đồ thị $\ln(C_t/C_{0e})$ so với thời gian chiếu xạ (t) theo phương trình (3) để có được đường thẳng có hệ số góc là k_{app} .

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.075>

Như được hiển thị trong Hình 7b, nghiên cứu động học cho thấy tại ba giá trị nồng độ khác nhau 5,0; 8,0 và 12,0 mg/L các đường thẳng đều có hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 > 0,98$ chỉ ra rằng động học phân hủy quang DC trên bề mặt chất xúc tác được mô tả tốt bởi mô hình động học L-H. Các giá trị k_{app} tại ba giá trị nồng độ ở trên giảm lần lượt theo trật tự: $4,82 \times 10^{-2} > 1,98 \times 10^{-2} > 0,88 \times 10^{-2}$ 1/phút. Điều này có thể do việc giảm số lượng vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác quang vì sự ngăn chặn bề mặt g-C₃N₄/biochar bởi các phân tử DC, tỷ lệ thuận với nồng độ DC ban đầu. Hoặc cũng có thể do sự tăng nồng độ DC đã làm giảm sự tương tác của các photon đến bề mặt chất xúc tác [26,27], từ đó ảnh hưởng đến sự tạo thành các gốc tự do (các electron và lỗ trống quang sinh, $\bullet O^{2-}$ và $\bullet OH$). Theo phần lớn các nghiên cứu trước đây, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của cặp electron/lỗ trống và gốc $\bullet OH$. Bước quyết định tốc độ của phản ứng

quang xúc tác được coi là phản ứng của cặp electron/lỗ trống hoặc gốc $\bullet OH$ với các phân tử DC trên bề mặt chất xúc tác [28]. Những luận giải ở trên cho thấy hằng số tốc độ biểu kiến thường phụ thuộc vào nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, trong khi đó hằng số tốc độ phân hủy gần như không phụ thuộc vào nồng độ. Đặc điểm giảm giá trị k_{app} cùng với sự gia tăng nồng độ chất ô nhiễm ban đầu cũng được tìm thấy ở nhiều nghiên cứu đã được báo cáo trước đây [22,27-29].

Sự so sánh tương đối về hằng số tốc độ biểu kiến của sự phân hủy quang DC trên g-C₃N₄/biochar trong nghiên cứu này với vật liệu ở các công trình nghiên cứu khác (Bảng 5) có thể thấy rằng tốc độ phân hủy của g-C₃N₄/biochar khá cao so với các báo cáo trước đây, chứng tỏ vật liệu này có tiềm năng trong ứng dụng xử lý kháng sinh DC trong nước thải.



Hình 7: a) Động học hấp phụ và phân hủy DC trên mẫu g-C₃N₄/biochar và b) biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln(C_t/C_{0e})$ và thời gian phân hủy DC trên mẫu g-C₃N₄/biochar

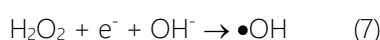
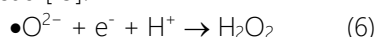
Bảng 4: Các thông số động học hấp phụ và động học phân hủy DC trên vật liệu g-C₃N₄/biochar

Thời gian (phút)	DC 5,0 mg/L		DC 8,0 mg/L		DC 12,0 mg/L		
	C_{hp} (mg/L)	A (%)	C_{hp} (mg/L)	A (%)	C_{hp} (mg/L)	A (%)	
Hấp phụ	-60	5,00	0	8,00	0	12,00	
	-30	4,80	4,00	7,61	4,88	11,32	
	0	4,76	4,80	7,32	8,46	10,92	
Phân hủy	0	C_t (mg/L)	D (%)	C_t (mg/L)	D (%)	C_t (mg/L)	D (%)
	0	4,76 (= C_{0e})	0	7,320 (= C_{0e})	0	10,92 (= C_{0e})	0
	30	1,08	77,31	3,414	53,38	7,45	31,78
	60	0,21	95,59	2,190	70,09	5,33	51,18
	90	0,06	98,74	1,230	83,20	3,98	63,57
	120	-	-	0,702	90,41	3,23	70,45
	150	-	-	0,309	95,78	2,57	76,42
	$k_{app} = 4,82 \times 10^{-2}$ 1/phút ($R^2 = 0,994$)		$k_{app} = 1,98 \times 10^{-2}$ 1/phút ($R^2 = 0,988$)		$k_{app} = 0,88 \times 10^{-2}$ 1/phút ($R^2 = 0,990$)		

Cơ chế phân hủy có thể xảy ra của chất xúc tác quang g-C₃N₄/biochar được trình bày trong Hình 8. Dưới ánh

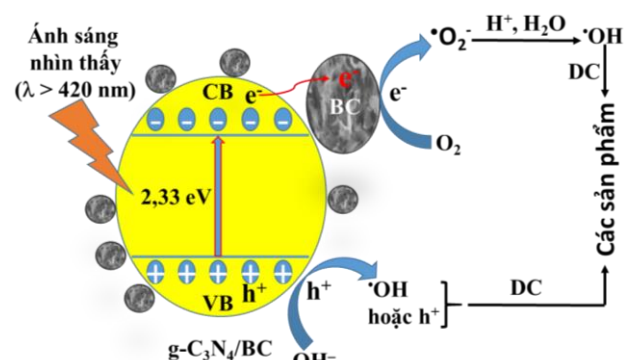
sáng khả kiến, composite này bị kích thích nhanh chóng do năng lượng vùng cấm của nó thấp (~ 2,33

eV). Các electron quang sinh được chuyển đến vùng dẫn (CB), tạo ra các lỗ trống trong vùng hóa trị (VB). Tiếp theo, các electron được chuyển sang các hạt biochar, khuếch tán lên bề mặt chất xúc tác quang, kéo dài thời gian sống của các electron quang sinh [19]. Các electron quang sinh này sẽ phản ứng với O_2 trong hệ phản ứng để tạo ra các gốc $\bullet O_2^-$ hoạt động, tham gia vào quá trình quang xúc tác phân hủy DC [30]. Các h^+ trên vùng hóa trị của chất xúc tác quang có thể trực tiếp trải qua các phản ứng oxy hóa khử với DC [19,30]. Ngoài ra, h^+ có thể không phản ứng với H_2O để tạo thành $\bullet OH$, nhưng $\bullet OH$ tham gia vào quá trình phân hủy DC có thể thu được thông qua các phản ứng sau [19]:



Tóm lại, $\bullet O_2^-$, $\bullet OH$ và h^+ đều có thể được sử dụng như

các loài hoạt động để tham gia các phản ứng oxy hóa khử với DC được hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, để đạt được mục đích khoáng hóa và phân hủy các chất ô nhiễm.



Hình 8: Sơ đồ đề xuất về cơ chế phản ứng QXT có thể có của composite $g-C_3N_4/biochar$ dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy

Bảng 5: Hằng số tốc độ phân hủy quang DC trên $g-C_3N_4/biochar$ so với vật liệu khác ở các tài liệu đã xuất bản

Chất xúc tác	Nguồn sáng	C_0 (mg/L)/ V (mL)/ m (mg)	k_{app} (1/phút)	Tài liệu
In_2O_3/Bi_4O_7	Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm	20/100/50	$1,970 \times 10^{-2}$	[15]
$g-C_3N_4@TiO_2$	Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm	10/50/20	$1,683 \times 10^{-2}$	[8]
$g-C_3N_4@CeO_2$	Đèn Xe 150W, $\lambda > 420$ nm	10/50/50	$0,381 \times 10^{-2}$	[31]
MWCNTs/ $\alpha-Bi_2O_3$	Đèn Xe 150W, $\lambda > 420$ nm	10/50/50	$1,810 \times 10^{-2}$	[32]
$Sn^{4+}/S^{2-}/N-TiO_{2-x}$	Đèn Xe, $\lambda > 400$ nm	25/100/50	$1,770 \times 10^{-2}$	[33]
$Bi_7O_9I_3/g-C_3N_4$	Đèn Xe 300W, $\lambda > 420$ nm	20/100/50	$1,250 \times 10^{-2}$	[34]
$g-C_3N_4/biochar$	Đèn Compact 45W, $\lambda > 420$ nm	8/200/100	$1,980 \times 10^{-2}$	Nghiên cứu này

Kết luận

Vật liệu composite $g-C_3N_4/biochar$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy phân hỗn hợp gồm $g-C_3N_4$ (điều chế từ urê) và biochar (nhận được từ biomass sậy) trong môi trường kiềm và kết hợp với nung xử lý nhiệt. Kết quả cho thấy mẫu được điều chế ở tỷ lệ khối lượng $g-C_3N_4/biochar = 2/1$, nung ở $450^\circ C$ trong 2 giờ ở dạng các phiến nano (các đơn vị tri-s-triazine C_3N_4 liên kết với nhau) và cộng kết tốt trên bề mặt biochar, diện tích bề mặt riêng đạt $43,1 m^2/g$, có cấu trúc mao quản trung bình với đường kính mao quản $26,98$ nm, độ rộng vùng cấm $2,33$ eV và có hoạt tính QXT cao nhất, cao hơn gấp $2,38$ lần so với mẫu $g-C_3N_4$ đơn lẻ. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy pH dung dịch và nồng độ DC ban đầu có ảnh hưởng mạnh đến sự phân hủy kháng sinh DC trên $g-C_3N_4/biochar$. Dữ liệu thực nghiệm cho sự phân hủy

này được mô tả tốt bởi phương trình động học biểu kiến bậc một với giá trị k_{app} tại ba nồng độ DC 5,0; 8,0 và 12,0 mg/L lần lượt là $4,82 \times 10^{-2}$; $1,98 \times 10^{-2}$ và

$0,88 \times 10^{-2}$ 1/phút. Kết quả chứng tỏ rằng vật liệu $g-C_3N_4/biochar$ có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý tồn dư kháng sinh trong nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2022.SP.D.562.07

Tài liệu tham khảo

1. A. Balakrishnan, M. Chinthala, R.K. Polagani, D.N. Vo, Environ Res 216 (2023) 114660. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114660>.
2. J. Wang, R. Zhuan, Sci Total Environ 701 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.075>

3. J. Wang, R. Zhuan, L. Chu, *Sci Total Environ* 646 (2019) 1385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.415>.
4. J. Ouyang, L. Zhou, Z. Liu, J.Y.Y. Heng, W. Chen, *Separation and Purification Technology* 253 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117536>.
5. M. Raaja Rajeshwari, S. Kokilavani, S. Sudheer Khan, *Chemosphere* 291 (2022) 132735. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132735>.
6. Yan, L. Yan, C. Jing, *Applied Catalysis B: Environmental* 244 (2019) 475. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.069>.
7. Z. Zhang, X. Chen, S. Chen, Q. Dong, X. Zhang, A. Jiang, D. Zhang, Y. Di, T. Li, *Optical Materials* 133 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113081>.
8. D. Liang, Y. Huang, F. Wu, J. Luo, X. Yi, J. Wang, X. Qiu, *Applied Surface Science* 487 (2019) 322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.088>.
9. P. Qiu, Z. Liang, X. Liu, X. Qian, H. Cui, J. Tian, *J Colloid Interface Sci* 571 (2020) 318. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.062>.
10. Z. Huang, L. Li, Z. Li, H. Li, J. Wu, *Materials (Basel)* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13173811>.
11. Y. Bai, M. Chen, Y. Liu, Y. Zhou, D. Gan, W. Tu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33 (2022) 3631. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07556-0>.
12. I. Mohammad, A. Jeshurun, P. Ponnusamy, B.M. Reddy, *Materials Today Communications* 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104788>.
13. Y. Xiao, H. Lyu, C. Yang, B. Zhao, L. Wang, J. Tang, *Journal of Environmental Sciences* 103 (2021) 93. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.10.006>.
14. S.H. Cho, S. Lee, Y. Kim, H. Song, J. Lee, Y.F. Tsang, W.H. Chen, Y.K. Park, D.J. Lee, S. Jung, E.E. Kwon, *Sci Total Environ* 868 (2023) 161655. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161655>.
15. Z. Pan, L. Qian, J. Shen, J. Huang, Y. Guo, Z. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 426 (2021) 130385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130385>.
16. Y. He, Y. Wang, J. Hu, K. Wang, Y. Zhai, Y. Chen, Y. Duan, Y. Wang, W. Zhang, *Journal of Materials Research and Technology* 11 (2021) 1308. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.077>.
17. S.Y. Tameu Djoko, H. Bashiri, E.T. Njoyim, M. Arabameri, S. Djepang, A.K. Tamo, S. Laminsi, M. Tasbihi, M. Schwarze, R. Schomäcker, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 398 (2020) 112596. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112596>.
18. L. Pi, R. Jiang, W. Zhou, H. Zhu, W. Xiao, D. Wang, X. Mao, *Applied Surface Science* 358 (2015) 231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.176>.
19. M. Lin, F. Li, W. Cheng, X. Rong, W. Wang, *Chemosphere* 288 (2022) 132620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132620>.
20. M. Kamaraj, N.R. Srinivasan, G. Assefa, A.T. Adugna, M. Kebede, *Environmental Technology & Innovation* 17 (2020) 100540. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100540>.
21. M. Jafari, M.R. Rahimi, M. Ghaedi, H. Javadian, A. Asfaram, *J Colloid Interface Sci* 507 (2017) 172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.056>.
22. N. Nasseh, F.S. Arghavan, S. Rodriguez-Couto, A. Hossein Panahi, M. Esmati, T.J. A-Musawi, *Advanced Powder Technology* 31 (2020) 875. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.12.006>.
23. S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, *Adv Mater* 27 (2015) 2150. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
24. N. Van Hung, B.T.M. Nguyet, N.H. Nghi, D.Q. Khieu, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 31 (2020) 446. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01734-z>.
25. J. Bolobajev, M. Trapido, A. Goi, *Chemosphere* 153 (2016) 220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.042>.
26. O. Bechambi, S. Sayadi, W. Najjar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32 (2015) 201. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017>.
27. D. Balarak, C.A. Igwegbe, P.C. Onyechi, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences* 37 (2019) 1235. <https://dergipark.org.tr/en/pub/sigma/issue/65442/1010451>.
28. M.M. El Bouraie, S.S. Ibrahim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 31 (2020) 344. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01711-6>.
29. I. Prabha, S. Lathasree, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 603. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.031>.
30. L. Meng, W. Yin, S. Wang, X. Wu, J. Hou, W. Yin, K. Feng, Y.S. Ok, X. Wang, *Chemosphere* 239 (2020) 124713. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124713>.
31. W. Liu, J. Zhou, Z. Hu, *Separation and Purification Technology* 227 (2019) 115665. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.06.003>.

32. W. Liu, J. Zhou, J. Zhou, *Journal of Materials Science* 54 (2018) 3294. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3090-x>.
33. J. He, J. Ye, K. Ge, J. Cao, C. Fu, Z. Li, Y. Zhang, Y. Yang, *Catalysis Science & Technology* 10 (2020) 4809. <https://doi.org/10.1039/D0CY00463D>.
34. Z. Zhang, Z. Pan, Y. Guo, P.K. Wong, X. Zhou, R. Bai, *Applied Catalysis B: Environmental* 261 (2020) 118212. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118212>.