



Ảnh hưởng của hàm lượng biochar được tạo ra từ thân cây sậy đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của nanocomposite ZnO/g-C₃N₄/biochar

Effect of biochar content produced from reed stems on the structure and photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄/biochar nanocomposite

Bùi Thị Minh Nguyệt¹, Nguyễn Quốc Vinh¹, Nguyễn Thanh Tươi², Nguyễn Văn Hưng^{1,*}

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

² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, TP. Huế, Việt Nam

* Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 21/03/2024

Accepted: 21/05/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Zinc oxide; nanocomposite;
Biochar; photocatalytic activity;
doxycycline

ABSTRACT

In this study, the ternary composite ZnO/g-C₃N₄/seed stem biochar (ZCNBC) was successfully synthesized using a simple hydrolysis method. Research shows that biochar has a significant influence on the structure and photocatalytic activity of the resulting composite materials. It has shown a series of roles such as inhibiting crystal growth, improving specific surface area, narrowing the band gap, and enhancing visible light absorption of ZnO. The resulting photocatalytic composite was used as an effective photocatalyst for the photodegradation of the antibiotic doxycycline (DC) from aqueous solution. The prepared ZCNBC hybrid catalyst was shown to have much higher photocatalytic activity than pure ZnO in the decomposition of DC (10.4 times higher). All synthesized catalysts exhibited extremely high photocatalytic efficiency under visible light; The DC photocatalytic degradation efficiency of ZCNBC can reach 98.1% under visible light. The results show that the prepared catalysts are promising for the degradation of DC from water sources.

Giới thiệu chung

Việc sử dụng kháng sinh rộng rãi, đặc biệt là lạm dụng chúng đang thu hút nhiều sự quan tâm của dư luận. Trong quá trình sản xuất và ứng dụng, một lượng lớn nước thải chứa kháng sinh được tạo ra và thải vào môi trường, gây ô nhiễm nghiêm trọng. Kháng sinh còn sót lại bền và khó phân hủy bởi các phương pháp xử lý sinh học thông thường [1]. Doxycycline (DC) là loại kháng sinh bán tổng hợp thuộc nhóm tetracycline và nó thường được sử dụng cho cả người và thú y [2]. Do đặc tính kháng khuẩn, ngay cả ở nồng độ thấp, nó có thể

gây ra tình trạng kháng kháng sinh ở vi sinh vật, dẫn đến tác động tiêu cực đến vi sinh vật, do đó có thể gây nguy cơ nghiêm trọng cho con người và các động vật khác [1,2]. Vì nước thải bị ô nhiễm chủ yếu do nguồn cung cấp kháng sinh cho môi trường nước nên việc phát triển các phương pháp xử lý nước thải hiệu quả là cần thiết để loại bỏ các hợp chất có hại này.

Mặc dù TiO₂ đã được sử dụng rộng rãi cho các ứng dụng xử lý môi trường, nhưng zinc oxide (ZnO) được tìm thấy là vật liệu lý tưởng để thay thế TiO₂ do các tính chất ưu việt của nó như có hoạt tính quang xúc tác (QXT) cao, chi phí thấp, và có ứng dụng đa năng [3].

Tuy nhiên, ZnO nguyên sơ lại có độ rộng vùng cấm lớn (~ 3,37 eV), chỉ hoạt động QXT trong vùng ánh sáng tử ngoại, hạn chế khả năng tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng dồi dào từ mặt trời [3]. Hơn nữa, ZnO nguyên sơ có có tỷ lệ tái kết hợp giữa các cặp electron/lỗ trống lớn nên khó đạt được hiệu quả xúc tác quang cao. Để khắc phục những hạn chế này, nhiều kỹ thuật biến tính ZnO khác nhau đã được thực hiện như điều khiển hình thái và thành phần, pha tạp ion kim loại và/hoặc phi kim, cặp đôi với các chất xúc tác quang khác, v.v...

Gần đây, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) - một dạng bán dẫn polymer phi kim được cho là thích hợp để cặp đôi với ZnO do nó có độ rộng vùng cấm hẹp (2,7 eV) và cấu trúc năng lượng vùng cấm thích hợp [3]. Nhiều nghiên cứu cho thấy sự ghép nối dị thể ZnO/g-C₃N₄ có thể giúp tăng cường hiệu quả tách cặp electron - lỗ trống [3], từ đó nâng cao hiệu quả phân hủy QXT.

Để tăng cường hơn nữa hoạt tính QXT của vật liệu ZnO/g-C₃N₄, cũng như giúp dễ thu hồi chất xúc tác quang hơn sau công đoạn xử lý nước, các nhà khoa học nghiên cứu cố định chúng lên các pha nền khác nhau như clay, polymer, zeolite, carbon, thủy tinh, v.v. [4]. Biochar - một dạng khác của carbon, thu được từ quá trình nhiệt phân các biomass trong điều kiện yếm khí. Nó được xem là vật liệu đầy hứa hẹn trong xử lý môi trường do sở hữu các đặc tính hóa lý tuyệt vời như diện tích bề mặt riêng và đường kính lỗ mao quản lớn, và có nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt. Ngoài dung lượng hấp phụ vượt trội, BC 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 BC trở thành chất hỗ trợ tuyệt vời cho các chất xúc tác quang [5]. Trong những năm gần đây các vật liệu trên cơ sở BC như ZnO/BC TiO₂/BC, BiOBr/BC [5] v.v. được sử dụng như là chất xúc tác quang cho sự phân hủy các chất ô nhiễm khác nhau. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi đến thời điểm hiện tại việc nghiên cứu tải ZnO/g-C₃N₄ lên pha nền BC vẫn còn khá khiêm tốn.

Trong bài báo này, nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng tính chất của chất xúc tác quang ZnO/g-C₃N₄ mang trên nền BC tạo ra từ biomass sậy. Hình thái, cấu trúc, cũng như tính chất hấp thụ quang của các chất xúc tác được đặc trưng bởi các phương pháp XRD, SEM, TEM, BET, FTIR và UV-Vis. Đồng thời, hoạt tính QXT được kiểm tra dựa trên sự phân hủy quang của kháng sinh DC dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O, <https://doi.org/10.62239/jca.2024.074>

98%), sodium hydroxide (NaOH, ≥ 97%), doxycycline hyclate (C₂₂H₂₄N₂O₈·HCl·0.5H₂O·0.5C₂H₆O, ≥ 93,5%) và urea (CO(NH₂)₂, > 99,0%). Tất cả các hóa chất trên đều nhận được từ hãng Sigma.

Cho 3,0 gam biomass sậy thô (cellulose 43,31%; hemicellulose 30,82% và lignin 20,37%) vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm, và tiến hành nung trong lò nung ống bảo hòa khí N₂ ở 400°C (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút) trong 2 giờ. Sản phẩm trước tiên được rửa với 50 mL dung dịch HCl 1,0 M và tiếp đến rửa vài lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 105°C trong 12 giờ để thu được BC.

Cho 5,0 gam urea vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm và tiến hành nung trong dòng khí N₂ ở 520°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt như trên. Tiếp theo, sản phẩm được cho vào cốc chứa 100 mL nước cất và đánh siêu âm hỗn hợp trong 30 phút. Chất rắn sau đó được lọc và sấy khô ở 105°C trong 12 giờ, thu được g-C₃N₄ (CN).

Hòa tan 7,437 gam zinc nitrate với 80 mL nước cất. Cho tiếp 1,5 gam g-C₃N₄ và BC (khảo sát ở các khối lượng: 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00 gam) vào dung dịch trên, khuấy trộn đều hỗn hợp trong 12 giờ. Bốn mẫu này được ký hiệu tương ứng từ ZCNBC0.25 đến ZCNBC1.00. Tiếp đến, nhỏ chậm từng giọt đến hết 50 mL dung dịch NaOH 1,0 M, thủy phân hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Sau sự thủy phân, hỗn hợp được để yên trong 1 giờ, được lọc và rửa bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sản phẩm được sấy khô ở 105°C trong 12 giờ, sau đó nghiền mịn và tiến hành nung trong lò nung ống được bảo hòa khí N₂ ở 450°C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút), thu được sản phẩm ZnO/g-C₃N₄/Biochar (được ký hiệu là ZCNBC). Mẫu ZnO tinh khiết cũng được tổng hợp ở cùng điều kiện như trên trong sự vắng mặt đồng thời cả BC và g-C₃N₄.

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo X D8 Advance (Bruker, Đức). Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bởi thiết bị FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Các ảnh TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEOL JEM-1400 (USA). Phổ UV-Vis-DRS 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 N₂ ở nhiệt độ 77K trên thiết bị Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FTIR được ghi nhận bởi thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu).

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 gam chất xúc tác vào cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch DC đạt nồng độ 25 mg/L (pH ~ 3), đặt cốc

dưới giá sắt đỡ đèn. Chiếu xạ huyền phù thông qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 ($\lambda \leq 400$ nm) bởi đèn Compact 45W-220V (Điện Quang). Huyền phù trước tiên được khuấy trộn trong bóng tối 60 phút và sau đó được chiếu sáng trong 150 phút. Nồng độ DC trong dung dịch trước và sau phản ứng được xác định bằng quang phổ UV-Vis (Spectro UV-2650, Labomed- USA) tại $\lambda_{\max} = 346$ nm. Hiệu suất phân hủy QXT ($D\%$) được tính toán dựa theo phương trình (1) dưới đây:

$$D(\%) = \frac{(C_{0e} - C_t)}{C_{0e}} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: C_{0e} (mg/L) 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).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

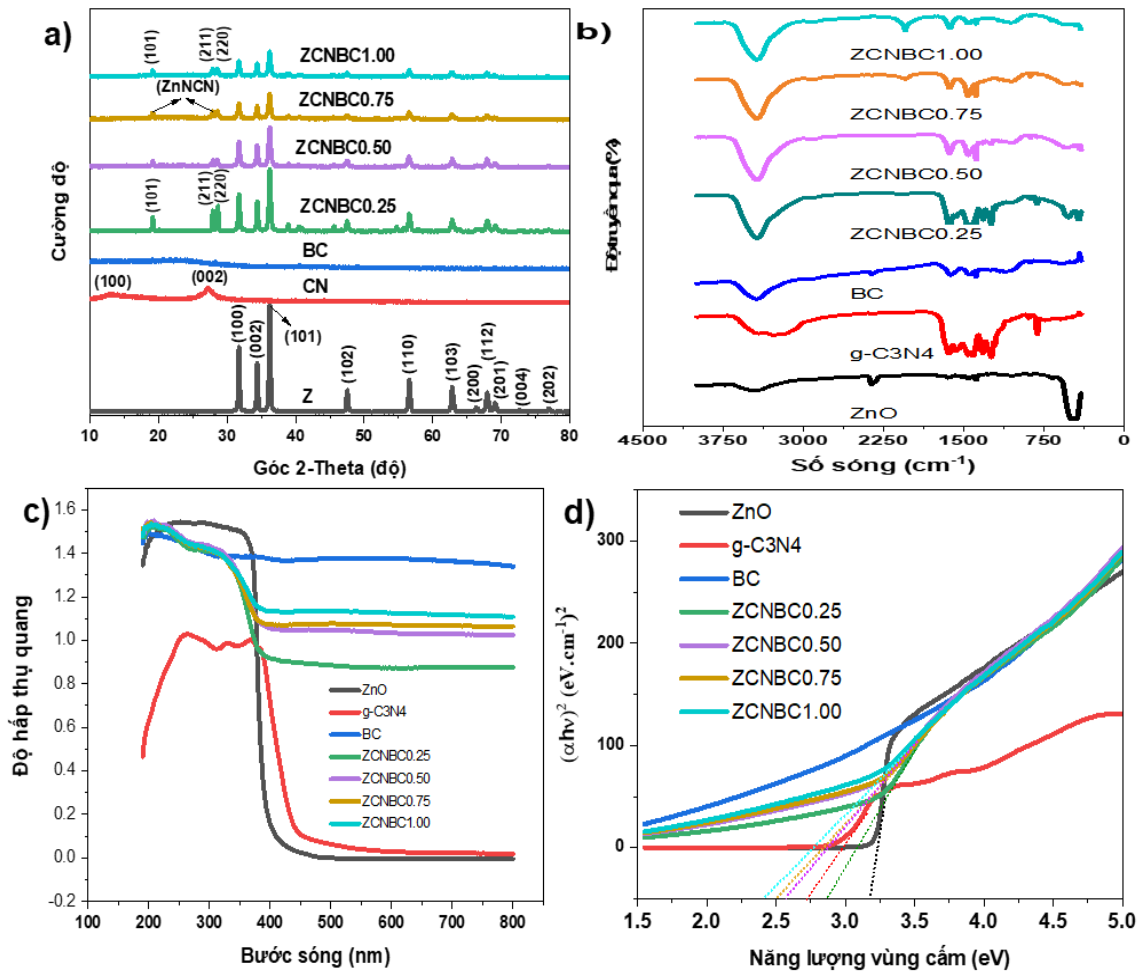
XRD được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của ZnO, CN, BC và các composite ZCNBx ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ và $1,00$). Như thấy ở Hình 1, mẫu BC gần như không có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, chứng tỏ nó tồn tại chủ yếu ở dạng carbon vô định hình. Giản đồ XRD của mẫu ZnO hiển thị các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ : $31,7^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ; 47,5^\circ; 56,6^\circ; 62,8^\circ; 66,4^\circ; 67,9^\circ; 69,1^\circ; 72,6^\circ$ và $76,9^\circ$ tương ứng với các mặt (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112); (201); (004) và (202), liên quan đến ZnO cấu trúc wurtzite (JCPDS-01-075-9743) [3]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $13,1^\circ$ và $27,4^\circ$ được xác định, tương ứng với các mặt (100) và (002) của g-C₃N₄ [3]. Đối với các mẫu composite ZCNBC ngoài sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO còn xuất hiện thêm pha mới zinc cyanamide (ZnNCN) với cường độ nhiễu xạ thấp tại các góc 2θ xấp xỉ $19,1^\circ; 27,9^\circ$ và $28,6^\circ$ tương ứng với các mặt (101), (211) và (220) [6]. Điều này do liên kết hóa học có thể đạt được thông qua phản ứng ngưng tụ giữa nhóm amino triazine và các nhóm hydroxyl bề mặt của ZnO để tạo ra liên kết Zn-N [6]. Ngoài ra, từ Hình 1a còn cho thấy cường độ nhiễu xạ của ZnO trong composite ZCNBC thấp hơn so với ZnO thành phần, chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa mặt tinh thể ZnO với BC, dẫn đến làm giảm độ kết tinh của ZnO. Trong khi đó, theo phương trình Scherrer tại đỉnh nhiễu xạ (101), kích thước tinh thể trung bình của các mẫu ZnO, ZCNBC0.25, ZCNBC0.50, ZCNBC0.75 và ZCNBC1.00 tính toán được lần lượt là 33,7 nm, 28,9 nm, 23,9 nm, 24,3 nm và 25,7 nm (Bảng 1). Sự thay đổi về kích thước hạt chỉ ra rằng g-C₃N₄ và/hoặc BC đã ức chế sự phát triển tinh thể của ZnO trong composite. BC và g-C₃N₄ thể hiện vai trò này là do chúng ở dạng tấm lớp và trong

cấu trúc tồn tại các lỗ mao quản khá rộng nên giúp cho sự phân bố các hạt nano ZnO lên bề mặt, cũng như vào trong các lỗ mao quản diễn ra thuận lợi, từ đó ngăn cản sự kết tụ giữa các hạt nano ZnO với nhau, ngăn cản sự tăng trưởng các hạt tinh thể của ZnO.

Bảng 1: Kích thước tinh thể trung bình (d nm), năng lượng vùng cấm (E_g eV) và hiệu suất phân hủy quang DC (D %) của các mẫu

Các mẫu	Lượng BC (gam)	d (nm)	E_g (eV)	D (%)
ZnO	0	33,7	3,18	9,5
g-C ₃ N ₄	0		2,79	48,01
ZCNBC0.25	0,25	28,9	2,87	87,20
ZCNBC0.50	0,50	23,9	2,53	98,91
ZCNBC0.75	0,75	24,3	2,50	95,10
ZCNBC1.00	1,00	25,7	2,41	89,76

Phổ FTIR ở Hình 1b cho thấy tất cả các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC, và các mẫu composite ZCNBC đều có các đỉnh hấp thụ xung quanh 3400 cm^{-1} và 2350 cm^{-1} có liên quan đến dao động hóa trị lần lượt của -OH trong phân tử nước và C-O trong phân tử CO₂ [7]. Các đỉnh hấp thụ của ZnO xung quanh 3400 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} và 498 cm^{-1} có liên quan đến các dao động hóa trị -NH₂, H-O-H và Zn-O, tương ứng [3]. Đối với BC, ngoài các đỉnh hấp thụ có liên quan đến các dao động -OH và C-O như đã đề cập ở trên còn có các đỉnh hấp thụ tại 2924 cm^{-1} và 1619 cm^{-1} được cho là dao động bất đối xứng của C-H và sp^2 đặc trưng của C=C, tương ứng [8]. Đỉnh tại 1462 cm^{-1} có thể được quy gán cho dao động hóa trị của COO- [7]. Vùng giữa 900 - 1300 cm^{-1} và 1385 cm^{-1} được quy gán cho dao động C-O, O-H, C-C và sự biến dạng C-H [7]. Đối với mẫu g-C₃N₄, vùng hấp thụ rộng giữa 3200 - 3600 cm^{-1} được cho là dao động hóa trị của N-H và O-H [3]. Ngoài ra, mẫu g-C₃N₄ có một loạt các dải điển hình dao động hóa trị 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 tại 813 cm^{-1} [3]. Các đỉnh tại 1317 cm^{-1} và 1240 cm^{-1} có liên quan đến dao động C-N vòng thơm [3]. Đối với các mẫu composite ZCNBC, chúng cũng xuất hiện các đỉnh dao động của các vật liệu thành phần nhưng với cường độ thấp hơn, chứng minh sự tạo thành thành công của liên kết dị thể trong composite. Ngoài ra, từ hình 1b còn quan sát thấy tất cả các mẫu ZCNBC đều xuất hiện đỉnh hấp thụ mới tại 2050 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của -N=C=N- (trong liên kết Zn-NCN) [9]. Xie Y cho rằng sự tạo thành cấu trúc dị thể g-C₃N₄/ZnNCN có thể tăng cường hiệu quả tách giữa các cặp electron/lỗ trống [9], là yếu tố quan trọng giúp cải thiện hoạt tính QXT cho các chất xúc tác quang hóa.



Hình 1: a) Giải đồ XRD; b) Phổ FTIR; c) Phổ UV-Vis và d) đồ thị theo Tauc của c) của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC và các mẫu composite ZCNBC

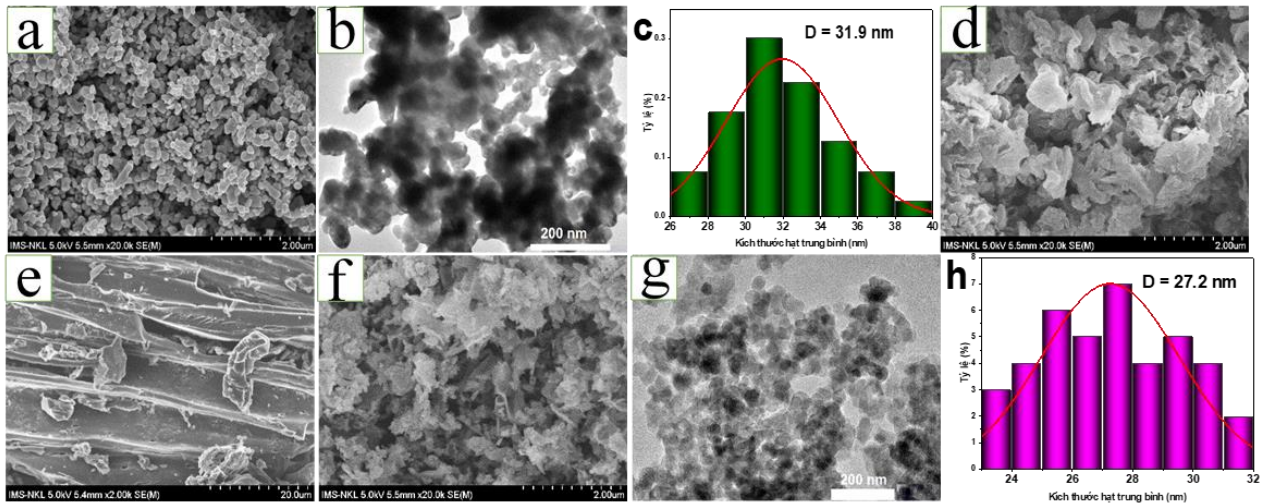
Tính chất quang của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC, và các mẫu composite ZCNBC được đánh giá bởi phổ hấp thụ UV-Vis trong giới hạn bước sóng từ 200 đến 800 nm. Mẫu BC hiển thị một dải hấp thụ nhẹ bao phủ toàn bộ vùng ánh sáng tử ngoại - khả kiến (Hình. 1c). Hình. 1c cho thấy rằng, các mẫu ZnO tinh khiết và g-C₃N₄ có cạnh hấp thụ quang di chuyển lên lần lượt ở các bước sóng khoảng 390 nm và 445 nm. Sau khi ZnO được phủ lên bề mặt của g-C₃N₄ và/hoặc BC cạnh hấp thụ quang của các mẫu composite ZCNBC đều có sự chuyển dịch đáng kể về các vùng có bước sóng > 445 nm. Để tính toán các giá trị năng lượng vùng cấm (E_g), quan hệ biểu đồ Tauc được sử dụng [7]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

Trong đó: α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck, ν là số sóng và A là hằng số. Giá trị năng lượng vùng cấm từ dữ liệu hấp thụ được tính toán bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ so với năng lượng photon $E_g = h\nu$ (Hình 1d). Giá trị E_g của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, ZCNBC0.25, ZCNBC0.50, ZCNBC0.75 và ZCNBC1.00 tính toán được

lần lượt là 3,18 eV, 2,79 eV, 2,87 eV, 2,53 eV, 2,50 eV và 2,41 eV (Bảng 1). Sự giảm giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZCNBC theo sự gia tăng hàm lượng BC trong thành phần composite ngụ ý rằng nó đã giúp tăng cường đáng kể khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy cho các composite. BC thể hiện vai trò này là do đặc tính hấp thụ quang mạnh tự nhiên vốn có của nó.

Kết quả quan sát SEM cho thấy mẫu ZnO ở dạng các hạt hình cầu kết tụ với nhau với kích thước trung bình khoảng 30-35 nm (SEM-Hình 2a, TEM-Hình 2b và Hình 2c). Mẫu g-C₃N₄ hiển thị các vảy g-C₃N₄ mỏng và chúng chồng lên nhau tạo ra các khe rỗng (Hình 2d). Mẫu BC vẫn còn có thể quan sát được dạng sợi và bề mặt của nó trông khá nhẵn bóng (Hình 2e). Mẫu ZCNBC0.50 (SEM-Hình 2f, TEM-Hình 2g và Hình 2h) bao gồm cả các hạt dạng nốt và dạng tấm với kích thước hạt trung bình của ZnO trong composite khoảng 27,2 nm và phân bố đồng đều hơn so với mẫu ZnO tinh khiết. Kết quả SEM và TEM cho thấy các hạt nano ZnO dường như đã được đính thành công lên bề mặt g-C₃N₄ và BC.



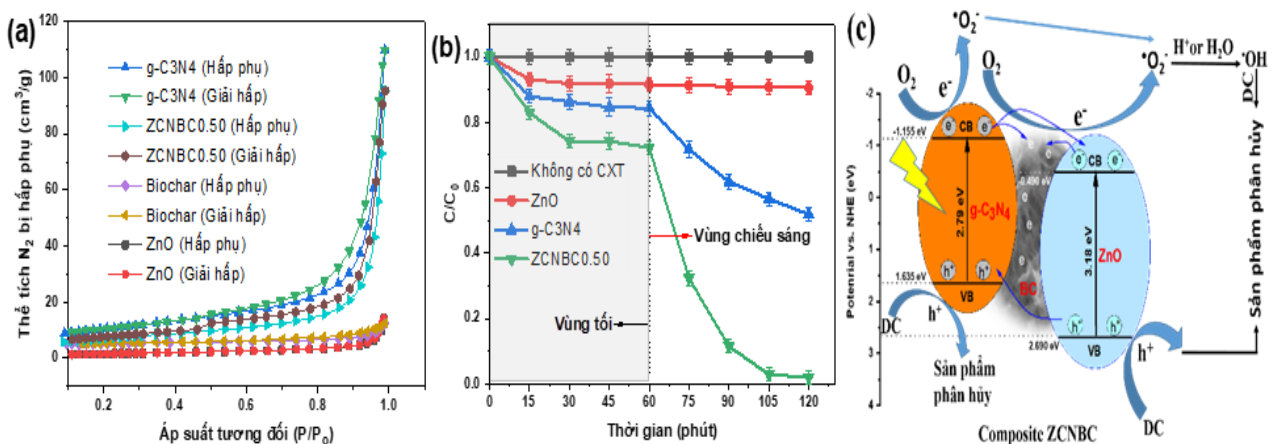
Hình 2: Ảnh SEM của (a) ZnO, (d) g-C₃N₄, (e) BC và (f) ZCNBC0.50; Ảnh TEM của (b) ZnO, (g) ZCNBC0.50; (c) và (h) là giản đồ phân bố kích thước hạt theo các ảnh TEM (b)-ZnO và (g)-ZCNBC0.50

Bảng 2: Các đặc trưng hấp phụ vật lý N₂ của các mẫu

	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	D_{pore} (nm)
ZnO	5,5	0,02	16,9
g-C ₃ N ₄	36,8	0,16	31,3
BC	22,8	0,01	12,4
ZCNBC0.50	25,1	0,14	28,9

Đặc tính bề mặt của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC, và ZCNBC0.50 được nghiên cứu từ sự hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ như được thể hiện ở Hình 3. Có thể thấy rằng sự hấp phụ/giải hấp N₂ của tất cả các mẫu trên đều thuộc đường đẳng nhiệt loại IV với vòng trễ kiểu H3 (Hình 3a) theo sự phân loại của IUPAC, chỉ ra rằng các mẫu này thuộc cấu trúc mesoporous [8]. Điều này cũng phù hợp khi giá trị đường kính mao quản

trung bình (D_{pore}) của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC, và ZCNBC0.50 lần lượt là 16,9 nm, 31,3 nm, 12,4 nm và 28,9 nm (Bảng 2), tức là nằm trong khoảng từ 2 nm < D_{pore} < 50 nm nên chúng thuộc kiểu cấu trúc mesoporous. Hình 3 còn cho thấy, mẫu g-C₃N₄, đặc biệt là mẫu ZCNBC0.50 trong khoảng áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,6 đến 1,0 có sự hấp phụ N₂ tăng đáng kể là do xuất hiện sự ngưng tụ mao quản và sự hấp phụ đa lớp N₂ trong mesoporous của hai loại vật liệu này. Kết quả phân tích BET cho thấy mẫu ZnO có diện tích bề mặt riêng bé nhất (5,5 m²/g), kể đến là BC (22,8 m²/g), tiếp theo là composite ZCNBC0.50 (25,1 m²/g) và lớn nhất là g-C₃N₄ (36,8 m²/g). Diện tích bề mặt riêng của composite ZCNBC0.50 lớn hơn gấp khoảng 5,2 lần so với ZnO tinh khiết, mà nguyên nhân do có sự hỗ trợ của g-C₃N₄ và BC vốn có diện tích bề mặt riêng lớn.



Hình 3: (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, BC và composite ZCNBC0.50; (b) Sự phân hủy quang của DC khi không có mặt chất xúc tác và có mặt ZnO, g-C₃N₄ và ZCNBC0.50 và (c) Sơ đồ biểu diễn cơ chế QXT trên composite ZCNBC

Hình 3b cho thấy rằng không có hiện tượng quang phân của DC sau 2 giờ chiếu xạ, chứng tỏ nó ổn định dưới bức xạ ánh sáng khả kiến với điều kiện vắng mặt chất xúc tác quang. Hình 3b còn cho thấy mẫu ZnO tinh khiết có khả năng phân hủy DC thấp do nó không thể bị kích thích bởi bức xạ ánh sáng khả kiến. Trong khi đó, mẫu composite ZCNBC thể hiện hoạt tính QXT cao hơn nhiều so với các mẫu ZnO và g-C₃N₄ thành phần. Hiệu suất phân hủy quang DC của các mẫu ZnO, g-C₃N₄, ZCNB0.25, ZCNBC0.50, ZCNBC0.75 và ZCNBC1.00 đạt ở các giá trị lần lượt là 9,50%, 48,01%, 87,20%, 98,91%, 95,10% và 89,76% (Bảng 1). Kết quả này chứng tỏ rằng việc ghép nối ZnO với g-C₃N₄ và phân bố chúng lên bề mặt BC đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính QXT trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng khả kiến cho composite xúc tác quang ZCNBC thu được. Điều này có thể được giải thích theo những luận giải tiếp theo dưới đây.

Thế vùng hóa trị (E_{VB}) và thế vùng dẫn (E_{CB}) của ZnO tính toán được lần lượt là 2,69 eV và -0,49 eV và của g-C₃N₄ là 1,635 eV và -1,155 eV. Do các vị trí E_{VB} và E_{CB} của ZnO và g-C₃N₄ khác nhau nên xảy ra hiệu ứng ghép nối giữa chúng [3]. ZnO tinh khiết khó bị kích thích bởi bức xạ khả kiến do độ rộng vùng cấm của nó lớn (3,18 eV). Do g-C₃N₄ có độ rộng vùng cấm hẹp (2,79 eV) nên bị kích thích bởi ánh sáng khả kiến để tạo ra các cặp electron-lỗ trống. Do E_{CB} của g-C₃N₄ (-1,155 eV) âm hơn so với E_{CB} của ZnO (-0,49 eV), các electron quang sinh trong CB của g-C₃N₄ sẽ di chuyển sang CB của ZnO và sau đó chúng tiếp tục được di chuyển đến bề mặt của composite ZCNBC [3]. Mặt khác, BC trên bề mặt của ZCNBC cũng có thể đón nhận trực tiếp các electron trên CB của ZnO hoặc g-C₃N₄ [10]. Các electron quang sinh trên bề mặt chất xúc tác sẽ tác dụng với O₂ hòa tan trong dung dịch và tạo ra các anion gốc superoxide •O₂⁻. Các gốc •O₂⁻ này sẽ tiếp tục phản ứng với các phân tử H₂O được hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác hoặc các ion H⁺ có mặt trong dung dịch để tạo thành các gốc hydroxyl •OH, để sau đó •OH tham gia vào quá trình phân hủy quang các phân tử DC [1]. Mặt khác, do thế E_{VB} của ZnO (2,69 eV) là dương hơn so với •OH/OH⁻ (1,99 eV) [11] nên các lỗ trống trong vùng hóa trị không thể phản ứng với các ion OH⁻ để tạo thành các gốc hydroxyl hoạt động •OH, thay vào đó chúng có thể oxy hóa trực tiếp các phân tử DC [1]. Cơ chế phân hủy quang DC trên composite ZCNBC dưới bức xạ ánh sáng khả kiến có thể có như được đề xuất ở Hình 3c.

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp và đánh giá ảnh hưởng của lượng BC đến cấu trúc và hoạt tính QXT của composite

ZCNBC. Kết quả cho thấy BC đã thể hiện vai trò ức chế sự phát triển tinh thể, cải thiện diện tích bề mặt riêng và thu hẹp năng lượng vùng cấm của ZnO. Composite được tổng hợp ở điều kiện tối ưu (tỷ lệ về khối lượng của ZnO(NO₃)₂.6H₂O/g-C₃N₄/BC = 7,437/1,5/0,5) đã tạo ra composite ZCNBC có đường kính hạt khoảng 27,2 nm, diện tích bề mặt riêng 25,1 m²/g, năng lượng vùng cấm 2,53 eV và có hiệu suất phân hủy quang DC (98,91%) cao hơn gấp khoảng 10,4 lần so với mẫu ZnO tinh khiết (~9,5%). Những kết quả này cho thấy rằng chất xúc tác quang ZnO/g-C₃N₄/biochar có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý kháng sinh trong nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài cấp Bộ GD&ĐT mã số B2022.SPD.562.07

Tài liệu tham khảo

1. E.M. Bayan, L.E. Pustovaya, M.G. Volkova, Environmental Technology & Innovation 24 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101822>
2. X. Yan, J. Qian, X. Pei, L. Zhou, R. Ma, M. Zhang, Y. Du, L. Bai, Environmental Research 199 (2021) 111264. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111264>
3. D. Das, P. Nandi, Solar Energy Materials and Solar Cells 248 (2022) 112002. [10.1016/j.solmat.2022.112002](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112002)
4. A. Balakrishnan, M. Chinthala, Chemosphere 297 (2022) 134190. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134190>
5. Y. Lu, Y. Cai, S. Zhang, L. Zhuang, B. Hu, S. Wang, J. Chen, X. Wang, Biochar 4 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00173-y>
6. W. Zhang, J. Yin, C. Chen, X. Qiu, Chemical Engineering Science 241 (2021) 116709. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116709>
7. K. Guan, P. Zhou, J. Zhang, L. Zhu, Journal of Molecular Structure 1203 (2020) 127425. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127425>
8. N.O. Rubangakene, A. Elwardany, M. Fujii, H. Sekiguchi, M. Elkady, H. Shokry, Chemical Engineering Research and Design 189 (2023) 636. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.003>
9. Y. Xie, Y. Zhuo, S. Liu, Y. Lin, D. Zuo, X. Wu, C. Li, P.K. Wong, Solar RRL 4 (2020) 1. <https://doi.org/10.1002/solr.201900440>
10. G. Rangarajan, A. Jayaseelan, R. Farnood, Journal of Cleaner Production 346 (2022) 131155. [10.1016/j.jclepro.2022.131155](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131155)
11. D. Zhang, J. Wang, C. Chen, Waste Manag 105 (2020) 49. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.030>