

TỔNG HỢP VẬT LIỆU g-C₃N₄/CuWO₄ CÓ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CAO TRONG VÙNG ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

Mai Hùng Thanh Tùng^{1*}, Nguyễn Thị Phương Lê Chi²,
Nguyễn Trí Quốc³, Nguyễn Thị Diệu Cẩm⁴

¹Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

²Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM

³Trường Cao đẳng Công Thương Miền Trung

⁴Trường Đại học Quy Nhơn

*Email: tungmht@hufi.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/6/2022; Ngày chấp nhận đăng: 25/11/2022

TÓM TẮT

Vật liệu composite g-C₃N₄/CuWO₄ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm tại nhiệt độ 530 °C. Vật liệu tổng hợp, được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét, phổ hồng ngoại và phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - nhìn thấy. Vật liệu lai ghép g-C₃N₄/CuWO₄ tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng nhìn thấy so với từng hợp phần g-C₃N₄ và CuWO₄ riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy kháng sinh tetracycline hydrochloride (TC) trên xúc tác g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄ cho thấy, hiệu suất phân hủy TC trên vật liệu lai ghép g-C₃N₄/CuWO₄ đạt 80,57% sau 3 giờ chiếu sáng, cao hơn so với vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ trong vùng ánh sáng nhìn thấy, nhờ gia tăng khả năng hấp thụ bức xạ nhìn thấy và hạn chế sự tái tổ hợp nhanh cặp điện tử và lỗ trống quang sinh dựa vào sơ đồ dạng Z.

Từ khoá: g-C₃N₄/CuWO₄, composite, quang xúc tác, tetracycline hydrochloride.

1. MỞ ĐẦU

Một trong số những chất bán dẫn đã thu hút nhiều sự chú ý hiện nay là graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) - một dạng chất bán dẫn polyme hữu cơ không kim loại, có cấu trúc lớp như graphene [1], được ứng dụng làm xúc tác quang tách nước tinh khiết [2] và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy [3]. Ưu điểm của vật liệu g-C₃N₄ là có nhiều lợi thế như có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV), diện tích bề mặt lớn, hình thái độc đáo. Tuy nhiên, nhược điểm của g-C₃N₄ tinh khiết là có tốc độ tái tổ hợp giữa lỗ trống và các điện tử quang sinh khá nhanh, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác không cao. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp biến tính g-C₃N₄ đã được áp dụng nhằm tăng hoạt tính xúc tác quang của g-C₃N₄. Chẳng hạn như pha tạp g-C₃N₄ với các nguyên tố phi kim khác như O, S,... [4, 5] hoặc lai ghép g-C₃N₄ với một số vật liệu bán dẫn khác như: SiO₂ [6], BiVO₄ [7], V₂O₅ [8], SnO₂ [9], WO₃ [10],.... Kết quả nghiên cứu cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite vượt trội hơn nhiều so với g-C₃N₄ và oxit riêng lẻ.

Bên cạnh đó, loại vật liệu tungstate AWO₄ (A: Bi, Co, Fe, Cu) đã thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học do tính chất quang xúc tác của loại vật liệu này mới được phát hiện và quan tâm nghiên cứu [11-13]. Nhìn chung, các vật liệu thuộc họ AWO₄ có độ rộng vùng cấm hẹp (nhỏ hơn 3,0 eV) nên chúng có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy, chúng có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ nói chung và các chất kháng sinh nói riêng.

Những công bố gần đây cho thấy, vật liệu FeWO₄ [13] không có khả năng quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ, còn vật liệu ZnWO₄ chỉ thể hiện khả năng quang xúc tác dưới tác dụng của các bức xạ trong vùng tử ngoại [12]. Trong khi đó, CuWO₄ với giá trị năng lượng vùng cấm nhỏ (2,1-2,3 eV), có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng nhìn thấy, do đó, CuWO₄ là ứng viên tiềm năng cho vật liệu xúc tác quang [14]. Đồng thời, việc tổng hợp vật liệu CuWO₄ tương đối đơn giản, nguồn nguyên liệu không đắt, có khả năng sản xuất trong phạm vi rộng. Do vậy, đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu, sử dụng làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy.

Tuy nhiên, cả g-C₃N₄ và CuWO₄ tinh khiết đều có tốc độ tái tổ hợp cặp điện tử và lỗ trống quang sinh khá cao [5, 6, 14], dẫn đến hiệu quả quang xúc tác không thực sự cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính g-C₃N₄ và CuWO₄ bằng nhiều tác nhân biến tính khác nhau nhằm làm tăng hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổ hợp.

Trong nghiên cứu này, g-C₃N₄/CuWO₄ được điều chế bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm với hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhằm ứng dụng để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Urea ((NH₂)₂CO), 98%, Merck; tetracycline hydrochloride (C₂₂H₂₅ClN₂O₈), > 98%, Sigma; sodium tungstate (Na₂WO₄.2H₂O), > 98%, Sigma; acid sulfuric (H₂SO₄) 93 - 98%, cupper nitrate (Cu(NO₃)₂.3H₂O) 99%, acid oxalic (H₂C₂O₄) 99%, Xilong. Nước cất hai lần được sử dụng trong tất cả thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

2.2.1.1. Tổng hợp vật liệu g-C₃N₄ từ urea

Urea được cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho vào chén sứ, bọc kín bằng nhiều lớp giấy trắng nhôm (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như làm tăng cường sự ngưng tụ tạo thành g-C₃N₄), đặt vào lò nung. Nung nóng mẫu ở nhiệt độ 530 °C và giữ nhiệt độ này trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Cuối cùng, lò được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, rồi nghiền mịn thành bột.

2.2.1.2. Tổng hợp vật liệu CuWO₄

Dung dịch Na₂WO₄ 0,2 M và Cu(NO₃)₂ 0,2 M thu được bằng cách hòa tan Na₂WO₄ và Cu(NO₃)₂ bằng nước cất, sau đó, hai dung dịch Na₂WO₄ 0,2 M và Cu(NO₃)₂ 0,2 M được trộn lẫn với nhau theo tỉ lệ thể tích 1:1 trong cốc thủy tinh. Cho Cetyl trimethyl ammonium bromide vào cốc thủy tinh trên, khuấy trong 2 giờ, thu được huyền phù màu xanh lá cây. Sau đó, huyền phù được chuyển vào bình Teflon và đem thủy nhiệt ở nhiệt độ 190 °C trong 12 giờ. Chất kết tủa thu được sau quá trình thủy nhiệt đem ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất, ethanol và sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ. Chất kết tủa sau khi sấy đem nung trong không khí ở 550 °C trong 4 giờ, thu được vật liệu CuWO₄ [15].

2.2.1.3. Tổng hợp vật liệu composite g-C₃N₄/CuWO₄

Bột CuWO₄ và g-C₃N₄ cho vào cốc theo tỉ lệ khối lượng g-C₃N₄/CuWO₄ là 15%, đem mẫu nghiền mịn. Sau đó, đem phân tán trong etanol, siêu âm trong thời gian 15 phút và nung ở nhiệt độ 530 °C trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút và làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Vật liệu thu được ký hiệu g-C₃N₄/CuWO₄.

2.2.2. Đặc trưng vật liệu

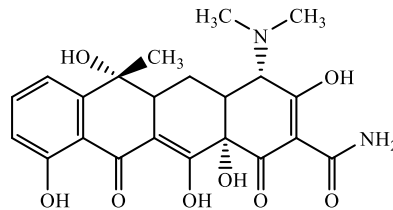
Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005, Bruker, Mỹ). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại – nhìn thấy (3101PC Shimadzu, Nhật). Đặc trưng các liên kết hóa học của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (Nicolet Magna-IR 760, Mỹ). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Jeol 5410 LV, Nhật).

2.2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Lấy 0,1 g xúc tác và 200 mL dung dịch TC 10 mg/L vào cốc 250 mL, dùng giấy bạc bọc kín cốc sau đó khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 2 giờ để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng. Gỡ giấy bạc và tiếp tục khuấy đều cốc hờ dưới điều kiện ánh sáng đèn led (220V - 30W, 41200LUX). Sau thời gian nhất định, dung dịch TC được lấy đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ TC còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 355 nm trên máy UV - Vis (CE-2011).

2.2.4. Tetracycline

Tetracycline là một loại kháng sinh điển hình, đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng cho người, thú y và nuôi trồng thủy sản, có thể gây ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người khi xâm nhập vào môi trường nước. Tetracycline đã được phát hiện ở các vùng nước khác nhau như nước mặt, nước ngầm và thậm chí cả nước uống [16]. Việc loại bỏ kháng sinh bao gồm cả tetracycline ra khỏi môi trường đã trở thành một vấn đề bắt buộc phải thực hiện. Tetracycline có cấu tạo hóa học như sau:

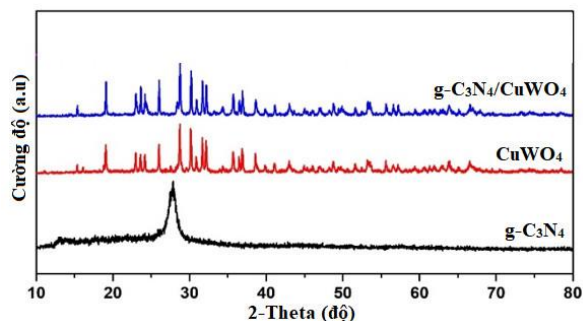


Hình 1. Tetracycline

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

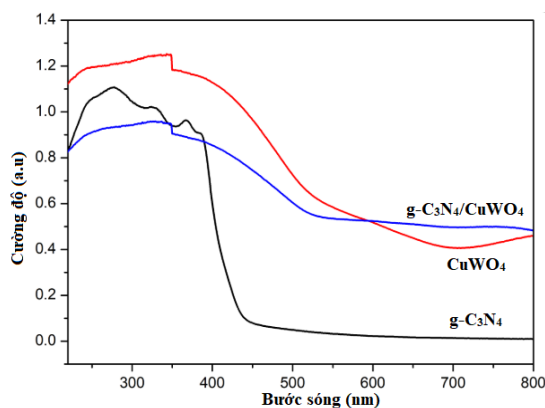
Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp được, các vật liệu g-C₃N₄ và CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄ được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄

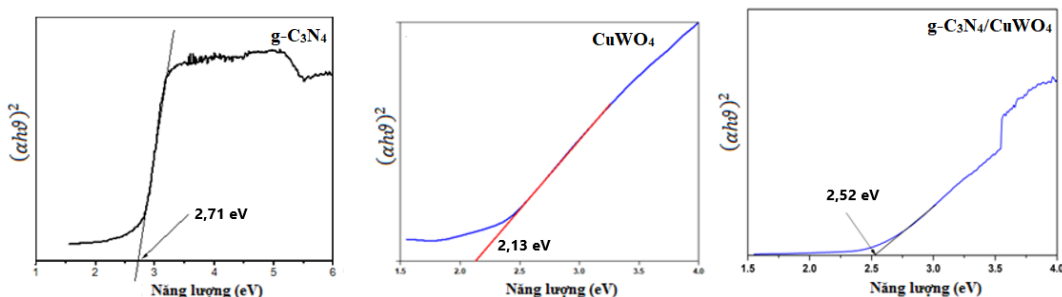
Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và composite - C₃N₄/CuWO₄ ở Hình 2 cho thấy, đối với vật liệu CuWO₄ có các đỉnh nhiễu xạ ở khoảng 2θ bằng 15,43°; 19,04°; 24,10°; 25,91°; 28,75°; 31,60°; 32,12°; 36,81°; 39,82° và 42,90° lần lượt ứng với các mặt (010), (100), (110), (011), (111), (002), (120), (102) đặc trưng cho sự tồn tại của CuWO₄ (theo thẻ chuẩn JCPDS: 88-0269) [17, 18], còn vật liệu g-C₃N₄ xuất hiện đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc 2θ bằng 27,401° là do sự sắp xếp của các hệ thống liên hợp thơm, tương ứng với mặt tinh thể (002), đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn vị trí góc 2θ là 13,012° là do sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị tri-s-triazin, tương ứng với mặt tinh thể (001) đặc trưng cho cấu trúc g-C₃N₄ (theo thẻ chuẩn JCPDS: 87-1526) [4, 6]. Trong khi đó, trên giản đồ XRD của vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả 2 hợp phần g-C₃N₄ và CuWO₄. Tuy nhiên, đỉnh nhiễu xạ của g-C₃N₄ tại vị trí góc 2θ bằng 13,012° không xuất hiện trên giản đồ do có cường độ thấp hơn nhiều so với đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ bằng 27,401°. Điều này chứng tỏ vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ đã được tổng hợp thành công.

Để xác định độ hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của các vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄, các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến, kết quả được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Phổ UV-Vis-DRS của g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄

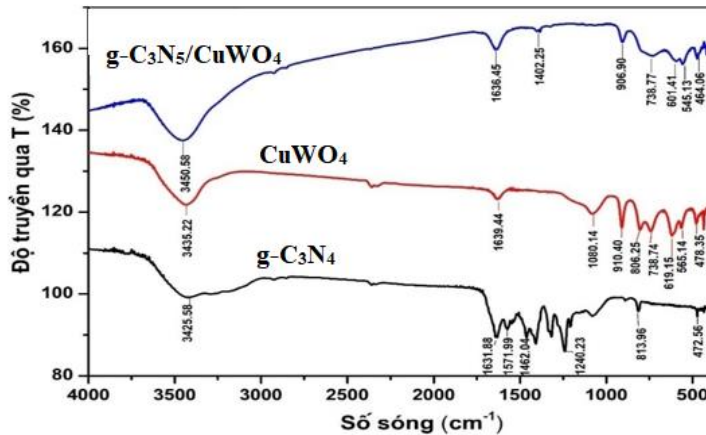
Kết quả từ phổ hấp thụ UV-Vis-DRS ở Hình 3 cho thấy, cả vật liệu g-C₃N₄ và CuWO₄ đều có một dải hấp thụ bức xạ bắt đầu từ vùng tử ngoại trải dài sang vùng nhìn thấy, nhưng vật liệu CuWO₄ có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng từ 400-700 nm mạnh hơn so với vật liệu g-C₃N₄. Bên cạnh đó, phổ UV-Vis-DRS của vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ có bờ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh hơn nhiều so với vật liệu g-C₃N₄ và gần tương đương với vật liệu CuWO₄ tinh khiết. Để xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu, chúng tôi sử dụng phương trình Kubelka-Munk và vẽ đồ thị sự phụ thuộc của hàm này vào năng lượng photon hấp thụ, kết quả được trình bày ở Hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của các vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄

Kết quả ở Hình 4 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ (2,52 eV) tổng hợp được giảm so với vật liệu g-C₃N₄ (2,71 eV) và CuWO₄ (2,13 eV), phù hợp với kết quả nghiên cứu gần đây của B. Neppolion và cộng sự [16]. Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm, cho phép dự đoán vật liệu composite tổng hợp được có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác hiệp trợ của cả hai hợp phần g-C₃N₄ và CuWO₄.

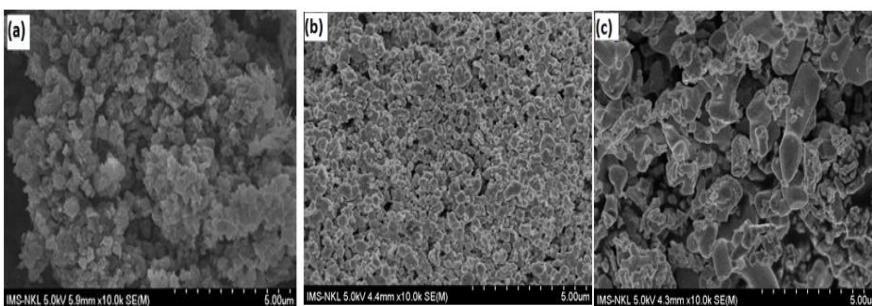
Các đặc điểm liên kết trong g-C₃N₄, CuWO₄ và vật liệu C₃N₄/CuWO₄ được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, kết quả được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Phổ hồng ngoại của vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄

Kết quả phổ hồng ngoại ở Hình 5 của vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ cho thấy, đối với phổ hồng ngoại của CuWO₄, các đỉnh hấp thụ tại 738,74 và 806,25 cm⁻¹ tương ứng với dao động đặc trưng của liên kết Cu-O, đỉnh hấp thụ tại 910,40 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết W-O trong cấu trúc WO₄²⁻ [19]. Đối với phổ hồng ngoại của g-C₃N₄ các đỉnh hấp thụ ở 813,96 cm⁻¹ tương ứng với dao động đặc trưng của liên kết C-N vòng thơm của đơn vị triazin, một số đỉnh có cường độ mạnh trong khoảng 1462,04-1240,23 cm⁻¹ cũng được cho là các dao động hóa trị của liên kết C-N ngoài vòng thơm, đỉnh ở 1631,78 và 1571,99 cm⁻¹ là dao động hóa trị của liên kết C=N. Các dải hấp thụ có đỉnh ở 3425,58 cm⁻¹ là dao động của các amin thứ cấp (melem) và sơ cấp (melamin) do sự hình thành liên kết hydro giữa các phân tử của chúng [1]. Đối với phổ hồng ngoại của vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄, đều xuất hiện đầy đủ các liên kết đặc trưng cho hai hợp phần g-C₃N₄ và CuWO₄. Kết quả này là phù hợp với kết quả phân tích giản đồ XRD của các vật liệu.

Để kiểm tra hình thái bề mặt ngoài của các mẫu vật liệu, chúng tôi tiến hành đặc trưng bằng phương pháp SEM, các kết quả được trình bày ở Hình 6.



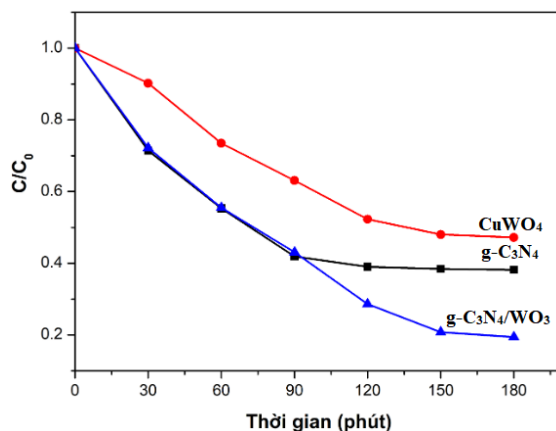
Hình 6. Ảnh SEM của các vật liệu g-C₃N₄ (a); CuWO₄ (b) và g-C₃N₄/CuWO₄ (c)

Từ ảnh SEM của mẫu vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ tổng hợp được cho thấy, vật liệu g-C₃N₄ có dạng cấu trúc lớp, vật liệu CuWO₄ là những hạt hình khối có kích

thước khoảng 0,5-1 μm . Đối với vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ có sự phân tán không đồng đều các hạt CuWO₄ trên bề mặt g-C₃N₄ tạo thành vật liệu lai ghép dạng Z, giúp giảm quá trình tái tổ hợp giữa electron (e⁻) và lỗ trống quang sinh (h⁺), từ đó làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu [16, 20].

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

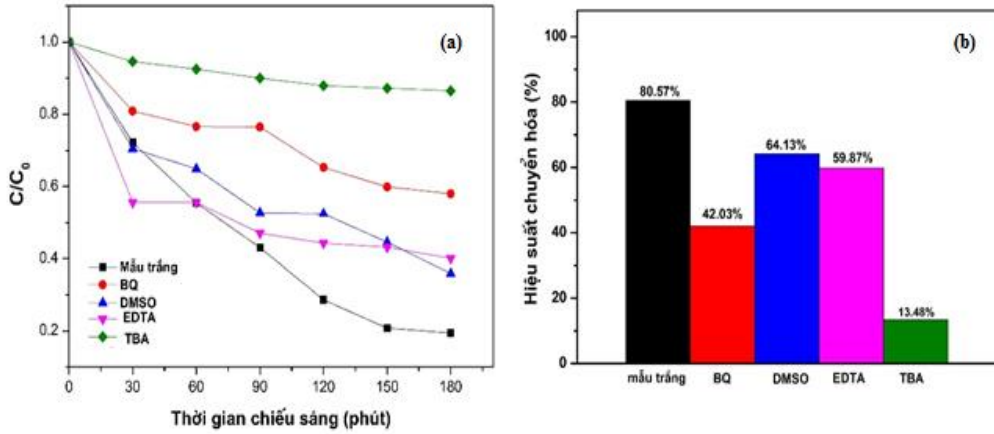
Sau khi khuấy hỗn hợp vật liệu xúc tác và dung dịch TC trong bóng tối 90 phút để quá trình hấp phụ-giải hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ tổng hợp được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa TC sau 180 phút được trình bày ở Hình 7.



Hình 7. Sự phụ thuộc C/C_0 của TC theo thời gian của các vật liệu g-C₃N₄, CuWO₄ và g-C₃N₄/CuWO₄

Kết quả ở Hình 7 chỉ ra rằng, hiệu suất phân hủy TC trên vật liệu g-C₃N₄ và CuWO₄ lần lượt là 60,95% và 52,79%. Trong khi đó, vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ đạt hiệu suất là 80,57%. Điều này là do sự hình thành g-C₃N₄ trên CuWO₄ đã có tác dụng hiệp trợ lẫn nhau, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và giúp khắc phục nhược điểm tái tổ hợp nhanh của g-C₃N₄ và CuWO₄. Do đó, vật liệu lai ghép g-C₃N₄/CuWO₄ có hiệu quả xúc tác quang cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Thật vậy, khi được chiếu sáng, các vật liệu bán dẫn sẽ hấp thụ ánh sáng có bước sóng thích hợp, hình thành các cặp electron và lỗ trống quang sinh. Các electron và lỗ trống quang sinh được hình thành, di chuyển đến bề mặt tiếp xúc và tương tác với các chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu như oxi và nước. Các electron ở vùng dẫn và các lỗ trống quang sinh lần lượt khử O₂ thành O₂^{•-} và oxi hóa H₂O thành HO[•]. Để khẳng định nhận định này, nhiều tác giả đã sử dụng các chất dập tắt (quencher) các chất trung gian làm cho chúng không hoạt động được.

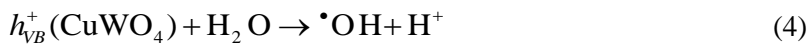
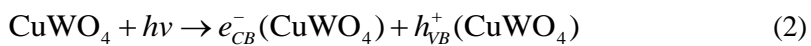
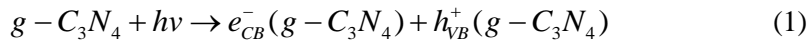
Trong thực nghiệm, để xác nhận các chất trung gian có mặt trong quá trình xúc tác quang, chúng tôi tiến hành khảo sát trên mẫu vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄. Quá trình xúc tác quang phân hủy TC được tiến hành ở những điều kiện giống nhau về lượng chất xúc tác, nồng độ TC, cường độ chiếu sáng, thời gian chiếu sáng nhưng so sánh với bốn loại chất dập tắt khác nhau. Các chất được chọn gồm: 1,4-Benzoquinone (BQ) được sử dụng để bẫy các gốc anion O₂^{•-}, tert-butyl alcohol (TBA) để bẫy các gốc hydroxyl (•OH), Dimethyl sulfoxit (DMSO) để bẫy các e⁻ và Disodium ethylene diamine tetracetic acid (2Na-EDTA) để bẫy h⁺. Các chất dập tắt này được cho cùng với 40 mg mẫu g-C₃N₄/CuWO₄, 80 ml TC 10 mg/L ngay tại thời điểm ban đầu xúc tác. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát xúc tác quang.

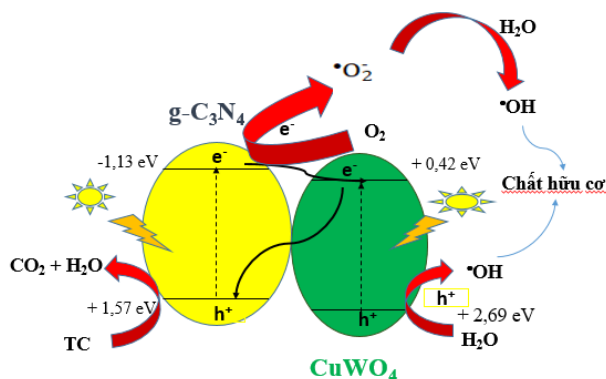


Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ của TC theo thời gian trên vật liệu $g-C_3N_4/CuWO_4$ (a) và hiệu suất chuyển hóa TC (b) trong 180 phút khi có mặt các chất dập tắt gốc tự do

Kết quả thu được ở Hình 8 cho thấy, khi có mặt các chất dập tắt BQ thì hiệu suất phân hủy TC trên vật liệu composite $g-C_3N_4/CuWO_4$ đạt 42,03%, sử dụng TBA thì hiệu suất đạt 13,48%. Trong khi đó, các chất dập tắt EDTA, DMSO hiệu suất phân hủy TC của vật liệu composite $g-C_3N_4/CuWO_4$ lần lượt là 59,87% và 64,13%. Điều này chứng tỏ gốc HO^\bullet và $O_2^{\bullet-}$ trong quá trình xúc tác quang phân hủy TC, chúng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác quang của vật liệu.

Khi vật liệu composite $g-C_3N_4/CuWO_4$ được kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của $g-C_3N_4$, chuyển từ vùng hóa trị đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O_2 hòa tan trong nước sinh ra $O_2^{\bullet-}$ là tác nhân chính oxy hóa phân tử hữu cơ thông qua các quá trình trung gian ngay tại vùng dẫn của $g-C_3N_4$, một phần điện tử từ vùng dẫn của $g-C_3N_4$ sẽ di chuyển xuống vùng dẫn của $CuWO_4$. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của $CuWO_4$ bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn, một phần điện tử từ vùng dẫn của $CuWO_4$ có thể chuyển sang vùng hóa trị của $g-C_3N_4$ hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống theo kiểu hệ Z. Các $h_{VB}^+(CuWO_4)$ có thể oxy hóa trực tiếp H_2O tạo thành HO^\bullet nhờ sự phù hợp về thế ở vùng hóa trị của $CuWO_4$ (+2,69 V), là dương hơn thế oxy hóa của cặp H_2O/HO^\bullet (+2,38 V), tác nhân HO^\bullet sẽ oxy hóa các chất hữu cơ ô nhiễm (Hình 9). Từ kết quả thực nghiệm, quá trình quang xúc tác có thể biểu diễn như sau:





Hình 9. Cơ chế xúc tác quang của vật liệu composite g-C₃N₄/CuWO₄

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu lai ghép g-C₃N₄/CuWO₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm. Vật liệu composite g-C₃N₄/CuWO₄ thu được có bờ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh hơn trong vùng bước sóng khoảng 500 đến 700 nm so với các hợp phần riêng lẻ g-C₃N₄ và CuWO₄, dẫn đến gia tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu lai ghép trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC cho thấy, vật liệu lai ghép có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn so với vật liệu g-C₃N₄ và CuWO₄ trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Đối với phản ứng phân hủy TC trên vật liệu g-C₃N₄/CuWO₄ cũng chỉ ra rằng gốc HO[•] và O₂^{•-} đóng một vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác quang phân hủy TC.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Quốc gia mã số ĐTĐLCN.33/21.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ma Y., Lei W., Cui Q., Zou G. - Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. *Applied Physics A* **94** (2) (2009) 387-392.
2. JiuqingWen, JunXie, XiaoboChen, XinLi - A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science* **391** (2017) 72-123.
3. Solehudin M., Sirimahachai U., Ali G. A. M., Chong K. F., Wongnawa S. - One-pot synthesis of isotype heterojunction g-C₃N₄-MU photocatalyst for effective tetracycline hydrochloride antibiotic and reactive orange 16 dye removal. *Advanced Powder Technology* **31** (2020) 1891-1902.
4. Jiang L., Yuan X., Zeng G., Chen X., Wu Z., Liang J., Zhang J., Wang H., and Wang H. - Phosphorus- and Sulfur-Codoped g-C₃N₄: Facile Preparation, Mechanism Insight, and Application as Efficient Photocatalyst for Tetracycline and Methyl Orange Degradation under Visible Light Irradiation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5** (2017) 5831-5841.
5. Wang K., Li Q., Liu B., Cheng B., Ho W., Wingkei, Yu J. - Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. *Appl. Catal. B* **176** (2015) 44-52.
6. Wang W., Fang J., Chen H. - Nano-confined g-C₃N₄ in mesoporous SiO₂ with improved quantum size effect and tunable structure for photocatalytic tetracycline antibiotic degradation. *Journal of Alloys and Compounds* **819** (2020) 153064.
7. Nguyen Le Minh Tri, Nguyen Thi Dieu Cam, Hai Dinh Pham, Doan Van Thuan, Thanh-Dong Pham, Van Tang Nguyen, Nguyen Tien Trung, Mai Hung Thanh Tung, Tran Thi

- Thu Phuong, Thi Thu Phuong Nguyen, Cao Van Hoang & Van Duong Dao - Development of g-C₃N₄/BiVO₄ binary component heterojunction as an advanced visible light-responded photocatalyst for polluted antibiotics degradation, *Topics in Catalysis* **63** (2020) 1206-1214.
8. El-Sheshtawy H. S., El-Hosainy H. M., Shoueir K. R., El-Mehasseb I. M., El-Kemary M. - Facile immobilization of Ag nanoparticles on g-C₃N₄/V₂O₅ surface for enhancement of post-illumination, catalytic, and photocatalytic activity removal of organic and inorganic pollutants. *Appl Surf Sci* **467-468** (2019) 268-276.
 9. Tran H. H., Nguyen P. H., Cao V. H., Nguyen L. T., Tran V. M., Le M. L. P., Kim S. J., Vo V. - SnO₂ nanosheets/graphite oxide/g-C₃N₄ composite as enhanced performance anode material for lithium ion batteries. *Chemical Physics Letters* **715** (2019) 284–292.
 10. Antoniadou M., Arfanis M. K., Ibrahim I. and Falaras P. - Bifunctional g-C₃N₄/WO₃ thin films for photocatalytic water purification. *Water* **11** (12) (2019) 2439.
 11. Kavitha B., Karthiga R. - Synthesis and characterization of CuWO₄ as nano-adsorbent for removal of Nile blue and its antimicrobial studies. *J. Mater. Environ. Sci.* **11** (1) (2020) 57-68.
 12. Zhang C., Zhang H., Zhang K., Li X., Leng Q. and Hu C. - Photocatalytic Activity of ZnWO₄: Band Structure, Morphology and Surface Modification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** (6) (2014) 14423-14432.
 13. Rajagop S., Bekenev V. L., Nataraj D., Mangalaraj D., and Khyzhun O. Y. - Electronic structure of FeWO₄ and CoWO₄ tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies. *Journal of Alloys and Compounds* **496** (1-2) (2010) 61-68.
 14. Askaria N., Beheshtia M., Mowlab D., Farhadiana M. - Synthesis of CuWO₄/Bi₂S₃ Z-scheme heterojunction with enhanced cephalixin photodegradation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* **394** (2020) 112463.
 15. Nguyen Le Minh Tri, Do Quang Trung, Doan Van Thuan, Nguyen Thi Dieu Cam, Talal Al Tahtamouni, Thanh-Dong Pham, Dao Sy Duc, Mai Hung Thanh Tung, Hoang Van Ha, Ngo Hong Anh Thu, Hoang Thu Trang - The advanced photocatalytic performance of V doped CuWO₄ for water splitting to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **45** (2020) 18186-18194.
 16. Vinesh V., Preeyanghaa M., NaveenKumar T.R., MuthupandianAshokkumar, Bianchi C.L., Neppoliana B. - Revealing the stability of CuWO₄/g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic tetracycline degradation from the aqueous environment and DFT analysis. *Environmental Research* **207** (2022) 112112.
 17. Aaron D. Proctor, Shobhana Panuganti and Bart M. Bartlett - CuWO₄ as a photocatalyst for room temperature aerobic benzylamine oxidation. *Chem. Commun.* **54** (2018) 1101-1104.
 18. Kannan S., Mohanraj K., Sivakumar G. - Preparation of Bifunctional CuWO₄-Based Heterostructure Nanocomposites for Noble-Metal-Free Photocatalysts. *Chemistryselect* **2** (16) (2017) 4484-4498.
 19. Pourmortazavi S. M., Rahimi-Nasrabadi M., Khalilian-Shalamzari M., Ghaeni H. R., and Hajimirsadeghi - Facile Chemical Synthesis and Characterization of Copper Tungstate Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **24** (2) (2013) 333–339.
 20. Zhou S., Wang Y., Zhao G., Li C., Liu L., and Jiao F. - Enhanced visible light photocatalytic degradation of rhodamine B by Z-scheme CuWO₄/g-C₃N₄ heterojunction. *J. Mater Sci: Mater Electron* **32** (2021) 2731-2743.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF g-C₃N₄/CuWO₄ COMPOSITE WITH HIGH PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT

Mai Hung Thanh Tung^{1*}, Nguyen Thi Phuong Le Chi²,
Nguyen Tri Quoc³, Nguyen Thi Dieu Cam⁴

¹*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

²*Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment*

³*Mien Trung Industry and Trade College*

⁴*Quy Nhon University*

*Email: tungmht@hufi.edu.vn

Two-component graphitic carbon nitride and copper tungstate (g-C₃N₄/CuWO₄) composite photocatalyst was successfully synthesized by a sonication-assisted calcination method at various temperatures of 530 °C. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS), and Scanning electron microscope (SEM). The absorption of g-C₃N₄/CuWO₄ is enhanced distinctly in the visible light region compared to that of pure g-C₃N₄ and CuWO₄. The tetracycline (TC) degradation evaluated the photocatalytic performance of material. Results show that, the photocatalytic degradation efficiency of TC by g-C₃N₄/CuWO₄ under visible light irradiation reaches 80.57% after 3 hours. The enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄/CuWO₄ composite was predominantly attributed to the synergistic effect, which increased visible-light absorption and facilitated the efficient separation of photoinduced electrons and holes (Z-scheme).

Keywords: g-C₃N₄/CuWO₄, composite, photocatalytic activity, tetracycline, visible light.