



Original Article

# Development of Heterojunction C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as New Photocatalysts for Degradation of Antibiotic Pollutants in Aqueous Environment

Nguyen Thi Phuong Le Chi<sup>1,\*</sup>, Le Thi Chep<sup>2</sup>, Pham Thi Yen Nhi<sup>2</sup>,  
Nguyen Vu Ngoc Mai<sup>2</sup>, Nguyen Thi Lieu<sup>2</sup>, Nguyen Tri Quoc<sup>3</sup>, Nguyen Dinh Doc<sup>2</sup>,  
Mai Hung Thanh Tung<sup>4</sup>, Tran Thi Thu Phuong<sup>2</sup>, Nguyen Thi Dieu Cam<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, 236B Le Van Sy, Ho Chi Minh, Vietnam*

<sup>2</sup>*Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong, Quy Nhon, Vietnam*

<sup>3</sup>*Mien Trung Industry And Trade College, 251 Nguyen Tat Thanh, Tuy Hoa, Vietnam*

<sup>4</sup>*HCMC University of Industry and Trade, 140 Le Trong Tan, Ho Chi Minh, Vietnam*

Received 14<sup>th</sup> June 2024

Revised 26<sup>th</sup> September 2024; Accepted 11<sup>th</sup> October 2024

**Abstract:** C-TiO<sub>2</sub> was effectively hybridized with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the varies mass ratio of C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10, 20, 30 và 40%) to highly improve its photocatalytic activity for degradation of tetracycline (TC). The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis DRS), Photoluminescence (PL) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). As compared with C-TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the decoration of C-TiO<sub>2</sub> on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> led to formation of C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction to effectively prevent the charge recombination in each material and exhibit great increases in visible light adsorption. The obtained PL and UV-Vis DRS indicated C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material, which the C-TiO<sub>2</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mass ratio was 20% showed the strongest tetracycline degradation efficiency (84.24%). With the further increasing in C-TiO<sub>2</sub> content in C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, photocatalytic degradation efficiency decreased. This was because the excessed C-TiO<sub>2</sub> hindered optical absorption for electron-hole separation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the excessed C-TiO<sub>2</sub> decorating on the surface g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> could also act as centers for electron-hole recombination leading to decrease photocatalytic degradation efficiency of the C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Keywords:** C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, recombination, photocatalytic activity, visible light, tetracycline.

\* Corresponding author.

E-mail address: [nguyenphuonglechi@gmail.com](mailto:nguyenphuonglechi@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5606>

# Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang mới C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ứng dụng phân hủy chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước

Nguyễn Thị Phương Lê Chi<sup>1,\*</sup>, Lê Thị Chép<sup>2</sup>, Phạm Thị Yên Nhi<sup>2</sup>,  
Nguyễn Vũ Ngọc Mai<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Liễu<sup>2</sup>, Nguyễn Trí Quốc<sup>3</sup>, Nguyễn Đình Dốc<sup>2</sup>,  
Mai Hùng Thanh Tùng<sup>4</sup>, Trần Thị Thu Phương<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Diệu Cẩm<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh,  
236B Lê Văn Sỹ, Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Cao đẳng Công thương Miền trung, 251 Nguyễn Tất Thành, Tuy Hòa, Việt Nam

<sup>4</sup>Trường Đại học Công thương Thành phố Hồ Chí Minh, 140 Lê Trọng Tấn, Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nhận ngày 14 tháng 6 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 26 tháng 9 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 10 năm 2024

**Tóm tắt:** C-TiO<sub>2</sub> được lai ghép với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ở các tỷ lệ khối lượng C-TiO<sub>2</sub>: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> khác nhau (10, 20, 30 và 40%) nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang phân hủy kháng sinh tetracycline (TC). Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ phân xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV-Vis DRS), phương pháp phổ quang phát quang (PL) và phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả phổ PL và UV-Vis DRS cho thấy, so với vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thì các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có khả năng hạn chế sự tái tổ hợp giữa các điện tử - lỗ trống và khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt hơn. Vật liệu C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ứng với tỷ lệ khối lượng C-TiO<sub>2</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là 20% có hiệu suất phân hủy tetracycline (84,24%) trong vùng ánh sáng nhìn thấy cao hơn các vật liệu còn lại. Khi hàm lượng C-TiO<sub>2</sub> trong vật liệu lai ghép tiếp tục tăng, hiệu suất phân hủy tetracycline giảm, có thể do lượng C-TiO<sub>2</sub> tăng thêm đã cản trở sự hấp thụ quang và là trung tâm tái tổ hợp điện tử và lỗ trống dẫn đến giảm hiệu suất phân hủy của vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Từ khóa:** C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tái tổ hợp, hoạt tính quang xúc tác, ánh sáng nhìn thấy, tetracycline.

## 1. Mở đầu

Trong số các vật liệu làm xúc tác quang bán dẫn đã được nghiên cứu rộng rãi hiện nay thì TiO<sub>2</sub> được nghiên cứu nhiều nhất. Tuy nhiên, nhược điểm chính của TiO<sub>2</sub> có năng lượng vùng cấm rộng khoảng 3,2 eV nên nó chỉ hoạt động trong vùng ánh sáng tử ngoại điều này hạn chế khả năng ứng dụng của TiO<sub>2</sub> thuần trong vùng ánh sáng nhìn thấy hoặc ánh sáng mặt trời [1, 2]. Để TiO<sub>2</sub> có khả năng hấp thụ ánh sáng trong

vùng nhìn thấy, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc pha tạp kim loại (như Cu, Zn, Fe, Cr, W,...) hoặc phi kim (C, B, S, N, F, Cl,...) vào mạng tinh thể của TiO<sub>2</sub> nhằm làm giảm năng lượng vùng cấm, mở rộng phạm vi hoạt động xúc tác quang của TiO<sub>2</sub> trong vùng ánh sáng nhìn thấy [3-6]. Trong đó, pha tạp carbon vào cấu trúc TiO<sub>2</sub> đã được nghiên cứu và thu được kết quả đáng chú ý hiệu suất xúc tác quang được cải thiện rõ rệt [3]. Thêm vào đó, vật liệu TiO<sub>2</sub> sau khi pha tạp cũng không tránh khỏi nhược điểm cố hữu của vật liệu có năng lượng vùng cấm hẹp là sự tái tổ hợp nhanh giữa các electron và lỗ trống quang sinh, để khắc phục

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenvphuonglechi@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5606>

yếu điểm này, vật  $\text{TiO}_2$  pha tạp thường được lai ghép với các vật liệu bán dẫn khác [7-9].

Gần đây, một dạng chất bán dẫn polymer hữu cơ không kim loại - graphite carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) với cấu trúc lớp như graphen, đã thu hút nhiều sự chú ý trong việc ứng dụng làm xúc tác quang tách nước và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  có nhiều ưu điểm như có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV), diện tích bề mặt lớn, cấu trúc lớp,...  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  có thể ở vùng dẫn âm hơn so với thế khử của oxygen nên phù hợp cho quá trình khử oxygen thành  $\cdot\text{O}_2^-$ . Đây là tác nhân trung gian tạo gốc  $\text{HO}\cdot$  để phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm [10-12]. Tuy nhiên,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [3] tinh khiết có tốc độ tái tổ hợp giữa các lỗ trống và điện tử quang sinh khá nhanh, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác không cao. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp đã được áp dụng để tăng hoạt tính xúc tác quang của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Chẳng hạn như pha tạp  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  với các nguyên tố phi kim khác như N, O, S,... [13, 14] và nổi bật lên là phương pháp kết hợp  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  với các vật liệu bán dẫn khác như:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,... [15-17].

Nhờ năng lượng vùng cấm hẹp, vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  đều có khả năng tạo ra electron quang sinh tại vùng dẫn và lỗ trống quang sinh tại vùng hoá trị khi được kích thích bởi ánh sáng ở vùng nhìn thấy. Thêm vào đó, thế năng ở vùng dẫn của C-TiO<sub>2</sub> thấp hơn so với thế năng ở vùng hoá trị của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , nên các electron sinh ra trên vùng dẫn của C-TiO<sub>2</sub> sẽ dễ dàng chuyển dịch sang vùng hoá trị của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , do đó hạn chế được sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống quang sinh tạo ra bởi C-TiO<sub>2</sub> và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Nói cách khác, thời gian sống của các electron và lỗ trống quang sinh trong hệ vật liệu tăng lên, giúp nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Có thể thấy hệ vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  vừa có thể khử vùng dẫn phù hợp (âm hơn thế khử của  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$ ) để có thể tham gia vào quá trình khử  $\text{O}_2$  tạo thành gốc  $\cdot\text{O}_2^-$ , vừa có thể oxy hoá vùng hoá trị phù hợp (dương hơn thế oxy hoá của  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ) để có thể tham gia vào quá trình oxy hoá  $\text{H}_2\text{O}$  tạo thành  $\cdot\text{OH}$ . Việc kết hợp hai loại vật liệu xúc tác C-TiO<sub>2</sub> và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  sẽ giúp tận dụng đồng thời

được cả tính khử cũng như tính oxy hoá tương ứng của các electron và lỗ trống quang sinh.

Hiện nay, sự hiện diện của kháng sinh trong nước đang là mối quan ngại đáng kể vì những tác động tiêu cực đến môi trường. 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. Việc loại bỏ kháng sinh nói chung và tetracycline nói riêng ra khỏi môi trường đã trở thành một vấn đề bắt buộc phải thực hiện.

Do vậy, trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác quang C-TiO<sub>2</sub>/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  đã được tổng hợp nhằm ứng dụng phân hủy chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

#### 2.1.1. Tổng hợp vật liệu C-TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> pha tạp carbon (C-TiO<sub>2</sub>) được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt [12]. Đầu tiên cho 1 mL TTIP (Titanium tetraisopropoxide) hòa tan trong 40 mL EG (ethylene glycol) ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm từng giọt vào 40 mL nước khử ion, khuấy mạnh trong 30 phút. Tiếp theo, dung dịch huyền phù được cho vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Hỗn hợp thu được để nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm thu được đem ly tâm và rửa sạch bằng nước cất và ethanol tuyệt đối để loại bỏ EG còn sót lại trên bề mặt. Kết tủa sau khi được làm sạch được sấy khô ở 80 °C trong tủ sấy.

#### 2.1.2. Tổng hợp vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Urea được cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho vào chén sứ, bọc kín bằng nhiều lớp giấy trắng nhôm (nung trong điều kiện yếm khí), đặt vào lò nung. Nung nóng mẫu ở các nhiệt độ 530 °C và giữ nhiệt độ này trong 2 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, thu được vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [14].

### 2.1.3. Tổng hợp vật liệu C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ của siêu âm. Hỗn hợp C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trộn, nghiền, phân tán vào dung môi etanol, đem siêu âm 20 phút. Sau đó, cho hỗn hợp bay hơi đến khô, nung mẫu ở nhiệt độ 530 °C (trong điều kiện yếm khí) và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Cuối cùng, lò được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Tỷ lệ khối lượng C-TiO<sub>2</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lần lượt là 10% (CTC-1), 20% (CTC-2), 30% (CTC-3) và 40% (CTC-4). Các mẫu vật liệu được ký hiệu chung là CTC-x.

### 2.2. Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) (3101PC Shimadzu). Đặc tính tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh được xác định bằng phổ quang phát quang (PL) (Fluoromax-4, Jobin-Yvon Co, France). Sự có mặt của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (thiết bị Jeol 5410).

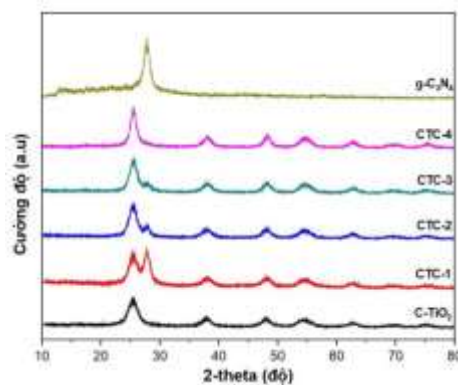
### 2.3. Thí nghiệm phân hủy TC

Cho 0,1 gam xúc tác và 200 mL dung dịch TC (10 mg/L) vào cốc 500 mL, khuấy trên máy khuấy từ trong bóng tối với thời gian 2 giờ (2 giờ là thời gian đạt cân bằng hấp phụ) để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng, lấy 8 mL đem ly tâm (tốc độ 2500 vòng/phút trong 15 phút). Sau đó, tiếp tục khuấy hỗn hợp dưới điều kiện ánh sáng đèn led (220V - 30W). Dừng khuấy với thời gian tương ứng t = 30 phút; 60 phút 90 phút, 120 phút, 150 phút và 180 phút, hút khoảng 8 ml mẫu đem ly tâm lấy phần dung dịch trong. Nồng độ TC của các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 355 nm trên máy UV - Vis (CE-2011).

## 3. Kết quả và thảo luận

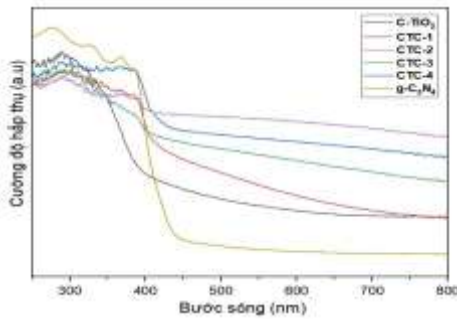
### 3.1. Đặc trưng vật liệu

Để xác định các hợp phần trong vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và các vật liệu lai ghép CTC-x. Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1. Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1 của vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và các mẫu vật liệu lai ghép CTC-1; CTC-2; CTC-3 và CTC-4 cho thấy, đối với vật liệu C-TiO<sub>2</sub> xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase có cường độ mạnh và sắc nét tại vị trí 2θ bằng 25,45; 37,25; 49,95 và 55,06° tương ứng với các mặt tinh thể (101); (103); (200) và (211) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub> (theo thẻ chuẩn JCPDS: 21-1272). Trên giản đồ XRD của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xuất hiện đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc 2θ bằng 27,40° 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 13,01° 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (theo thẻ chuẩn JCPDS 87-1526). Trong khi đó, trên giản đồ XRD của các vật liệu lai ghép CTC-1; CTC-2; CTC-3 đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả 2 hợp phần vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub>, còn vật liệu CTC-4 chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hợp phần C-TiO<sub>2</sub>, điều này có thể được giải thích là do hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong CTC-4 giảm và phân bố khá đồng đều trong vật liệu lai ghép.



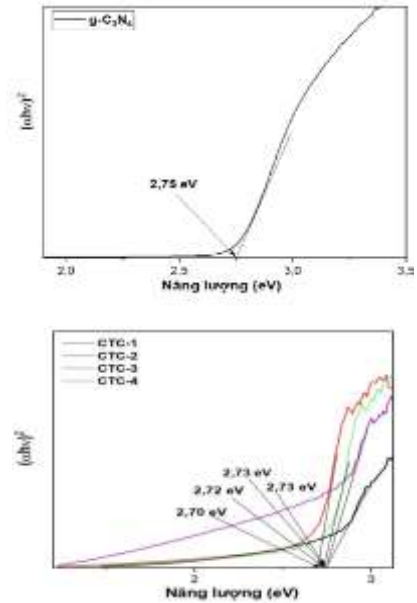
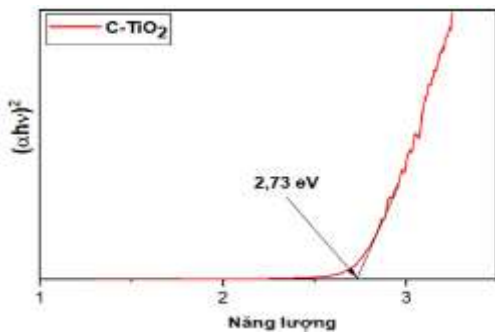
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x.

Để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu tổng hợp được, các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x được đặc trưng bằng phương pháp phổ UV-Vis DRS và kết quả được trình bày ở Hình 2. Kết quả ở Hình 2 cho thấy, vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bờ hấp thụ đều nằm ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Đối với các mẫu vật liệu lai ghép CTC-x có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy mạnh hơn so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub>. Trong đó, vật liệu lai ghép CTC-2 là có bờ hấp thụ ở vùng ánh sáng nhìn thấy mạnh nhất. Như vậy, các mẫu vật liệu lai ghép được tổng hợp ở các tỉ lệ khối lượng C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> khác nhau đều có đỉnh và bờ hấp thụ nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Điều này cho phép dự đoán các vật liệu lai ghép CTC-x có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 2. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x.

Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và các vật liệu lai ghép CTC-x được xác định dựa vào đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk  $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$ , kết quả được thể hiện ở Hình 3 và Bảng 1.



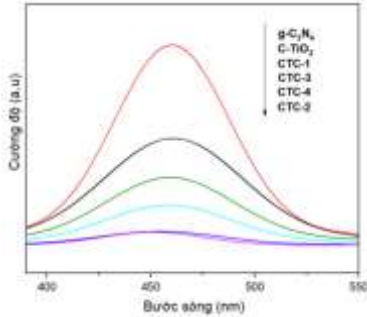
Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x.

Kết quả giá trị năng lượng vùng cấm ở Bảng 1 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> theo phương pháp Kubelka-Munk lần lượt là 2,73 và 2,75 eV, mẫu vật liệu lai ghép CTC-2 có năng lượng vùng cấm bằng 2,70 eV, giá trị này nhỏ nhất trong số các vật liệu lai ghép tổng hợp nhưng sự giảm này cũng không đáng kể so với giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> riêng lẻ. Mặt khác, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu bán dẫn còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác. Do vậy, các vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x tiếp tục được đặc trưng bằng phương pháp phổ quang phát quang. Kết quả được trình bày ở Hình 4.

Bảng 1. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x

Vật liệu	E <sub>bg</sub> (eV)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,75
C-TiO <sub>2</sub>	2,73
CTC-1	2,73
CTC-2	2,70
CTC-3	2,72
CTC-4	2,73

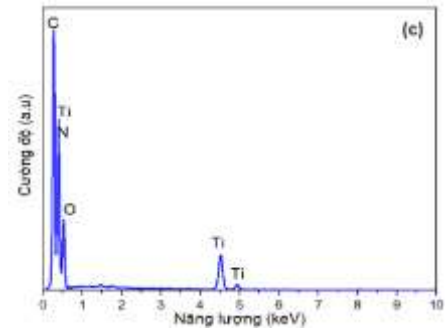
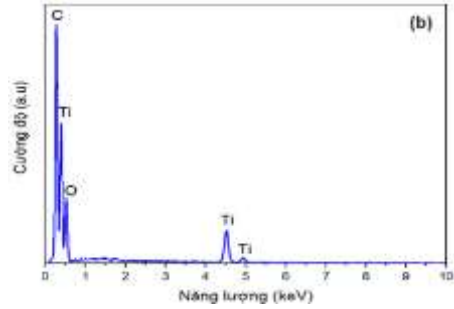
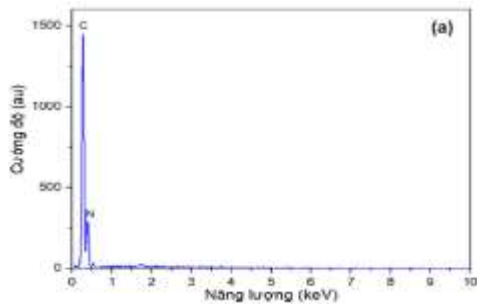
Phổ quang phát quang các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x được trình bày ở Hình 4.



Hình 4. Phổ quang phát quang các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x.

Từ kết quả phổ quang phát quang ở Hình 4 cho thấy, có sự giảm đáng kể cường độ phát quang của các vật liệu CTC-x so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub> riêng lẻ. Các mẫu vật liệu lai ghép khi bị kích thích ở bước sóng 300 nm, có cực đại phát xạ mạnh ở khoảng 450 - 475 nm, trong đó mẫu vật liệu lai ghép CTC-2 có cường độ phát xạ thấp hơn nhiều so với các mẫu vật liệu lai ghép các tỉ lệ khối lượng của C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> khác. Kết quả PL đã chứng minh sự tái tổ hợp cặp electron và lỗ trống của CTC-2 là nhỏ nhất, cụ thể cường độ phổ PL của các mẫu vật liệu giảm theo thứ tự: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > C-TiO<sub>2</sub> > CTC-1 > CTC-3 > CTC-4 > CTC-2. Điều này chứng tỏ vật liệu CTC-2 có sự tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh được hạn chế hiệu quả hơn so với các vật liệu lai ghép còn lại trong vùng khảo sát. Do đó, vật liệu CTC-2 được dự đoán khả năng hoạt động quang xúc tác cao hơn các vật liệu lai ghép khác.

Để xác định thành phần các nguyên tố có mặt trong các vật liệu CTC-2, vật liệu được đặc trưng bằng phổ EDX.



Hình 5. Phổ EDX của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a), C-TiO<sub>2</sub> (b), và CTC-2 (c).

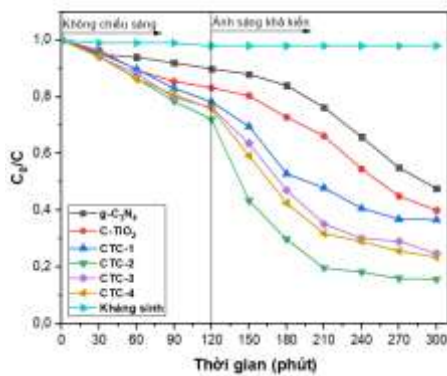
Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C-TiO<sub>2</sub> và CTC-2 được thể hiện ở Hình 5. Đối với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xuất hiện đỉnh phổ đặc trưng cho C tại mức năng lượng 0,28 keV, đỉnh phổ đặc trưng cho N xuất hiện tại mức năng lượng 0,40 keV [18]. Đối với vật liệu C-TiO<sub>2</sub> có các đỉnh đặc trưng cho Ti lần lượt xuất hiện tại các mức năng lượng 0,4; 4,49 và 4,92 keV, đỉnh đặc trưng cho O xuất hiện tại mức năng lượng 0,53 keV, đỉnh đặc trưng cho C xuất hiện tại mức năng lượng 0,28 keV [19]. Từ phổ EDX của vật liệu lai ghép CTC-2 cho thấy xuất hiện đầy đủ các đỉnh phổ đặc trưng cho cả ba hợp phần vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và không có sự xuất hiện của nguyên tố khác. Như vậy, vật liệu vật liệu lai ghép CTC-2 đã được tổng hợp thành công và có độ tinh khiết cao.

### 3.2. Hoạt tính quang xúc tác

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và các vật liệu lai ghép CTC-x, trước tiên chúng tôi khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, kết quả thực nghiệm cho thấy, dung lượng hấp phụ TC của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và CTC-x tăng trong 120 phút

đầu, sau 120 phút hầu như dung lượng hấp phụ không thay đổi. Do vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu trên được xác định là 120 phút. Từ đó, chọn nồng độ của dung dịch TC tại thời điểm 120 phút là nồng độ đầu để khảo sát hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu CTC-x.

Kết quả độ chuyển hóa TC được trình bày ở Hình 6. Kết quả ở Hình 6 chỉ ra rằng, khi so sánh 4 mẫu vật liệu C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với các mẫu đơn C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, thì vật liệu CTC-2 có hoạt tính cao nhất trong vùng khảo sát. Cụ thể, sau 180 phút xử lý thì hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub> lần lượt là 52,34% và 60,06%. Trong khi đó, vật liệu CTC-2 đạt hiệu suất là 84,24%, còn đối với các vật liệu CTC-1, CTC-3, CTC-4 độ chuyển hóa TC lần lượt đạt 62,25; 78,22 và 78,89%. Điều này là do sự hình thành g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên C-TiO<sub>2</sub> đã có tác dụng hiệp trợ lẫn nhau, giúp khắc phục nhược điểm tái tổ hợp nhanh của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub>.

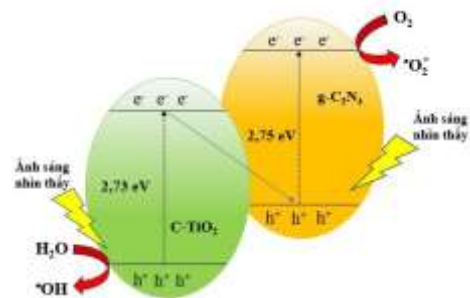


Hình 6. Sự phụ thuộc C/C<sub>0</sub> của TC theo thời gian chiếu sáng của các vật liệu C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, và CTC-x.

### 3.3. Giải thích cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Khi vật liệu lai ghép CTC-2 được kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử trên vùng hoá trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sẽ chuyển đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O<sub>2</sub> hoà tan trong nước sinh ra gốc <sup>•</sup>O<sub>2</sub> ngay tại vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, một phần điện tử từ vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sẽ di chuyển xuống vùng dẫn của C-TiO<sub>2</sub>. Trong khi đó, khi

bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của C-TiO<sub>2</sub> bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn, điện tử từ vùng dẫn của C-TiO<sub>2</sub> có thể chuyển sang vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống theo kiểu hệ Z. Khi đó, lỗ trống ở vùng hóa trị của C-TiO<sub>2</sub> có thể oxy hóa dương hơn thế oxy hoá của <sup>•</sup>OH/H<sub>2</sub>O nên oxy hóa được nước thành gốc <sup>•</sup>OH và gốc <sup>•</sup>OH sẽ phản ứng với TC tạo thành các sản phẩm phân hủy. Quá trình phân hủy TC của vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể mô tả ở Hình 7.



Hình 7. Cơ chế phân hủy TC của vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm. Vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tổng hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh so với từng hợp phần C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC trên xúc tác C-TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho thấy, hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu lai ghép C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ứng với tỷ lệ khối lượng C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 20%) đạt 84,24% sau 180 phút xử lý, giá trị này cao hơn so với hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu C-TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong vùng ánh sáng khả kiến do hạn chế sự tái tổ hợp của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh trong vật liệu lai ghép.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong khuôn khổ đề tài cấp Nhà nước, mã số ĐTĐL.CN.33/21.

### Tài liệu tham khảo

- [1] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, The Feasibility of using Combined  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis-SBR Process for Antibiotic Wastewater Treatment, Desalination, Vol. 272, 2011, pp. 218-224.
- [2] D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. Xekoukoulotakis, D. Venieri, D. Mantzavino, Degradation, Mineralization and Antibiotic Inactivation of Amoxycillin by UV-A/ $\text{TiO}_2$  Photocatalysis, J. Environ. Manag., Vol. 98, 2012, pp. 168-174.
- [3] S. Ma, J. Gu, Y. Han, Y. Gao, Y. Zong, Z. Ye, J. Xue, Facile Fabrication of C-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Tetracycline, ACS Omega, Vol. 4, No. 25, 2019, pp. 21063-21071.
- [4] Y. Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar, Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped  $\text{TiO}_2$  under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths Via Conceptual DFT, Chem. Eng. J., Vol. 184, 2012, pp. 113-124.
- [5] Q. Gao, F. Si, S. Zhang, Y. Fang, X. Chen, S. Yang, Hydrogenated F-doped  $\text{TiO}_2$  for Photocatalytic Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation, Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 44, No. 16, 2019, pp. 8011-8019.
- [6] M. Wang, J. Han, Y. Hu, and R. Guo, Mesoporous C, N-codoped  $\text{TiO}_2$  Hybrid Shells with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance, RSC Adv., Vol. 7, 2017, pp. 15513-15520.
- [7] Z. Lu, L. Zeng, W. Song, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, In Situ Synthesis of C-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Nanocomposite as Highly Visible Light Active Photocatalyst Originated from Effective Interfacial Charge Transfer, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 202, 2017, pp. 489-499.
- [8] M. H. T. Tung, N. T. D. Cam, D. V. Thuan, P. V. Quan, C. V. Hoang, T. T. T. Phuong, N. T. Lam, T. T. Tam, N. T. P. L. Chi, N. T. Lan, D. N. Thoai, P. T. Dong, Novel Direct Z-scheme AgI/N-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Removal of Polluted Tetracycline under Visible Irradiation, Ceramics International, Vol. 46, No. 5, 2020, pp. 6012-6021.
- [9] Q. Wang, P. Li, Z. Zhang, C. Jiang, K. Zuojiang, J. Liu, Y. Wang, Kinetics and Mechanism Insights into the Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride and Ofloxacin Mixed Antibiotics with the Flower-like BiOCl/TiO<sub>2</sub> Heterojunction, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 378, 2019, pp. 114-124.
- [10] S. Yuan, Q. Zhang, B. Xu, S. Liu, J. Wang, J. Xie, M. Zhang, T. Ohno, A New Precursor to Synthesize g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Superior Visible Light Absorption for Photocatalytic Application, Catal. Sci. Technol., Vol. 7, No. 9, 2017, pp. 1826-1830.
- [11] S. Yan, Z. Li, Z. Zou, Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine, Langmuir, Vol. 25, 2009, pp. 10397-10401.
- [12] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 51, 2012, pp. 68-89.
- [13] C. Q. Xu, W. D. Zhang, Facile Synthesis of Nitrogen Deficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Copolymerization of Urea and Formamide for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution, Cheng-Qun Xu, Molecular Catalysis, Vol. 453, 2018, pp. 85-92.
- [14] S. Sun, J. Li, J. Cui, X. Go, Q. Yang, S. Liang, J. Zhang, Constructing Oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets with an Enlarged Conductive Band Edge for Enhanced Visible-light-driven Hydrogen Evolution, Inorganic Chemistry Frontiers, Vol. 5, No. 7, 2018, pp. 1721-1727.
- [15] L. Kong, X. Zhang, C. Wang, J. Xu, X. Du, L. Li, Ti<sup>3+</sup> Defect Mediated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Z-scheme System for Enhanced Photocatalytic Redox Performance, Applied Surface Science, Vol. 448, 2018, pp. 288-296.
- [16] T. Xiao, Z. Tang, Y. Yang, L. Tang, Y. Zhou, Z. Zou, In Situ Construction of Hierarchical WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Hollow Microspheres as a Z-Scheme Photocatalyst for the Degradation of Antibiotics, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 220, 2018, pp. 417-428.
- [17] H. Katsumata, T. Sakai, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly Efficient Photocatalytic Activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Hybrid Photocatalysts through Z-Scheme Photocatalytic Mechanism under Visible Light, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 53, No. 19, 2014, pp. 8018-8025.
- [18] S. Kumar, T. Surendar, B. Kumar, A. Baruah, V. Shanker, Synthesis of Highly Efficient and Recyclable Visible-light Responsive Mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst Via Facile Template-free Sonochemical Route, RSC Advances, Vol. 4, No. 16, 2014, pp. 8132-8138.
- [19] C. W. Lai, S. Sreekantan, Single Step Formation of C-TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Influence of Applied Voltage and Their Photocatalytic Activity under Solar Illumination, International Journal of Photoenergy, Vol. 2013, 2013, pp. 1-8.