VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Synthesis of Photocatalyst Based on WO_3 Applying for the Treatment of Tetracycline Antibiotics

Diep Thi My Linh[2], Nguyen Thi Lan[2], Dang Nguyen Thoai[2], Truong Cong Duc[2], Truong Thanh Tam[2], Mai Hung Thanh Tung[3], Nguyen Tri Quoc[4], Nguyen Van Luong[2], Tran Thi Thu Phuong[2], Nguyen Thi Dieu Cam[2], Nguyen Thi Phuong Le Chi[1,*]

[1]*Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment, 236B Le Van Sy, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[2]*Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong, Quy Nhon, Vietnam*

[3] *HCMC University of Industry and Trade, 140 Le Trong Tan, Ho Chi Minh City, Vietnam*

[4]*Mientrung Industry and Trade College, 251 Nguyen Tat Thanh, Tuy Hoa, Vietnam*

Received 14th December 2023
Revised 06th September 2024; Accepted 12th November 2024

Abstract: In this paper, WO_3/g-C_3N_4 photocatalysts were fabricated by ultrasonic-assisted hydrothermal method at different mole ratios of WO_3/g-C_3N_4. Ultraviolet–visible absorption spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL) results indicated that WO_3/g-C_3N_4 photocatalyst with the WO_3/g-C_3N_4 mole ratio of 1/1 (WC-1) showed visible light absorption ability and prevented electron-hole recombination rate better than WO_3, g-C_3N_4 and other composites. The photocatalytic activities of synthesized photocatalysts were investigated by the photocatalytic oxidation of tetracycline (TC) antibiotics under visible light. The degradation efficiency of TC in aqueous environment by the WC-1 was 79.35% after 180 minutes. This value was higher than those of other materials. The improvement in photocatalytic property of the WO_3/g-C_3N_4 was due to the efficient generation of electrons and holes.

Keywords: WO_3, g-C_3N_4, visible light, photocatalytic activity, antibiotics, tetracycline.

* Corresponding author.
E-mail address: nguyenthiphuonglechi@gmail.com

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5607

Tổng hợp vật liệu xúc tác quang composite trên cơ sở WO_3 nhằm ứng dụng phân hủy kháng sinh tetracyline trong môi trường nước

Diệp Thị Mỹ Linh[2], Nguyễn Thị Lan[2], Đặng Nguyên Thoại[2], Trương Công Đức[2], Trương Thanh Tâm[2], Mai Hùng Thanh Tùng[3], Nguyễn Trí Quốc[4], Nguyễn Văn Lượng[2], Trần Thị Thu Phương[2], Nguyễn Thị Diệu Cầm[2], Nguyễn Thị Phương Lệ Chi[1,*]

[1]*Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh, 236B Lê Văn Sỹ, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

[2]*Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Việt Nam*

[3]*Trường Đại học Công thương Thành phố Hồ Chí Minh, 140 Lê Trọng Tấn, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

[4]*Trường Cao đẳng Công thương Miền trung, 251 Nguyễn Tất Thành, Thành phố Tuy Hòa, Việt Nam*

Nhận ngày 14 tháng 12 năm 2023
Chỉnh sửa ngày 06 tháng 9 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 11 năm 2024

Tóm tắt: Trong bài báo này, xúc tác composite WO_3/g-C_3N_4 được điều chế bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ của siêu âm ở đa dạng các tỷ lệ mol WO_3/g-C_3N_4. Kết quả phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) và phổ quang phát quang (PL) cho thấy, xúc tác WO_3/g-C_3N_4 điều chế ở tỷ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 là 1/1 (WC-1) có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và hạn chế sự tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh tốt hơn so với các vật liệu khác. Hoạt tính quang xúc tác của xúc tác tổng hợp được khảo sát thông qua sự phân hủy kháng sinh tetracycline (TC) dưới ánh sáng nhìn thấy. Trong đó, vật liệu WO_3/g-C_3N_4 với tỷ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 là 1:1 có hiệu suất phân hủy TC cao nhất, đạt 79,35% sau 180 phút chiếu xạ. Giá trị này cao hơn so với hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu WO_3 và g-C_3N_4 dưới ánh sáng vùng khả kiến do hạn chế được sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh trong vật liệu composite.

Từ khóa: WO_3, g-C_3N_4, ánh sáng nhìn thấy, hoạt tính quang xúc tác, kháng sinh, tetracycline.

1. Mở đầu

Hiện nay, để loại bỏ chất kháng sinh trong môi trường nước chủ yếu tập trung vào phương pháp oxi hóa và oxi tiên tiến. Cụ thể, quá trình ozon hóa đã được nghiên cứu để loại bỏ các chất kháng sinh beta-lactam, macrolide, sulfonamide, trimethoprim, quinolones, tetracycline và lincosamide trong môi trường nước khá hiệu quả [1]. Quá trình Fenton đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi trên thế giới như một phương pháp hữu hiệu để phân hủy nhiều nhóm kháng sinh [2, 3]. Tuy nhiên, phương pháp Fenton khá tốn kém về mặt hóa chất xử lý và cần phải hiệu chỉnh thông số pH trước và sau khi xử lý do phản ứng phải thực hiện ở giá trị pH thấp nên đòi hỏi cần có những nghiên cứu sử dụng các giải pháp khác hữu hiệu hơn [4].

Có thể thấy rằng, trong các phương pháp đã được nghiên cứu và áp dụng trong xử lý các chất hữu cơ ít/khó sinh hủy, phương pháp ứng dụng vật liệu xúc tác quang là giải pháp tiên tiến và tiềm năng. Trong đó, các vật liệu xúc tác quang như TiO_2, ZnO được biết đến như những chất xúc tác tiềm năng cho việc loại bỏ các chất

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: nguyenthiphuonglechi@gmail.com

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5607

hữu cơ, phân tách nước dưới ánh sáng nhìn thấy [5, 6]. Khi được kích thích bởi một nguồn sáng có năng lượng phù hợp sẽ sinh ra các electron và lỗ trống. Các electron sinh ra cư trú trên vùng dẫn, còn các lỗ trống sẽ cư trú ở vùng hóa trị của xúc tác. Sau đó, các electron và lỗ trống quang sinh sẽ di chuyển đến bề mặt của xúc tác, tham gia vào quá trình oxy hoá nước tạo thành gốc $HO^{\bullet}$ và khử O_2 tạo thành $O_2^{\bullet-}$. Các vật liệu xúc tác quang bán dẫn có thể được chia thành hai nhóm chính: nhóm vật liệu truyền thống (có năng lượng vùng cấm lớn như TiO_2, ZnO,…) và nhóm vật liệu xúc tác quang mới (có năng lượng vùng cấm hẹp).

WO_3 được biết là một bán dẫn có giá trị năng lượng vùng cấm (E_{bg}) thấp (dưới *3eV)* [7, 8, 9] và đã nhận được sự chú ý lớn từ các nhà nghiên cứu do khả năng quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm cao dưới ánh sáng vùng nhìn thấy. Tuy nhiên, WO_3 lại có các yếu điểm như: i) Chỉ có thế oxy hóa trên vùng hóa trị có sự phù hợp (thường là dương hơn so với thế oxy hóa của $^{\bullet}OH/H_2O$) để thực hiện phản ứng oxy hoá H_2O tạo thành $^{\bullet}OH$; và ii) Sự tái tổ hợp khá nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh nên hoạt tính quang xúc tác của nhóm vật liệu thế hệ mới này cũng không cao nếu chỉ sử dụng đơn lẻ.

Trong khi đó, bán dẫn hữu cơ graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) có thế oxy hóa trên vùng dẫn có giá trị xấp xỉ -1,13 eV nên hoàn toàn có thể khử oxygen thành anion superoxide, anion này có thể tham gia các phản ứng để tạo ra gốc hydroxyl. Vùng hóa trị đối với g-C_3N_4 có giá trị khoảng 1,57 eV, là ít dương hơn thế oxi hóa của $HO^{\bullet}/H_2O$ nên không thể oxi hóa nước thành gốc hydroxyl [10-12]. Việc tạo ra hệ composite dạng Z WO_3/g-C_3N_4 sẽ hạn chế được các yếu điểm của vật liệu WO_3 và g-C_3N_4 đơn lẻ là i) Làm giảm sự tái tổ hợp nhanh của các điện tử và lỗ trống sinh ra; ii) Sự oxy hóa và sự khử đồng thời xảy ra trong xúc tác composite; và iii) Tăng hiệu quả chuyển dịch điện tích giữa các hợp phần trong xúc tác composite, và do vậy xúc tác có hoạt tính tốt dưới ánh sáng vùng nhìn thấy [13-15]. Do vậy, bài báo tập trung nghiên cứu tổng hợp xúc tác composite WO_3/g-C_3N_4 với nhiều tỉ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 nhằm thu được vật liệu composite hạn chế tốt sự tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống để làm tăng khả năng loại bỏ kháng sinh TC ô nhiễm trong nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

i) Tổng hợp g-C_3N_4: Cân 2 gam $(NH_2)_2CO$ đã được nghiền mịn cho vào chén nung, tiến hành nung tại nhiệt độ 530 ^oC (điều kiện yếm khí trong dòng khí nitrogen) với nhiệt độ tăng dần 5 ^oC/phút. Sau thời gian 2 giờ, mẫu được để nguội tự nhiên trong lò nung cho đến gần với nhiệt độ hiện tại của phòng thí nghiệm, thu được chất rắn có màu vàng (g-C_3N_4) [16];

ii) Tổng hợp WO_3: WO_3 được tổng hợp từ sodium tungstate dihyrate ($Na_2WO_4.2H_2O$) và acid citric ($C_6H_8O_7$) [13].

2.1.3. Tổng hợp WO_3/g-C_3N_4

WO_3 và g-C_3N_4 được cho vào dụng cụ đựng bằng thủy tinh 100 mL theo tỉ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 lần lượt là 0,5/1 (WC-0.5); 1/1 (WC-1), 1,5/1 (WC-1.5) và 2/1 (WC-2). Sau đó, hỗn hợp WO_3 và g-C_3N_4 được phân tán vào dung môi nước theo tỷ lệ khối lượng (WO_3 và g-C_3N_4) (g)/thể tích nước cất (mL) là 1:20. Hỗn hợp được siêu âm trong 15 phút và khuấy dung dịch trên trong 2 giờ. Sau đó, cho hỗn hợp bay hơi hoàn toàn ở 80 ^oC và nung ở nhiệt độ 530 ^oC (điều kiện yếm khí trong dòng khí nitrogen) với nhiệt độ tăng dần 5 ^oC/phút. Sau thời gian 2 giờ, mẫu được để nguội tự nhiên trong lò nung cho đến gần với nhiệt độ hiện tại của phòng thí nghiệm, thu được các chất rắn có màu vàng, kí hiệu WC-x (x = tỉ lệ mol WO_3/g-C_3N_4)

2.2. Đặc trưng vật liệu

Dùng phương pháp XRD (D8-Advance 5005) để xác định cấu trúc. Phương pháp UV-Vis- DRS (3101PC Shimadzu) để xác định đặc tính hấp thụ ánh sáng. Phương pháp EDX (thiết bị Jeol 5410) để phân tích thành phần nguyên tố. Phương pháp PL (Fluoromax-4, Jobin-Yvon Co, France) khảo sát sự tái kết hợp giữa các điện tử và lỗ trống quang sinh. Phương pháp SEM (JEOL JSM-6500F) để tìm hiểu hình ảnh bề mặt vật liệu.

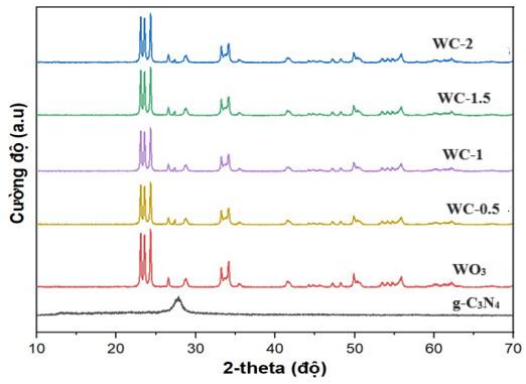
2.3. Thí nghiệm phân hủy TC

Cân 0,1 gam WO_3 hoặc g-C_3N_4 hoặc WC-x, vào cốc sạch thủy tinh đã chứa 200 mL dung dịch TC nồng độ 10 mg/L (hiệu chỉnh pH = 7), đặt cốc trên máy khuấy từ và cho vào trong buồng phản ứng bằng gỗ, khuấy đều cốc để sự hấp phụ và giải hấp phụ đạt cân bằng. Sau thời gian đạt cân bằng hấp phụ, lấy một lượng xác định dung dịch TC đem tách chất xúc tác và đo nồng độ TC còn lại. Nồng độ kháng sinh TC ở thời điểm này là nồng độ đầu vào khi thực hiện nghiên cứu quang xúc tác. Tiếp tục khuấy đều (600 vòng/phút) hỗn hợp dưới điều kiện ánh sáng đèn led trắng (30 W) có cường độ tại bề mặt ánh sáng đèn led tiếp xúc với dung dịch là 41.200 lux (sử dụng máy đo cường độ ánh sáng LX-1010B, dựa vào bộ phận cảm biến của máy để đọc và kiểm tra mức độ cung cấp ánh sáng của đèn led trắng), bước sóng trong vùng khả kiến $400 < \lambda < 700$ nm, đặt cách bề mặt dung dịch phản ứng 40 cm, nhiệt độ được duy trì ở 30 ^oC. Ứng với khoảng thời gian nhất định, lấy một lượng xác định dung dịch TC đem tách chất xúc tác và đo nồng độ TC còn lại (phương pháp trắc quang ở bước sóng 355 nm).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

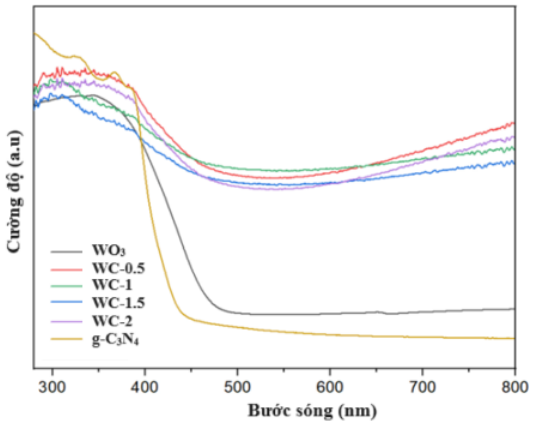
Để khẳng định các thành phần trong xúc tác WO_3 và g-C_3N_4 và WC-x tổng hợp. Các xúc tác được phân tích bằng phương pháp XRD, kết quả thu được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ XRD của WO_3, g-C_3N_4 và WC-x.

Từ kết quả giản đồ XRD của các xúc tác g-C_3N_4, WO_3 và WC-x (Hình 1) chỉ ra rằng, đối với WO_3 có hai đỉnh nhiễu xạ sắc nét với cường độ khá mạnh ở góc 2-theta khoảng 23,1; 24,2° ứng với các mặt (002), (200) và hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp tại góc 2-theta bằng 23,7; 34,1° ứng với các mặt (020), (202) đại diện cho WO_3 dạng cấu trúc monoclinic (theo thẻ chuẩn JCPDS: 43-1035), còn xúc tác g-C_3N_4, đỉnh nhiễu xạ có cường độ khá mạnh xuất hiện tại vị trí 2-theta khoảng 27,40^o được quy cho sự sắp xếp của các hệ liên hợp thơm, ứng với mặt (002) minh chứng cho cấu trúc của g-C_3N_4 (thẻ chuẩn JCPDS 87-1526). Trong khi đó, giản đồ XRD của các xúc tác WC-0.5, WC-1; WC-1.5 và WC-2 gần như thể hiện đầy đủ các đỉnh nhiễu xạ ứng với cả hai hợp phần g-C_3N_4 và WO_3 [13, 17], điều này cho thấy xúc tác WO_3/g-C_3N_4 được điều chế thành công.

Đặc tính hấp thụ bức xạ của các xúc tác tổng hợp WO_3 và g-C_3N_4 và WC-x được nghiên cứu bằng phương pháp UV-Vis DRS, kết quả thu được thể hiện trên Hình 2.

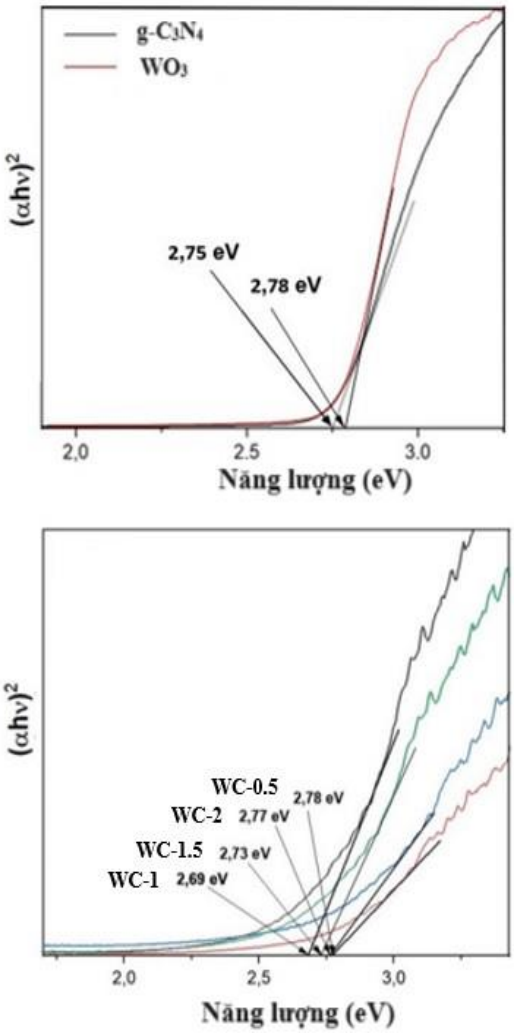


Hình 2. Phổ UV-Vis DRS của WO_3, g-C_3N_4 và WC-x.

Từ phổ UV-Vis DRS (Hình 2) của xúc tác g-C_3N_4 và WO_3 cho thấy, đều xuất hiện dải hấp thụ bức xạ xuất phát từ vùng ánh sáng tử ngoại sang vùng ánh sáng nhìn thấy, nhưng xúc tác WO_3 hấp thụ bức xạ trong khoảng 400-800 nm mạnh hơn khi so với với g-C_3N_4. Trong khi đó, phổ UV-Vis DRS của các xúc tác composite tổng hợp ở đa dạng các tỉ lệ mol WO_3/g-C_3N_4

gần như có bờ hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến mạnh hơn nhiều so với xúc tác g-C_3N_4 và WO_3.

Giá trị E_{bg} của xúc tác WO_3 và g-C_3N_4 và WC-x thu được dựa vào dữ liệu của phổ UV-Vis DRS. Kết quả giá trị E_{bg} ở Bảng 1 chỉ ra rằng, xúc tác WO_3, g-C_3N_4 có E_{bg} tương ứng với 2,78 và 2,75 eV, mẫu xúc tác WC-1 có E_{bg} bằng 2,69 eV, nhỏ hơn so với WO_3, g-C_3N_4 đơn và nhỏ nhất đối với các xúc tác tổng hợp. Kết quả này chứng tỏ các vật liệu lai ghép WC-x đều có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy và sự sai khác giá trị năng lượng vùng cấm là không đáng kể.

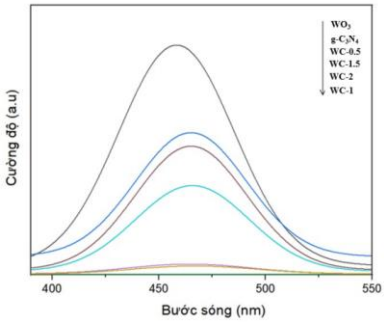


Hình 3. Sự biểu diễn hàm Kubelka-Munk phụ thuộc vào năng lượng hấp thụ ánh sáng của xúc tác WO_3, g-C_3N_4 (a) và WC-x (b).

Bảng 1. Giá trị E_{bg} của WO_3, g-C_3N_4 và WC-x

Vật liệu	E_{bg} (eV)
g-C_3N_4	2,75
WO_3	2,78
WC-0.5	2,78
WC-1	2,69
WC-1.5	2,73
WC-2	2,77

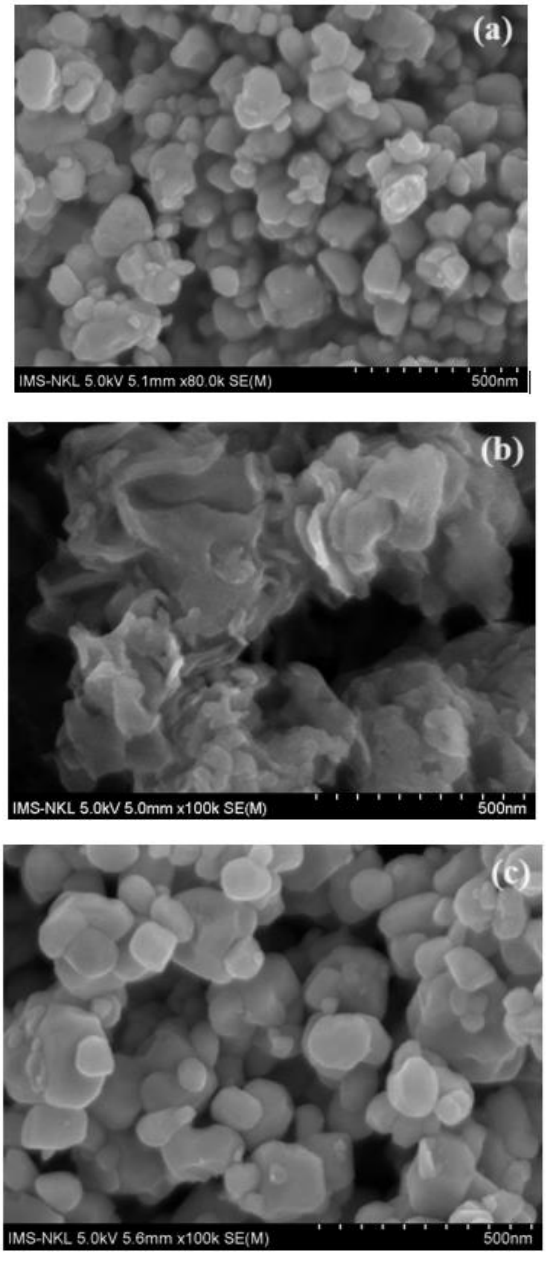
Phổ PL được dùng để phân tích sự tái kết hợp giữa các điện tử và lỗ trống quang sinh trong xúc tác. Phổ quang phát quang các xúc tác WO_3, g-C_3N_4 và WC-x được thể hiện ở Hình 4. Kết quả thu được từ phổ PL ở Hình 4 thể hiện sự giảm cường độ đỉnh phổ PL rõ rệt từ mẫu xúc tác g-C_3N_4, WO_3 đến WC-1 (khi các vật liệu bị kích thích ở bước sóng 300 nm), có cực đại phát xạ mạnh ở khoảng 450 - 475 nm. Khi các xúc tác điều chế bị kích hoạt, cực đại PL xuất hiện trong khoảng 450 - 485 nm với các xúc tác WC-x có cường độ PL thấp hơn khi so với g-C_3N_4, WO_3 đơn. Kết quả PL chỉ ra thứ tự tái kết hợp giữa electron và lỗ trống trong xúc các xúc tác giảm lần lượt là WO_3 > g-C_3N_4 > WC-0.5 > WC-1.5 > WC-2 > WC-1. Như vậy, xúc tác WC-1 đã hạn chế được sự tái tổ hợp giữa các điện tử và lỗ trống hữu hiệu hơn so với xúc tác g-C_3N_4 và WO_3 riêng lẻ trong vùng khảo sát. Do vậy, xúc tác WC-1 được chọn cho nghiên cứu các tính chất khác.



Hình 4. Phổ PL của xúc tác WO_3, g-C_3N_4 và WC-x.

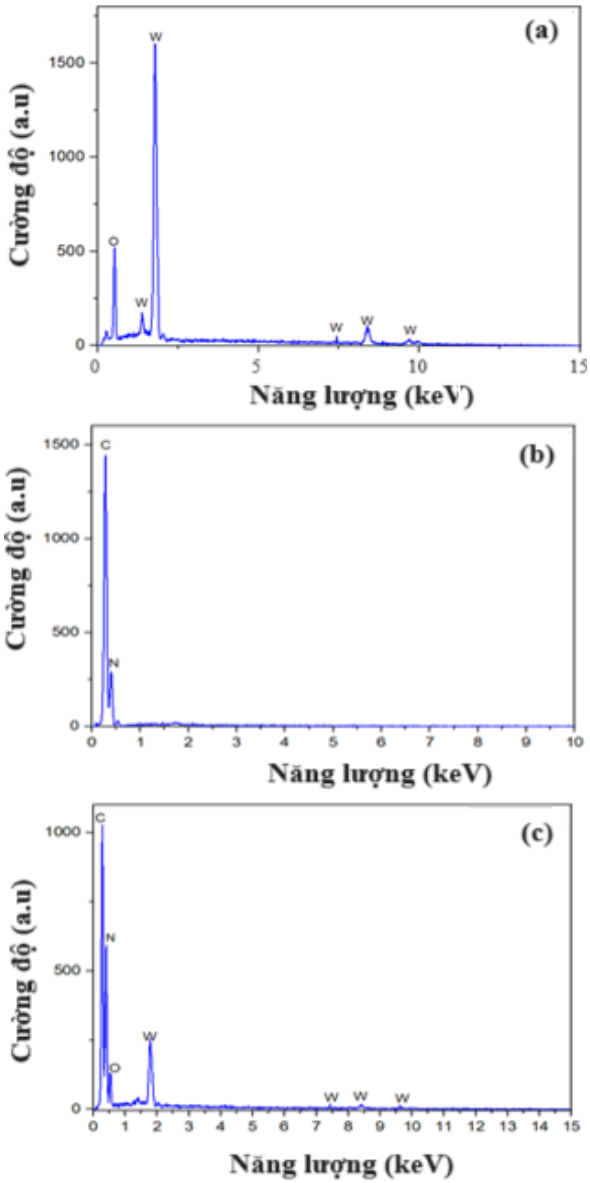
Ảnh bề mặt của xúc tác WO_3, g-C_3N_4, WO_3 và composite WC-1 được khảo sát với phương pháp SEM. Từ ảnh SEM của mẫu xúc tác WO_3,

g-C_3N_4 và WC-1 điều chế được cho thấy: vật liệu WO_3 (Hình 5a) gồm các hạt có kích thước trung bình khoảng 50-90 nm và có xu hướng co cụm lại với nhau, còn vật liệu g-C_3N_4 (Hình 5b) có dạng cấu trúc nhiều lớp. Trong khi đó, ảnh SEM vật liệu WC-1 (Hình 5c) cho thấy gồm các hạt có kích thước đồng đều hơn.



Hình 5. Ảnh SEM của xúc tác WO_3 (a), g-C_3N_4 (b) và WC-1 (c).

Để phân tích thành phần các nguyên tố có trong xúc tác WC-1, phổ EDX được sử dụng để khảo sát. Kết quả phân tích thể hiện trong Hình 6.



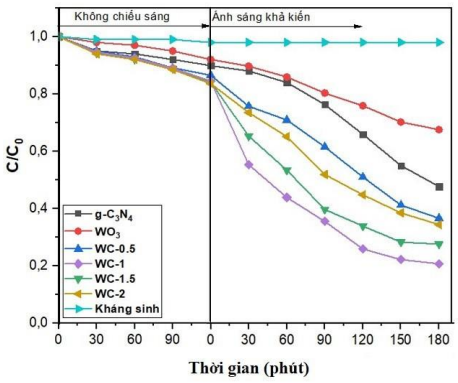
Hình 6. Phổ EDX của xúc tác WO_3 (a), g-C_3N_4 (b) và WC-1 (c).

Kết quả phổ EDX của xúc tác WC-1 (Hình 6) cho thấy có các đỉnh phổ tại các mức năng lượng 9,64; 8,45; 7,43 và 1,29 keV đặc trưng cho sự có mặt của nguyên tố W. Đỉnh phổ xuất hiện tại giá trị năng lượng 0,51 keV ứng

với nguyên tố O [18, 19]. Đỉnh phổ đặc trưng cho nguyên tố C ứng với giá trị năng lượng 0,28 keV. Đỉnh phổ đặc trưng cho nguyên tố N tại giá trị năng lượng 0,40 keV [20]. Từ phổ EDX của WC-1 cho thấy có đầy đủ các đỉnh phổ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu WO_3, g-C_3N_4 và không có có mặt nguyên tố khác. Như vậy, composite WC-1 đã được điều chế thành công và có độ tinh khiết cao.

3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác của composite WO_3/g-C_3N_4

Để khảo sát hoạt tính của xúc tác WO_3, g-C_3N_4 và WC-x, TC được nghiên cứu phân hủy như chất ô nhiễm kháng sinh mô hình. Kết quả hiệu suất phân hủy TC được trình bày ở Hình 7.



Hình 7. Sự thay đổi C/C_O của TC phụ thuộc thời gian chiếu sáng của xúc tác WO_3, g-C_3N_4, và WC-x.

Kết quả thực nghiệm thu được (Hình 7) chỉ ra rằng, khi so sánh các xúc tác WC-x với g-C_3N_4 và WO_3 đơn lẻ thì vật liệu WC-1 có khả năng phân hủy TC tốt nhất trong vùng nghiên cứu. Cụ thể, với 180 phút xử lý thì hiệu suất chuyển hóa TC trên xúc tác g-C_3N_4 và WO_3 lần lượt là 52,34 và 32,53%; vật liệu WC-1 đạt hiệu suất là 79,35%, còn đối với các vật liệu WC-0.5, WC-1.5, WC-2 độ chuyển hóa TC lần lượt đạt 63,41%, 72,35% và 65,63%. Như vậy, cả bốn xúc tác composite WC-x đều có hoạt tính cao hơn so với xúc tác g-C_3N_4 và WO_3 riêng lẻ. Điều này có thể do sự lai ghép g-C_3N_4 với WO_3 đã có tác dụng tăng thời gian sống của điện tử và lỗ trống nên làm tăng hiệu quả phân hủy TC của xúc tác WO_3/g-C_3N_4.

Khi vật liệu composite WC-1 được kích hoạt bằng bức xạ khả kiến, electron trên vùng hoá trị của g-C_3N_4 sẽ nhảy lên vùng dẫn và thực hiện phản ứng với O_2 hoà tan tạo ra gốc $^{\bullet}O_2^-$, một phần electron trên vùng dẫn xúc tác g-C_3N_4 nhảy xuống vùng dẫn của WO_3. Bên cạnh đó, khi xúc tác WO_3 bị kích thích bằng bức xạ nhìn thấy, electron ở vùng hóa trị của WO_3 bị phân tách, nhảy lên vùng dẫn, electron trên vùng dẫn của WO_3 dễ dàng chuyển sang vùng hóa trị của xúc tác g-C_3N_4 làm giảm sự tái tổ hợp giữa electron với lỗ trống [13, 17]. Cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh TC trên xúc tác WO_3/g-C_3N_4 có thể mô tả như sau:

$$g\text{-}C_3N_4 + h\nu \rightarrow e_{CB}^-(g\text{-}C_3N_4) + h_{vb}^+(g\text{-}C_3N_4)$$
$$WO_3 + h\nu \rightarrow e_{CB}^-(WO_3) + h_{vb}^+(WO_3)$$
$$e_{CB}^-(g\text{-}C_3N_4) + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^-$$
$$^{\bullet}O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$$
$$e^- + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow H_2O_2$$
$$e^- + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^-OH$$
$$h_{vb}^+(WO_3) + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$$
$$TC + (h_{vb}^+(g\text{-}C_3N_4), {}^{\bullet}OH) \rightarrow CO_2 + H_2O$$

4. Kết luận

Vật liệu composite WC-x đã được tổng hợp thành công ở các tỷ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 lần lượt là 0,5/1, 1/1, 1,5/1 và 2/1. Trong đó, vật liệu WC-1 được tổng hợp ở tỷ lệ mol WO_3/g-C_3N_4 1:1 có đặc tính hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy mạnh so với các hợp phần WO_3, g-C_3N_4 riêng lẻ và các vật liệu composite khác trong vùng khảo sát. Sự phân hủy TC trên xúc tác trên vật liệu composite WC-1 (79,35% sau 180 phút phân hủy) là cao hơn so với xúc tác WO_3 và g-C_3N_4 và các composite còn lại trong cùng điều kiện khảo sát (nồng độ TC 10 mg/L, khối lượng xúc tác 0,1g, thể tích dung dịch 200 mL, đèn led trắng 30 W (có cường độ 41.200 lux, $400 < \lambda < 700$ nm, đặt cách bề mặt dung dịch phản ứng 40 cm) và nhiệt độ được duy trì ở 30 ^oC).

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] V. Homem, L. Santos, Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices: A Review, J. Environ. Manage., Vol. 92, 2011, pp. 2304-2347.

[2] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of Various Advanced Oxidation Processes for the Degradation of 4-Chloro-2nitrophenol, J. Hazard. Mater., Vol. 149, 2007, pp. 609-614.

[3] H. Tekin, O. Bilkay, S. S. Ataberk, T. H. Balta, I. H. Ceribasi, F. D. Sanin, Use of Fenton Oxidation to Improve the Biodegradability of a Pharmaceutical Wastewater, J. Hazard. Mater., Vol. 136, 2006, pp. 258-265.

[4] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, M. I. Pariente, Nanocomposite Fe_2O_3/SBA-15: An Efficient and Stable Catalyst for the Catalytic Wet Peroxidation of Phenolic Aqueous Solutions, Chem. Eng. J., Vol. 131, 2007, pp. 245-256.

[5] Z. Yang, C. Deng, Y. Ding, H. Luo, J. Yin, Y. Jiang, P. Zhang, Y. Jiang, Eco-friendly and Effective Strategy to Synthesize ZnO/Ag_2O Heterostructureas and its Excellent Photocatalytic Property under Visible Light, J. Solid. State. Chem., Vol. 268, 2018, pp. 83-93.

[6] V. X Doorslaer, P. M. Heynderickx, K. Demeestere, K. Debevere, V. H. Langenhove, J. Dewulf, TiO_2 Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Moxifloxacin: Operational Variables and Scavenger Study, Appl. Catal. B., Vol. 111, No. 112, 2012, pp. 150-156.

[7] J. Zhang, Z. Ma, Ag_3VO_4/AgI Composites for Photocatalytic Degradation of Dyes and Tetracycline Hydrochloride under Visible Light, Mater. Lett., Vol. 216, 2018, pp. 216-219.

[8] F. Liang, Y. Liu, W. Luo, J. Wang, W. Yao, Y. Zhu, Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol-containing Wastewater by TiO_2/g-C_3N_4 Hybrid Heterostructurea thin Film, Appl. Catal. B Environ., Vol. 201, 2017, pp. 600-606.

[9] M. F. RidhwanSamsudin, S. Sufian, B. H. Hameed, Epigrammatic Progress and Perspective on the Photocatalytic Properties of $BiVO_4$-based Photocatalyst in Photocatalytic Water Treatment Technology: A review, J. Mol. Liq., Vol. 268, 2018, pp. 438-459.

[10] S. Yuan, Q. Zhang, B. Xu, S. Liu, J. Wang, J. Xie, M. Zhang, T. Ohno, A New Precursor to Synthesize g-C_3N_4 with Superior Visible Light Absorption for Photocatalytic Application, Catal. Sci. Technol., Vol. 7, No. 9, 2017, pp. 1826-1830.

[11] S. Yan, Z. Li and Z. Zou, Photodegradation Performance of g-C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melaminee, 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] J. Singh, A. Arora, S. Basu, Synthesis of Coral Like WO_3/g-C_3N_4 Nanocomposites for the Removal of Hazardous Dyes under Visible Light, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 808, 2019, pp. 151734.

[14] P. S. Kolhe, P. S. Shirke, N. Maiti, M. A. More, K. M. Sonawane, Facile Hydrothermal Synthesis of WO_3 Nanoconifer thin Film: Multifunctional Behavior for Gas Sensing and Field Emission Applications, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Vol. 29, 2018, pp. 41-48.

[15] M. Yan, Y. Wub, F. Zhub, Y. Huaa, W. Shib, Fabrication of a Novel Ag_3VO_4/WO_3 Heterojunction with Enhanced Visible Light Efficiency in Photocatalytic Degradation of TC, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 18, No. 4, 2016, pp. 3308-3315.

[16] N. T. P. L. Chi, P. T. Dong, N. M. Phuong, N. V. Noi, B. T. T. Truc, C. V. Hoang, N. T. Trung, N. T. D. Cam, Synthesis, Characteristics and Photocatalytic Activity of Organic Semiconductor g-C_3N_4 under Visible Light, Journal of Analytical Sciences, Vol. 25, No. 4, 2020.

[17] V. S. Manikandan, S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, Fabrication of Novel Hybrid Z-Scheme WO_3@g-C_3N_4@MWCNT Nanostructure for Photocatalytic Degradation of Tetracycline and the Evaluation of Antimicrobial Activity, Chemosphere, Vol. 287, 2022, pp. 132050.

[18] L. Ma, J. Xu, L. Li, M. Mao, S. Zhao, Hydrothermal Synthesis of WO_3/CoS_2 n-n Heterojunction for Z-scheme Photocatalytic H_2 Evolution, New Journal of Chemistry, Vol. 44, 2020, pp. 18326-18336.

[19] T. Jeyapaul1, K. Prakash, S. Harikengaram, A. Chellamani, V. Selvam1, Synthesis of WO_3 Nanorods and their Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants, J. Chem, Vol. 11, 2018, pp. 1405-1414.

[20] S. Kumar, T. Surendar, B. Kumar, A. Baruah, V. Shanker, Synthesis of Highly Efficient and Recyclable Visible-light Responsive Mesoporous g-C_3N_4 Photocatalyst Via Facile Template-free Sonochemical Route, RSC Advances, Vol. 4, No. 16, 2014, pp. 8132-8138.