Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 134, Số 1A, 43–53, 2025

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG BIOCHAR ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG HÓA CỦA VẬT LIỆU TiO_2/g-C_3N_4/biochar

Nguyễn Thanh Tươi[1], Bùi Thị Minh Nguyệt[2], Nguyễn Minh Luôn[2], Nguyễn Văn Hưng[2]*

[1] Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam
[2] Trường Đại học Đồng Tháp, Đồng Tháp, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Văn Hưng <nguyenvanhung@dthu.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 15-03-2025; Hoàn thành phản biện: 20-03-2025; Ngày chấp nhận đăng: 20-03-2025*)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu composite ba thành phần, TiO_2/g-C_3N_4/biochar (TCNBC), có nguồn gốc từ thân cây sậy đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy phân đơn giản. Nghiên cứu chứng minh rằng biochar có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite thu được. Biochar đóng vai trò quan trọng trong việc ức chế sự phát triển của tinh thể, tăng diện tích bề mặt riêng, giảm năng lượng vùng cấm và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của TiO_2. Composite TCNBC có kích thước tinh thể trung bình 5,5 nm và năng lượng vùng cấm thấp hơn (0,62 eV), trong khi diện tích bề mặt riêng của nó (32,6 m^2/g) cao hơn đáng kể so với diện tích bề mặt riêng của TiO_2 tinh khiết (33,7 nm, 3,02 eV và 2,1 m^2/g). Composite TCNBC xúc tác hiệu quả cho quá trình quang phân hủy kháng sinh doxycycline (DC) từ dung dịch nước. Composite này có hoạt tính quang xúc tác cao hơn khoảng 7,48 lần so với TiO_2 tinh khiết. Composite với tỷ lệ khối lượng $TiOSO_4$/g-C_3N_4/biochar là 4/1,5/0,5 có hiệu suất quang phân hủy DC cao nhất, đạt đến 91,93% trong 120 phút chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến. Những phát hiện này cho thấy TiO_2/g-C_3N_4/biochar có tiềm năng đầy hứa hẹn để xử lý DC trong nước thải.

Từ khoá: Titanium dioxide, biochar, graphitic carbon nitride, doxycycline, phân hủy quang xúc tác

Influence of biochar content on structure and photocatalytic activity of TiO_2/g-C_3N_4/biochar composite materials

Nguyen Thanh Tuoi[1], Bui Thi Minh Nguyet[2], Nguyen Minh Luon[2], Nguyen Van Hung[2]*

[1] University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam
[2] Dong Thap University, Dong Thap, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Van Hung <nguyenvanhung@dthu.edu.vn>
(*Received: 15 March 2025; Revised: 20 March 2025; Accepted: 20 March 2025*)

Abstract. In this study, a ternary composite material TiO_2/g-C_3N_4/biochar (TCNBC), derived from reed stalks, was successfully synthesised by using a simple hydrolysis method. The study demonstrates that biochar has a significant impact on the structure and photocatalytic activity of the obtained composite. Biochar plays a crucial role in inhibiting crystal growth, increasing the specific surface area, reducing the band gap energy, and enhancing the visible light absorption capability of TiO_2. The TCNBC composite exhibits an average crystal size of 5.5 nm and a lower band gap energy of 0.62 eV, while its

specific surface area (32.6 m^2/g) is significantly higher than that of pure TiO_2 (33.7 nm, 3.02 eV, and 2.1 m^2/g). The synthesised photocatalyst composite effectively catalysed the photodegradation of doxycycline (DC) from aqueous solutions. This composite exhibited approximately 7.48 times higher photocatalytic activity compared with pure TiO_2. The TCNBC composite synthesised with a $TiOSO_4$/g-C_3N_4/biochar mass ratio of 4/1.5/0.5 achieved the highest DC photodegradation efficiency, reaching 91.93% within 120 minutes of visible light irradiation. These findings indicate that the synthesised catalyst holds great promise for the treatment of DC in wastewater.

Keywords: titanium dioxide, biochar, graphitic carbon nitride, doxycycline, photodegradation

1 Mở đầu

Việc sử dụng kháng sinh rộng rãi, đặc biệt là lạm dụng kháng sinh đã thu hút sự quan tâm của dư luận. Trong quá trình sản xuất và ứng dụng kháng sinh, một lượng lớn nước thải được tạo ra và thải vào môi trường, gây ô nhiễm nghiêm trọng. Kháng sinh còn sót lại có tính bền vững và khó bị loại bỏ bằng các phương pháp xử lý nước thải truyền thống [1]. Sự xuất hiện lâu dài của kháng sinh trong môi trường tự nhiên có thể dẫn đến việc tạo ra các gen kháng kháng sinh và vi khuẩn kháng kháng sinh, thúc đẩy hiện tượng kháng kháng sinh, gây ra mối đe dọa đối với sức khỏe con người và hệ thống sinh thái [1]. Do đó, việc phát triển các phương pháp xử lý nước thải chứa tồn dư kháng sinh hiệu quả là rất cần thiết.

Trong số các oxide bán dẫn đã biết, TiO_2 đã được chứng minh là chất xúc tác quang khả thi nhất cho các ứng dụng xử lý nước thải thực tế do các tính chất hóa lý thuận lợi của nó, như vị trí dải phù hợp, không độc hại, giá thành thấp, bền hóa lý và khả năng hoạt động quang xúc tác (QXT) cao [2, 3]. Tuy nhiên, TiO_2 nguyên sơ chỉ bị kích thích bằng ánh sáng tử ngoại (λ < 390 nm) do độ rộng vùng cấm lớn [2]. Do đó, các kỹ thuật biến tính TiO_2 khác nhau đã được áp dụng để chuyển dịch khoảng hấp thụ quang của nó về vùng ánh sáng khả kiến, như pha tạp với các cation hoặc anion [3], cấy ion [4] và ghép nối với chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm nhỏ [5]. Trong số các chất xúc tác quang hóa phản ứng với ánh sáng khả kiến đã biết, hệ thống chứa ít nhất hai chất bán dẫn đang nhận được sự quan tâm đặc biệt vì chúng có hiệu ứng hiệp đồng, như khả năng hấp thụ ánh sáng rộng hơn, hiệu quả tách giữa các cặp electron – lỗ trống quang sinh cao và số lượng các vị trí hoạt động trên bề mặt của chất xúc tác lớn [5].

Gần đây, carbon nitride (g-C_3N_4) ở dạng graphite – một loại bán dẫn polymer phi kim – đã được công bố là chất xúc tác quang có triển vọng do nó có độ rộng vùng cấm nhỏ (2,7 eV) và độ ổn định nhiệt và hóa học cao [5]. Do có vị trí vùng năng lượng thấp nên g-C_3N_4 có thể được ghép nối với TiO_2 để tạo ra một loại composite xúc tác quang hiệu quả. Wang và các cộng sự đã tiến hành ghép nối TiO_2 với g-C_3N_4 và composite TiO_2/g-C_3N_4 hình thành có khả năng quang phân giải H_2 cao gấp 5 lần so với TiO_2 và g-C_3N_4 đơn lẻ [5].

Để tăng cường hơn nữa hoạt tính QXT, cũng như mở rộng phạm vi ứng dụng của loại vật liệu TiO_2/g-C_3N_4, các nhà khoa học tiếp tục nghiên cứu cố định chúng lên các chất nền khác nhau như kaolinite [6], bentonite [7] và diatomite [8]. Biochar (BC) là một dạng khác của carbon thu được từ quá trình nhiệt phân biomass. Nó được xem là vật liệu đầy hứa hẹn trong lĩnh vực xử lý môi trường do có các tính chất hóa lý tuyệt vời như diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản lớn và có nhiều nhóm chức hoạt động trên bề mặt. Ngoài dung lượng hấp phụ vượt trội, BC có thể nhận electron và tham gia vào quá trình vận chuyển electron. Hơn nữa, độ ổn định cao cho phép BC trở thành một chất mang tuyệt vời cho các chất xúc tác quang hóa [9]. Một số loại vật liệu

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

dựa trên BC gần đây đã được quan tâm nghiên cứu như ZnO/BC [10], TiO_2/BC [11], g-C_3N_4/BC [9] và CuO/BC [12]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, hiện tại việc nghiên cứu tổng hợp nanocomposite TiO_2/g-C_3N_4/BC và ứng dụng vào lĩnh vực xúc tác quang hóa vẫn còn khá khiêm tốn.

Trong công trình này, chúng tôi đánh giá ảnh hưởng của thành phần BC tạo ra từ biomass của thân cây sậy đến tính chất cấu trúc và hoạt tính QXT của composite TiO_2/g-C_3N_4/BC. Vật liệu TiO_2/g-C_3N_4/BC được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân đơn giản và hoạt tính QXT của nó được đánh giá thông qua sự phân hủy quang kháng sinh doxycycline (DC) dưới bức xạ của ánh sáng khả kiến.

2 Phương pháp

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Cây sậy được thu nhận tại huyện Tháp Mười, tỉnh Đồng Tháp (10°31′7′′ Bắc; 105°53′54′′ Đông). Phần thân sậy trước tiên được rửa sạch, cắt nhỏ, phơi khô và nghiền mịn (đạt kích thước ~1–2 mm). Bột sậy sau đó được rửa sạch và sấy khô để tạo nguồn nguyên liệu biomass sậy thô ban đầu (cellulose 43,31%; hemicellulose 30,82%; lignin 20,37%).

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm gồm có titanium(IV) oxysulfate ($TiOSO_4{\cdot}xH_2O$, ≥28% Ti), hydrochloric acid (HCl, 37%), sodium hydroxide (NaOH, ≥97%), doxycycline hyclate ($C_{22}H_{24}N_2O_8{\cdot}HCl{\cdot}0.5H_2O{\cdot}0.5C_2H_6O$, ≥93,5%). Tất cả các hóa chất trên đều được hãng Sigma cung cấp và được sử dụng trực tiếp, không có chế hóa bổ sung.

2.2 Điều chế vật liệu TiO_2/g-C_3N_4/BC

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

Trong thí nghiệm này, 5,0 gam urea được cho vào thuyền sứ, bọc giấy nhôm và tiến hành nung trong điều kiện bão hòa bằng khí N_2 ở 520 °C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút). Sản phẩm sau khi nung được cho vào cốc chứa 100 mL nước cất, đánh siêu âm hỗn hợp trong 30 phút. Chất rắn sau đó được lọc và sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ và thu được bột màu vàng g-C_3N_4.

Hòa tan lần lượt 4,0 gam $TiOSO_4$ vào bốn cốc đã chứa sẵn 80 mL nước cất; sau đó cho tiếp vào mỗi cốc 1,5 gam g-C_3N_4. Tiếp theo, BC ở các khối lượng khác nhau 0,25, 0,50, 0,75 và 1,00 g lần lượt được bổ sung vào bốn cốc ở trên và khuấy đều hỗn hợp trong 12 giờ. Tiến hành nhỏ chậm từng giọt đến hết 50 mL dung dịch NaOH 1,0 M và thủy phân hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Sau quá trình thủy phân, hỗn hợp được để yên làm già kết tủa trong 1 giờ. Tiến hành lọc và rửa kết tủa bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Kết tủa sau khi lọc được sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ, sau đó được nghiền mịn và nung trong lò nung ống dưới điều kiện bão hòa bằng khí N_2 ở 500 °C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 3 °C/phút) và thu được các sản phẩm composite TiO_2/g-C_3N_4/biochar (ký hiệu là TCNBC-x; x = 0,25, 0,50, 0,75 và 1,00). Để so sánh, các mẫu TiO_2/g-C_3N_4 (TCN) và TiO_2 tinh khiết cũng được tổng hợp ở cùng điều kiện như trên mà không có BC hoặc đồng thời cả BC lẫn g-C_3N_4.

2.3 Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 gam chất xúc tác vào một cốc phản ứng chứa 200 mL dung dịch DC với nồng độ 25 mg/L (pH ~ 3) và đặt cốc dưới giá sắt đỡ đèn.

Chiếu xạ hệ phản ứng thông qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 ($\lambda \leq 400$ nm) bằng 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 120 phút. Nồng độ DC trong dung dịch trước và sau phản ứng được xác định bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Spectro UV-2650, Labomed – USA) tại λ_{max} = 346 nm. Hiệu suất phân hủy QXT (H%) được tính theo phương trình (1)

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

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).

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

$$\ln \frac{C_t}{C_{0e}} = -k\, t \quad (2)$$

trong đó t (phút) là thời gian phân hủy và k (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một.

2.4 Phương pháp đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy X D8 Advance (Bruker, Đức). Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bằng thiết bị FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM được chụp trên máy TEM JEOL JEM–1400 (USA). Phổ UV-Vis-DRS được ghi trên thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền $BaSO_4$. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 ở 77 K trên thiết bị Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại (FTIR) được ghi bằng thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu).

3 Kết quả nghiên cứu

3.1 Đặc trưng vật liệu

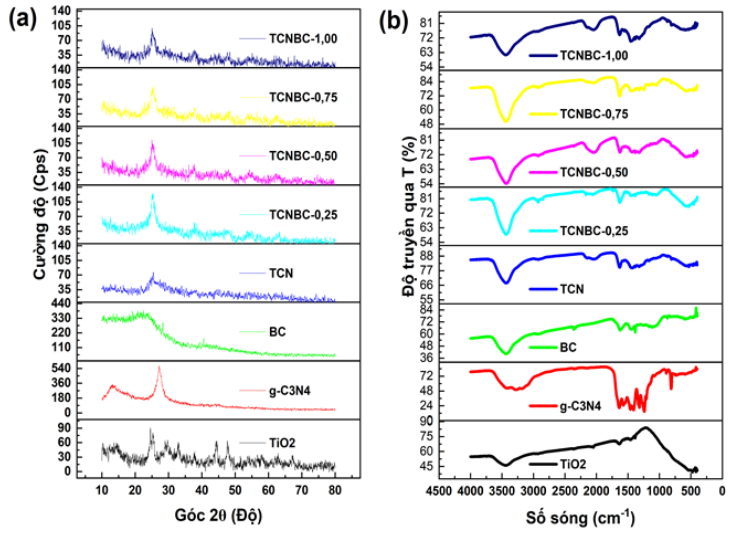
Hình 1a trình bày giản đồ XRD của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, TCN, BC và các mẫu composite TCNBC-x điều chế ở các tỷ lệ khối lượng $TiOSO_4$/g-C_3N_4/BC khác nhau: 4:1,5:0,25, 4:1,5:0,50, 4:1,5:0,75 và 4:1,5:1,00. Kết quả XRD cho thấy mẫu BC tồn tại ở dạng pha vô định hình với vùng nhiễu xạ rộng trong giới hạn từ 15 đến 30° và nó cũng tương đồng với một công trình nghiên cứu đã được công bố trước đây [13]. Giản đồ XRD của TiO_2 có một đỉnh nhiễu xạ tại 23,3° tương ứng với mặt (101) của anatase TiO_2 [13]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại 13,1° và 27,4° tương ứng với các mặt (100) và (002) của g-C_3N_4 [13]. Đối với mẫu TCN và các mẫu composite TCNBC-x, bên cạnh sự xuất hiện của pha anatase TiO_2 còn xuất hiện pha g-C_3N_4 với cường độ thấp, có thể do các hạt nano TiO_2 đã phân tán đồng đều lên các tấm g-C_3N_4, dẫn đến ngăn chặn mô hình xếp chồng đơn hàng của g-C_3N_4 ở cự ly lớn [2]. Khi tăng dần hàm lượng BC, cường độ nhiễu xạ của các mẫu TCNBC-x giảm dần (Hình 1a), chứng tỏ mức độ ức chế sự phát triển của tinh thể TiO_2 trên BC tăng dần cùng với sự gia tăng hàm lượng BC trong các mẫu composite.

Kích thước tinh thể trung bình của TiO_2 trong các mẫu được tính bằng phương trình Scherrer tại mặt (101) (Bảng 1). Kết quả cho thấy kích thước tinh thể của các mẫu giảm theo trật tự TiO_2 (13,8 nm) > TCN (10,5 nm) > TCNBC-x, chứng tỏ rằng g-C_3N_4 và BC đã ức chế sự phát triển tinh thể TiO_2 do đặc điểm cấu trúc phân lớp của g-C_3N_4 và BC [14].

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình D, năng lượng vùng cấm E_g và hiệu suất phân hủy quang H của các mẫu vật liệu

Mẫu	Tỷ lệ khối lượng $TiOSO_4$/g-C_3N_4/BC (g/g/g)	D (nm)	E_g (eV)	H (%)
TiO_2	4:0:0	33,7	3,02	12,28
g-C_3N_4	0:1,5:0	–	2,67	48,09
TCN	4:1,5:0	10,5	1,45	65,35
TCNBC-0,25	4:1,5:0,25	6,5	1,44	81,72
TCNBC-0,50	4:1,5:0,50	5,5	0,62	91,93
TCNBC-0,75	4:1,5:0,75	6,2	0,58	84,27
TCNBC-1,00	4:1,5:1,00	6,3	0,53	78,22



Hình 1. (a) Giản đồ XRD và (b) Phổ FTIR của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, TCN, BC và các mẫu composite TCNBC-x

Đặc trưng các nhóm chức hóa học của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC và TCN và các mẫu composite TCNBC-x được khảo sát dựa trên phân tích phổ FTIR. Hình 1b cho thấy tất cả các mẫu trên đều có các đỉnh hấp thụ quanh số sóng 3400 và 2350 cm^{-1}, liên quan đến các dao động hóa trị lần lượt của –OH trong phân tử H_2O và C–O trong phân CO_2, mà chúng hấp phụ lên bề mặt mẫu [5, 9]. Một đỉnh có cường độ thấp tại 480 cm^{-1} trong phổ của TiO_2, TCN và TCNBC-0,50 tương ứng với các đặc trưng của Ti–O–Ti, cho thấy sự hình thành TiO_2 trong các mẫu [14]. Đối với BC, ngoài các đỉnh hấp thụ 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}, tương ứng với dao động bất đối xứng của C–H và đặc trưng của lai hoá sp^2 trong liên kết C=C [15]. Đỉnh hấp thụ tại 1462 cm^{-1} được cho là dao động hóa trị của COO^- [16]. Vùng giữa 900–1300 cm^{-1} và 1385 cm^{-1} được cho là có liên quan đến dao động hoá trị của các liên kết C–O, O–H, C–C hoặc dao động biến dạng của liên kết C–H [17]. Đối với mẫu g-C_3N_4, vùng hấp thụ rộng 3200–3600 cm^{-1} được cho là liên quan tới dao động hóa trị của các liên kết N–H và O–H [15]. Ngoài ra, mẫu g-C_3N_4 có các dải hấp thụ điển hình cho dao động hóa trị của các liên kết C–N dị vòng (1636, 1459, và 1410 cm^{-1}) và dao động biến dạng với cường độ cao của đơn

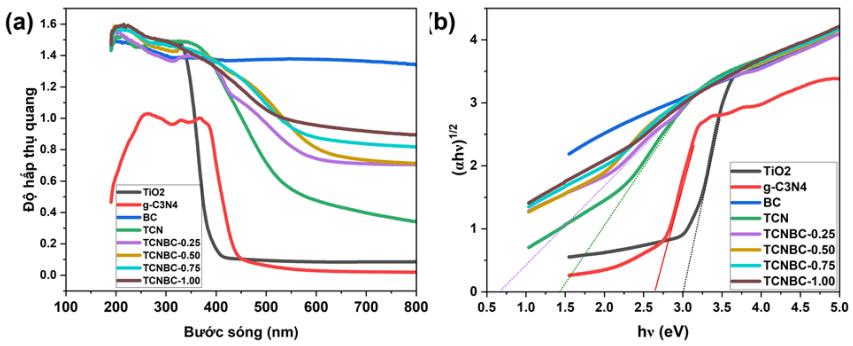
vị tri-s-triazine tại 813 cm^{-1} [15]. Các đỉnh hấp thụ tại 1317 cm^{-1} và 1240 cm^{-1} có liên quan đến dao động hóa trị của C–N [15]. Đối với các mẫu composite TCN và TCNBC-0,50, cũng xuất hiện các đỉnh đặc trưng so với các vật liệu thành phần, đặc biệt có một đỉnh khác được quan sát thấy tại 1640 cm^{-1}, liên quan đến dao động hóa trị của các liên kết C-N dị vòng trong g-C_3N_4. Do đó, có thể nhận định rằng g-C_3N_4 đã được nhúng thành công vào bên trong cấu trúc của các composite TCN và TCNBC [15].

Tính chất quang học của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC, TCN và các mẫu composite TCNBC-*x* được đánh giá bằng quang phổ UV–Vis DRS. Mẫu BC có một dải hấp thụ nhẹ bao phủ toàn bộ vùng ánh sáng tử ngoại – khả kiến (Hình 2a). Mẫu TiO_2 tinh khiết có gờ hấp thụ quang di chuyển lên vùng bước sóng xung quanh 400 nm và nó cũng tương đồng với một công trình nghiên cứu đã được công bố trước đây [8]. Mẫu g-C_3N_4 có gờ hấp thụ quang di chuyển lên vùng bước sóng khoảng 410 nm [8]. Composite TCN có độ hấp thụ quang chuyển dịch mạnh về vùng bước sóng 420–600 nm nhờ g-C_3N_4 có đặc điểm hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến. TiO_2 phủ lên bề mặt của cả g-C_3N_4 lẫn BC tạo ra các composite TCNBC với độ hấp thụ quang đặc biệt mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến ở bước sóng 450–700 nm (Hình 2a). Điều này là do tác dụng hiệp đồng của g-C_3N_4 và BC, vốn có đặc điểm hấp thụ quang mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến.

Để tính các giá trị năng lượng vùng cấm của các chất xúc tác, chúng tôi sử dụng biểu đồ Tauc [7].

$$\alpha \times h \times \upsilon = A \times (h \times \upsilon - E_g) \quad (3)$$

trong đó α là hệ số hấp phụ; h là hằng số Planck; υ là số sóng; A là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu từ dữ liệu hấp thụ được tính bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ theo năng lượng photon $E_g = h\upsilon$ (Hình 2b) [7]; kết quả được trình bày trong Bảng 1. Có thể thấy rằng tất cả các mẫu composite TCNBC-*x* đều có giá trị E_g bé hơn so với các mẫu TiO_2, g-C_3N_4 và TCN, chứng tỏ rằng BC đã giúp tăng cường đáng kể độ hấp thụ quang cho các composite thu được. Khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến của các composite TCNBC-*x* tăng lên cùng với sự gia tăng thành phần của BC trong mẫu. Li và cộng sự [18] cũng quan sát thấy khi pha tạp chất bán dẫn vào mạng lưới carbon dạng graphite có thể tạo ra các vị trí khuyết tật, dẫn đến thu hẹp năng lượng vùng cấm cho các composite tổng hợp được. Năng lượng vùng cấm bé của composite TCNBC-*x* có thể làm tăng điện tích bề mặt của oxide trong composite, từ đó gây ra sự biến đổi cơ bản của quá trình hình thành các cặp electron – lỗ trống trong quá trình chiếu xạ [19].



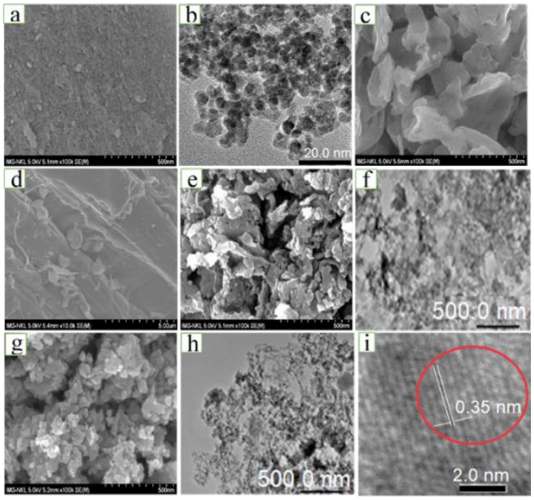
Hình 2. a) Phổ UV-Vis và b) đồ thị theo Tauc của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC, TCN và các mẫu composite TCNBC-*x*

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

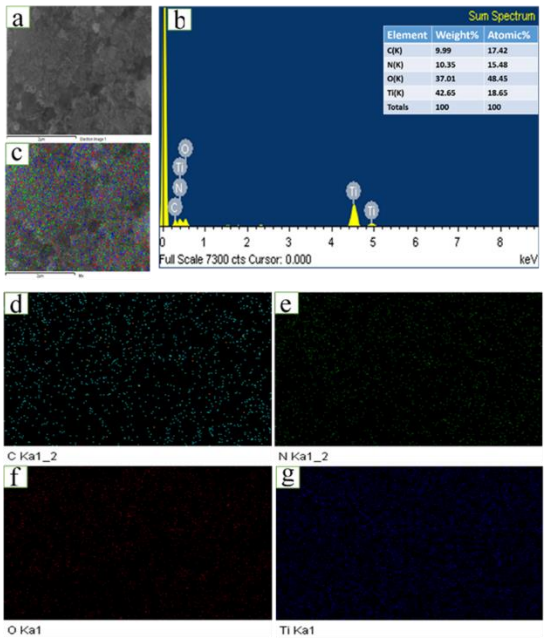
Hình thái và vi cấu trúc của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC, TCN và TCNBC-0,50 được quan sát trên ảnh SEM và TEM. Ảnh SEM ở Hình 3a cho thấy TiO_2 ở dạng các hạt cầu kết tụ với đường kính trung bình khoảng 8–13 nm và nó cũng tương đồng với sự quan sát từ ảnh TEM (Hình 3b). Mẫu g-C_3N_4 có cấu trúc phân lớp điển hình, cho thấy sự hình thành pha graphite sau khi nung (Hình 3c). Hình 3d cho thấy BC có dạng sợi phẳng với bề mặt nhẵn bóng. Composite TCN có dạng các hạt cầu TiO_2 với đường kính trung bình khoảng 7–11 nm và phân tán đều trên bề mặt các tấm g-C_3N_4 (SEM Hình 3e và TEM Hình 3f). Ảnh SEM của mẫu composite TCNBC-0,50 cho thấy các hạt TiO_2 có dạng hình cầu với hạt bé (khoảng 5–10 nm) và chúng dường như đính vào các tấm g-C_3N_4 và BC (SEM Hình 3g và TEM Hình 3h). Ảnh HRTEM (Hình 3i) cho thấy các vân mạng với khoảng cách d(101) (0,35 nm) của anatase TiO_2 [20].

Phân tích EDX mapping của một vùng trên mẫu TCNBC-0,50 được trình bày trên Hình 4. Sự tồn tại của C (17,42%), N (15,48%), O (48,45%) và Ti (18,65%) trên bề mặt mẫu (Hình 4b và bảng chèn trên Hình 4b) và hình ảnh hợp nhất của C, N, O và Ti (Hình 4c) xác nhận sự phân bố đồng đều của các nguyên tố này trong toàn bộ mạng lưới không gian của mẫu TCNBC-0,50 (Hình 4d-4g). Kết quả này chứng minh rằng các hạt nano TiO_2 đã được phân tán thành công trên g-C_3N_4 và BC và composite TCNBC-0,50 tổng hợp được không chứa tạp chất.

Kết quả phân tích BET cho thấy tất cả các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, TCN, BC và TCNBC-0,50 cùng có dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV, cho biết sự hình thành cấu trúc mao quản trung bình (Hình 5a) [13]. Trong khoảng áp suất tương đối (p/p_0) từ 0,6 đến 1,0, tất cả các mẫu trên đều có sự hấp phụ N_2 tăng đáng kể do có sự ngưng tụ mao quản và sự hấp phụ đa lớp N_2 trong các mao quản của các loại vật liệu này [21]. Giá trị diện tích bề mặt riêng của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC và TCNBC-0,50 lần lượt là 2,1, 36,8, 22, và 32,6 m^2/g. Mẫu composite TCNBC-0,50 có diện tích bề mặt riêng lớn hơn đáng kể so với TiO_2 tinh khiết, chứng tỏ rằng các pha g-C_3N_4 và BC có thể giúp cải thiện diện tích bề mặt riêng cho TiO_2 trong composite. Điều này có lợi cho phản ứng QXT vì diện tích bề mặt riêng lớn có thể cung cấp nhiều vị trí hoạt động hiệu quả hơn.



Hình 3. Ảnh SEM của a) TiO_2; c) g-C_3N_4; d) BC; e) TCN; g) TCNBC-0,50; Các ảnh TEM của b) TiO_2; f) TCN; h) TCNBC-0,50; i) Ảnh HRTEM của TCNBC-0,50



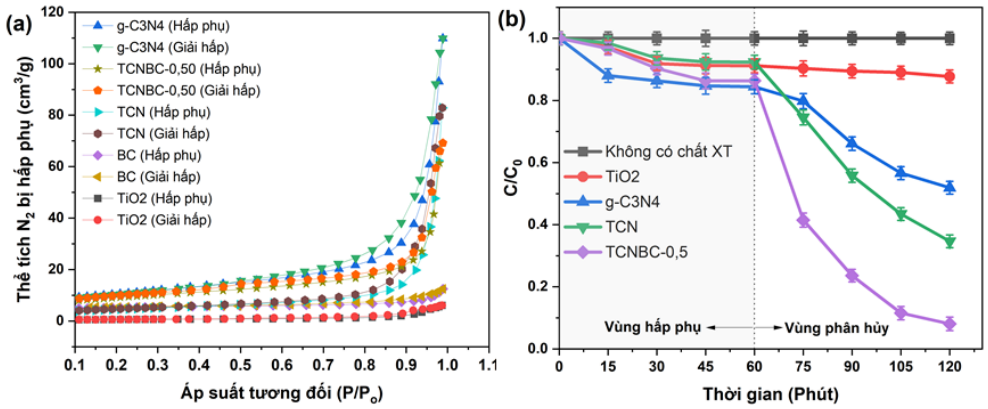
Hình 4. a) và b) Phổ SEM-EDX của mẫu TCNBC-0,50; c) Ảnh mapping của hỗn hợp C, N, O và Ti trên TCNBC-0,50; mapping các nguyên tố: d) C; e) N; f) O; g) Ti

Kết quả hiệu suất phân hủy quang DC trên các mẫu vật liệu ở Bảng 1 cho thấy tất cả các mẫu các mẫu composite TCNBC-*x* đều có hiệu suất phân hủy quang cao hơn đáng kể so với các mẫu TiO_2, g-C_3N_4 và TCN. Kết quả này chứng tỏ việc ghép nối TiO_2 với g-C_3N_4, đồng thời kết hợp chúng với pha nền BC có thể giúp cải thiện đáng kể hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng khả kiến cho composite TCNBC thu được. Mẫu composite TCNBC tổng hợp ở tỷ lệ khối lượng $TiOSO_4$/g-C_3N_4/BC = 4:1,5:0,5 cho hiệu suất phân hủy quang kháng sinh DC cao nhất (Bảng 1) nên tỷ lệ này chính là điều kiện tối ưu cho quy trình tổng hợp composite TCNBC và mẫu này được chúng tôi sử dụng để đánh giá động học quá trình phân hủy DC.

Bảng 2. Kết quả phân tích BET của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC, TCN và composite TCNBC-0,50

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
TiO_2	2,1	0,009	21,68
g-C_3N_4	36,8	0,160	31,29
BC	22,8	0,010	12,43
TCN	16,0	0,130	36,35
TCNBC-0,50	32,6	0,100	18,95

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



Hình 5. a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 của các mẫu TiO_2, g-C_3N_4, BC và TCNBC-0,50; b) Sự phân hủy quang của DC trên các chất xúc tác TiO_2, g-C_3N_4, TCN và TCNBC-0,50 và sự vắng mặt của chất xúc tác

3.2 Sự phân hủy quang của DC trên các chất xúc tác khác nhau

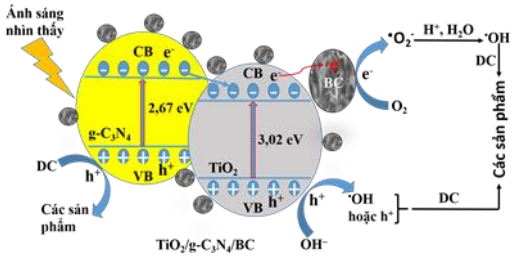
Kết quả ở Hình 5b cho thấy không có hiện tượng quang phân của DC sau 2 giờ chiếu xạ, chứng tỏ rằng nó ổn định dưới tác dụng của bức xạ ánh sáng khả kiến [22]. TiO_2 tinh khiết có khả năng phân hủy DC thấp do nó có năng lượng vùng cấm lớn, khó bị ánh sáng khả kiến kích thích. Vật liệu g-C_3N_4 có hiệu suất phân hủy quang đạt 48,09%, trong khi đó mẫu TCN có hoạt tính QXT cao hơn so với g-C_3N_4 đơn lẻ (65,35%). Đặc biệt, composite TCNBC-0,50 có hiệu suất phân hủy quang cao nhất trong cả 4 mẫu và nó có thể phân hủy quang DC đạt đến 91,93% sau 120 phút chiếu sáng.

Để hiểu rõ hơn về động học phân hủy DC trên các chất xúc tác quang khác nhau, chúng tôi mô tả dữ liệu thực nghiệm bằng phương trình động học biểu kiến bậc một (phương trình 2). Theo phương trình này, hằng số tốc độ phân hủy DC trên các chất xúc tác TiO_2, g-C_3N_4, TCN và TCNBC-0,50 đạt ở các giá trị tương ứng là 9,6877 × 10^{-4} $phút^{-1}$, 0,0074 $phút^{-1}$, 0,0150 $phút^{-1}$ và 0,0383 $phút^{-1}$. Số liệu cho thấy phản ứng trên vật liệu composite TCNBC-0,50 có tốc độ phân hủy biểu

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

kiến cao hơn gấp khoảng 4,57 lần và 2,41 lần so với trên g-C_3N_4 và TCN và cao hơn gấp nhiều lần so với trên TiO_2 tinh khiết. Hằng số tốc độ phân hủy DC trên composite TCNBC-0,50 trong nghiên cứu này khá tương đồng, thậm chí còn cao hơn đôi chút, so với trên một số loại vật liệu khác như In_2O_3/g-C_3N_4 (k = 0,0088 phút^{-1} [23]), $NiFe_2O_4$/MWCNTs/BiOI (k = 0,0072 phút^{-1} [24]) đã được công bố trước đây. Những kết quả thu được cho thấy composite TCNBC có nhiều tiềm năng trong xử lý tồn dư kháng sinh trong nước thải bằng QXT.

Cơ chế phân hủy DC trên composite TCNBC được đề xuất trên Hình 6. Do các vị trí điện thế ứng với vùng hóa trị (VB) và vùng dẫn (CB) giữa TiO_2 và g-C_3N_4 khác nhau nên hiệu ứng ghép nối dị thể có thể xảy. TiO_2 trong composite TCNBC khó bị ánh sáng khả kiến kích thích do có độ rộng vùng cấm khá lớn (3,02 eV). Trong khi đó, g-C_3N_4 trong composite do độ rộng vùng cấm bé (2,67 eV) nên bị ánh sáng khả kiến kích thích để tạo ra các cặp electron – lỗ trống. Do chênh lệch về vị trí điện thế nên các electron trong CB của g-C_3N_4 sẽ di chuyển trực tiếp sang CB của TiO_2; tiếp đến, chúng có thể được biochar đón nhận và sau đó chúng tiếp tục di chuyển đến bề mặt của chất xúc tác quang TCNBC. Các electron cảm quang trên bề mặt chất xúc tác sẽ tác dụng với O_2 hòa tan trong dung dịch và tạo ra các gốc superoxide hoạt động $^{\bullet}O_2$. Các gốc $^{\bullet}O_2$ này sẽ tiếp tục phản ứng với các phân tử H_2O hoặc các ion H^+ có mặt trong dung dịch để tạo thành các gốc hydroxyl hoạt động $^{\bullet}OH$. Các gốc hydroxyl $^{\bullet}OH$ có tính oxi hóa mạnh nên sẽ tham gia vào quá trình phân hủy quang các phân tử DC. Ngoài ra, các lỗ trống trong vùng hóa trị của g-C_3N_4 cũng có thể oxy hóa trực tiếp các phân tử DC. Tóm lại, $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ và h^+ là các gốc tự do hoạt động chủ yếu tham gia vào các phản ứng oxi hóa khử với DC hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, để đạt được mục đích khoáng hóa và phân hủy các chất ô nhiễm.



Hình 6. Sơ đồ minh họa cơ chế của quá trình phân hủy DC trên composite TCNBC

4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp và đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng biochar đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của composite ba thành phần TiO_2/g-C_3N_4/BC. Kết quả cho thấy rằng biochar 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 TiO_2. Ở điều kiện tối ưu (tỷ lệ về khối lượng của $TiOSO_4$/g-C_3N_4/BC = 4:1,5:0,5), composite TCNBC hình thành và có đường kính hạt khoảng 6,3 nm, diện tích bề mặt riêng 32,6 m^2/g, năng lượng vùng cấm 0,62 eV và hiệu suất phân hủy quang doxycycline (91,93%), cao gấp khoảng 7,48 lần so với TiO_2 tinh khiết (~12,28%). Những kết quả này cho thấy rằng chất xúc tác quang TiO_2/g-C_3N_4/biochar có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý kháng sinh trong nước thải.

Mâu thuẫn lợi ích: Không có mâu thuẫn nào liên quan đến việc xuất bản bài báo này.

References

1. Wang J, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. Science of the Total Environment 2020;701:135023.
2. Zong H, Zhao T, Zhou G, Qian R, Feng T, Pan JH. Revisiting structural and photocatalytic properties of g-C_3N_4/TiO_2: Is surface modification of TiO_2 by calcination with urea an effective route to “solar” photocatalyst? Catalysis Today. 2019;335:252-61.
3. Asahi R, Morikawa T, Irie H, Ohwaki T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive

photocatalyst: designs, developments, and prospects. Chemical Reviews. 2014;114(19):9824-52.

4. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. Chemical Reviews. 2014;114(19):9919-86.
5. Wang J, Huang J, Xie H, Qu A. Synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 with enhanced photocatalytic activity for H_2 evolution by a simple method. International Journal of Hydrogen Energy. 2014;39(12):6354-63.
6. Niu J, Wu A, Wang D, Zhou L, Zhang S, Liu Z, et al. Coloading of TiO_2 and C_3N_4 on kaolinite nanotubes for obviously improved photocatalytic performance in degradation of methylene blue dye. Materials Letters. 2018;230:32-5.
7. Mishra A, Mehta A, Kainth S, Basu S. Effect of g-C_3N_4 loading on TiO_2/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light. Journal of Alloys and Compounds. 2018;764:406-15.
8. Sun Z, Li C, Yao G, Zheng S. In situ generated g-C_3N_4/TiO_2 hybrid over diatomite supports for enhanced photodegradation of dye pollutants. Materials & Design. 2016;94:403-9.
9. Xiao Y, Lyu H, Yang C, Zhao B, Wang L, Tang J. Graphitic carbon nitride/biochar composite synthesized by a facile ball-milling method for the adsorption and photocatalytic degradation of enrofloxacin. Journal of Environmental Sciences. 2021;103:93-107.
10. Guan K, Zhou P, Zhang J, Zhu L. Synthesis and characterization of ZnO@RSDBC composites and their Photo-Oxidative degradation of Acid Orange 7 in water. Journal of Molecular Structure. 2020;1203(127425):127425.
11. Zhai S, Li M, Wang D, Zhang L, Yang Y, Fu S. In situ loading metal oxide particles on bio-chars: Reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater. Journal of Cleaner Production. 2019;220:460-74.
12. Wei X, Wang X, Gao B, Zou W, Dong L. Facile ball-milling synthesis of CuO/Biochar nanocomposites for efficient removal of Reactive Red 120. ACS Omega. 2020;5(11):5748-55.
13. Ma L, Wang G, Jiang C, Bao H, Xu Q. Synthesis of core-shell TiO_2@g-C_3N_4 hollow microspheres for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light. Applied Surface Science. 2018;430:263-72.
14. Fazal T, Razzaq A, Javed F, Hafeez A, Rashid N, Amjad US, et al. Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO_2 composite. Journal of Hazardous Materials. 2020;390:121623.
15. Pi L, Jiang R, Zhou W, Zhu H, Xiao W, Wang D, et al. g-C_3N_4 modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants. Applied Surface Science. 2015;358:231-9.
16. Hu H, Sun L, Gao Y, Wang T, Huang Y, Lv C, et al. Synthesis of ZnO nanoparticle-anchored biochar composites for the selective removal of perrhenate, a surrogate for pertechnetate, from radioactive effluents. Journal of Hazardous Materials 2020;387:121670.
17. Li Y, Liu X. Activated carbon/ZnO composites prepared using hydrochars as intermediate and their electrochemical performance in supercapacitor. Materials Chemistry and Physics. 2014;148(1-2):380-6.
18. Li H, Hu J, Zhou X, Li X, Wang X. An investigation of the biochar-based visible-light photocatalyst via a self-assembly strategy. Journal of Environmental Management. 2018;217:175-82.
19. Zhang L, Cheng H, Zong R, Zhu Y. Photocorrosion suppression of ZnO Nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity. The Journal of Physical Chemistry C. 2009;113:2368-74.
20. Niu P, Zhang L, Liu G, Cheng H-M. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. Advanced Functional Materials. 2012;22(22):4763-70.
21. Puangpetch T, Sommakettarin P, Chavadej S, Sreethawong T. Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35(22):12428-42.
22. Liu J, Zhou S, Gu P, Zhang T, Chen D, Li N, et al. Conjugate Polymer-clothed TiO_2@V_2O_5 nanobelts and their enhanced visible light photocatalytic performance in water remediation. Journal of Colloid and Interface Science 2020;578:402-11.
23. Liu W, Zhang J, Kang Q, Chen H, Feng R. Enhanced photocatalytic degradation performance of In_2O_3/g-C_3N_4 composites by coupling with H_2O_2.

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Ecotoxicology and Environmental Safety. 2023;252:114611.

24. Yan X, Qian J, Pei X, Zhou L, Ma R, Zhang M, et al. Enhanced photodegradation of doxycycline (DOX) in the sustainable $NiFe_2O_4$/MWCNTs/BiOI system under UV light irradiation. Environmental Research. 2021;199:111264.