

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LÝ, KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$

Lê Thị Mai Oanh¹, Lâm Thị Hằng², Phạm Đỗ Chung¹ và Đỗ Danh Bích¹

¹Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

²Khoa Khoa học Đại cương, Trường Đại học Tài nguyên Môi trường

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ đã được chế tạo bằng phương pháp trộn cơ học hai thành phần. Tính chất vật lý cũng như tính chất quang xúc tác của vật liệu đã được nghiên cứu thông qua các phép đo như nhiễu xạ tia X, chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM, phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến, phổ huỳnh quang PL. Giảm đồ nhiễu xạ tia X cho thấy hai pha thành phần của vật liệu tổ hợp kết tinh tốt, không có sự ảnh hưởng lẫn nhau về cấu trúc tinh thể. Ảnh SEM cho thấy các hạt nano ZnO phân tán tốt trên bề mặt các tấm $g\text{-C}_3\text{N}_4$, thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tích giữa hai pha thành phần. Cường độ huỳnh quang giảm dần khi tăng nồng độ ZnO trong vật liệu tổ hợp, chỉ ra sự suy giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống, thuận lợi cho quá trình quang xúc tác. Kết quả nghiên cứu quá trình quang xúc tác dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon cho thấy các mẫu tổ hợp đều có khả năng quang xúc tác lớn hơn của hai pha thành phần. Mẫu tổ hợp CZ7-3 và CZ6-4 cho hiệu suất quang xúc tác lớn nhất, phân hủy 100% RhB trong dung dịch sau 90 phút chiếu sáng đèn Xenon. Điều này được giải thích do sự suy giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống như quan sát thấy trong phổ huỳnh quang.

Từ khóa: quang xúc tác, đèn Xenon, tái hợp điện tử - lỗ trống, vật liệu tổ hợp.

1. Mở đầu

Gần đây, vật liệu graphitic carbon nitride $g\text{-C}_3\text{N}_4$ thu hút được sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi bởi vì khả năng ứng dụng trong việc phân hủy chất hữu cơ độc hại làm sạch môi trường, phân hủy CO_2 , sensor khí, tách chiết nhiên liệu H_2 từ nước [1-4]. Điều đặc biệt trong các ứng dụng này là các phản ứng quang hóa có thể được diễn ra dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến, có chứa rất nhiều trong nguồn ánh sáng mặt trời, do vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có độ rộng vùng cấm quang hẹp cỡ 2,7 eV [5, 6]. Tuy nhiên, tính chất quang xúc tác của vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được cho là còn hạn chế bởi tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống lớn [7]. Do đó, các nghiên cứu chủ yếu tập trung làm cải thiện tính chất quang xúc tác của vật liệu này dựa trên cơ chế làm giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống. Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành dựa trên cách tiếp cận này. Một số nghiên cứu pha tạp kim loại chuyển tiếp với vai trò như tâm bắt điện tử [6, 8]. Một số nghiên cứu phủ hạt nano kim loại quý Ag, Au, Pt lên bề mặt các lá $g\text{-C}_2\text{N}_3$ để tạo các tiếp xúc dị thể bán dẫn/kim loại với mong muốn các pha kim loại quý này đóng vai trò như bể chứa điện tử, giúp làm giảm sự tái hợp điện tử - lỗ trống [9-11]. Một số nghiên cứu khác lại tạo ra các tiếp xúc dị thể bán dẫn/bán dẫn cũng với mục đích tách cặp điện tử - lỗ trống phát sinh quang [12, 13].

Ngày nhận bài: 26/12/2019. Ngày sửa bài: 27/2/2020. Ngày nhận đăng: 13/3/2020.

Tác giả liên hệ: Lê Thị Mai Oanh. Địa chỉ e-mail: lemaioanh@gmail.com

Khi các cặp điện tử - lỗ trống phát sinh quang được hình thành, chúng có thể chuyển từ bán dẫn này sang bán dẫn kia nhờ lớp tiếp xúc bán dẫn/bán dẫn. Từ đó, cặp điện tử - lỗ trống được tách ra, hạn chế bớt quá trình tái hợp của điện tử và lỗ trống.

ZnO được biết đến là một bán dẫn loại n có hoạt tính quang xúc tác tốt, được đề xuất thay thế cho bán dẫn TiO₂ trong lĩnh vực làm sạch môi trường do đặc tính thân thiện với môi trường, giá thành rẻ và dễ chế tạo [14]. Ngoài độ rộng vùng cấm và các tính chất vật lý tương tự như TiO₂ (3,37 eV), ZnO còn sở hữu độ linh động điện tử cao hơn và thời gian sống của cặp điện tử - lỗ trống cao hơn của TiO₂ [15]. Bên cạnh đó, ZnO còn dễ dàng được chế tạo với nhiều hình thái khác nhau thông qua phương pháp hóa học [16, 17]. Một trong số các hướng nghiên cứu để cải thiện hơn nữa hoạt tính quang xúc tác của ZnO là việc tạo vật liệu tổ hợp với vật liệu khác, giúp làm giảm tốc độ tái hợp điện tử-lỗ trống.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO và nghiên cứu tính chất vật lý cũng như ảnh hưởng của tỉ phần nồng độ hai pha g-C₃N₄ và ZnO lên tính chất và hoạt tính quang xúc tác của chúng. Từ đó, đưa ra các giải thích về cơ chế thúc đẩy quá trình quang xúc tác trong hệ vật liệu đang nghiên cứu.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Chế tạo vật liệu g-C₃N₄

Vật liệu g-C₃N₄ được chế tạo bằng phương pháp polymer hóa urea trong môi trường yếm khí. Một lượng phù hợp Urea (NH₂CONH₂, > 98%) được đựng trong một cốc sứ. Cốc được đậy kín và bọc bên ngoài bởi màng nhôm sao cho hạn chế không khí chui vào trong cốc. Sau đó, cốc được cho vào lò và đốt ở nhiệt độ 550 °C trong 2 giờ. Vật liệu g-C₃N₄ được hình thành sau quá trình polymer hóa. Sản phẩm g-C₃N₄ sau đó được cho vào cốc thủy tinh 250 ml, thêm 100 ml nước và rung siêu âm trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng để phân tách các tấm g-C₃N₄, tránh sự vón thành cục của mẫu chế tạo. Dung dịch sau đó được làm khô trong tủ sấy ở 100 °C trong nhiều giờ để thu sản phẩm g-C₃N₄ có dạng các phiến nano.

2.1.2. Chế tạo vật liệu ZnO

Hạt nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Một lượng 0,1 mol Zn(NO₃)₂.6H₂O được hòa tan trong 200 ml nước cất để tạo dung dịch A. Một lượng thích hợp 0,12 mol Na₂CO₃ được hòa tan trong 240 ml nước cất để tạo dung dịch B. Nhỏ từng giọt dung dịch B vào dung dịch A để thu dung dịch C có dạng các kết tủa huyền phù. Để lắng dung dịch C trong 1 ngày và lọc lấy kết tủa ở đáy bình. Sản phẩm được lọc rửa 3 lần bằng nước cất trong điều kiện li tâm 4000 vòng/phút sau đó sấy khô ở 100 °C. Sản phẩm sấy khô được nung ở 350 °C trong 2 giờ, thu được sản phẩm cuối cùng là các hạt nano ZnO.

2.1.3. Chế tạo vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO

Vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO được chế tạo bằng phương pháp trộn cơ học từ hai pha thành phần g-C₃N₄ và ZnO dưới điều kiện rung siêu âm. Lượng mẫu g-C₃N₄ và ZnO thích hợp được cân để tạo thành vật liệu tổ hợp với tỉ lệ mol g-C₃N₄/ZnO tương ứng là 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 7/3. Hai pha thành phần được cho vào chung 1 cốc thủy tinh đựng 30 ml ethanol. Hỗn hợp được khuấy từ trong 6 giờ, sau đó rung siêu âm trong 30 phút và sấy khô ở 120 °C. Sản phẩm cuối cùng là vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO. Tên của các mẫu được đặt theo tỉ lệ mol giữa hai pha thành phần là CZ9-1, CZ8-2, CZ7-3, CZ6-4, CZ5-5, CZ4-6, CZ3-7 tương ứng với tỉ lệ mol g-C₃N₄/ZnO là 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 7/3.

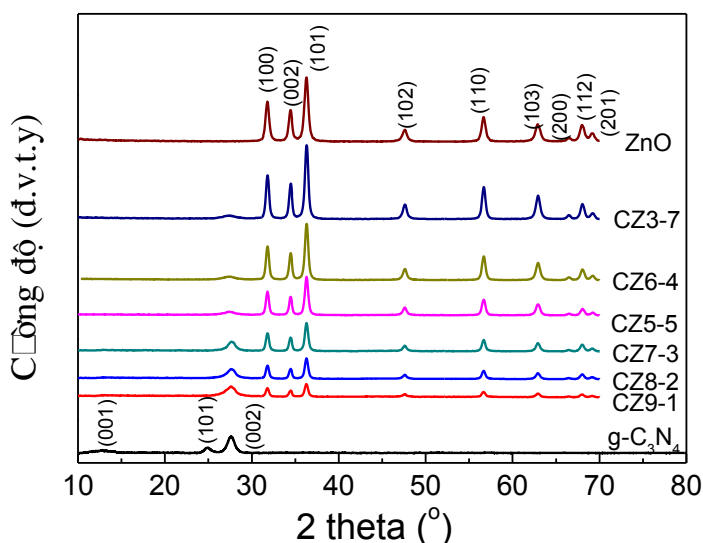
2.1.4. Các phép đo thực nghiệm

Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu được thực hiện trên hệ đo D8 Advance diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) sử dụng bức xạ Cu-K α radiation. Hình ảnh SEM của hệ mẫu được chụp trên kính hiển vi điện tử quét S-4800 NIHE microscope (Hitachi, Tokyo, Japan). Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến UV-vis được đo bởi quang phổ kế Jasco V670 UV-vis. Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR được đo trên quang phổ kế IR Prestige-21 FT-IR/NIR (Shimadzu, Kyoto, Japan). Phổ huỳnh quang PL được khảo sát trên quang phổ huỳnh quang Nanolog iHR 320 (Horiba, Kyoto, Japan) sử dụng bước sóng kích thích là 350 nm.

2.1.5. Khảo sát tính chất quang xúc tác

Nghiên cứu đã sử dụng dung dịch RhB 10 ppm làm thuốc thử cho quá trình quang xúc tác của tổ hợp g-C₃N₄/ZnO. Một lượng 0,06 g vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO được hòa tan trong 30 ml nước cất, rung siêu âm trong 1 giờ để phân tán đều vật liệu trong nước. Sau đó, thêm 30 ml dung dịch RhB 20 ppm vào dung dịch trên để thu được 60 ml dung dịch RhB 10 ppm có chứa vật liệu quang xúc tác g-C₃N₄/ZnO. Trước khi tiến hành quá trình quang xúc tác, cả hỗn hợp được khuấy tối trong vòng 30 phút để đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ của RhB trên bề mặt vật liệu g-C₃N₄/ZnO. Dung dịch sau đó được chiếu sáng dưới ánh đèn Xenon với khoảng cách từ đèn tới bề mặt dung dịch là 10 cm. Để theo dõi quá trình phân hủy của RhB trong dung dịch, cứ sau 15 phút, 3 ml dung dịch lại được lấy ra một lần, li tâm để loại bỏ mẫu g-C₃N₄/ZnO và đo phổ hấp thụ. Nồng độ RhB còn lại trong dung dịch tại mỗi thời điểm được tính toán từ cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng của RhB tại 554 nm thông qua việc lập đường cong chuẩn liên hệ giữa cường độ hấp thụ và nồng độ RhB.

2.2. Kết quả và thảo luận

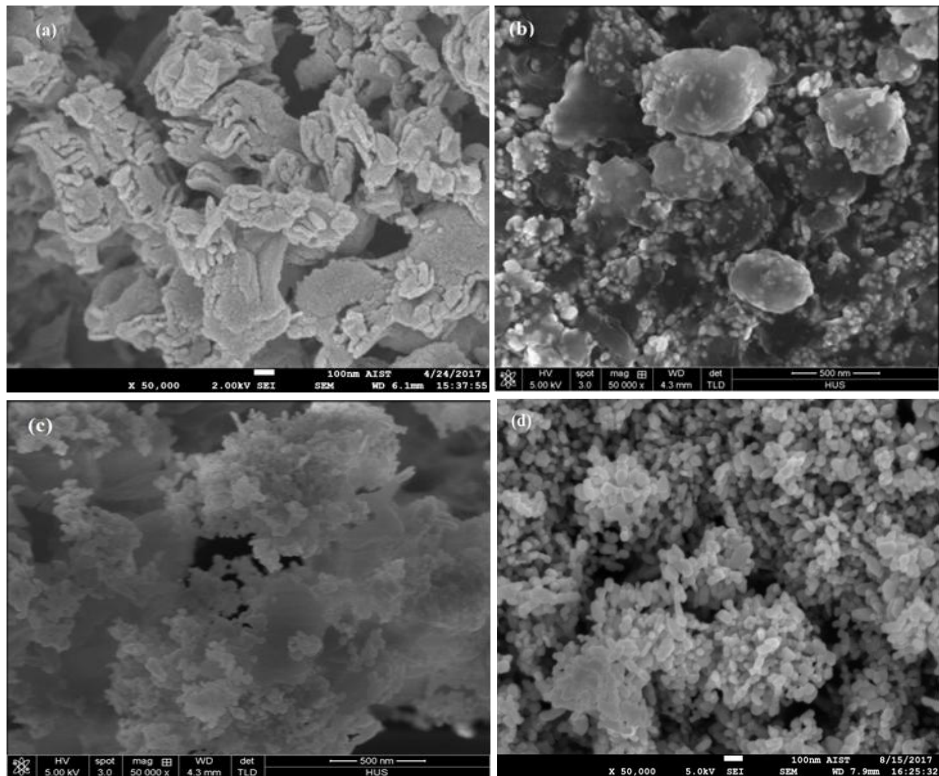


Hình 1 Giản đồ XRD của hệ mẫu composite g-C₃N₄/ZnO với các tỉ lệ khối lượng khác nhau

Hình 1 trình bày kết quả đo giản đồ XRD của các mẫu g-C₃N₄, TiO₂ và g-C₃N₄/TiO₂ với các tỉ lệ khối lượng khác nhau. Kết quả cho thấy mẫu ZnO kết tinh khá tốt. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các góc nhiễu xạ 2 θ là 31,7°; 34,4°; 36,3°; 47,5°; 56,6°; 62,9°; 66,4°; 67,9°; 69,1° tương ứng với các mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) của tinh thể ZnO có cấu trúc lục giác Wurtzite. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha lạ. Từ kết quả làm khớp hàm Gaussian trên giản đồ nhiễu xạ tia X, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của ZnO được xác định một cách chính xác. Sau đó, chúng tôi sử dụng phần mềm UnitCell để tính toán hằng số mạng tinh thể của ZnO. Kết quả thu được là a = b = 3,25 Å

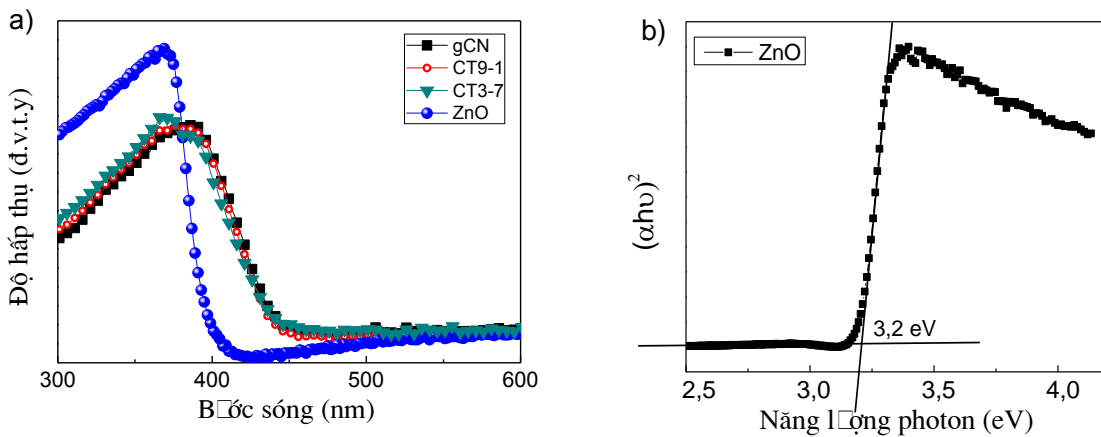
và $c = 5,2 \text{ \AA}$. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu g-C₃N₄ tinh khiết được trình bày bởi giảm đồ dưới cùng trong Hình 1. Có 3 đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 12,6°, 24,7° và 27,6° được gán tương ứng với các mặt phẳng mạng (001), (101), (002) trong cấu trúc lục giác của tinh thể g-C₃N₄ (thể JCPDS số 87-1526).

Đối với các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO, giảm đồ nhiễu xạ tia X xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương ứng với cả hai thành phần pha g-C₃N₄ và ZnO. Cường độ tương đối của các đỉnh tương ứng với cấu trúc tinh thể ZnO tăng khi tỉ lệ khối lượng của ZnO trong composite tăng. Vị trí đỉnh nhiễu xạ của hai pha không có sự thay đổi khi tỉ lệ mol giữa hai thành phần thay đổi, cho thấy hai pha tinh thể trong các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO không ảnh hưởng lẫn nhau về cấu trúc tinh thể. Điều này có thể được giải thích dễ dàng do hai thành phần chỉ được trộn cơ học với nhau thông qua rung siêu âm, không có tác động lẫn nhau về mặt cơ học và hóa học.



Hình 2 Ảnh SEM của mẫu g-C₃N₄ (a), các mẫu composite CZ4-6 (b), CZ3-7 (c) và ZnO tinh khiết (d)

Để quan sát hình thái bề mặt và kích thước hạt của mẫu, chúng tôi chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 2 biểu diễn kết quả đo SEM của mẫu ZnO tinh khiết, g-C₃N₄ và các mẫu composite CZ4-6 và CZ3-7 với độ phóng đại 50.000 lần. Hạt ZnO tinh khiết (Hình 2d) có dạng hạt cầu khá đồng đều với kích thước trung bình cỡ 30 nm. Bên cạnh đó, các hạt g-C₃N₄ có dạng các tấm có đường kính bề mặt khá rộng lên tới vài trăm nm, độ dày các tấm khoảng vài chục nm. Các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO cho thấy sự xuất hiện của cả hai loại hạt tương ứng với cả hai pha thành phần. Các hạt ZnO bám lên bề mặt các tấm g-C₃N₄ và phân tán khá đồng đều (Hình 2b). Điều này thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tử - lỗ trống phát sinh quang giữa hai pha thành phần trong tiếp xúc bán dẫn/bán dẫn. Bên cạnh đó, các hạt ZnO còn có hiện tượng kết đám với nhau. Kích thước các đám ZnO tăng lên khi tỉ lệ khối lượng trong composite của ZnO tăng lên.



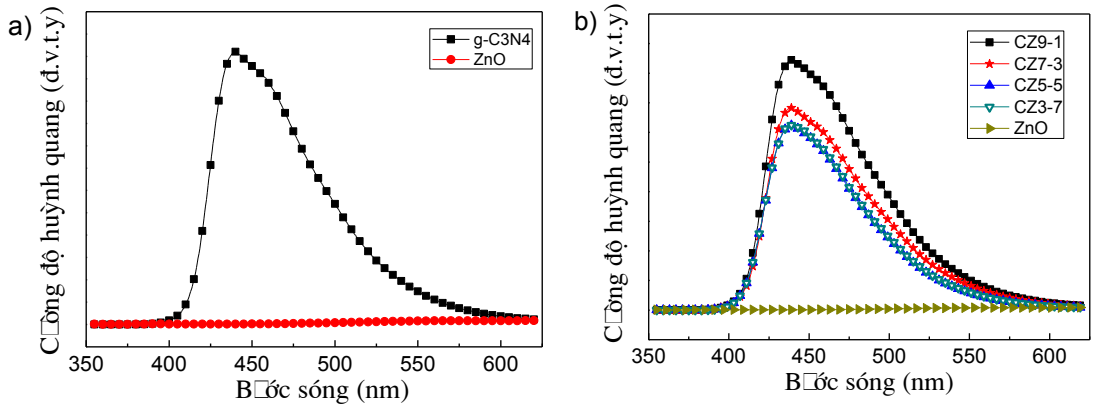
Hình 3 Phổ hấp thụ của mẫu ZnO tinh khiết, g-C₃N₄ và các composite CZ9-1, CZ 3-7 (a), biểu diễn $(\lambda h\nu)^2$ theo năng lượng photon và cách xác định độ rộng vùng cấm (b)

Hình 3 trình bày phổ hấp thụ của mẫu ZnO, g-C₃N₄ và các mẫu tổ hợp CZ9-1 và CZ3-7. Mẫu ZnO tinh khiết có bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 390 nm, g-C₃N₄ có bờ hấp thụ ở khoảng 460 nm. Các mẫu tổ hợp CZ9-1 và CZ3-7 có bờ hấp thụ dịch về bước sóng dài so với ZnO. Có thể thấy rằng, phổ hấp thụ của mẫu tổ hợp là kết quả của việc cộng phổ hấp thụ hai pha thành phần. Độ rộng vùng cấm được xác định bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của $(h\nu\alpha)^2$ theo năng lượng $(h\nu)$. Hình 3b minh họa sự phụ thuộc của $(h\nu\alpha)^2$ theo năng lượng $(h\nu)$ và cách xác định độ rộng vùng cấm của ZnO. Tiến hành tương tự với tất cả các mẫu còn lại, chúng tôi thu được các giá trị độ rộng vùng cấm như liệt kê trong Bảng 1. Từ Bảng 1 ta thấy giá trị của độ rộng vùng cấm của tất cả các mẫu composite đều lớn hơn độ rộng vùng cấm của ZnO tinh khiết và nhỏ hơn độ rộng vùng cấm của mẫu g-C₃N₄ tinh khiết. Điều này có thể được giải thích khi coi rằng phổ hấp thụ của các mẫu composite là kết quả của việc cộng phổ hấp thụ của hai thành phần.

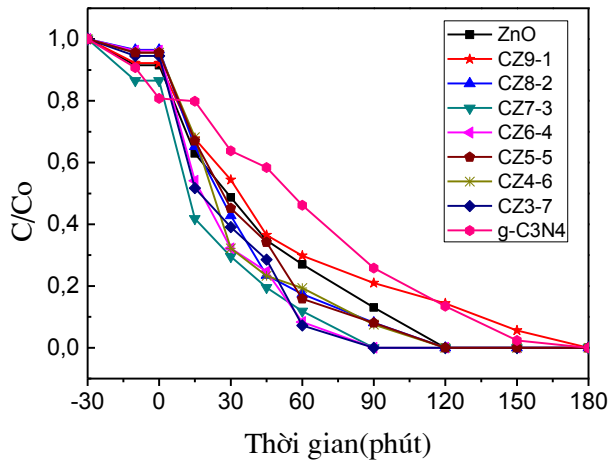
Bảng 1. Giá trị độ rộng vùng cấm và vị trí bờ hấp thụ của các mẫu g-C₃N₄, CZ8-2, CZ7-3, CZ6-4, CZ5-5, CZ4-6 và ZnO

Tên mẫu	ZnO	CZ9-1	CZ8-2	CZ7-3	CZ6-4	CZ5-5	CZ4-6	CZ3-7	g-C ₃ N
E _g (eV)	3,13	3,09	3,05	2,97	2,93	2,82	2,77	2,75	2,73
λ (nm)	396	401	406	417	423	440	447	451	454

Hình 4a biểu diễn phổ huỳnh quang của ZnO và g-C₃N₄ khi kích thích bởi ánh sáng có bước sóng 350 nm. So với cường độ huỳnh quang của mẫu g-C₃N₄, vật liệu ZnO có thể được coi là hầu như không phát huỳnh quang. Phổ huỳnh quang của các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO với các tỉ lệ khối lượng khác nhau được trình bày trên Hình 4b. Có thể thấy rằng, cường độ huỳnh quang của các mẫu tổ hợp giảm dần với sự tăng tỉ lệ khối lượng pha ZnO. Điều này có thể giải thích do sự tăng lên của tỉ lệ pha thành phần không phát huỳnh quang ZnO. Một mặt khác, kết quả này cũng cho thấy tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống tự do giảm đi, có lợi cho hoạt động quang xúc tác của các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO, phù hợp với mục tiêu chế tạo vật liệu tổ hợp.



Hình 4 Phổ huỳnh quang của mẫu ZnO và g-C₃N₄ tinh khiết (a) và của các mẫu composite CZ9-1, CZ7-3, CZ5-5 và CZ3-7 (b)



Hình 5. Sự phụ thuộc của nồng độ RhB trong dung dịch vào thời gian trong điều kiện quang xúc tác dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon

Hoạt động quang xúc tác của các mẫu ZnO, g-C₃N₄ và các mẫu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ của dung dịch Rhodamine B (RhB) dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon trong 3 giờ. Tốc độ suy giảm nồng độ C/C₀ được định lượng dựa trên việc so sánh cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng 554 nm của RhB theo thời gian dựa trên đường chuẩn đã được xây dựng. Hình 5 biểu diễn sự phụ thuộc của tỉ lệ C/C₀ của RhB trong dung dịch theo thời gian. Hình 5 cho thấy tất cả các mẫu đều đạt tới trạng thái hấp phụ bão hòa đối với RhB sau 10 phút khuấy trong bóng tối. Bằng chứng là nồng độ RhB C/C₀ trong dung dịch gần như không thay đổi từ sau khi khuấy tối 10 phút tới 30 phút. Thời gian khuấy tối 30 phút được duy trì ở tất cả các mẫu để đảm bảo trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ được diễn ra. Mẫu g-C₃N₄ tinh khiết biểu hiện khả năng hấp phụ tốt, điều này có thể giải thích tốt do hình thái dạng tấm của g-C₃N₄. Sau khoảng 180 phút chiếu sáng đèn Xenon, mẫu g-C₃N₄ phân hủy hoàn toàn RhB trong dung dịch. Đối với mẫu ZnO, thời gian phân hủy hoàn toàn RhB vào khoảng 120 phút. Kết quả trong Hình 5 cho thấy, các mẫu tổ hợp đều biểu hiện khả năng phân hủy RhB tốt hơn so với cả hai mẫu g-C₃N₄ và ZnO tinh khiết. Các mẫu CZ7-3 và CZ6-4 biểu hiện khả năng quang xúc tác tốt nhất trong hệ mẫu, phân hủy 100% RhB trong dung dịch sau 90 phút chiếu sáng đèn Xenon. Kết quả này có thể được giải thích phù hợp với phân tích phổ huỳnh quang, tốc độ tái hợp điện tử lỗ trống giảm đi khi tổ hợp hai pha thành phần.

3. Kết luận

Vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/ZnO đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trộn cơ học hai thành phần. Vật liệu biểu hiện sự kết tinh tốt của cả hai pha thành phần, không có sự xuất hiện của pha tạp chất. Các hạt nano ZnO được phân tán khá tốt trên các tấm g-C₃N₄, phù hợp với mục đích chế tạo. Độ rộng vùng cấm của vật liệu tổ hợp nhỏ hơn của ZnO và lớn hơn của g-C₃N₄, là do kết quả cộng phổ hấp thụ của hai thành phần. Các mẫu CZ7-3 và CZ6-4 biểu hiện khả năng quang xúc tác lớn nhất, phân huỷ 100% RhB trong dung dịch sau 90 phút chiếu sáng đèn Xenon. Hiệu suất quang xúc tác mạnh của vật liệu tổ hợp có thể được giải thích do tiếp xúc di chất giữa hai chất bán dẫn, dẫn tới giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu được hỗ trợ bởi Đề tài Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ cấp Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, mã số: SPHN17-15TT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.K. Han, C.C. Wang, Y.Y. Li, M.M. Wan, Y. Wang, J.H. Zhu, 2013. Facile template-free synthesis of porous g-C₃N₄ with high photocatalytic performance under visible light. *RSC Advances*, **3**, pp. 9465-9469.
- [2] J. Han, H.Y. Zou, Z.X. Liu, T. Yang, M.X. Gao, C.Z. Huang, 2015. Efficient visible-light photocatalytic heterojunctions formed by coupling plasmonic Cu₂-xSe and graphitic carbon nitride. *New Journal of Chemistry*, **39**, pp. 6186-6192.
- [3] Z. Li, C. Kong, G. Lu, 2015. Visible Photocatalytic Water Splitting and Photocatalytic Two-Electron Oxygen Formation over Cu-and Fe-Doped g-C₃N₄. *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, pp. 56-63.
- [4] S. Zhang, N.T. Hang, Z. Zhang, H. Yue, W. Yang, 2017. Preparation of g-C₃N₄/Graphene Composite for Detecting NO₂ at Room Temperature. *Nanomaterials (Basel)*, **7**, pp. 1-12.
- [5] S. Kumar, S. Karthikeyan, A. Lee, 2018. g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. *Catalysts*, **8**, pp. 1-47.
- [6] S. Tonda, S. Kumar, S. Kandula, V. Shanker, 2014. Fe-doped and-mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight. *Journal of Materials Chemistry*, **A2**, pp. 6772-6780.
- [7] S. Patnaik, S. Martha, S. Acharya, K.M. Parida, 2016. An overview of the modification of g-C₃N₄ with high carbon containing materials for photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **3**, pp. 336-347.
- [8] X. Zou, R. Silva, A. Goswami, T. Asefa, 2015. Cu-doped carbon nitride: Bio-inspired synthesis of H₂-evolving electrocatalysts using graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a host material. *Applied Surface Science*, **357**, pp. 221-228.
- [9] W.J. Ong, L.L. Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, 2015. Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Dalton Transactions*, **44**, pp. 1249-1257.
- [10] D. Jiang, Y. Zhang, H. Chu, J. Liu, J. Wan, M. Chen, 2014. N-doped graphene quantum dots as an effective photocatalyst for the photochemical synthesis of silver deposited porous graphitic C₃N₄ nanocomposites for nonenzymatic electrochemical H₂O₂ sensing. *RSC Adv.* **4**, pp. 16163-16171.

- [11] K. Qi, Y. Li, Y. Xie, S.Y. Liu, K. Zheng, Z. Chen, R. Wang, 2019. Ag Loading Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ Porous Nanosheets for Decomposition of Organic Pollutants. *Front Chem.*, **7**, pp. 91-97.
- [12] R. Fagan, D.E. McCormack, S.J. Hinder, S.C. Pillai, 2016. Photocatalytic Properties of g-C₃N₄-TiO₂ Heterojunctions under UV and Visible Light Conditions. *Materials* (Basel), **9**, pp. 286-210.
- [13] H. Tran Huu, X.D. Nguyen Thi, K. Nguyen Van, S.J. Kim, V. Vo, 2019. A Facile Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ Composite as an Anode Material with Improved Lithium Storage Capacity. *Materials* (Basel), **12**, pp. 1730-1747.
- [14] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, 2014. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* (Basel), **7**, pp. 2833-2881.
- [15] F.M. Li, G.-W. Hsieh, S. Dalal, M.C. Newton, J.E. Stott, P. Hiralal, A. Nathan, P.A. Warburton, H.E. Unalan, P. Beecher, A.J. Flewitt, I. Robinson, G. Amaratunga, W.I. Milne, 2008. Zinc Oxide Nanostructures and High Electron Mobility Nanocomposite Thin Film Transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **55**, pp. 3001-3011.
- [16] M. Farhadi-Khouzani, Z. Fereshteh, M.R. Loghman-Estarki, R.S. Razavi, 2012. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **64**, pp. 193-199.
- [17] D. Chen, X. Jiao, G. Cheng, 1999. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, **113**, pp. 363-366.

ABSTRACT

Synthesis and study of the physical and photocatalytic properties of composites g-C₃N₄/ZnO

Le Thi Mai Oanh¹, Lam Thi Hang², Pham Do Chung¹ and Do Danh Bich¹
¹Faculty of Physics, Hanoi National University of Education

²Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Natural Resources and Environment

In this study, g-C₃N₄/ZnO composites were fabricated using an ultrasound mixing method. The physical properties as well as the photocatalytic properties of the materials have been studied by several techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy SEM, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy PL. The X-ray diffraction patterns show that the two component phases of the composite material are well crystallized, with no mutual influence on the crystal structure. SEM images show that ZnO nanoparticles are well dispersed on the surface of g-C₃N₄ nanosheets, facilitating the process of exchange of charges between two component phases. The intensity of fluorescence spectra decreases as the concentration of ZnO in the composites increases, indicating a decrease in the electron-hole recombination rate facilitating the photocatalytic process. Photocatalytic process under the irradiation of Xenon lamps show a higher photocatalytic efficiency of composite samples compared to both ZnO and g-C₃N₄. Composite samples CZ7-3 and CZ6-4 show the largest photocatalyst efficiency, decomposing 100% RhB in solution after 90 minutes of illumination by Xenon lamps. This can be explained by the decrease of the electron-hole recombination rate as observed in the fluorescence spectra and good contact between two component phases as in Sem images.

Keywords: photocatalytic, Xenon lamp, electron-hole recombination, composite.