

# NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMINE B CỦA VẬT LIỆU MÀNG ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF

Đến tòa soạn: 07-01-2025

Phan Thị Thùy Trang<sup>1</sup>, Đặng Trung Hậu<sup>2</sup>, Nguyễn Vũ Diệu Linh<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Thường<sup>2</sup>,  
Nguyễn Hồ Duy<sup>2</sup>, Nguyễn Lương Khương An<sup>2</sup>, Đặng Thị Tô Nữ<sup>1</sup>, Huỳnh Văn Nam<sup>1</sup>, Đinh Quốc Việt<sup>1</sup>,  
Nguyễn Thị Lan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên - Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Sư phạm - Trường Đại học Quy Nhơn

\*Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

## SUMMARY

### STUDY STRUCTURE AND THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES DEGRADATION OF RHODAMINE B ON ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF MEMBRANE MATERIAL

ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites were loaded onto a polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane using a phase inversion method to obtain a photocatalytic flat membrane for Rhodamine B (RhB) dye removal. Material properties were studied by modern physicochemical methods of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and photoluminescence (PL) spectrum. XRD and FT-IR studies confirmed the incorporation of ZnO and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> into the PVDF substrate. In addition, the hetero-structures formed between ZnO and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets promoted the separation of photogenerated electron-holes in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer. They improved the photocatalytic and anti-fouling performance of the ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF composite. The photocatalytic activity of the materials was evaluated through the RhB dye degradation reaction under visible light, resulting in the ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF composite film with the highest efficiency (90.00%). Therefore, this research is expected to be extended to environmental treatment.

**Keywords:** composite, polyvinylidene fluoride, photocatalysis, RhB, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF.

## 1. GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ gần đây, quang xúc tác đã được công nhận là công nghệ xanh và hứa hẹn nhất do các đặc tính thân thiện với môi trường, chi phí thấp và hiệu quả cao. Nó đã được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực quản lý môi trường và chuyển đổi năng lượng [1]. Chìa khóa của công nghệ quang xúc tác là điều chế các chất xúc tác quang tiên tiến có thể tận dụng tối đa các nguồn ánh sáng Mặt Trời để đáp ứng nhu cầu cấp thiết của việc xử lý môi trường hiện nay. Các vật liệu hiệu quả thường được sử dụng trong những năm gần đây chủ yếu như oxit kim loại và phi kim, sunfur và nitride [2,3]. Trong đó, lĩnh vực xúc tác quang dị thể nổi bật là

lĩnh vực mà công nghệ đã có bước phát triển quan trọng nhất trong bốn thập kỷ qua, do tính linh hoạt, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [4]. Quang xúc tác bán dẫn sử dụng năng lượng Mặt Trời đã thu hút sự chú ý rộng rãi vì nó được coi là một trong những công nghệ hiệu quả nhất có khả năng giải quyết các vấn đề về năng lượng và môi trường [5]. ZnO là chất quang xúc tác có năng lượng vùng cấm khoảng 3,3 eV được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Cấu trúc nano của ZnO với các hình thái khác nhau đã được ứng dụng cho quá trình phân hủy quang xúc tác các chất ô nhiễm hữu cơ cũng rất được quan tâm vì tính ổn định quang hóa vượt trội, hoạt tính xúc tác cao, chi phí

thấp [6]. Tuy nhiên, ZnO bị bất lợi do sự tái tổ hợp nhanh của các hạt mang điện tích và lỗ trống quang sinh, đây là hạn chế chính trong việc đạt được hiệu suất quang xúc tác cao [7]. Một số phương pháp hấp dẫn đã được thiết kế để khắc phục những nhược điểm này, bằng cách thay đổi bề mặt của cấu trúc nano ZnO hoặc bằng cách kết hợp ZnO với kim loại, phi kim, các chất bán dẫn khác hoặc phân tử hữu cơ [8].

Gần đây, graphite carbon nitrite ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) đã được quan tâm nghiên cứu nhiều vì quy trình sản xuất đơn giản, giá thành thấp và độ ổn định hóa học cao [9]. Đơn vị cấu trúc cơ bản của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  là một lớp lõi triazine hoặc heptazine bao gồm các nguyên tử C và N, tương tự như một lớp vòng carbon lục giác của hầu hết các vật liệu carbon [10].

Mặc dù nhiều nghiên cứu báo cáo rằng sự kết hợp giữa ZnO và  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có thể giảm sự tái kết hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh do sự phân tách điện tích điện tử được tăng cường, tính dễ điều chế, cơ chế quang xúc tác của composite  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  và đặc biệt là vấn đề thu hồi chất xúc tác vẫn cần được nghiên cứu để ứng dụng thực tế.

Trong lĩnh vực xúc tác quang các vật liệu tiên tiến có hoạt tính cao có thể tìm thấy với một lượng rất lớn qua các công trình nghiên cứu đã được báo cáo trong thời gian gần đây. Hơn nữa, lý thuyết về cơ chế, công nghệ định hướng tổng hợp vật liệu, giải thích cơ chế cũng đạt nhiều thành tựu đáng kể. Mặc dù việc dùng trực tiếp chất xúc tác ở dạng bột có ưu điểm là cho hoạt tính xúc tác quang thường rất cao nhưng việc thu hồi những vật liệu này khó khăn sau quá trình quang xúc tác [11,12]. Điều này không chỉ gây ra chất thải đáng kể của chất xúc tác quang mà còn gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường. Hiện nay, một số phương pháp để thu hồi

vật liệu quang xúc tác vô cơ đã được báo cáo, chẳng hạn như thêm vật liệu từ tính, tạo ra vật liệu màng mỏng cứng, có thể tái chế và linh hoạt, và tải chúng lên vật liệu polymer hữu cơ [13,14]. Khi cố định vật liệu xúc tác lên chất nền mang nhược điểm lớn là giảm tâm hoạt động và tính bền của vật liệu xúc tác với chất nền cũng rất đáng quan tâm. Thông thường hệ vật liệu cố định xúc tác trên chất nền có 3 cấu tử: (i) chất xúc tác, (ii) chất nền và (iii) chất kết dính, trong đó chất kết dính thường là trong suốt (ánh sáng có thể đi qua) và dẫn điện (để dòng điện quang sinh có thể di chuyển ra bề mặt). Trong một số trường hợp, vật liệu xúc tác và chất nền hình thành liên kết trong quá trình tổng hợp làm tiền đề cho vật liệu xúc tác có thể bám trên chất nền tốt hơn.

Trong nghiên cứu này, vật liệu màng composite  $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PVDF}$  có hoạt tính quang xúc tác tốt được tổng hợp bằng phương pháp đảo pha đơn giản và hiệu quả. Vật liệu đã được ứng dụng để xử lý chất màu hữu cơ Rhodamine B (RhB).

## 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Hóa chất được sử dụng có xuất xứ từ hãng Merck bao gồm zinc acetate dehydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,5%), urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\geq 99\%$ ), rhodamine B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ), polyvinylidene fluoride (PVDF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

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

Cho 10 g urea vào cốc sứ, bọc kín. Nung ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Chất rắn thu được có màu vàng nhạt, rửa vài lần với nước cất và ethanol, sấy ở  $80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, mẫu được kí hiệu là  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

#### 2.2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ và $\text{ZnO}$

Cân g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và zinc acetate dehydrate Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O theo tỉ lệ khối lượng 1:2. Hỗn hợp được nung trong không khí ở 350 °C trong thời gian 1 giờ. Để nguội đến nhiệt độ phòng, rửa, sấy 24 giờ ở 80 °C thu được composite ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vật liệu ZnO được tổng hợp tương tự nhưng không thêm tiền chất g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kí hiệu ZnO).

### 2.2.3. Tổng hợp vật liệu màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF

Cho 0,1 g vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vào lọ thủy tinh có nắp đậy, thêm 5 mL NMP, rung siêu âm 10 phút, khuấy trong 30 phút. Tiếp tục rung siêu âm thêm 20 phút và khuấy 20 phút. Cho từ từ 0,646 g PVDF và khuấy ở 40 °C trong 4 giờ, để yên hỗn hợp trong 3 giờ. Dùng dao gạt inox (250 μm x 15 cm), cán đều hỗn hợp lên kính tạo thành màng composite, đưa nhanh kính có màng vào nước để thực hiện quá trình đảo pha [15], vật liệu được kí hiệu là ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF.

Quy trình phân tán g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và ZnO lên polymer PVDF tiến hành tương tự và được kí hiệu lần lượt là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF và ZnO/PVDF.

### 2.3. Đặc trưng vật liệu

Các vật liệu sau khi tổng hợp được đặc trưng xác định các liên kết bằng phổ hồng ngoại (FT-IR – Shimadzu IR Prestige-21), pha tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (XRD – Siemen D-500 - Bruker), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được khảo sát trên thiết bị JSM-7600F, phổ quang phát quang (PL) kích thích ở bước sóng 360 nm được đo trên thiết bị Hitachi F-7000.

### 2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

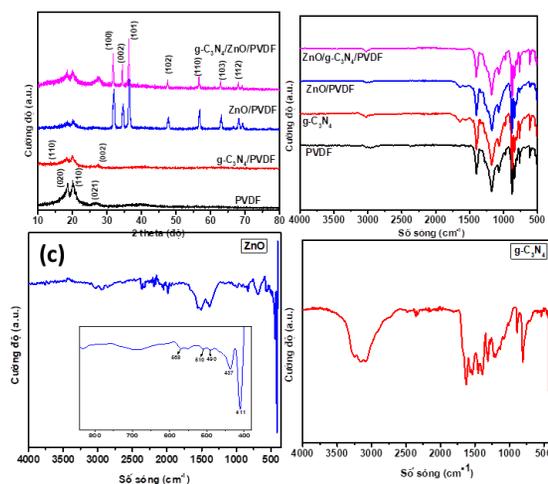
Cho màng có kích thước (25 x15) cm chứa 0,1 g vật liệu vào 100 mL dung dịch RhB nồng độ 10 mg/L. Để đạt cân bằng hấp phụ và giải hấp phụ dung dịch được

khuấy trong môi trường tối trong thời gian là 30 phút. Quá trình quang xúc tác được thực hiện dưới ánh sáng đèn LED 220V - 30W. Sau mỗi 20 phút rút 8 mL dung dịch cho vào lọ. Nồng độ dung dịch RhB được xác định ở bước sóng 553 nm trên máy đo UV-Vis (CE-2011).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại FT-IR

Giản đồ XRD và phổ FT-IR được sử dụng để xác định các pha tinh thể và liên kết có mặt trong các vật liệu được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của các vật liệu PVDF, ZnO/PVDF, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, (c) ZnO và (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

PVDF là một polymer bán tinh thể, có hai pha tinh thể chính là α và β [16,17]. Kết quả trên Hình 1a cho thấy PVDF có 3 đỉnh đặc trưng tại 18,5°, 20,1°, 26,7° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (020), (110), (021) của pha tinh thể α. Khi thêm g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lên polymer PVDF thì các đỉnh của PVDF không thấy sự thay đổi đáng kể, vẫn xuất hiện ở hầu như cùng một vị trí nhưng cường độ khác nhau. Đối với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF xuất hiện đỉnh mạnh đặc trưng tại 27,6° và một đỉnh yếu tại 13,5° ứng với mặt phẳng

phản xạ (002) và (100) của những vật liệu có cấu trúc graphit [18]. Mẫu vật liệu ZnO/PVDF xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí  $2\theta = 31,76^\circ; 34,44^\circ; 36,26^\circ; 47,56^\circ; 56,64^\circ; 62,94^\circ$  và  $68,19^\circ$  tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112) [19]. Tất cả các đỉnh đặc trưng của ZnO tinh khiết đều phù hợp tốt với cấu trúc lục giác wurtzite (Thẻ JCPDS số 36-1451) [20,21]. Vị trí và hình dạng các đỉnh đặc trưng ZnO của composite ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF không thay đổi so với ZnO/PVDF. Điều này cho thấy việc biến tính ZnO với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> không ảnh hưởng đến cấu trúc mạng tinh thể của ZnO, vì vậy sẽ rất có lợi cho tính chất quang xúc tác của các vật liệu được biến tính.

Các đỉnh nhiễu xạ của composite ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF thấp hơn so với các đỉnh trong mẫu ZnO/PVDF, điều này có thể được cho là sự có mặt của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã làm giảm cường độ của các peak trong mẫu vật liệu này.

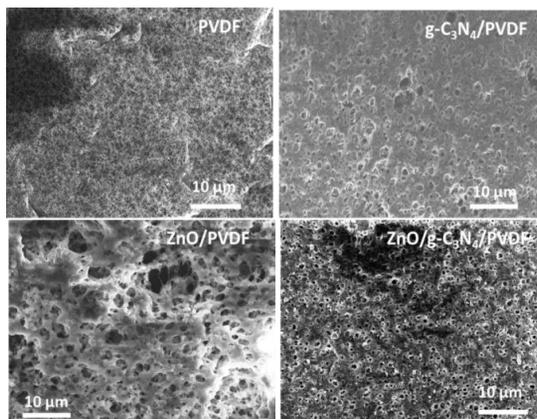
Phổ FT - IR của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, PVDF, ZnO/PVDF, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/PVDF (Hình 1b), ZnO (Hình 1c) và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Hình 1d). Phổ FT-IR của ZnO tinh khiết được thể hiện trong Hình 1c. Liên kết giữa Zn-O nằm trong khoảng từ 400 đến 700 cm<sup>-1</sup>. Điều này có nghĩa là các peak ở 411, 437, 490, 510,568 và 702 cm<sup>-1</sup> thể hiện rõ ràng các liên kết ZnO. Các peak hình thành ở 1386 và 1556 cm<sup>-1</sup> được quy cho các dao động của các liên kết C=O. Peak ở 2329 cm<sup>-1</sup> là do dao động hóa trị của liên kết O=C=O [22]. Hình 1d cho thấy phổ FT-IR của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Kết quả từ phổ FT-IR của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã tìm thấy một số peak có cường độ mạnh trong vùng 1200–1616 cm<sup>-1</sup> thuộc về dao động hóa trị của liên kết C–N, C=N dị vòng. Các đỉnh ở 1616, 1560, 1460 và 1405 cm<sup>-1</sup> được cho là do các dao động hóa trị của các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ

heptazine. Các đỉnh ở 1313 và 1232 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao động hóa trị của các cầu nối C–N(–C)–C hoặc C–NH–C [23]. Đỉnh ở 800 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao động của các đơn vị tri-s-triazin cụ thể là dao động liên kết C–N trong vòng thơm [24]. Trong khi đó các dải hấp thụ rộng từ 3000 đến 3300 cm<sup>-1</sup> là dấu hiệu của dao động kéo dẫn N-H của những nhóm amin ngưng tụ không hoàn toàn hoặc O–H của các phân tử nước hấp phụ và một peak cường độ yếu tại 891 cm<sup>-1</sup> mô tả dao động biến dạng của những liên kết N–H [25]. Kết quả trên phổ FT-IR của màng PVDF (Hình 1b) cho thấy, peak tại 763 cm<sup>-1</sup> là dao động uốn của nhóm CF<sub>2</sub>, peak tại 794 và 977 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao động lắc của nhóm CF<sub>2</sub> và peak tại 1170 cm<sup>-1</sup> được cho là dao động hóa trị của nhóm CF<sub>2</sub> [26,27]. Peak tại 1413 cm<sup>-1</sup> là dao động hóa trị của nhóm chức C-H. Ngoài ra, PVDF còn xuất hiện các peak tại 490, 531, 615, 875 cm<sup>-1</sup> và tất cả các peak của PVDF liên quan đến cấu trúc tinh thể pha  $\alpha$  [28]. Đối với mẫu vật liệu màng composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF có peak xuất hiện tại 1637 cm<sup>-1</sup> là dao động hóa trị của nhóm C=N [29]. Peak tại 2979 và 1411 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao động hóa trị và biến dạng của nhóm CH<sub>2</sub>. Ngoài ra, peak tại dao động 1181 cm<sup>-1</sup> liên quan đến dao động hóa trị của nhóm CF<sub>2</sub> [30]. Sự khác biệt giữa phổ FT-IR của composite PVDF và PVDF tinh khiết là cường độ các dao động giảm dần. Sự biến mất của các đỉnh peak của ZnO và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là do lượng bé và bị che lấp bởi màng PVDF, vượt quá giới hạn thâm nhập của kỹ thuật ATR [31].

### 3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Như thể hiện trên Hình 2, ảnh SEM cho thấy kích thước lỗ của màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF lớn hơn so với màng đơn PVDF. Điều này cho thấy việc bổ sung

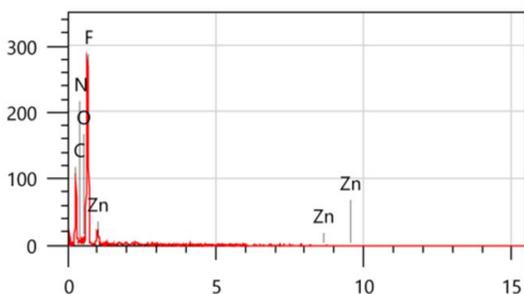
các hạt nano vào PVDF đã thúc đẩy tốc độ tách trộn bằng cách tăng tính không ổn định nhiệt động của màng. Trong quá trình đảo pha, các hạt nano ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hấp phụ mạnh các phân tử nước, tạo ra các vị trí dồi dào cho sự thâm thấu của các phân tử nước và dẫn đến sự hình thành lỗ rỗng ở lớp bề mặt của màng [32].



Hình 2. Ảnh SEM của các vật liệu màng PVDF, ZnO/PVDF, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF.

### 3.3. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

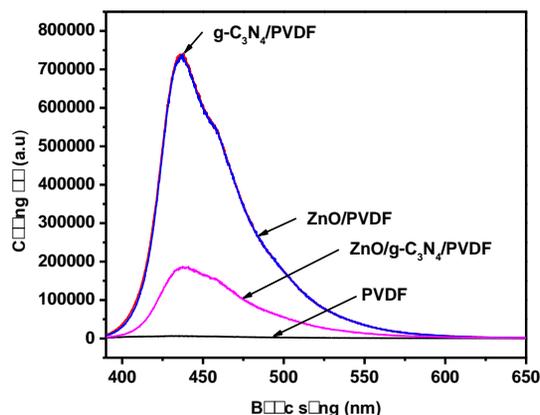
Phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu màng composite được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Phổ EDX của vật liệu màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF.

Kết quả thành phần nguyên tố chỉ xuất hiện peak của các nguyên tố C, Zn, O, F và N của ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, không có peak của nguyên tố lạ. Đây là phương pháp xác định khá chính xác thành phần định tính các nguyên tố có trong vật liệu.

### 3.4. Phương pháp phổ quang phát quang (PL)

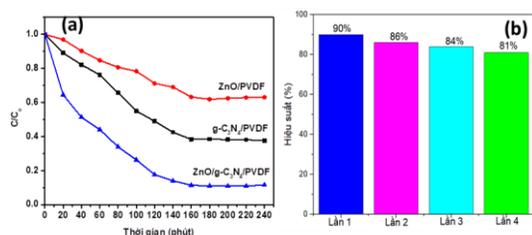


Hình 4. Phổ PL của các vật liệu màng PVDF, ZnO/PVDF, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF.

Phổ PL của các vật liệu được thực hiện với bước sóng kích thích là 390 nm ở nhiệt độ phòng để nghiên cứu sự tái tổ hợp giữa electron-lỗ trống quang sinh thể hiện trên Hình 4. Đối với PVDF không quan sát thấy cường độ PL nào đáng kể trên toàn bộ dải phổ được đo như kết quả cộng bố [33]. Màng PVDF được biến đổi bằng các hạt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng như ZnO có cường độ cực đại tương ứng ở 437 nm. Điều này có thể được giải thích với các phân tử có nhóm amino như g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thì sự tấn công nucleophile của nhóm amino trong nguyên tử carbon có thể dẫn đến sự thay thế nucleophile của fluorine để tạo thành liên kết cộng hóa trị giữa PVDF và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cường độ PL quan sát được cao hơn cho thấy tốc độ tái tổ hợp giữa electron - lỗ trống quang sinh nhanh. Hơn nữa, so với các mẫu đơn chất, sự có mặt của vật liệu composite ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên màng PVDF làm cường độ phát xạ huỳnh quang giảm. Điều này được giải thích do các electron khi có sự bức xạ chuyển từ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sang vùng dẫn của ZnO. Sự chuyển dịch này xảy ra vì thế ở vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (-1,12 eV) âm hơn so với ZnO (-0,2 eV). Đồng thời, các lỗ trống di chuyển từ dải hóa trị ZnO

sang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Quá trình chuyển dịch của các hạt điện tích trong ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có hiệu quả ngăn chặn sự tái kết hợp các electron - lỗ trống quang sinh dẫn đến cường độ PL thấp hơn và tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

### 3.5. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác



Hình 5. (a) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $C/C_0$  theo thời gian chiếu sáng (phút) của các mẫu vật liệu màng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, ZnO/PVDF, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF và (b) hiệu suất phân hủy RhB sau 4 lần tái sử dụng của màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF

Kết quả của phản ứng phân hủy RhB dưới ánh sáng đèn LED 220V - 30W của màng composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF, ZnO/PVDF, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF được hiển thị trên Hình 5a. Kết quả cho thấy sau 160 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy RhB của màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF là cao nhất đạt 90%, điều này có thể do năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF thấp hơn làm cho khả năng phân tách, di chuyển điện tử và lỗ trống quang sinh đến bề mặt vật liệu để thực hiện các phản ứng nhanh hơn, hạn chế khả năng tái tổ hợp giữa các hạt mang điện. Hơn nữa, hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu không có sự thay đổi đáng kể bắt đầu từ khoảng thời gian 160 phút ( $H = 90\%$ ) đến 240 phút ( $H = 90\%$ ). Do vậy, với ưu điểm về mặt kinh tế nên thời gian phản ứng 160 phút được xem là tối ưu để nhóm tác giả lựa chọn. Bên cạnh đó, vật liệu màng ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF có độ ổn định tương đối cao, cụ thể đạt hiệu suất phân hủy RhB là 81%, giảm 10% sau 4 lần tái sử dụng.

## 4. KẾT LUẬN

Vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF được tổng hợp thành công cho thấy hoạt tính quang xúc tác được cải thiện một cách đáng kể so với các đơn chất. Cụ thể, hiệu quả phân hủy RhB sau thời gian 160 phút chiếu sáng dưới ánh sáng đèn LED 220V - 30W của các vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF đạt 90%, cao hơn nhiều so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF (61,58%) và ZnO/PVDF (36,77%). Điều này là do hiệu ứng hiệp trợ giữa ZnO và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được thể hiện cụ thể qua kết quả ở phổ PL. Bên cạnh đó, độ ổn định của xúc tác được duy trì đạt 81% sau 4 lần tái sử dụng. Như vậy, với sự có mặt của màng PVDF làm tăng khả năng độ bám dính và tăng khả năng thấm ướt cũng như tăng độ phân tán của vật liệu. Điều này dẫn đến làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu một cách đáng kể và mở ra hướng ứng dụng mới vào thực tế để xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường.

## LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn Trường Đại học Quy Nhơn hỗ trợ kinh phí để thực hiện nội dung bài báo thông qua đề tài mã số S2024.1028.90.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Harish, K.N., Bhojya Naik, H.S., Prashanth Kumar, P.N. and Viswanath, R., (2013). Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: for environmental protection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1(9)**, p. 1143-1153.
2. Miyama, H., T. Kobayashi, and Y. Nosaka, (1984). Immobilization of enzyme on nylon containing pendant quaternized amine groups. *Biotechnology and bioengineering*, **26(11)**, p. 1390-1392.
3. Marschall, R. and L. Wang, (2014). Non-metal doping of transition metal oxides

- for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, **225**, p. 111-135.
4. Ibadon, A.O. and P.J.C. Fitzpatrick, (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, **3(1)**, p. 189-218.
  5. Sun, J., Zhang, H., Guo, L.H. and Zhao, L., (2013). Two-dimensional interface engineering of a titania-graphene nanosheet composite for improved photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, **5(24)**, p. 13035-13041.
  6. Ma, S., Xue, J., Zhou, Y., Zhang, Z. and Wu, X., (2014). A facile route for the preparation of ZnO/C composites with high photocatalytic activity and adsorption capacity. *CrystEngComm*, **16(21)**, p. 4478-4484.
  7. Lin, Y.G., Hsu, Y.K., Chen, Y.C., Chen, L.C., Chen, S.Y. and Chen, K.H., (2012). Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting. *Nanoscale*, **4(20)**, p. 6515-6519.
  8. Fu, D., Han, G., Chang, Y. and Dong, J., (2012). The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water. *Materials Chemistry and Physics*, **132(2-3)**, p. 673-681.
  9. Liu, Y., Yu, Z., Li, X., Shao, L. and Zeng, H., (2021). Super hydrophilic composite membrane with photocatalytic degradation and self-cleaning ability based on LDH and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of Membrane Science*, **617**, p. 118504.
  10. Inagaki, M., Tsumura, T., Kinumoto, T. and Toyoda, M., (2019). Graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon*, **141**, p. 580-607.
  11. Yao, C., Yuan, A., Zhang, H., Li, B., Liu, J., Xi, F. and Dong, X., (2019). Facile surface modification of textiles with photocatalytic carbon nitride nanosheets and the excellent performance for self-cleaning and degradation of gaseous formaldehyde. *Journal of colloid and interface science*, **533**, p. 144-153.
  12. Zhao, J., Wang, J., Fan, L., Pakdel, E., Huang, S. and Wang, X., (2017). Immobilization of titanium dioxide on PAN fiber as a recyclable photocatalyst via co-dispersion solvent dip coating. *Textile Research Journal*, **87(5)**, p. 570-581.
  13. Shi, C., Zhu, J., Shen, X., Chen, F., Ning, F., Zhang, H., Long, Y.Z., Ning, X. and Zhao, J., (2018). Flexible inorganic membranes used as a high thermal safety separator for the lithium-ion battery. *Rsc Advances*, **8(8)**, p. 4072-4077.
  14. Peng, L., Chen, W., Su, B., Yu, A. and Jiang, X., (2019). CsxWO<sub>3</sub> nanosheet-coated cotton fabric with multiple functions: UV/NIR shielding and full-spectrum-responsive self-cleaning. *Applied Surface Science*, **475**, p. 325-333.
  15. Valenzuela, L., Pedrosa, M., Bahamonde, A., Rosal, R., Torres-Pinto, A., Silva, C.G., Faria, J.L. and Silva, A.M., (2023). Carbon nitride-PVDF photocatalytic membranes for visible-light degradation of venlafaxine as emerging water micropollutant. *Catalysis Today*, **418**, p. 114042.
  16. Vidhate, S., Shaito, A., Chung, J. and D'Souza, N.A., (2009). Crystallization, mechanical, and rheological behavior of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanofiber composites. *Journal of applied polymer science*, **112(1)**, p. 254-260.
  17. Song, R., D. Yang, and L. He, (2007). Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride). *Journal of materials science*, **42**, p. 8408-8417.
  18. Zhu, B., Xia, P., Li, Y., Ho, W. and Yu, J., (2027). Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> photocatalyst. *Applied Surface Science*, **391**, p. 175-183.
  19. Dulta, K., Koşarsoy Ağçeli, G., Chauhan, P., Jasrotia, R. and Chauhan, P.K., (2022).

- Ecofriendly synthesis of zinc oxide nanoparticles by Carica papaya leaf extract and their applications. *Journal of Cluster Science*, p. 1-15.
20. Holst, J.R. and E.G. Gillan, (2008). From triazines to heptazines: deciphering the local structure of amorphous nitrogen-rich carbon nitride materials. *Journal of the American Chemical Society*, **130(23)**, p. 7373-7379.
  21. Liu, W., Wang, M., Xu, C. and Chen, S., (2012). Facile synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties. *Chemical Engineering Journal*, **209**, p. 386-393.
  22. Kayani, Z.N., Iqbal, M., Riaz, S., Zia, R. and Naseem, S., (2015). Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method. *Materials Science-Poland*, **33(3)**, pp.515-520.
  23. Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G. and Chen, W., (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, **21(38)**, p. 14398-14401.
  24. Nie, N., Zhang, L., Fu, J., Cheng, B. and Yu, J., (2018). Self-assembled hierarchical direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO microspheres with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance. *Applied Surface Science*, **441**, p. 12-22.
  25. Xing, C., Wu, Z., Jiang, D. and Chen, M., (2014). Hydrothermal synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, **433**, p. 9-15.
  26. Abzan, N., M. Kharaziha, and S. Labbaf, (2019). Development of three-dimensional piezoelectric polyvinylidene fluoride-graphene oxide scaffold by non-solvent induced phase separation method for nerve tissue engineering. *Materials & Design*, **167**, p. 107636.
  27. Kim, M., Wu, Y.S., Kan, E.C. and Fan, J., (2018). Breathable and flexible piezoelectric ZnO@ PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications. *Polymers*, **10(7)**, p. 745.
  28. Tan, K.S., Gan, W.C., Velayutham, T.S. and Abd Majid, W.H., (2014). Pyroelectricity enhancement of PVDF nanocomposite thin films doped with ZnO nanoparticles. *Smart materials and structures*, **23(12)**, p. 125006.
  29. Cui, Y., Yang, L., Meng, M., Zhang, Q., Li, B., Wu, Y., Zhang, Y., Lang, J. and Li, C., (2019). Facile preparation of antifouling gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposite photocatalytic polyvinylidene fluoride membranes for effective removal of rhodamine B. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**, p. 236-247.
  30. Nikoee, N. and E. Saljoughi, (2017). Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. *Applied Surface Science*, **413**, p. 41-49.
  31. Omar, A., Gomaa, I., Mohamed, O.A., Magdy, H., Kalloub, H.S., Hamza, M.H., Mohamed, T.M., Rabee, M.M., Tareq, N., Hesham, H. and Abdallah, T., (2023). Investigation of morphological, structural and electronic transformation of PVDF and ZnO/rGO/PVDF hybrid membranes. *Optical and Quantum Electronics*, **55(4)**, p. 381.
  32. Liu, R., Li, X., Huang, J., Pang, H., Wan, Q., Luo, K., Pang, Y. and Wang, L., (2022). Synthesis and Characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/PVDF Membrane with Remarkable Self-Cleaning Properties for Rhodamine B Removal. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19(23)**, p. 15551.
  33. Pourali, S., Amrollahi, R., Alamolhoda, S. and Masoudpanah, S.M., (2025). In situ synthesis of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based composites for photodegradation of methylene blue under visible light. *Scientific Reports*, **15(1)**, p. 462.