

# SYNTHESIS OF Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MATERIAL BY A SIMPLE COMBUSTION METHOD FOR REMOVAL OF ANTIBIOTICS TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE IN AN AQUEOUS ENVIRONMENT

Phạm Quang Minh<sup>1</sup>, Nguyen Thi Tu Anh<sup>2</sup>, Dao Thi Cam Vi<sup>2</sup>, Nguyen Thi Bich Hang<sup>2</sup>,  
Nguyen Thu Huong<sup>2</sup>, and Vu Anh Tuan<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Control of Vaccine and Biologicals  
<sup>2</sup>Hanoi University of Science and Technology

Received 20 December 2023

Accepted 28 March 2024

**Abstract:** In this study, the Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material was prepared via a simple combustion method. The photocatalytic activity of as-synthesis material samples was evaluated by degrading tetracycline hydrochloride (TCH) in the aqueous solution. The characteristics of material samples were analyzed by the Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible (DR/UV-Vis), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy-dispersive (EDS), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) techniques. The Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material had a band gap energy of 3.17 eV, lower than the ZnO nanomaterial. The Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material consists of spherical particles of uniform size (20-30 nm) overlapping and stacked on top of each other and has a higher photocatalytic efficiency than ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The TCH degradation efficiency was achieved at 92.69 % with a rate constant of 0.022 min<sup>-1</sup>.

**Keywords:** ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, photocatalysis, antibiotics, tetracycline hydrochloride.

\* Corresponding author

E-mail address: tuan.vuanh@hust.edu.vn

[https://doi.org/ 10.56086/jcvb.v4i1.142](https://doi.org/10.56086/jcvb.v4i1.142)

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP NUNG ĐƠN GIẢN ĐỂ LOẠI BỎ KHÁNG SINH TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Phạm Quang Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Tú Anh<sup>2</sup>, Đào Thị Cẩm Vi<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Bích Hằng<sup>2</sup>,  
Nguyễn Thu Hương<sup>2</sup>, Vũ Anh Tuấn<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Kiểm định Quốc gia Vắc xin và Sinh phẩm y tế

<sup>2</sup>Đại học Bách Khoa Hà Nội

Nhận ngày 20 tháng 12 năm 2023

Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 03 năm 2024

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được điều chế bằng phương pháp nung đơn giản. Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu tổng hợp được đánh giá bằng cách phân hủy tetracycline hydrochloride (TCH) trong dung dịch nước. Đặc tính của các mẫu vật liệu được phân tích bằng máy đo tia cực tím nhìn thấy phản xạ khuếch tán (DR/UV-Vis), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tán năng lượng (EDS) và kỹ thuật quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có năng lượng vùng cấm là 3,17 eV, thấp hơn vật liệu nano ZnO. Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gồm các hạt hình cầu có kích thước đồng đều (20-30 nm) xếp chồng lên nhau và có hiệu suất quang xúc tác cao hơn ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Hiệu suất phân hủy TCH đạt được ở mức 92,69 % với hằng số tốc độ là 0,022 phút<sup>-1</sup>.

*Từ khoá:* ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, xúc tác quang, kháng sinh, tetracycline hydrochloride.

## 1. Đặt vấn đề

Tình trạng ô nhiễm môi trường nước hiện nay là một vấn đề nghiêm trọng trên toàn cầu [1-4]. Có rất nhiều nguyên nhân dẫn đến tình trạng này như các chất thải công nghiệp, hóa chất của các nhà máy, rác thải sinh hoạt, rác thải y tế.... Trong số đó, chất kháng sinh cũng là một thành phần gây ô nhiễm nguồn nước vì có tác dụng phụ tiềm ẩn đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người [5].

Tetracycline hydrochloride (TCH) là muối hydroclorit của Tetracycline, một loại kháng sinh naphthacene phổ rộng. Nhờ khả năng chống lại được cả vi khuẩn gram âm và gram dương nên Tetracycline được sử dụng để điều trị bệnh cho cả người và động vật. Tetracyclin xâm nhập thường xuyên sẽ gây tổn thương gan và thận [6]. Dư lượng tetracycline còn lại trong môi trường có thể gây ra sự phát triển của các mầm bệnh kháng thuốc kháng sinh và gây ra các vấn đề nghiêm trọng cho sức khỏe con người [7]

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp xử lý lượng kháng sinh dư thừa như phương pháp hấp phụ vật lý, phân hủy sinh học, oxy hóa nâng cao, đông tụ, điện phân... trong đó, phương pháp oxy hóa các hợp chất hữu cơ bằng oxy không khí sử dụng vật liệu nano làm xúc tác quang dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời đã và đang được nghiên cứu, phát triển rộng rãi trong và ngoài nước [8-11]. Phương pháp quang xúc tác là một phương pháp nổi bật. Dưới tác dụng của ánh, chất xúc tác tạo ra các gốc tự do có khả năng phá hủy các hợp chất hữu cơ và vi khuẩn, biến chúng thành các chất thân thiện với môi trường như nước và cacbonic. Điều này đặc biệt có giá trị trong việc xử lý nước thải giúp cải thiện tình trạng ô nhiễm và cung cấp nước sạch. Phương pháp quang xúc tác mang lại kết quả vượt trội với những ưu điểm như thân thiện với môi trường, hiệu quả cao và khai thác được nguồn năng lượng mặt trời. Tuy nhiên, hiệu suất của quá trình quang xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính của chất xúc tác [4, 12].

Kẽm oxit đã là chất xúc tác quang với một số ưu điểm đáng chú ý. Với khả năng tạo ra nhiều gốc tự do khi bị kích thích bởi tia UV và có diện tích bề mặt

riêng lớn kết hợp với đặc tính chống oxy hóa mạnh, ZnO phân hủy được đa dạng các hợp chất hữu cơ. Hơn nữa, ZnO bền về mặt hóa học giúp nâng cao độ bền và tuổi thọ của nó trong các ứng dụng khác nhau. [13-15]. Tuy nhiên cũng còn tồn tại một số hạn chế nhất định như: phổ hấp thụ của nó chủ yếu ở vùng UV dẫn đến hạn chế khả năng kích hoạt của nó dưới ánh sáng tự nhiên, sự tái hợp của các electron và lỗ trống xảy ra nhanh.

Graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) là một chất xúc tác quang có nhiều ưu điểm. Vật liệu này có độ ổn định hóa học cao, không dễ bị phân hủy trong các điều kiện phản ứng khác nhau. Bản chất điện môi tốt của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  góp phần làm giảm thiểu sự tái hợp electron và lỗ trống. Đáng chú ý, với diện tích bề mặt riêng lớn, nó có thể hấp thụ một lượng ánh sáng đáng kể, tạo ra nhiều gốc tự do cần thiết cho quá trình xúc tác [13, 16]. Tuy nhiên, một trong những hạn chế chính của nó là khả năng hấp thụ ánh sáng chủ yếu ở vùng UV, hạn chế ứng dụng tiềm năng của nó dưới điều kiện ánh sáng tự nhiên. Sự tái hợp electron-lỗ trống nhanh chóng cũng làm giảm hiệu quả xúc tác của nó. Đồng thời, việc tổng hợp  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  có độ tinh khiết cao với cấu trúc nano cụ

thể vẫn là một thách thức, đòi hỏi các phương pháp tổng hợp phức tạp [17].

Các hạt nano bạc đã được thêm vào hai loại vật liệu này để cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng của chúng, đồng thời, hạn chế sự tái tổ hợp electron và lỗ trống.

Trong nghiên cứu này, vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã được tổng hợp bằng phương pháp nung đơn giản. Các đặc trưng của vật liệu được phân tích và đánh giá bằng một số phương pháp như DR-UV-Vis, XRD, SEM, TEM, EDS và FT-IR. Khả năng xúc tác của các vật liệu đã được đánh giá thông qua quá trình phân hủy tetracycline hydrochloride (TCH).

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Thuốc kháng sinh TCH (99 %) được mua từ Bomei, Trung Quốc. Kẽm nitrat hexahydrat ((Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99 %) của Kermel, Trung Quốc, hexamethylenetetramine - HMTA (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, 99 %), urê ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, 99 %) và natri citrat (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 99 %) của Xilong Scientific Co, Trung Quốc. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế lại. Nước cất được sử dụng trong quá trình đánh giá khả năng xúc tác quang của các vật liệu.

### 2.2. Các phương pháp phân tích đặc trưng của vật liệu

Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis được đo trên máy quang phổ UV-vis-NIR Cary 500 để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu vật liệu. Pha tinh thể của các mẫu vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ bột tia X (Bruker D8 Axe, Đức). Mẫu XRD thu được bằng chiếu xạ Cu-K $\alpha$  (40 kV, 40 mA) ở bước sóng 2 $\theta$  trong khoảng từ 10 đến 80°. Hình thái và kích thước của các mẫu vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM- JEOL 2100) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ (SEM, JEOL-7600F). Thành phần hóa học của mẫu vật liệu cũng được xác định bằng phép đo phổ tán sắc năng lượng (EDS: JEOL-7600F). Các liên kết và dao động tương ứng của các mẫu vật liệu trong các nhóm chức được nghiên cứu bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, Madison, WI, USD). Số sóng trong khoảng từ 400 đến 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3. Tổng hợp vật liệu

#### 2.3.1 Vật liệu nano ZnO

Vật liệu nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa. Đầu tiên, hỗn hợp gồm 0,1 mol kẽm nitotrat, 0,1 mol

HMTA và 0,01 mol natri citrat được hòa tan trong cốc chứa 100 mL nước cất. Hỗn hợp này được đun nóng đến 90 °C trong 1 giờ. Kết tủa tạo thành được thu thập bằng cách lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol, sau đó sấy khô ở 80 °C qua đêm. Cuối cùng, vật liệu nano ZnO thu được bằng cách nung kết tủa ở 400 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút. Vật liệu nano ZnO thu được có màu trắng, xốp và mịn.

### 2.3.2 Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

0,9 g urê được nghiền mịn trong cối mã não. Sau đó chuyển vào cốc nung 100 mL và dùng giấy nhôm bọc kín. Mang cốc này đi nung ở nhiệt độ ở 550 °C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút. Cuối cùng, sản phẩm thu được được để nguội đến nhiệt độ phòng và nghiền mịn một lần nữa để thu được vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 2.3.3 Vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng cách: cho 0,9 g urê được nghiền mịn trong cối mã não trộn kỹ với 0,405 g vật liệu nano ZnO. Sau khi nghiền mịn và trộn đều, hỗn hợp được đưa vào chén nung 100 mL và được bọc bằng giấy nhôm. Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ ở 550 °C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2

°C/phút. Cuối cùng, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng và nghiền mịn một lần nữa để thu được vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 2.3.4 Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng cách: cho 0,9 g urê được nghiền mịn trong cối mã não trộn kỹ với 0,405 g vật liệu nano ZnO và 0,0255 g AgNO<sub>3</sub>. Sau khi nghiền mịn và trộn đều, hỗn hợp được đặt vào chén nung 100 mL và được bọc bằng giấy nhôm. Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ ở 550 °C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút. Cuối cùng, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng và nghiền mịn một lần nữa để thu được vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## 2.4. Quy trình đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu

Khả năng quang xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng sự phân hủy TCH trong môi trường nước ở nhiệt độ phòng dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến (sử dụng đèn Hg 250 W với cường độ nguồn sáng 16000 Lux). Đầu tiên, 50 mg mẫu vật liệu được thêm vào 100 mL dung dịch TCH nồng độ 10 mg/L và được siêu âm 5 phút để vật liệu phân tán đều. Sau đó, hỗn hợp này được khuấy liên tục trong bóng tối trong 30 phút để

đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ trước khi chiếu xạ. Trong quá trình phản ứng quang học, các mẫu được thu thập đều đặn trong khoảng thời gian 10 phút và được lọc bằng bộ lọc qua màng lọc PTFE 0,45  $\mu\text{m}$  để loại bỏ vật liệu. Nồng

$$\text{DE (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \%$$

1)

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} \right) = k_{\text{ap}} \times t$$

2)

Trong đó  $k_{\text{ap}}$  ( $\text{phút}^{-1}$ ) là hằng số tốc độ,  $C_0$  là nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm ( $\text{mg/L}$ ),  $C_t$  là nồng độ thuốc

### 3. Kết quả

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu nano  $\text{Ag/ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  bằng phương pháp nung đơn giản. Vật liệu thu được có khả năng loại bỏ kháng sinh TCH trong môi trường nước.

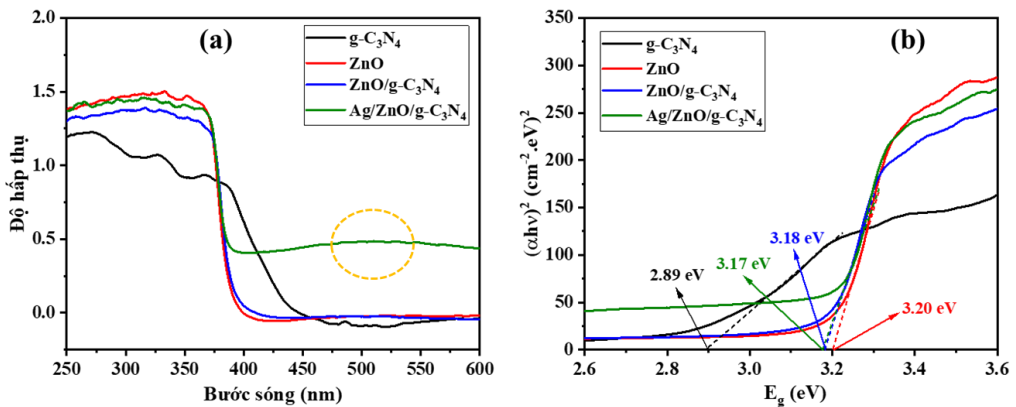
### 4. Bàn luận

độ thuốc kháng sinh TCH trong dung dịch được phân tích bằng máy quang phổ (DR 3900) ở bước sóng 375 nm. Hiệu suất phân hủy (DE) và hằng số tốc độ được tính theo các phương trình sau [18]:

nhuộm theo thời gian ( $\text{mg/L}$ ),  $t$  là thời gian phản ứng (phút).

#### 4.1. Đặc trưng của các vật liệu

Đặc tính quang học là một trong những yếu tố quan trọng để đánh giá hiệu quả xúc tác quang của vật liệu. Trong nghiên cứu này, phổ DR/UV-Vis đã được nghiên cứu và phân tích, kết quả được trình bày trong Hình 1.



**Hình 1: (a) Phổ DR/UV-Vis và (b) đồ thị Tauc của các mẫu vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Như Hình 1(a) cho thấy tất cả các mẫu vật liệu đều hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng UV (300 ÷ 350) nm, xuất hiện cạnh hấp thụ nằm ở khoảng 380÷420 nm do sự kích thích từ dải này sang dải khác của các hạt nano ZnO. Riêng với Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> còn xuất hiện đỉnh hấp thụ trong vùng (480 ÷ 550) nm, được đánh dấu bằng vòng tròn như trong Hình 1(a). Điều này có thể là do ảnh hưởng của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt từ các hạt nano Ag gây ra, làm cho vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng nhìn thấy.

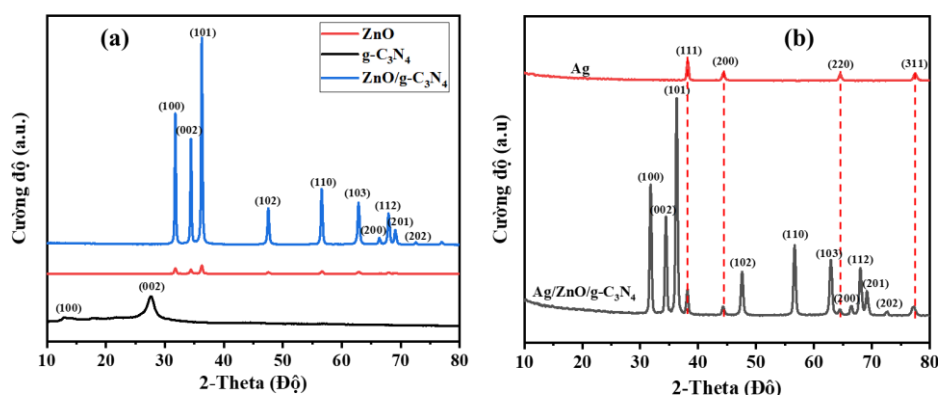
Năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được tính toán dựa trên phương trình Tauc [3]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (3)$$

Trong đó,  $E_g$  là năng lượng vùng cấm;  $\alpha$  là hệ số hấp thụ của vật liệu;  $h$  là hằng số Plank;  $\nu$  là tần số ánh sáng;  $A$  là hằng số;  $n$  được xác định bởi loại chuyển tiếp quang của chất bán dẫn. Ở đây, ZnO thể hiện quá trình chuyển đổi quang học trực tiếp nên giá trị  $n = 1/2$ . Do đó, năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được xác định từ việc ngoại suy tuyến tính đồ thị về mối quan hệ giữa  $(h\nu)$  và  $(\alpha h\nu)^2$  và kết quả được thể hiện trên Hình 1(b). Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có năng lượng vùng cấm thấp nhất là 2,89 eV. Năng lượng vùng cấm của ZnO là 3,20 eV, cao hơn so với các mẫu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với các giá trị lần lượt là 3,18 eV và 3,17 eV. Việc kết hợp giữa ZnO và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã cải thiện được năng lượng vùng cấm của vật liệu nano ZnO tinh khiết. Đặc biệt, khi có mặt của

các hạt nano Ag năng lượng vùng cấm của vật liệu được cải thiện rõ ràng (3,17 eV). Sự giảm năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> này liên quan đến sự gia tăng cường độ hấp thụ của các hạt nano Ag trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ khả năng cộng hưởng

plasmon bề mặt của chúng. Các kết quả này dự đoán rằng vật liệu nano ZnO sau khi pha tạp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Ag có thể nâng cao hiệu quả xúc tác quang dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy, đặc biệt là ánh sáng mặt trời.



Hình 2: Kết quả phân tích XRD của các mẫu vật liệu (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và (b) Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

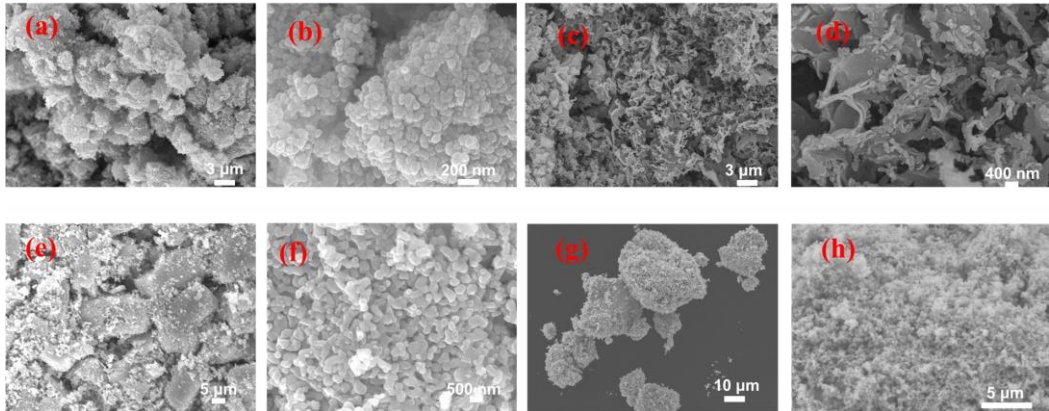
Kết quả phân tích XRD của các mẫu vật liệu Ag, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trình bày trong Hình 2. Các đỉnh nhiễu xạ của các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) và (202) quan sát được cho phép xác định rõ ràng cấu trúc tinh thể wurtzite lục giác của ZnO (JCPDS số 36-1451) [14]. Ngoài ra, không phát hiện thấy các đỉnh nhiễu xạ khác, chứng tỏ vật liệu nano ZnO tổng hợp được có độ tinh khiết cao. Mẫu vật

liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết có hai đỉnh nhiễu xạ riêng biệt ở  $2\theta$  là  $13,0^\circ$  và  $27,6^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng mạng (100) và (002). Điều này đã xác nhận tinh thể g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (JCPDS số 87-1526) [19]. Đỉnh nhiễu xạ mạnh ở  $27,6^\circ$  là sự xếp chồng giữa các lớp đặc trưng của các hệ thom, được xác định cho vật liệu than chì. Khi tiến hành pha tạp ZnO với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, không còn quan sát thấy hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Điều này có thể được giải thích do sự xen phủ của các đỉnh



nhiều xạ của ZnO lên trên các đỉnh nhiễu xạ của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Khi pha tạp thêm các hạt nano Ag, kết quả phân tích XRD của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag ở các

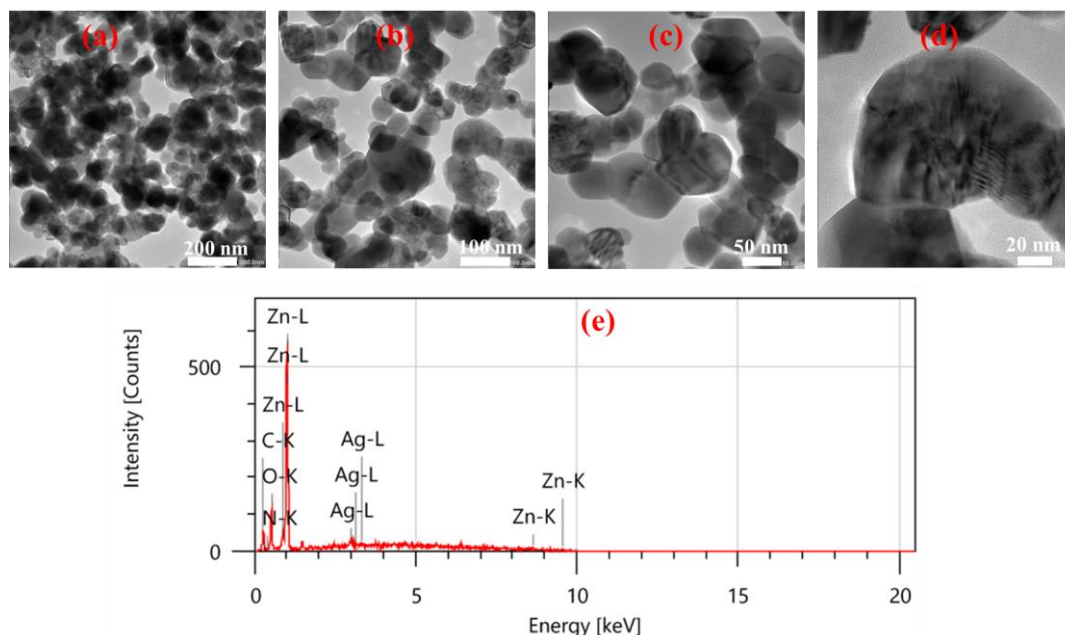
mặt phẳng mạng (111), (200), (220) và (311), như đã được ký hiệu trong Hình 2(b). Như vậy vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã được tổng hợp thành công.



Hình 3: Hình ảnh SEM của các mẫu vật liệu (a-b) ZnO, (c-d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (e-f) ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và (g-h) Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Hình 3 là kết quả phân tích SEM của các mẫu vật liệu. Như Hình 3(a-b) cho thấy vật liệu nano ZnO được hình thành từ các hạt nano ZnO có kích thước khoảng từ 20 đến 30 nm kết tụ lại và xếp chồng lên nhau thành từng đám. Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết có hình thái dạng tấm mỏng và cong với nhiều kích thước khác nhau và không đồng đều như Hình 3(c-d). Các tấm g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> này có độ dày khoảng 20 nm và được tập hợp lại để tạo thành cấu trúc của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xốp như Hình 3(c). Sau khi pha tạp vật liệu nano ZnO với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có hình thái

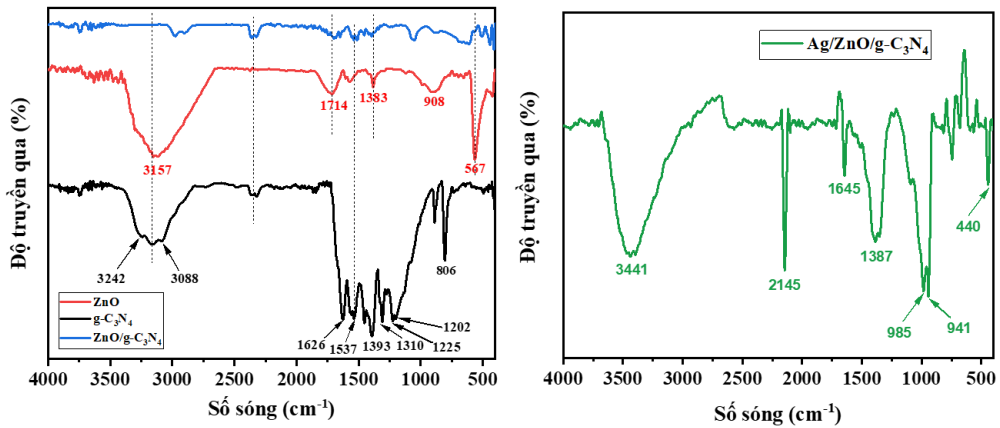
khác hoàn toàn so với vật liệu nano ZnO và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết, như thể trên Hình 3(e-f). Vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được hình thành từ các hạt nano có kích thước khoảng 20 đến 50 nm, kết tụ lại tạo thành hình các khối có kích thước khoảng 5 đến 20 μm như Hình 3(e). Đặc biệt chú ý, khi có mặt các hạt nano Ag, vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trở nên xốp và kích thước nhỏ hơn so với các vật liệu khác, như thể hiện trên Hình 3(g-h). Chính sự thay đổi về kích thước cũng như độ xốp của vật liệu đã giúp cải thiện khả năng xúc tác quang của vật liệu.



**Hình 4: (a-d) Hình ảnh TEM và (e) kết quả phân tích EDS của mẫu vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Từ kết quả phân tích TEM của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên hình 4(a-d) được quan sát ở các độ phóng đại khác nhau có thể thấy vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gồm các hạt hình cầu có kích thước đồng đều (20-30 nm). Trong đó, các hạt liên kề xen phủ và xếp chồng lên nhau, tạo thành các cụm nhỏ gồm 3-4 hạt tương tự như bong bóng xà phòng. Các hạt nano Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có kích thước đồng đều tập hợp lại với nhau tạo thành các khối lớn. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích SEM,

trong Hình 3(g-h). Thành phần các nguyên tố của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã được nghiên cứu phân tích bằng phương pháp EDS, kết quả được trình bày trong Hình 4(e). Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được hình thành từ các nguyên tố Zn, Ag, O, C và N. Kích thước nhỏ và nhất quán, cùng với sự sắp xếp có trật tự, có thể là những yếu tố góp phần cải thiện khả năng xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Hình 5:** Kết quả phân tích FT-IR của các mẫu vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

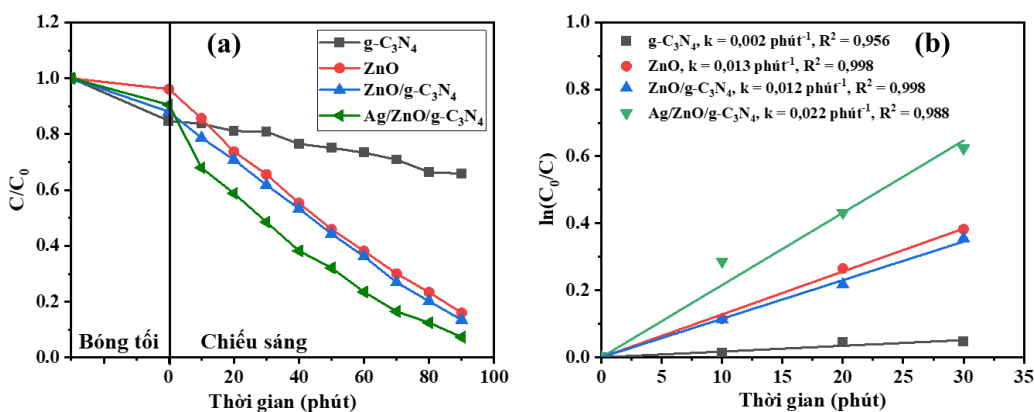
Phổ FT-IR của các vật liệu tổng hợp đã được nghiên cứu và phân tích thể hiện trong Hình 5. Vật liệu nano ZnO xuất hiện đỉnh hấp thụ mạnh ở 3157 cm<sup>-1</sup> có thể là do dao động kéo dài của liên kết O-H của H<sub>2</sub>O bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu [3]. Các đỉnh ở 1712 và 908 cm<sup>-1</sup> trong dải tần số cao hơn cho thấy dao động liên kết O-H kéo dài trong Zn-OH [7]. Đỉnh ở 1383 cm<sup>-1</sup> có thể gán cho dao động kéo dài của dải nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), trong khi dải hấp thụ mạnh ở 567 cm<sup>-1</sup> là do dao động kéo căng của liên kết Zn-O. Đối với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, một dải mạnh nằm trong vùng 1200-1650 cm<sup>-1</sup> có thể được gán cho kiểu dao động kéo dài của các dị vòng -C-N-. Hơn nữa, dải này có độ phân giải cho thấy mức độ sắp xếp khá cao của các dị vòng này. Dải ở

khoảng 806 cm<sup>-1</sup> có thể gán cho dao động uốn ngoài mặt phẳng của vòng nối tiếp nhau của hai hệ thống vòng triazine hoặc heptazine [20]. Các dải lần lượt ở các bước sóng 1202, 1225, 1310 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho các dao động -C-NH-C- trong melam. Do đó, một mô hình cấu trúc tương ứng với tam giác C-N(-C)-C (ngưng tụ hoàn toàn) hoặc đơn vị bắc cầu C-NH-C (ngưng tụ một phần) có thể suy ra cho polyme. Sự hấp thụ được tìm thấy trong vùng kéo dài N-H giữa 3242 và 3088 cm<sup>-1</sup> chứng tỏ sự hiện diện của các nhóm NH hoặc NH<sub>2</sub> [17]. Sự xuất hiện của các đỉnh giống nhau của vật liệu nano ZnO và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết trong phổ FT-IR của mẫu vật liệu ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xác nhận sự có mặt của các vật liệu tổng hợp nhưng cường độ của các pic trở nên thấp

hơn. Hơn nữa, đỉnh hấp thụ rộng của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ 3242 đến 3088 cm<sup>-1</sup> đã bị dịch chuyển về phía số sóng nhỏ khi có mặt của vật liệu nano ZnO. Mẫu vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng có đỉnh hấp thụ mạnh ở 3441 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết O-H trong phân tử H<sub>2</sub>O bị hấp phụ. Đỉnh ở 1387 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dài của dải nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Sự dao động của các liên kết C=N và C≡N của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được quan sát thấy ở bước sóng tương ứng là 1645 và 2145 cm<sup>-1</sup>, cho thấy có liên kết giữa cacbon và nitơ trong dị

vòng. Dải hấp thụ nằm trong khoảng 500-750 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zn-O. Ngoài ra, các đỉnh xuất hiện ở 941 và 985 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết O-H trong Zn-OH. Những thay đổi này cho thấy một sự tương tác bề mặt mạnh mẽ giữa các thành phần, chứ không phải là một hỗn hợp vật lý đơn giản đối với vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### 4.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang



**Hình 6:** (a) Hiệu quả xúc tác quang phân hủy TCH của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và (b) Các đường cong động. Các điều kiện phản ứng: hàm lượng chất xúc tác = 0,5 g/L; nồng độ TCH = 10 mg/L và nguồn sáng là đèn Hg 250 W.

Để nghiên cứu khả năng xúc tác quang, quá trình phân hủy TCH được tiến hành trong cùng điều kiện (mục 2.4). Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong Hình 6 cho thấy. Đối với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh

kiết, sau 90 phút xử lý, hiệu suất phân hủy TCH chỉ đạt 34,13 % với tốc độ 0,002 phút<sup>-1</sup>. Với nano ZnO con số này là 84,02% và 0,013 phút<sup>-1</sup>. Với ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là 86,55% và 0,012 phút<sup>-1</sup>. Khi có mặt

của các hạt nano Ag, khả năng phân hủy TCH của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vượt trội hơn hẳn với hiệu suất đạt 92,69 % và tốc độ là 0,022 phút<sup>-1</sup>. Tốc độ phân hủy TCH được nghiên cứu bằng mô hình động học bậc nhất (Công thức 2). Kết quả nghiên cứu được trình bày trong Hình 6(b). Có thể thấy, các giá trị R<sup>2</sup> xấp xỉ bằng 1. Điều này chứng tỏ mô hình động học bậc nhất phù hợp cho quá trình phân hủy TCH. Như vậy, có thể kết luận rằng vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có khả năng xúc tác quang tốt.

## **5. Kết luận**

Nhìn chung trong nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu nano Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp nung đơn giản. Các đặc trưng của vật liệu đã được phân tích, đánh giá và so sánh với các vật liệu liên quan khác: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có năng lượng vùng cấm là 3,17 eV, cải thiện đáng kể so với vật liệu nano ZnO tinh khiết. Việc pha tạp các hạt nano Ag và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với vật liệu nano ZnO đã không làm thay đổi cấu trúc của ZnO. Kích thước của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được cải thiện và trở nên xấp xỉ hơn, bao gồm các hạt hình cầu có kích thước đồng đều (20-30 nm). Trong đó, các hạt

liền kề xen phủ và xếp chồng lên nhau tạo thành cụm nhỏ gồm 3-4 hạt giống như bong bóng xà phòng, đồng thời xuất hiện các lỗ nhỏ hình thành giữa các hạt nano. Các tính chất vật lý và hiện tượng plasmon bề mặt do sự hiện diện của các hạt nano Ag đã góp phần tăng cường khả năng xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho thấy hiệu suất phân hủy TCH tốt nhất với hiệu suất là 92,69 % và tốc độ phân hủy là 0,022 phút<sup>-1</sup>, sau 90 phút xử lý. Mô hình động học bậc nhất được đánh giá phù hợp với quá trình phân hủy TCH trong môi trường nước của vật liệu Ag/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Đây là một vật liệu đầy hứa hẹn và tiềm năng trong lĩnh vực xử lý nước thải.

## **Lời cảm ơn**

Nguyễn Thu Hương và Nguyễn Thị Tú Anh được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2023.ThS.061, VINIF.2023.ThS.005.

## **Tài liệu tham khảo**

- [1] A.-T. Vu and V.-T. Vu, "Preparation of MgO for removal of dyes and heavy metal from aqueous solution: facially controlling the morphology, kinetic, isotherms and thermal dynamic investigations," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 11, 2018.
- [2] M. T. Le, H. L. Nguyen, A. T. Vu, V. C. Nguyen, and J. C. Wu, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> on different substrates by chemical vapor deposition for photocatalytic reduction of Cr (VI) in water," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 66, no. 12, pp. 1713-1720, 2019.
- [3] T. A. T. Pham *et al.*, "Facile preparation of ZnO nanoparticles and Ag/ZnO nanocomposite and their photocatalytic activities under visible light," *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2020, pp. 1-14, 2020.
- [4] V. H. Mac and A. T. Vu, "Controlling the 3D flower-like ZnO via simple precipitation method and its formation mechanism and photocatalytic application," *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 12, pp. 1997-2005, 2022.
- [5] S. Gita, A. Hussan, and T. Choudhury, "Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment," *Environ. Ecol*, vol. 35, no. 3C, pp. 2349-2353, 2017.
- [6] Y. Yan, J. H. Liu, R. S. Li, Y. F. Li, C. Z. Huang, and S. J. Zhen, "Carbon dots synthesized at room temperature for detection of tetracycline hydrochloride," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1063, pp. 144-151, 2019.
- [7] T. H. Nguyen and A.-T. Vu, "Preparation of B/ZnO Nanocomposite by Simple Mechanical Combustion Method for Removal of Antibiotics in Aqueous Environments," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, p. 10, 2022.
- [8] X. Zhu, X. Liang, P. Wang, Y. Dai, and B. Huang, "Porous Ag-ZnO microspheres as efficient photocatalyst for methane and ethylene oxidation: Insight into the role of Ag particles," *Applied Surface Science*, vol. 456, pp. 493-500, 2018.
- [9] L. Liu *et al.*, "Synergistic effect of B-TiO<sub>2</sub> and MIL-100 (Fe) for high-efficiency photocatalysis in methylene blue degradation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 561, p. 149969, 2021.
- [10] R. E. Núñez-Salas, J. Rodríguez-Chueca, A. Hernández-Ramírez, E. Rodríguez, and M. de Lourdes Maya-

Treviño, "Evaluation of B-ZnO on photocatalytic inactivation of Escherichia coli and Enterococcus sp," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104940, 2021.

[11] A.-T. Vu *et al.*, "Preparation of hierarchical structure au/ZnO composite for enhanced photocatalytic performance: characterization, effects of reaction parameters, and oxidizing agent investigations," *Adsorption Science and Technology*", vol. 2021, pp. 1-19, 2021.

[12] T. Vu Anh, T. A. T. Pham, V. H. Mac, and T. H. Nguyen, "Facile controlling of the physical properties of zinc oxide and its application to enhanced photocatalysis," *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2021, pp. 1-12, 2021.

[13] T. A. N. Thi and A.-T. Vu, "Nanocomposite ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Improved Degradation of Dyes under Visible Light: Facile Preparation, Characterization, and Performance Investigations," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 17, no. 2, pp. 403-419, 2022.

[14] T. H. Nguyen, T. A. N. Cong, and A.-T. Vu, "Synthesis of Carnation-Like ZnO for Photocatalytic Degradation of

Antibiotics, Including Tetracycline Hydrochloride," *Environmental Engineering Science*, 2023.

[15] A.-T. Vu, T. H. Nguyen, and T. H. Nguyen, "Preparation of carnation-like Ag-ZnO composites for enhanced photocatalysis under visible light," *Nanotechnology*, vol. 34, no. 27, p. 275602, 2023.

[16] Z. Mo *et al.*, "Synthesis of gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution," *RSC advances*, vol. 5, no. 123, pp. 101552-101562, 2015.

[17] Y.Wang, X.Wang, and M. Antonietti, "Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 1, pp. 68-89, 2012.

[18] T. H. Nguyen and A.-T. Vu, "Investigation of enhanced degradation of the antibiotic under visible in novel B/ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its electrical energy consumption," *Nanotechnology*, vol. 35, no. 1, p. 015709, 2023.

[19] A. Thomas *et al.*, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 18, no. 41, pp. 4893-4908, 2008.

[20] S. Nayak, L. Mohapatra, and K. Parida, "Visible light-driven novel gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 36, pp. 18622-18635, 2015.