



Original Article

Research on the Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and its Application in Treating Ciprofloxacin Antibiotic in Water Environment

Dang Thanh Huyen¹, Nguyen Minh Viet^{2,*}

¹Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien, Phu Dien, Hanoi, Vietnam

²VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 23rd August 2025

Revised 12th November 2025; Accepted 14th November 2025

Abstract: In this study, the $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite material was successfully synthesized using a combination of the hydrothermal method and calcination, and was applied to the degradation of the antibiotic Ciprofloxacin. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The results demonstrated that $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ exhibited the structural, morphological, surface, and optical properties of each individual component. The formation of the $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure facilitated more efficient charge transfer and suppressed electron-hole recombination, thereby enhancing the photocatalytic activity compared to pure BiVO_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Under visible light irradiation, 7 wt% $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was identified as the optimal composition, achieving a Ciprofloxacin degradation efficiency of 76.45% after 360 survey minutes at pH = 7 and an initial concentration of 10 ppm.

Keywords: $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, composite material, photocatalyst, Ciprofloxacin.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenminhviet@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5932>

Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ và ứng dụng xử lý kháng sinh Ciprofloxacin trong môi trường nước

Đặng Thanh Huyền¹, Nguyễn Minh Việt^{2,*}

¹Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, Phú Diễn, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 23 tháng 8 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 11 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 11 năm 2025

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu composit $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung kết hợp với thủy nhiệt và được ứng dụng để phân hủy kháng sinh Ciprofloxacin. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis. Kết quả cho thấy $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thể hiện các đặc tính cấu trúc, hình thái, bề mặt và quang học của từng thành phần riêng lẻ. Sự hình thành dị thể $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã thúc đẩy quá trình chuyển tải điện tích hiệu quả hơn và ức chế sự tái kết hợp electron-lỗ trống, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác so với BiVO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tinh khiết. Dưới điều kiện ánh sáng khả kiến, 7% khối lượng $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được xác định là thành phần tối ưu, đạt hiệu suất phân hủy Ciprofloxacin 76,45% sau 360 phút khảo sát ở pH = 7 với nồng độ ban đầu 10 ppm.

Từ khóa: $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, vật liệu composit, quang xúc tác, Ciprofloxacin.

1. Mở đầu

Ngày nay, dư lượng kháng sinh phát sinh từ ngành dược phẩm cùng các hoạt động chăn nuôi và y tế đang trở thành nguồn gây ô nhiễm nghiêm trọng đối với môi trường nước. Do có đặc tính bền vững, khả năng tích lũy sinh học và độc tính đa dạng, các kháng sinh tồn dư có thể gây ra nhiều tác động tiêu cực, ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái thủy sinh và sức khỏe con người [1]. Trong số đó, Ciprofloxacin (CIP) – một kháng sinh bán tổng hợp thế hệ thứ hai thuộc nhóm Fluoroquinolon có phổ kháng khuẩn rộng, được sử dụng phổ biến trong chăn nuôi nhờ phổ tác dụng rộng chống lại nhiều mầm bệnh. CIP thường được phát hiện ở nồng độ cao trong nước thải và có khả năng tích lũy

trong cơ thể sinh vật [2]. Do vậy, con người tiêu thụ thực phẩm hoặc nguồn nước có chứa CIP dẫn đến sự tích lũy trong cơ thể, gây nguy hại cho sức khỏe. CIP có thể tiêu diệt vi khuẩn có lợi, phá vỡ cân bằng hệ vi sinh đường ruột, gây rối loạn sinh lý và kéo theo nhiều tác dụng phụ như đau cơ, viêm dạ dày, tổn thương dây chằng, mệt mỏi, mất ngủ, kích động,... Ngoài ra, CIP tồn dư trong nước còn tác động tiêu cực đến hệ sinh thái thủy sinh, gây hại cho động vật không xương sống, cá và đặc biệt là tảo [3]. Do vậy, việc loại bỏ CIP trong môi trường nước là vấn đề cấp bách và cần thiết.

Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) là chất bán dẫn được coi là vật liệu xúc tác quang đầy tiềm năng trong những năm gần đây ứng dụng trong xử lý các hợp chất hữu cơ nói chung và các thuốc kháng sinh nói riêng đã thu được những thành tựu đáng kể. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có cấu trúc lớp như graphit, bao gồm các khối xếp chồng

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenminhviet@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5932>

lên nhau dọc theo trục tạo thành những mặt graphit. Nhờ đặc tính này, g-C₃N₄ đã thu hút nhiều sự chú ý về ứng dụng xúc tác quang tách nước tinh khiết và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng khả kiến [4]. Vật liệu này có nhiều lợi thế như: có vùng cấm khoảng 2.7 eV, khả năng sản xuất với quy mô lớn, không độc hại [5]. Tuy nhiên g-C₃N₄ tinh khiết thể hiện hoạt tính quang xúc tác thấp, tốc độ tái kết hợp cặp lỗ trống và điện tử quang sinh nhanh, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến kém (bước sóng dưới 460 nm), diện tích bề mặt thấp (khoảng 10 m²/g) và tốc độ các phản ứng bề mặt chậm [6]. Để khắc phục những nhược điểm trên và tối đa hóa hiệu quả quang xúc tác, nhiều phương pháp biến tính g-C₃N₄ đã được áp dụng như: tạo vật liệu composite pha tạp kim loại - phi kim và tải chất đồng xúc tác.

Trong số các vật liệu được nghiên cứu để kết hợp với g-C₃N₄, BiVO₄ nổi bật như một chất xúc tác quang đầy hứa hẹn nhờ năng lượng vùng cấm phù hợp (2,4 eV) và khả năng ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước, loại bỏ thuốc nhuộm, các chất ô nhiễm hữu cơ,... BiVO₄ có thế năng vùng hóa trị dương hơn so với thế oxi hóa cặp H₂O/•OH nên có thể oxi hóa H₂O thành gốc •OH nhưng BiVO₄ lại có thế năng vùng dẫn dương hơn thế khử của cặp O₂/•O₂⁻ nên không thể khử O₂ thành •O₂⁻ [7]. Do đó, khi sử dụng vật liệu BiVO₄ làm chất xúc tác quang sẽ không tận dụng được các điện tử quang sinh ở trên vùng dẫn, làm giảm khả năng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Sự kết hợp giữa BiVO₄ và g-C₃N₄ cung cấp các vật liệu có vùng hóa trị (VB) và vùng dẫn (CB) giúp thúc đẩy quá trình truyền điện tích nhanh hơn và giảm quá trình tái tổ hợp của e⁻ -h⁺, dẫn đến tăng khả năng phân hủy chất hữu cơ của vật liệu từ đó làm tăng hiệu quả của quá trình xúc tác quang so với BiVO₄ và g-C₃N₄ nguyên chất [8-10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite BiVO₄/g-C₃N₄ bằng phương pháp pháp nung kết hợp với thủy nhiệt, hoạt tính quang xúc tác

của vật liệu tổng hợp được đánh giá qua sự phân hủy kháng sinh Ciprofloxacin.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

HNO₃, NaOH, ethanol, ciprofloxacin, Bi(NO₃)₃.5H₂O, NH₄VO₃, BQ, EDTA và TBA có độ tinh khiết > 99%, có xuất xứ từ Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu g-C₃N₄: cân 5 g bột urê cho vào chén sứ, sau đó bọc kín bằng giấy bạc nhằm hạn chế sự thăng hoa của tiền chất và tăng cường quá trình ngưng tụ tạo thành g-C₃N₄. Đặt chén sứ vào lò nung và tiến hành nung ở 550 °C trong 3 giờ. Sau khi nung, mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là bột màu vàng, chính là g-C₃N₄.

Tổng hợp vật liệu BiVO₄: để điều chế BiVO₄, Bi(NO₃)₃.5H₂O và NH₄VO₃ được sử dụng làm tiền chất ban đầu. Các hóa chất được cân chính xác bằng cân phân tích, sau đó được cho lần lượt vào hai cốc riêng biệt (cốc A và cốc B). Dung dịch HNO₃ được thêm vào cốc A và dung dịch NaOH được thêm vào cốc B để hòa tan các hợp chất tương ứng. Tiếp đó, dung dịch trong cốc A được thêm từ từ vào cốc B, đồng thời điều chỉnh pH về khoảng 8-9 bằng cách bổ sung HNO₃ và NaOH. Hỗn hợp thu được được khuấy trong 30 phút, sau đó chuyển vào bình Teflon và tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 140 °C trong 12 giờ. Sản phẩm sau thủy nhiệt được ly tâm để tách phần dung dịch, phần rắn thu được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol, rồi đem sấy khô ở 70 °C trong 24 giờ. Cuối cùng, mẫu được nung ở 450 °C trong 2 giờ, thu được bột BiVO₄ có màu vàng nhạt

Tổng hợp vật liệu BiVO₄/g-C₃N₄: đầu tiên, 0,5 g g-C₃N₄ được cho vào cốc. Tiếp theo, thêm x (mL) mỗi dung dịch Bi(NO₃)₃ và NH₄VO₃ (được pha sẵn trước đó với cùng nồng độ) vào cốc, trong đó giá trị x được điều chỉnh để thu được hàm lượng BiVO₄ trong BiVO₄/g-C₃N₄ lần lượt là 5%, 7%, 10% và 12%. Sau đó,

dung dịch HNO₃ và NaOH được thêm vào để điều chỉnh pH về khoảng 8-9, hỗn hợp được khuấy trong 30 phút. Hỗn hợp này được chuyển vào bình Teflon và tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 140 °C trong 12 giờ. Sản phẩm thu được được ly tâm để loại bỏ dung dịch, phần rắn rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Sau đó, mẫu được sấy khô ở 70 °C trong 24 giờ và nung ở 450 °C trong 2 giờ và sản phẩm thu được là BiVO₄/g-C₃N₄ với các tỷ lệ khối lượng khác nhau 5% BiVO₄/g-C₃N₄, 7% BiVO₄/g-C₃N₄, 10% BiVO₄/g-C₃N₄ và 12% BiVO₄/g-C₃N₄.

2.2.2. Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của các thành phần trong mẫu được phân tích bằng máy đo nhiễu xạ tia X (Miniflex 500, Rikagu, Nhật Bản). Hình thái bề mặt vật liệu được quan sát bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét SEM (JSM-IT 100, Jeol, Nhật Bản). Sự có mặt và thành phần khối lượng các nguyên tố trong mẫu được đặc trưng bằng phương pháp đo tán xạ năng lượng tia X (EDX, Hoa Kỳ). Đặc tính quang học của vật liệu được thể hiện rõ qua độ rộng vùng vắng và được đo bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis pha rắn UV-Vis DRS (UH5300, Hitachi, Nhật Bản).

2.2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Sử dụng 0.05g vật liệu đã tổng hợp được cho vào 100 mL dung dịch kháng sinh Ciprofloxacin nồng độ 10 ppm. Đầu tiên cho dung dịch trên được khuấy trong điều kiện không có ánh sáng 30 phút. Tiếp theo, khuấy liên tục trong điều kiện có ánh sáng bằng đèn compact (bóng đèn Rạng Đông- 32W) và được ngâm trong nước để ổn định nhiệt độ do nhiệt từ bóng đèn tỏa ra. Sau khoảng thời gian t xác định dung xilanh hút lọc dung dịch bằng đầu lọc 0,45 μm. Đem các mẫu lọc được đi đo quang để xác định nồng độ dung dịch còn lại bằng máy UV- vis tại bước sóng 277 nm.

Hiệu suất xử lý kháng sinh được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: H là hiệu suất (%).

C₀ là nồng độ kháng sinh ban đầu (mg/L).

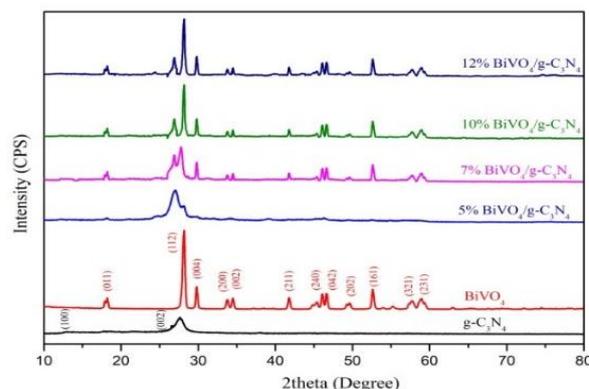
C_t là nồng độ kháng sinh tại thời điểm t (mg/L).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp được, các vật liệu g-C₃N₄, BiVO₄, 5% BiVO₄/g-C₃N₄, 7% BiVO₄/g-C₃N₄, 10% BiVO₄/g-C₃N₄, 12% BiVO₄/g-C₃N₄ được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1:



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu gC₃N₄, BiVO₄ và các vật liệu composite.

Từ giảm đồ nhiễu xạ XRD, cho thấy vật liệu g-C₃N₄ tinh khiết có sự xuất hiện 2 pic cực đại với đỉnh đặc trưng ở 12.82° và 27.72° tương ứng với mặt phẳng nhiễu xạ (100) và (002), phù hợp với pha tetragonal (tứ phương) của g-C₃N₄. Trong đó, pic (100) có cường độ yếu được tạo thành từ cấu trúc cơ bản (vòng triazine) của lớp carbon nitride pha graphit, trong khi pic (002) với cường độ lớn hơn được tạo thành bởi sự xếp chồng giữa các hệ thống vòng thơm [11].

Vật liệu BiVO₄ tinh khiết cho thấy các pic nhiễu xạ tia X tại vị trí các góc 2θ là: 18.01°, 28.27°, 29.85°, 33.73°, 34.44°, 41.67°, 46.19°, 46.66°, 49.71°, 52.97°, 57.82°, 59.16° lần lượt ứng với các mặt phẳng là (011), (112), (004), (200), (002), (211), (240), (042), (202), (161), (321), (231). Các đỉnh này cho thấy BiVO₄ tồn tại ở hai dạng tinh thể chính: tetragonal (tứ phương) và monoclinic (đơn tà). Đặc biệt,

các đỉnh tại mặt phẳng (112) và (004) thường đặc trưng cho dạng tinh thể đơn tà của BiVO_4 do đó có thể xác định rằng trong hợp chất này, BiVO_4 chủ yếu tồn tại ở dạng đơn tà [12].

Từ hai phổ XRD của vật liệu, không quan sát thấy các pic tạp, điều này chứng tỏ vật liệu có độ tinh khiết tương đối cao.

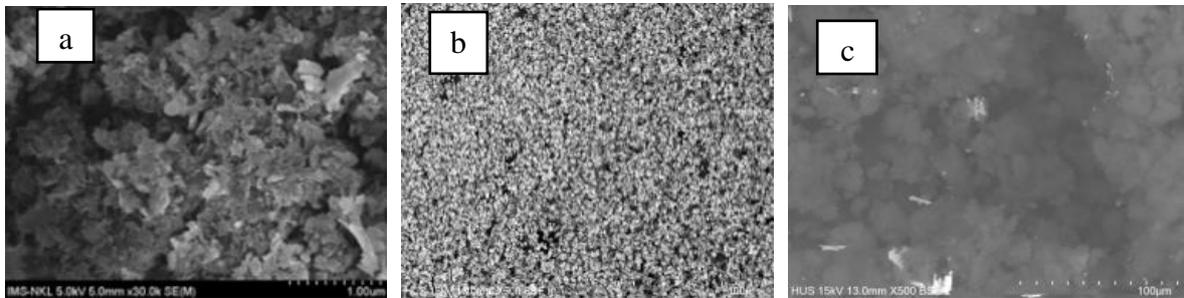
Đối với giản đồ XRD của vật liệu tổng hợp giữa $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và BiVO_4 với các tỷ lệ phối trộn khác nhau đều hiển thị các đỉnh đặc trưng của cả BiVO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cường độ các đỉnh tương ứng của BiVO_4 tăng dần khi tỷ lệ của BiVO_4 trong vật liệu tổng hợp tăng từ 5% lên 12%. Các đỉnh của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ vẫn xuất hiện trong tất cả các mẫu nhưng cường độ pic giảm dần khi hàm lượng BiVO_4 tăng lên. Ở các tỷ lệ thấp (5% và 7%) các đỉnh XRD trong khoảng từ 26° đến 28° có xu hướng chồng lấn và không phân tách rõ ràng. Điều này là do tỷ lệ BiVO_4 dần tăng lên, các đỉnh đặc trưng ở mặt phẳng (002) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và mặt phẳng (112) của BiVO_4 có vị trí gần nhau nên dễ có xu hướng dính vào nhau.

Ngoài ra, không xuất hiện thêm pic lạ, chứng tỏ không có thêm chất khác ngoài $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và BiVO_4 được tạo ra trong quá trình tổng hợp vật liệu.

3.1.2. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM và giản đồ tán xạ tia X

Hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét SEM được thể hiện ở Hình 2.

Từ các ảnh SEM của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 ta có thể thấy rõ hình thái học, sự phân bố và sự liên kết của các hạt trong mẫu vật liệu. Ở ảnh SEM của 7% $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, có thể thấy sự xuất hiện của các hạt BiVO_4 phân bố không đồng đều trên bề mặt có độ nhám thấp là các tấm $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Ta thấy hình dạng các hạt ít có sự biến đổi, cho thấy rằng việc tạo ra vật liệu tổng hợp composite không làm thay đổi cấu trúc của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và BiVO_4 , phù hợp với kết quả của giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Việc tổng hợp thành công vật liệu với cấu trúc phức tạp hơn đã giúp tăng cường thêm hoạt tính quang xúc tác so với hai vật liệu đơn lẻ.



Hình 2. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) BiVO_4 và (c) 7% $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Phổ tán xạ năng lượng tia X trên Hình 3 cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố cùng với các pic đặc trưng của chúng. Ở mẫu vật liệu 7% $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ xuất hiện rõ ràng các pic ở vị trí 0.2keV và 0.3keV đặc trưng cho nguyên tố C và N. Ngoài ra, có thể thấy cường độ các pic đặc trưng của các nguyên tố Bi, V, O trong vật liệu tổng hợp giảm đi nhiều so với BiVO_4 nguyên chất.

Kết quả Bảng 1 cho thấy tỷ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố trong mẫu 7%

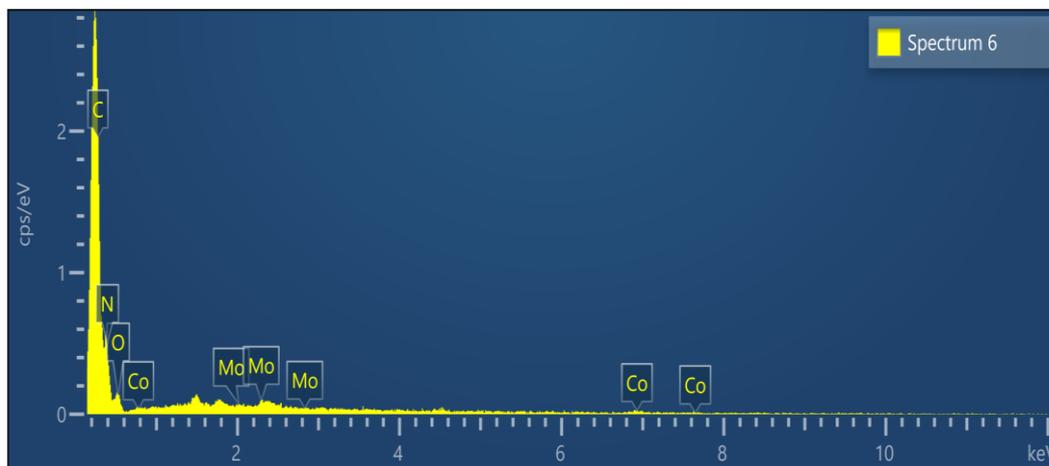
$\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ khá phù hợp với tỷ lệ lý thuyết, dựa trên tỷ lệ khối lượng của BiVO_4 (7%) và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong công thức tổng hợp. Cụ thể, C và N chủ yếu đến từ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, còn Bi và V đặc trưng cho BiVO_4 .

Bảng 1. Phần trăm khối lượng thành phần các nguyên tố của mẫu vật liệu 7% $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

| Nguyên tố | C | N | Bi | V | O | Tổng |
|-----------|------|------|------|-----|------|------|
| % m | 36.4 | 56.6 | 4.52 | 1.1 | 1.38 | 100 |

Từ kết quả thu được, có thể kết luận rằng các vật liệu g-C₃N₄, BiVO₄ và BiVO₄/g-C₃N₄ đã được tổng hợp thành công bằng phương

pháp nung và thủy nhiệt. Sự có mặt và phân bố của BiVO₄ trên bề mặt g-C₃N₄ đã được thể hiện rõ qua kết quả ảnh SEM và EDX.



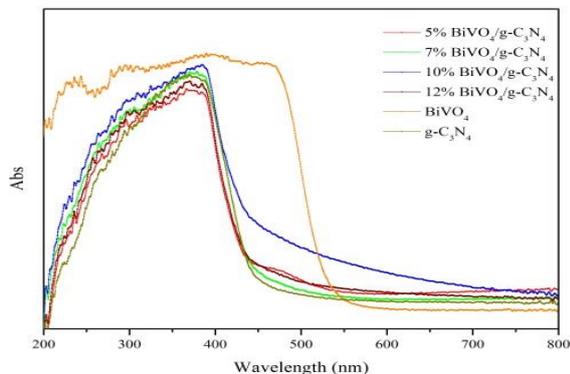
Hình 3. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu.

3.1.3. Phổ hấp thụ phân tử UV-vis DRS

Vật liệu sau khi được tổng hợp xác định tính chất quang của xúc tác được xác định bằng các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử UV-Vis.

Độ rộng năng lượng vùng cấm có thể xác định qua phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, trình bày trong Hình 4.

Từ Hình 4 có thể thấy dải hấp thụ của các vật liệu biến tính không khác biệt quá nhiều so với g-C₃N₄ do tính chất hấp thụ mạnh của g-C₃N₄, lượng g-C₃N₄ khá nhiều và sự phân bố không đồng đều của BiVO₄ trong vật liệu tổng hợp.



Hình 4. Phổ UV vis của các mẫu vật liệu g-C₃N₄, BiVO₄ và x% BiVO₄/g-C₃N₄.

Giá trị độ rộng vùng cấm của các vật liệu biến tính nằm giữa khoảng độ rộng vùng cấm của vật liệu g-C₃N₄ và BiVO₄, kết quả được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu

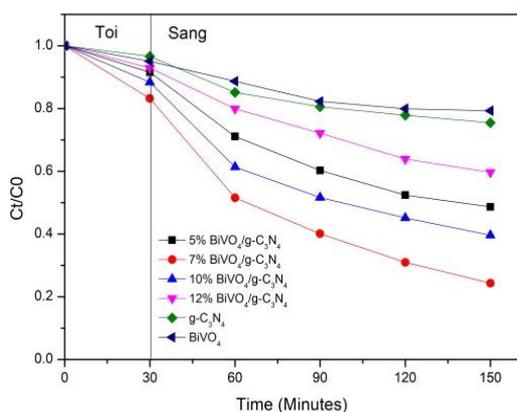
| Vật liệu | Năng lượng vùng cấm (eV) |
|--|--------------------------|
| g-C ₃ N ₄ | 2,69 |
| BiVO ₄ | 2,42 |
| 5% BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,50 |
| 7% BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,41 |
| 10% BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,45 |
| 12% BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,49 |

Độ rộng vùng cấm là đường đi mà electron rời khỏi vùng hóa trị đi tới vùng dẫn, hay là khoảng cách giữa vùng hóa trị và vùng dẫn. Từ kết quả trong bảng, có thể thấy rằng khi tỷ lệ pha trộn tăng từ 5% đến 7%, giá trị bandgap giảm dần, đạt mức thấp nhất là 2,41eV tại tỷ lệ 7%. Sự giảm này có thể giải thích là do sự tối ưu hóa trong tương tác giữa hai pha BiVO₄ và g-C₃N₄. Tại tỷ lệ này, tương tác mạnh mẽ giữa các hạt g-C₃N₄ và BiVO₄ có thể tạo ra các trạng

thái năng lượng mới gần vùng dẫn và vùng hóa trị, làm giảm hiệu quả giá trị bandgap. Tuy nhiên, khi tỷ lệ pha trộn tiếp tục tăng (10%, 12%, 15%) giá trị bandgap lại tăng do sự gia tăng của BiVO₄. Khi đó, các hạt BiVO₄ có thể bắt đầu kết tụ và phân bố không đồng đều, làm giảm hiệu quả tương tác, dẫn đến việc tăng giá trị bandgap. Điều này cho thấy việc gia tăng tỷ lệ của một pha trong vật liệu composite không phải lúc nào cũng cải thiện tính chất điện tử mong muốn mà cần được tối ưu để đạt được hiệu quả tối đa.

3.2. Khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu

Các tỷ lệ phối trộn 5%, 7%, 10%, 12%, giữa BiVO₄ và g-C₃N₄ cùng với BiVO₄, g-C₃N₄ được khảo sát và so sánh khả năng quang xúc tác, kết quả được thể hiện trong Hình 5.



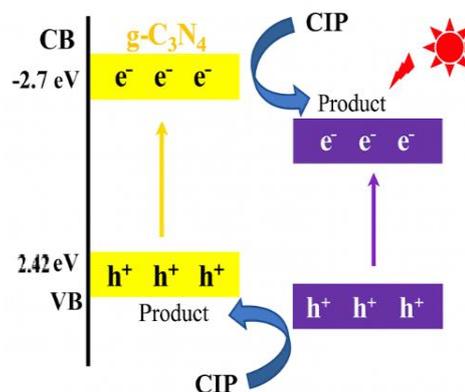
Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh.

Kết quả cho thấy khả năng quang xúc tác tốt hơn của các vật liệu được phối trộn giữa BiVO₄ và g-C₃N₄ so với BiVO₄ hay g-C₃N₄, đặc biệt là 7% BiVO₄/g-C₃N₄ với hiệu suất xử lý là 76,45% hiệu quả gấp 3,66 lần so với BiVO₄ và 3,08 lần so với g-C₃N₄ nguyên chất. Điều này có thể lý giải là do vật liệu biến tính có bandgap nằm giữa khoảng bandgap của 2 vật liệu, từ đó tạo ra các vùng dị thể, giúp tăng cường quá trình phân tách các cặp electron-lỗ trống, cải thiện hiệu quả quang xúc tác.

Khi hệ BiVO₄/g-C₃N₄ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến, BiVO₄ và g-C₃N₄ đều có thể sinh ra các điện tử và lỗ trống, sau đó các điện

tử ở vùng dẫn (CB) của BiVO₄ sẽ di chuyển về vùng hóa trị (VB) của g-C₃N₄.

Lúc này sự tái kết hợp của các điện tử và lỗ trống ở trong hệ được hạn chế tối đa, các điện tử ở vùng dẫn (CB) của g-C₃N₄ và các lỗ trống ở vùng hóa trị (VB) của BiVO₄ sẽ tham gia các phản ứng oxi hóa khử với nước và oxy để tạo thành các gốc HO[•] và O₂^{-•}. Các lỗ trống ở vùng hóa trị (VB) của BiVO₄ có thể trực tiếp oxy hóa mạnh các chất hữu cơ bám trên bề mặt vật liệu (nếu có) để phân hủy chúng thành CO₂ và H₂O. Đồng thời cũng xảy ra quá trình khử CO₂ ở vùng dẫn thành CO, H₂. Cơ chế quang xúc tác của BiVO₄/g-C₃N₄ được thể hiện ở Hình 7.



Hình 7. Cơ chế quang xúc tác của BiVO₄/g-C₃N₄

Quan sát hiệu suất quang xúc tác của vật liệu composite, có thể thấy rằng nó tăng từ tỷ lệ 5% đến 7% đạt giá trị cao nhất là 76,45% nhưng khi tăng tỷ lệ lên từ 10% đến 12% thì hiệu suất giảm dần chỉ còn 30,65%. Điều này là do ở tỷ lệ thấp (5%-7%), sự tương tác tích cực giữa g-C₃N₄ và BiVO₄ giúp tăng khả năng phân tách các cặp electron-lỗ trống, nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Khi tỷ lệ BiVO₄ tăng cao, g-C₃N₄ bị che phủ nhiều hơn, làm giảm diện tích bề mặt hoạt tính, giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và tăng quá trình tái tổ hợp electron-lỗ trống, khiến cho hiệu suất quang xúc tác giảm. Với hiệu suất phân hủy đạt khoảng 76,45%, vật liệu BiVO₄/g-C₃N₄ tổng hợp đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác khá cao nếu so với một số chất xúc tác quang hoá khác đã công bố [13-15] như trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất phân hủy Ciprofloxacin của một số vật liệu quang xúc tác

| Các yếu tố so sánh | Fe-ZnO | IO-TiO ₂ | Ag:ZnO/Ni/GF | GO/ZnO/Ag | BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ |
|------------------------|--|--|---|---|---|
| Điều kiện thí nghiệm | Kháng sinh: Ciprofloxacin Thể tích: 300 mL Nồng độ: 10 mg/L Thời gian khuấy: 30 phút trong tối Thời gian chiếu sáng: 210 phút pH = 9 Khối lượng xúc tác: 150 mg Nguồn sáng: Ánh sáng mặt trời | Kháng sinh: Ciprofloxacin Thể tích: 50 ml Nồng độ: 8 mg/L Thời gian khuấy: 30 phút trong tối Thời gian chiếu sáng: 150 phút pH = 7 Khối lượng xúc tác: 10 mg Nguồn sáng: UV-B | Kháng sinh: Ciprofloxacin Thể tích: 20 mL Nồng độ: 10 ppm Thời gian khuấy: 30 phút Thời gian chiếu sáng: 70 phút pH = 7 Kích thước xúc tác: Tấm monolithic Ag:ZnO/Ni/GF (1 × 1 cm) Nguồn sáng: Ánh sáng mặt trời | Kháng sinh: Ciprofloxacin Thể tích: 100 mL Nồng độ: 10 mg/L Thời gian khuấy: 30 phút trong tối Thời gian chiếu sáng: 120 phút Khối lượng xúc tác: 50 mg pH = 7 Nguồn sáng: Đèn Xenon | Kháng sinh: Ciprofloxacin Thể tích: 100 mL Nồng độ: 10 ppm Thời gian khuấy: 30 phút trong tối Thời gian chiếu sáng: 360 phút Khối lượng xúc tác: 0,05 g pH = 7 Nguồn sáng: Đèn compact Rạng Đông |
| Hiệu suất phân hủy (%) | 6 | 70 | 78 | 82,13 | 76,45 |
| TLTK | 13 | 14 | 15 | 16 | Nghiên cứu này |

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp quang xúc tác BiVO₄/g-C₃N₄ bằng phương pháp phương pháp đơn giản nung kết hợp với thủy nhiệt. Vật liệu BiVO₄/g-C₃N₄ cho thấy khả năng quang xúc tác vượt trội so với vật liệu g-C₃N₄ trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả khảo sát khả năng quang xúc tác trên dung dịch Ciprofloxacin cho thấy điều kiện tối ưu ở tỷ lệ 7% BiVO₄/g-C₃N₄, với hiệu suất xử lý đạt 76,45% sau 360 phút. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc kết hợp các hợp chất bán dẫn BiVO₄ và g-C₃N₄ tạo thành hệ vật liệu composite quang xúc tác có thể nâng cao hiệu suất phân hủy kháng sinh trong môi trường nước. Kết quả phổ XRD và ảnh SEM cũng cho thấy vật liệu có cấu trúc ổn định, hạt BiVO₄ phân bố đồng đều trên nền g-C₃N₄. Điều này cho thấy BiVO₄/g-C₃N₄ có tiềm năng được tái sử dụng nhiều lần, có thể duy trì cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác trong các chu kỳ sử dụng tiếp theo. Như vậy, BiVO₄/g-C₃N₄ là một vật liệu

quang xúc tác triển vọng, có khả năng ứng dụng thực tế trong xử lý ô nhiễm kháng sinh trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Kümmerer, Antibiotics in the Aquatic Environment a Review-part I, *Chemosphere*, Vol. 75, No. 4, 2009, pp. 417-434.
- [2] H. T. Anh, Study and Assessment of the Treatment Efficiency of Residual Ciprofloxacin Antibiotics in Hospital Wastewater Using a ZnO/GO Photocatalytic System, Master's Thesis, Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 2022 (in Vietnamese).
- [3] P. Grenni, V. Ancona, A. Barra Caracciolo, Ecological Effects of Antibiotics on Natural Ecosystems: A Review, *Microchemical Journal*, Vol. 136, 2018, pp. 25-39.
- [4] M. Imran, A. Z. Abdullah, M. E. Khan, A. Mohammad, A Focused Review on Photocatalytic Potential of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Based Metal Oxide-

- nanostructures for Effective Remediation of most Overused Antibiotics, *Journal of Environmental Management*, Vol. 373, 2025, pp. 123759.
- [5] J. Pei, H. Li, S. Zhuang, D. Zhang, D. Yu, Recent Advances in g-C₃N₄ Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods, *Catalysts*, Vol. 13, No. 11, 2023, pp. 1402.
- [6] M. Imran, A. Z. Abdullah, M. E. Khan, A. Mohammad, A Focused Review on Photocatalytic Potential of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) based Metal Oxide-nanostructures for Effective Remediation of most Overused Antibiotics, *Journal of Environmental Management*, Vol. 373, 2025, pp. 123759.
- [7] Y. Huang, M. Jiang, S. Gao, W. Wang, Z. Liu, R. Yuan, Non-radical Pathway Dominated by Singlet Oxygen under High Salinity Condition Towards Efficient Degradation of Organic Pollutants and Inhibition of AOX Formation, *Separation and Purification Technology*, Vol. 291, 2022, pp. 120921.
- [8] J. Pei, H. Li, D. Yu, D. Zhang, g-C₃N₄ Based Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Performance: A Review of Fabrications, Applications, and Perspectives, *Catalysts*, Vol. 14, No. 11, 2024, pp. 825.
- [9] J. A. V. García, R. L. Domínguez, J. M. Marugán, J. D. Luna, J. A. Lorente, P. C. Sáez, Exploring the Interplay between Climate, Population Immunity and SARS-CoV-2 Transmission Dynamics in Mediterranean Countries, *Science of The Total Environment*, Vol. 897, 2023, pp. 165487.
- [10] S. Dong, G. J. Lee, R. Zhou, J. J. Wu, Synthesis of g-C₃N₄/BiVO₄ Heterojunction Composites for Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylate, *Separation and Purification Technology*, Vol. 250, 2020, pp. 117202.
- [11] T. Alizadeh, S. Nayeri, N. Hamidi, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)/graphite Nanocomposite as an Extraordinarily Sensitive Sensor for Sub-micromolar Detection of Oxalic Acid in Biological Samples, *RSC Advances*, Vol. 9, 2019, pp. 13096-13103.
- [12] M. Z. Abid, K. Rafiq, A. Rauf, S. S. A. Shah, R. Jin, E. Hussain, Synergism of Co/Na in BiVO₄ Microstructures for Visible-light Driven Degradation of Toxic Dyes in Water, *Nanoscale Advances*, Vol. 5, 2023, pp. 3247-3259.
- [13] S. Das, S. Ghosh, A. J. Misra, A. J. Tamhankar, A. Mishra, C. S. Lundborg, S. K. Tripathy, Sunlight Assisted Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water using Fe Doped ZnO Nanoparticles for Potential Public Health Applications, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 15, No. 11, 2018, pp. 2440.
- [14] J. Radić, G. Žerjav, L. Jurko, P. Bošković, L. F. Zemljčič, A. Vesel, A. Mavrič, M. Gudelj, O. Plohl, First Utilization of Magnetically-assisted Photocatalytic Iron Oxide–TiO₂ Nanocomposites for the Degradation of the Problematic Antibiotic Ciprofloxacin in an Aqueous Environment, *Magnetochemistry*, Vol. 10, No. 9, 2024, pp. 66.
- [15] I. Mazhar, M. Afzaal, M. Altaf, M. Sohail, R. S. Ashraf, A. S. Nizami, Structurally Engineered Monolithic Catalyst for Enhanced Sunlight-driven Degradation of Ciprofloxacin in Contaminated Water Systems, *Discover Sustainability*, Vol. 6, 2025, pp. 606.
- [16] H. Chi, P. Cao, Q. Shi, C. Song, Y. Lv, T. Peng, Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by GO/ZnO/Ag Composite Materials, *Nanomaterials*, Vol. 15, No. 5, 2025, pp. 383.