



Original Article

Synthesis and Characterization of g-C₃N₄ Modified CoMoO₄ Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Performance for Levofloxacin Degradation under Visible Light Irradiation

Nguyen Hai Trieu, Nguyen Minh Phuong, Nguyen Minh Viet*

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

Received 04th July 2024

Revised 13th November 2024; Accepted 19th November 2024

Abstract: In the current era, environmental pollution, particularly in water bodies, amid the backdrop of dwindling freshwater resources, stands as a pressing concern necessitating attention from both authorities and scientists. To address the issue of pollutant removal from water sources, various methodologies have been proposed, among which advanced oxidation techniques utilizing photocatalysts have garnered widespread interest due to their promising potential. CoMoO₄/g-C₃N₄ photocatalysts can be readily synthesized via the hydrothermal method and subsequent calcination of urea under carefully controlled hydrothermal conditions, ensuring optimal synthesis outcomes. Characterization analyses employing XRD, SEM, EDX, and FT-IR techniques confirm the successful synthesis of CoMoO₄/g-C₃N₄, featuring bandgap energies conducive to photocatalytic activity under visible light irradiation (2.45 – 2.56 eV). In this research, CoMoO₄/g-C₃N₄ catalysts were deployed for Levofloxacin photodegradation under visible light. Thus, the findings highlight the high efficiency of 7% CoMoO₄/g-C₃N₄ photocatalysts in degrading Levofloxacin under optimal conditions, offering a promising approach for the remediation of pharmaceutical pollutants in water.

Keywords: Levofloxacin, CoMoO₄, g-C₃N₄, photocatalysis.

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5761>

Nghiên cứu chế tạo, đặc trưng vật liệu xúc tác quang $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ và ứng dụng xử lý kháng sinh Levofloxacin trong môi trường nước

Nguyễn Hải Triều, Nguyễn Minh Phương, Nguyễn Minh Việt*

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

Nhận ngày 04 tháng 7 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 11 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 19 tháng 11 năm 2024

Tóm tắt: Hiện nay, ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước, trong bối cảnh nguồn nước ngọt đang ngày càng khan hiếm đang là vấn đề nhức nhối cần được chính quyền và các nhà khoa học vào cuộc xử lý. Để loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi nguồn nước, nhiều phương pháp đã được đề xuất, trong đó, phương pháp oxy hóa nâng cao sử dụng chất xúc tác quang được áp dụng rộng rãi do có nhiều tiềm năng lớn. Vật liệu xúc tác quang $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp dễ dàng bằng phương pháp nung từ ure và thủy nhiệt trong điều kiện nhiệt độ – thời gian được kiểm soát chặt chẽ. Kết quả đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp XRD, SEM, EDX và FT-IR cho thấy $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được tổng hợp thành công, với năng lượng vùng cấm phù hợp cho xúc tác dưới ánh sáng khả kiến (khoảng 2,45 – 2,56 eV) được xác định bằng UV-Vis DRS. Do đó, các kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất cao của chất xúc tác 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong việc phân hủy Levofloxacin dưới các điều kiện tối ưu, mở ra một hướng tiếp cận đầy hứa hẹn cho việc xử lý các chất ô nhiễm được phẩm trong nguồn nước.

Từ khóa: Levofloxacin, xúc tác quang, CoMoO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

1. Mở đầu

Ô nhiễm kháng sinh là một trong những thách thức lớn của thế giới hiện nay, đặc biệt trong lĩnh vực môi trường và y tế. Levofloxacin, một loại kháng sinh thuộc nhóm fluoroquinolone, đã được sử dụng phổ biến để điều trị các bệnh nhiễm khuẩn, bao gồm cả những trường hợp nghiêm trọng do vi khuẩn Gram âm kháng thuốc gây ra [1]. Tuy nhiên, sự sử dụng không kiểm soát và việc tiêu thụ lớn của Levofloxacin đã dẫn đến việc xuất hiện chất này trong môi trường tự nhiên, gây ra những tác động không mong muốn đến hệ sinh thái và sức khỏe con người [2, 3]. Levofloxacin, giống như các kháng sinh khác, khi thải ra môi trường qua

nước thải từ cơ sở y tế hoặc từ việc tiêu thụ không kiểm soát của người dùng, có thể gây ra nhiều vấn đề đáng lo ngại. Một trong những vấn đề chính là tạo ra vi khuẩn kháng thuốc, khiến cho các bệnh trở nên khó chữa và có thể gây ra những biến chứng nguy hiểm cho sức khỏe con người. Ngoài ra, Levofloxacin cũng có thể tác động đến đa dạng sinh học trong môi trường, ảnh hưởng đến sự phát triển của sinh vật từ vi khuẩn đến cá, động vật nhỏ và thậm chí là người [4]. $\text{g-C}_3\text{N}_4$, hay còn gọi là graphite-like carbon nitride, là một loại vật liệu carbon nitrit có cấu trúc tinh thể phân lớp, được biết đến với khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực từ năng lượng tái tạo đến công nghiệp và y học [5]. Với cấu trúc tinh thể đặc biệt, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có nhiều tính chất độc đáo mà làm cho nó trở thành một vật liệu đáng chú ý trong nghiên cứu và ứng dụng [6]. Một trong những điểm nổi bật của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenminhviet@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5761>

mẽ ở phổ khả kiến và ánh sáng tử ngoại [7-9]. Điều này cho phép g-C₃N₄ được sử dụng làm xúc tác quang để kích thích các phản ứng hóa học dưới tác động của ánh sáng mặt trời. Quá trình này giúp tạo ra các sản phẩm hóa học có giá trị từ các chất phản ứng, đồng thời giảm thiểu việc sử dụng các chất xúc tác hoá học có hại đối với môi trường. Ngoài ra, g-C₃N₄ cũng có tính ổn định và bền vững dưới điều kiện hoạt động khắc nghiệt, bao gồm cả nhiệt độ và áp suất cao. Điều này làm cho nó trở thành một lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng y học, năng lượng và môi trường. Ví dụ, g-C₃N₄ có thể được sử dụng trong việc tạo ra các vật liệu năng lượng tái tạo như tấm pin mặt trời hay các vật liệu xúc tác cho các quá trình phản ứng quang hóa học. Cơ chế hoạt động của g-C₃N₄ trong các ứng dụng quang hóa học dựa vào quá trình kích thích electron bởi ánh sáng. Khi photon chiếu vào bề mặt của g-C₃N₄, electron trong cấu trúc của nó được kích thích, tạo ra cặp điện tử-lỗ trống. Cặp điện tử-lỗ trống này có thể tham gia vào các phản ứng oxi-hoá khử, làm tăng hiệu suất phản ứng hóa học. Tính linh hoạt của g-C₃N₄ cũng được thể hiện qua khả năng điều chỉnh cấu trúc và tính chất của nó thông qua các phương pháp tổng hợp khác nhau. Điều này mở ra cánh cửa cho việc tinh chỉnh và tối ưu hóa hiệu suất của vật liệu trong các ứng dụng cụ thể.

Coban molybdat (CoMoO₄) là một hợp chất thú vị dựa vào đặc tính cấu trúc, điện tử và xúc tác. Mặc dù, CoMoO₄ là một chất bán dẫn chi phí thấp, không độc hại, dễ dàng tổng hợp được bằng các phương pháp cơ bản và đặc tính điện tử tốt, CoMoO₄ không được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực quang xúc tác do khả năng hấp phụ kém [10, 11]. Mặc dù vậy, CoMoO₄ được ứng dụng rất nhiều trong chế tạo siêu tụ điện do điện dung riêng cao, yếu tố này cũng giúp lưu giữ electron và lỗ trống tốt hơn, giảm khả năng tái tổ hợp electron - lỗ trống, cải thiện khả năng quang xúc tác [12, 13]. Cùng với những ưu nhược điểm của g-C₃N₄, sự lai ghép giữa 2 vật liệu này được hy vọng có thể cải thiện những thiếu sót của chúng.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, dụng cụ

HCl, NaOH, ethanol, levofloxacin, Co(NO₃)₂.6H₂O, Na₂MoO₄.2H₂O, (NH₂)₂CO có độ tinh khiết > 99% và xuất xứ từ Merck.

2.2. Bố trí thí nghiệm và phương pháp thí nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu g-C₃N₄

Cho 5 gam bột Urea vào chén sứ, bọc kỹ bằng giấy bạc (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như làm tăng cường sự ngưng tụ tạo thành g-C₃N₄), đặt cốc sứ vào lò nung. Nung nóng ở nhiệt độ 550 °C trong khoảng thời gian 3 giờ. Sau đó được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là chất bột màu vàng (g-C₃N₄).

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CoMoO₄

Để điều chế CoMoO₄, Na₂MoO₄ và Co(NO₃)₂ được sử dụng làm tiền chất ban đầu. Các hợp chất được cân chính xác bằng cân phân tích, sau đó hòa tan vào nước cất và rung siêu âm trong 30 phút, định mức để thu được 2 dung dịch có nồng độ 1M. Sau đó, dung dịch Co(NO₃)₂ được thêm từ từ vào dung dịch Na₂MoO₄ trong điều kiện khuấy trong 1 giờ. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào bình Teflon và thủy nhiệt ở điều kiện 180 °C trong 6 giờ. Sản phẩm sau đó được ly tâm để loại bỏ chất rắn phía trên, chất rắn còn lại được rửa sạch bằng nước và ethanol nhiều lần. Cuối cùng, chất rắn được sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ, sản phẩm thu được là bột CoMoO₄ màu tím.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu CoMoO₄/g-C₃N₄

Đầu tiên, x(g) g-C₃N₄ đã được thêm vào nước cất và khuấy từ trong 30 phút. Tiếp theo, lấy 2 ml mỗi dung dịch Na₂MoO₄ và Co(NO₃)₂ 1M được pha trước đó, thêm vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy đều trong 60 phút. x(g) g-C₃N₄ được điều chỉnh sao cho phù hợp với thành phần khối lượng CoMoO₄ trong hỗn hợp CoMoO₄/g-C₃N₄ lần lượt là 5%, 7%, 10%, 15% và 20%. Hỗn hợp cuối cùng được đưa vào bình Teflon và thủy nhiệt ở 180 °C trong 6 giờ. Sản phẩm sau đó được ly tâm để loại bỏ chất rắn phía trên, chất rắn còn lại ở phía dưới được rửa sạch bằng nước và ethanol nhiều lần. Cuối cùng, chất rắn được sấy khô ở 60 °C trong 24

giò, sản phẩm thu được là $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với các tỷ lệ khối lượng khác nhau 3% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 5% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 10% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 15% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ và 20% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu

Đối với các vật liệu quang xúc tác, vật liệu cần đặc trưng bằng các phương pháp đặc trưng hình thái học, liên kết và tính chất quang học. Cấu trúc của các vật liệu được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X (XRD) Rikagu Miniflex 500 (Nhật Bản). Hình ảnh bề mặt vật liệu, thành phần khối lượng và phân bố các vật liệu được thể hiện qua hình ảnh được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét SEM Jeol JSM-IT 100 và máy tán xạ năng lượng tia X Oxford (Hoa Kỳ). Các liên kết đặc trưng có trong vật liệu được xác định thông qua máy quang phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR) Jasco FTIR 4600 (Nhật Bản). Đặc trưng quang học của vật liệu thể hiện thông qua độ rộng của vùng cấm vật liệu được đo bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis pha rắn (UV-Vis DRS) UV-Vis UH5300 (Nhật Bản).

2.4. Khảo sát đặc tính quang xúc tác của vật liệu

Sử dụng 0,05g vật liệu đã tổng hợp được cho vào 100 mL dung dịch kháng sinh Levofloxacin nồng độ 10 ppm. Đầu tiên, dung dịch trên được khuấy trong điều kiện không có ánh sáng 30 phút. Tiếp theo, khuấy liên tục trong điều kiện chiếu 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 . Dem các mẫu lọc được đi đo quang để xác định nồng độ dung dịch còn lại bằng máy UV-Vis tại bước sóng 288 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 (%)

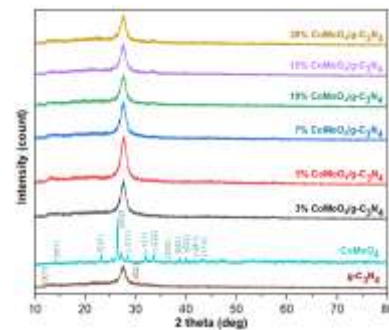
C_0 là nồng độ kháng sinh ban đầu (mg/L)

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

Kết quả phân tích cấu trúc của các vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 , 3% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 5% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 10% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 15% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 20% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được trình bày trong Hình 1.



Hình 1 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 , và các vật liệu composite.

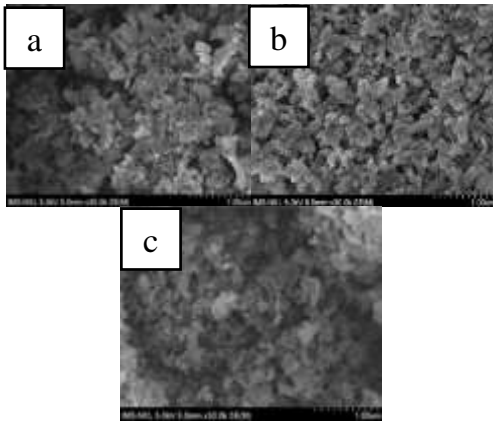
Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho thấy sự xuất hiện của 2 peak 27.44° và 12.84° ứng với 2 mặt phẳng (002), (001) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 2 mặt phẳng này lần lượt đặc trưng cho cấu trúc vòng thơm liên hợp xếp chồng lên nhau tương tự graphite cấu trúc tri-s-triazine của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [14].

Vật liệu CoMoO_4 cho thấy các peak nhiễu xạ tia X tại vị trí các góc 2θ là $14.12, 23.24, 26.48, 28.36, 31.98, 33.6, 36.62, 38.7, 40.1, 41.42$ và 43.44° lần lượt ứng với các mặt phẳng là (001), (021), (002), (-311), (-131), (-222), (400), (040), (003), (-241) và (113) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể có dạng đơn tà [10]. Theo kết quả, các peak này cho thấy CoMoO_4 chủ yếu tồn tại ở dạng $\beta\text{-CoMoO}_4$ nhưng vẫn xuất hiện những peak nhiễu xạ của $\alpha\text{-CoMoO}_4$. Điều này là do CoMoO_4 có hiện tượng chuyển pha khi ở điều kiện áp suất, nhiệt độ khác nhau. Trên thực tế, mẫu CoMoO_4 được chế tạo có màu tím, là màu đặc trưng của dạng $\beta\text{-CoMoO}_4$, nhưng trong quá trình chuẩn bị mẫu để đo nhiễu xạ tia X, mẫu được nghiền khiến cho một phần $\beta\text{-CoMoO}_4$ màu tím chuyển thành $\alpha\text{-CoMoO}_4$ màu lục nhạt. Điều này dẫn đến vật liệu được chế tạo có thành phần chủ yếu là $\beta\text{-CoMoO}_4$ [11].

Từ 2 phổ XRD của vật liệu trên, có thể thấy peak nhiễu không xuất hiện. Điều này cho thấy độ tinh khiết của vật liệu là tương đối cao, các peak của vật liệu đều giống như các kết quả của các nghiên cứu trước đó [10, 14].

Đối với giản đồ XRD của vật liệu tổng hợp giữa g-C₃N₄ và CoMoO₄ với các tỷ lệ phối trộn khác nhau, có thể thấy rõ sự xuất hiện của các peak đặc trưng cho mặt phẳng (002) và (001) của g-C₃N₄. Các peak của CoMoO₄ không thấy xuất hiện rõ do lượng CoMoO₄ trong vật liệu tổng hợp nhỏ. Không chỉ vậy, peak lớn nhất xác định được tại vị trí góc gần vị trí mặt phẳng (002) của g-C₃N₄ (2θ = 26,48°), điều này dẫn tới hiện tượng trùng peak, các peak của CoMoO₄ không xuất hiện rõ ràng trong phổ XRD của vật liệu. Ngoài ra, peak lạ không xuất hiện, như vậy không có thêm chất khác ngoài g-C₃N₄ và CoMoO₄ được tạo ra trong quá trình tổng hợp vật liệu.

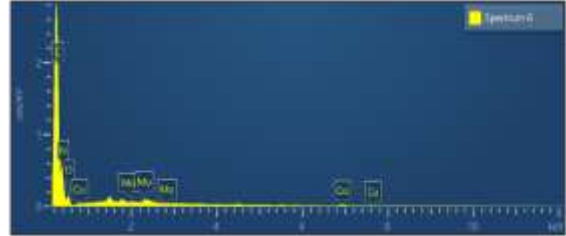
Hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét SEM, kết quả được nêu ở Hình 2.



Hình 2 Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu (a) g-C₃N₄, (b) CoMoO₄, (c) 7% CoMoO₄/g-C₃N₄.

Từ các ảnh SEM của g-C₃N₄, CoMoO₄ dễ dàng nhận thấy kích thước nano và hình dạng của vật liệu. Trên ảnh SEM của 7% CoMoO₄/g-C₃N₄, có thể thấy sự xuất hiện của CoMoO₄ trên bề mặt của g-C₃N₄. Bên cạnh đó, hình dạng các hạt không đổi, cho thấy việc tổng hợp CoMoO₄ trên bề mặt của g-C₃N₄ không làm thay đổi cấu

trúc của g-C₃N₄ hay CoMoO₄, kết luận này phù hợp với kết quả đã nêu trên trong phần nhiễu xạ tia X. Ngoài ra, có thể thấy kích thước hạt vật liệu khá đồng đều, thuận lợi cho di chuyển của electron lên bề mặt.



Hình 3. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu 5% CoMoO₄/g-C₃N₄.

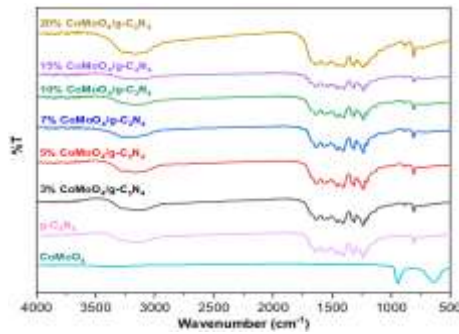
Phổ tán xạ năng lượng tia X cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố có trong vật liệu. Có thể thấy rõ sự có mặt của các nguyên tố có trong vật liệu với các peak đặc trưng trong phổ tán xạ năng lượng tia X. Các peak tại vị trí 2, 2.3, 2.8 eV; 0.8, 6.9, 7.6 eV và 0.4 eV đặc trưng cho các nguyên tố Mo, Co, O, ngoài ra các peak ở vị trí 0.2 eV và 0.3 eV đặc trưng cho nguyên tố C và N. Mặc dù kết quả đo nhiễu xạ tia X không cho peak của CoMoO₄ nhưng tán xạ tia X cho thấy sự tồn tại của Co, Mo và O.

Bảng 1. Phần trăm khối lượng thành phần các nguyên tố của mẫu vật liệu 5% CoMoO₄/g-C₃N₄

Nguyên tố	C	N	O	Co	Mo	Tổng
% Khối Lượng	37,57	48,58	11,83	1,24	0,78	100

Như vậy, sự có mặt và phân bố của CoMoO₄ trên bề mặt của g-C₃N₄ đã được thể hiện rõ qua các phương pháp nêu ra ở trên. Ngoài ra, kết quả phần trăm khối lượng của các nguyên tố có trong vật liệu 5% CoMoO₄/g-C₃N₄ cũng đã được xác định. Kết quả cho thấy tỷ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố trong vật liệu 5% CoMoO₄/g-C₃N₄ phù hợp với tỷ lệ mong đợi, được thể hiện rõ qua Bảng 1.

Các liên kết đặc trưng có trong các vật liệu g-C₃N₄, CoMoO₄ và CoMoO₄/g-C₃N₄ được trình bày trong Hình 4.



Hình 4. Phổ hồng ngoại FTIR của các vật liệu đã tổng hợp.

Các peak phổ IR đặc trưng của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được thể hiện trong khoảng 800 cm^{-1} , $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$. Peak $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các liên kết kéo giãn C-N và C=N có trong $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Vị trí peak 800 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết kéo giãn của đơn vị tri-s-triazine.

Các peak khoảng 940 cm^{-1} có trong phổ IR của CoMoO_4 đặc trưng cho các liên kết Mo-O-Mo. Các peak ở khoảng 645 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của liên kết Mo-O có trong tứ diện MoO_4 . Các đặc trưng liên kết này phù hợp với kết quả từng nêu ra trong các nghiên cứu trước đó [10, 14].

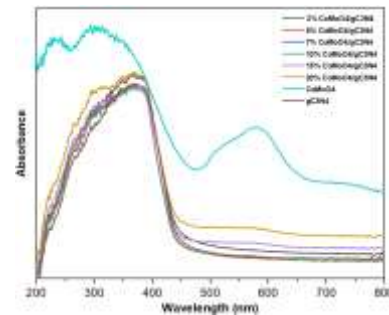
Tất cả các peak đặc trưng của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ đều xuất hiện trên vật liệu tổng hợp $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$, sự xuất hiện các peak của CoMoO_4 không rõ rệt. Tỷ lệ CoMoO_4 càng cao, cường độ peak $g\text{-C}_3\text{N}_4$ càng giảm.

Ngoài ra, trong phổ IR của các vật liệu còn xuất hiện peak trong khoảng $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ khá lớn, là đặc trưng cho liên kết kéo giãn của O-H có trong H_2O hấp phụ lên bề mặt vật liệu.

Từ các kết quả nêu trên, có thể kết luận các vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 và $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ đã được tổng hợp thành công bằng các phương pháp nung, thủy nhiệt. Mặc dù, các kết quả XRD, IR không cho thấy vật liệu $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp thành công, nhưng đã cho thấy $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 có thể tổng hợp cùng nhau mà không sinh ra một sản phẩm phụ nào khác. Vật liệu $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp thành công dựa trên kết quả ảnh SEM và EDX.

Tính chất quang của vật liệu sau khi tổng hợp được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis.

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



Hình 5. Phổ UV Vis của các mẫu vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 và x% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Từ Hình 5 có thể thấy dải hấp thụ của các vật liệu biến tính không khác biệt quá nhiều so với $g\text{-C}_3\text{N}_4$ do thành phần $g\text{-C}_3\text{N}_4$ là chủ yếu trong vật liệu.

Khi lai ghép với CoMoO_4 , năng lượng vùng cấm của vật liệu biến tính chênh lệch không nhiều so với $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Giá trị độ rộng vùng cấm của các vật liệu biến tính đều nhỏ hơn so với vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 (trình bày trong Bảng 2).

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

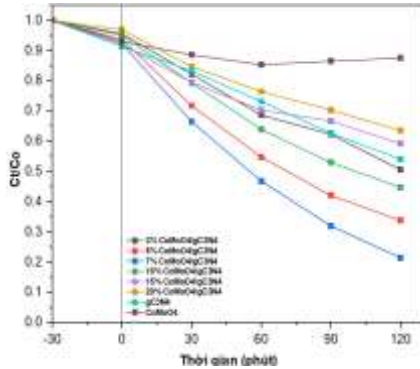
Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,63
CoMoO_4	2,70
3% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,48
5% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,55
7% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,56
10% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,56
15% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,54
20% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,45

Năng lượng vùng cấm được xác định cũng có giá trị khá gần với các nghiên cứu trước đó về vật liệu $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [15].

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

Các tỷ lệ phối trộn 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% giữa CoMoO_4 và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cùng với CoMoO_4 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được khảo sát và so sánh khả

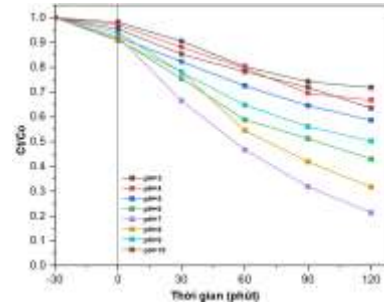
năng quang xúc tác, kết quả được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh.

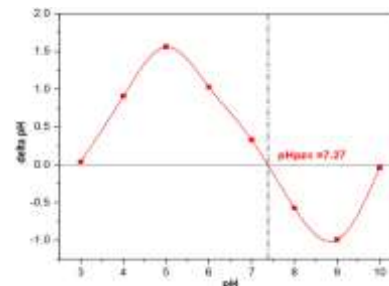
Kết quả cho thấy khả năng quang xúc tác tốt hơn của các vật liệu được phối trộn giữa CoMoO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ so với CoMoO_4 hay $\text{g-C}_3\text{N}_4$, đặc biệt là vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với hiệu suất xử lý đạt 78,57% hiệu quả gấp 6,3 lần so với CoMoO_4 và 1,7 lần so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Điều này có thể được giải thích bằng giá trị năng lượng vùng cấm được đo bằng phương pháp UV-Vis rắn trình bày trong hình 3,7 và Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu được lai ghép giữa CoMoO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đều thấp ở khoảng 2,45 đến 2,56 eV. Ngoài ra, theo như trong hình có thể thấy, khả năng xúc tác quang tăng đến tỷ lệ 7% của CoMoO_4 trong hệ vật liệu nhưng đến tỷ lệ 10% thì giảm xuống, do sự dịch chuyển điện tử và lỗ trống giữa 2 mặt phẳng (002) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và (002) của CoMoO_4 làm thay đổi hiệu quả sinh và tái tổ hợp các cặp e và lỗ trống. Tuy nhiên, việc tăng hàm lượng CoMoO_4 đến 10% đã làm tăng khả năng tái tổ hợp của e và lỗ trống quang sinh trên bề mặt $\text{g-C}_3\text{N}_4$ từ đó làm giảm khả năng quang xúc tác của hệ vật liệu. Tăng thành phần CoMoO_4 khiến cho bề mặt của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bị che phủ nhiều hơn, điều này làm giảm hiệu suất quang xúc tác.

Khả năng quang xúc tác của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được khảo sát trong điều kiện pH của dung dịch Levofloxacin khác nhau, cụ thể là các pH từ 3 đến 10. Kết quả được trình bày trong Hình 7.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý kháng sinh Levofloxacin của vật liệu.

Có thể thấy hiệu suất xử lý Levofloxacin đạt kết quả cao nhất tại pH = 7 với hiệu suất xử lý là 78,57%.



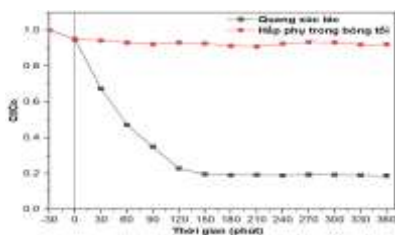
Hình 8. Giản đồ pH_{pzc} của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Có sự thay đổi trong khả năng xử lý kháng sinh này là do khả năng hấp phụ của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thay đổi, dựa trên điện tích bề mặt vật liệu đối với các pH khác nhau. Điều này, có thể giải thích theo lý thuyết về điểm trung hoà điện pH_{pzc} . pH_{pzc} của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được xác định tại điểm 7,27. Tại $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, bề mặt của vật liệu tích điện dương và $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, bề mặt của vật liệu tích điện âm. Mặt khác, kháng sinh Levofloxacin trong các môi trường pH khác nhau tồn tại ở các dạng ion khác nhau. Với giá trị $\text{pH} < 5,7$, Levofloxacin tồn tại ở dạng cation. Với giá trị $\text{pH} > 7,9$, Levofloxacin tồn tại ở dạng anion. Còn lại ở giữa khoảng pH đó, cụ thể là khoảng pH từ 5,7 đến 7,9, trong khoảng này Levofloxacin tồn tại ở 2 dạng đó là trung tính hoặc lưỡng tính (hay còn gọi là Zwitterion). Khi tồn tại ở trạng thái Zwitterion, H^+ từ gốc hydroxyl di chuyển tới vị trí của N có trong vòng Lupertazine.

Khi kết hợp pHpzc và các trạng thái của Levofloxacin ở các mức pH khác nhau, ta thấy rõ rằng ở pH dưới 5,7, Levofloxacin tồn tại dưới dạng cation và bề mặt vật liệu mang điện tích dương. Tương tự, khi pH trên 7,9, bề mặt vật liệu mang điện tích âm và Levofloxacin tồn tại dưới dạng anion. Khi kháng sinh và bề mặt vật liệu tích điện cùng dấu, khiến cho khả năng hấp phụ của phân tử Levofloxacin lên bề mặt 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ giảm, từ đó khiến khả năng quang xúc tác của vật liệu giảm đáng kể. Đối với pH nằm trong khoảng 5,7 đến 7,9, Levofloxacin với dạng Zwitterion (lưỡng tính), tồn tại ion lưỡng cực với 2 cực dương NH^+ và âm $-\text{O}^-$ điều này làm đa dạng khả năng tương tác của Levofloxacin đối với bề mặt vật liệu, dẫn tới tăng hiệu quả hấp phụ của kháng sinh lên bề mặt vật liệu và tăng hiệu quả của quá trình quang xúc tác [4].

Khảo sát khả năng xử lý của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đối với kháng sinh Levofloxacin theo thời gian được thể hiện qua Hình 9.

Thí nghiệm bao gồm 2 khảo sát với thời gian 6 tiếng, khảo sát đầu tiên là khảo sát hấp phụ mà không có quá trình quang xúc tác. Khảo sát này cho thấy khả năng hấp phụ sau 30 phút hấp phụ thì nồng độ kháng sinh giảm, nhưng sau đó nồng độ kháng sinh ít thay đổi. Đến những khoảng thời điểm, nồng độ có Levofloxacin tăng trở lại do quá trình giải hấp. Như vậy có thể kết luận rằng 30 phút là thời điểm đạt cân bằng giải hấp - hấp phụ của quá trình hấp phụ Levofloxacin lên bề mặt vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.



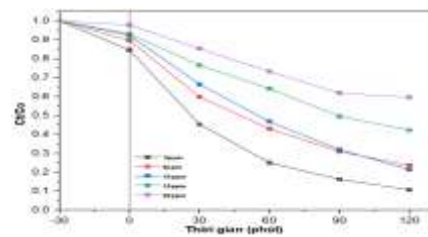
Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý kháng sinh Levofloxacin.

Như vậy khoảng thời gian sau 30 phút, hiệu suất của quá trình quang xúc tác đã được thực hiện trong nghiên cứu này không bị ảnh hưởng

bởi cân bằng hấp phụ - giải hấp. Khảo sát thứ 2 là khảo sát quang xúc tác với thời gian khảo sát là 5h30', qua khảo sát hấp phụ ở trên có thể nhận ra rõ ràng hiệu quả của phương pháp oxi hóa tiên tiến quang xúc tác so với phương pháp hấp phụ thông thường. Khả năng xử lý kháng sinh giảm dần theo thời gian. Đến thời điểm 150 phút của quá trình xúc tác quang khả năng xử lý đã không đáng kể. Tại thời điểm này, vật liệu đã khó có thể xử lý thêm kháng sinh, phản ứng đã đạt đến điểm cân bằng. Hiệu suất của quá trình trên là 81,27%.

Kháng sinh Levofloxacin với các nồng độ khác nhau được khảo sát xử lý bằng vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ dưới điều kiện pH = 7, kết quả trình bày trong Hình 10.

Hình 10 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ Levofloxacin ban đầu đến hiệu quả xử lý. Hiệu suất xử lý của hỗn hợp tổng hợp tăng từ 76,44% lên 78,57% khi nồng độ ban đầu của kháng sinh giảm từ 10 ppm xuống 5 ppm. Đối với nồng độ 5 ppm, khả năng xử lý của vật liệu đối với dung dịch kháng sinh nồng độ 5 ppm thấp hơn 10 ppm. Có thể thấy trong thời gian đầu, khả năng xử lý tại 5 ppm nhanh hơn so với 10ppm nhưng sau tốc độ phản ứng giảm dần do quá trình giải hấp hấp phụ của vật liệu gần đạt đến cân bằng, dẫn tới khả năng xử lý giảm.

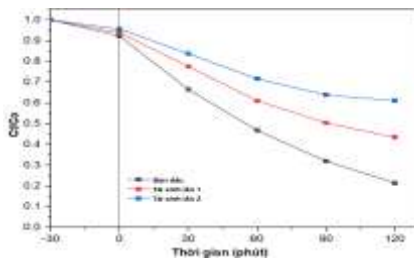


Hình 10. Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng xử lý kháng sinh Levofloxacin của vật liệu 7% $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Tại nồng độ 10 ppm, sau 2 h xúc tác quang, vật liệu vẫn chưa đạt đến cân bằng giải hấp - hấp phụ nên kháng sinh vẫn tiếp tục hấp phụ lên bề mặt, dẫn tới hiệu suất xử lý tốt hơn. Khi nồng độ ban đầu của Levofloxacin tăng lên từ 10 ppm đến 20 ppm, các phân tử kháng sinh có nhiều khả năng bị hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác quang và một lượng ánh sáng đáng kể

được hấp thụ bởi các phân tử kháng sinh hơn là các hạt vật liệu. Do đó, sự thâm nhập của ánh sáng vào bề mặt của chất xúc tác quang giảm, dẫn đến hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm kém hơn.

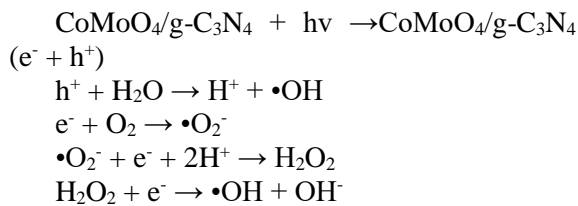
Khả năng tái sinh là một trong những tính chất quan trọng để đánh giá tính ứng dụng thực tế của vật liệu đó. Khả năng tái sinh 2 lần của 7% CoMoO₄/g-C₃N₄ được trình bày trong Hình 11.



Hình 11. Hiệu suất xử lý kháng sinh của các vật liệu tái sinh.

Từ biểu đồ thể hiện khả năng tái sinh của vật liệu 7% CoMoO₄/g-C₃N₄ không quá nổi bật, hiệu quả xử lý kháng sinh kém hơn nhiều sau mỗi lần tái sinh và kém đi nhiều sau 2 lần. Đến lần tái sinh thứ 2, 0,05 g vật liệu chỉ xử lý được 38,9% đối với 100 ml dung dịch kháng sinh 10 ppm. Như vậy, vật liệu 7% CoMoO₄/g-C₃N₄ chỉ tái sinh được 2 lần.

Trong nghiên cứu này, có thể thấy độ rộng vùng cấm và khả năng tái tổ hợp e⁻ - lỗ trống đã được cải thiện nhờ đưa rGO và CoMoO₄ lên bề mặt gC₃N₄, từ đó các nhược điểm của vật liệu được giải quyết nhưng vẫn giữ được các tác nhân oxy hóa của quá trình xúc tác như •OH, •O₂⁻. dựa trên những nghiên cứu về quang xúc tác trước đây, có thể giải thích rằng khi ánh sáng khả kiến chiếu vào vật liệu, các cặp electron-hole (e⁻/h⁺) được tạo ra. Các lỗ trống (h⁺) có thể oxy hóa nước hoặc các ion hydroxyl, trong khi các electron (e⁻) có thể khử oxy để tạo ra gốc superoxide. Theo cơ chế:



$\bullet\text{OH}, \bullet\text{O}_2^- + \text{Levofloxacin} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + \text{F}^-$
Sau đó, các gốc tự do superoxide và hydroxyl tham gia vào phản ứng phân hủy Levofloxacin.

Đã có nhiều nghiên cứu khác nhau về vật liệu xúc tác quang khác nhau để phân hủy kháng sinh Levofloxacin trong nước. Các vật liệu cho thấy khả năng xử lý tốt và có tiềm năng ứng dụng trong tương lai. Kết quả so sánh được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. So sánh hiệu quả xử lý kháng sinh Levofloxacin của các vật liệu xúc tác quang khác nhau

Vật Liệu	Hiệu suất	TLTK
CdS	70%	[16]
Ag/AgBr/BiOBr	74%	[17]
Sm ₆ WO ₁₂ /g-C ₃ N ₄	90,8%	[18]
Au-Pd/TiO ₂	93%	[19]
CoMoO ₄ /g-C ₃ N ₄	81,27%	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu CoMoO₄, g-C₃N₄ và CoMoO₄/g-C₃N₄ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản là nung kết hợp với thủy nhiệt. CoMoO₄/g-C₃N₄ được tổng hợp với các tỷ lệ phối trộn khác nhau giữa CoMoO₄ và g-C₃N₄ bằng phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện 180 °C trong 3 h, cho thấy khả năng quang xúc tác vượt trội dưới ánh sáng khả kiến. Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng bởi một số phương pháp phân tích hiện đại về hình thái học. Các kết quả cho thấy, tính chất vật lý và hóa học của vật liệu CoMoO₄/g-C₃N₄ đã được cải thiện so với các vật liệu CoMoO₄ và g-C₃N₄, phục vụ cho khả năng quang xúc tác phân hủy kháng sinh trong môi trường nước. Vật liệu 7% CoMoO₄/g-C₃N₄ qua khảo sát là vật liệu tối ưu để phân hủy 100 mL kháng sinh Levofloxacin trong môi trường nước pH = 7 có nồng độ 10 ppm với 0.05 g vật liệu, hiệu suất của quá trình đạt 81,27% sau 360 phút khảo sát. Nghiên cứu tổng thể về quá trình tổng hợp và tối ưu hóa vật liệu xúc tác quang CoMoO₄/g-C₃N₄ đã đưa ra các điều kiện hợp lý đối với các đặc tính và hiệu suất của vật liệu, cũng như ứng

dụng hiệu quả vật liệu trong việc phân hủy kháng sinh Levofloxacin trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi nhiệm vụ “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang lai ghép liên thể hệ mới kiểu Z scheme có hoạt tính ở vùng khả kiến CoMoO₄/g-C₃N₄ ứng dụng để xử lý Ciprofloxacin trong môi trường nước” của ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

- [1] G. G. Zhanel, S. Fontaine, H. Adam, K. Schurek, M. Mayer, A. M. Noreddin, A. S. Gin, E. Rubinstein, D. J. Hoban, A Review of New Fluoroquinolones: Focus on Their Use in Respiratory Tract Infections, *Treat Respir Med*, Vol. 5, No. 6, 2006, pp. 437-465.
- [2] E. Y. Klein, T. P. Van Boeckel, E. M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S. A. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayan, Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 115, 2018, pp. E3463-E3470.
- [3] B. Li, T. Zhang, Different Removal Behaviours of Multiple Trace Antibiotics in Municipal Wastewater Chlorination, *Water Res*, Vol. 47, 2013, pp. 2970-2982.
- [4] I. A. Balcioglu, M. Otker, Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ Processes, *Chemosphere*, Vol. 50, No. 1, 2003, pp. 85-95.
- [5] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science*, Vol. 245, 1989, pp. 841-842.
- [6] J. Yang, X. Wu, X. Li, et al., Synthesis and Characterization of Nitrogen-rich Carbon Nitride Nanobelts by Pyrolysis of Melamine, *Appl. Phys. A*, Vol. 105, 2011, pp. 161-166.
- [7] Y. Li, J. Zhang, Q. Wang, Y. Jin, D. Huang, Q. Cui, G. Zou, Nitrogen-Rich Carbon Nitride Hollow Vessels: Synthesis, Characterization, and Their Properties, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, 2010, pp. 9429-9434.
- [8] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine, *Langmuir*, Vol. 25, 2009, pp. 10397-10401.
- [9] E. G. Gillan, Synthesis of Nitrogen-Rich Carbon Nitride Networks from an Energetic Molecular Azide Precursor, *Chem. Mater.*, Vol. 12, 2000, pp. 3906-3912.
- [10] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO₄ and NiMoO₄: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, No. 8, 1998, pp. 1347-1355.
- [11] H. Lakhlifi, Y. E. Jabbar, M. Benchikhi, L. E. Rakho, B. Durand, R. E. Ouattib, Nanocrystalline Transition Metal (CoMoO₄) Prepared by Sol Gel Method: Correlation between Powder Colors and α/β Phase Transformations, *Inorg. Chem. Commun.*, Vol. 145, 2022, pp. 110049.
- [12] L. Luo, D. Li, Y. Dang, W. Wang, G. Yu, J. Li, B. Ma, Capacitance Catalysis: Positive and Negative Effects of Capacitance of Mo₂C in Photocatalytic H₂ Evolution, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Vol. 10, No. 18, 2022, pp. 5949-5957.
- [13] F. H. Hsu, S. Y. Hsu, C. W. Pao, J. L. Chen, C. L. Chen, J. M. Chen, K. T. Lu, Electrochemical Properties and Mechanism of CoMoO₄@NiWO₄ Core-shell Nanoplates for High-performance Supercapacitor Electrode and Studied with in-situ X-ray Absorption Spectroscopy, *Nanoscale*, 2020.
- [14] D. R. Paul, R. Sharma, S. P. Nehra, A. Sharma, Effect of Calcination Temperature, pH and Catalyst Loading on Photodegradation Efficiency of Urea Derived Graphitic Carbon Nitride Towards Methylene Blue Dye Solution, *RSC Adv.*, Vol. 9, No. 27, 2019, pp. 15381-15391.
- [15] Z. Zhu, H. Xia, H. Li, Construction of CoMoO₄/g-C₃N₄ Binary Heterojunction Photocatalyst with Improving Photocatalytic Performance for Ciprofloxacin under Visible Light, *Diamond Relat. Mater.*, 2023.
- [16] B. S. M. A. Balushi, F. A. Marzouqi, B. A. Wahaibi, A. T. Kuvarega, S. M. Z. A. Kindy, Y. Kim, R. Selvaraj, Hydrothermal Synthesis of CdS Sub-microspheres for Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 457, 2018, pp. 559-565.
- [17] G. Gupta, A. Kaur, A. S. K. Sinha, S. K. Kansal, Photocatalytic Degradation of Levofloxacin in Aqueous Phase using Ag/AgBr/BiOBr Microplates under Visible Light, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 88, 2017, pp. 148-155.
- [18] S. L. Prabavathi, K. Saravanakumar, C. M. Park, V. Muthuraj, Photocatalytic Degradation of Levofloxacin by a Novel Sm₆WO₁₂/g-C₃N₄ Heterojunction: Performance, Mechanism and Degradation Pathways, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, pp. 117985.
- [19] Q. Chen, Y. Xin, X. Zhu, Au-Pd Nanoparticles-Decorated TiO₂ Nanobelts for Photocatalytic Degradation of Antibiotic Levofloxacin in Aqueous Solution, *Electrochim. Acta*, Vol. 186, 2015, pp. 34-42.