



Original Article

Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ under visible Light

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

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

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

Received 06th August 2024

Revised 28th October 2024; Accepted November 2024

Abstract: In the present paper, the $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ photocatalytic composite material was synthesized using the combined calcination and hydrothermal method. The composite material was characterized using X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The results showed that the $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite material had an absorption spectrum shifted to the visible light region compared to each component CoMoO_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The catalytic activity of the material was studied through the treatment efficiency of Levofloxacin antibiotic under visible light conditions. The degradation efficiency of Levofloxacin reached 78.58% after 120 minutes of illumination under pH=7, Levofloxacin concentration of 10 ppm and using 0,05 g of material.

Keywords: $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, composite materials, photocatalyst, Levofloxacin.

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5770>

Tổng hợp, đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy

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

¹Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, Bắc Từ Liêm, 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 06 tháng 8 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 10 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày tháng 11 năm 2024

Tóm tắt: Trong bài báo này, vật liệu tổ hợp quang xúc tác $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ được tổng hợp bằng phương pháp nung kết hợp với thủy nhiệt. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét, phổ tán xạ năng lượng tia X, phổ hấp thụ phân tử UV-Vis DRS. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu composite $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có phổ hấp thụ chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến so với từng hợp phần CoMoO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Hoạt tính xúc tác của vật liệu được khảo sát thông qua hiệu quả xử lý kháng sinh Levofloxacin trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Hiệu suất phân hủy Levofloxacin đạt 78,58% sau 120 phút chiếu sáng bằng đèn compact trong điều kiện pH=7, nồng độ Levofloxacin 10 ppm và sử dụng lượng vật liệu là 0,05 g.

Từ khóa: $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, vật liệu tổ hợp, quang xúc tác, Levofloxacin.

1. Mở đầu

Hiện nay, cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp là sự phát thải các chất thải nguy hại: các chất hữu cơ, các kim loại,... vào môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Đây là mối đe dọa nghiêm trọng, đặt ra nhiều vấn đề, thách thức đối với môi trường và sức khỏe con người. Bởi vậy, nghiên cứu loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại khỏi nguồn nước bị ô nhiễm để bảo vệ sức khỏe cộng đồng là một vấn đề quan trọng và cấp bách, thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học. Trong những năm gần đây, việc sử dụng xúc tác quang bán dẫn để 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. Một trong số những chất bán dẫn đã thu hút nhiều sự chú ý hiện nay là graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) - một dạng chất bán dẫn polyme hữu cơ không kim loại, có

cấu trúc lớp như graphene, được ứng dụng làm xúc tác quang tách nước tinh khiết và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy [1]. Vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có nhiều ưu điểm như: có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV) có thể thúc đẩy các phản ứng oxy hóa quang ngay cả dưới ánh sáng khả kiến, diện tích bề mặt lớn, hình thái độc đáo [2]. Tuy nhiên, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tinh khiết có một số nhược điểm như thế oxy hóa khử thấp và tốc độ tái tổ hợp giữa lỗ trống và các điện tử quang sinh khá nhanh, dẫn đến hạn chế đáng kể hiệu quả quang xúc tác. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp biến tính $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được áp dụng nhằm tăng hoạt tính xúc tác quang của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ như: thay đổi kích thước và cấu trúc vật liệu, pha tạp kim loại và phi kim loại lai ghép $\text{g-C}_3\text{N}_4$ với một số vật liệu bán dẫn khác như: SnO_2 [3],... Kết quả nghiên cứu cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp vượt trội hơn nhiều so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và oxit riêng lẻ.

Trong vài năm qua, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng CoMoO_4 – kim loại chuyển tiếp có

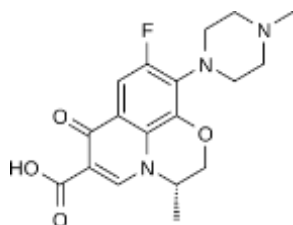
* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyeminhviet@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5770>

năng lượng vùng cấm hẹp (2,1–2,8 eV), độ dẫn điện tốt, là một chất quang xúc tác tiềm năng trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ [4]. Tuy nhiên, ứng dụng của CoMoO_4 cho quá trình loại bỏ hợp chất hữu cơ bị hạn chế do sự tái kết hợp nhanh của các electron và lỗ trống quang sinh và thế năng vùng dẫn thấp (chỉ khoảng 0,1 eV). Do đó, sự kết hợp của CoMoO_4 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (có thế năng vùng dẫn khá cao, khoảng -1,2 eV) sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển đổi electron trong chất xúc tác quang liên kết để kéo dài quá trình tách electron-lỗ, do đó làm tăng hoạt động quang xúc tác của vật liệu [5]. Tuy nhiên, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có diện tích bề mặt nhỏ và có độ dẫn điện thấp gây hạn chế trong việc sử dụng vật liệu composite [6]. Bởi vậy, rGO với cấu trúc lớp tương tự như $\text{g-C}_3\text{N}_4$, được tạo thành từ tấm cacbon hai chiều (cacbon lại hóa sp^2) nhưng có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều và đặc biệt là khả năng dẫn điện tốt sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc truyền dẫn electron khi được ghép nối với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [7]. Vật liệu tổ hợp giữa $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và rGO được hình thành thông qua cầu nối N, cầu nối O hoặc xếp chồng Van der Waals π - π [8]. Do đó, việc kết hợp giữa $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và rGO sẽ tăng cường hoạt động quang xúc tác [8].

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp gồm $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 và rGO được tổng hợp bằng phương pháp nung kết hợp với thủy nhiệt đã được nghiên cứu và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được đánh giá qua sự phân hủy Levofloxacin - một loại kháng sinh điển hình, thuộc nhóm kháng sinh quinolon thế hệ 3 đã được ứng dụng nhiều trong điều trị các bệnh lý nhiễm khuẩn trong môi trường nước và có công thức cấu tạo như sau:



Hình 1. Công thức hóa học của kháng sinh Levofloxacin.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Levofloxacin 98%, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 99%, Graphite 99%, NaNO_3 99%, KMnO_4 99%, H_2SO_4 98%, H_2O_2 30%, HCl 36%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99%, NaOH 99%, KCl 99%. Các hoá chất đều là hóa chất tinh khiết được sử dụng trong phòng thí nghiệm, có xuất xứ Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

2.2.1.1. Tổng hợp vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ từ Ure

Cho 5 gam bột Ure 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$), đặt chén sứ vào lò nung. Nung nóng ở các nhiệt độ 550 °C trong các khoảng thời gian 3 giờ. Sau đó được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là chất bột có màu vàng ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

2.2.1.2. Tổng hợp vật liệu CoMoO_4

Dung dịch Na_2MoO_4 1M và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1M thu được bằng cách hòa tan Na_2MoO_4 và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bằng nước cất và rung siêu âm trong 30 phút. Sau đó, dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ được thêm từ từ vào dung dịch Na_2MoO_4 với điều kiện có khuấy trong thời gian 1 giờ. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào bình Teflon và thủy nhiệt ở điều kiện 180 °C trong 6 giờ. Chất kết tủa thu được sau quá trình thủy nhiệt đem ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất, ethanol và sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ, thu được vật liệu CoMoO_4 .

2.2.1.3. Tổng hợp vật liệu graphene oxide dạng khử

Graphene oxide (GO) được tổng hợp theo phương pháp Hummer. Làm lạnh H_2SO_4 rồi thêm graphite và NaNO_3 . Sau đó thêm từ từ KMnO_4 trong vòng 2 giờ. Tiếp theo thêm 143 mL nước cất 2 lần và thêm H_2O_2 , để lắng qua đêm rồi rửa bằng HCl 5%, ly tâm lấy chất rắn cho đến khi dung dịch có độ pH từ 5-6. Phân tán hỗn hợp rồi sấy trong vòng 12 giờ.

Graphene oxide dạng khử (rGO) được tổng hợp bằng cách phân tán một lượng GO trong nước, gia nhiệt rồi thêm một lượng axit

ascorbic gấp 10 lần GO tính theo khối lượng. Hệ phân tán GO và axit ascorbic được khuấy trộn liên tục trong 1h ở nhiệt độ 50 °C để khử GO. Tách rGO bằng ly tâm, rửa nhiều lần để tách loại hết axit và muối trong sản phẩm, rồi sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ.

2.2.1.4. Tổng hợp vật liệu xúc tác quang

Tổng hợp vật liệu $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Đầu tiên, x(g) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được thêm vào nước cất và khuấy từ trong 30 phút. Tiếp theo, lấy 2 ml mỗi dung dịch Na_2MoO_4 và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1M được pha trước đó, thêm vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy đều trong 60 phút. X(g) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được điều chỉnh sao cho phù hợp với thành phần khối lượng CoMoO_4 trong hỗn hợp $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ là 25%. 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.

Tổng hợp vật liệu $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$

Một lượng bột $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tổng hợp được phân tán trong 50 mL nước bằng cách xử lý siêu âm trong 30 phút. Lượng rGO đã được thêm vào hỗn hợp huyền phù để thu được vật liệu có tỷ lệ từ 4,5% - 6,5% rGO, được siêu âm trong 30 phút nữa. Sau khi xử lý siêu âm, huyền phù được khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, hỗn hợp này được thủy nhiệt ở 180 °C trong 6 giờ. Sản phẩm thu được được thu thập, rửa và sấy khô ở 60 °C để thu được tiếp xúc dị thể $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$.

2.2.2. Đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt vật liệu được quan sát bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét SEM (TM4000Plus, Hitachi, Nhật Bản). Cấu trúc tinh thể của các thành phần trong mẫu được phân tích bằng máy đo nhiễu xạ tia X (Miniflex600, Rigaku, Nhật Bản). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp đo hấp phụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS, UH4150, Hitachi, Nhật Bản). Năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định bằng máy đo quang phổ hấp phụ phân tử UV-Vis UH5300 (Hitachi, Nhật Bản).

2.2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Sử dụng 0,05 g 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 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 dịch xanh 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 (UH5300, Hitachi, Nhật Bản).

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 (ppm).

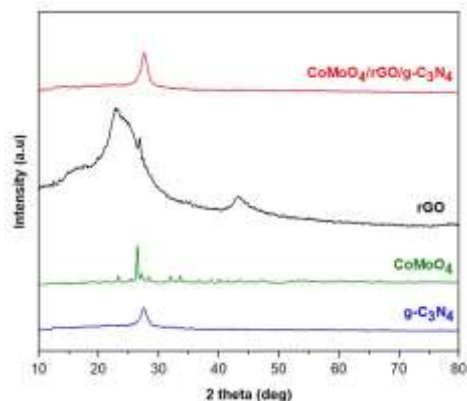
C_t : là nồng độ kháng sinh tại thời điểm t (ppm).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu

3.1.1. Giảm nhiễu xạ tia X

Để xác định các hợp phân trong vật liệu tổng hợp được, các vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CoMoO_4 , rGO, $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả được trình bày ở Hình 2.



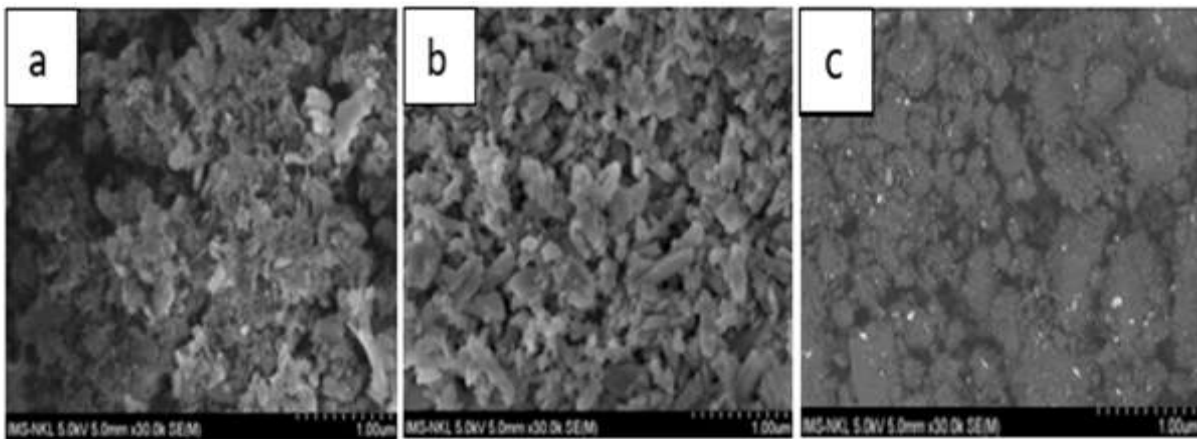
Hình 2. Giảm nhiễu xạ tia X của các vật liệu CoMoO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, rGO, $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$.

Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu CoMoO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, rGO, $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ ở Hình 2 cho thấy: đối với vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có sự xuất hiện của hai đỉnh nhiễu xạ ở các góc $27,44^\circ$ và $12,84^\circ$, tương ứng với hai mặt phẳng (002) và (001) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Hai mặt phẳng này cho thấy cấu trúc vòng thơm liên hợp xếp chồng lên nhau, tương tự như cấu trúc graphite tri-s-triazine của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [9]. Về vật liệu CoMoO_4 , các đỉnh nhiễu xạ tia X được quan sát tại các góc 2θ là: $14,12^\circ$; $23,24^\circ$; $26,48^\circ$; $28,36^\circ$; $31,98^\circ$; $33,6^\circ$; $36,62^\circ$; $38,7^\circ$; $40,1^\circ$; $41,42^\circ$ và $43,44^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (001), (021), (002), (-311), (-131), (-222), (400), (040), (003), (-241) và (113), phản ánh cấu trúc tinh thể đơn tà của CoMoO_4 [10]. Kết quả này cho thấy CoMoO_4 chủ yếu tồn tại ở dạng $\beta\text{-CoMoO}_4$, nhưng vẫn có sự xuất hiện của peak nhiễu của $\alpha\text{-CoMoO}_4$. Sự chuyển đổi giữa các dạng này được giải thích bởi hiện tượng chuyển pha dưới tác động của áp suất và nhiệt độ khác nhau. Mẫu CoMoO_4 chế tạo ban đầu màu tím, màu đặc trưng của $\beta\text{-CoMoO}_4$, nhưng quá trình nghiền mẫu tạo điều kiện áp

s suất cao ở nhiệt độ thấp khiến một phần $\beta\text{-CoMoO}_4$ chuyển thành $\alpha\text{-CoMoO}_4$ màu lục nhạt. Do đó, vật liệu chế tạo chủ yếu là $\beta\text{-CoMoO}_4$ [11]. Giản đồ nhiễu xạ của mẫu rGO cho thấy một đỉnh nhiễu xạ rộng ở góc $24,4^\circ$ ứng với mặt phẳng (002) của rGO [12].

Đối với vật liệu $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ cho thấy sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của mặt phẳng (002) và (001) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ của CoMoO_4 , rGO không thấy rõ do hàm lượng được sử dụng trong vật liệu tổng hợp nhỏ. Mặt khác, đỉnh lớn nhất của CoMoO_4 ở gần vị trí của mặt phẳng (002) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (ở $2\theta = 26,48^\circ$), dẫn đến hiện tượng xen phủ làm cho các đỉnh của CoMoO_4 không xuất hiện rõ ràng trên giản đồ XRD của vật liệu. Kết quả cũng cho thấy không có đỉnh lạ nào xuất hiện, như vậy, việc bổ sung thêm CoMoO_4 , rGO không những không tạo ra sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mà còn cho thấy vật liệu tổ hợp không có chất nào khác ngoài $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và CoMoO_4 , rGO.

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



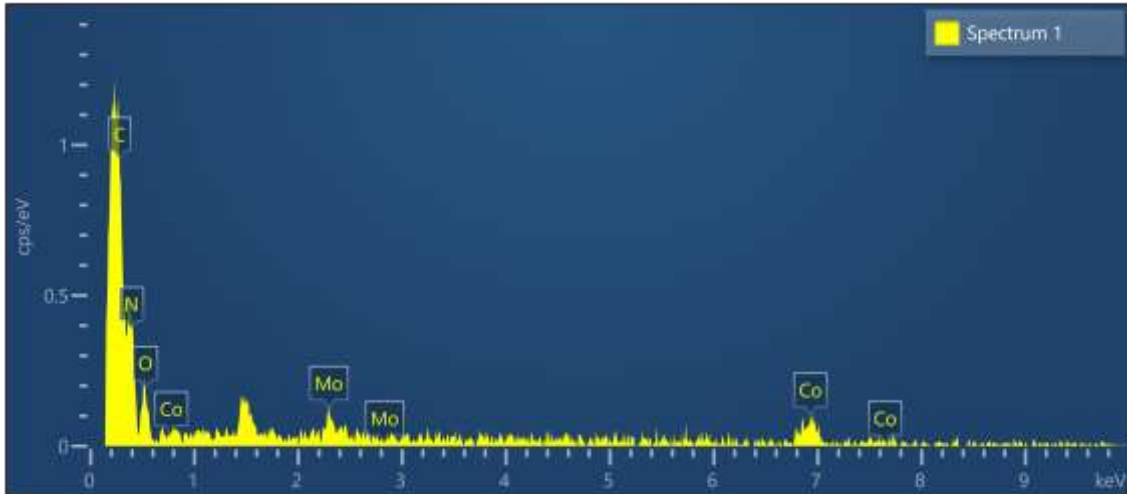
Hình 3. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu
(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) CoMoO_4 , (c) $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$.

Hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng bằng kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét SEM. Hình ảnh SEM của mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ thể hiện cấu trúc xốp không đồng đều, các tấm nano có độ cong nhất định, xếp chồng lên nhau, tạo ra các lỗ rỗng có đường kính cỡ vài chục nanomet,

thuận tiện cho quá trình tiếp xúc giữa chất xúc tác quang và các phân tử hữu cơ trong quá trình quang xúc tác. Hình ảnh SEM của mẫu CoMoO_4 cho thấy mẫu này chứa các hạt hình khối có kích thước 50–150 nm. Có thể thấy trong Hình 3c vật liệu tổ hợp $\text{CoMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$

C_3N_4/rGO có sự xuất hiện của $CoMoO_4$ có mặt trên bề mặt của $g-C_3N_4$, hình dạng các hạt không đổi, cho thấy việc tổng hợp $CoMoO_4$ trên bề mặt của $g-C_3N_4$ không làm thay đổi cấu trúc của

$g-C_3N_4$ hay $CoMoO_4$, 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 4. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu 5.5% $CoMoO_4/g-C_3N_4/rGO$.

Phổ tán xạ năng lượng tia X trên Hình 4 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 pic tại vị trí 2, 2,3, 2,8 eV; 0,8, 6,9, 7,6 eV và 0,4 eV cho đặc trưng cho các nguyên tố Mo, Co, O, ngoài ra các pic ở vị trí 0,2 eV và 0,3 eV đặc trưng cho nguyên tố C và N. Như vậy, kết quả đo tán xạ tia X cho thấy sự tồn tại của Co, Mo và O trong vật liệu tổng hợp.

3.1.3. Phổ hấp thụ phân tử UV-vis DRS

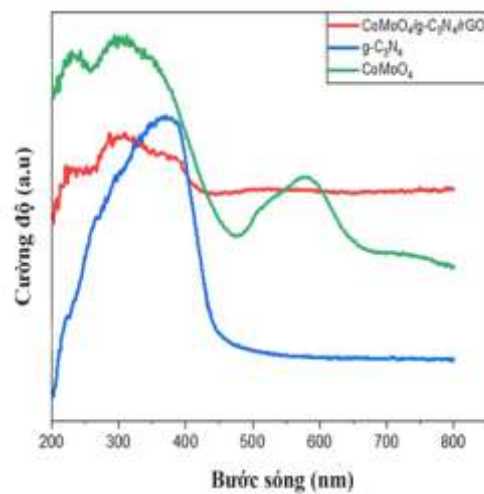
Để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu $CoMoO_4$, $g-C_3N_4$, $CoMoO_4/g-C_3N_4$, $CoMoO_4/g-C_3N_4/rGO$, các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-vis DRS.

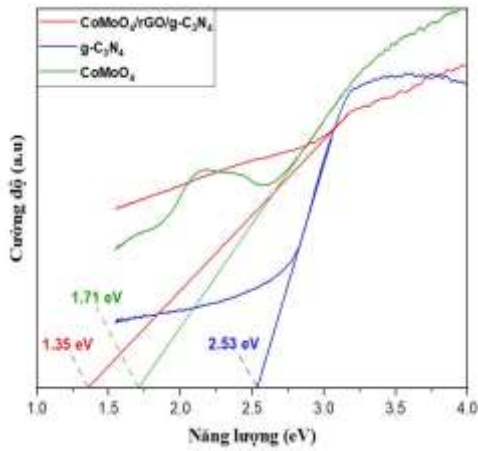
Kết quả cho thấy, $g-C_3N_4$ thể hiện sự hấp thụ đáng kể trong vùng ánh sáng khả kiến, dễ thấy $g-C_3N_4$ thể hiện một cạnh hấp thụ ở bước sóng 400 nm cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt. Đối với vật liệu $CoMoO_4/g-C_3N_4/rGO$, với sự tham gia của $CoMoO_4$, rGO khả năng hấp thụ ánh sáng trong khoảng bước sóng từ 460 đến 800 nm được tăng lên đáng kể

so với các vật liệu $g-C_3N_4$. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu $g-C_3N_4$, $CoMoO_4$, $CoMoO_4/g-C_3N_4/rGO$ được xác định theo hàm Kubelka–Munk, sử dụng phương trình sau [13]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$$

Trong đó α , A, hv và E_g lần lượt là hệ số hấp thụ quang, hằng số, năng lượng photon và năng lượng vùng cấm. Giá trị của n được xác định dựa vào loại chuyển tiếp.





Hình 5. Phổ UV-vis của các mẫu vật liệu g-C₃N₄, CoMoO₄, CoMoO₄/g-C₃N₄, CoMoO₄/g-C₃N₄/Rgo.

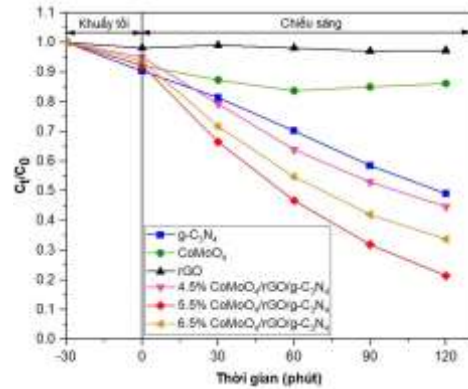
Bảng 1. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu g-C₃N₄, CoMoO₄/g-C₃N₄, CoMoO₄/g-C₃N₄/rGO

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
g-C ₃ N ₄	2,53
CoMoO ₄	1,71
CoMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /rGO	1,35

Kết quả ở Hình 5 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu CoMoO₄/g-C₃N₄/rGO (1,35 eV) tổng hợp giảm so với vật liệu g-C₃N₄ (2,53 eV) và CoMoO₄ (1,71 eV). Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm, cho phép dự đoán vật liệu composite tổng hợp được có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác của cả hai hợp phần g-C₃N₄ và CoMoO₄.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

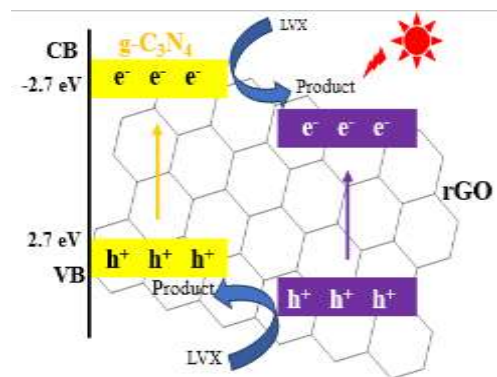
Hoạt tính quang xúc tác của các vật tổng hợp được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy Levofloxacin dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy. Độ chuyển hóa Levofloxacin sau 120 phút của các mẫu vật liệu với các tỷ lệ phối trộn của rGO với CoMoO₄, g-C₃N₄: 4,5%, 5,5%, 6,5 đã được khảo sát và so sánh khả năng quang xúc tác, kết quả được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian nung tổng hợp vật liệu rGO, g-C₃N₄ đến khả năng xử lý kháng sinh Levofloxacin.

Hình 6 biểu diễn sự thay đổi của C/Co vào thời gian chiếu sáng. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ đối với tất cả các mẫu bão hòa sau khoảng 30 phút khuấy trong tối. Vật liệu phối trộn giữa CoMoO₄, rGO và g-C₃N₄ có khả năng quang xúc tác tốt hơn so với cả CoMoO₄ và g-C₃N₄ đơn lẻ, đặc biệt là với tỷ lệ 5,5% CoMoO₄/g-C₃N₄/rGO với hiệu suất xử lý là 78,57%.

Khi hệ CoMoO₄/g-C₃N₄/rGO được kích thích bằng ánh sáng khả kiến cùng với sự tiếp xúc hoàn hảo giữa 3 chất, cả CoMoO₄ và C₃N₄ đều có thể sinh ra các điện tử và lỗ trống, sau đó các điện tử ở vùng dẫn (CB) của CoMoO₄ sẽ di chuyển về vùng hoá trị (VB) của C₃N₄.



Hình 7. Cơ chế quang xúc tác của CoMoO₄/g-C₃N₄/Rgo.

Lúc này sự tái kết hợp của các điện tử và lỗ trống ở trong hệ được hạn chế tối đa, các điện

từ ở vùng dẫn (CB) của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ và các lỗ trống ở vùng hóa trị (VB) của CoMoO_4 sẽ tham gia các phản ứng oxy hóa khử với nước và oxy để tạo thành các gốc HO^\bullet và $^\bullet\text{O}_2^-$. Các lỗ trống ở vùng hóa trị (VB) của CoMoO_4 có thể trực tiếp oxy hóa mạnh các chất hữu cơ bám trên bề mặt vật liệu (nếu có) để phân hủy chúng thành CO_2 và H_2O . Đồng thời cũng xảy ra quá trình khử

CO_2 ở vùng dẫn thành CO , H_2 . Ngoài ra, trong quá trình di chuyển một phần các điện tử được giữ lại ở bề mặt của rGO và tại đây xảy ra phản ứng giữa các điện tử và O_2 để sinh ra gốc $^\bullet\text{O}_2^-$ gốc này sẽ tiếp tục tham gia vào các phản ứng để sinh ra HO^\bullet giúp nâng cao hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm. Cơ chế quang xúc tác của $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ được thể hiện ở Hình 7.

Bảng 2. Hiệu suất phân hủy Levofloxacin của một số vật liệu quang xúc tác

Các yếu tố so sánh	Cu-TiO_2	$\text{ZnMoO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$	GO-TiO_2	$\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$
Điều kiện thí nghiệm	Kháng sinh: Levofloxacin Thể tích: 350 ml Nồng độ: 50 mg/L Thời gian khuấy: 60 phút, chiếu đèn: 360 phút Đèn: Led - 40 W.	Kháng sinh: Levofloxacin Thể tích: 50 ml Nồng độ: 15 mg/L Thời gian khuấy: 30 phút, chiếu đèn: 120 phút Đèn: Xenon 300 W	Kháng sinh: Levofloxacin Thể tích: 500 ml Nồng độ: 50 mg/L Thời gian khuấy: -, chiếu đèn: 180 phút Đèn: Led - 40 W.	Kháng sinh: Levofloxacin Thể tích: 100 ml Nồng độ: 10 mg/l Thời gian khuấy: 30 phút, chiếu đèn: 120 phút Đèn: Compact - 32 W
Hiệu suất phân hủy (%)	75,5%	85,24%	74%	78,58%
TLTK	14	15	16	Nghiên cứu này

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp phụ thuộc vào hàm lượng chất bán dẫn CoMoO_4 nên khi hàm lượng CoMoO_4 tăng thì hoạt tính xúc tác cũng tăng. Bên cạnh đó, việc tăng hàm lượng cũng làm tăng kích thước tinh thể CoMoO_4 nên làm tăng bề mặt tiếp xúc giữa CoMoO_4 và các chất nền, làm phát sinh nhiều electron và lỗ trống quang sinh hơn, do đó cũng góp phần làm tăng hoạt tính. Tuy nhiên, nếu hàm lượng CoMoO_4 lớn quá (lớn hơn 6,5%) có thể lại làm tăng năng lượng vùng cấm và do đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Với hiệu suất phân hủy đạt khoảng 78,57%, vật liệu composite tổng hợp cũng đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác khá cao nếu so với một số chất xúc tác quang hoá khác đã công bố [14-16] như trình bày ở Bảng 2.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp quang xúc tác $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ bằng

phương pháp nung kết hợp với thủy nhiệt. Vật liệu $\text{CoMoO}_4/\text{rGO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ cho thấy khả năng quang xúc tác vượt trội so với vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Kết quả khảo sát khả năng quang xúc tác trên dung dịch Levofloxacin cho thấy điều kiện tối ưu ở tỷ lệ 5,5% $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ với hiệu suất xử lý là 78,57%. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy việc tổng hợp các hợp chất bán dẫn đa thành phần dưới sự kết hợp của CoMoO_4 , rGO và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ để tạo thành hệ vật liệu xúc tác quang lai ghép liên hợp khả thi trong việc tăng hiệu suất quang xúc tác. Kết quả này cũng cho thấy rằng $\text{CoMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ là một vật liệu quang xúc tác triển vọng trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ, có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.23.09.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Dai, Y. Gu, Y. Bu, Modulation of the Photocatalytic Performance of g-C₃N₄ by Two-Sites Co-doping using Variable Valence Metal, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 500, 2019, pp. 144036, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144036>.
- [2] W. D. Oh, V. W. C. Chang, Z. T. Hu, R. Goei, T. T. Lim, Enhancing the Catalytic Activity of g-C₃N₄ through Me Doping (Me = Cu, Co and Fe) for Selective Sulfathiazole Degradation via Redox-based Advanced Oxidation Process,” *Chem. Eng. J.*, Vol. 323, 2017, pp. 260-269, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.107>.
- [3] M. Solehudin, U. Sirimahachai, G. A. M. Ali, K. F. Chong, S. Wongnawa, One-pot Synthesis of Isotype Heterojunction g-C₃N₄-MU Photocatalyst for Effective Tetracycline Hydrochloride Antibiotic and Reactive Orange 16 Dye Removal, *Advanced Powder Technology.*, Vol. 31, 2020, pp. 1891-1902, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.02.020>.
- [4] V. Umopathy, P. Neeraja, Sol-gel Synthesis and Characterizations of CoMoO₄ Nanoparticles: An Efficient Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 16, No. 3, 2016, pp. 2960-2966, <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10761>.
- [5] C. Zhang, Y. Li, D. Shuai, Y. Shen, W. Xiong, L. Wang, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-based Photocatalysts for Water Disinfection and Microbial Control: A Review, *Chemosphere.*, Vol. 214, 2019, pp. 462-479, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.137>.
- [6] R. Koutavarapu, S. G. Peera, T. G. Lee, Recent Trends in Graphitic Carbon Nitride-Based Binary and Ternary Heterostructured Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *Processes.*, Vol. 9, No. 11, 2021, pp. 1959, <https://doi.org/10.3390/pr9111959>.
- [7] B. Yuan, J. Wei, T. Hu, H. Yao, Z. Jiang, Z. Fang, Z. Chu, Simple Synthesis of g-C₃N₄/rGO Hybrid Catalyst for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B, *Chinese Journal of Catalysis.*, Vol. 36, No. 7, 2015, pp. 1009-1016, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60844-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60844-0).
- [8] Y. Hou, Z. Wen, S. Cui, X. Gou, J. Chen, Constructing 2D Porous Graphitic C₃N₄ Nanosheet/Nitrogen-Doped Graphene/Layered MoS₂ Ternary Nanojunction with Enhanced Photoelectrochemical Activity, *Advanced Materials.*, Vol. 25, No. 43, pp. 6291-6297, <https://doi.org/10.1002/adma.201303116>.
- [9] 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 Advances.*, Vol. 9, No. 27, 2019, pp. 15381-15391, <https://doi.org/10.1039/c9ra02201q>.
- [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, *The Journal of Physical Chemistry B.*, Vol. 102, No. 8, 1998, pp. 1347-1355, <https://doi.org/10.1021/jp972137q>.
- [11] H. Lakhliifi, Y. E. Jabbar, M. Benchikhi, L. E. Rakho, B. Durand, R. E. Ouatib, Nanocrystalline Transition Metal (CoMoO₄) Prepared by Sol Gel Method: Correlation Between Powder Colors and α/β Phase Transformations, *Inorganic Chemistry Communications.*, Vol. 145, 2022, pp. 1387-7003, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110049>.
- [12] Y. Zhang, H. Tang, X. Ji, C. Li, L. Chen, D. Zhang, X. Yang, H. Zhang., Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Cu Nanoparticle Composites and Their Tribological Properties, *RSC Adv.*, Vol. 3, 2013, pp. 26086-26093, <https://doi.org/10.1039/C3RA42478B>.
- [13] H. Huang, Y. He, X. Du, P.K. Chu, Y. Zhang, A General and Facile Approach to Heterostructured Core/Shell BiVO₄/BiOI p-n Junction: Room-Temperature in Situ Assembly and Highly Boosted Visible-Light Photocatalysis, *ACS Sustainable Chem Eng*, Vol. 3, No. 12, 2015, pp. 3262-3273, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.137>.
- [14] K. S. Varma, A. D. Shukla, R. J. Tayade, P. A. Joshi, A. K. Das, K. B. Modi, V. G. Gandhi, Photocatalytic Performance and Interaction Mechanism of Reverse Micelle Synthesized Cu-TiO₂ Nanomaterials Towards Levofloxacin Under Visible LED Light, *Photochemical & Photobiological Sciences.*, Vol. 3, No. 1, 2022, pp. 77-89, <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00141-8>.
- [15] Y. Xing, F. Tian, D. Wu, X. Yong, Facile Synthesis of Z-scheme ZnMoO₄/Bi₂O₄ Heterojunction Photocatalyst for Effective Removal of Levofloxacin *Inorganic Chemistry Communications.*, Vol. 143, 2022, pp. 109763, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109763>.
- [16] N. G. Nair, V. G. Gandhi, K. Modi, A. Shukla, Photocatalytic Degradation of Levofloxacin by GO-TiO₂ Under Visible Light, *Materials Today: Proceedings.*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.12.049>.