

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO QUANG XÚC TÁC ZnCo_2O_4 , ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CIPROFLOXACIN DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Lê Kim Ngân¹, Nguyễn Hoàng Bảo Kha¹, Lưu Thị Việt Hà^{1*}, Nguyễn Thị Liễu¹

¹Khoa Công nghệ Hóa học, trường ĐH Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh,

12 Nguyễn Văn Bảo, Phường Hạnh Thông, TP. Hồ Chí Minh

*E-mail: luuthivietha@iuh.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTIC NANOMATERIAL ZnCo_2O_4 AND ITS APPLICATION IN CIPROFLOXACIN DEGRADATION UNDER VISIBLE LIGHT

This study involved the synthesis of ZnCo_2O_4 nanoparticles using a straightforward co-precipitation technique. The influence of calcination temperature and dispersion medium on the structure, phase composition, crystallinity, and photocatalytic activity of the materials was examined. The optimal circumstances within the survey parameters were identified: a calcination temperature of 400 °C and a dispersion agent composition of 10 mL polyethylene glycol (PEG) and 4 mL glycerol. Under these conditions, ZCO400 or ZCO10 materials were synthesized, exhibiting distinctive one-dimensional shape, homogeneity, and consistent surface distribution (SEM-EDS). The breakdown of ciprofloxacin (cipro) in ZCO400 and ZCO10 under visible light was over 84% after three hours of exposure, using a catalyst concentration of 0.5 g/L and a ciprofloxacin concentration of 20 ppm. The quality of the acquired crystals and the material's favourable optical absorption characteristics contributed to this outcome. The ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-RDS) results indicated that the material had a low band gap energy of 2.05 eV and effectively absorbs ultraviolet light, while most visible light wavelengths were below 605 nm.

Keywords: ZnCo_2O_4 , Ciprofloxacin, Photocatalyst, Visible light, Co-preparation

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường đã trở thành vấn đề toàn cầu và ngày càng gia tăng. Là một thành viên của thể hệ thứ hai của thuốc kháng sinh fluoroquinolone phổ rộng, ciprofloxacin ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$) được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực y tế và đóng vai trò quan trọng trong các chế phẩm uống, tiêm tĩnh mạch và bôi ngoài da [1, 2]. Trong những năm gần đây, Ciprofloxacin (Cipro) đã được phát hiện trong nước mặt là thượng nguồn của nguồn nước uống gây nên tình trạng ô nhiễm thuốc kháng sinh trong môi trường. Tại các nhà máy xử lý nước, Cipro thường không được loại bỏ hoàn toàn dẫn tới việc nó có thể xâm nhập vào nguồn

nước tự nhiên. Điều này đã nảy sinh mối quan tâm hàng đầu cho các nhà nghiên cứu và môi trường [3, 4]. Nghiêm trọng hơn, Cipro rất dễ kết tinh gây tích tụ, vì vậy việc tìm ra phương pháp xử lý hiệu quả để loại bỏ Cipro và các sản phẩm phụ của nó ra khỏi nước thải là rất cấp thiết [5]. Do đó, việc xử lý hiệu quả Cipro là một vấn đề rất quan trọng trong xã hội hiện đại ngày nay.

Công nghệ quang xúc tác là một công nghệ đầy hứa hẹn để phân hủy các chất ô nhiễm trong nước thải. Ngày nay, nhiều vật liệu bán dẫn bao gồm TiO_2 [6], ZnO [7] SrTiO_3 [8]...đã được nghiên cứu như chất xúc tác quang trong quá trình phân hủy các hợp chất cơ và khí độc, phân tách nước... Các chất xúc tác quang oxit kim

loại đơn, có năng lượng vùng cấm cao, sự kết hợp nhanh chóng của các electron và lỗ trống quang sinh làm giảm tuổi thọ của chất xúc tác quang [9]. TiO_2 đã được chứng minh là chất xúc tác quang hiệu quả do hoạt tính quang xúc tác tương đối cao trong vùng ánh sáng cực tím và tính ổn định lý hóa. Tuy nhiên, nó có hoạt động quang xúc tác rất thấp trong vùng ánh sáng khả kiến, chiếm 45% năng lượng mặt trời do năng lượng vùng cấm rộng ($E_g > 3,2 \text{ eV}$) [10]. Để sử dụng năng lượng ánh sáng khả kiến nhiều hơn, việc khai thác chất quang xúc tác mới có hoạt tính quang xúc tác cao là bắt buộc. Gần đây, một loạt các chất bán dẫn oxit có cấu trúc spinel điển hình đã được phát triển để phân hủy quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến [11]. Spinel ZnCo_2O_4 là một oxit kim loại với các ion Coban hóa trị ba trong các lỗ trống bát diện và các ion kẽm hóa trị hai trong các lỗ trống tứ diện. Do khả năng hấp thụ ánh sáng tầm xa (200–800 nm), ZnCo_2O_4 là ứng cử viên phù hợp cho ứng dụng quang xúc tác dưới bức xạ mặt trời. Theo các nghiên cứu trước đây, coban được coi là kim loại chuyển tiếp hiệu quả để làm chất xúc tác quang hóa trong phản ứng phân hủy rhodamine B [12]. Với phạm vi hấp thụ năng lượng rộng vật liệu nano ZnCo_2O_4 là ứng viên phù hợp cho ứng dụng xúc tác chức năng dưới sự chiếu xạ [11, 13]. Tuy nhiên theo như chúng ta biết, cho đến nay quá trình phân hủy kháng sinh nói chung và Cipro nói riêng trong dung dịch sử dụng xúc tác ZnCo_2O_4 chưa được báo cáo.

Theo đó, chất xúc tác ZnCo_2O_4 có thể được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng [14], phương pháp sol-gel [15] phương pháp đồng kết tủa [16]... Trong nghiên cứu này, một phương pháp tổng hợp đơn giản dễ làm, dễ kiểm soát, không cần khuôn mẫu và có thể gia tăng quy mô sản xuất đã được sử dụng để chế tạo ZnCo_2O_4 . Ngoài ra ảnh hưởng của nhiệt

độ và hàm lượng các tác nhân phân tán PEG và glycerol đến cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và hoạt tính xúc tác quang cũng được nghiên cứu và thảo luận chi tiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Cobalt (II) Nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (TQ, 99%), Acid oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (TQ, 99,5%), polyethylene glycol (PEG), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), glycerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

2.2. Tổng hợp vật liệu ZnCo_2O_4

Vật liệu ZnCo_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với các tiền chất là $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, các tác nhân phân tán PEG và glycerol [17, 18]. Quá trình tổng hợp được khảo sát ở các nhiệt độ nung khác nhau ở 250°C , 300°C , 400°C và 450°C thu được các mẫu vật liệu ZCO250, ZCO300, ZCO400, ZCO450. Các mẫu vật liệu ZCO5, ZCO10, ZCO15 được tổng hợp ở nhiệt độ 400°C với các hàm lượng PEG và Glycerol tương ứng là 5mL và 2mL; 10 mL và 4mL; 15 mL và 6mL. Quá trình tổng hợp: Hòa tan hỗn hợp gồm 1,164g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,594g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol 2:1) trong hỗn hợp chứa 10 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và 10 mL PEG. Sau đó khuấy hỗn hợp liên tục trên máy khuấy từ trong 30 phút thu được dung dịch A có màu hồng đậm. Tiếp theo, hòa tan 0,630g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ trong hỗn hợp chứa 20mL ethanol và 4 mL glycerol, thu được dung dịch B. Cho từ từ từng giọt dung dịch B vào hỗn hợp dung dịch A và khuấy mạnh trong vòng 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm đem đi lọc ở áp suất thấp thu được kết tủa màu hồng nhạt. Cuối cùng, rửa kết tủa nhiều lần bằng ethanol và nước cất đến khi pH 7. Sấy kết tủa ở 90°C trong 5 giờ và nung ở $T^\circ\text{C}$

trong vòng 3 giờ thu được vật liệu nano ZnCo_2O_4 (ZCO).

2.3. Nghiên cứu các đặc trưng hóa lý của vật liệu

Cấu trúc bề mặt của vật liệu được nghiên cứu thông qua quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) trên máy Equinox 55 (Bruker, Đức) bước sóng từ $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện trên máy đo nhiễu xạ Siemens D5000 với nguồn bức xạ Cu, $K\alpha$ ở bước sóng λ là $1,54\text{ \AA}$. Tất cả các mẫu nhiễu xạ được ghi lại khi quét góc nhiễu xạ 2θ từ $10\text{-}80^\circ$ với kích thước bước nhảy là $0,02^\circ$ và tốc độ quét là $5^\circ/\text{phút}$. Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Phân tích định lượng thành phần các nguyên tố có trong mẫu trên máy Horiba H-7593 (Anh). Phân tích phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến DRS mẫu bột xúc tác trên máy V-500 JASCO (Nhật Bản).

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên phản ứng phân hủy kháng sinh ciprofloxacin (Cipro) bởi vật liệu tổng hợp được dưới ánh sáng UVA [19, 20]. Nồng độ Cipro còn lại theo thời gian của phản ứng quang xúc tác được xác định trên thiết bị UV – VIS Evolution 600 – Thermo Fisher (Mỹ). Nguồn sáng chiếu xạ cho phản ứng quang hóa từ đèn halogen (Osram) 150W. Lấy $0,05\text{ g}$ xúc tác ZnCo_2O_4 cho vào 100 mL dung dịch Cipro 20ppm, khuấy hỗn hợp phản ứng 60 phút trong bóng tối trên máy khuấy từ để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lấy ra

3 mL hỗn hợp phản ứng đem li tâm tách xúc tác và đo mật độ quang (tính thời điểm $t = 0$, mật độ quang A_0). Tiếp tục khuấy dưới ánh sáng đèn Osram và sau 30, 60, 90, 120, 150, 180 phút hút 3 mL mẫu đem li tâm tách chất rắn và đo mật độ quang (A_t). Hiệu suất (H%) phân hủy Cipro của phản ứng quang xúc tác được xác định theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

Trong đó: A_0 và A_t : mật độ quang Cipro tại thời điểm $t = 0$ phút và t phút; C_0 và C_t : nồng độ của Cipro tại thời điểm $t = 0$ phút và t phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phổ hồng ngoại FT-IR, nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến.

Đặc trưng liên kết của các vật liệu ZCO được nghiên cứu thông qua phổ FT-IR thể hiện ở hình 1. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau (ZCO250, ZCO300, ZCO400, ZCO450) (hình 1A) và các mẫu được tổng hợp với các hàm lượng tác nhân phân tán PEG và glycerol khác nhau (ZCO5, ZCO10, ZCO15) (hình 1B) đều có các peak nhiễu xạ gần như giống nhau tại các vị trí có số sóng 3427 , 1631 , 670 và 581 cm^{-1} . Các peak hấp thụ xung quanh số sóng 3427 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn của liên kết H-O-H chỉ ra sự hiện diện của phân tử nước được hấp phụ hóa học [28].

Trong khi, peak tại 1631 cm^{-1} là dao động biến dạng uốn cong của liên kết H-O-H do sự hấp phụ vật lý các phân tử nước [29]. Bên cạnh đó có sự xuất hiện của các peak hấp thụ số sóng xung quanh 1362 cm^{-1} và 1320 cm^{-1} đặc trưng cho dao động -COO- và C=O [28]. Hai dải hấp thụ sắc nét tại vị

trí có số sóng 670cm^{-1} và 581 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của các liên kết giữa kim loại -oxi bao gồm Co-O và Zn-O ở vị trí bát diện và tứ diện chứng tỏ có sự hình thành cấu trúc spinel ZnCo_2O_4 [28, 30]. Tất cả những quan sát này đều phù hợp với những báo cáo trước đó [22, 31].

Kết quả còn cho thấy rõ sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành liên kết trong vật liệu (hình 1A). Cụ thể, liên kết O-H (3427 cm^{-1}) xuất hiện rõ ở mẫu ZCO250. Cường độ liên kết này giảm dần khi nhiệt độ tăng ($\text{ZCO250} > \text{ZCO300} > \text{ZCO400} > \text{ZCO450}$). Dải sóng $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (C=O, COO) và 818 cm^{-1} (C-H) xuất hiện ở mẫu ZCO250, cường độ yếu dần ở mẫu ZCO300, ZCO400 và ZCO450, có thể là do PEG, glycerol bị oxi hóa không hoàn toàn ở nhiệt độ này. Bên cạnh đó, vùng hấp thụ đặc trưng của liên kết kim loại- oxy bao gồm Co-O và Zn-O ($500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) của mẫu ZCO250 có cường độ yếu, peak hấp thụ này có cường độ tăng dần khi nhiệt độ tăng và rõ nét ở các mẫu ZCO400 và ZCO450, xác nhận sự hình thành mạng tinh thể spinel ZnCo_2O_4 hoàn chỉnh. Như vậy ở nhiệt độ nung thấp ($250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$), vật liệu còn chứa tạp chất hữu cơ và nước hấp phụ. Từ $400\text{ }^\circ\text{C}$ trở lên, cấu trúc tinh thể ZnCo_2O_4 bắt đầu hình thành rõ rệt, các liên kết kim loại-oxy đặc trưng của spinel (Co-O, Zn-O) được thể hiện rõ ràng trong phổ IR. Việc xử lý nhiệt độ lớn hơn $300\text{ }^\circ\text{C}$ là cần thiết để thu được vật liệu spinel ZnCo_2O_4 độ tinh khiết cao và cấu trúc tốt.

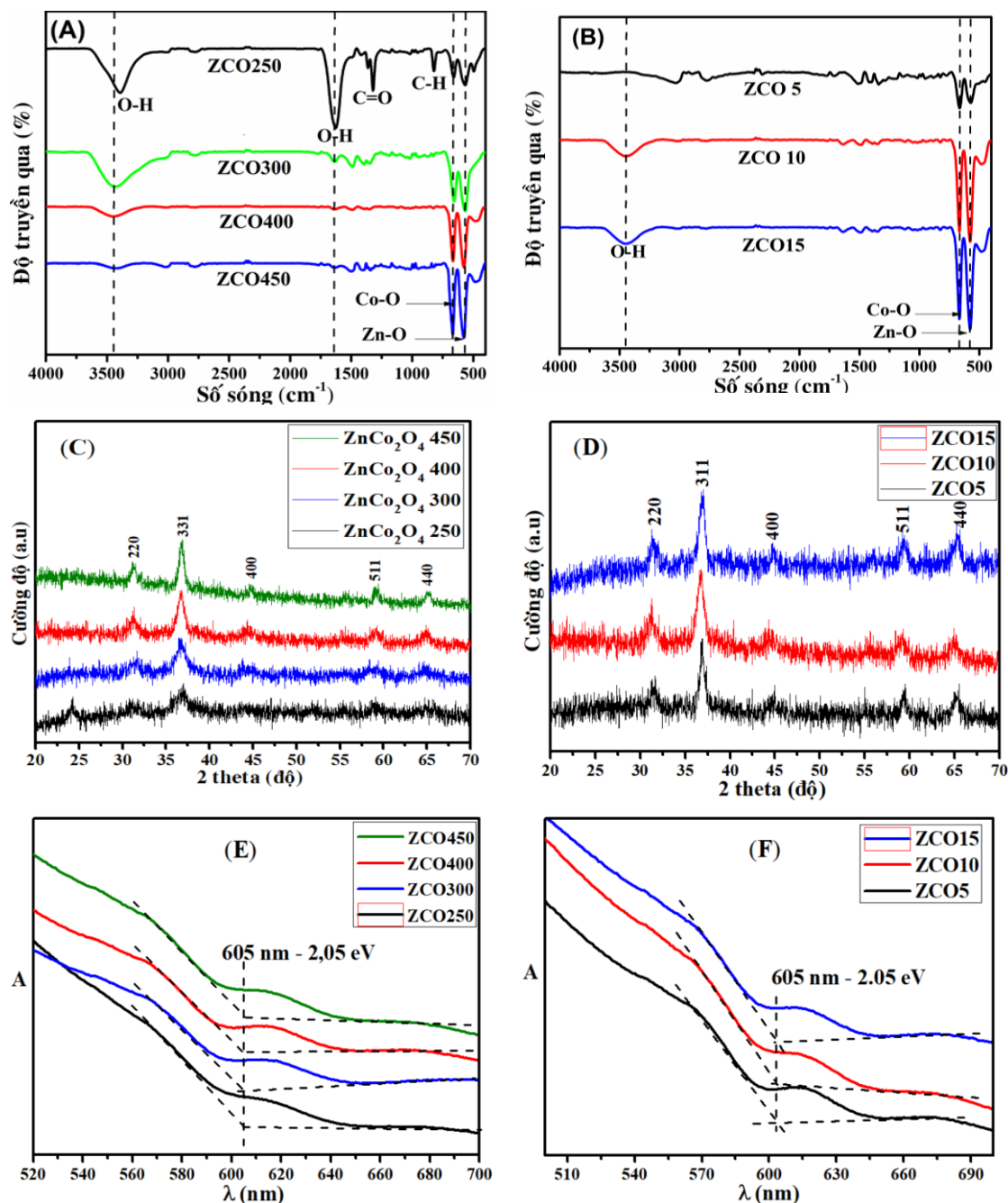
Ảnh hưởng của hàm lượng các tác nhân phân tán PEG và glycerol đến các đặc trưng liên kết cũng được nghiên cứu với

các mẫu nung ở $400\text{ }^\circ\text{C}$. Kết quả hình 1B cho thấy mẫu ZCO5 với các dải hấp thụ đặc trưng liên kết Co-O và Zn-O khá yếu và vẫn tồn tại một số của tạp chất. Cho thấy rằng, đã có sự hình thành spinel ZCO nhưng với độ tinh thể hóa chưa cao. Các dải tạp chất không còn nhận thấy ở các mẫu ZCO10 và ZCO15. Bên cạnh đó, các dải hấp thụ đặc trưng liên kết O-H và liên kết kim loại – oxy gồm Co-O và Zn-O ($500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) xuất hiện rất sắc nét với cường độ lớn, xác nhận các spinel phát triển tốt hơn với độ tinh thể hóa cao. Chất phân tán PEG và glycerol đóng vai trò như một chất hoạt động bề mặt và phân tán, giúp thúc đẩy quá trình kết tinh, kiểm soát kích thước hạt và hạn chế sự kết tập.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc và thành phần pha tinh thể thể hiện ở hình 1C. Kết quả này cho thấy, tất cả các vật liệu ZCO đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2 theta : $31,22^\circ$; $36,81^\circ$; $44,74^\circ$; $59,28^\circ$; $65,15^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng mạng (220), (311), (400), (511) và (440), đặc trưng cho cấu trúc spinel ZnCo_2O_4 (JCPDS số 23-1390) [21-26]. Tuy nhiên, đối với mẫu ZCO250, còn xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ ở $24,18^\circ$, cho thấy sự tồn tại của tạp chất do quá trình oxi hóa không hoàn toàn ở nhiệt độ nung $250\text{ }^\circ\text{C}$ như đã bàn luận ở kết quả FT-IR ở trên. Đỉnh nhiễu xạ của tạp chất biến mất ở các mẫu còn lại, tuy nhiên các đỉnh nhiễu xạ của mẫu ZCO300 vẫn tù và chưa thật sự sắc nét. Các đỉnh nhiễu xạ hình thành tốt hơn với các mẫu nung ở $400\text{ }^\circ\text{C}$ và $500\text{ }^\circ\text{C}$, cho thấy sản phẩm tổng hợp ZCO400 và ZCO450 là spinel tinh khiết và có cấu trúc tinh thể tốt.

Bảng 1: Kích thước tinh thể trung bình (D) vật liệu ZCO tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.

Vật liệu	ZCO250	ZCO300	ZCO400	ZCO450	ZCO5	ZCO10	ZCO15
D (nm)	6,78	10,1	13,05	20,98	17,23	13,05	16,74



Hình 1. (A-B) Phổ FT- IR, (C-D) giản đồ nhiễu xạ tia X, (E-F) phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến của vật liệu ZCO tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.

Kích thước tinh thể trung bình được tính toán dựa vào phương trình Sherrer $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ (1). Kết quả bảng 1 cho thấy, kích thước tinh thể tăng khi tăng nhiệt độ nung từ 250 -450 °C. Tuy nhiên, do chất

lượng tinh thể chưa cao ở nhiệt độ nung thấp 250-300 °C và chúng trở nên hoàn chỉnh khi nhiệt độ nung tăng lên 400-450 °C. Như nhận thấy ở bảng 1, vật liệu ZCO450 có kích thước tinh thể 20,98 nm lớn hơn của ZCO400 (13,05 nm), do nhiệt độ nung cao hơn, các tinh thể hình thành

đề bị kết tập, tạo nên các tinh thể lớn hơn. Điều này có thể làm giảm diện tích bề mặt riêng, đặc điểm này liên quan đến tính chất hấp phụ cũng như hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Kết hợp với kết quả phân tích FT-IR, nhiệt độ nung phù hợp được lựa chọn là 400 °C.

Ảnh hưởng của hàm lượng các tác nhân phân tán PEG và glycerol đến cấu trúc và kích thước tinh thể vật liệu được thể hiện ở hình 1D. Kết quả cho thấy hàm lượng các tác nhân phân tán PEG và glycerol tăng thì độ sắc nét và cường độ các đỉnh nhiễu xạ tăng. Các đặc điểm này liên quan đến chất lượng tinh thể, nên có thể cho rằng độ tinh thể hóa tăng theo thứ tự $ZCO5 < ZCO10 < ZCCO15$. Bên cạnh đó, hàm lượng chất phân tán cũng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể trung bình (bảng 1). Mẫu ZCO5 có kích thước tinh thể trung bình lớn nhất (17,23 nm), bởi vì hàm lượng PEG và glycerol thấp, môi trường phân tán kém, do đó các hạt dễ dàng bị kết tập và phát triển không đồng đều. Trái lại, với sự tăng vượt mức hàm lượng chất phân tán, quá trình tạo thành tinh thể kèm theo quá trình phân hủy chất phân tán - quá trình kèm theo sự tỏa nhiệt, cũng làm cho hạt bị kết tập, do đó kích thước tinh thể lớn hơn [21].

Tính chất hấp thụ quang của vật liệu ZCO được đặc trưng bởi phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS) thể hiện ở hình 3. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu ZCO hấp thụ ánh sáng tử ngoại tốt hơn ánh sáng khả kiến. Bờ hấp thụ quang các vật liệu được xác định đều xấp xỉ 605 nm. Có nghĩa là các vật liệu ZCO có thể hấp thụ ánh sáng tử ngoại và khả kiến với bước sóng $\lambda \leq 605$ nm. Bước sóng bờ hấp thụ quang có thể xác định dựa trên tiếp tuyến bờ hấp thụ quang. Như chỉ ra ở hình 3A và 3B, bước sóng bờ hấp

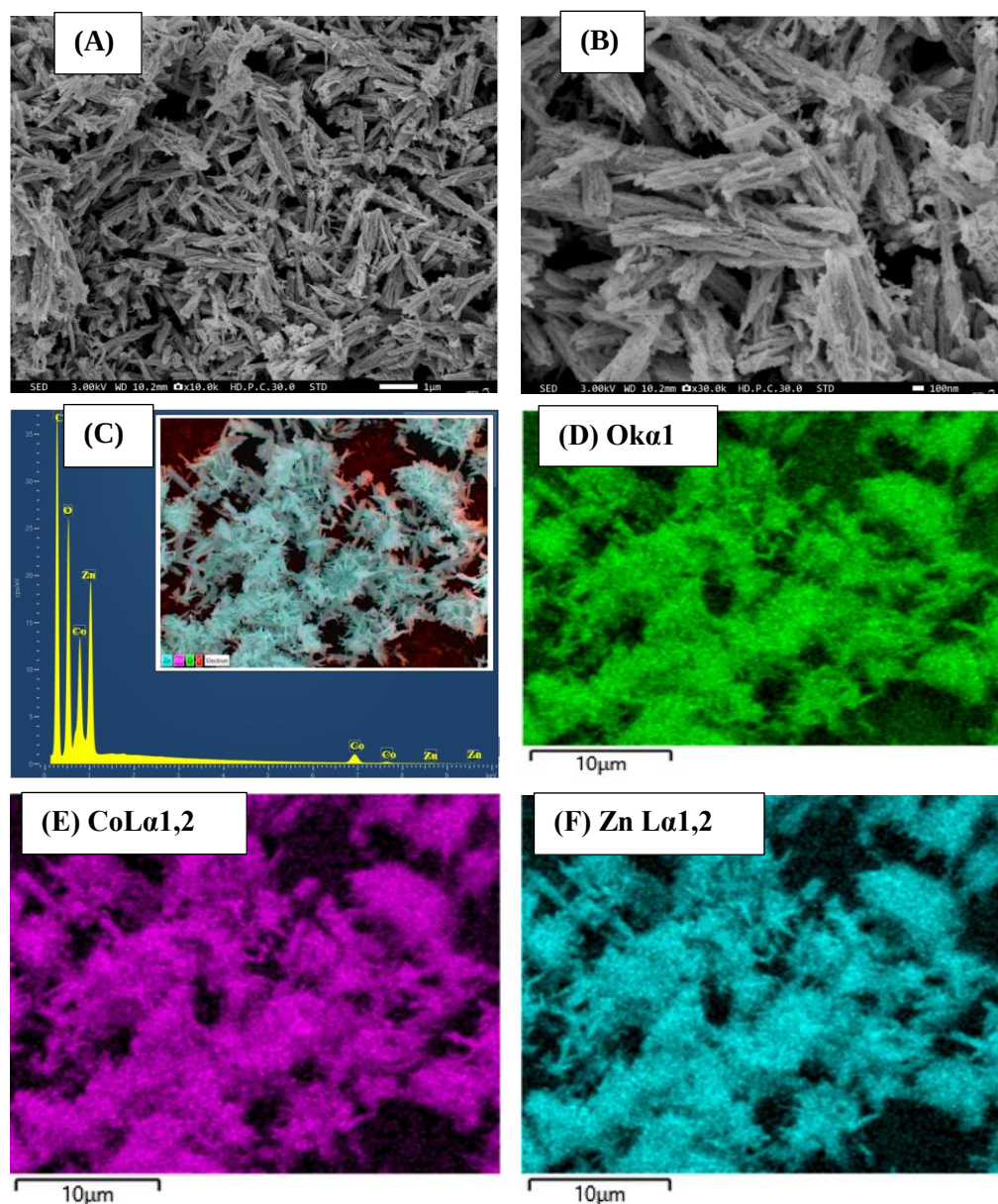
thụ quang của các vật liệu được xác định đều có giá trị xấp xỉ 605 nm. Áp dụng công thức $E = \frac{h\nu}{\lambda}$ (2), tính được năng lượng vùng cấm E_g của các vật liệu là 2.05 eV. Kết quả này gần như tương tự với kết quả đã công bố trước đó của NTM Tho và các cộng sự [32].

Từ các kết quả phân tích trên đây, nhiệt độ nung phù hợp được lựa chọn là 400 °C, hàm lượng chất phân tán phù hợp là 10mL PEG và 4mL glycerol.

3.2. Kết quả kính hiển vi điện tử quét (SEM) và SEM-EDS

Hình thái học bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 2A và 2B là ảnh SEM của ZCO400 với các độ phóng đại khác nhau. Ảnh SEM thể hiện một hình thái độc đáo của vật liệu ZCO400 với các mảnh ZCO đồng nhất, cấu trúc 1D, phân bố đồng đều, bề mặt vật liệu hơi xốp. Mỗi mảnh là tập hợp gồm một số que nhỏ, dài. Các que nhỏ này được hình thành từ sự tự sắp xếp của các hạt nhỏ ZCO kích thước nanomet.

Thành phần hóa học và sự phân bố nguyên tố của bề mặt vật liệu thể hiện thông qua kết quả phân tích quang phổ khuếch tán năng lượng tia X kết hợp với kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDS). Hình 2(C-D) cho thấy sự có mặt của các nguyên tố oxi (O), coban (Co), kẽm (Zn) có trong mẫu. Sự có mặt của cacbon (C) trong phổ EDS là do mẫu được dính trên nền keo cacbon để phân tích. Bên cạnh đó, hình 5 cũng cho thấy sự phân bố đồng đều các nguyên tố trên bề mặt mẫu. Kết quả này chứng minh thêm cho sự tổng hợp thành công spinel $ZnCo_2O_4$ với độ tinh thể hóa và tinh khiết cao.



Hình 2. (A-B) kết quả SEM của vật liệu ZCO400, (C-F) phổ EDS mapping của vật liệu ZCO400.

3.3. Kết quả nghiên cứu phản ứng phân hủy Ciprofloxacin của các vật liệu ZnCo_2O_4

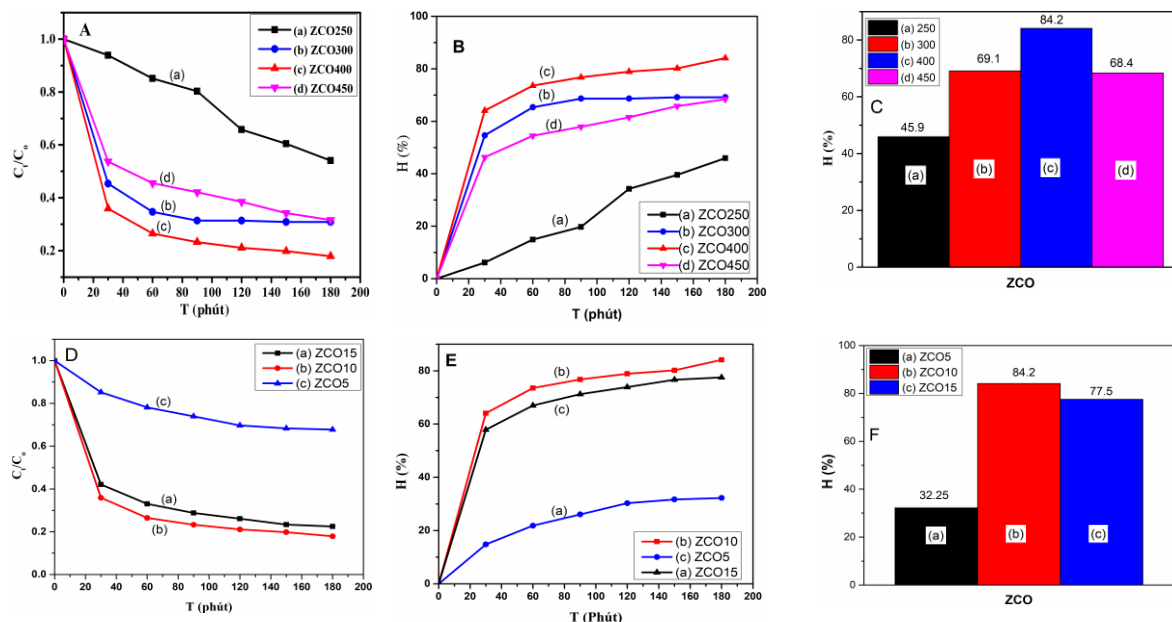
Phản ứng phân hủy quang oxi hóa Ciprofloxacin với sự có mặt của xúc tác ZCO dưới tác động ánh sáng nhìn thấy (đèn halogen 150W – Osram) được thực hiện ở các điều kiện khác nhau như nhiệt độ nung vật liệu, hàm lượng chất phân tán (PEG và glycerol). Hình 3 (A-C) thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới hoạt tính

quang xúc tác của vật liệu. Kết quả cho thấy nhiệt độ nung ảnh hưởng lớn đến sự suy giảm nồng độ cipro theo thời gian. Sự giảm nồng độ của Cipro tăng dần theo thứ tự $\text{ZCO250} < \text{ZCO450} < \text{ZCO300} < \text{ZCO400}$ (hình 3A). Hiệu suất phân hủy cipro của mẫu ZCO250 thấp nhất, đạt 45,9% sau ba giờ chiếu sáng. Trong khi mẫu ZCO400 đạt hiệu quả phân hủy cao nhất với 84,2%. Kết quả này có liên quan đến độ tinh thể hóa và kích thước hạt của vật liệu. Như đã bàn luận ở kết quả XRD,

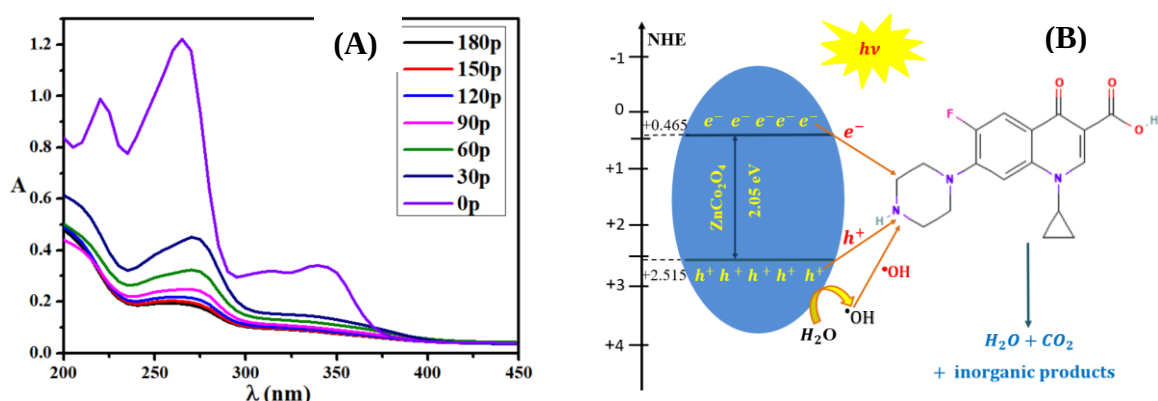
vật liệu ZCO 400 có độ tinh thể hóa cao, hơn thế kích thước tinh thể trung bình của ZCO400 là bé nhất.

Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân phân tán cũng được thử nghiệm ở điều kiện tương tự. Hình 3 (D-F) cho thấy hiệu quả phân hủy cipro của các mẫu tăng theo thứ tự $ZCO5 < ZCO15 < ZCO10$. Hiệu suất

phân hủy cipro của ZCO15 và ZCO10 lần lượt là 77,5 và 84,2%, cao hơn rõ rệt so với mẫu ZCO5 là 32,25%. Kết quả này khá tương đồng với kết quả XRD và FT-IR, khi nhận thấy vật liệu ZCO10 và ZCO15 có kích thước tinh thể trung bình gần bằng nhau và chất lượng tinh thể cao.



Hình 3. Phân hủy Cipro dưới sự có mặt của xúc tác ZCO và chiếu xạ khả kiến ở các điều kiện khác nhau.



Hình 4. (A) Phổ UV-Vis của dung dịch cipro tại các thời gian phản ứng khác nhau, (B) Cơ chế đề nghị phản ứng phân hủy cipro của vật liệu ZCO dưới ánh sáng khả kiến.

Dựa trên giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu ZCO400, năng lượng vùng hóa trị và vùng dẫn được tính theo công thức (2)

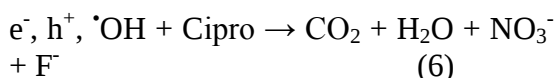
và (3):

$$E_{CB} = \chi - 4,5 - \frac{1}{2} E_g \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

Trong đó: E_g : Năng lượng vùng cấm chất bán dẫn; E_{VB} , E_{CB} : Năng lượng vùng hóa trị và vùng dẫn của chất bán dẫn; χ : độ âm điện của $ZnCo_2O_4$ tính theo Mulliken (5,99 eV).

Từ công thức (2) và (3) và $E_g = 2,05$ eV, giá trị E_{VB} và E_{CB} tính được lần lượt là +2,515 và +0,465 eV. Trên cơ sở đó cơ chế phản ứng được mô tả như hình 4. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng có bước sóng thích hợp ($\lambda \leq 605$ eV), các electron vùng hóa trị nhận năng lượng photon và nhảy lên vùng dẫn, đồng thời tạo ra các lỗ trống kích thích quang ở vùng hóa trị (phương trình 1). Vùng hóa trị có $E_{VB} = +2,515$ eV nên các lỗ trống h^+ có thể phản ứng được với H_2O ($\cdot OH/H_2O$ (1,77–2,59 V) ở bề mặt xúc tác và sinh ra các gốc $\cdot OH$ (phương trình 5). $\cdot OH$ là tác nhân oxy hóa mạnh, và không chọn lọc, cùng với e^- và h^+ , có thể tác dụng hiệp đồng để khoáng hóa phân tử Cipro thành CO_2 , H_2O và các hợp chất vô cơ ít độc hại (phương trình 6).



4. KẾT LUẬN

Vật liệu $ZnCo_2O_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản. Chất lượng vật liệu dựa trên đặc trưng cấu trúc, độ tinh thể hóa và kích thước tinh thể trung bình của vật liệu được kiểm soát thông qua việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung và hàm lượng tác nhân phân tán (PEG và glycerol). Kết quả cho thấy nhiệt độ nung $400^\circ C$, hàm lượng chất phân tán (PEG: glycerol) là 10 mL:4 mL là điều kiện phù hợp nhất để tạo ra spinel chất lượng tốt.

Thêm vào đó, đặc trưng SEM và EDS thể hiện hình thái bề mặt xốp, phân bố đồng đều, hình dạng đồng nhất. Vật liệu ZCO có khả năng phân hủy tốt kháng sinh ciprofloxacin với hiệu suất trên 84% sau 180 phút chiếu ánh sáng khả kiến với nồng độ ZCO là 0,5g/L, dung dịch Cipro 20ppm. Ngoài ra, cơ chế oxy hóa quang Cipro của vật liệu ZCO cũng được đề nghị.

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của chúng tôi và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. K. Terp and M. J. Rybak, (1987). Formulary forum ciprofloxacin. *Annals of Pharmacotherapy*, **25** (7), 568-574.
- [2] G. F. Zhang, X. Liu, S. Zhang, B. Pan, and M. L. Liu, (2018). Ciprofloxacin derivatives and their antibacterial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **146**(5), 599-612.
- [3] J. M. Conley, S. J. Symes, M. S. Schorr, and S. M. Richards, (2008). Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin. *Chemosphere*, **73**(8), 1178-1187.
- [4] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. Georgia Ştefan, and F. Loghin, (2020). Antibiotics in the environment: causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, **93**(3), 231-240.
- [5] M. Bilal, S. Mehmood, T. Rasheed, and H. M. N. Iqbal, (2019). Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. *Current Opinion in Environmental Science*, **13**, 68-74.
- [6] O. Ruzimuradov, M. Hojamberdiev, C. Fasel, and R. Riedel, (2017). Fabrication of lanthanum and nitrogen – co-doped $SrTiO_3$ – TiO_2 heterostructured macroporous monolithic materials for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. *Journal of*

Alloys and Compounds, **699**, 144-150.

- [7] Q. Luo *et al*, (2017). Facile preparation of well-dispersed ZnO/cyclized polyacrylonitrile nanocomposites with highly enhanced visible-light photocatalytic activity *Applied Catalysis B: Environmental*, **204**, 304-315.
- [8] C. Yang, J. Qin, Z. Xue, M. Ma, X. Zhang, and R. Liu, (2017). Rational design of carbon-doped TiO₂ modified g-C₃N₄ via in-situ heat treatment for drastically improved photocatalytic hydrogen with excellent photostability. *Nano Energy*, **41**, 1-9.
- [9] K. Goswami, R. Ananthakrishnan, and S. Mandal, (2018). Facile synthesis of cation doped ZnO-ZnCo₂O₄ hetero-nanocomposites for photocatalytic decomposition of aqueous organics under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, **206**, 174-185.
- [10] J. Liao, S. Lin, L. Zhang, N. Pan, X. Cao, and J. Li, (2012). Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. *Applied Materials & Interfaces*, **4** (1), 171-177.
- [11] S. B. Kokane, S. R. Suryawanshi, R. Sasikala, M. A. More, and S. D. Sartale, (2017). Architecture of 3D ZnCo₂O₄ marigold flowers: Influence of annealing on cold emission and photocatalytic behavior. *Materials Chemistry and Physics*, **194**, 55-64.
- [12] S. Su, W. Guo, Y. Leng, C. Yi, and Z. Ma, (2012). Heterogeneous activation of Oxone by CoxFe_{3-x}O₄ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *Journal of Hazardous Materials* **244(245)**, 736-742.
- [13] J. Chen, J. Zhan, E. Lu, Y. Wan, Z. Jin, and H. Qi, (2018). Facile template-free fabrication of mesoporous ZnCo₂O₄ fibers with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Materials Letters*, **220**, 66-69.
- [14] T. V. M. Sreekanth, R. Ramaraghavulu, S. V. Prabhakar Vattikuti, J. Shim, and K. Yoo, (2019). Microwave synthesis: ZnCo₂O₄ NPs as an efficient electrocatalyst in the methanol oxidation reaction. *Materials Letters*, **253**, 450-453.
- [15] L. S. Lobo and A. Ruban Kumar, (2019). Structural and electrical properties of ZnCo₂O₄ spinel synthesized by sol-gel combustion method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **505**, 301-309.
- [16] J. Bao *et al*, (2018). ZnCo₂O₄ ultrathin nanosheets towards the high performance of flexible supercapacitors and bifunctional electrocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **764**, 565-573.
- [17] B. Zhang *et al.*, (2020). TiO₂/ZnCo₂O₄ porous nanorods: Synthesis and temperature-dependent dual selectivity for sensing HCHO and TEA, *Sens Actuators B Chem*, **321**.
- [18] X. Xiao, B. Peng, L. Cai, X. Zhang, S. Liu, and Y. Wang, (2018). The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo₂O₄ rods synthesized by oxalate co-precipitation method. *Scientific Report*, **8** (1).
- [19] X. Van Doorslaer, K. Demeestere, P. M. Heynderickx, H. Van Langenhove, and J. Dewulf, (2011). UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**, 540-547.
- [20] A. R. Silva *et al.*, (2016). Ciprofloxacin wastewater treated by UVA photocatalysis: Contribution of irradiated TiO₂ and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by *Vibrio fischeri*. *RSC Advances*, **6** (98), 95494-95503.
- [21] Anon ICDD – International Centre for

Diffraction Data.

- [22] S. Gumma, P. R. Prasad, S. Punyasamudram, A. Sreedevi, V. N. K. Putta, and P. R. Kanuparth, (2024). In Situ Synthesis of ZnCo_2O_4 and $\text{Pd@ZnCo}_2\text{O}_4$ Nanocomposites for Dye Degradation and Biological Applications. *Journal of Environmental Nanotechnology*, **13**, 41-51.
- [23] G. Rekhila, A. Saidani, F. Hocine, S. H. Ben Hariz, and M. Trari, (2020). Characterization of the hetero-system $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ prepared by sol gel: application to the degradation of Ponceau 4R under solar light. *Applied Physics*, **126**(8), 620-627.
- [24] L. Wang, D. Li, J. Zhang, C. Song, H. Xin, and X. Qin, (2020). Porous flower-like ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{C}$ composite: a facile controllable synthesis and enhanced electrochemical performance. *International Journal of Ionics*, **26**, 4479-4487.
- [25] S. J. Patil, J. Park, and D. W. Lee, (2017). Facial synthesis of nanostructured ZnCo_2O_4 on carbon cloth for supercapacitor application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **282**, 54-60.
- [26] X. Xiao, G. Wang, M. Zhang, Z. Wang, R. Zhao, and Y. Wang, (2018). Electrochemical performance of mesoporous ZnCo_2O_4 nanosheets as an electrode material for supercapacitor. *International Journal of Ionics – The Science and Technology of Ionic Motion*, **24**(8), 2435-2443.
- [27] B. Zhang *et al*, (2020). $\text{TiO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ porous nanorods: Synthesis and temperature-dependent dual selectivity for sensing HCHO and TEA. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **321**.
- [28] X. Xiao, B. Peng, L. Cai, X. Zhang, S. Liu, and Y. Wang, (2018). The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo_2O_4 rods synthesized by oxalate co-precipitation method. *Scientific Reports*, **8**, 71-75.
- [29] W. Wan, (2021). Facile hydrothermal synthesis of ZnCo_2O_4 nanostructures: controlled morphology and magnetic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**(12), 16662-16668.
- [30] M. Priya, V. K. Premkumar, P. Vasantharani, and G. Sivakumar, (2019). Structural and electrochemical properties of ZnCo_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Vacuum*, **167**, 307-312.
- [31] S. Verma, H. M. Joshi, T. Jagdale, A. Chawla, R. Chandra, and S. Ogale, (2018). Nearly monodispersed multifunctional NiCo_2O_4 spinel nanoparticles: Magnetism, infrared transparency, and radiofrequency absorption. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(39), 15106–15112.
- [32] Nguyen Thi Mai Tho, Nguyen Van Cuong, Viet Ha Luu Thi, Nguyen Quoc Thang and Phuc Huu Dang, (2023). A novel n-p heterojunction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ photocatalyst for boosting visible-light-driven photocatalytic performance toward indigo carmine. *Royal Society of Chemistry*, **13**, 16248-16259.