



Chế tạo màng ZnO trên ống thạch anh định hướng ứng dụng làm xúc tác phân hủy kháng sinh trong nước  
 Fabrication of ZnO films on quartz tubes for photocatalytic degradation antibiotic in water

Vũ Việt Doanh<sup>1\*</sup>, Lê Hải Đăng<sup>2</sup>, Trần Dương Trung Đức<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Dược, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội, Vĩnh Tuy, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup> Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

\* Email: [vuvietdoanh.hnue@gmail.com](mailto:vuvietdoanh.hnue@gmail.com)

ARTICLE INFO

Received: 01/04/2024

Accepted: 24/06/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

ZnO thin films; dip-coating;  
 photocatalytic activity; antibiotic;  
 tetracycline hydrochloride.

ABSTRACT

In this study, zinc oxide (ZnO) thin films were deposited on the quartz tubes of UV lamp by dip-coating technique. The structural, surface morphology, optical and photocatalytic property of ZnO thin films were studied. X-ray diffraction analysis showed that the ZnO thin films has a crystalline structure of hexagonal wurtzite. The SEM image confirms that the grown film is composed of nanoparticles about 20 to 30 nm and thickness of films in range about 180 nm. The band gap value was 3.06 eV for the ZnO thin films at room temperature. Additionally, the photocatalytic activity was investigated using tetracycline under 11W UV lamp irradiation. Results determined at 360 nm wavelength showed that the decomposition efficiency after 5 hours reached 72.3% when using about 130 cm<sup>2</sup> of ZnO thin films, 800 mL of tetracycline hydrochloride 100 mg/L.

**Giới thiệu chung**

Sự hiện diện quá mức của các chất kháng sinh trong nước mặt (dòng sông, ao, hồ,...) và nước ngầm đã tạo điều kiện cho vi khuẩn có thể phát triển khả năng kháng kháng sinh, kết quả là hiệu quả điều trị khi sử dụng thuốc kháng sinh giảm [1]. Do vậy, việc loại bỏ kháng sinh khỏi nguồn nước là rất cần thiết, góp phần bảo vệ sức khỏe con người.

Hiện nay, một số phương pháp đã được sử dụng để loại bỏ hoặc biến đổi kháng sinh thành các cấu trúc an toàn hơn là hấp phụ, đông tụ, oxy hoá nâng cao, xử lý điện hóa hay lọc nano,... [2]. Trong đó, phương pháp oxy hoá nâng cao sử dụng chất xúc tác quang hoá được coi là phương pháp hoá học xanh trong loại bỏ

chất kháng sinh và tái tạo nước sạch, vì phương pháp này có thể phân hủy hoàn toàn chất kháng sinh thành các chất vô cơ đơn giản [3].

Trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu, ZnO là oxide bán dẫn có vùng cấm rộng (3,37 eV) nhưng nhận được sự chú ý đáng kể nhờ những đặc tính như độ linh động điện tử cao (200 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), có thể hấp thụ phần lớn phổ UV, không độc hại, chi phí sản xuất thấp [3,4] và đa dạng phương pháp tổng hợp [5]. Đến nay, một số nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả của xúc tác ZnO trong phản ứng phân hủy kháng sinh amoxicillin [6], ampicillin, cloxacillin [7], ciprofloxacin, metronidazole [8], tetracycline [9-12], pellicillin G [13], sulfamethoxazole [14]. Tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi, hầu hết các nghiên cứu mới đang tập trung vào vật liệu nano ZnO dạng bột, số ít nghiên cứu về

màng nano ZnO [15,16] và chưa có báo cáo về màng nano trên ống đèn UV cho ứng dụng xử lý kháng sinh.

Trong nghiên cứu này, màng ZnO trên ống đèn UV được chế tạo bằng kỹ thuật nhúng phủ, đây là kỹ thuật đơn giản, chi phí thấp, tiết kiệm nguyên liệu. Một số đặc trưng cấu trúc của vật liệu ZnO đã được khảo sát. Với định hướng sử dụng màng ZnO cho xử lý kháng sinh sau này, ở đây chúng tôi lựa chọn kháng sinh tetracycline hydrochloride ( $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ ) - một kháng sinh được sử dụng nhiều trong điều trị một số bệnh do nhiễm trùng, nó cũng là kháng sinh hay được sử dụng trong những nghiên cứu ban đầu khi đánh giá khả năng làm xúc tác quang của vật liệu.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Tổng hợp dung dịch

Các hoá chất dùng trong nghiên cứu gồm: zinc acetate dihydrate  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , isopropanol  $C_3H_8O$ , ethylene glycol  $C_2H_6O_2$ , ethanolamine  $C_2H_7NO$  của Trung Quốc có độ tinh khiết lớn hơn 99%.

Dung dịch ZnO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, dựa trên cơ sở tham khảo kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [17], trong đó có điều chỉnh nồng độ  $Zn^{2+}$ . Cụ thể, cho 109,75 gam muối zinc acetate dihydrate vào 500 mL hỗn hợp dung môi, isopropanol và etylen glycol với tỷ lệ thể tích 3:1, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở  $60^\circ C$ . Sau đó hạ nhiệt độ hỗn hợp về  $25^\circ C$ , thêm từ từ vào 30 mL ethanolamine, khuấy tiếp hỗn hợp trong 3 giờ thu được dung dịch đồng nhất (gọi là dung dịch ZnO). Dung dịch này được ổn định trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng trước khi dùng để chế tạo màng trên ống đèn UV.

### Chế tạo màng

Màng nano ZnO trên ống đèn UV 11W có kích thước dài 250 mm, đường kính 20 mm được chế tạo bằng kỹ thuật phủ nhúng. Đầu tiên, ống đèn UV được làm sạch bằng nước cất, ethanol rồi sấy ở  $150^\circ C$  trong 30 phút. Tiếp theo, ống đèn UV được đặt trong ống thủy tinh chứa dung dịch ZnO, sau đó dung dịch được bơm vào và tháo ra với tốc độ dung dịch dâng lên/hạ xuống là 10 cm/phút, sau đó ống đèn UV được lấy ra và sấy ở nhiệt độ  $150^\circ C$  trong 20 phút. Quy trình phủ được lặp lại 5 lần, sau cùng ống đã phủ màng được ở  $500^\circ C$  trong 4 giờ, tốc độ gia nhiệt  $5^\circ C/phút$  để tinh thể hoá cấu trúc.

### Xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất của màng

Ống thạch anh đã phủ màng được cắt với kích thước khoảng 1x1 cm, sau đó được đem xác định các đặc

trung. Cấu trúc tinh thể xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X sử dụng máy D8 Advance (Bruker - Đức),  $K_{\alpha}(Cu)$  có  $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$ . Hình thái học bề mặt và độ dày màng được chụp trên thiết bị SEM S-4800 Hitachi. Thành phần hoá học và phân bố nguyên tố được kiểm tra trên thiết bị Nova nano SEM 450. Năng lượng vùng cấm (Eg) xác định bằng phép đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến trên thiết bị Jasco-V670, dải bước sóng từ 200 đến 800 nm.



Hình 1: Ống thạch anh của đèn UV trước và sau khi tạo màng

### Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân hủy kháng sinh

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn kháng sinh tetracycline hydrochloride (kí hiệu TC) để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu màng đã chế tạo. Đầu tiên, đưa ống đèn UV đã tạo màng ZnO (tổng diện tích màng  $\sim 150 \text{ cm}^2$ ) vào ống thép chứa sẵn 800 mL dung dịch TC nồng độ 100 mg/L, để trong bóng tối 60 phút cho cân bằng hấp phụ. Sau đó, lấy 3 mL dung dịch, pha loãng và đo độ hấp thụ quang ( $A_0$ ) tại bước sóng 275 và 360 nm ( $A_0$  là độ hấp thụ quang tại thời điểm chưa có quang xúc tác,  $t = 0$ ). Tiếp theo, sục không khí với tốc độ 2L/phút vào hệ và bật đèn UV 11W, sau mỗi khoảng thời gian 60 phút lấy 3 mL mẫu, pha loãng và đo độ hấp thụ quang ( $A_t$ ) tại hai bước sóng trên. Hiệu suất phân hủy TC (H%) tại từng bước sóng được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

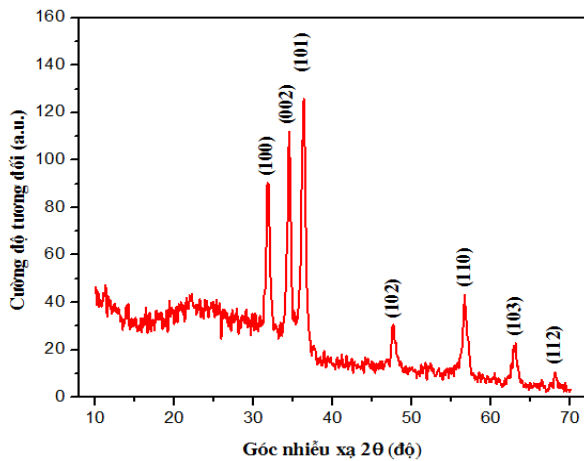
Hằng số tốc độ phản ứng (k) được xác định thông qua mối liên hệ giữa  $\ln(A_0/A_t)$  và thời gian (t), theo phương trình động học bậc nhất.

$$\ln A_t = -kt + \ln A_0 \quad (2)$$

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.083>

### Kết quả và thảo luận

Hình 2 là kết quả đo nhiễu xạ tia X mẫu màng ZnO phủ trên ống đèn UV. Kết quả cho thấy, sau khi nung ủ đã tạo ra được mẫu màng đơn pha, đúng cấu trúc hexagonal wurtzite, các peak đặc trưng tại 31,0°, 34,5°, 36,2°, 47,6°, 56,7° và 63,1° tương ứng với các họ mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110) và (103).

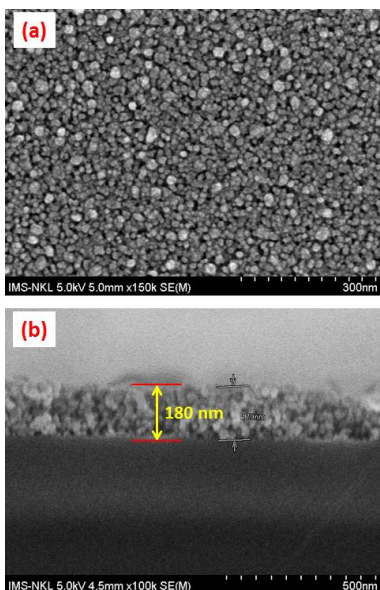


Hình 2: Giảm nhiễu xạ tia X của mẫu màng ZnO

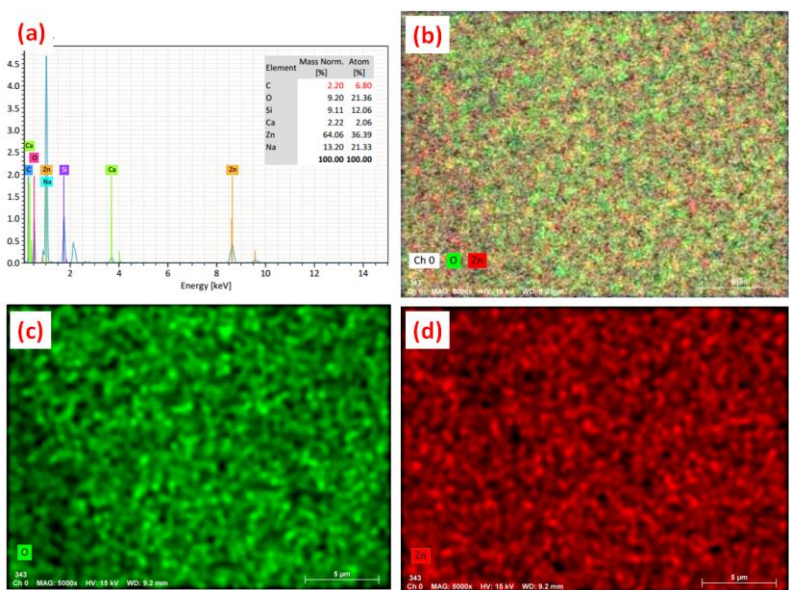
Hình 3 là ảnh hình thái học bề mặt và độ dày màng xác định bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao. Quan sát thấy, màng ZnO phủ trên ống đèn UV được hình thành từ các hạt nano ZnO có kích thước chủ yếu trong khoảng 20 - 30 nm, diện tích biên hạt lớn (Hình 3a), độ dày khoảng 180 nm và khá đồng đều (Hình 3b).

Sự có mặt và hàm lượng của các nguyên tố trong vật liệu màng ZnO được xác định dựa vào kết quả đo EDX-Mapping trình bày ở Hình 4. Nhìn chung, sự phân bố các nguyên tố Zn, O trong mẫu vật liệu màng với mật độ khá đồng đều, phổ EDX xuất hiện pic đặc trưng của hai nguyên tố trong thành phần màng là Zn, O. Ngoài ra, phổ EDX có thêm pic đặc trưng của một số nguyên tố trong thành phần ống đèn như Ca, Na, Si, C, vì độ dày màng ZnO nhỏ (~180 nm).

Phép đo phổ DRS của mẫu màng ZnO được chỉ ra ở Hình 5. Kết quả xác nhận mẫu màng có độ hấp thụ cao trong vùng tử ngoại, giá trị năng lượng vùng cấm (Eg) là 3,06 eV, nhỏ hơn so với lý thuyết 3,37 eV, tương ứng với bước sóng hấp thụ ở khoảng 405 nm. Như vậy, xúc tác màng ZnO có khả năng hấp thụ bức xạ tử đèn UV để tạo ra gốc tự do, giúp phân hủy chất kháng sinh TC.



Hình 3: Ảnh SEM hình thái học bề mặt và mặt cắt độ dày màng ZnO

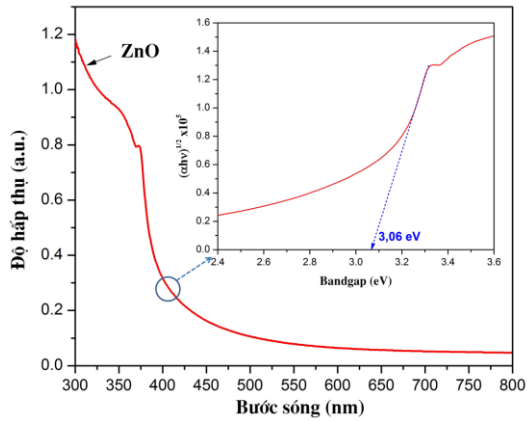


Hình 4: Phổ EDX và ảnh SEM Mapping màng ZnO trên ống đèn UV

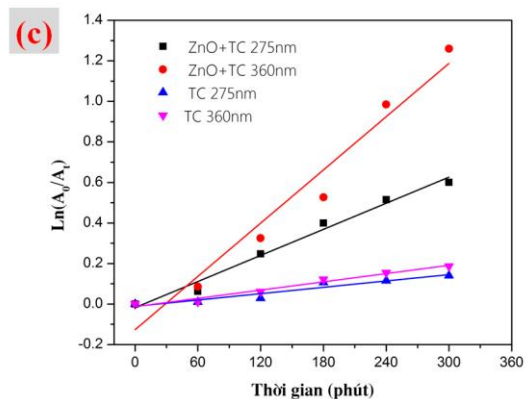
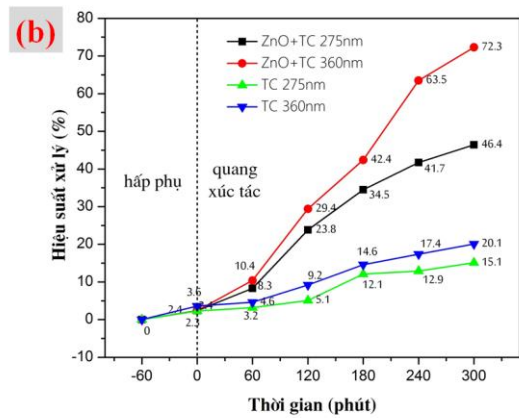
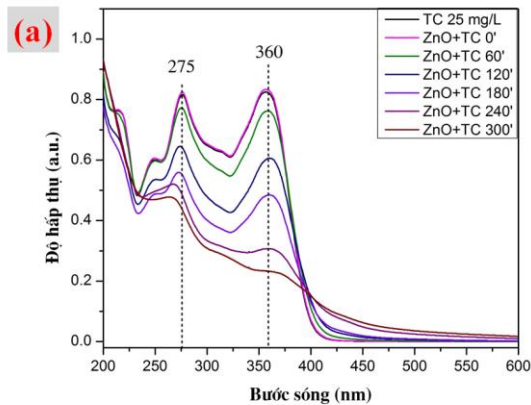
Hình 6a là phổ UV-Vis các mẫu dung dịch được pha loãng 4 lần theo thời gian chiếu xạ từ 0 đến 300 phút chiếu sáng. Dễ dàng thấy sự giảm giá trị độ hấp thụ quang tại hai bước sóng đặc trưng của TC ở 275 và 360 nm, độ hấp thụ quang ở bước sóng 360 giảm mạnh hơn ở bước sóng 275. Hiệu suất quang xúc tác sau 300 phút xác định tại bước sóng 275 là 45,1% và

360 nm là 72,3%, cao hơn nhiều lần mẫu không sử dụng màng ZnO (Hình 6b). Theo hiểu biết của chúng tôi, hiện nay hầu hết các báo cáo đã công bố mới tập trung đánh giá hiệu suất phân hủy dựa vào đỉnh hấp thụ tại 360 nm, chưa có nhiều báo dựa vào đỉnh hấp thụ tại 275 nm.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.083>



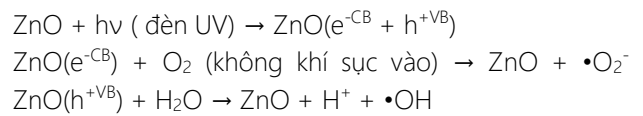
Hình 5: Phổ DRS: UV-Vis của màng ZnO



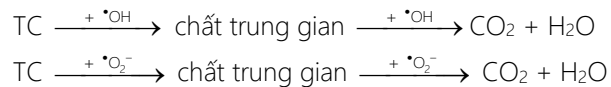
Hình 6: (a)-Phổ UV-Vis của dung dịch, (b)- Hiệu suất xử lý TC của màng ZnO theo thời gian chiếu xạ và (c) phương trình động học bậc 1 phân hủy TC

Kết quả xử lý ở Hình 6c cho thấy giá trị  $\ln(A_0/A_t)$  phụ thuộc tuyến tính vào thời gian (t) với hệ số hồi quy  $r^2 > 0,92$ , nên có thể xem quá trình phân hủy TC có mặt xúc tác ZnO tuân theo phương trình động học bậc 1, phù hợp với quá trình xúc tác dị thể và tương đồng với một số công trình nghiên cứu [9-11,18]. Hằng số k xác định theo bước sóng 360 nm khi sử dụng màng ZnO là  $0,0044 \text{ phút}^{-1}$ , cao hơn 6,3 lần khi không sử dụng chất xúc tác ( $0,0007 \text{ phút}^{-1}$ ).

Cơ chế của quá trình phân hủy có thể được lý giải là do vật liệu màng ZnO hấp thụ bức xạ tử đèn UV làm cho các electron bị kích thích và di chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn ( $e^-$ ), đồng thời tạo ra các lỗ trống ( $h^+$ ) ở vùng hóa trị [3].



Tiếp theo, trên bề mặt màng, các  $h^+$  phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}$  sinh ra gốc tự do  $\bullet\text{OH}$ , các  $e^-$  phản ứng với  $\text{O}_2$  sinh ra  $\bullet\text{O}_2^-$ . Sau đó, các gốc tự do sinh ra oxy hoá phân tử TC hấp phụ trên bề mặt màng.



### Kết luận

Kết quả từ các phép đo đặc trưng vật liệu như XRD, SEM, EDX-Mapping khẳng định đã chế tạo thành công vật liệu màng nano ZnO trên ống đèn UV.

Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác chứng minh hiệu suất phân hủy TC được tăng lên nhiều lần khi sử dụng xúc tác màng nano ZnO trên ống đèn UV 11W, hiệu suất phân hủy xác định tại bước sóng 360 nm là 72,3% sau 300 phút, giá trị hằng số tốc độ là  $0,0044 \text{ phút}^{-1}$ .

Hệ quang xúc tác trên cơ sở màng nano được chế tạo trên ống đèn UV chìm trong nước có tiềm năng ứng dụng trong thực tế, có thể tích hợp vào hệ thống xử lý nước thải chứa kháng sinh.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội theo quyết định số 1401/QĐ-BGH ngày 08/03/2024.

## Tài liệu tham khảo

1. M.-C. Danner, A. Robertson, V. Behrends, J. Reiss, *Science of The Total Environment* 664 (2019) 793–804. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406>
2. Q. Yang, Y. Gao, J. Ke, P.L. Show, Y. Ge, Y. Liu, R. Guo, J. Chen, *Bioengineered* 12 (2021) 7376–7416. <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1974657>
3. K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water Research* 88 (2016) 428–448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
4. K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *Journal of Alloys Compounds* 727 (2017) 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
5. R. Torkamani, B. Aslibeiki, *Journal of Crystal Growth* 618 (2023) 127317. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127317>
6. N. Boussatha, M. Gilliot, H. Ghoualem, J. Martin, *Materials Research Bulletin* 99 (2018) 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.053>
7. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 445–449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.104>
8. M. Farzadkia, A. Esrafil, M.A. Baghapour, Y.D. Shahamat, N. Okhovat, *Desalination Water Treatment* 52 (2014) 4947–4952. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
9. K. Jia, G. Liu, D.-N. Lang, S.-F. Chen, C. Yang, R.-L. Wu, W. Wang, J.-D. Wang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 136 (2022) 104422. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104422>
10. T.H.A. Nguyen, V.-D. Doan, A.V. Tran, V.C. Nguyen, A.-T. Nguyen, Y. Vasseghian, *Materials Letters* 308 (2022) 131129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131129>
11. V.H.T. Thi, B.-K. Lee, *Journal of hazardous materials* 324 (2017) 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.066>
12. T.H. Nguyen, T.A.N. Cong, A.-T. Vu, *Environmental Engineering Science* 40 (2023) 329–339. <https://doi.org/10.1089/ees.2023.0034>
13. S. Chavoshan, M. Khodadadi, N. Nasseh, *Journal of Environmental Health Science Engineering* 18 (2020) 107–117. <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00442-7>
14. T. Makropoulou, I. Kortidis, K. Davididou, D.E. Motaung, E. Chatzisyneon, *Journal of Water Process Engineering* 36 (2020) 101299. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101299>
15. K. Mohamed, J.J. Benitto, J.J. Vijaya, M. Bououdina, *Crystals* 13 (2023) 329. <https://doi.org/10.3390/cryst13020329>
16. M. Bousmaha, B. Kharroubi, M.A. Bezzerrouk, B. Pignon, R. Medjadi, M. Boutiche, A. Akriche, R. Naceur, N. Sahnoune, R. Benaraba, *Ceramics International* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.104>
17. D.V. Viet, T.T. Quang, D. Le Hai, *Vietnam Journal of Catalysis Adsorption* 10 (2021) 142–146. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.110>
18. R.A. Palominos, M.A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla, *Catalysis Today* 144 (2009) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.031>