



Nâng cao hiệu quả phân hủy quang xúc tác ciprofloxacin trong môi trường nước của các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} sử dụng persulfate hoạt hóa

Enhanced photocatalytic degradation efficiency of ciprofloxacin in aqueous media of Co^{2+} ion-modified MgAl-hydrotalcite materials using activated persulfate

Vũ Văn Nhượng^{1,*}

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên, số 20 Đường Lương Ngọc Quyến, Thái Nguyên

* Email: nhuongvv@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 27/07/2025

Accepted: 23/09/2025

Published: 30/09/2025

Keywords:

Adsorption;

Photocatalytic degradation;

Ciprofloxacin;

modified hydrotalcite;

cobalt ion.

ABSTRACT

Sets of MgAl-hydrotalcite materials modified with Co^{2+} ions were synthesized by the co-precipitation method. The characterization results showed that the synthesized material samples had a hydrotalcite-like structure, and the lamellar order decreased when the amount of Co^{2+} ions substitution increased. However, the absorption edges of the modified samples shifted strongly to the visible region, and the band gap energy decreased significantly from 3.56 eV for MgH sample to 1.54 eV for 3.0CoMgH sample, enhancing the catalytic activity of the modified materials. The 1.5CoMgH sample had the highest CIP 25 ppm treatment efficiency (reaching around 84 - 86% after 240 minutes of illumination using 0.2N persulfate activation). Additionally, the 0.5CoMgH sample had the highest CIP 20 ppm photodegradation efficiency, reaching about 50% of the total treatment efficiency of about 88.6%.

Giới thiệu chung

Họ vật liệu MgAl-hydrotalcite có cấu trúc lớp kép giống với họ hydroxide lớp kép (LDHs), và có bản chất là khoáng sét anion. Thông thường, các cation Mg^{2+} , Al^{3+} tạo thành các dạng hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ tạo thành các lớp, các anion OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} ... phân bố ở các lớp xen giữa trong mạng lưới bruxit [1]. Các kết quả công bố cho thấy các vật liệu hydrotalcite có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: Hấp phụ, xúc tác, trao đổi ion, hóa dược... [2] Tuy nhiên, để nâng cao hiệu quả hấp phụ cũng như khả năng ứng dụng làm xúc tác trong các lĩnh vực khác nhau thì các vật liệu giống hydrotalcite đã được tổng hợp. Có nhiều phương pháp để tổng hợp các vật liệu

hydrotalcite, hydroxide lớp kép biến tính như phương pháp đồng kết tủa, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp trao đổi ion, phương pháp thu hồi qua quá trình nung, phương pháp sol-gel, sử dụng vi sóng,...[1,3,4]. Một trong các phương pháp tổng hợp đơn giản, phổ biến nhất tổng hợp các vật liệu hydrotalcite, LDHs biến tính là phương pháp đồng kết tủa. Bằng cách sử dụng các kim loại chuyển tiếp, kim loại quý để thay thế đồng hình ion Mg^{2+} trong mạng lưới bruxit (như Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} ,...) [2,3].

Trong một vài thập kỉ gần đây, nhiều loại kháng sinh tồn dư trong môi trường nước với nồng độ nhỏ (mg/L/ $\mu\text{g/L}$ / ng/L) đã xuất hiện trong các nguồn nước mặt ở nhiều nơi trên thế giới. Do vậy, các loại kháng sinh tồn dư này đã và đang tạo ra những hệ lụy khôn lường

cho con người và các hệ sinh thái, đặc biệt là vấn đề kháng kháng sinh [5,6,7]. Do vậy, vấn đề cấp bách là phải xử lý triệt để các loại kháng sinh trước khi phát thải nguồn nước ra môi trường tiếp nhận.

Các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} đã được quan tâm nghiên cứu bởi một số tác giả trong và ngoài nước [4,8,9,10]. Các vật liệu MgCoAl-LDH dạng cuộn và dạng phiến (tỉ lệ mol Mg:Co:Al – 8:1:3) được sử dụng để xử lý methylene blue (50 μM), sử dụng peroxymonosulfate (1 mM) hoạt hóa với hiệu suất xử lý cao (100% chỉ sau 40 phút với dạng cuộn) [8]. Các dãy vật liệu $\text{Mg}_{3-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ LDHs (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) đã được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp sol-gel và so sánh khả năng thay thế của các kim loại Mn, Co, Ni, Cu, Zn trong mạng lưới bruxit của hydroxide lớp kép [4]. Các vật liệu CoMgAl-hydrotalcite đã được tổng hợp và nghiên cứu khả năng hấp phụ, phân hủy quang xúc tác ciprofloxacin (CIP) khi sử dụng H_2O_2 30%. Bước đầu, các kết quả thu được cho thấy rằng các vật liệu CoMgAl-hydrotalcite có khả năng hấp phụ tốt ciprofloxacin, nhưng hạn chế về hoạt tính quang xúc tác [9]. Tuy nhiên, các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính đồng thời bởi Cu^{2+} và Co^{2+} cho thấy khả năng phân hủy quang xúc tác CIP rất tốt dưới ánh sáng đèn LED 30 W khi sử dụng H_2O_2 30% (tạo ra gốc $\text{HO}^\bullet$) [10]. Vì vậy, bài báo này sẽ đưa ra các kết quả nghiên cứu nhằm nâng cao hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} trong phản ứng phân hủy quang xúc tác sử dụng persulfate để hoạt hóa sinh ra các gốc sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) dưới ánh sáng đèn LED 30 W. Ngoài ra, các thông số quan trọng ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu đã được nghiên cứu (tỉ lệ mol Co:Al, pH môi trường, nồng độ CIP, nồng độ persulfate, tính bền của vật liệu).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu bao gồm $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HCl, NaOH (công ty Xilong, Trung Quốc), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich). Kháng sinh ciprofloxacin được mua từ hãng Sigma-aldrich. Các hóa chất đều có độ tinh khiết phân tích, hàm lượng đều đạt trên 98%.

Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện theo bài báo [9,10]. Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp dãy vật liệu CoMgAl-hydrotalcite gồm 7 vật liệu theo các tỉ

lệ mol Co:Al = 0:3,0; 0,5:3,0; 1,0:3,0; 1,5:3,0; 2,0:3,0; 2,5:3,0 và 3,0:3,0. Các vật liệu được kí hiệu đơn giản là nCoMgH (n biểu thị số mol của Co^{2+} trong mẫu theo tỉ lệ mol ở trên).

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng cấu trúc lớp phiến, thành phần pha tinh thể của vật liệu (thiết bị MiniFlex600 của hãng Rigaku – Nhật Bản), hình thái vật liệu được xác định bằng các ảnh SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 instrument, thành phần nguyên tố được xác định bằng phương pháp phổ EDS trên thiết bị HORIBA instrument 7593-H, các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 được đo trên thiết bị TriStar II 3020 3.02 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, bờ hấp thụ ánh sáng, năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis DRS trên thiết bị U4100 của hãng Shimadzu Nhật Bản.

Phương pháp khảo sát khả năng xử lý ciprofloxacin trong môi trường nước của các vật liệu tổng hợp

Pha dung dịch ciprofloxacin nồng độ 100 ppm từ CIP bột. Từ dung dịch gốc này, tiến hành pha thành các dung dịch CIP có nồng độ phù hợp theo điều kiện khảo sát. Các khảo sát để xác định tỉ lệ mol tối ưu của Co:Al, pH môi trường, tái sử dụng vật liệu đều được thực hiện với 250 mL dung dịch CIP 25 ppm, sử dụng 0,2 gam vật liệu và 2,5 mL $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,2 N. Ngoài ra, khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ persulfate, chúng tôi tăng thể tích của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,2 N để quy đổi ra nồng độ tương ứng.

Ban đầu, các hỗn hợp phản ứng đều được khuấy trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Tiếp đó, 2,5 mL $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,2 N được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Tiến hành chiếu sáng toàn bộ các cốc chứa hỗn hợp phản ứng bằng đèn LED 30 W (Rạng Đông, Việt Nam, loại đèn pha PH-RD-CP06-30W). Sau mỗi khoảng 30 phút, mẫu được lấy ra (6 – 8 mL), ly tâm, pha loãng và được quét dải trong khoảng 200 – 400 nm để xác định giá trị độ hấp thụ của CIP ở bước sóng khoảng 272 nm (Abs). Dựa vào phương trình đường chuẩn xác định nồng độ CIP: $\text{Abs} = 0,0924.C_{\text{CIP}} + 0,0043$ ($R^2 = 0,9994$), có thể xác định được nồng độ CIP còn lại trong hỗn hợp phản ứng theo thời gian khảo sát.

Hiệu suất xử lý CIP (bao gồm cả hấp phụ và phân hủy quang xúc tác) được xác định theo phương trình:

$$\% \text{ xử lý CIP} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Hiệu suất hấp phụ CIP trong bóng tối được xác định theo phương trình:

$$\% \text{ hấp phụ CIP} = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của CIP; C_{cb} là nồng độ của CIP ở thời điểm cân bằng hấp phụ; C_t là nồng độ của CIP ở thời điểm khảo sát.

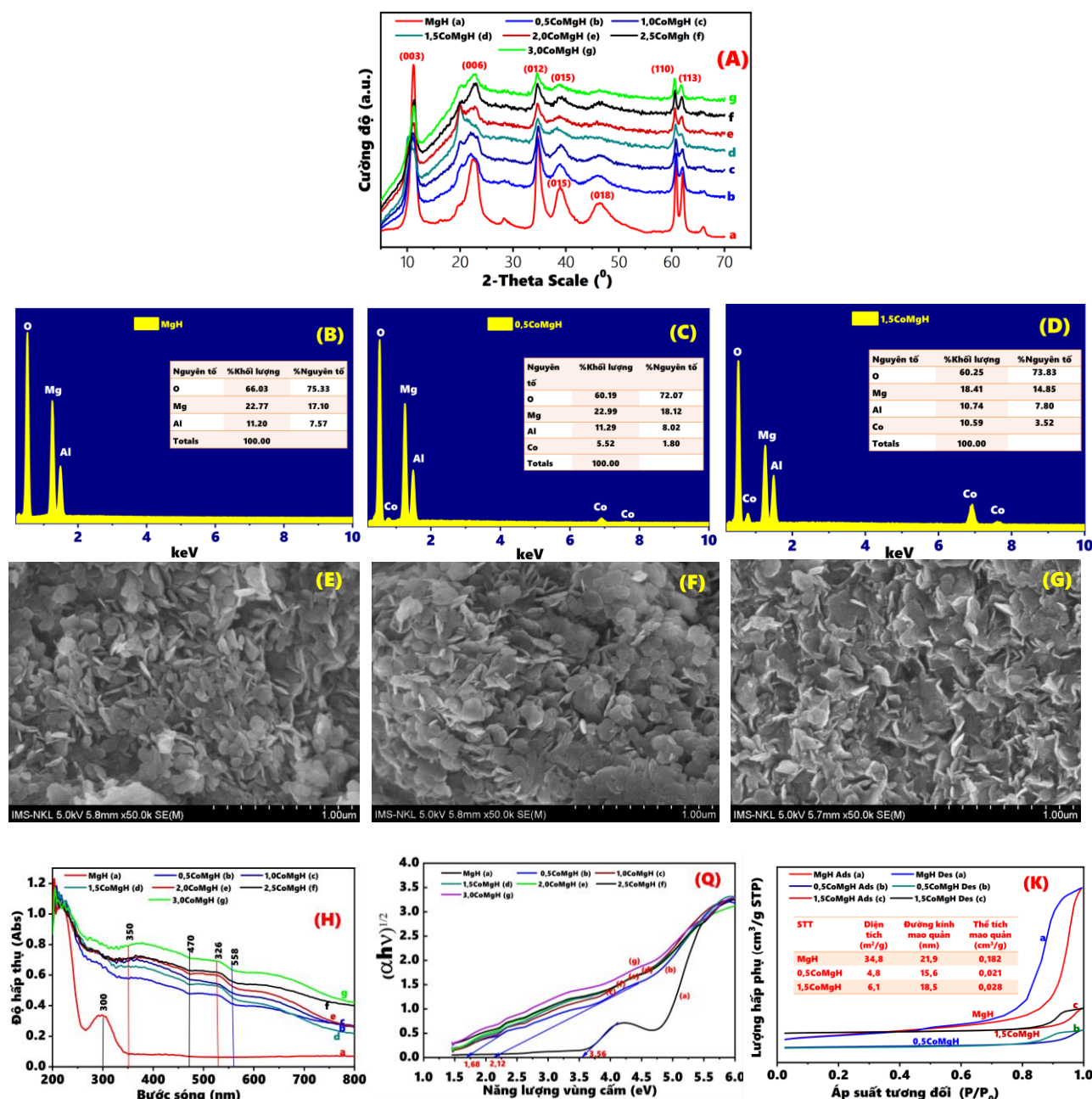
Ngoài ra, hiệu suất phân hủy quang xúc tác của vật liệu có thể tính đơn giản như sau:

$$\text{Hiệu suất} = \% \text{ xử lý CIP} - \% \text{ hấp phụ CIP của vật liệu} \quad (3)$$

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng cấu trúc, tính chất của vật liệu

Giản đồ XRD của 7 mẫu vật liệu tổng hợp (Hình 1A) cho thấy các mẫu vật liệu đều có các pic đặc trưng ở các góc 2θ ứng với các mặt mạng (003), (006), (012), (015), (110), (113) đặc trưng cho cấu trúc lớp phiến của hydrotalcite [4,9,11]. Tuy nhiên, chiều cao đỉnh pic ở các góc nhiễu xạ bị suy giảm mạnh khi tăng tỉ lệ mol Co:Al từ 0:3,0 đến 3,0:3,0.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu tổng hợp (A); phổ EDS của mẫu MgH (B), 0,5CoMgH (C), 1,5CoMgH (D); Ảnh SEM của mẫu MgH (E), 0,5CoMgH (F), 1,5CoMgH (G); Phổ UV-Vis DRS (H) và đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu (I, J); Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của 3 mẫu đại diện MgH, 0,5CoMgH và 1,5CoMgH (K)

Điều đó chứng tỏ rằng, sự thay thế đồng hình của ion Co^{2+} vào mạng lưới bruxit đã làm thay đổi trật tự lớp phiến nhưng vẫn duy trì được các đặc trưng giống hydrotalcite [9]. Hình thái lớp phiến giống hydrotalcite của các vật liệu tổng hợp được thể hiện rõ qua ảnh SEM trên các Hình 1E,F,G. Ở đây, cấu trúc lớp phiến của hai mẫu vật liệu đại diện 0,5CoMgH và 1,5CoMgH có sự thay đổi khi so sánh với mẫu hydrotalcite MgH. Các lớp phiến của hai mẫu vật liệu 0,5CoMgH, 1,5CoMgH kém đồng đều hơn (đặc biệt là mẫu 1,5CoMgH) so với mẫu MgH. Thành phần của các nguyên tố Mg, Al, Co trong 3 mẫu vật liệu đại diện MgH, 0,5CoMgH và 1,5CoMgH được trình bày trong các Hình 1B,C,D. Tỷ lệ nguyên tử của Mg:Al, Co:Mg:Al trong 3 mẫu vật liệu MgH, 0,5CoMgH, 1,5CoMgH tương ứng là 6,8:3,0; 0,5:5,03:2,23; 1,5:6,3:3,3, có sai khác so với tỷ lệ tính toán theo lý thuyết (7,0:3,0; 0,5:6,5:3,0; 1,5:5,5:3,0). Ngoài sai khác về tỷ lệ của các nguyên tố và hình thái lớp phiến của các mẫu vật liệu hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} so với mẫu hydrotalcite MgH, các đường hấp phụ/giải hấp phụ N_2 , diện tích bề mặt riêng BET, thể tích mao quản, đường kính mao quản và các phổ UV-Vis của chúng cũng có sự khác biệt rõ rệt so với mẫu MgH. Các đường cong hấp phụ, giải hấp phụ N_2 của 3 mẫu vật liệu đại diện có dạng H3, kiểu IV theo cách phân loại của IUPAC. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng BET, đường kính mao quản, thể tích mao quản đều giảm mạnh khi thay thế Co^{2+} trong mạng lưới bruxit (Hình 1K). Tuy nhiên, các mẫu vật liệu CoMgAl-hydrotalcite có sự khác biệt rõ rệt về các bờ hấp thụ và năng lượng vùng cấm khi so sánh với mẫu MgAl-hydrotalcite.

Bảng 1. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu nCoMgH

STT	Năng lượng vùng cấm E_g (eV)	
MgH	3,56	4,76
0,5CoMgH	2,12; 1,68; 1,20	3,78
1,0CoMgH	1,87; 1,58; 1,28	3,38
1,5CoMgH	2,15; 1,87; 1,33	3,42
2,0CoMgH	2,02; 1,79; 1,28	3,36
2,5CoMgH	2,0; 1,70; 1,09	3,37
3,0CoMgH	1,5; 1,54; 1,08	3,11

Kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS, đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm và các giá trị năng lượng vùng cấm được thể hiện qua các Hình 1H,Q và Bảng 1 (ở đây, phương trình Tauc có dạng $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ với α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là tần số của ánh sáng chiếu tới, A là hằng số tỷ lệ, E_g là năng lượng vùng cấm). Mẫu vật liệu MgH có 2 đỉnh hấp thụ ở bước

sóng cực đại khoảng 210 nm và 300 nm ứng với 2 bờ hấp thụ trong khoảng 210 – 250 nm và 300 – 350 nm. Sáu mẫu vật liệu biến tính xuất hiện 4 bờ hấp thụ trong khoảng 210 – 250 nm, 350 – 470 nm, 326 – 558 nm và khoảng 600 – 800 nm. Nhờ sự dịch chuyển mạnh bờ hấp thụ sang vùng khả kiến, có thể dự đoán rằng các mẫu vật liệu CoMgH có hoạt tính quang xúc tác tốt dưới ánh sáng khả kiến trong quá trình xử lý ciprofloxacin trong môi trường nước.

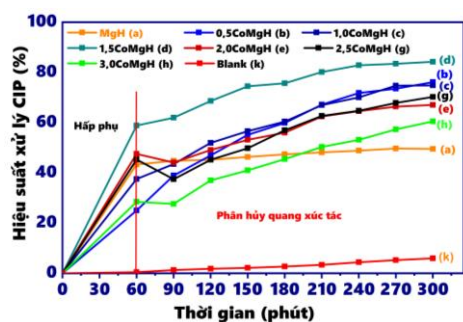
Kết quả khảo sát khả năng xử lý ciprofloxacin của các vật liệu tổng hợp

So sánh hoạt tính của các mẫu vật liệu tổng hợp

Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ, hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu trong dãy nCoMgAl được thể hiện qua Hình 2 dưới đây. Sau 60 phút khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ ở pH ban đầu 6,35, hiệu suất hấp phụ giảm theo trật tự: 1,5CoMgH, 2,0CoMgH, 2,5CoMgH, MgH, 1,0CoMgH, 3,0CoMgH, 0,5CoMgH. Mẫu 1,5CoMgH thể hiện hiệu suất hấp phụ CIP (25 ppm, pH = 6,35) cao nhất là 58,8%. Đặc biệt là vật liệu 1,5CoMgH có hiệu suất xử lý CIP 25 ppm cao nhất, đạt 84,2% sau 300 phút khảo sát (trong đó, hiệu suất phân hủy quang xúc tác CIP 25 ppm của mẫu 1,5CoMgH là 25,4%). Tuy nhiên, hai mẫu 0,5CoMgH, 1,0CoMgH có hiệu suất phân hủy quang xúc tác CIP 25 ppm cao, đạt 51,1% và 37,3% tương ứng. Điều này là kết quả của sự phù hợp về cấu trúc và tỷ lệ mol Co:Al trong các mẫu vật liệu. Có thể kết luận rằng, vật liệu 1,5CoMgH có khả năng xử lý tốt nhất CIP 25 ppm do sự kết hợp của hai yếu tố hấp phụ và phân hủy quang xúc tác. Ngoài ra, vật liệu 0,5CoMgH có khả năng phân hủy quang xúc tác CIP 25 ppm tốt nhất trong dãy vật liệu tổng hợp.

Khi so sánh với 2 trường hợp: (1) hỗn hợp phản ứng không có vật liệu, chỉ có $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Hình 1, đường k) và (2) có vật liệu MgH và $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Hình 1, đường a), hiệu suất phân hủy CIP 25 ppm trong 2 trường hợp này đều không đáng kể, đạt 5,9% và 6,2% tương ứng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với năng lượng vùng cấm cao của mẫu MgH và năng lượng đèn LED 30 W không đủ để tạo ra nhiều gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ từ vật liệu MgH và $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 N.

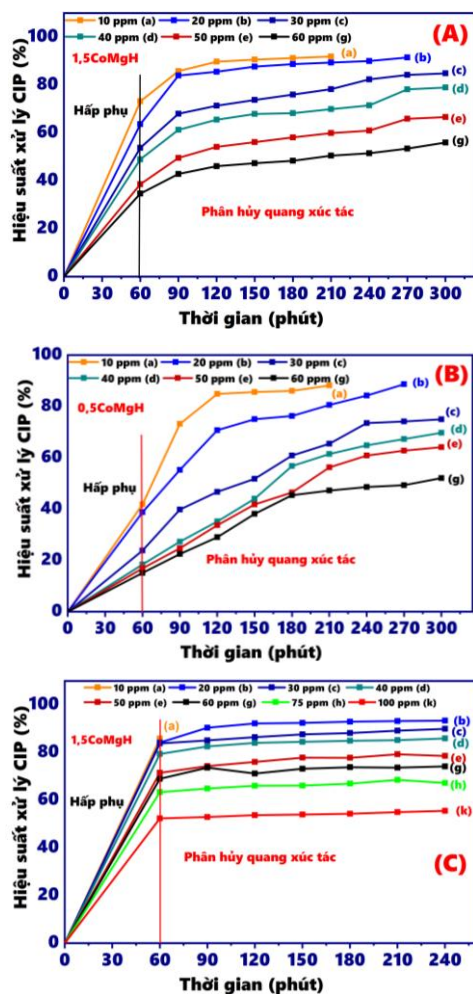
Trong trường hợp sử dụng H_2O_2 để hoạt hóa vật liệu sinh ra các gốc hydroxyl $\text{HO}^{\cdot}$, cả 2 vật liệu 1,5CoMgH và 3,0CoMgH đều có hiệu suất xử lý CIP 25 ppm cao hơn khi sử dụng persulfate để hoạt hóa [9,10]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp vì $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ có thể tạo ra các gốc sulfate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ có tính oxi hóa mạnh hơn và chọn lọc hơn so với gốc $\text{HO}^{\cdot}$ [12,13].



Hình 2. Hiệu suất lý CIP 25 ppm của dãy nCoMgH

Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý CIP của vật liệu phụ thuộc nồng độ ban đầu của CIP trong dung dịch

Sử dụng hai vật liệu 1,5CoMgH và 0,5CoMgH để khảo sát khả năng xử lý CIP ở các nồng độ ban đầu khác nhau của kháng sinh này: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100 ppm. Kết quả khảo sát được thể hiện trong các Hình 3A,B,C.



Hình 3. Hiệu suất xử lý CIP của 2 mẫu vật liệu 1,5CoMgH (A) và 0,5CoMgH (B) tại pH ban đầu 6,35 và tại pH = 10 của mẫu 1,5CoMgH (C) phụ thuộc nồng độ ban đầu của CIP

Hiệu suất xử lý CIP giảm khi tăng nồng độ ban đầu của CIP trong dung dịch từ 10 đến 60 ppm. Khi nồng độ CIP 10 ppm, hiệu suất xử lý CIP có thể đạt tới 91,9% và 88,2% sau 210 phút khảo sát trên 2 vật liệu 1,5CoMgH và 0,5CoMgH, tương ứng. Tại nồng độ CIP 20 ppm, hiệu suất xử lý CIP trên 2 vật liệu này có thể đạt được là 91,5% và 88,6% sau 270 phút khảo sát. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của mẫu 0,5CoMgH ở các nồng độ CIP khác nhau đều tăng nhanh theo thời gian chiếu sáng. Trong khi đó, hiệu suất phân hủy CIP tăng chậm đều tại pH môi trường 6,35, thậm chí CIP bị phân hủy không đáng kể ở các nồng độ CIP khác nhau khi pH môi trường đạt tới 10,0 (Hình 3C). Kết quả này được giải thích là do vật liệu 1,5CoMgH có hiệu suất hấp phụ CIP cao, đặc biệt tại pH = 10,0 ($H\%_{\text{hấp phụ}} = 85,8\%$ và $84,1\%$ tương ứng với nồng độ CIP là 10 ppm và 20 ppm), các phân tử CIP hấp phụ trên vật liệu đã ngăn cản khả năng hấp thụ ánh sáng kích thích, dẫn tới làm giảm số lượng gốc sulfate quang sinh, do vậy hiệu suất phân hủy quang xúc tác tăng không đáng kể.

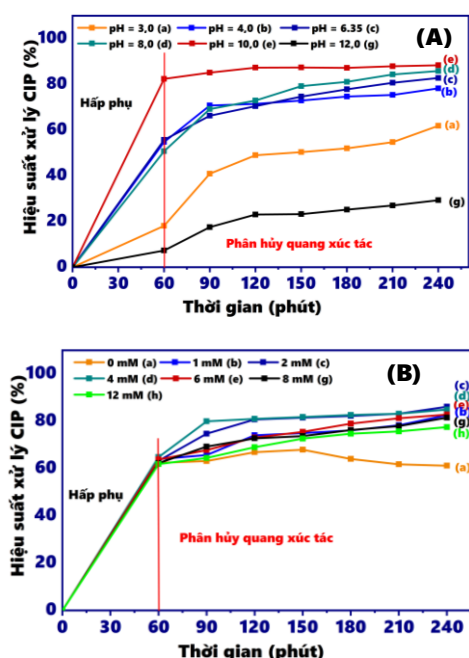
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH môi trường đến khả năng xử lý CIP của mẫu vật liệu 1,5CoMgH

Từ kết quả thu được trên Hình 4A, có thể thấy rằng pH môi trường là một thông số có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng xử lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu 1,5CoMgH. Tại pH môi trường acid mạnh (pH = 3,0) và môi trường base mạnh (pH = 12,0), hiệu suất xử lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu này đều giảm mạnh khi so sánh với các giá trị pH môi trường còn lại. Nguyên nhân là khi pH môi trường base mạnh, gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ có thể phản ứng với ion OH^- tạo thành SO_4^{2-} và gốc $\text{HO}^{\cdot}$ kém hoạt động hơn so với gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$, nên hiệu suất phân hủy CIP giảm [12]. Ngược lại, trong môi trường acid mạnh, vật liệu bị hòa tan, làm giảm số lượng tâm xúc tác nên hiệu suất xử lý CIP cũng giảm [10]. Hiệu suất xử lý CIP 25 ppm cao nhất tại pH = 10,0, đạt 88,3% sau 240 phút khảo sát.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ persulfate đến khả năng xử lý CIP 25 ppm của mẫu 1,5CoMgH

Khi tăng thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 N trong hỗn hợp phản ứng để đảm bảo nồng độ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tăng từ 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 mM, kết quả khảo sát thu được trên Hình 4B đã cho thấy nồng độ persulfate cũng có ảnh hưởng đến khả năng xử lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu 1,5CoMgH tại pH ban đầu 6,35. Nếu không sử dụng persulfate để hoạt hóa vật liệu, hiệu suất xử lý CIP 25 ppm tăng không đáng kể sau 90 phút chiếu sáng và có xu hướng giảm khi tiếp tục chiếu sáng. Ngược lại, khi tăng nồng độ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, hiệu suất phân hủy quang xúc tác CIP tăng dần theo thời gian chiếu sáng. Tuy nhiên, hiệu

suất phân hủy CIP của mẫu vật liệu 1,5CoMgH giảm khi nồng độ $S_2O_8^{2-}$ vượt quá 4 mM. Kết quả này được giải thích là do phản ứng của lượng lớn $S_2O_8^{2-}$ với gốc $SO_4^{\cdot-}$ tạo ra SO_4^{2-} và gốc $S_2O_8^{\cdot-}$ kém hoạt động hơn gốc $SO_4^{\cdot-}$ [13]. Do vậy, khoảng nồng độ $S_2O_8^{2-}$ tối ưu là 2,0 – 4,0 mM.

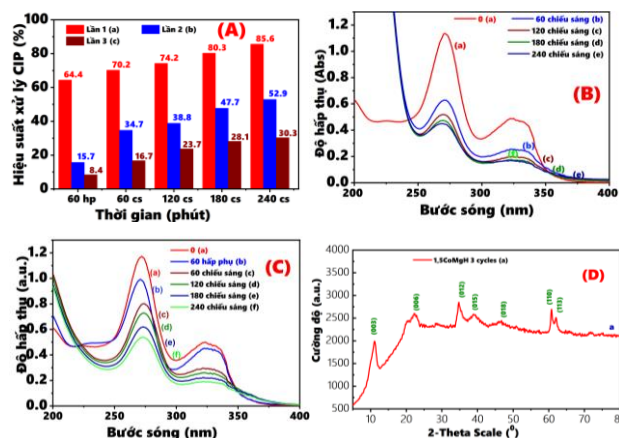


Hình 4. Hiệu suất xử lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu 1,5CoMgH tại (A) các giá trị pH môi trường khác nhau và (B) các giá trị nồng độ $S_2O_8^{2-}$ khác nhau

Kết quả khảo sát tính bền và khả năng tái sử dụng của vật liệu 1,5CoMgH

Sau 3 lần khảo sát tái sử dụng vật liệu, kết quả thu được cho thấy hoạt tính hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 1,5CoMgH đều giảm mạnh. Hiệu suất hấp phụ giảm từ 64,4% xuống 15,7% và 8,4% sau 3 lần sử dụng vật liệu (Hình 5A). Hiệu suất xử lý CIP 25 ppm của vật liệu cũng giảm từ 85,6% xuống 52,9% và 30,3% sau 2 lần tái sử dụng vật liệu. Kết quả này cũng được thể hiện qua phổ UV-Vis của CIP theo thời gian xử lý ở Hình 5B,C. Mặc dù giản đồ XRD của vật liệu 1,5CoMgH sau 3 lần sử dụng thay đổi không đáng kể so với mẫu ban đầu (Hình 5D). Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ và hiệu suất xử lý CIP 25 ppm đều giảm mạnh. Điều đó cho thấy cấu trúc vật liệu vẫn ổn định, nhưng hoạt tính của vật liệu bị suy giảm mạnh sau mỗi lần tái sử dụng. Nguyên nhân của điều này có thể được giải thích là do các phân tử CIP hấp phụ trên vật liệu chưa bị phân hủy sau quá trình xử lý, đồng thời chưa bị rửa giải bằng nước cất trong quá trình rửa vật liệu sau lần sử dụng thứ nhất, dẫn tới chúng đã ngăn

cản quá trình hấp phụ cũng như phân hủy CIP ở các lần tái sử dụng vật liệu tiếp theo.



Hình 5. Hiệu suất lý CIP 25 ppm của mẫu vật liệu 1,5CoMgH sau 3 lần sử dụng (A), phổ UV-Vis của CIP theo thời gian tại lần sử dụng thứ nhất (B), thứ 2 (C) và giản đồ XRD của mẫu 1,5CoMgH sau 3 lần sử dụng (D)

Kết luận

Các vật liệu nCoMgH đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Ion Co^{2+} thay thế đồng hình với ion Mg^{2+} trong mạng lưới bruxit đã làm thay đổi cường độ nhiễu xạ của các đỉnh pic đặc trưng cho cấu trúc lớp phiến của hydrotalcite, làm suy giảm trật tự lớp phiến, dẫn tới diện tích bề mặt riêng BET, thể tích mao quản và đường kính mao quản giảm mạnh trong các vật liệu MgAl-hydrotalcite biến tính bằng ion Co^{2+} . Tuy nhiên, điều này đã góp phần làm giảm mạnh năng lượng vùng cấm, làm dịch chuyển mạnh bờ hấp thụ của các vật liệu biến tính bởi Co^{2+} sang vùng khả kiến. Đồng thời, sự kết hợp của vật liệu với persulfate đã góp phần nâng cao hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu nCoMgH khi so sánh với MgH. Hiệu suất hấp phụ của mẫu 1,5CoMgH có thể đạt được 58,8% tại pH ban đầu 6,35 và 85,8% tại pH 10,0. Hiệu suất xử lý CIP của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ CIP trong dung dịch, pH môi trường, nồng độ $S_2O_8^{2-}$. Mẫu 1,5CoMgH có thể xử lý CIP 10 ppm, 20 ppm với hiệu suất đạt tới 91,9% và 91,5%. pH môi trường tối ưu để hấp phụ và phân hủy quang xúc tác cho mẫu 1,5CoMgH ở pH = 10,0. Ngoài ra, mẫu 0,5CoMgH cho thấy khả năng phân hủy quang xúc tác CIP tốt nhất trong dãy với hiệu suất phân hủy CIP 25 ppm đạt 51,1%. Hơn nữa, tính bền của vật liệu 1,5CoMgH được duy trì sau 3 lần khảo sát tái sử dụng vật liệu. Tuy nhiên, cả hiệu suất hấp phụ và hiệu suất xử lý CIP 25 ppm đều giảm mạnh sau mỗi lần tái sử dụng vật liệu.

Lời cảm ơn:

Nguồn kinh phí cho nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Cơ sở, mã số: TNUE-2024-13.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Fu, X. Fu, W. Song, Y. Li, X. Li, L. Yan, *Materials*, 16 (2023) 5723. <https://doi.org/10.3390/ma16165723>.
2. N. Taoufik, M. Sadiq, M. Abdennouri, S. Qourzal, A. Khataee, M. Sillanpää, N. Barka, *Mater. Res. Bull.*, 154 (2022) 111924. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111924>
3. A. Farhan, A. Khalid, N. Maqsood, S. Iftekhar, H.M.A. Sharif, F. Qi, M. Sillanpää, M.B. Asif, *Sci. Total Environ.*, 912 (2024) 169160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169160>
4. L. Valeikiene, R. Paitian, I. Grigoraviciute-Puroniene, K. Ishikawa, A. Kareiva, *Mater. Chem. Phys.*, 237 (2019) 121863. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121863>
5. V.F. Meseguer, J.F. Ortuño, M.I. Aguilar, M. Lloréns, A.B. Pérez-Marín, E. Fuentes, *Processes*, 12 (2024) 199. <https://doi.org/10.3390/pr12010199>.
6. S.S. Imam, R. Adnan, N.H.M. Kaus, *Toxicol. Environ. Chem.*, 100 (2018) 518–539. <https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1545128>
7. P. Liu, Z. Wu, A.V. Abramova, G. Cravotto, *Ultrason. Sonochem.*, 74 (2021) 105566. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105566>
8. J. Sun, L. Wang, Y. Wang, W. Lv, Y. Yao, *Chemosphere*, 286 (2022) 131640. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131640>
9. V.V. Nhung, P.T.H. Thanh, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 30(2A) (2024) 65–73.
10. V.N. Vu, T.H.T. Pham, T.T.L. Nguyen, T.K.N. Tran, *Mater. Sci. Eng. B*, 320 (2025) 118444. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118444>
10. A. Choudhary, S. Sharma, M. Kaur, S. Sharma, S. Paul, *Appl. Clay Sci.*, 214 (2021) 106288. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106288>
11. Z. Yang, X. Li, Y. Huang, Y. Chen, A. Wang, Y. Wang, C. Li, Z. Hu, K. Yan, *J. Clean. Prod.*, 310 (2021) 127584. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127584>
12. G.Z. Kyzas, N. Mengelizadeh, M.K. Saloot, S. Mohebi, D. Balarak, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 642 (2022) 128627. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128627>