



## Đặc trưng và tính chất quang xúc tác của vật liệu composite ZnO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Characterization and photocatalytic properties of ZnO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite

Bùi Minh Quý<sup>1\*</sup>, Sùng A Ba<sup>1</sup>, Rường Thị An<sup>1,2</sup>, Vũ Quang Tùng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

<sup>2</sup>Trường THPT Nguyễn Đức Cảnh, Thái Bình

\*Email: quybm@tnus.edu.vn

### ARTICLE INFO

Received: 10/9/2023

Accepted: 15/11/2023

Published: 30/3/2024

#### Keywords:

ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Photocatalysis,  
 Levofloxacin, Reused.

### ABSTRACT

In this study, ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (MZ) composite material was successfully synthesized with the combination of ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The obtained materials were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, VSM, and UV-Vis DRS methods. MZ composite had the ability of photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin (LFX) in aqueous solutions under sunlight. The results showed that the photocatalytic degradation of LFX increased as the lighting time increased and decreased as the initial concentration of LFX increased. The kinetic of LFX photocatalytic degradation by MZ followed the Langmuir – Hinshelwood pseudo-first-order kinetic model. The material had good reusability after five cycles.

## 1. Giới thiệu chung

Quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong nước sử dụng chất xúc tác bán dẫn đã thu hút được quan tâm sâu rộng của các nhà khoa học trong những năm gần đây. Trong số rất nhiều chất bán dẫn oxit, ZnO nổi tiếng là một vật liệu quang xúc tác quan trọng do độ nhạy quang cao, ổn định tốt, khả năng oxy hóa mạnh, không độc hại và giá thành thấp [1–3]. Tuy nhiên, ZnO với vùng cấm tương đối rộng chỉ có thể được kích hoạt dưới sự chiếu xạ của tia cực tím và khó khăn trong việc tách chất xúc tác, điều này đã hạn chế các ứng dụng của nó trong thực tế [3,4]. Để giải quyết vấn đề này, ZnO đã được nghiên cứu kết hợp với các vật liệu khác nhau để tạo thành các vật liệu quang xúc tác. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã thu hút sự chú ý rộng rãi của các nhà khoa học nhờ đặc tính siêu thuận từ, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh, khả năng tương thích sinh học và độc tính thấp [5–7]. Do đó, việc kết hợp ZnO và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thành vật liệu dạng composite có thể mở rộng bước sóng hấp thụ sang

vùng ánh sáng khả kiến và cho phép phân tách hiệu quả các chất xúc tác bằng cách sử dụng từ trường ngoài [8,9]. Tuy nhiên ở Việt Nam, việc sử dụng vật liệu composite ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> làm vật liệu quang xúc tác phân hủy các chất kháng sinh còn ít được quan tâm nghiên cứu.

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng một phương pháp đơn giản để tổng hợp vật liệu composite ZnO/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Các đặc trưng về hình thái, cấu trúc và tính chất quang của vật liệu được xác định bằng phương pháp XRD, SEM, TEM, BET, VSM và UV-Vis-DRS. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá bằng sự phân hủy kháng sinh levofloxacin dưới tác động của ánh sáng mặt trời. Ngoài ra, động học quá trình quang xúc tác và khả năng tái sử dụng của vật liệu cũng được đánh giá trong nghiên cứu.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu đều đạt tiêu chuẩn cho quá trình phân tích, có độ tinh khiết > 98%. Kháng sinh chuẩn levofloxacin (98,5%) được cung cấp bởi Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Việt Nam). Hóa chất dùng trong tổng hợp vật liệu gồm FeCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (99% - Trung Quốc), FeCl<sub>3</sub>.4 H<sub>2</sub>O (99% - Trung Quốc), NaOH (99% - Trung Quốc), CH<sub>3</sub>COOH (99% - Trung Quốc), HCl (37%, d= 1,19g/mL, Merk - Đức), Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (99% - Trung Quốc), nước cất hai lần.

### Tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – ZnO

Hòa tan 2,157 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và 0,794 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O trong 60 mL nước cất ở 80 °C trong môi trường khí N<sub>2</sub>, trong quá trình hòa tan, bổ sung thêm HCl để tránh sự kết tủa của sắt. Tiếp đó, cho nhanh một lượng dung dịch NaOH 2M vào hỗn hợp dung dịch muối sắt để dung dịch đạt giá trị pH = 13. Ngay khi kết tủa đen của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được hình thành, nhỏ từ từ dung dịch Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 1,0 M và một lượng nhỏ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,0 M vào hỗn hợp. Tiếp tục khuấy mạnh hỗn hợp trong 30 phút và sục khí N<sub>2</sub> để đảm bảo môi trường trơ. Sau 30 phút, toàn bộ hỗn hợp được chuyển sang bình thủy nhiệt, điều chỉnh để nhiệt độ lên 220 °C trong thời gian 20 phút. Sau khoảng thời gian trên, vật liệu được lọc và rửa với nước cất đến khi pH = 7 nhằm loại hết các hóa chất dư sau quá trình tổng hợp. Sấy khô vật liệu ở nhiệt độ 100 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được có màu nâu và ký hiệu là MZ.

### Phương pháp đặc trưng vật liệu

Vật liệu MZ sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp XRD trên máy D2 – Phase (Bruker – Đức). Đặc điểm bề mặt, kích thước của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL JEM 1400 (Nhật Bản). Từ độ bão hòa được xác định bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM). Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng phương pháp khử hấp phụ đẳng nhiệt nitơ trên thiết bị Tri Star II (Mỹ). Phổ DRS-UV-Vis được xác định trên thiết bị UV-2600 (Shimadzu, Nhật Bản) trên nền BaSO<sub>4</sub>.

### Nghiên cứu tính chất quang xúc tác của vật liệu

Để khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu, 40 mL dung dịch kháng sinh levofloxacin (LFX) được đưa vào bình tam giác. Tiến hành thí nghiệm phân hủy LFX trong thời gian 150 phút, ở các điều kiện: (1) có ánh

sáng mặt trời; (2) có 0,02 g vật liệu MZ; (3) có ánh sáng mặt trời và 0,02 g ZnO; (4) có ánh sáng mặt trời và 0,02 g MZ. Tại mỗi thời điểm xác định (t = 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 và 150 phút), hút 2 mL dung dịch ra để xác định nồng độ LFX.

Tiếp đó nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nồng độ ban đầu LFX đến khả năng quang xúc tác. Tiến hành pha dung dịch LFX ở các nồng độ 5, 10, 15, 20 và 30 mg/L tại pH = 7. Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện khối lượng MZ bằng 0,02g, thể tích V = 40 mL. Tiến hành khuấy trộn trong bóng tối 30 phút để hệ đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó hệ được chiếu sáng trong 150 phút. Tại mỗi thời điểm xác định (t = 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 và 150 phút), hút 2 mL dung dịch ra để xác định nồng độ LFX. Sử dụng nam châm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ LFX trong dung dịch được xác định trên máy UV-Vis (Jasco-V760, Nhật Bản) theo phương pháp đường chuẩn tại bước sóng cực đại của LFX λ<sub>max</sub> = 294 nm. Hiệu suất phân hủy LFX (H, %) được xác định theo công thức (1):

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó: C<sub>0</sub> và C<sub>t</sub> là nồng độ LFX ban đầu và sau khi chiếu sáng tại điểm t (mg/L). Tỉ số C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> biểu thị lượng chất LFX còn lại so với lượng ban đầu trong dung dịch sau thời gian t. Từ kết quả này, tiến hành nghiên cứu động học quá trình phân hủy LFX theo mô hình bậc nhất Langmuir – Hinshelwood (phương trình 2) [10].

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{ap} \cdot t \quad (2)$$

Trong đó: t là thời gian phân hủy (phút), k<sub>ap</sub> là hằng số tốc độ phản ứng (phút<sup>-1</sup>).

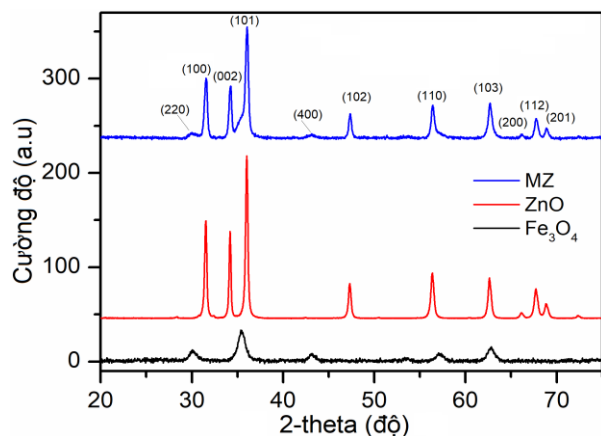
### Nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu

Vật liệu sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác phân hủy LFX (chu kì 0) được thu hồi bằng từ trường của nam châm. Rửa lại vật liệu 2-3 lần bằng nước cất rồi ngâm vật liệu đã sử dụng vào 50 mL dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M trong 30 phút. Sấy khô vật liệu ở nhiệt độ 100 °C trong 2 giờ. Tiếp tục sử dụng vật liệu sau khi sấy khô để tiến hành phản ứng quang xúc tác phân hủy LFX (chu kì 1). Các điều kiện nghiên cứu được giữ nguyên như mô tả trong phần nghiên cứu tính chất quang xúc tác đã mô tả ở trên. Xác định hiệu suất phân hủy theo phương trình (1). Quá trình tái sử dụng vật liệu quang xúc tác được thực hiện trong 5 chu kì.

### 3. Kết quả và thảo luận

### Đặc trưng vật liệu

Kết quả nghiên cứu đặc trưng tinh thể của các mẫu vật liệu được thể hiện bằng phổ nhiễu xạ XRD (hình 1). Kết quả cho thấy, trên phổ nhiễu xạ của MZ xuất hiện các pic đặc trưng tại  $2\theta = 31,54^\circ; 34,22^\circ; 36,05^\circ; 47,35^\circ; 56,42^\circ; 62,70^\circ; 66,18^\circ; 67,77^\circ; 68,89^\circ$  tương ứng với các mặt tinh thể (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201); đây là các pic đặc trưng cho tinh thể ở dạng lục giác wurzite của ZnO [10,11]. Trên đường phổ cũng xuất hiện hai pic với cường độ nhỏ tại vị trí  $2\theta = 30,11^\circ$  và  $43,12^\circ$  đặc trưng cho mặt mạng (220) và (400) của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6,7]. Tại vị trí  $2\theta = 36,05^\circ$  có chèn rộng hơn so với vật liệu ZnO riêng rẽ, điều này có thể do sự chồng chập của đỉnh pic tại vị trí  $2\theta = 35,6^\circ$  của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  với đỉnh tại  $2\theta = 36,02^\circ$  của ZnO. Sự thay đổi nhỏ về vị trí và hình dạng của các pic này chứng tỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đã được kết hợp thành công vào mạng tinh thể ZnO. Và vật liệu MZ đã được tổng hợp thành công với sự có mặt của cả ZnO và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Trên giản đồ không xuất hiện các pic của  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  chứng tỏ vật liệu đã tổng hợp có độ tinh khiết cao.



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu MZ

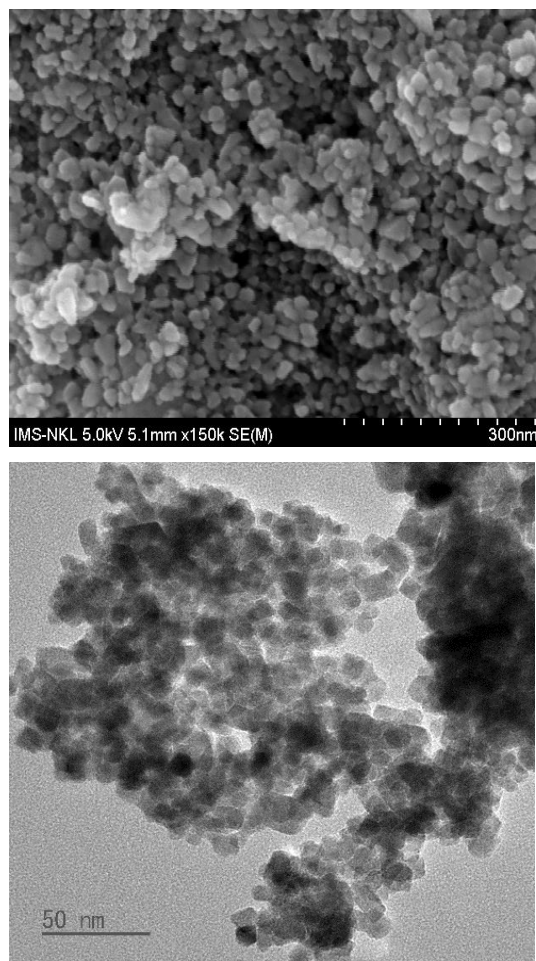
Dựa vào kết quả giản đồ XRD của vật liệu, kích thước tinh thể của vật liệu (D) được xác định theo phương trình Debye – Scherrer (3) [12,13]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Trong đó, K là hằng số Scherrer constant ( $K = 0.9$ ),  $\lambda$  là bước sóng của tia X ( $\lambda = 0,15406$  nm),  $\beta$  là độ rộng nửa bước sóng cực đại (FWHM) (radian),  $\theta$  là góc nhiễu xạ (radian). Trong nghiên cứu này, kích thước tinh thể trung bình được xác định dựa vào phần mềm Origin 8.5.1. Kết quả cho thấy, mẫu vật liệu MZ có kích thước tinh thể trung bình bằng 20,38 nm.

Hình thái học của vật liệu MZ được thể hiện qua ảnh SEM và TEM (hình 2) cho thấy, MZ có bề mặt xốp, tồn

tại ở dạng hình cầu, khá đồng đều. Các hạt vật liệu có kích cỡ nanomet, đường kính trong khoảng 20 nm. Diện tích bề mặt của vật liệu MZ được xác định qua phương pháp BET (hình 3a) có giá trị bằng 73,46  $\text{m}^2/\text{g}$ . Giá trị này nhỏ hơn so với diện tích bề mặt của MNPs (94,15  $\text{m}^2/\text{g}$ ) nhưng lớn hơn nhiều so với diện tích bề mặt của ZnO riêng rẽ (19,73  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

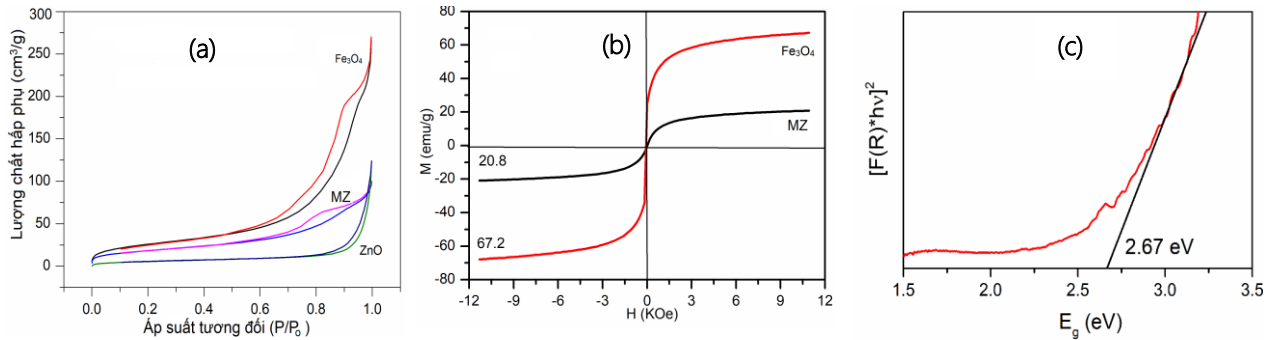


Hình 2: Kết quả ảnh SEM (trên) và TEM (dưới) của MZ

Từ tính trong vật liệu MZ là một yếu tố quan trọng trong nghiên cứu ứng dụng của vật liệu. Kết quả xác định từ độ bão hòa (hình 3b) của vật liệu cho thấy, các đường cong từ hóa của các mẫu vật liệu đều đi qua gốc tọa độ chứng tỏ vật liệu đã tổng hợp có tính siêu thuận từ. Từ độ bão hòa của MZ bằng 20,8 emu/g, nhỏ hơn 3,2 lần so với  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (67,2 emu/g). Điều này có thể giải thích do ZnO là chất không có từ tính, khi kết hợp với  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đã làm giảm từ tính của vật liệu. Kết quả này cao hơn một số kết quả từ tính của vật liệu composit giữa ZnO và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  khác đã công bố trước đây, như Fe-ZnO ( $M = 9,5$  emu/g) [10], PEG- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CS}$  30% ( $M = 19,4$  emu/g) [14]. Với giá trị này, MZ có khả năng thu hồi tốt nhờ từ trường của nam châm.

Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của MZ được tính toán bằng cách sử dụng mối quan hệ giữa giá trị  $(F(R)/hv)^2$  với năng lượng photon  $E$  [15]. Theo phương trình Kubelka–Munk ta có:  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ ; Trong đó:  $F(R)$  là hệ số hấp thụ,  $R$  là cường độ phản xạ;  $E = hv$ ,  $h$  là hằng số Planck ( $h = 6,602 \cdot 10^{-34}$  Js,  $v$  là tốc độ ánh sáng ( $v = 3 \cdot 10^8$  m/s). Kết quả (hình 3c) cho thấy, năng lượng

vùng cấm của MZ có giá trị bằng 2,67 eV. Giá trị này nhỏ hơn so với năng lượng vùng cấm của ZnO ( $E_g = 3,2$  eV) [3,15]. Điều này chứng tỏ việc kết hợp ZnO với  $Fe_3O_4$  đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu. Vật liệu có thể hấp thụ dải bước sóng ở vùng rộng hơn so với ZnO riêng rẽ. Kết quả này hi vọng sẽ làm tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu đã tổng hợp.



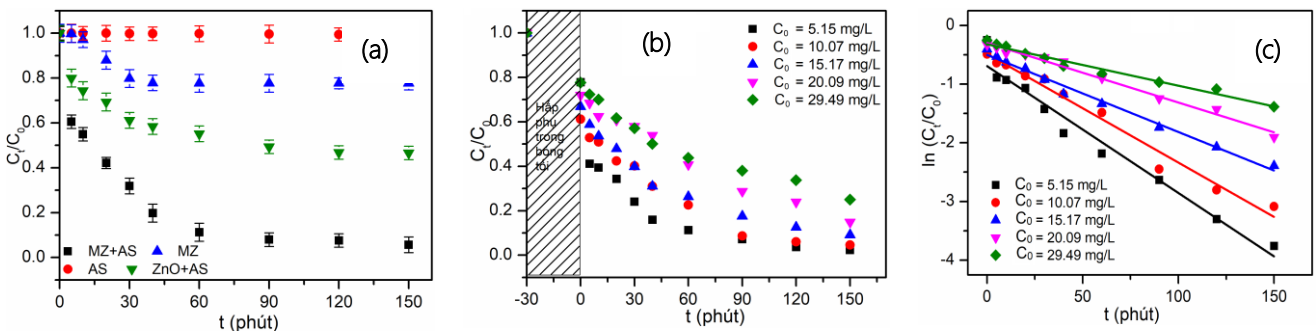
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ/ giải hấp phụ  $N_2$  của các vật liệu  $Fe_3O_4$ , ZnO và MZ (a), Đường cong từ hóa mẫu của  $Fe_3O_4$  và MZ (b), Giản đồ Tauc của vật liệu MZ (c)

### Tính chất quang xúc tác của vật liệu

#### Khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu MZ

Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu MZ thông qua khả năng phân hủy kháng sinh LFX của vật liệu. Tiến hành thí nghiệm ở điều kiện: (1) phân hủy LFX ở điều kiện khi không có vật liệu MZ dưới ánh sáng mặt trời; (2) phân hủy LFX khi có vật liệu MZ và không có ánh sáng mặt trời; (3) phân hủy LFX khi có mặt vật liệu ZnO và ánh sáng mặt trời; (4) phân hủy LFX khi có mặt vật liệu MZ và ánh sáng mặt trời. Kết quả trong hình 4a cho thấy, LFX gần như không bị phân hủy dưới điều kiện ánh sáng mặt trời, sau 150 phút chiếu sáng, LFX còn lại 98,84% so với lượng chất ban đầu. Ở điều kiện có MZ nhưng không có ánh sáng mặt trời, LFX bị

phân hủy một phần. Có thể thấy, sự phân hủy này chủ yếu do quá trình hấp phụ của LFX trên MZ. Quan sát đường biểu diễn quá trình phân hủy này nhận thấy, sau thời gian 30 phút, tốc độ phân hủy LFX gần như không đổi, đường biểu diễn gần như song song với trục hoành, vật liệu dường như đã đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ. Do vậy, thời gian 30 phút được chọn làm thời gian cân bằng hấp phụ của MZ cho các nghiên cứu tiếp theo. Ở điều kiện có mặt vật liệu ZnO, MZ và ánh sáng mặt trời, sự phân hủy LFX giảm đi rõ rệt. Tuy nhiên, MZ có tác dụng phân hủy LFX với hiệu suất cao hơn so với ZnO riêng rẽ. Sau 150 phút chiếu sáng có mặt của ZnO, MZ, lượng LFX còn lại lần lượt tương ứng là 46,60% và 5,63%. Những khảo sát sơ bộ này chứng tỏ vật liệu MZ có khả năng quang xúc tác và khả năng quang xúc tác của MZ tốt hơn ZnO để phân hủy kháng sinh LFX trong môi trường nước.



Hình 4: Sự phân hủy của LFX ở các điều kiện khác nhau (a), Sự phân hủy của LFX theo thời gian tại các nồng độ khác nhau (b), Mô hình động học Langmuir – Hinshelwood bậc nhất của quá trình phân hủy LFX bằng MZ (c)

*Ảnh hưởng của thời gian và nồng độ ban đầu LFX*

Tiến hành nghiên cứu khả năng phân hủy LFX của vật liệu thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nồng độ ban đầu của kháng sinh LFX trong nước. Kết quả được thể hiện trong hình 4b. Kết quả cho thấy, sau 150 phút chiếu sáng, lượng kháng sinh LFX còn lại là 2,33; 4,57; 9,16; 14,88 và 15,06 % tương ứng với hiệu suất phân hủy LFX đạt 97,67; 95,43; 90,84; 85,12 và 84,94% khi nồng độ LFX ban đầu lần lượt là  $C_0 = 5,15; 10,07; 15,17; 20,09$  và  $29,49$  mg/L, chứng tỏ, quá trình phân hủy LFX bởi MZ phụ thuộc vào thời gian chiếu sáng và nồng độ ban đầu của LFX. Khả năng phân hủy quang xúc tác LFX tăng khi thời gian chiếu sáng tăng và giảm khi nồng độ ban đầu của LFX tăng. Sau khoảng 90 phút chiếu sáng, tốc độ phân hủy các kháng sinh có xu hướng tăng chậm lại.

Điều này có thể giải thích do khi tăng thời gian chiếu

sáng, quá trình hình thành các electron và các lỗ trống tăng đã thúc đẩy phản ứng quang hóa xảy ra dễ dàng hơn và làm sự phân hủy LFX tăng. Khi nồng độ LFX tăng mà khối lượng MZ không đổi, tức là số lỗ trống và electron không đổi, LFX không tham gia phản ứng quang xúc tác cũng tăng do đó lượng LFX dư thừa trong dung dịch tăng, dẫn đến hiệu suất phân hủy LFX giảm. Sau một khoảng thời gian phản ứng (90 phút), trên bề mặt vật liệu MZ hình thành nhiều hợp chất trung gian và các hợp chất trung gian này cạnh tranh vị trí hấp phụ với kháng sinh nên làm tốc độ phân hủy kháng sinh LFX giảm [16]. Xu hướng này cũng đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đó về quá trình quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ, như sự phân hủy của phenol và axit benzoic trên ZnO [16], phân hủy kháng sinh sunfamethazole trên TiO<sub>2</sub> [17], phân hủy chất màu axit violet 7 bởi nanocomposit ZnO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> chitosan–alginate [18], phân hủy Rhodamine B bởi nanoflowers N-doped MoS<sub>2</sub> [19].

Bảng 1. Các tham số trong mô hình động học

$C_0$ (mg/L)	Phương trình	$k_{ap}$ (phút <sup>-1</sup> )	$R^2$
5,15	$\ln(C_t/C_0) = -0,0216 t - 0,6933$	0,0216	0,965
10,07	$\ln(C_t/C_0) = -0,0185 t - 0,4856$	0,0185	0,978
15,17	$\ln(C_t/C_0) = -0,0131 t - 0,5026$	0,0131	0,988
20,09	$\ln(C_t/C_0) = -0,0102 t - 0,2986$	0,0102	0,985
29,49	$\ln(C_t/C_0) = -0,0071 t - 0,3219$	0,0071	0,973

Từ kết quả nghiên cứu này, tiến hành xác định động học của phản ứng quang xúc tác phân hủy LFX trên vật liệu MZ theo mô hình động học bậc 1 Langmuir – Hinshelwood. Kết quả được thể hiện trong hình 4c và bảng 1. Kết quả cho thấy, các đường thực nghiệm mô tả theo phương trình động học bậc nhất Langmuir – Hinshelwood có giá trị tương quan lớn, giá trị  $R^2$  đều lớn hơn 0,96. Điều này chứng tỏ, quá trình phân hủy chất kháng sinh LFX trên MZ được mô tả tốt theo quy luật của mô hình động học bậc một Langmuir – Hinshelwood. Khi nồng độ ban đầu của LFX tăng thì hằng số tốc độ phân hủy giảm.

Cụ thể, khi nồng độ ban đầu của LFX tăng từ 5,15 – 29,49 mg/L thì  $k_{ap}$  giảm từ 0,0216 – 0,0071 phút<sup>-1</sup>. Xu hướng này cũng trùng với một số kết quả đã được công bố bởi Youji Li và cộng sự khi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu Rhodamine B đến quá trình quang xúc tác phân hủy trên vật liệu C-TiO<sub>2</sub> [20]; Kazeminezhad và cộng sự khi nghiên cứu phân hủy Eriochrome black T bằng ZnO [21].

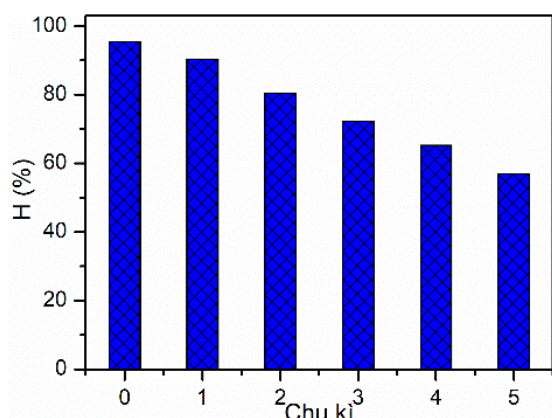
Những kết quả này có thể là do khi kết hợp giữa ZnO và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã tăng hiệu quả quá trình hấp phụ LFX trên vật liệu MZ, đồng thời thu hẹp năng lượng vùng cấm của ZnO từ 3,2 eV [22] xuống còn 2,67 eV. Điều này đã góp phần làm tăng tốc độ quá trình hấp phụ - một giai đoạn quan trọng trong quá trình quang xúc tác - và dịch chuyển bờ hấp thụ quang của vật liệu sang vùng ánh sáng nhìn thấy, góp phần tăng hiệu quả của phản ứng quang xúc tác phân hủy LFX trên MZ.

**Khả năng tái sử dụng vật liệu**

Khả năng tái sử dụng vật liệu MZ được thể hiện trong hình 5. Kết quả cho thấy, MZ có khả năng tái sử dụng sau mỗi lần tái sinh. Sau năm chu kỳ tái sử dụng, hiệu suất phân hủy LFX giảm từ 95,43 – 56,92%. Hiệu suất phân hủy LFX sau mỗi chu kỳ phân hủy quang xúc tác – tái sinh giảm. Kết quả này có thể giải thích bởi hai nguyên nhân. Một là, trong quá trình tái sinh vật liệu MZ, các vị trí tâm hoạt động trong vật liệu giảm làm khả năng hấp phụ LFX trên MZ. Hai là, sau khi tái sinh



việc tạo thành các lỗ trống và electron trên vật liệu MZ giảm. Cả hai điều này đều làm giảm hiệu suất quá trình quang xúc tác phân hủy LFX trên vật liệu [8,9].



Hình 5: Hiệu suất phân hủy LFX theo chu kỳ tái sử dụng vật liệu MZ

Với những kết quả nghiên cứu ban đầu về khả năng quang xúc tác phân hủy LFX bằng MZ, có thể thấy đây là vật liệu có tiềm năng trong xử lý LFX nói riêng và các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung trong nước bằng phương pháp quang xúc tác.

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite MZ với sự kết hợp của ZnO và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. MZ đã tổng hợp có cấu trúc tinh thể dạng lục giác wurzite. Vật liệu có bề mặt xốp, được tạo thành bởi các hạt hình cầu kích cỡ khoảng 20 nm, diện tích bề mặt là 73,46 m<sup>2</sup>/g. MZ là chất siêu thuận từ với độ từ hóa bằng 20,8 emu/g. Sự kết hợp của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với ZnO đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu xuống còn 2,67 eV. MZ có khả năng phân hủy tốt kháng sinh LFX trong nước dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời với hiệu suất đạt 97,67 – 84,94% tương ứng với nồng độ LFX ban đầu từ 5,15 – 29,49 mg/L. Động học quá trình phân hủy quang xúc tác LFX trên MZ được mô tả tốt theo mô hình động học bậc một Langmuir – Hinshelwood. Vật liệu có khả năng tái sử dụng tốt sau năm lần tái sinh.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2023-TNA-27.

#### Tài liệu tham khảo

1. A. A. Yaqoob, N. H. B. M. Noor, A. Serrà, and M. N. M. Ibrahim. *Nanomaterials* 10 (5) (2020) 932.

<https://doi.org/10.3390/nano10050932>.

2. M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-ely, D. M. Devine, and S. Crespo. *Sustain. Chem. Pharm.* 15 (2020) 100223. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>.

3. Zheng, A.L.T., Abdullah, C.A.C., Chung, E.L.T. et al. *Int. J. Environ. Sci. Technol* 20 (2023) 5753–5772. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04354-x>

4. C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.

5. A. M. Gutierrez, T. D. Dziubla, and J. Z. Hilt. *Rev. Environ. Health* 32(1–2) (2017) 111–117. <https://doi.org/10.1515/reveh-2016-0063>.

6. S. K. Panda et al., *Environ. Chem. Lett.* 19(3) (2021) 2487–2525. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>.

7. L. Mohammed, H. G. Goma, D. Ragab, and J. Zhu. *Particuology* 30 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.06.001>.

8. K. Kavosi Rakati, M. Mirzaei, S. Maghsoodi, and A. Shahbazi. *Int. J. Biol. Macromol* 130 (2019) 1025–1045. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.033>.

9. J. Xia, A. Wang, X. Liu, and Z. Su. *Appl. Surf. Sci* 257(23) (2011) 9724–9732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.114>.

10. O. Dlugosz, K. Szostak, M. Krupiński, and M. Banach. *Int. J. Environ. Sci. Technol* 18(3) (2021) 561–574. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02852-4>.

11. N. T. Nguyen, N. T. Nguyen, and V. A. Nguyen. *Adv. Polym. Technol* 2020 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.155/2020/3892694>.

12. A. Sirivat and N. Paradee. *Mater. Des.* 181 (2019) 107942. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107942>.

13. Á. de J. Ruiz-Baltazar, Set et al. *Results Phys* 12 (2019) 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.037>.

14. V. M. Thanh et al. *J. Nanomater.*, 2020, 2020, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2020/8875471>.

15. N. Thị Lan et al., *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 11(4) (2022) 44–49. <https://doi.org/10.51316/jca.2022.068>

16. H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, D. Lambert, M. Crine, and B. Heinrichs. *Alexandria Engineering Journal* 52 (2013) 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005>.

17. D. Nasuhoglu, V. Yargeau, and D. Berk, *J. Hazard. Mater.* 186(1) (2011) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.080>.

18. N. Roy, S. A. Alex, N. Chandrasekaran, K. Kannabiran, and A. Mukherjee. *J. Environ. Manage* 303 (2022) 114128. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114128>.

19. P. Liu, Y. Liu, W. Ye, J. Ma, and D. Gao. *Nanotechnology*, 27(22) (2016) 225403. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/22/225403>.

20. Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, and W. Yan. *Chem. Eng. J* 142(2) (2008) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.009>.

21. I. Kazeminezhad and A. Sadollahkhani. *Mater. Lett* 120 (2014) 267–270. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.118>.

22. S. Goktas and A. Goktas. *J. Alloys Compd* 863 (2021) 158734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>.