

# Tổng hợp vật liệu composite từ tính Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> làm vật liệu kháng khuẩn và xúc tác cho phản ứng khử 4-Nitrophenol

Lê Thị Ngọc Hoa<sup>1,2</sup>, Võ Huỳnh Trà My<sup>1,2</sup>, Phạm Thị Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyễn Lê Kim Phụng<sup>3</sup>, Vũ Năng An<sup>1,2,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt và sau đó sử dụng để tổng hợp composite Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO) từ tính có kích thước nanomet. Vật liệu Ag/CFO cũng được chế tạo bằng kỹ thuật thủy nhiệt dung dịch AgNO<sub>3</sub> có chứa CFO và được khảo sát để làm chất xúc tác khử 4-nitrophenol (4-NP). Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp bao gồm giải phổ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), ảnh phân bố nguyên tố (EDX mapping) và từ kế mẫu rung (VSM). Vật liệu composite Ag/CFO có dạng hạt với đường kính trung bình khoảng 25 – 28 nm. Tuy hàm lượng Ag trong Ag/CFO nhỏ (0,34% nguyên tử) nhưng vật liệu có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt của NaBH<sub>4</sub>, với hiệu suất phản ứng lớn hơn 99% chỉ trong thời gian một phút. Trong phản ứng này, thành phần Ag trong Ag/CFO đóng vai trò chuyển electron trực tiếp từ ion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sang 4-NP, để tạo thành 4-aminophenol (4-AP). Ngoài ra, vật liệu Ag/CFO cũng cho thấy hiệu quả kháng khuẩn tốt đối với cả 2 chủng vi khuẩn Gram dương *Staphylococcus aureus* và Gram âm *Pseudomonas aeruginosa*.

**Từ khoá:** Composite Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, phản ứng khử 4-nitrophenol, thủy nhiệt, vật liệu kháng khuẩn

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam, Việt Nam

## Liên hệ

**Vũ Năng An**, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: vn.an@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 14-3-2023
- Ngày sửa đổi: 18-6-2023
- Ngày chấp nhận: 23-10-2024
- Ngày đăng: 31-12-2024

## DOI:



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## 1 MỞ ĐẦU

2 Xử lý nước thải công nghiệp, đặc biệt là nguồn nước  
3 thải từ công nghiệp dệt may đang là một trong những  
4 vấn đề cấp thiết mà các nhà môi trường phải đối mặt.  
5 Thành phần gây ô nhiễm chính trong nguồn nước  
6 thải này bao gồm nhiều loại thuốc nhuộm hữu cơ<sup>1</sup>,  
7 một số các kim loại nặng như chì, crom, nikel, arsen  
8 và nitrophenol. Nitrophenol là các hợp chất hữu cơ  
9 nhân tạo, độc hại, được sử dụng rộng rãi trong các  
10 ngành công nghiệp hóa chất để sản xuất thuốc trừ sâu,  
11 dược phẩm và thuốc nhuộm tổng hợp<sup>2</sup>. Sau quá trình  
12 sản xuất, dư lượng của các hợp chất này tồn tại dưới  
13 dạng hòa tan ổn định trong nước và được thải ra môi  
14 trường. Vì vậy, đây được xem là những chất ô nhiễm  
15 phổ biến có trong các nguồn nước tự nhiên, cũng như  
16 nước thải công nghiệp. Trong nhóm nitrophenol, 4-  
17 nitrophenol (4-NP) là một đồng phân quan trọng và  
18 đã được cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) xếp  
19 vào loại chất ô nhiễm độc hại nghiêm trọng<sup>3</sup>, do có  
20 độc tính cao và không bị phân hủy sinh học. Khi bị  
21 phơi nhiễm trực tiếp với 4-NP có thể gây tổn thương  
22 tế bào máu, tổn thương hệ thần kinh trung ương, tác  
23 động gây đột biến đối với sinh vật, đồng thời đây cũng  
24 là hóa chất có khả năng gây ung thư cho con người<sup>4-6</sup>.  
25 Chính vì lý do đó, đã có rất nhiều các nghiên cứu được  
26 thực hiện nhằm loại bỏ 4-NP ra khỏi nguồn nước,

như phương pháp hấp phụ nhờ than hoạt tính<sup>7,8</sup>, quá  
trình ozon hóa<sup>9</sup>, quá trình khử nitrat<sup>10</sup>, quá trình  
Fenton chuyển điện tích<sup>11</sup>, cảm biến điện hóa<sup>12</sup>, v.v..  
Hiện nay, hướng nghiên cứu đang thu hút được nhiều  
sự quan tâm đó là thực hiện phản ứng khử 4-NP độc  
hại để tạo thành 4-aminophenol (4-AP) thân thiện với  
môi trường<sup>13,14</sup>. Không những vậy, 4-AP còn là một  
loại aminoaromatic thiết yếu trong ngành dược phẩm,  
là tiền chất quan trọng cho việc sản xuất các loại thuốc  
khác nhau như paracetamol, phenacetin, acetanilide,  
v.v.<sup>15</sup>.

Trong vài thập kỷ vừa qua, các hạt nano bạc (Ag NPs)  
đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu  
do chi phí chế tạo thấp, hiệu quả cao cùng các đặc  
tính quang học và điện tử độc đáo. Vật liệu này cho  
thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực như  
chất xúc tác<sup>16,17</sup>, chất kháng khuẩn<sup>18</sup>, lớp phủ dẫn  
điện và cảm biến<sup>19</sup>. Ứng dụng quan trọng của Ag NPs  
được nghiên cứu những năm gần đây là sử dụng làm  
xúc tác dị thể cho các phản ứng hóa học, nhất là các  
phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ hay các hợp  
chất nitro có chứa vòng thơm gây ô nhiễm môi trường  
nước. Chất xúc tác là Ag NPs có khả năng phản ứng  
cao, có tính chọn lọc, tính ổn định cũng như chi phí  
tổng hợp Ag NPs thấp so với các hạt nano kim loại quý  
khác như Au, Pt, Pd, v.v.. Đặc biệt, Ag NPs có diện tích

**Trích dẫn bài báo này:** Hoa L T N, My V H T, Giang P T T, Phụng N L K, An V N. **Tổng hợp vật liệu composite từ tính Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> làm vật liệu kháng khuẩn và xúc tác cho phản ứng khử 4-Nitrophenol.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; (0):1-12.

53 bề mặt lớn, bề mặt giàu điện tích nên dễ dàng tham gia  
 54 vào quá trình khử màu thuốc nhuộm. Tuy nhiên, do  
 55 có tương tác Van der Waals cùng năng lượng bề mặt  
 56 cao nên Ag NPs dễ bị kết tụ thành các khối có kích  
 57 thước lớn. Điều này đã hạn chế phạm vi ứng dụng và  
 58 làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác của chúng<sup>20</sup>. Một  
 59 thách thức khác là quá trình tách xúc tác Ag NPs khỏi  
 60 dung dịch sau phản ứng khá khó khăn, đòi hỏi các kỹ  
 61 thuật ly tâm hoặc lắng lọc ở giai đoạn hậu xử lý phức  
 62 tạp, tốn kém. Đây là một trở ngại lớn về mặt kinh tế  
 63 khi ứng dụng xúc tác Ag NPs ở quy mô lớn.  
 64 Chính vì vậy, để khắc phục các nhược điểm trên, một  
 65 giải pháp đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm trong  
 66 thời gian qua đó là chế tạo một tổ hợp vật liệu dị thể  
 67 có từ tính trên cơ sở  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  và Ag NPs<sup>21-24</sup>. Với  
 68 bản chất là loại vật liệu từ cứng,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có các tính  
 69 chất như hằng số dị hướng cao, độ từ hóa bão hòa  
 70 cao, từ tính cao, ổn định hóa học cùng quy trình tổng  
 71 hợp đơn giản<sup>25,26</sup> sẽ đóng vai trò làm giá mang giúp  
 72 ổn định, tăng khả năng phân tán của Ag NPs. Điều  
 73 này không những giúp gia tăng hoạt tính xúc tác của  
 74 Ag NPs mà còn giúp cho việc tách chúng ra khỏi hỗn  
 75 hợp phản ứng dễ dàng và hiệu quả khi sử dụng từ  
 76 trường bên ngoài. Năm 2014, Kooti và cộng sự<sup>22</sup> đã  
 77 chế tạo tổ hợp vật liệu dị thể giữa  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  và Ag NPs  
 78 thông qua cầu nối polyaniline (PANI). Trong nghiên  
 79 cứu này,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @PANI được điều chế thông qua  
 80 phương pháp trùng hợp in-situ anilin trên bề mặt  
 81  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sau đó Ag NPs lại được tiếp tục gắn trên  
 82 bề mặt PANI bằng phương pháp khử hóa học. Mặc dù  
 83 tính dẫn điện, hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-  
 84 nitrophenol và khả năng kháng khuẩn của tổ hợp vật  
 85 liệu được tăng cường nhưng sự có mặt của các thành  
 86 phần không từ tính là PANI và Ag NPs đã làm cho tính  
 87 chất từ của vật liệu giảm đáng kể. Năm 2018, Hara và  
 88 cộng sự đã chế tạo được vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @Ag đơn  
 89 phân tán, với kích thước hạt trung bình khoảng 5,5  
 90 nm và có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt từ một quy  
 91 trình phân hủy nhiệt hai giai đoạn. Tuy nhiên, từ tính  
 92 của vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  và  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @Ag trong nghiên  
 93 cứu này khá thấp khi giá trị độ từ hóa bão hòa ( $M_s$ ) lần  
 94 lượt là 11 emu.  $\text{g}^{-1}$  và 3,3 emu.  $\text{g}^{-1}$ . Điều này gây khó  
 95 khăn cho quá trình thu hồi xúc tác sau khi xử lý nước  
 96 ô nhiễm<sup>21</sup>. Gần đây nhất, Li và cộng sự đã sử dụng  
 97  $\text{SiO}_2$  bao bọc bề mặt các hạt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tạo cấu trúc lõi-  
 98 vỏ (core-shell) để làm giá mang cho Ag NPs. Vật liệu  
 99 tạo thành có hình thái giống quả dâu tây và được ứng  
 100 dụng làm chất nền trong phân tích tán xạ Raman tăng  
 101 cường bề mặt có độ nhạy cao<sup>23</sup>. Việc sử dụng cầu nối  
 102 PANI và  $\text{SiO}_2$  cho thấy hiệu quả trong việc cố định  
 103 và phân tán Ag NPs lên bề mặt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Tuy nhiên,  
 104 trong các nghiên cứu này PANI và  $\text{SiO}_2$  gần như bao  
 105 phủ toàn bộ bề mặt hạt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , từ đó làm giảm đáng

106 kể từ tính của tổ hợp vật liệu Ag/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ngoài  
 107 ra, các nghiên cứu trên cũng sử dụng các hóa chất  
 108 đắt tiền, chất khử độc hại không thân thiện với môi  
 109 trường cùng quy trình phức tạp, nhiều giai đoạn. Tại  
 110 Việt Nam, các nghiên cứu về tổ hợp vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
 111 và Ag NPs hiện nay còn rất hạn chế. Gần đây nhất  
 112 là một số những nghiên cứu chế tạo tổ hợp vật liệu  
 113  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -Ag<sup>27</sup> và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag<sup>28</sup> bằng phương pháp  
 114 đồng kết tủa và khử hóa học. Tuy nhiên, tương tự  
 115 như các nghiên cứu trên thế giới, nhược điểm của các  
 116 tổ hợp vật liệu này là có từ tính khá thấp. Điều này  
 117 dẫn đến hạn chế trong việc thu hồi và tái sử dụng khi  
 118 vật liệu được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác xử lý  
 119 các loại phẩm nhuộm hữu cơ hay các hợp chất nitro  
 120 có trong môi trường nước.

121 Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp Ag/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
 122 đã được chế tạo thành công bằng một quá trình hai  
 123 giai đoạn, bao gồm tổng hợp hạt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  có kích  
 124 thước nanomet bằng phương pháp thủy nhiệt và gắn  
 125 kết Ag NPs lên bề mặt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Sự gắn kết Ag NPs  
 126 lên  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cũng được thực hiện bằng kỹ thuật thủy  
 127 nhiệt trực tiếp huyền phù của  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  trong dung  
 128 dịch  $\text{AgNO}_3$ . Cả hai giai đoạn tổng hợp đều đơn giản,  
 129 thân thiện với môi trường cùng các hóa chất đều là  
 130 loại thông dụng, dễ kiếm và giá thành rẻ. Ngoài ra,  
 131 việc không sử dụng thêm bất kỳ tác nhân tạo cầu nối  
 132 nào giữa hai thành phần Ag NPs và  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sẽ làm  
 133 hạn chế đáng kể sự thay đổi từ tính của vật liệu tổ  
 134 hợp Ag/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  so với pha nền  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ban đầu.  
 135 Đây chính là điểm khác biệt và cũng là tính mới của  
 136 nghiên cứu này so với các nghiên cứu trước đây<sup>21-24</sup>.  
 137 Vật liệu Ag/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tạo thành đã được khảo sát cả về  
 138 cấu trúc, hình thái, từ tính và hoạt tính xúc tác trong  
 139 phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi có mặt  $\text{NaBH}_4$  là  
 140 chất cho electron.

## 141 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 142 Vật liệu

143 Hợp chất 4-nitrophenol (4-NP, 99,0%) sử dụng trong  
 144 nghiên cứu này là hàng thương mại của Sigma-  
 145 Aldrich. NaOH (98,0%),  $\text{AgNO}_3$  (99,8%) cùng hai  
 146 tiền chất của cobalt và sắt là cobalt (II) nitrate hexahy-  
 147 drate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,0%) và iron (III) chloride  
 148 hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,0%) đều là dạng thương  
 149 mại có xuất xứ Trung Quốc. Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  
 150 99,5%) là dung môi tinh khiết được cung cấp bởi hãng  
 151 Chemsol, Việt Nam. Tất cả hóa chất được sử dụng  
 152 trực tiếp, không cần phải tinh chế lại và nước khử ion  
 153 (nước DI) được dùng để pha các dung dịch trong quá  
 154 trình thực nghiệm.

155 **Phương pháp nghiên cứu**

156 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của mẫu  
 157 dạng bột được phân tích ở độ phân giải là  $4\text{ cm}^{-1}$ ,  
 158 trong vùng số sóng từ  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  trên thiết bị  
 159 quang phổ Thermo Fisher SCIENTIFIC (Mỹ). Khoảng  
 160  $2 - 3\text{ mg}$  mẫu bột được ép viên với KBr với tỉ lệ khối  
 161 lượng là 1:100 ở lực nén  $250\text{ kN}$ . Giảm độ nhiễu xạ  
 162 tia X dạng bột (PXRD) với đối âm cực là đồng (Cu)  
 163 giúp xác định cấu trúc tinh thể và thành phần pha của  
 164 các mẫu dạng bột trong nghiên cứu này được phân  
 165 tích trên máy D2 PHASER (Bruker, Đức), với góc  
 166 quét  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$  và bước chuyển  $0,02^\circ/\text{phút}$ .  
 167 Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh FE-  
 168 SEM, được chụp trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc  $5,0$   
 169 kV. Hàm lượng cũng như sự phân bố các nguyên tố  
 170 hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ  
 171 EDX cùng với ảnh EDX mapping, sử dụng hệ EMAX  
 172 ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Các giá trị  
 173 độ từ hóa bão hòa ( $M_s$ ), độ từ dư ( $M_r$ ), lực kháng  
 174 từ ( $H_c$ ) và đường cong từ trễ được phân tích bằng  
 175 phương pháp từ kế mẫu rung (VSM) trên thiết bị Sys-  
 176 tem ID:EV11, SN:2010062. Phép phân tích được thực  
 177 hiện tại nhiệt độ phòng với giá trị từ trường ngoài -  
 178  $12000$  đến  $+12000\text{ Oe}$ . Phổ UV-Vis được đo bằng máy  
 179 UV-Vis V-670, trong vùng bước sóng từ  $200 - 800\text{ nm}$ ,  
 180 với tốc độ  $400\text{ nm}/\text{phút}$ .

181 **Quy trình tổng hợp  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO)**

182 Vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được tổng hợp bằng phương pháp  
 183 thủy nhiệt dựa trên việc cải thiện quy trình đã được  
 184 công bố trước đây của nhóm chúng tôi<sup>29</sup>. Đầu tiên,  
 185  $10,0\text{ mL}$  nước DI được cho vào beaker đã chứa sẵn hai  
 186 muối kim loại gồm  $1,520\text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $2,810$   
 187  $\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (tỉ lệ mol hai muối Co và Fe là 1:2). Hỗn  
 188 hợp được siêu âm trong khoảng  $15$  phút trong bể siêu  
 189 âm Elma S 100 H cho đến khi các chất rắn tan hoàn  
 190 toàn. Tiếp đến,  $100\text{ mL}$  dung dịch NaOH  $1\text{ M}$  được  
 191 thêm vào dung dịch trên và dung dịch tiếp tục được  
 192 siêu âm thêm  $1$  giờ. Sau quá trình này, trong dung  
 193 dịch đã xuất hiện kết tủa. Kết tủa sau đó được để lắng  
 194 và phần dung dịch phía trên được gạn bỏ. Quá trình  
 195 lắng, gạn rửa kết tủa được tiến hành tiếp tục cho đến  
 196 khi còn lại  $60\text{ mL}$  hỗn hợp có  $\text{pH} = 7$ . Sau đó, hỗn hợp  
 197 được cho vào bình Teflon-thép không gỉ và tiến hành  
 198 thủy nhiệt ở  $150^\circ\text{C}$  trong  $4$  giờ. Kết thúc thời gian, hệ  
 199 thủy nhiệt được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Chất  
 200 rắn sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước  
 201 DI và ethanol; sau đó được mang đi sấy khô ở  $90^\circ\text{C}$ ,  
 202 thu được mẫu bột màu đen (CFO).

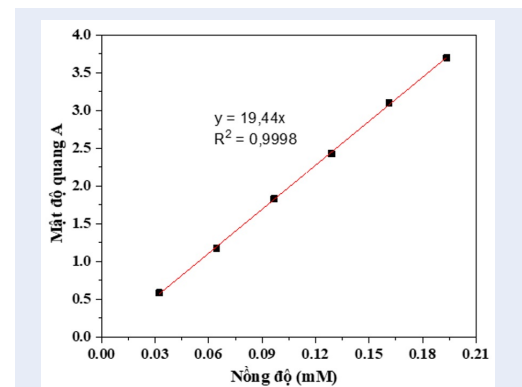
203 **Quy trình tổng hợp  $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Ag/CFO)**

204 Vật liệu  $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Ag/CFO) trong nghiên cứu  
 205 này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

206 Đầu tiên, huyền phù CFO được chế tạo bằng cách  
 207 phân tán  $0,15\text{ g CFO}$  vào  $30,0\text{ mL}$  nước DI. Song song  
 208 với quá trình đó, dung dịch  $\text{Ag}^+$  cũng được chuẩn bị  
 209 bằng cách hòa tan  $0,15\text{ g AgNO}_3$  vào  $30,0\text{ mL}$  nước  
 210 DI. Tiếp đến, dung dịch  $\text{Ag}^+$  được cho vào huyền phù  
 211 CFO và hỗn hợp được siêu âm trong  $30$  phút bằng bể  
 212 siêu âm Elma S 100 H ở tần số là  $37\text{ kHz}$ . Sau đó, hỗn  
 213 hợp được cho vào bình Teflon-thép không gỉ và tiến  
 214 hành thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong  $1$  giờ. Kết thúc thời  
 215 gian phản ứng hệ được làm nguội đến nhiệt độ phòng.  
 216 Sản phẩm rắn được lọc rửa nhiều lần bằng nước DI và  
 217 ethanol, sau đó được sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  cho đến khi khối  
 218 lượng không đổi để thu được vật liệu  $\text{Ag}/\text{CFO}$  dạng  
 219 bột.

220 **Khảo sát hoạt tính xúc tác khử 4-NP**

221 Hoạt tính xúc tác của vật liệu CFO và  $\text{Ag}/\text{CFO}$  được  
 222 khảo sát thông qua phản ứng khử 4-NP thành 4-AP.  
 223 Đầu tiên, hỗn hợp gồm  $0,1\text{ mL}$  4-NP ( $0,005\text{ mol. L}^{-1}$ )  
 224 và  $2,0\text{ mL}$  nước DI được trộn với  $1,0\text{ mL NaBH}_4$  ( $0,2$   
 225  $\text{mol. L}^{-1}$ ). Tiếp đến,  $60\ \mu\text{L}$  huyền phù của CFO hoặc  
 226  $\text{Ag}/\text{CFO}$  ( $2\text{ mg. mL}^{-1}$ ) được cho vào dung dịch trên  
 227 để xúc tác cho phản ứng xảy ra. Sự thay đổi nồng độ  
 228 của 4-NP được xác định bằng phổ UV-Vis thông qua  
 229 sự thay đổi cường độ hấp thụ của đỉnh ở vị trí  $400$   
 230  $\text{nm}$  theo thời gian và phương trình đường chuẩn của  
 231 4-NP (Hình 1). Sau khi kết thúc phản ứng, vật liệu  
 232 được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm  
 233 và được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Sau đó,  
 234 xúc tác được sấy khô ở  $90^\circ\text{C}$  cho đến khi khối lượng  
 235 không đổi và tiếp đến là thực hiện lại phản ứng trong  
 236 điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng thu hồi và  
 237 tái sử dụng của vật liệu  $\text{Ag}/\text{CFO}$  trong phản ứng khử  
 4-NP được đánh giá qua bảy chu kỳ sử dụng.



Hình 1: Đồ thị nồng độ 4-NP theo mật độ quang A

**239 Khảo sát khả năng kháng khuẩn**

240 Khả năng kháng vi khuẩn Gram dương *Staphylococ-*  
 241 *cus aureus* (*S. aureus*) và vi khuẩn Gram âm *Pseu-*  
 242 *domonas aeruginosa* (*P. a eruginosa*) của vật liệu được  
 243 khảo sát bằng phương pháp đo đường kính vòng  
 244 kháng khuẩn. Đầu tiên thực hiện hoạt hóa vi khuẩn  
 245 bằng cách cho 100  $\mu$ L tế bào vi khuẩn cần hoạt hóa  
 246 vào 5 mL môi trường LB Agar. Dung dịch được để  
 247 vào tủ ấm ở 37°C trong 24 giờ. Sau 24 giờ, dung dịch  
 248 sẽ đục hơn do vi khuẩn đã được hoạt hóa. Kế đến là  
 249 rải vi khuẩn để lấy khuẩn lạc bằng cách đổ môi trường  
 250 LB Agar ra các đĩa petri và chờ môi trường khô thành  
 251 thạch. Sau đó dùng que cấy rìa, thực hiện cấy rìa vi  
 252 khuẩn đã được hoạt hóa trên đĩa thạch rồi cho vào tủ  
 253 ấm 37 °C trong 24 giờ. Bước cuối cùng của quá trình  
 254 là thực hiện thí nghiệm vòng kháng khuẩn.

**255 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

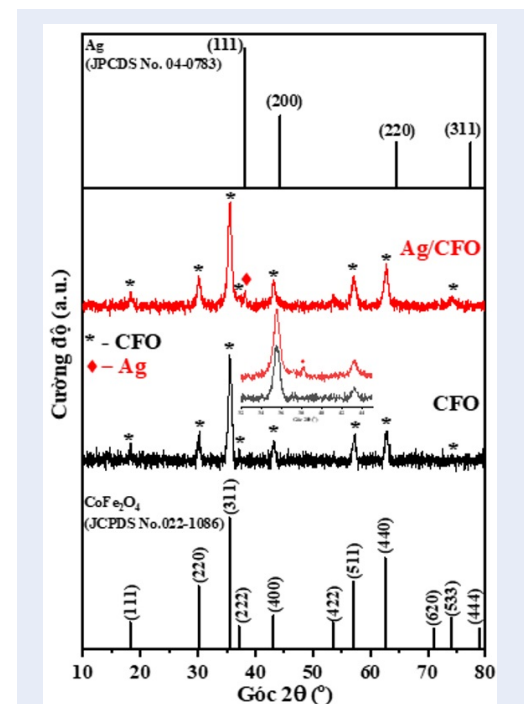
**256 Giảm đồ PXRD và phổ FT-IR**

257 Hình 2 là giảm đồ nhiễu xạ tia X (PXRD) của CFO và  
 258 Ag/CFO. Vật liệu CFO xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ  
 259 tại vị trí góc  $2\theta = 18,3^\circ; 30,1^\circ; 35,5^\circ; 37,1^\circ; 43,1^\circ;$   
 260  $53,5^\circ; 57,0^\circ; 62,6^\circ$  và  $74,0^\circ$  tương ứng với các mặt  
 261 mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511),  
 262 (440) và (533), đặc trưng cho cấu trúc spinel ferrite  
 263 của  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS no. 022-1086). Ngoài các đỉnh  
 264 nhiễu xạ đặc trưng của CFO, vật liệu Ag/CFO còn có  
 265 sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ tại vị trí  $2\theta = 38,1^\circ$   
 266 tương ứng với mặt mạng (111), đặc trưng cho cấu trúc  
 267 lập phương tâm mặt của nano Ag (JPCDS no. 04-  
 268 0783).

269 Cấu trúc hóa học của cả hai vật liệu CFO và Ag/CFO  
 270 được khảo sát bằng phổ FT-IR (Hình 3). Mũi bầu rộng  
 271 trong vùng  $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  và mũi tại  $1627 \text{ cm}^{-1}$   
 272 xuất hiện trong phổ FT-IR của cả hai vật liệu là đặc  
 273 trưng cho dao động kéo giãn và biến dạng của liên  
 274 kết O-H trong phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  bị hấp phụ trong mẫu.  
 275 Mũi hấp thụ tại  $584 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động  
 276 kéo giãn của liên kết kim loại - oxy trong mạng tứ  
 277 diện ( $M_{tu dien-O}$ ), trong khi đó mũi tại  $400 \text{ cm}^{-1}$  đặc  
 278 trưng cho dao động kéo giãn của liên kết kim loại -  
 279 oxy trong mạng bát diện ( $M_{bat dien-O}$ )<sup>30</sup>.  $M_{tu dien-O}$   
 280 có số sóng cao hơn số sóng của  $M_{bat dien-O}$ , do giá trị  
 281 độ dài liên kết của  $M_{tu dien-O}$  nhỏ hơn của  $M_{bat dien-}$   
 282 O. Mũi tại  $1382 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo  
 283 giãn C=O của ion  $\text{CO}_3^{2-}$  trên bề mặt vật liệu. Nguyên  
 284 nhân có sự xuất hiện của mũi hấp thụ trên là do các  
 285 oxit sắt (III) hoặc sắt (III) hydroxit dễ bị carbon hóa  
 286 bởi  $\text{CO}_2$  trong khí quyển<sup>31</sup>. Phổ FT-IR của Ag/CFO  
 287 quan sát thấy mũi hấp thụ này dịch chuyển về số sóng  
 288 thấp hơn là  $1340 \text{ cm}^{-1}$  và có sự xuất hiện thêm một  
 289 mũi hấp thụ tại  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Đây có thể là tín hiệu của  
 290 liên kết C=O trong ion  $\text{COO}^-$ , sau khi các ion này tạo  
 291 ra sự tương tác với Ag có trong vật liệu<sup>32</sup>.

**Ảnh FE-SEM, phổ EDX và ảnh EDX mapping**

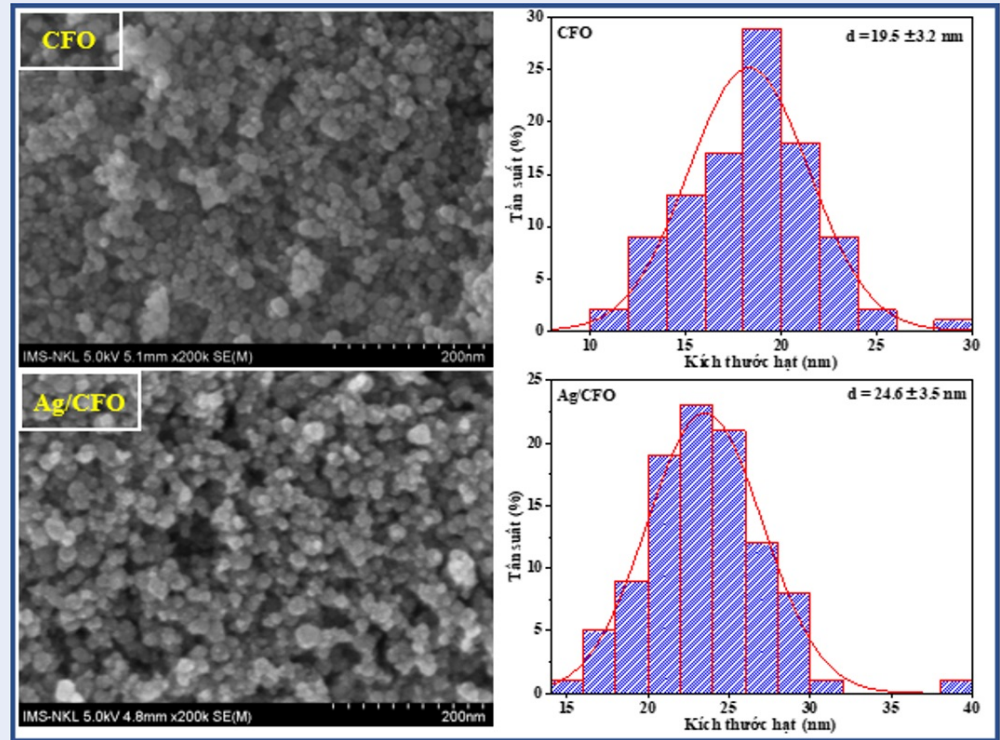
293 Hình 4 là ảnh FE-SEM cùng biểu đồ phân bố kích  
 294 thước của CFO và Ag/CFO. Vật liệu CFO chế tạo bằng  
 295 phương pháp thủy nhiệt có dạng hạt, ranh giới từng  
 296 đơn hạt không rõ ràng và các hạt có xu hướng kết  
 297 tụ thành từng cụm lớn. Kết quả ảnh FE-SEM cũng  
 298 cho thấy vật liệu Ag/CFO cũng có hình thái tương tự,  
 299 nhưng ranh giới giữa các đơn hạt Ag/CFO có phần  
 300 sắc nét hơn so với CFO. Biểu đồ phân bố kích thước  
 301 của cả hai vật liệu, thu được sau khi xử lý ảnh FE-  
 302 SEM bằng phần mềm ImageJ (phiên bản 1.53k) với số  
 303 lượng hạt phân tích là 100 hạt, cho thấy đường kính  
 304 trung bình của CFO là  $19,5 \pm 3,2 \text{ nm}$  nhỏ hơn so với  
 305 đường kính trung bình của Ag/CFO là  $24,6 \pm 3,5 \text{ nm}$ .



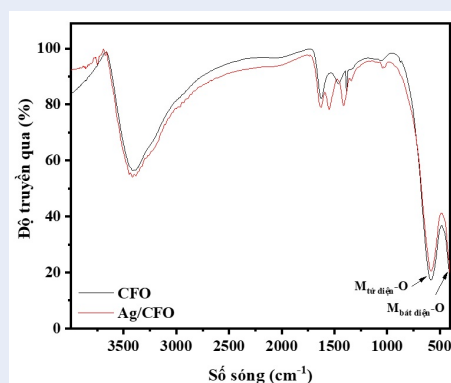
**Hình 2:** Giảm đồ PXRD của CFO và Ag/CFO

306 Hình 5 là phổ EDX cùng thành phần khối lượng và  
 307 nguyên tử của các nguyên tố trong CFO và Ag/CFO.  
 308 Phương pháp thủy nhiệt đã chế tạo được CFO có độ  
 309 tinh khiết cao, với thành phần chỉ gồm các nguyên tố  
 310 Co, Fe và O mà không xuất hiện các nguyên tố lạ. Kết  
 311 quả EDX của Ag/CFO cho thấy ngoài các nguyên tố  
 312 là Co, Fe, O thì có thêm Ag với hàm lượng theo khối  
 313 lượng là 1,27% và theo nguyên tử là 0,34%. Như vậy,  
 314 lượng Ag gắn trên CFO sau khi thủy nhiệt CFO trong  
 315 dung dịch  $\text{AgNO}_3$  là khá nhỏ. Đây có thể là nguyên  
 316 nhân làm cho hình thái của CFO và Ag/CFO gần  
 317 như không có sự thay đổi như đã thấy trong kết quả  
 318 ảnh FE-SEM. Ảnh EDX mapping của vật liệu Ag/CFO





Hình 4: Ảnh FE-SEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của CFO và Ag/CFO



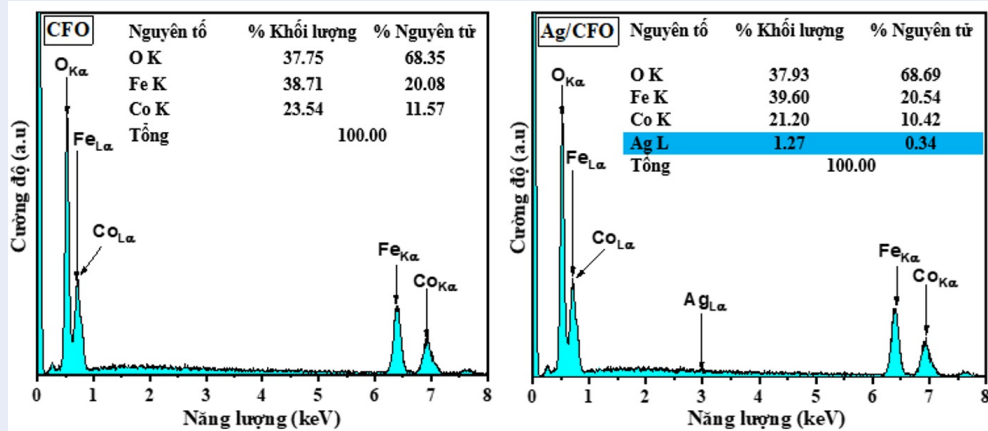
Hình 3: Phổ FT-IR của CFO và Ag/CFO

319 (Hình 6) cũng đã xác nhận sự tồn tại và phân bố đồng  
 320 đều của các nguyên tử Ag, Co, Fe và O trong cấu trúc  
 321 của vật liệu Ag/CFO.

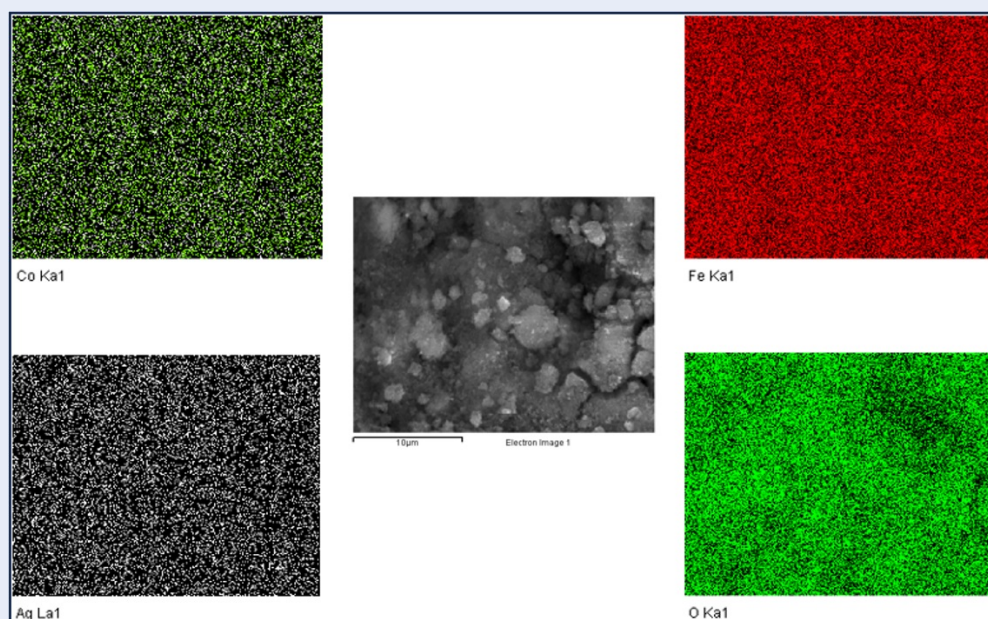
322 **Từ tính của vật liệu**

323 Tính chất từ của cả hai vật liệu CFO và Ag/CFO được  
 324 phân tích bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM).  
 325 Trong phương pháp này, mẫu đo dạng bột được gắn  
 326 vào đầu cuối của một thanh thủy tinh và được đặt giữa

327 hai cuộn dây cuốn ngược chiều, mắc nối tiếp. Toàn  
 328 bộ hệ thống được đặt trong từ trường một chiều đồng  
 329 nhất, tạo bởi hai cực của một nam châm điện. Tiếp  
 330 đến, thanh thủy tinh sẽ được chuyển động tịnh tiến  
 331 lên xuống ở một tần số nhất định, khi đó từ trường  
 332 do mẫu tạo ra sẽ gây nên sự biến thiên từ thông trong  
 333 hai cuộn dây và làm xuất hiện một suất điện động cảm  
 334 ứng. Theo định luật cảm ứng điện từ thì momen từ  
 335 của mẫu (M) sẽ liên hệ với suất điện động cảm ứng  
 336 theo công thức  $E = NS_m \cdot M$ , với N là số vòng dây và  
 337  $S_m$  là tiết diện vòng dây. Như vậy, thiết bị này cho  
 338 phép khảo sát sự phụ thuộc của từ độ vào cường độ  
 339 từ trường:  $M = f(H)$ , qua đó sẽ dựng được đường  
 340 cong từ trễ (VSM). Đường cong VSM cùng các giá trị  
 341 độ từ hóa bão hòa ( $M_s$ ), độ từ dư ( $M_r$ ) và lực kháng từ  
 342 ( $H_c$ ) của CFO và Ag/CFO được thể hiện trên Hình 7.  
 343 Kết quả cho thấy sự tồn tại của thành phần Ag không  
 344 có từ tính đã làm cho vật liệu Ag/CFO có giá trị  $M_s$   
 345 và  $M_r$  giảm trong khi  $H_c$  tăng so với CFO thuần. Tuy  
 346 nhiên, do hàm lượng Ag khá thấp nên giá trị  $M_r$  của  
 347 Ag/CFO chỉ giảm ít ( $5,3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) so với CFO. Giá  
 348 trị  $M_r$  giảm cho thấy từ dư của vật liệu Ag/CFO còn  
 349 lại sau khi từ trường về 0 là thấp hơn CFO. Giá trị  
 350  $H_c$  của Ag/CFO lớn hơn CFO, nghĩa là Ag/CFO cần  
 351 năng lượng từ trường để loại bỏ từ dư lớn hơn. Như  
 352 vậy, Ag cũng đã ảnh hưởng đến sự định hướng của



Hình 5: Phổ EDX của CFO và Ag/CFO



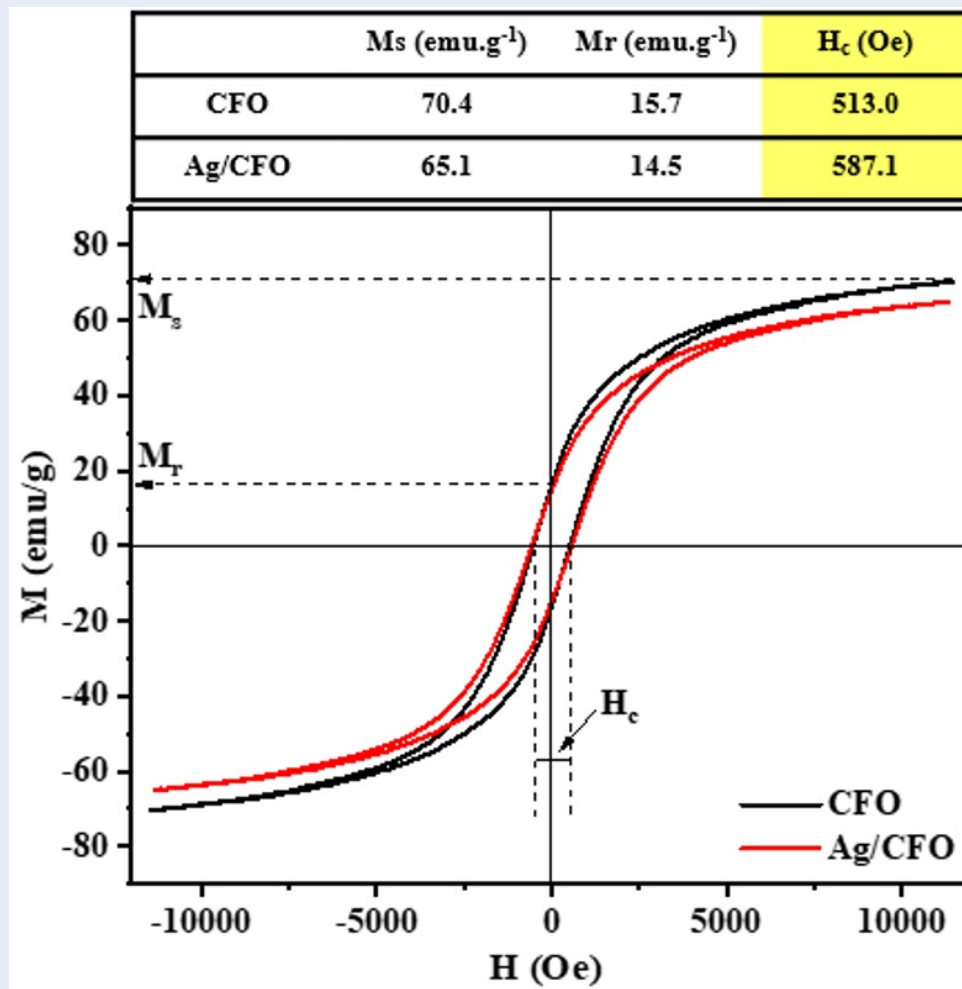
Hình 6: Bản đồ phân bố nguyên tố (EDX mapping) của Ag/CFO

353 các momen từ trong vật liệu. Mặc dù từ tính giảm  
 354 so với CFO nhưng Ag/CFO vẫn có giá trị từ hóa bão  
 355 hòa cao, cho thấy vật liệu này có thể dễ dàng tách khỏi  
 356 dung dịch bằng từ trường ngoài.

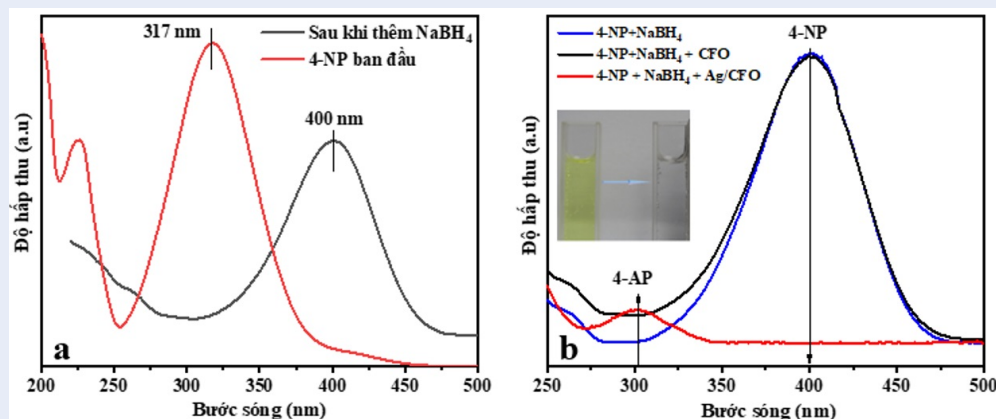
**357 Hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP**

358 Hoạt tính xúc tác của vật liệu CFO và Ag/CFO được  
 359 khảo sát trong phản ứng khử 4-NP khi có mặt lượng  
 360 dư  $\text{NaBH}_4$ . Trong phản ứng khử này, quá trình phản  
 361 ứng được đánh giá qua sự thay đổi cường độ của đỉnh  
 362 hấp thụ ở vị trí 400 nm trên phổ UV-Vis của 4-NP  
 363 theo thời gian. Kết quả phổ UV-Vis trên Hình 8a cho

364 thấy sau khi thêm  $\text{NaBH}_4$ , đỉnh hấp thụ đặc trưng của  
 365 4-NP ở bước sóng 317 nm đã dịch chuyển về bước  
 366 sóng 400 nm. Điều này là do sự hình thành của ion 4-  
 367 nitrophenolate từ 4-NP khi có mặt  $\text{NaBH}_4$ , kèm theo  
 368 là hiện tượng dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt  
 369 sang màu vàng sáng<sup>33</sup>. Dung dịch 4-NP bền và mùi  
 370 hấp thụ tại 400 nm gần như không thay đổi trong  
 371 suốt hơn 8 giờ. Khi sử dụng xúc tác là CFO thì sau  
 372 1 phút mùi hấp thụ ở bước sóng 400 nm, đặc trưng  
 373 của 4-nitrophenolate, không thay đổi, tức nồng độ  
 374 cũng không thay đổi. Tương tự dung dịch 4-NP, hiện  
 375 tượng này cũng giữ nguyên trong suốt hơn 8 giờ. Điều



Hình 7: Đường cong VSM của CFO và Ag/CFO



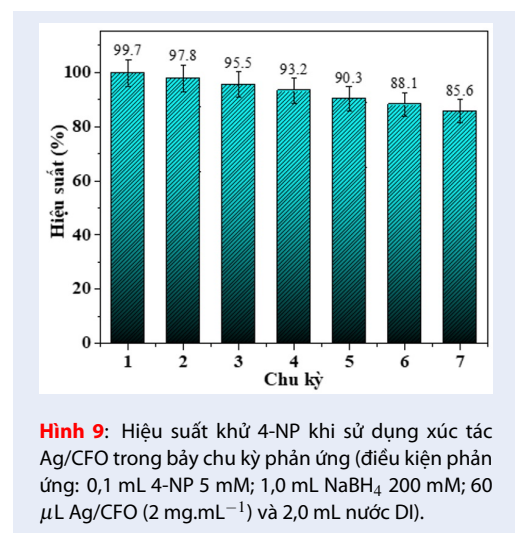
Hình 8: Phổ UV-Vis của dung dịch 4-NP ban đầu và sau khi thêm  $\text{NaBH}_4$  (a), sau một phút phản ứng với chất xúc tác là CFO và Ag/CFO (b) (hình chèn nhỏ là màu sắc dung dịch 4-NP sau một phút phản ứng với chất xúc tác là Ag/CFO).

đó cho thấy CFO gần như không có hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP. Ngược lại, khi sử dụng Ag/CFO thì đỉnh hấp thụ ở 400 nm trên phổ UV-Vis đã gần như biến mất hoàn toàn sau 1 phút, nồng độ 4-NP còn lại là 1%, đồng thời có sự xuất hiện một đỉnh mới tại khoảng 300 nm. Đây là đỉnh hấp thụ đặc trưng của 4-aminophenol (4-AP)<sup>34,35</sup>. Sau khi cô lập xúc tác nhờ từ trường bằng nam châm đất hiếm, dung dịch sau phản ứng (hình chèn nhỏ trong Hình 8b) trở nên trong suốt, không màu. Như vậy, phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi sử dụng xúc tác Ag/CFO đạt độ chuyển hóa gần như hoàn toàn. Sản phẩm 4-AP trong phản ứng này được tạo thành khi tác chất 4-NP nhận được electron từ các ion  $BH_4^-$ , được tạo ra sau quá trình ion hóa  $NaBH_4$ <sup>33</sup>. Tuy nhiên, quá trình chuyển electron từ chất cho là  $BH_4^-$  sang chất nhận là 4-NP bị khống chế về mặt động học do sự khác nhau về thế oxy hóa khử giữa cặp borate/borohydride và cặp 4-NP/4-AP<sup>36-38</sup>. Khi xúc tác Ag/CFO được thêm vào thì  $BH_4^-$  và 4-NP sẽ khuếch tán từ dung dịch đến hấp phụ trên bề mặt Ag/CFO. Thành phần Ag trong Ag/CFO sẽ đóng vai trò làm chất trung gian để chuyển electron. Quá trình chuyển electron này giúp cho phản ứng vượt được rào cản động học và tạo thành 4-AP<sup>39</sup>. Vật liệu Ag/CFO đóng vai trò chất xúc tác dị thể trong phản ứng này và mặc dù hàm lượng Ag trên bề mặt CFO (theo kết quả EDX) không cao nhưng Ag/CFO đã thể hiện hoạt tính xúc tác rất tốt. Hoạt tính xúc tác này gần như tương đương với các vật liệu tổ hợp của Ag trên các loại giá mang có từ tính được nghiên cứu gần đây<sup>40,41</sup>.

### 407 Khả năng tái sử dụng

408 Vật liệu Ag/CFO sau quá trình khảo sát đầu tiên được  
409 tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm đất hiếm và  
410 được rửa lại bằng nước và ethanol ba lần. Tiếp đến,  
411 sản phẩm rắn được cô lập, sấy khô ở 90°C đến khi  
412 khối lượng không đổi và thực hiện lại quá trình xúc  
413 tác trong điều kiện tương tự như ban đầu. Khả năng  
414 thu hồi và tái sử dụng của vật liệu Ag/CFO trong phản  
415 ứng khử 4-NP được đánh giá qua bảy chu kỳ sử dụng.  
416 Hiệu suất khử 4-NP khi có mặt xúc tác Ag/CFO trong  
417 bảy chu kỳ sử dụng được thể hiện trên Hình 9. Kết  
418 quả cho thấy hiệu suất phản ứng khử 4-NP có sự giảm  
419 nhẹ qua bảy lần phản ứng liên tiếp nhau. Trong lần  
420 phản ứng đầu tiên, hiệu suất phản ứng đạt 99,7% chỉ  
421 trong thời gian 1 phút. Tuy nhiên, ở lần phản ứng thứ  
422 bảy thì hiệu suất chỉ còn đạt 85,6%. Hình 10 là giản  
423 đồ PXRD và phổ FT-IR của Ag/CFO trước và sau khi  
424 sử dụng làm xúc tác trong bảy chu kỳ liên tiếp. Kết  
425 quả cho thấy cấu trúc tinh thể cùng thành phần của  
426 Ag/CFO vẫn được duy trì sau bảy lần sử dụng. Định

427 nhiều xạ ở vị trí  $2\theta = 38,1^\circ$ , đặc trưng cho nano Ag  
428 vẫn còn xuất hiện trên giản đồ PXRD. Phổ FT-IR của  
429 Ag/CFO sau xúc tác vẫn giữ nguyên các mũi hấp thụ  
430 mạnh tại  $584\text{ cm}^{-1}$  và  $400\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao  
431 động kéo giãn của liên kết kim loại – oxy trong mạng  
432 tứ diện và mạng bát diện. Ngoài ra, phân tích EDX  
433 của Ag/CFO sau bảy chu kỳ xúc tác liên tiếp (Hình 11)  
434 vẫn phát hiện được sự hiện diện của Ag với hàm lượng  
435 nguyên tử chiếm 0,27%, thấp hơn so với kết quả phân  
436 tích EDX của Ag/CFO trước khi xúc tác (0,34%). Điều  
437 này có thể là do xúc tác Ag/CFO bị hao hụt trong các  
438 lần thu hồi trong quá trình khảo sát, dẫn đến hiệu suất  
439 phản ứng có sự giảm nhẹ qua bảy chu kỳ sử dụng.  
440 Những kết quả trên cho thấy Ag/CFO có khả năng  
441 thu hồi và tái sử dụng tốt nhờ có độ ổn định cao trong  
442 điều kiện phản ứng. Điều này không những mang lại  
443 giá trị về mặt kinh tế, mà còn ngăn chặn sự phát sinh  
444 của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, được sinh ra do sự  
445 tồn dư của các chất xúc tác không được thu hồi sau  
446 các quá trình xử lý. Ngoài ra, ưu điểm của Ag/CFO  
447 trong nghiên cứu này là quy trình chế tạo đơn giản,  
448 không đòi hỏi các thiết bị chuyên dụng và chi phí thấp.  
449 So với xúc tác Ag NPs thuần được tổng hợp gần đây  
450 từ một số dịch chiết thực vật<sup>42,43</sup>, vật liệu Ag/CFO  
451 không những có hoạt tính xúc tác cao hơn mà còn có  
452 giá trị từ hóa bão hòa cao.

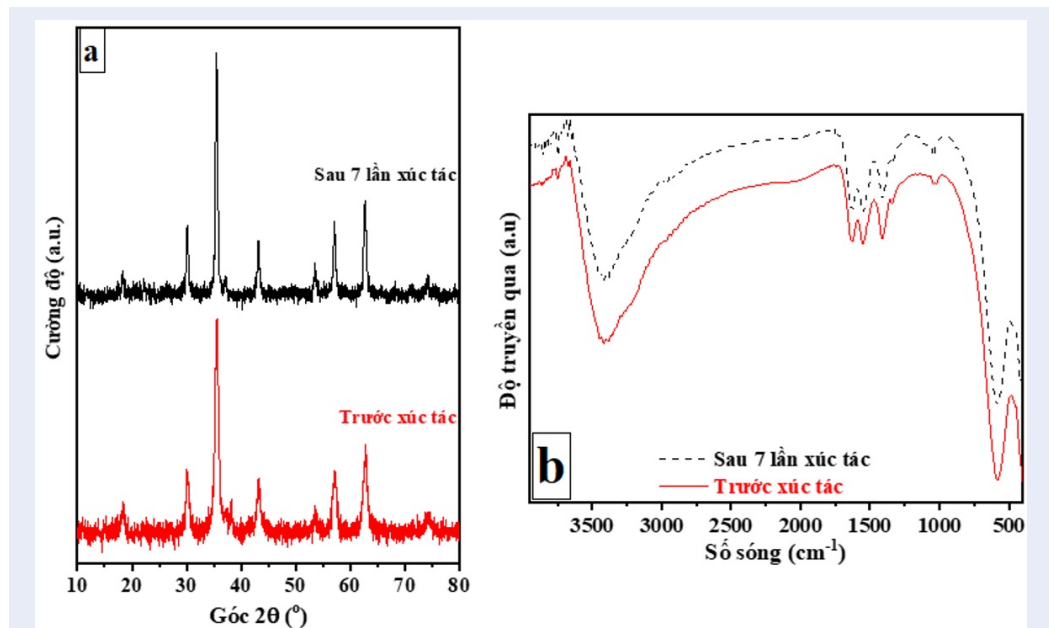


**Hình 9:** Hiệu suất khử 4-NP khi sử dụng xúc tác Ag/CFO trong bảy chu kỳ phản ứng (điều kiện phản ứng: 0,1 mL 4-NP 5 mM; 1,0 mL  $NaBH_4$  200 mM; 60  $\mu\text{L}$  Ag/CFO ( $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) và 2,0 mL nước DI).

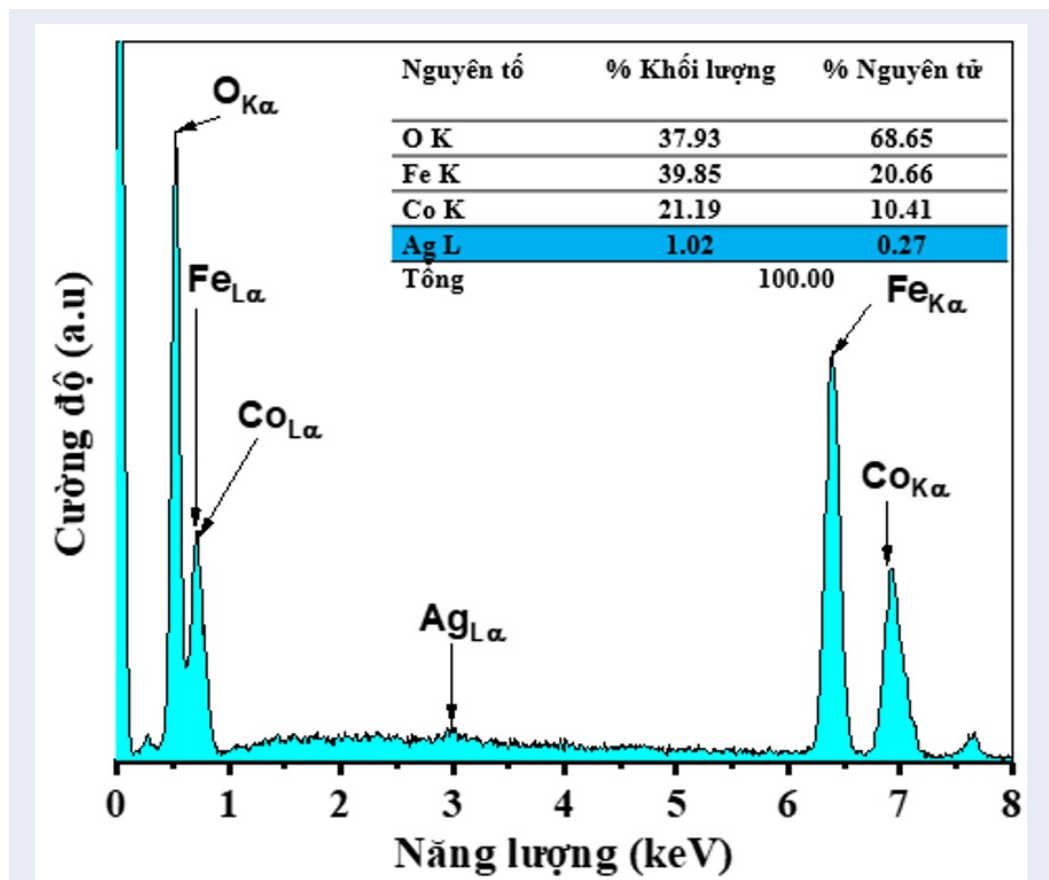
### 453 Khả năng kháng khuẩn

454 Trong phương pháp đo đường kính vòng kháng  
455 khuẩn, một lượng nhỏ ( $\sim 0,01\text{ g}$ ) vật liệu CFO và  
456 Ag/CFO được đặt lên mặt môi trường thạch có cấy  
457 vi khuẩn *P. aeruginosa* và *S. aureus* tại 3 vị trí khác  
458 nhau tại nhiệt độ phòng. Sau thời gian 24 giờ, vật  
459 liệu sẽ nhanh chóng khuếch tán trên môi trường thạch

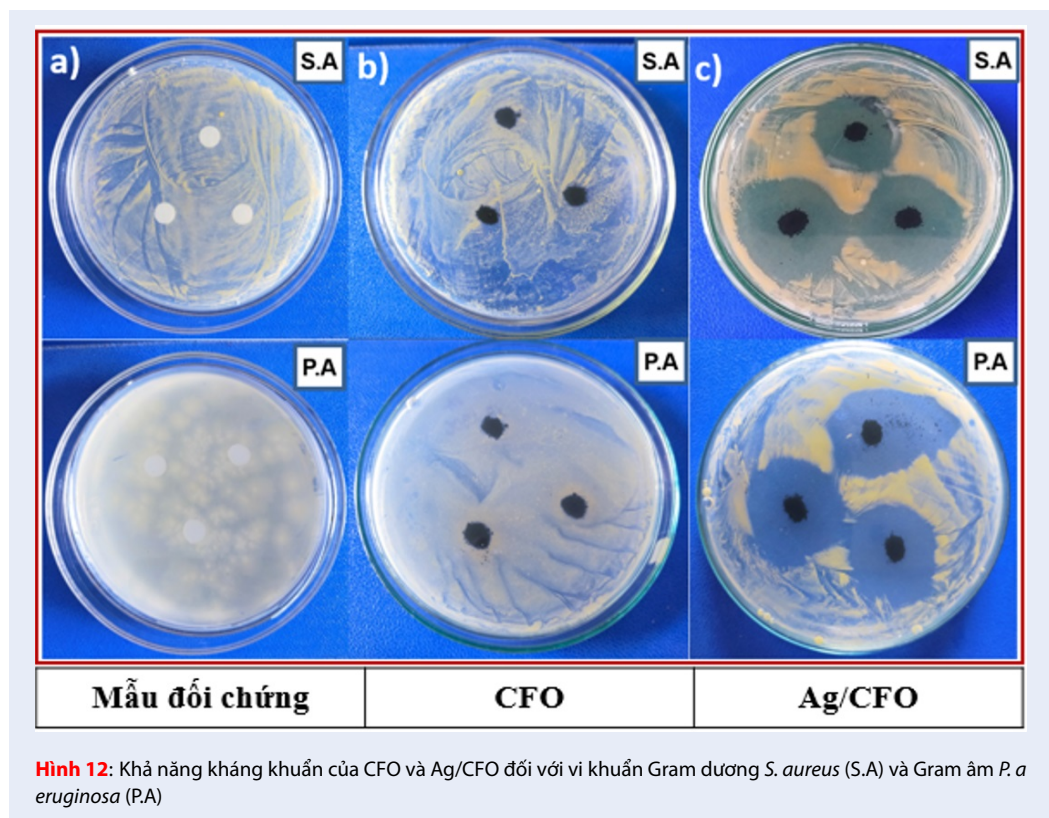




Hình 10: Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của Ag/CFO trước và sau bảy chu kỳ làm xúc tác cho phản ứng khử 4-NP.



Hình 11: Phổ EDX của Ag/CFO sau bảy chu kỳ làm xúc tác cho phản ứng khử 4-NP



**Hình 12:** Khả năng kháng khuẩn của CFO và Ag/CFO đối với vi khuẩn Gram dương *S. aureus* (S.A) và Gram âm *P. aeruginosa* (P.A)

460 và ức chế sự sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn,  
 461 tạo vòng kháng khuẩn. Tính kháng khuẩn mạnh hay  
 462 yếu tùy thuộc vào đường kính vòng kháng khuẩn lớn  
 463 hay nhỏ. Từ kết quả trên Hình 12, có thể thấy rằng  
 464 CFO không tạo được vòng kháng khuẩn đối với cả  
 465 vi khuẩn Gram âm và Gram dương, ngược lại vật liệu  
 466 Ag/CFO lại có khả năng kháng khuẩn tốt đối với cả hai  
 467 loại vi khuẩn này. So với mẫu đối chứng, vòng kháng  
 468 khuẩn của Ag/CFO có đường kính trung bình là  $29,40$   
 469  $\pm 2,12$  mm đối với chủng vi khuẩn *S. aureus*. Đối  
 470 với chủng vi khuẩn *P. aeruginosa*, đường kính vòng  
 471 kháng khuẩn trung bình là  $33,4 \pm 2,87$  mm. Điều này  
 472 cho thấy vật liệu Ag/ CFO có tiềm năng lớn trong việc  
 473 xử lý các vi khuẩn gây hại trong môi trường nước ô  
 474 nhiễm.

#### 475 **KẾT LUẬN**

476 Vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> từ tính đã được điều chế thành  
 477 công bằng quá trình thủy nhiệt dung dịch AgNO<sub>3</sub>  
 478 có chứa pha phân tán là CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Vật liệu tổ hợp  
 479 Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt với đường kính trung bình  
 480 khoảng 25 - 28 nm. Kết quả ảnh EDX mapping đã xác  
 481 nhận sự tồn tại và phân bố đồng đều của các nguyên  
 482 tử Ag, Co, Fe và O trong cấu trúc vật liệu. Đồng thời,  
 483 theo phổ EDX thì hàm lượng Ag chiếm 1,27 (% khối  
 484 lượng) và 0,34 (% nguyên tử). Mặc dù, lượng Ag gắn

485 trên pha CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là khá nhỏ, nhưng Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 486 có hoạt tính xúc tác rất tốt trong phản ứng khử 4-NP.  
 487 Phản ứng khử 4-NP thành 4-AP khi sử dụng xúc tác  
 488 Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt độ chuyển hóa gần như hoàn toàn  
 489 chỉ sau 1 phút phản ứng. Ngoài ra, khác với CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 490 không có khả năng kháng khuẩn, sự hiện diện của  
 491 Ag trong cấu trúc đã làm cho vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 492 có hoạt tính kháng khuẩn tốt đối với cả hai chủng vi  
 493 khuẩn Gram dương *Staphylococcus aureus* và vi khuẩn  
 494 Gram âm *Pseudomonas aeruginosa*. Về mặt từ tính,  
 495 vật liệu Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có giá trị  $M_s$  và  $M_r$  giảm trong  
 496 khi  $H_c$  tăng so với CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thuần. Tuy nhiên, giá trị  
 497  $M_s$  của Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vẫn khá cao ( $65,1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
 498 nên vật liệu này có thể dễ dàng tách khỏi dung dịch  
 499 xử lý bằng từ trường ngoài và tái sử dụng. Ngoài ra,  
 500 ưu điểm của Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong nghiên cứu này là  
 501 quy trình chế tạo đơn giản, không đòi hỏi các thiết  
 502 bị chuyên dụng và chi phí thấp. Các kết quả trên mở  
 503 ra tiềm năng ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh  
 504 vực xử lý các hợp chất nitrophenol và vi khuẩn độc  
 505 hại trong nước. Điều này không những ngăn chặn sự  
 506 phát sinh của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, được sinh  
 507 ra do sự tồn dư của các chất xúc tác không được thu  
 508 hồi sau các quá trình xử lý, mà còn mang lại giá trị về  
 509 mặt kinh tế.

## 510 LỜI CẢM ƠN

511 Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học  
512 Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã  
513 số U2022-27. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

## 514 DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

515 EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X  
516 FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier  
517 FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường  
518 UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến  
519 VSM: Từ kế mẫu rung  
520 PXRD: Nhiễu xạ tia X

## 521 XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

522 Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

## 523 ĐÓNG GÓP CÁC TÁC GIẢ

524 Võ Huỳnh Trà My, Phạm Thị Thu Giang, Nguyễn Lê  
525 Kim Phụng; thực nghiệm.  
526 Lê Thị Ngọc Hoa, Vũ Năng An: chuẩn bị bản thảo và  
527 chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## 528 TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 529 1. Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K. Hybrid treatment systems for  
530 dye wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2007;37(4):315-  
531 77;.
- 532 2. Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fen-  
533 ton and photo-Fenton processes. *J Photochem Photobiol A*  
534 *Chem*. 2005;170(1):83-95;.
- 535 3. Hidalgo A, León G, Gómez M, Murcia M, Gómez E, Giner C. Be-  
536 haviour of RO90 membrane on the removal of 4-nitrophenol  
537 and 4-nitroaniline by low pressure reverse osmosis. *J Water*  
538 *Process Eng*. 2015;7:169-75;.
- 539 4. Coche-Guerente L, Labbé P, Mengesaud V. Amplification of  
540 amperometric biosensor responses by electrochemical sub-  
541 strate recycling. 3. Theoretical and experimental study of the  
542 Phenol–Polyphenol oxidase system immobilized in laponite  
543 hydrogels and layer-by-layer self-assembled structures. *Anal*  
544 *Chem*. 2001;73(14):3206-18;.
- 545 5. Navarro AE, Cuizano NA, Portales RF, Llanos BP. Adsorptive re-  
546 moval of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked  
547 algae from aqueous solutions. *Sep Sci Technol*. 2008;43(11-  
548 12):3183-99;.
- 549 6. Yu S, Hu J, Wang J. Gamma radiation-induced degradation  
550 of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide  
551 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2010;177(1-  
552 3):1061-7;.
- 553 7. Gupta VK, Atar N, Yola ML, Üstündağ Z, Uzun L. A novel mag-  
554 netic Fe@Au core–shell nanoparticles anchored graphene oxide  
555 recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol  
556 compounds. *Water Res*. 2014;48:210-7;.
- 557 8. Aktaş Ö, Çeçen F. Adsorption and cometabolic bioregenera-  
558 tion in activated carbon treatment of 2-nitrophenol. *J Hazard*  
559 *Mater*. 2010;177(1-3):956-61;.
- 560 9. Kuosa M, Laari A, Solonen A, Haario H, Kallas J. Multicompo-  
561 nent reaction kinetics for the ozonation of p-nitrophenol and  
562 its decomposition products under acidic conditions at con-  
563 stant pH. *Chem Eng Sci*. 2009;64(10):2332-42;.
- 564 10. Kulkarni P. Nitrophenol removal by simultaneous nitrifica-  
565 tion denitrification (SND) using *T. pantotropha* in sequencing  
566 batch reactors (SBR). *Bioresour Technol*. 2013;128:273-80;.

11. Oturan MA, Peiroten J, Chartrin P, Acher AJ. Complete destruc-  
567 tion of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton  
568 method. *Environ Sci Technol*. 2000;34(16):3474-9;.
12. Belhousse S, Belhaneche-Bensemra N, Lasmi K, Mezaache  
570 I, Sedrati T, Sam S, et al. Modified porous silicon for elec-  
571 trochemical sensor of para-nitrophenol. *Mater Sci Eng B*.  
572 2014;189:76-81;.
13. Chen Y, Wu T, Xing G, Kou Y, Li B, Wang X, et al. Fundamen-  
574 tal formation of three-dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals and  
575 practical application in anchoring Au as recoverable catalyst  
576 for effective reduction of 4-nitrophenol. *Ind Eng Chem Res*.  
577 2019;58(33):15151-61;.
14. Botsa SM, Kumar YP, Basavaiah K. Facile simultaneous synthe-  
579 sis of tetraaniline nanostructures/silver nanoparticles as het-  
580 erogeneous catalyst for the efficient catalytic reduction of 4-  
581 nitrophenol to 4-aminophenol. *RSC Adv*. 2020;10(37):22043-  
582 53;.
15. Gazi S, Ananthkrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduc-  
584 tion of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible  
585 irradiation. *Appl Catal B Environ*. 2011;105(3-4):317-25;.
16. Xu P, Cen C, Chen N, Lin H, Wang Q, Xu N, et al. Facile fabri-  
587 cation of silver nanoparticles deposited cellulose microfibrer  
588 nanocomposites for catalytic application. *J Colloid Interface*  
589 *Sci*. 2018;526:194-200;.
17. Xing Y, Bai XH, Gong Y, Peng ML, Zhang YY, Ma XR, et al.  
591 Enhanced catalytic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag magnetic micro-  
592 spheres synthesized by a novel thermal co-reduction method.  
593 *J Magn Magn Mater*. 2020;510:166951;.
18. Zhang X, Sun H, Tan S, Gao J, Fu Y, Liu Z. Hydrothermal syn-  
595 thesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their anti-  
596 bacterial study. *Inorg Chem Commun*. 2019;100:44-50;.
19. Fernandes IJ, Aroche AF, Schuck A, Lamberty P, Peter CR,  
598 Hasenkamp W, et al. Silver nanoparticle conductive inks: syn-  
599 thesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flex-  
600 ible electrodes. *Sci Rep*. 2020;10(1):8878;.
20. Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical  
602 preparation and interaction with O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, and some metal  
603 ions. *Chem Mater*. 1998;10(1):444-50;.
21. Hara S, Aisu J, Kato M, Aono T, Sugawa K, Takase K, et al.  
605 One-pot synthesis of monodisperse CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag core-shell  
606 nanoparticles and their characterization. *Nanoscale Res Lett*.  
607 2018;13(1):1-7;.
22. Kooti M, Kharazi P, Motamedi H. Preparation, characteri-  
609 zation, and antibacterial activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline/Ag  
610 nanocomposite. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45(5):2698-  
611 704;.
23. Li Y, Duan W, Wei J. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanostructures as highly  
613 sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates. *ACS*  
614 *Appl Nano Mater*. 2021;4(4):4181-8;.
24. Soares Jr F, Pinheiro A, Morales M, Soares JM. Novel one-pot  
616 preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ag nanocrystalline powders. *Mater*  
617 *Lett*. 2013;113:67-70;.
25. Amiri S, Shokrollahi H. The role of cobalt ferrite magnetic  
619 nanoparticles in medical science. *Mater Sci Eng C*. 2013;33:1-  
620 8;.
26. Houshiar M, Zebhi F, Jafari Z, Alidoust A, Askari Z. Synthe-  
622 sis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combus-  
623 tion, coprecipitation, and precipitation methods: A compar-  
624 ison study of size, structural, and magnetic properties. *J Magn*  
625 *Magn Mater*. 2014;371:43-8;.
27. Huy LT, Tam LT, Phan VN, Trung T, Tung LM, Thanh DTN, et  
627 al. Effect of synthesis parameters on the structure and mag-  
628 netic properties of magnetic manganese ferrite/silver com-  
629 posite nanoparticles synthesized by wet chemistry method.  
630 *J Nanosci Nanotechnol*. 2016;16(8):7919-28;.
28. Tung LM, Cong NX, Huy LT, Lan NT, Phan VN, Hoa NQ,  
632 et al. Synthesis, characterizations of superparamagnetic  
633 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag hybrid nanoparticles and their application for  
634 highly effective bacteria inactivation. *J Nanosci Nanotechnol*.  
635 2016;16(6):5902-12;.
29. Vu AN, Le NHT, Tran TT, Nguyen VKN, Le KT, Van Le H. Prepara-  
637

- 638 tion of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /cellulose nanocrystals composite  
639 as a catalyst for methylene blue degradation. *Sci Technol Dev*  
640 *J Nat Sci.* 2022;6(2):press-press.
- 641 30. Ngo Tuong, Le Tien Khoa. Polyethylene glycol-assisted sol-  
642 gel synthesis of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder as photo-Fenton  
643 catalysts in the presence of oxalic acid. *J Sol-Gel Sci Technol.*  
644 2018;88:1-10.
- 645 31. Oulego P, Villa-García MA, Laca A, Diaz M. The effect of the syn-  
646 thetic route on the structural, textural, morphological and catalytic  
647 properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides. *Dalton*  
648 *Trans.* 2016;45(23):9446-59.
- 649 32. Salem ML, Gemeay A, Gomaa S, Aldubayan MA, Assy L. Superparamagnetic graphene oxide/magnetite nanocomposite delivery system for doxorubicin-induced distinguished tumor cell cycle arrest and apoptosis. *J Nanopart Res.* 2020;22(8):219.
- 654 33. Zheng H, Huang J, Zhou T, Jiang Y, Jiang Y, Gao M, et al. Recyclable magnetic  $\text{Cu/CuFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites for the rapid degradation of 4-NP. *Catalysts.* 2020;10(12):1391.
- 657 34. Berahim N, Basirun WJ, Leo BF, Johan MR. Synthesis of bimetallic gold-silver (Au-Ag) nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Catalysts.* 2018;8(10):412.
- 661 35. Xiong LL, Huang R, Chai HH, Yu L, Li CM. Facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @tannic acid@Au nanocomposites as a catalyst for 4-nitrophenol and methylene blue removal. *ACS Omega.* 2020;5(33):20903-11.
- 665 36. Gangula A, Podila R, M R, Karanam L, Janardhana C, Rao AM. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using biogenic gold and silver nanoparticles derived from *Breynia rhamnoides*. *Langmuir.* 2011;27(24):15268-74.
- 669 37. Guo Y, Zhang L, Liu X, Li B, Tang D, Liu W, et al. Synthesis of magnetic core-shell carbon dot@ $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Zn, and Cu) hybrid materials and their catalytic properties. *J Mater Chem A.* 2016;4(11):4044-55.
- 673 38. Hao P, Hu M, Xing R, Zhou W. Synergistic degradation of methylparaben on  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -rGO composite by persulfate activation. *J Alloys Compd.* 2020;823:153757.
- 676 39. Wissmeyer G, Pleitez MA, Rosenthal A, Ntziachristos V. Looking at sound: optoacoustics with all-optical ultrasound detection. *Light Sci Appl.* 2018;7(1):53.
- 679 40. He S, Yang C, Niu M, Wei D, Chu S, Zhong M, et al. Coordination adsorption of  $\text{Ag(I)}$  on cobalt-ferrous oxalates and their derived  $\text{Ag/CoFe}_2\text{O}_4$  for catalytic hydrogenation reactions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2019;583:124007.
- 683 41. Wang Y, Gao P, Wei Y, Jin Y, Sun S, Wang Z, et al. Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS@Ag) as highly efficient reusable catalysts for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes. *J Environ Manag.* 2021;278:111473.
- 688 42. Veisi H, Azizi S, Mohammadi P. Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *J Clean Prod.* 2018;170:1536-43.
- 693 43. Princy KF, Gopinath A. Green synthesis of silver nanoparticles using polar seaweed *Fucus gardeneri* and its catalytic efficacy in the reduction of nitrophenol. *Polar Sci.* 2021;30:100692.



# Preparation of magnetic Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite as an antibacterial material and efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction

Le Thi Ngoc Hoa<sup>1,2</sup>, Vo Huynh Tra My<sup>1,2</sup>, Pham Thi Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyen Le Kim Phung<sup>3</sup>, Vu Nang An<sup>1,2,\*</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

In this study, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) material was prepared by hydrothermal method and then used to synthesize nanometer-sized magnetic Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ag/CFO) composite. Ag/CFO materials were also prepared by the hydrothermal technique of AgNO<sub>3</sub> solution containing CFO and investigated as a catalyst to reduce 4-nitrophenol (4-NP). The structure, surface morphology and properties of the materials were analyzed by physicochemical methods, including X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), EDX mapping, and vibrating sample magnetometer (VSM). Ag/CFO composite materials are granular with an average diameter of about 18 - 20 nm. Although the Ag content in Ag/CFO is small (0.34% atom), the material has a high catalytic activity in 4-NP reduction in the presence of NaBH<sub>4</sub>, with a reaction efficiency greater than 99% only in one minute reaction time. In this reaction, the Ag component in Ag/CFO acts as a direct electron transfer from the BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ion to 4-NP, to form 4-aminophenol (4-AP). In addition, Ag/CFO also showed good antibacterial effect against both the Gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus* and the Gram-negative bacterium *Pseudomonas a eruginosa*.

**Key words:** Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite, 4-nitrophenol reduction, hydrothermal, antibacterial materials

<sup>1</sup>University of Science, VNU-HCM, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

## Correspondence

**Vu Nang An**, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vnang@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 14-3-2023
- Revised: 18-6-2023
- Accepted: 23-10-2024
- Published Online: 31-12-2024

## DOI :



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Hoa L T N, My V H T, Giang P T T, Phung N L K, An V N. Preparation of magnetic Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite as an antibacterial material and efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ( ):1-1.