VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Synthesizing $ZnMn_2O_4$ onto Commercial Microsilica (Caposil - CAP) in the Presence of Tannic Acid (TA) for Enhancing Photocatalytical Degradation of Methylene Blue (MB)

Do Huy Hoang[1,*], Trieu Thi Nguyet[1], Nguyen Quoc Tuan[2]

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 25th March 2025
Revised 17th January 2026; Accepted 23rd January 2026

Abstract: Spinel-based materials $ZnMn_2O_4$ (ZMO), ZMO/CAP, and ZMO/CAP@TA were successfully synthesized using a simple technique. The obtained products were characterized by XRD, IR, and SEM methods. The results indicated that the crystalline phase of all materials was purely spinel, with ZMO/CAP and ZMO/CAP@TA exhibiting smaller and more uniform particle sizes compared to ZMO. All synthesized materials demonstrated the ability to decolorize Methylene blue (MB), among which ZMO/CAP@TA showed the highest degradation efficiency, reaching over 90% after 300 minutes under typical conditions, including compact lamp illumination, neutral pH, and room temperature. The material also exhibited good reusability, maintaining a decolorization efficiency of 54% after five cycles. Furthermore, ZMO/CAP@TA demonstrated the ability to degrade Ciprofloxacin with an efficiency of up to 85% after 300 minutes, indicating its potential as a catalyst for the degradation of both dyes and antibiotics in aqueous environments.

Keywords: $ZnMn_2O_4$, photocatalyst, Methylene blue decomposition, water pollution treatment.

* Corresponding author.
E-mail address: dohuyhoang@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5879

Tổng hợp vật liệu $ZnMn_2O_4$ trên khuôn Microsilica thương mại (Caposil - CAP) với sự có mặt của Tannic acid (TA) tăng cường khả năng xúc tác quang phân hủy Methylene blue (MB)

Đỗ Huy Hoàng[1,*], Triệu Thị Nguyệt[1], Nguyễn Quốc Tuấn[2]

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 25 tháng 3 năm 2025
Chỉnh sửa ngày 17 tháng 01 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày23 tháng 01 năm 2026

Tóm tắt: Các vật liệu trên cơ sở spinel $ZnMn_2O_4$ (ZMO, ZMO/CAP và ZMO/CAP@TA)) đã được tổng hợp bằng kĩ thuật đơn giản. Các sản phẩm được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, IR và SEM. Kết quả cho thấy pha tính thể của các vật liệu chỉ có spinel, ZMO/CAP và ZMO/CAP@TA có kích thước nhỏ và đồng đều hơn ZMO. Các vật liệu tổng hợp được đều có khả năng làm mất màu MB, trong đó ZMO/CAP@TA cho hiệu suất xử lý Methylene blue (MB) tốt nhất, có thể đạt tới trên 90% sau 300 phút trong các điều kiện thông thường là ánh sáng đèn compact, pH dung dịch trung tính và nhiệt độ phòng. Vật liệu có khả năng tái sử dụng tương đối tốt, có thể làm mất màu MB với hiệu suất 54% sau 5 lần sử dụng. Vật liệu ZMO/CAP@TA cũng có khả năng phân hủy Ciprofloxacin với hiệu suất tới 85% sau 300 phút, cho thấy vật liệu có khả năng xúc tác phân hủy các chất màu cũng như kháng sinh trong môi trường nước.

Từ khóa: $ZnMn_2O_4$, quang xúc tác, phân hủy Methylene blue, xử lý ô nhiễm nước.

1. Mở đầu

Vật liệu spinel đã được nghiên cứu nhiều do thành phần và ứng dụng rất phong phú, đặc biệt là khả năng hấp phụ và xúc tác quang, ứng dụng trong xử lý môi trường nước [1]. Nhiều vật liệu trên cơ sở $ZnMn_2O_4$ đã được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau [2]. Bằng cách thay đổi thành phần spinel hoặc phân tán spinel trong một số oxide hoặc muối kim loại, có thể thay đổi tính chất và khả năng ứng dụng của vật liệu. Ví dụ như $ZnMn_2O_4$/carbon tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa được ứng dụng làm pin ion Zn [3]; $ZnMn_2O_4$ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt với sự có mặt của maleic acid và phenyalanine có khả năng xúc tác phân hủy methyl violet erythrosine, phân hủy eriochrome black T nồng độ 10 ppm tới 92% với hàm lượng xúc tác 2 g/L trong thời gian 90 phút [4]; $ZnMn_2O_4$ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và nung khi có mặt tragacanth gum có khả năng phân hủy Congo red với hiệu suất 96% sau 15 phút trong ánh sáng khả kiến khi sử dụng 0,03 gam vật liệu cho 50 mL dung dịch Congo red 20 ppm [5]; $ZnMn_2O_4$/ZnO tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa có khả năng phân hủy methylene blue và Methyl orange, khi được chiếu bằng đèn UV, đạt hiệu suất 100% sau 60 phút [6],... Các nghiên cứu cho thấy vật liệu trên cơ sở spinel $ZnMn_2O_4$ có khả năng xúc tác quang phân hủy nhiều chất, kể cả chất kháng sinh, như Rifampicin và Co-trimoxazole [7], 4-nitrophenol [8], Orange II [9], Fuchsin [10], 2,4-Dichloro-phenol peroxy-monosulfate [11], Sulfamethoxazole [12], Cresyl blue [13],

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: dohuyhoang@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5879

Ciprofloxacin [14], Methyl violet [15], Methyl organe [16],…

Trong công trình này, vật liệu spinel $ZnMn_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa khi có sự tham gia của SiO_2 và tannic acid. SiO_2 có vai trò phân tán spinel, làm cho sản phẩm có kích thước nano và tương đối đồng đều. Tannic acid trong vật liệu có khả năng tạo các gốc tự do khi được chiếu sáng, do vậy làm tăng đáng kể khả năng quang xúc tác của vật liệu. Vật liệu tổng hợp được có khả năng làm mất màu MB với hiệu suất 75% - 95% và phân hủy ciprofloxacin với hiệu suất 60% - 80% mà không cần cung cấp chất oxi hóa.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98%, Sigma Aldrich), $MnSO_4{\cdot}H_2O$ (98%, Duchefa Biochemie), KOH (≥ 85%, Sigma Aldrich), Caposil (99,8%, Cabot), Tannic acid (95%, Acros), Methylene blue trihydrate (98,5%, Xilong).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp ZMO: hòa tan lượng $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và $MnSO_4{\cdot}H_2O$ theo các tỉ lệ mol khác nhau trong nước. Thêm lượng dung dịch KOH vừa đủ để kết tủa các hydroxide kim loại, khuấy đều trong khoảng 30 phút. Lọc, làm khô kết tủa ở 70 ^oC, rồi nung ở 800 ^oC trong 6 giờ.

Tổng hợp ZMO/CAP: qui trình tương tự tổng hợp ZMO nhưng cần thêm lượng caposil khác nhau (để bổ sung SiO_2) vào dung dịch muối trước khi thêm dung dịch KOH.

Tổng hợp ZMO/CAP@TA: phân tán vật liệu ZMO hoặc ZMO/CAP trong dung dịch tannic acid ở các nồng độ khác nhau, khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong khoảng 1 giờ, rồi li tâm để thu chất rắn, làm khô sản phẩm 70 ^oC.

2.3. Phân tích đặc điểm vật liệu

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của các vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên hệ thống D8 Advance với ống phát tia X 40 kV-40 mA, CuKα 0,15406 nm, $2\theta = 10^o - 70^o$, bước quét 0,03 độ/giây, tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các vật liệu. Ảnh SEM được ghi trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét Nova NanoSEM 450 (FEI, Hà Lan) tại Trung tâm Khoa học vật liệu - Khoa Vật lí - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phổ UV-Vis rắn và xác định năng lượng vùng cấm. Phổ UV-Vis mẫu rắn (DRS) được ghi trong dải 200-800 nm. Dữ liệu bước sóng λ (nm) được quy đổi sang năng lượng photon $h\nu=1240/\lambda$ (eV).

Năng lượng vùng cấm Eg được xác định bằng đồ thị Tauc:

$(\alpha h\nu)^n \sim (h\nu - Eg)$, với n=2 cho chuyển dời trực cho phép và n=1/2 cho gián tiếp cho phép.

2.4. Thí nghiệm quang xúc tác

Khả năng quang xúc tác của vật liệu được đánh giá qua sự thay đổi cường độ hấp thụ quang của dung dịch methylene blue trước và sau khi xử lý bằng thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử tử ngoại - khả kiến V-630 (Jasco, Nhật Bản), nguồn sáng là đèn deuterium và đèn halogen, detector diode quang silicon, bước sóng đo 250 - 800 nm, cuvette thạch anh chiều dày 1 cm tại Bộ môn Hóa vô cơ - Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN. Cách tiến hành: cho 100 ppm mẫu vật liệu vào 250 mL dung dịch MB 10 ppm có pH = 7, khi chiếu nguồn sáng khác nhau, ở nhiệt độ xác định, trong khoảng thời gian xác định. Xác định nồng độ dung dịch MB trước và sau xử lý.

Hiệu suất làm mất màu MB được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình 1 và Hình 2 đưa ra giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu

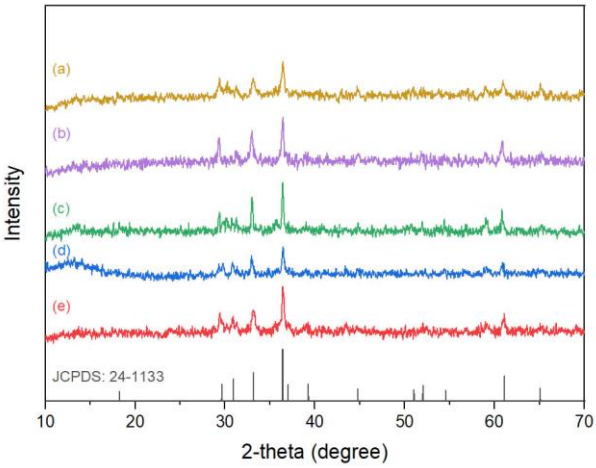
ZMO/CAP@TA, Hình 3 là ảnh SEM của các mẫu vật liệu ZMO, ZMO/20CAP và ZMO/20CAP@TA với hàm lượng CAP 20%, nồng độ dung dịch TA 0,1%.

Trên giản đồ XRD của ZMO/CAP@TA tổng hợp được có các peak nhiễu xạ phù hợp với dữ liệu chuẩn JCPDS (No. 24-1133) của tinh thể tứ phương $ZnMn_2O_4$ với a = b = 5,722 Å, c = 9,236 Å, α = β = γ = 90°. Trên giản đồ không xuất hiện các peak khác, chứng tỏ pha tinh thể của vật liệu chỉ có $ZnMn_2O_4$ dạng tứ phương.

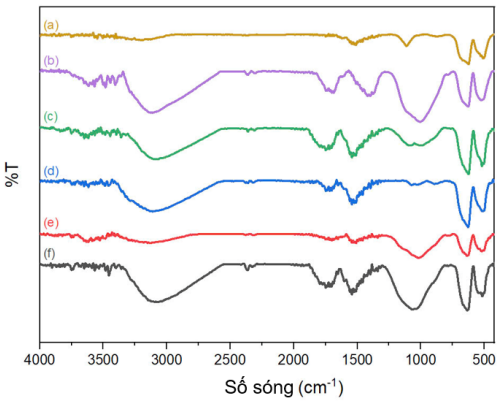
Phổ hồng ngoại của các mẫu đều có các dải dao động của các oxide kim loại ở vùng 500 cm^{-1} - 600 cm^{-1}. Khác với phổ của ZMO, trên phổ hồng ngoại của ZMO/20CAP và ZMO/20CAP@TA xuất hiện các dải dao động với cường độ tương đối mạnh ở vùng 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1}, vùng 1500 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} và vùng 3000 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} tương ứng với dao động của các nhóm C=O và -OH trong các hợp chất hữu cơ, chứng tỏ CAP và TA đã tham gia vào thành phần của vật liệu. Ảnh SEM (Hình 3) cho thấy vật liệu ZMO có kích thước tương đối lớn, không đồng đều, có hiện tượng các hạt kết khối với nhau. Hình thái sản phẩm thay đổi rõ rệt khi có sự tham gia của CAP, đa phần các hạt có dạng khối lập phương, kích thước đồng đều hơn và nhỏ hơn (khoảng 30 - 60 nm). Hình thái bề mặt của vật liệu ZMO/20CAP@TA giống với vật liệu ZMO/20CAP. Có thể SiO_2 (từ CAP) tồn tại ở dạng vô định hình trong vật liệu, làm nền để phân tán $ZnMn_2O_4$, tránh được hiện tượng kết tụ, tạo ra các hạt sản phẩm có kích thước nhỏ và đồng đều.

Phổ UV-Vis (DRS) cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh từ vùng tử ngoại mở rộng sang khả kiến (Hình 4a). Mép hấp thu quan sát được nằm ở vùng bước sóng dài, gợi ý một vùng cấm hẹp trong miền khả kiến gần hồng ngoại. Phân tích Tauc (n=2) (Hình 4b) biểu hiện một vùng tuyến tính rõ ràng ngay trước mép; phép ngoại suy tuyến tính đến Y=0 cho Eg=1,74 eV với $R^2 \approx$ 0,998. Thử nghiệm với mô hình gián tiếp cho phép (n=1/2) không thu được giao điểm dương tin cậy, do đó cơ chế trực cho phép được xem là mô tả phù hợp hơn cho chuyển dời điện tử của hệ vật liệu này.

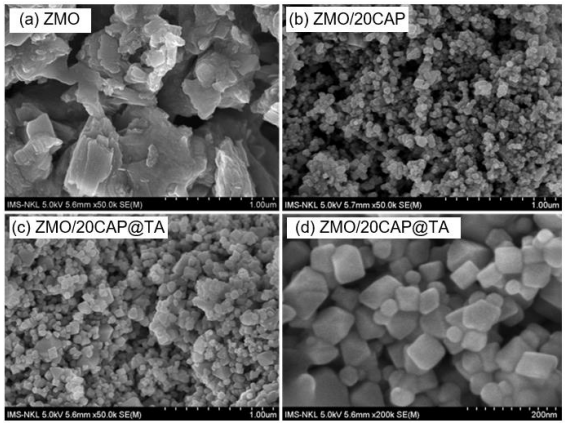
Giá trị Eg ~1,74 eV giải thích trực tiếp khả năng kích hoạt dưới ánh sáng khả kiến, phù hợp với hiệu năng quang xúc tác đã ghi nhận dưới nguồn sáng phổ rộng (đèn compact/ánh sáng mô phỏng mặt trời) ở điều kiện pH trung tính và nhiệt độ phòng. Sự phù hợp giữa đặc trưng quang học và hiệu suất phân huỷ chất ô nhiễm củng cố vai trò của cấu trúc điện tử vùng cấm hẹp trong việc tạo cặp điện tử-lỗ trống hiệu quả và hạn chế tái kết hợp trong quá trình chiếu sáng.



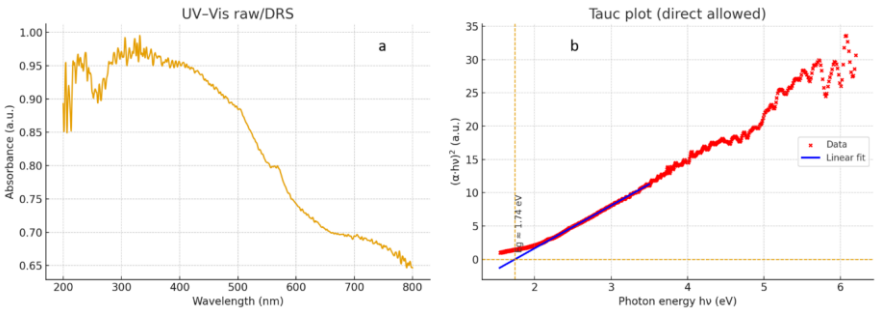
Hình 1. Giản đồ XRD của: vật liệu tổng hợp được ZMO (a), ZMO/20CAP (b), ZMO/20CAP@TA (c); vật liệu thu hồi sau xử lý ZMO/20CAP (d), ZMO/20CAP@TA (e).



Hình 2. Phổ hồng ngoại của: vật liệu tổng hợp được ZMO (a), ZMO/20CAP (b), ZMO/20CAP@TA (c); vật liệu thu hồi sau xử lý ZMO (d), ZMO/20CAP (e), ZMO/20CAP@TA (f).



Hình 3. Ảnh SEM của ZMO (a), ZMO/20CAP (b) và ZMO/20CAP@TA (c, d).

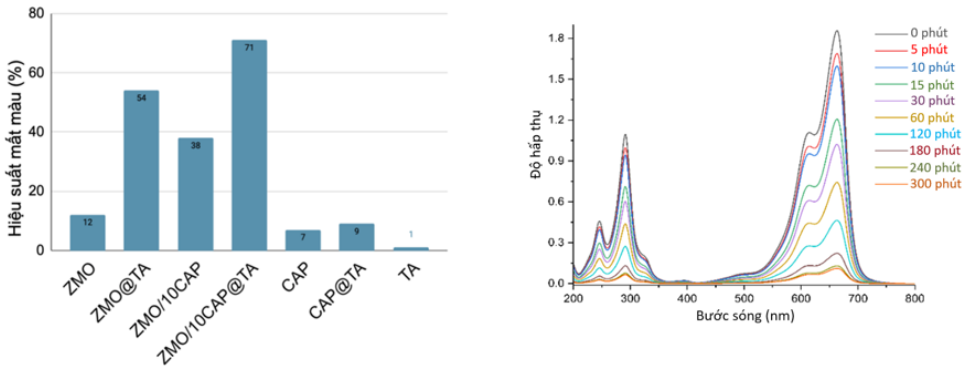


Hình 4. (a) Phổ UV-Vis mẫu rắn (DRS) của vật liệu trong dải 200-800 nm;
(b) Đồ thị Tauc (n=2, trực cho phép) với dữ liệu điểm (đỏ) và đường hồi quy tuyến tính (xanh).
Đường nét đứt đánh dấu giao điểm ngoại suy tại Eg ≈ 1,74 eV (R^2 ≈ 0,998).

3.2. Khả năng xử lý Methylene blue

Khả năng làm mất màu MB của các mẫu vật liệu với tỉ lệ mol Zn:Mn = 1:2, dung dịch TA 0,03%, hàm lượng CAP 10% khi chiếu sáng bằng đèn compact ở nhiệt độ phòng sau 5 giờ được đưa ra ở Hình 5. Kết quả cho thấy sau 300

phút, cường độ của dải hấp thụ đặc trưng của MB rất yếu (Hình 5b), nghĩa là nồng độ MB trong dung dịch rất thấp. Mặc dù CAP không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của ZMO, nhưng làm giảm kích thước, thay đổi hình dạng hạt vật liệu nên làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu nên làm tăng khả năng mất màu MB của vật liệu. TA hầu như không ảnh hưởng đến hình thái bề mặt của vật liệu (Hình 2), nhưng làm tăng đáng kể khả năng làm mất màu MB (Hình 5a). Điều này có thể được giải thích là TA với cấu trúc phức tạp đã tạo ra các gốc tự do, làm tăng khả năng xúc tác của vật liệu. Vật liệu ZMO/CAP@TA có khả năng làm mất màu MB tốt hơn các vật liệu khác và vượt trội so với từng thành phần riêng lẻ của vật liệu.



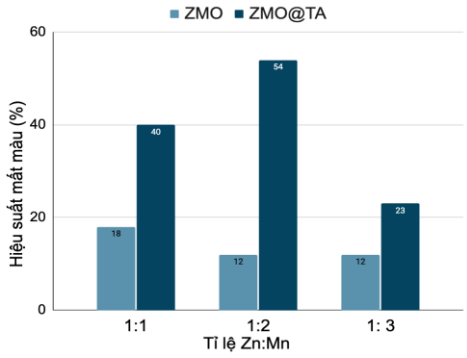
(a) (b)

Hình 5. Khả năng xử lý Methylene blue của các vật liệu (a) và phổ UV-Vis dung dịch methylene blue sau các khoảng thời gian khác nhau với sự có mặt của vật liệu ZMO/10CAP@TA.

Để tìm kiếm vật liệu có khả năng quang xúc tác tốt nhất, các thí nghiệm nghiên cứu khả năng mất màu MB của các vật liệu với thành phần khác nhau đã được thực hiện.

Kết quả ở các Hình 6 và Hình 7 cho thấy, tỉ lệ mol của các thành phần ban đầu có ảnh hưởng tương đối lớn đến hiệu suất làm mất màu MB của vật liệu. Tỉ lệ mol Zn:Mn = 1:2 và hàm lượng CAP trong hỗn hợp ban đầu bằng 20% cho hiệu suất mất màu MB lớn nhất. Với thành phần này, ZMO có cấu trúc và thành phần lí tưởng của spinel. Sự có mặt của CAP nhằm cung cấp SiO_2 ở dạng vô định hình, làm nền để phân tán ZMO. Bản thân CAP làm mất màu MB rất kém (Hình 5). Do vậy, khi hàm lượng CAP quá cao sẽ làm giảm hàm lượng ZMO và TA trong vật liệu, kéo theo giảm hiệu suất mất màu MB.

Hình 8 cho thấy, hiệu suất mất màu MB tốt nhất và hầu như không đổi khi nồng độ dung dịch TA khi tổng hợp vật liệu là 0,1% - 0,5%. Trong khi đó, dung dịch TA nguyên chất hầu như không có khả năng làm mất màu MB (Hình 5).

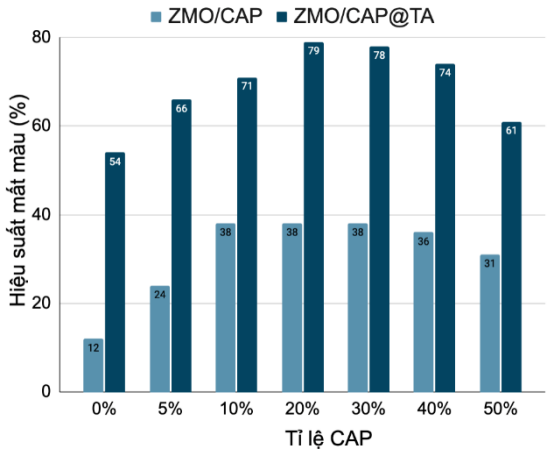


Hình 6. Khả năng xử lý MB của vật liệu ZMO@TA có tỉ lệ mol Zn:Mn khác nhau.

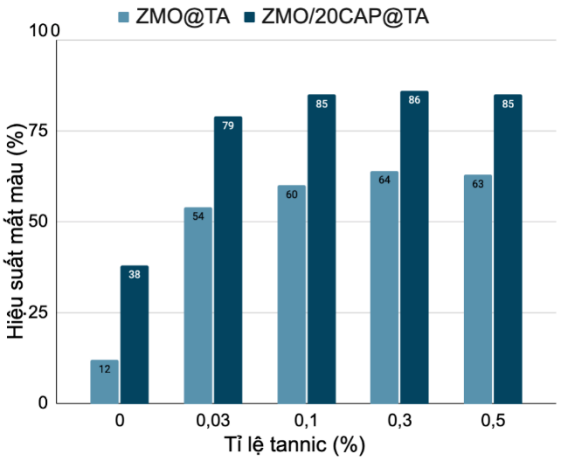
Tuy nhiên, sự kết hợp TA với ZMO làm tăng mạnh khả năng làm mất màu MB của vật liệu. Có thể acid yếu TA chứa nhiều vòng thơm,

khi được phân tán vào ZMO sẽ tương tác với các oxide trong spinel tạo ra các gốc tự do làm tăng khả năng mất màu MB của vật liệu. Mật độ gốc tự do tăng theo nồng độ TA. Tuy nhiên, khi nồng độ TA lớn quá, các gốc tự do sinh ra sẽ tự kết hợp với nhau, do vậy nồng độ gốc tự do chỉ tăng đến một giới hạn nào đó.

Với kết quả nhận được ở trên, vật liệu ZMO/20CAP@TA với 20% caposil và nồng độ TA 0,1% được chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo để tìm điều kiện tối ưu xử lý MB.

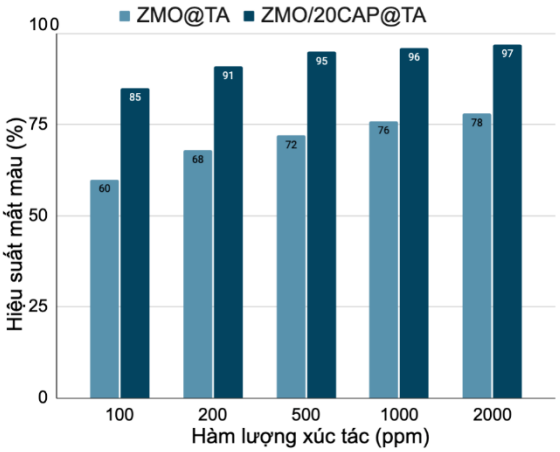


Hình 7. Khả năng xử lý MB của vật liệu ZMO/CAP@TA với hàm lượng caposil khác nhau.



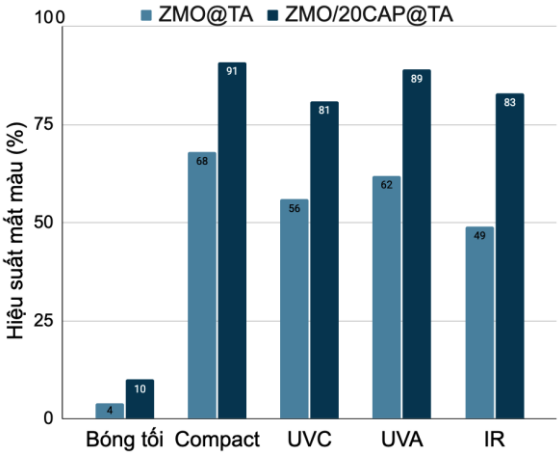
Hình 8. Khả năng xử lý MB của vật liệu ZMO/20CAP@TA khi nồng độ dung dịch TA khác nhau.

Hình 9 cho thấy, trong điều kiện chiếu đèn compact, hiệu suất làm mất màu 250 mL dung dịch MB 10 ppm của ZMO/20CAP@TA có thể đạt tới trên 90% khi lượng vật liệu là 200 mg.



Hình 9. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến khả năng xử lý MB của vật ZMO/20CAP@TA.

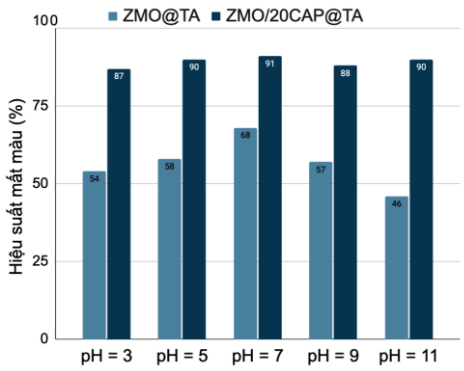
Sự thay đổi nguồn sáng (Hình 10) không làm thay đổi nhiều hiệu suất mất màu MB. Các nguồn sáng từ đèn compact, UVC, UVA và IR đều cho hiệu suất cao. Trong điều kiện không chiếu sáng (bóng tối), sự mất màu MB chủ yếu do quá trình hấp phụ, hiệu suất mất màu MB thấp (10% đối với vật liệu ZMO/20CAP@TA).



Hình 10. Ảnh hưởng của nguồn sáng đến khả năng xử lý MB của ZMO/20CAP@TA.

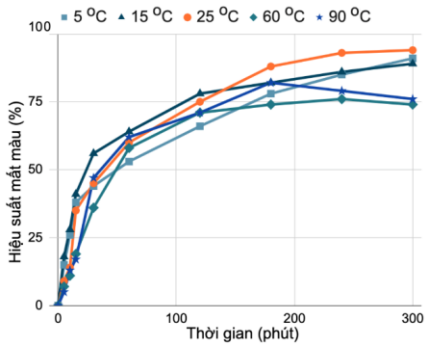
Kết quả này cho thấy, khi chiếu sáng, sự mất màu MB chủ yếu nhờ quá trình xúc tác quang của vật liệu. Có thể giả thiết rằng, với cấu trúc phức tạp gồm các vòng thơm, các nhóm -OH và =O, TA tương tác với các oxide trong vật liệu, tạo ra các gốc tự do khác nhau khi được chiếu sáng, quyết định khả năng xúc tác quang của vật liệu. Một ưu điểm của vật liệu ZMO/CAP@TA là có khả năng xúc tác quang tốt khi được chiếu sáng bằng cả nguồn hồng ngoại lẫn cực tím. Hiệu suất mất màu MB cao nhất khi chiếu sáng bằng đèn compact do đèn compact cung cấp nguồn sáng với phổ rộng.

Sự thay đổi pH của dung dịch không ảnh hưởng nhiều đến khả năng làm mất MB của vật liệu (Hình 11), có thể do TA có tính acid yếu được phân tán trên nền vật liệu gồm các oxide có tính base và lưỡng tính. Trong cả môi trường acid và base, chúng tạo thành các hệ đệm, do vậy pH trên bề mặt vật liệu ít bị thay đổi, ít ảnh hưởng đến khả năng làm mất màu MB của vật liệu. Khả năng xúc tác tốt của vật liệu trong cả vùng acid, base và đặc biệt là trung tính là một ưu thế rất đáng kể của vật liệu trong phát triển ứng dụng thực tế. Như vậy, khi sử dụng vật liệu làm xúc tác mất màu MB không cần chỉnh pH của dung dịch. Các nghiên cứu được thực hiện ở pH = 7.



Hình 11. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng xử lý MB của ZMO/CAP@TA khi chiếu bằng đèn compact.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng làm mất màu MB của vật liệu (Hình 12) cho thấy, hiệu suất mất màu MB không thay đổi lớn trong khoảng nhiệt độ 5 ^{o}C -90 ^{o}C. Điểm đáng lưu ý là xử lý MB ở nhiệt độ phòng cho hiệu suất cao nhất khi thời gian xử lý trên 150 phút. Ở nhiệt độ thấp, hiệu suất xử lý MB có sự đóng góp của cả quá trình hấp phụ và quá trình xúc tác quang với tốc độ phản ứng chậm. Ở nhiệt độ cao, sự mất màu của MB do quá trình phân hủy của MB dưới tác dụng xúc tác quang của vật liệu, không có sự đóng góp của quá trình hấp phụ nên hiệu suất mất màu MB ở nhiệt độ 60 ^{o}C và 90 ^{o}C thấp hơn các nhiệt độ khác khi kéo dài thời gian xử lý.

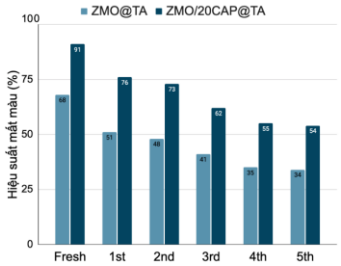


Hình 12. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng xử lý MB của ZMO/20CAP@TA.

3.3. Khả năng tái sử dụng vật liệu

Hình 13 cho thấy, vật liệu ZMO/20CAP@TA có khả năng tái sử dụng tương đối tốt. Hiệu suất mất màu MB giảm nhiều nhất sau lần đầu tái sử dụng (91% xuống 76%), tuy nhiên, những lần tái sử dụng sau hiệu suất giảm không nhiều.

Giản đồ XRD (Hình 1) và phổ hồng ngoại (Hình 2) của vật liệu được thu hồi sau sử dụng cho thấy cấu trúc pha tinh thể và dao động của các nhóm chức của vật liệu hầu như không thay đổi sau sử dụng. Điều này minh chứng vật liệu đã tham gia vào quá trình mất màu MB với vai trò là xúc tác. Có một điểm khác biệt là trên phổ hồng ngoại của vật liệu thu hồi sau sử dụng, dải ở vùng trên 3300 cm^{-1} có cường độ tương đối so với các dải dao động khác tăng. Điều này có thể được giải thích do vật liệu sau xử lý chưa được làm khô triệt để.



Hình 13. Hiệu suất xử lý MB của vật liệu tái sử dụng.

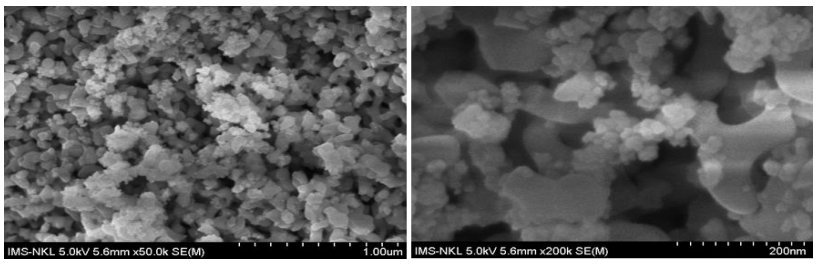
Điều kiện phản ứng: 200 ppm vật liệu, tỉ lệ Zn:Mn = 1:2, tannic 0,1%, CAP 20%, trong 250 mL dung dịch MB 10 ppm, pH = 7, đèn compact, 25 ^{o}C 5 giờ.

Ảnh SEM (Hình 3 và Hình 14) cho thấy bề mặt vật liệu sau sử dụng có sự kết khối từng vùng, khác với vật liệu ban đầu. Có thể đó là nguyên nhân làm giảm hiệu suất xử lý MB của vật liệu tái sử dụng.

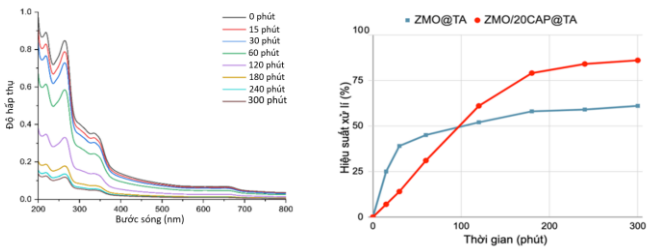
3.4. Thăm dò khả năng xử lí kháng sinh trong môi trường nước của ZMO

Ngoài các chất màu như MB, các chất kháng sinh là đối tượng rất đáng lo ngại trong ô nhiễm môi trường nước. Trên cơ sở khả năng làm mất màu MB, chúng tôi đã thăm dò khả năng xử lý chất kháng sinh Ciprofloxacin của vật liệu ZMO/20CAP@TA. Các điều kiện nghiên cứu xử lý ciprofloxacin là điều kiện tối ưu tìm được trong xử lý MB, cụ thể: 250 mL dung dịch ciprofloxacin 10 ppm, 200 ppm vật liệu, pH = 7, chiếu đèn compact tại nhiệt độ phòng.

Hình 15 (a và b) cho thấy vật liệu ZMO@TA và ZMO/20CAP @TA đều có khả năng xử lý Ciprofloxacin trong dung dịch với hiệu suất tương ứng đạt 60% và 85% sau 300 phút. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu ZMO rộng rãi trong xử lý môi trường nước.



Hình 14. Hình ảnh SEM của ZMO/20CAP@TA tái chế.



(a) (b)

Hình 15. Phổ UV-Vis và hiệu suất xử lý ciprofloxacin của vật liệu ZMO.

4. Kết luận

Vật liệu ZMO, ZMO/CAP và ZMO/CAP@TA đã được tổng hợp tương đối đơn giản. Sự có mặt của CAP giúp phân tán ZMO đồng đều, sản phẩm thu được có kích thước nhỏ và đồng đều. Phân tích UV–Vis rắn và đồ thị Tauc đã xác định Eg≈1,74 eV cho vật liệu, khẳng định khả năng hấp thụ và kích hoạt

dưới ánh sáng khả kiến. Các vật liệu tổng hợp được đều có khả năng làm mất màu MB, tuy nhiên, khi có mặt đồng thời CAP và TA, hiệu suất xử lý MB tăng rất nhiều, có thể đạt tới trên 90% sau 300 phút trong các điều kiện thông thường là ánh sáng đèn compact, pH dung dịch trung tính và nhiệt độ phòng. Vật liệu có khả năng tái sử dụng tương đối tốt, có thể làm mất màu MB với hiệu suất 54% sau 5 lần sử dụng. Vật liệu ZMO/CAP@TA cũng có khả năng phân hủy Ciprofloxacin với hiệu suất tới 85% sau 300 phút, cho thấy vật liệu có khả năng xúc tác phân hủy các chất màu cũng như kháng sinh trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Chandrasekaran, C. Bowen, P. Zhang, Z. Li, Q. Yuan, X. Ren, L. Deng, Chandrasekaran S: Spinel Photocatalysts for Environmental Remediation, Hydrogen Generation, CO_2 Reduction and Photoelectrochemical Water Splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, 2018, pp. 11078-11104.

[2] C. Feng, W. Wang, X. Chen, S. Wang, Z. Guo, Synthesis and Electrochemical Properties of $ZnMn_2O_4$ Anode for Lithium-ion Batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 178, 2015, pp. 847-855.

[3] N. Zhang, F. Cheng, Y. Liu, Q. Zhao, K. Lei, C. Chen, X. Liu, J. Chen, Cation-Deficient Spinel $ZnMn_2O_4$ Cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 39, 2016, pp. 12894-12901.

[4] A. Sobhani, S. Alinavaz, $ZnMn_2O_4$ Nanostructures: Synthesis via Two Different Chemical Methods, Characterization, and Photocatalytic Applications for the Degradation of New Dyes, *Heliyon*, Vol. 9, No. 11, 2023, pp. e21979.

[5] S. T. Fardood, F. Moradnia, A. Ramazani, Green Synthesis and Characterisation of $ZnMn_2O_4$ Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye and Kinetic Study, *Micro & Nano Letters*,Vol. 14, No. 9, 2019, pp. 986-991.

[6] F. Zaman, S. Nagamuthu, K. Cui, L. Hou, C. Yuan, Microwave-assisted Synthesis of Porous Heterojunction $ZnO/ZnMn_2O_4$ Microrods for Efficient Degradation of Organic Pollutants, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 144, 2022, pp. 109845.

[7] G. Harini, A. Syed, M. K. Rahiman, A. H. Bahkali, A. M. Elgorban, R. S. Varma, S. S. Khan, Enhanced Photodegradation of Rifampicin and Co-trimoxazole by $ZnO/ZnMn_2O_4$/ZnS-PVA and its Genotoxicity Studies on Allium Cepa, *Chemosphere*, Vol. 308, 2022, pp. 136238.

[8] J. Zia, E. S. Aazam, U. Riaz, Facile Synthesis of MnO_2 Nanorods and $ZnMn_2O_4$ Nanohexagons: A Comparison of Microwave-assisted Catalytic Activity Against 4-nitrophenol Degradation, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, No. 5, 2020, pp. 9709-9719.

[9] Y. Bessekhouad, D. Robert, J. V. Weber, Photocatalytic Activity of Cu_2O/TiO_2, Bi_2O_3/TiO_2 and $ZnMn_2O_4/TiO_2$ Heterojunctions, *Catalysis Today*, Vol. 101, No. 3, 2005, pp. 315-321.

[10] P. T. H. My, N. L. M. Linh, Study on the Decomposition of Basic Fuchsin using $ZnMn_2O_4$ Catalyst in the Presence of H_2O_2 Agent, *Journal of Science, College of Education, Hue University*, Vol. 6, No. 3, 2022, pp. 75-84.

[11] X. Ruan, H. Wang, F. Huang, F. Wang, X. Yang, Degradation of 2, 4-dichlorophenol by Peroxymonosulfate Catalyzed by $ZnO/ZnMn_2O_4$, *Water Environment Research*, Vol. 96, No. 2, 2024, pp. e10984.

[12] Y. Xu, J. Liao, L. Zhang, Y. Li, C. Ge, Construction of Multi-Defective $ZnMn_2O_4$/Carbon Nitride Three-Dimensional System for Highly Efficient Photocatalytic Sulfamethoxazole Degradation, In: *Catalysts*, Vol. 13, 2023.

[13] S. B. Khan, M. M. Rahman, K. Akhtar, A. M. Asiri, M. A. Rub, Nitrophenol Chemi-Sensor and Active Solar Photocatalyst Based on Spinel Hetaerolite Nanoparticles, *PLOS ONE*, Vol. 9, No. 1, 2014, pp. e85290.

[14] M. Alhaddad, R. M. Mohamed, Synthesis and Characterizations of $ZnMn_2O_4$-ZnO Nanocomposite Photocatalyst for Enlarged Photocatalytic Oxidation of Ciprofloxacin using Visible Light Irradiation, *Applied Nanoscience*, Vol. 10, No. 7, 2020, pp. 2269-2278.

[15] M. Qiu, Z. Chen, Z. Yang, W. Li, Y. Tian, W. Zhang, Y. Xu, H. Cheng, $ZnMn_2O_4$ Nanorods: An Effective Fenton-like Heterogeneous Catalyst with $t_{2g}^3e_g^1$ Electronic Configuration, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 8, No. 10, 2018, pp. 2557-2566.

[16] N. Bayat, S. Sheibani, Efficient Photocatalytic Activity of $ZnMn_2O_4$ Nanopowder Synthesized by Mechano-thermal Recycling of Alkaline and Zn/C Spent Batteries, *Ceramics International*, Vol. 50, No. 9, 2024, pp. 14757-14772.