

TỔNG HỢP XANH VẬT LIỆU NANO ZnO, CoFe₂O₄ VÀ THỬ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Phan Thị Minh Huyền^{1,3,4*}, Phạm Thị Diệu Hương¹, Lê Viết Hiếu¹, Nguyễn Thị Nhung¹,
Phạm Thị Lan⁴, Nguyễn Thị Thu Trang⁴, Lưu Thị Việt Hà⁵, Lưu Tiến Hưng¹,
Nguyễn Xuân Dũng¹, Phan Thị Hồng Tuyết¹, Ngô Thị Thủy Hà²

¹Trường Sư phạm, Trường ĐH Vinh

²Trung tâm Thực hành-Thí nghiệm, Trường ĐH Vinh

³Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

⁴Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

⁵Trường ĐH Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh

*E-mail:huyenptm@vinhuni.edu.vn

SUMMARY

GREEN SYNTHESIS OF ZnO AND COFe₂O₄ NANOMATERIALS AND EVALUATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE IN DEGRADATION OF METHYLENE BLUE IN WATER

ZnO and CoFe₂O₄ nanoparticles were successfully synthesized by green synthesis using lime juice extract at the annealing temperature of 500°C. XRD analysis confirmed that the obtained materials exhibited single-phase crystalline structures, with crystallite sizes of 13.9 nm (ZnO) and 10.0 nm (CoFe₂O₄). SEM and EDX analyses revealed spherical morphologies and elemental compositions consistent with their stoichiometric formulas. UV-Vis DRS studies indicated that ZnO primarily absorbs ultraviolet light (<400 nm), while CoFe₂O₄ exhibited significant visible-light absorption. Bandgap energies determined via Tauc plot method were 3.11 eV (ZnO) and 2.12 eV (CoFe₂O₄). Photocatalytic degradation of methylene blue achieved efficiencies of 64.2% (ZnO) and 85.3% (CoFe₂O₄) after 180 minutes of irradiation.

Keywords: Green synthesis, ZnO nanoparticles, CoFe₂O₄, photocatalysis, methylene blue degradation.

1. MỞ ĐẦU

Trong các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước, thuốc nhuộm thuộc nhóm các chất hữu cơ khó xử lý bằng phương pháp thông thường vì chúng bền trong sự có mặt của ánh sáng, tác nhân oxi hóa [1, 2]. Có nhiều phương pháp được sử dụng để loại bỏ chất hữu cơ khó bị phân hủy như trao đổi ion, kết tủa, hấp phụ, thẩm thấu,... [3]. So với các phương pháp xử lý thông thường, công nghệ quang xúc tác có nhiều ưu điểm như dễ dàng lắp đặt, hoạt động ở nhiệt độ môi trường, có thể sử dụng oxi không khí để oxi hóa các chất ô nhiễm hữu cơ, không sinh ra phản ứng

phụ, không phải xử lý thêm, mức tiêu thụ năng lượng thấp,...[4-7].

Các oxide kim loại bán dẫn kích thước nano, đặc biệt là ZnO, thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực quang xúc tác xử lý chất màu hữu cơ trong nước nhờ độ nhạy sáng cao, không độc, chi phí thấp và thân thiện môi trường [8-10]. Với sự đa dạng về thành phần, cấu trúc cũng như khả năng ứng dụng, spinel ferit MFe₂O₄ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu,...) cũng thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu [11]. Trong họ vật liệu ferit, CoFe₂O₄ có khả năng thay thế cho kim loại quý để làm xúc tác hóa học và quang

xúc tác xử lý các chất màu hữu cơ trong nước [12]. Vật liệu nano CoFe_2O_4 thể hiện từ tính mạnh, thân thiện với môi trường và có nhiều ưu điểm vượt trội hơn so với các loại nano oxide sắt nhờ tính chất hóa lý ổn định, ít bị oxi hóa, tính dị hướng cao,...[13-15].

Hiện nay có rất nhiều phương pháp trong việc tổng hợp vật liệu nano nói chung và vật liệu ZnO , CoFe_2O_4 nói riêng, có thể kể đến như phương pháp hoá học, phương pháp vật lý và phương pháp sinh học [16]. Tuy nhiên, phần lớn các phương pháp truyền thống, đặc biệt là các kỹ thuật hóa học ướt, thường yêu cầu sử dụng nhiều loại hóa chất, dung môi hữu cơ hoặc tác nhân phản ứng có chi phí cao và tiềm ẩn nguy cơ gây độc hại cho môi trường cũng như sức khỏe con người [17-20]. Tổng hợp xanh sử dụng nguồn tự nhiên có sẵn từ thực vật hoặc chiết xuất từ các thành phần của thực vật (lá, vỏ, quả,...) có nhiều ưu điểm như không độc (non-toxic), thân thiện môi trường, chi phí thấp,...[17-21]. Nhờ đó, phương pháp này đang được ưu tiên trong nghiên cứu chế tạo vật liệu nano cho các ứng dụng trong xử lý môi trường, y sinh và nông nghiệp.

Trong bài báo này, vật liệu nano ZnO , CoFe_2O_4 được tổng hợp sử dụng nước ép chanh xanh. Các đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại. Khả năng xử lý methylen blue (MB) của các vật liệu cũng được đánh giá.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hoá chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano ZnO , CoFe_2O_4 có xuất xứ Trung Quốc và ở dạng tinh khiết phân tích. Gồm các hóa chất ở bảng 1.

Bảng 1. Các hoá chất sử dụng trong quá trình thực nghiệm

STT	Tên hoá chất	Công thức
1	Zinc nitrate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	Cobaltous nitrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	Iron nitrate nonahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
4	Acetic acid	CH_3COOH 36% (dung dịch)
5	Ammonia	NH_3 25-28% (dung dịch)
6	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
7	Methylene Blue	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.2. Quy trình tổng hợp

Chanh xanh (*Citrus aurantifolia*) được mua ở chợ, sau khi được rửa sạch và bóc vỏ, được ép lấy nước cốt, ly tâm và lọc qua giấy lọc thu được nước ép chanh.

Lấy 10 mL dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1M cho vào cốc thủy tinh, thêm tiếp 20 mL nước ép chanh và 30 mL nước cất. Khuấy từ hỗn hợp ở nhiệt độ $70 - 80^\circ\text{C}$ đến khi thu được gel. Sấy khô mẫu gel và nung mẫu ở nhiệt độ thích hợp thu được vật liệu nano ZnO .

Quá trình tổng hợp vật liệu nano CoFe_2O_4 tương tự như tổng hợp vật liệu ZnO : Trộn dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1M với $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M theo tỷ lệ thể tích 1:2. Lấy 10 mL dung dịch hỗn hợp hai muối kim loại cho vào cốc thủy tinh, thêm tiếp 20 mL nước ép chanh và 30 mL nước cất. Khuấy từ hỗn hợp ở nhiệt độ $70 - 80^\circ\text{C}$ đến khi thu được gel. Sấy khô mẫu gel và nung mẫu ở nhiệt độ thích hợp thu được vật liệu nano CoFe_2O_4 .

2.3. Các phương pháp đặc trưng

Vật liệu sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên thiết bị D8 Advance –Bruker bức xạ $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda =$

1,5406 Å ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 10\div 70$; Ảnh SEM của vật liệu được đo trên máy HITACHI S-4800; Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được ghi trên thiết bị HORIBA 7593-H được lắp trên hệ SEM HITACHI S-4800; Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến được ghi trên thiết bị Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Agilent) với bước sóng từ 200-800 nm, tốc độ quét 300 nm/phút.

2.4. Đánh giá khả năng xử lý methylene blue trong môi trường nước

Thực nghiệm đánh giá khả năng xử lý methylene blue (MB) trong nước được tiến hành ở hai điều kiện: trong bóng tối và chiếu sáng bằng đèn Halogen (500W) có bước sóng chủ yếu từ 400-790 nm [22]. Lấy 0,1 gam các chất xúc tác (ZnO, CoFe_2O_4) và 50 mL MB 15 ppm cho vào cốc 100 mL, khuấy từ hỗn hợp trong bóng tối hoặc chiếu sáng (trước khi chiếu sáng hỗn hợp được khuấy từ 60 phút trong bóng tối để đảm bảo cân bằng hấp phụ) ở nhiệt độ phòng, sau mỗi khoảng thời gian, lấy ra 5 mL mẫu dung dịch, li tâm rồi đo mật độ quang của dung dịch thu được tại $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Từ số liệu mật độ quang đo được và dữ liệu đường chuẩn, tính hiệu suất xử lý MB theo công thức:

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

Trong đó:

C_0 : nồng độ MB tại thời điểm $t=0$ phút.

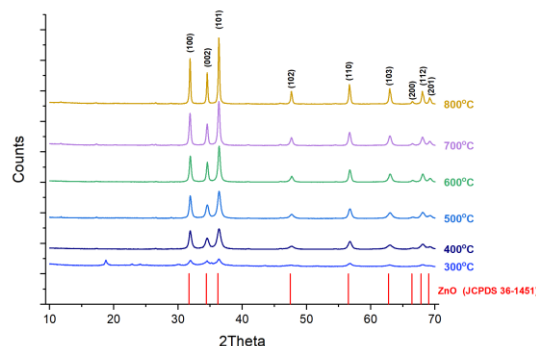
C_t : nồng độ MB tại thời điểm t phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nano ZnO

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu gel ZnO được điều chế bằng tổng hợp xanh nung ở các nhiệt độ khác nhau chỉ ra ở hình 1.

Hình 1 chỉ ra vật liệu ZnO được nung ở 300 °C đã có sự xuất hiện của các pic nhiễu xạ, ngoài pha chính ZnO, sự xuất hiện của pic ở $2\theta \approx 18,5^\circ$ chỉ ra pha tạp chất. Ở mẫu điều chế ở nhiệt độ nung 400 °C, các pic nhiễu xạ của ZnO có cường độ lớn hơn, pic của pha lạ biến mất và mẫu thu được là đơn pha. Ở nhiệt độ nung 500 °C, pha tinh thể được hoàn thiện với cường độ các pic cao hơn ở $2\theta \approx 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,4^\circ, 47,8^\circ, 56,7^\circ, 62,8^\circ$ và $68,2^\circ$ được gán cho các họ mặt phẳng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112) của pha ZnO wurtzite (JCPDS số 36-1451) tương ứng [23]. Ở vùng nhiệt độ nung 600-800 °C, các pic cao hơn và có sự dịch chuyển về góc 2θ nhỏ hơn. Ngoài ra, không có sự xuất hiện của bất kỳ pha nào khác chứng tỏ rằng vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ cao là đơn pha. Khi tăng nhiệt độ, cường độ của các pic tăng cho thấy sự cải thiện về độ tinh thể hóa của các mẫu đã tổng hợp [24].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu gel ZnO nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Phương trình Debye–Scherrer được sử dụng để xác định kích thước tinh thể D (nm) của vật liệu ZnO [23]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Trong đó: K là hệ số hiệu chỉnh có giá trị 0,9; λ (1,5406 Å) là bước sóng của bức xạ Cu $K\alpha$; β là FWHM của pic cao nhất (101) và θ là góc nhiễu xạ Bragg cho cùng một đỉnh.

Trong cấu trúc hexagonal của ZnO, khoảng cách giữa các mặt phẳng d_{hkl} liên quan đến các hằng số mạng a , c và chỉ số Miller theo mối quan hệ sau [25]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{\ell^2}{c^2}$$

Các mặt phẳng (002), (100) được chọn để tính hằng số mạng. Hằng số mạng (a , c), thể tích ô mạng cơ sở (V) và khối lượng riêng của tinh thể (ρ) được tính toán từ dữ liệu XRD theo các biểu thức sau [25]:

$$a = \sqrt{\frac{4d_{001}^2}{3}} \quad c = 2d_{001}$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \quad \rho = \frac{nM}{NV}$$

Trong đó M là khối lượng mol phân tử của chất (81,38 g/mol đối với ZnO), n là số đơn vị công thức trong ô đơn vị ($n = 2$ đối với ZnO) và N là số Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Bảng 2. Kích thước hạt tinh thể, hằng số mạng (a , c), thể tích ô mạng cơ sở (V) và khối lượng riêng (ρ) của vật liệu nano ZnO.

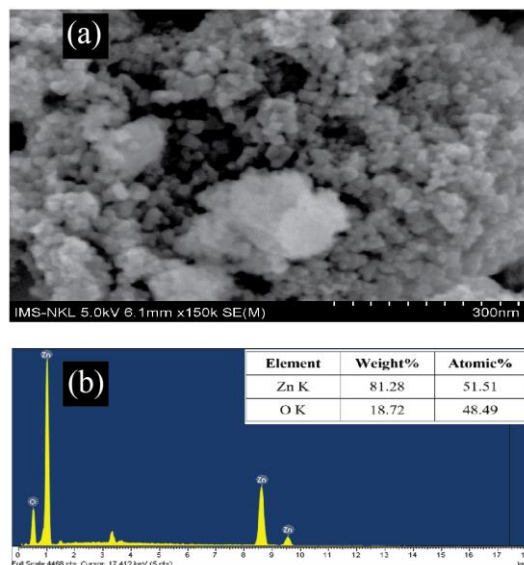
Nhiệt độ nung (°C)	Kích thước hạt (nm)	Hằng số mạng (Å)		$V (\text{Å}^3)$	$\rho (\frac{\text{g}}{\text{cm}^3})$
		a	c		
300	6,5	-	-	-	-
400	11,2	3,2359	5,1913	47,07	5,74
500	13,9	3,2413	5,2036	47,35	5,71
600	18,8	3,2430	5,2044	47,40	5,70
700	21,6	3,2438	5,2051	47,43	5,70
800	32,3	3,2468	5,2087	47,55	5,68
ZnO (JCPDS 36-1451)		3,249	5,2060	47,5920	5,68

Bảng 2 liệt kê kích thước hạt tinh thể, hằng số mạng (a , c), thể tích ô mạng cơ sở (V) và khối lượng riêng (ρ) thu được từ dữ liệu nhiễu xạ tia X. Các giá trị tính toán của các tham số mạng của mẫu tổng hợp phù hợp với mẫu chuẩn ZnO (JCPDS 36-1451, $a = 3,2490 \text{ Å}$, $c = 5,2060 \text{ Å}$). Bảng 2 cho thấy kích thước hạt tinh thể tăng theo nhiệt độ nung gel. Nguyên nhân là ở nhiệt độ cao các tinh thể ZnO dễ dàng

bị kết tụ lại với nhau tạo thành tinh thể có kích thước lớn hơn [26]. Ngoài ra, việc tăng nhiệt độ nung gel làm tăng hằng số mạng (a , c), thể tích ô mạng cơ sở (V) do kích thước tinh thể tăng. Đồng thời, khối lượng riêng của tinh thể (ρ) giảm xuống.

Dựa trên dữ liệu kích thước tinh thể trình bày trong bảng 2 và phổ nhiễu xạ tia X ở hình 1, nhiệt độ nung 500 °C được lựa chọn để tổng hợp vật liệu nano ZnO trong các thí nghiệm tiếp theo. Tại nhiệt độ này, pha tinh thể ZnO đã hoàn thiện với kích thước hạt tinh thể tương đối nhỏ thuận lợi cho phản ứng quang xúc tác.

Hình thái học của vật liệu ZnO và phổ EDX của mẫu ZnO nung ở nhiệt độ 500 °C được trình bày ở hình 2. Quan sát thấy các hạt nano ZnO (hình 2a) có kích thước hình cầu, các hạt phân bố tương đối đồng đều, bề mặt chứa các khoang, hốc. Kích thước hạt trung bình của ZnO ước tính theo SEM trong khoảng 10-20 nm phù hợp với kết quả phân tích nhiễu xạ tia X.



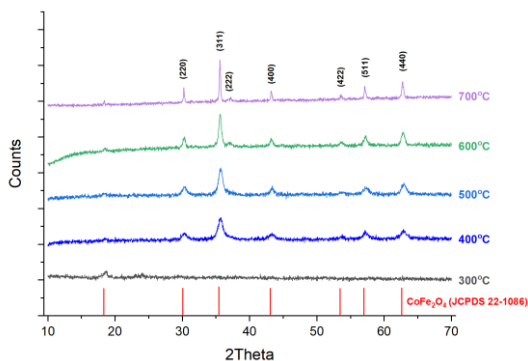
Hình 2. Ảnh SEM (a) và phổ EDX (b) của mẫu ZnO điều chế ở nhiệt độ nung 500 °C

Phân tích phổ EDX (hình 2b) của vật liệu ZnO xuất hiện các pic đặc trưng của Zn và O, thành phần phần trăm về số nguyên tử của các nguyên tố Zn, O trong vật liệu

ZnO lần lượt là 51,51% và 48,49% phù hợp với công thức hợp thức của mẫu và điều kiện tổng hợp vật liệu.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, ảnh SEM và phổ EDX cho thấy vật liệu nano ZnO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tổng hợp xanh.

3.2. Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nano CoFe_2O_4



Hình 3. Giảm nhiễu xạ tia X của các mẫu gel CoFe_2O_4 nung ở các nhiệt độ khác nhau

Vật liệu nano CoFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp xanh. Phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu gel nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở hình 3. Mẫu nung ở 300 °C chỉ ra vật liệu chủ yếu ở dạng vô định hình. Mẫu nung ở 400 °C xuất hiện các pic đặc trưng của pha CoFe_2O_4 . Mẫu nung ở 500 °C, các pic được hình thành rõ ràng ở $2\theta \approx 18,3^\circ$, $30,2^\circ$, $35,4^\circ$, $43,1^\circ$, $53,5^\circ$, $57,0^\circ$ và $62,6^\circ$ tương ứng với các họ mặt phẳng (111), (220), (311), (400), (422), (511) và (440) của pha CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086) [27]. Ngoài ra, không quan sát thấy bất kỳ pha tinh thể nào chứng tỏ vật liệu CoFe_2O_4 được tổng hợp là đơn pha. Cường độ các pic đặc trưng của pha CoFe_2O_4 tăng lên đáng kể khi nhiệt độ nung tăng từ 400 lên 700 °C, kết quả này bắt nguồn từ quá trình hình thành các tinh thể có kích thước lớn hơn (hạt vật liệu càng lớn, cường độ pic càng cao). Vật liệu nano CoFe_2O_4 điều chế ở nhiệt độ nung 400 và 500 °C có pic thấp và tù hơn chứng tỏ các hạt nano có

kích thước nhỏ. Nhiệt độ nung 500 °C được lựa chọn để tổng hợp vật liệu nano CoFe_2O_4 bằng tổng hợp xanh.

Spinel CoFe_2O_4 có cấu trúc lập phương, hằng số mạng (a), thể tích ô mạng cơ sở (V) và khối lượng riêng của tinh thể (ρ) của vật liệu CoFe_2O_4 nung ở các nhiệt độ khác nhau được tính theo công thức [28]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$V = a^3$$

$$\rho = \frac{nM}{NV}$$

Trong đó, n = 8 đối với ferit spinel khối lập phương, M là khối lượng mol phân tử, N là số Avogadro ($N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Kết quả xác định kích thước hạt, hằng số mạng, thể tích ô mạng cơ sở và khối lượng riêng của tinh thể của các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra ở bảng 3. Kết quả (bảng 3) chỉ ra nhiệt độ nung ảnh hưởng đến kích thước hạt và thông số mạng tinh thể. Khi nhiệt độ nung tăng, kích thước hạt tinh thể, hằng số mạng, thể tích ô mạng cơ sở tăng và khối lượng riêng của tinh thể giảm xuống. Các thông số mạng của mẫu phù hợp với mẫu chuẩn CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086).

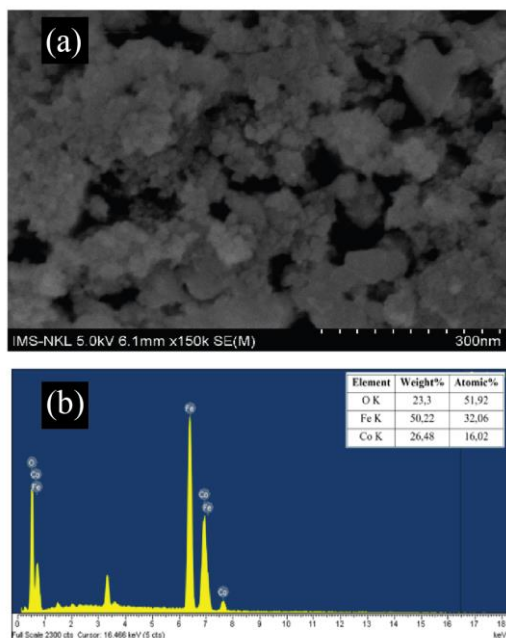
Bảng 3. Kích thước hạt tinh thể, hằng số mạng ($a=b=c$), thể tích ô mạng cơ sở (V) và khối lượng riêng (ρ) của vật liệu nano CoFe_2O_4 .

Nhiệt độ nung (°C)	Kích thước hạt (nm)	Hằng số mạng (Å)	V (Å ³)	$\rho (\frac{g}{cm^3})$
300	-	-	-	-
400	8,1	8,3304	578,09	5,39
500	10,0	8,3349	579,03	5,38
600	14,9	8,3530	582,81	5,35
700	28,6	8,3666	585,67	5,32
CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086)		8,3920	591,01	5,27

Hình thái học và phổ EDX của vật liệu CoFe_2O_4 nung ở nhiệt độ 500 °C được trình bày ở hình 4. Ảnh SEM (hình 4a)

chỉ ra mẫu CoFe_2O_4 có kích thước hạt đồng đều vào khoảng 10-15 nm, bề mặt vật liệu có cấu trúc xốp với các khoang, hốc phù hợp cho xúc tác xử lý chất hữu cơ trong nước. Kết quả ảnh SEM và phổ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu nano CoFe_2O_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tổng hợp xanh.

Kết quả phân tích phổ EDX của CoFe_2O_4 (hình 4b) cho thấy sự tồn tại các nguyên tố Co, Fe và O trong mẫu, và thành phần phần trăm về số nguyên tử của các nguyên tố Co, Fe và O trong vật liệu lần lượt là 16,02%; 32,06% và 51,92% phù hợp với công thức hợp thức của vật liệu và điều kiện tổng hợp mẫu.



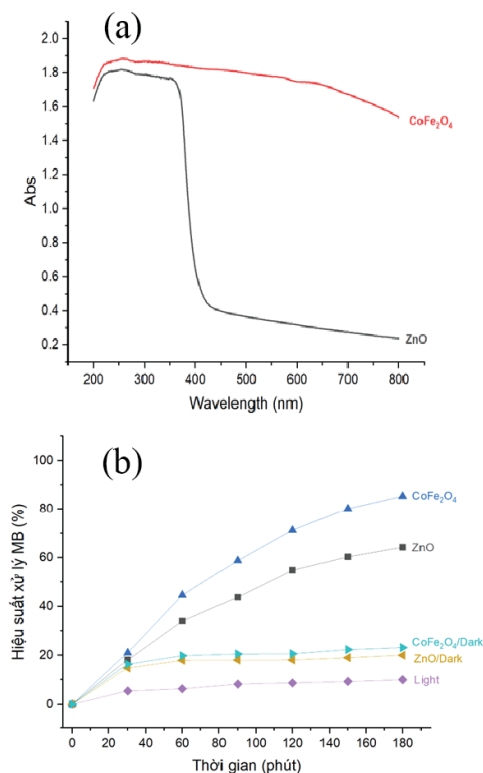
Hình 4. Ảnh SEM (a) và phổ EDX (b) của mẫu CoFe_2O_4 điều chế ở nhiệt độ nung 500°C

3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS và khả năng xử lý MB của các vật liệu

Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis-DRS) được sử dụng để đánh giá tính chất quang của các vật liệu tổng hợp. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis-DRS (hình 5a) cho thấy, ZnO chủ yếu hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại, tương ứng với vùng ánh sáng có bước sóng dưới 400

nm. Vật liệu CoFe_2O_4 có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được xác định dựa trên kết quả đo UV-Vis-DRS, sự phụ thuộc của $(\alpha E)^2$ theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của vật liệu theo phương pháp Tauc. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu ZnO, CoFe_2O_4 được xác định lần lượt là 3,11 và 2,12 eV.

Hiệu suất xử lý MB của các mẫu ZnO, CoFe_2O_4 theo thời gian được biểu diễn ở hình 5b. Hình 5b cho thấy trong điều kiện bóng tối (không chiếu sáng) các vật liệu thể hiện khả năng hấp phụ MB. Khả năng hấp phụ MB của CoFe_2O_4 và ZnO tương ứng là 23,2% và 20,1%.



Hình 5. Phổ hấp thụ UV-Vis DRS (a) và hiệu suất xử lý MB của các vật liệu ZnO và CoFe_2O_4 (b).

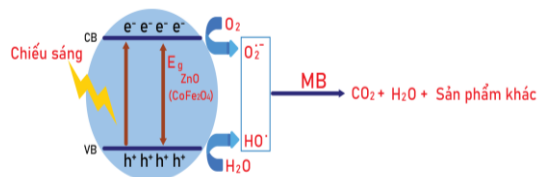
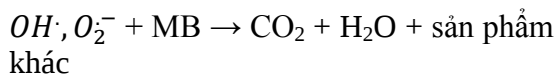
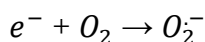
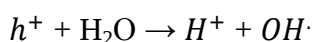
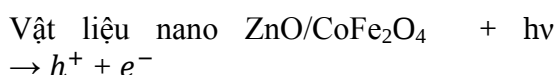
Trong điều kiện có chiếu sáng, trường hợp không có xúc tác, hiệu suất xử lý MB thấp. Khi có mặt xúc tác quang ZnO, CoFe_2O_4 hiệu suất xử lý MB đạt được là

64,2 và 85,3% sau 180 phút chiếu sáng. Hiệu suất xử lý MB của CoFe_2O_4 cao hơn ZnO có thể do CoFe_2O_4 có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng kiến của đèn halogen tốt hơn ZnO.

Việc đề xuất cơ chế quang xúc tác có thể giải thích khả năng xử lý MB của các vật liệu tổng hợp. Qua kết quả nghiên cứu và tham khảo các công trình nghiên cứu, chúng tôi đưa ra cơ chế phân hủy quang xúc tác xử lý MB trên các vật liệu được tổng hợp như sau:

Các hạt nano hấp thụ ánh sáng có năng lượng đủ lớn làm cho electron chuyển từ vùng hóa trị (VB) sang vùng dẫn (CB) tạo ra cặp lỗ trống/electron (h^+/e^-). Sau đó, h^+ ở vùng VB phản ứng với H_2O để tạo ra H^+ và $\text{OH}^\cdot$, và e^- ở vùng CB phản ứng với O_2 để tạo ra $\text{O}_2^{\cdot-}$. Cuối cùng, các gốc $\text{OH}^\cdot$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$ tương tác với phân tử thuốc nhuộm MB và phân hủy nó thành CO_2 , H_2O và các sản phẩm khác.

Cơ chế quang xúc tác phân hủy MB trên hệ vật liệu có thể được mô tả qua các bước và sơ đồ sau:



Dựa trên cơ chế quang xúc tác, CoFe_2O_4 cho hiệu quả xử lý MB tốt hơn ZnO do CoFe_2O_4 có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tạo ra nhiều gốc tự do hơn ($\text{OH}^\cdot$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$) có tác dụng chính trong phân hủy MB.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu nano ZnO và CoFe_2O_4 đã được tổng hợp thành công bằng tổng hợp xanh sử dụng nước ép chanh ở nhiệt độ 500°C , kích thước hạt tinh thể của ZnO và CoFe_2O_4 lần lượt là 13,9 nm và 10,0 nm. Phân tích nhiễu xạ tia X xác định ZnO có cấu trúc wurtzite, spinel CoFe_2O_4 có cấu trúc lập phương. Ảnh SEM của các vật liệu cho thấy các hạt hình cầu phân bố đồng đều. Phổ tán xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS) xác nhận ZnO chủ yếu hấp thụ ánh sáng tử ngoại (bước sóng $<400\text{ nm}$), trong khi CoFe_2O_4 thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm xác định bằng phương pháp đồ thị Tauc lần lượt là 3.11 eV (ZnO) và 2.12 eV (CoFe_2O_4), phù hợp với đặc tính hấp thụ quang học của từng vật liệu.

Thí nghiệm quang xúc tác đánh giá hiệu suất xử lý MB cho thấy, sau 180 phút chiếu sáng bằng đèn halogen, hiệu suất đạt 64,2% (ZnO) và 85,3% (CoFe_2O_4). Vật liệu nano CoFe_2O_4 cho hiệu quả xử lý MB cao hơn ZnO do khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn. Cơ chế phân hủy quang xúc tác MB trên hệ vật liệu tổng hợp được đề xuất, các gốc tự do ($\text{OH}^\cdot$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$) được tạo thành từ cặp điện tử-lỗ trống (e^- - h^+) sinh ra nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu có tác dụng phân hủy MB.

Nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của phương pháp tổng hợp xanh sử dụng nước ép chanh trong tổng hợp vật liệu nano góp phần giảm thiểu sử dụng hóa chất độc hại.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam theo đề tài mã số B2024-TDV-10.

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của nhóm tác giả và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, Pandey A, Ngo HH, Guo W, Ng HY, and Taherzadeh MJ, (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, **12**(1), 70-87.
- [2]. Rajabi M, Keihankhadiv S, Suhas, Tyagi I, Karri RR, Chaudhary M, Mubarak NM, Chaudhary S, Kumar P, and Singh P, (2022). Comparison and interpretation of isotherm models for the adsorption of dyes, proteins, antibiotics, pesticides and heavy metal ions on different nanomaterials and non-nano materials-a comprehensive review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **13**(1), 43-65.
- [3]. Samsami S, Mohamadizani M, Sarrafzadeh M-H, Rene ER, and Firoozbahr M, (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, **143**, 138-163.
- [4]. Anucha CB, Altin I, Bacaksiz E, and Stathopoulos VN, (2022). Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies. *Chemical Engineering Journal Advances*, **10**, 100262.
- [5]. Parvathiraja C and Shailajha S, (2021). Bioproduction of CuO and Ag/CuO heterogeneous photocatalysis-photocatalytic dye degradation and biological activities. *Applied Nanoscience*, **11**(4), 1411-1425.
- [6]. Rajaittha PM, Hajra S, Sahu M, Mistewicz K, Toron B, Abolhassani R, Panda S, Mishra Y, and Kim HJ, (2022). Unraveling highly efficient nanomaterial photocatalyst for pollutant removal: a comprehensive review and future progress. *Materials Today Chemistry*, **23**, 100692.
- [7]. Zhang X, Li Z, Ta N, and Han H, (2022). Unique Properties of RhCrO_x Cocatalyst Regulating Reactive Oxygen Species Formation in Photocatalytic Overall Water Splitting. **10**(13), 1-9.
- [8]. Adnan MAM, Phoon BL, and Julkapli NM, (2020). Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: a review. *Journal of Cleaner Production*, **261**, 121190.
- [9]. Destalina D, Mujtahid F, Mutmainna I, Tahir D, and Gareso PL, (2022). XRD structure study on nickel doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method. *Indonesian Physical Review*, **5**(3), 188-196.
- [10]. Weldegebrerial GK, (2020). Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, **120**, 108140.
- [11]. Qin H, He Y, Xu P, Huang D, Wang Z, Wang H, Wang Z, Zhao Y, Tian Q, and Wang C, (2021). Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*, **294**, 102486.
- [12]. Gopalakrishnan KM, Ragul R, K V, Anitha R, and Viswanathan V, (2025). Exploring CoFe₂O₄/TiO₂ NCs for High-Efficiency UV-Driven Organic Dye Degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, In publishing.
- [13]. Bayça F, (2024). Characterization and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **21**(1), 544-554.
- [14]. Ansari SM, Younis A, Kolekar YD, and Ramana C, (2025). Cobalt ferrite nanoparticles: The physics, synthesis, properties, and applications. *Applied Physics Reviews*, **12**(2),

- [15].Ravi G and Thyagarajan K, (2024). CoFe₂O₄/NiFe₂O₄/CeO₂ nanocomposites: structural, FTIR, XPS, BET, and magnetic properties. *Applied Physics A*, **130**(10), 726.
- [16].Singh R, Sharma A, and Pandey R, (2025). Plant-based green synthesis of metal nanoparticles: recent advancements and environmental applications. *RSC Advances*, **15**(5), 10234–10250.
- [17].Liaskovska M, Tatarchuk T, Bououdina M, and Mironyuk I, (2019). *Green Synthesis of Magnetic Spinel Nanoparticles*, in *Nanophotonics, Nanooptics, Nanobiotechnology, and Their Applications*, Springer, 389-398.
- [18].Taghavi Fardood S, Moradnia F, Ganjkanlu S, Ouni L, Ramazani A, and Sillanpää M, (2024). Green synthesis and characterization of spinel CoAl₂O₄ nanoparticles: Efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, **167**, 112719.
- [19].Lachini SA, Eslami A, Ojani R, and Voshmesaraii MS, (2025). Green sol-gel synthesis and characterization of trimetallic spinel MgCoMnO₄ nanoparticles as efficient electrode materials for electrochemical hydrogen storage applications. *Journal of Energy Storage*, **124**, 116879.
- [20].Liaskovska M, Tatarchuk T, Bououdina M, and Mironyuk I, (2019). *Green synthesis of magnetic spinel nanoparticles*, in *Nanophotonics, Nanooptics, Nanobiotechnology, and Their Applications: Selected Proceedings of the 6th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine*, Springer, Springer, 389-398.
- [21]. Ilavenil K, Senthilkumar V, and Kasthuri A, (2025). Green synthesis of metal nanoparticles from three medicinal plants: a review of environmental and health applications. *Discover Catalysis*, **2**(1), 3.
- [22]. Rai R, George A, Sai Muthukumar V, Varma KBR, Philip R, and Molli M, (2019). Investigation of nonlinear optical and photocatalytic properties of sol–gel derived KBiFe₂O₅. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**(12), 11451-11457.
- [23].Nguyen MB, Lan PT, Pham XN, Pham THY, Ha NN, Ha NTT, Nguyen T-T-B, Doan HV, Anh NT, and Dai Lam T, (2024). Robust interaction of ZnO and TiO₂ nanoparticles with layered graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic oxidative desulfurization of fuel oil: mechanism, performance and stability. *RSC advances*, **14**(35), 25586-25597.
- [24].Goswami M, Adhikary NC, and Bhattacharjee S, (2018). Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Optik*, **158**, 1006-1015.
- [25]. Katiyar A, Kumar N, Srivastava P, Shukla R, and Srivastava A, (2020). Structural and physical parameters of sol-gel spin coated ZnO thin films: Effect of sol concentration. *Materials Today: Proceedings*, **29**, 1098-1103.
- [26].Shaba EY, Jacob JO, Tijani JO, and Suleiman MAT, (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, **11**(2),
- [27]. Liu Z, Xu G, Zhang M, Xiong K, and Meng P, (2016). Synthesis of CoFe₂O₄/RGO nanocomposites by click chemistry and electromagnetic wave absorption properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 9278-9285.
- [28].Arman MM and El-Dek SI, (2023). Structural, Surface, Magnetic Study and Application of Nanoparticles CoFe₂O₄, ZnO and its Nanocomposite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **36**(10-12), 1913-1925.