

Cải thiện tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu multiferroic tổ hợp trong ứng dụng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp

Phạm Quang Hoàng¹, Ngô Mỹ Hoa¹, Phan Tiến Danh¹, Ngô Thu Hương¹, Phạm Xuân Thảo², Nguyễn Minh Hiếu¹, Nguyễn Thị Dung³, Đinh Chí Linh⁴, Nguyễn Thị Việt Chinh⁴, Đào Sơn Lâm^{4,5*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, phường Tây Tựu, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, đường Bắc Sơn, phường Phan Đình Phùng, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

⁴Viện Khoa học Vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

⁵Học viện Khoa học và Công nghệ, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/5/2025; ngày chuyển phản biện 16/5/2025; ngày nhận phản biện 26/5/2025; ngày chấp nhận đăng 30/5/2025

Tóm tắt:

Vật liệu multiferroic tổ hợp $x\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)(0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3)$ (ký hiệu là NZFO/BZT-BCT) với kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự tồn tại đồng thời của 2 pha $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) và $(0,5\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3) - 0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)$ (BZT-BCT) trong vật liệu multiferroic tổ hợp. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu này còn thể hiện các tính chất từ tính đáng chú ý với độ từ dư (M_r) xấp xỉ 0,6 emu/g và độ từ hóa bão hòa (M_s) đạt khoảng 29,2 emu/g. Đặc biệt, vật liệu này còn cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong quá trình phân hủy Rhodamine B (RhB). Sau khi chiếu xạ bằng tia UV trong 180 phút, hiệu suất phân hủy RhB đạt tới 99%. Ngoài ra, thời gian phân hủy RhB cũng được đánh giá với tốc độ phân hủy k_p của NZFO/BZT-BCT là 0,019 phút⁻¹. Với những ưu điểm như quy trình chế tạo đơn giản, hiệu suất quang xúc tác cao và khả năng thu hồi dễ dàng bằng trường từ bên ngoài, vật liệu tổ hợp đa pha NZFO/BZT-BCT là ứng viên đầy triển vọng cho các ứng dụng xử lý môi trường bằng phương pháp quang xúc tác.

Từ khóa: độ phân cực dư, độ từ hóa bão hòa, multiferroic, nano tổ hợp, quang xúc tác.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.7

Improving the ferroelectric and ferromagnetic properties of multiferroic composite materials for the decomposition of synthetic dyes

Quang Hoang Pham¹, My Hoa Ngo¹, Tien Danh Phan¹, Thu Huong Ngo¹, Xuan Thao Pham², Minh Hieu Nguyen¹, Thi Dung Nguyen³, Chi Linh Dinh⁴, Thi Viet Chinh Nguyen⁴, Son Lam Dao^{4,5*}

¹University of Science, Vietnam National University-Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

²Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien Street, Tay Tuu Ward, Hanoi, Vietnam

³University of Science, Thai Nguyen University, Bac Son Street, Phan Dinh Phung Ward, Thai Nguyen Province, Vietnam

⁴Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

⁵Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 14 May 2025; revised 26 May 2025; accepted 30 May 2025

Abstract:

A multiferroic composite of $x\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)(0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3)$ (denoted as NZFO/BZT-BCT) with an average particle size of 100 nm was prepared by high-energy mechanical milling combined with the thermal annealing methods. The X-ray diffraction pattern indicates the presence of both $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) and $(0,5\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3) - 0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)$ (BZT-BCT) phases in the multiferroic composite. At room temperature, the multiferroic composite exhibits a remanent magnetisation (M_r) of approximately 0.6 emu/g and a saturation magnetisation (M_s) of about 29.2 emu/g. It is worth noting that this nanocomposite displayed exceptional photocatalytic activity in degrading Rhodamine B (RhB). After irradiation with UV radiation for 180 minutes, the degradation efficiency of RhB reached 99%. The kinetic reaction of the RhB degradation was also assessed, revealing that the apparent first-order rate constant of NZFO/BZT-BCT is $k_p = 0,019 \text{ min}^{-1}$. With benefits such as easy fabrication and simple recovery using an external magnetic field, the NZFO/BZT-BCT multiferroic composite could be a potential candidate for photocatalytic environmental treatment.

Keywords: multiferroic, nanocomposites, photocatalysis, remanent polarisation, saturation magnetisation.

Classification numbers: 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: Daosonlamln@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Các loại thuốc nhuộm và sản phẩm công nghiệp được thải ra ngoài mỗi năm đã làm tăng mức độ ô nhiễm của môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Trong số các loại thuốc nhuộm tổng hợp, Rhodamine B (RhB) được coi là thuốc nhuộm công nghiệp điển hình và được sử dụng rộng rãi trong ngành dệt in [1]. Nó có độc tính cao, đặc tính gây ung thư, gây hại cho sức khỏe con người như kích ứng cổ họng, ngực và da [1-2]. Vì vậy, nghiên cứu tìm giải pháp phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp nói chung và thuốc nhuộm RhB nói riêng được coi là vấn đề cấp bách. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, vật liệu multiferroic được coi là vật liệu tiềm năng để giải quyết vấn đề này [3]. Vật liệu multiferroic gồm có nhóm vật liệu đơn pha và nhóm vật liệu tổ hợp. Cơ chế tương tác điện - từ trong nhóm vật liệu multiferroic tổ hợp cao hơn nhiều lần so với nhóm vật liệu đơn pha nên được tập trung nghiên cứu và chế tạo nhiều hơn. Vật liệu tổ hợp thường được cấu tạo từ các vật liệu sắt điện có hệ số áp điện tốt như BaTiO₃ và các vật liệu sắt từ có độ từ giao cao như các oxit ferit MFe₂O₄ (M là Co, Zn, Ni...).

Vật liệu sắt điện BaTiO₃ (BTO) có hệ số áp điện lớn, hằng số điện môi cao... Khi pha tạp thêm Ca và Zr vào phân mạng của BTO đã làm thay đổi đáng kể tính chất của vật liệu này. Những năm gần đây đã có nhiều nghiên cứu về vật liệu 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ (BZT-BCT) [4]. Vật liệu này có hệ số áp điện d₃₃, đạt giá trị 620 pC/N. Đặc biệt, vật liệu tinh thể BZT-BCT có thể đạt được giá trị áp điện lên tới 1500 pC/N. Sự tồn tại của ranh giới pha hóa học (morphotropic phase boundary - MPB) trong BZT-BCT góp phần cải thiện các tính chất điện môi và áp điện của nó giúp tăng cường tương tác từ điện. Rào cản năng lượng bị làm phẳng cho sự quay phân cực gần vùng MPB giúp phản ứng áp điện lớn hơn dưới tác động của từ trường thông qua pha từ. Hệ số áp điện cao (d₃₃) của nó, tương đương hoặc thậm chí vượt trội so với các hệ thống không chứa chì khác và gần với PZT, là lý do chính [4]. Điều này chứng minh BZT-BCT có hệ số áp điện lớn hơn nhiều so với vật liệu BTO và các loại gốm áp điện khác. Chính vì thế, khi pha tạp Ca và Zr vào phân mạng BTO đã làm tăng hệ số áp điện và thay đổi tính chất của vật liệu BTO ban đầu. Vật liệu BZT-BCT ngoài hệ số áp điện và hằng số điện môi cao, vật liệu này còn tồn tại 2 pha là sắt điện và sắt từ. Nó cũng ổn định trong phạm vi nhiệt độ rộng và các bộ phận có thể điều chỉnh đặc tính của chúng [4]. Đặc biệt, vật liệu BZT-BCT là vật liệu sắt điện không chì nên rất phù hợp với mục đích ứng dụng ban đầu. Các hạt nano vật liệu sắt từ (MFe₂O₄) (M là Co, Zn, Ni...) đã thu hút được sự quan tâm đáng kể nhờ ứng dụng rộng rãi của chúng trong các lĩnh vực công nghệ khác nhau [5]. Những ứng dụng này bao gồm phương tiện ghi từ tính mật độ cao, công nghiệp y sinh, cảm biến có độ nhạy cao, thiết bị vi sóng và hoạt động xúc tác quang [6]. Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ (NZFO) có cấu trúc spinel nghịch đảo với tính dị hướng thấp. Ngoài ra, vật liệu NZFO có các ưu điểm như độ từ thẩm cao, điện trở suất lớn cùng đặc tính áp điện cao. Với dải tần rộng (<2eV), NZFO thể hiện hiệu suất hấp thụ ánh sáng cao trong phạm vi từ 380 đến 760 nm, phù hợp làm vật liệu xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Hợp chất này là một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm hẹp với các vị trí vùng dẫn (CB) và

vùng hóa trị (VB) lần lượt ở khoảng -0,6 và 1,28 eV [7]. NZFO cũng chứng minh khả năng phân tách từ tính, độ ổn định hóa học và tính chất xúc tác quang [6-7]. Tuy nhiên, nó cho thấy phản ứng kém với quá trình quang xúc tác, do sự tái hợp nhanh chóng của các cặp lỗ quang điện tử. Nhờ những đặc điểm kể trên, chúng tôi nhận thấy NZFO là vật liệu ghép nối tiềm năng để tạo hệ vật liệu multiferroic tổ hợp. Chính vì vậy, kết hợp NZFO với BZT-BCT để tạo ra vật liệu tổ hợp NZFO/BZT-BCT có khả năng quang xúc tác mạnh được coi là một ý tưởng sáng tạo. Những phát hiện này có ý nghĩa đối với các ứng dụng về vật liệu multiferroic tổ hợp, như định hướng nghiên cứu trong việc xử lý nước bị ô nhiễm thuốc nhuộm và các hợp chất hữu cơ thông qua quá trình quang xúc tác. Đặc biệt, có thể tiến hành thu hồi, tái sử dụng vật liệu multiferroic này bằng từ trường ngoài, giúp tiết kiệm vật liệu và nâng cao hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp, nhằm giảm thiểu ô nhiễm và hạn chế thải kim loại nặng ra môi trường.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Dụng cụ và hóa chất được sử dụng trong quá trình chế tạo bao gồm: cối, chày mã nã, khuôn ép, thuyền nung mẫu, hộp chứa mẫu... Vật liệu multiferroic tổ hợp NZFO/BZT-BCT được điều chế từ các hóa chất bột NiO, ZnO, Fe₂O₃, BaCO₃, CaCO₃, ZrO₂ và TiO đều có độ tinh khiết cao (≥99,9%).

2.2. Phương pháp chế tạo

Vật liệu multiferroic tổ hợp NZFO/BZT-BCT được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trên máy Spex-8000D kết hợp xử lý nhiệt. Đầu tiên, khối lượng tiền chất được tính và cân theo công thức để tạo ra hai hợp chất NZFO và BZT-BCT riêng biệt thông qua phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trong 1 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp bột của mỗi hợp chất được nén thành dạng viên ở áp suất 7.000 kg/cm² và nung trong 5 giờ ở nhiệt độ trên 1000°C.

Để tạo mẫu NZFO/BZT-BCT, khối lượng của các thành phần NZFO và BZT-BCT đã được tính toán và cân theo xNZFO/(1-x) BZT-BCT với x=0; 0,1; 0,3; 0,5. Bột NZFO và BZT-BCT được nghiền trộn kỹ theo tỷ lệ quy định cho vật liệu tổ hợp. Sau đó, hỗn hợp bột thu được được ép thành dạng viên ở áp suất 7.000 kg/cm² và ủ trong 5 giờ ở 700°C.

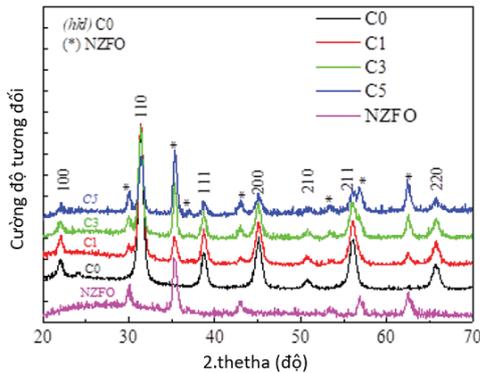
2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá

Cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu tổng hợp được khảo sát thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K với λ=1,54056 Å) và hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi) tương ứng. Ngoài ra, thành phần của các nguyên tố hóa học và sự phân bố các chất trong các mẫu đã được phân tích bằng thiết bị quang phổ tán xạ Aztec Energy (EDS) từ Oxford Instruments (Anh). Các đặc tính điện và từ được nghiên cứu thông qua đường cong từ trễ được đo tương ứng trên Precision LC II Model 609 và từ kế mẫu rung. Tính chất quang học của vật liệu tổng hợp cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ UV-Vis đo

được trên máy quang phổ UV-Vis-NIR Cary 5000. Sự phân hủy quang của dung dịch RhB đã đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp. Nghiên cứu đã thử nghiệm 0,5 g chất tổ hợp xúc tác quang được phân tán trong 1000 ml dung dịch RhB (0,5 mg/l). Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đảm bảo trạng thái cân bằng. Để kích thích phản ứng quang xúc tác, nghiên cứu sử dụng đèn cực tím có cường độ quang thông 22 mJ/cm², bước sóng 254 nm, model 30E, OAI, Mỹ. Tất cả các phép đo để đánh giá tính chất của vật liệu tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

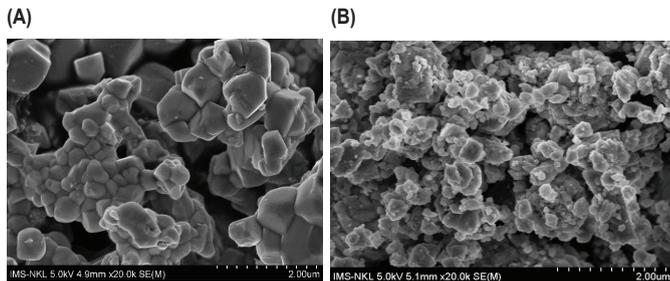
Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu $x\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,04}/(1-x)(0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3)$ với giá trị x khác nhau là 0; 0,1; 0,3; và 0,5 được ký hiệu tương ứng C0, C1, C3, C5.



Hình 1. Giản đồ quang phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu NZFO/BZT-BCT được đo ở nhiệt độ phòng.

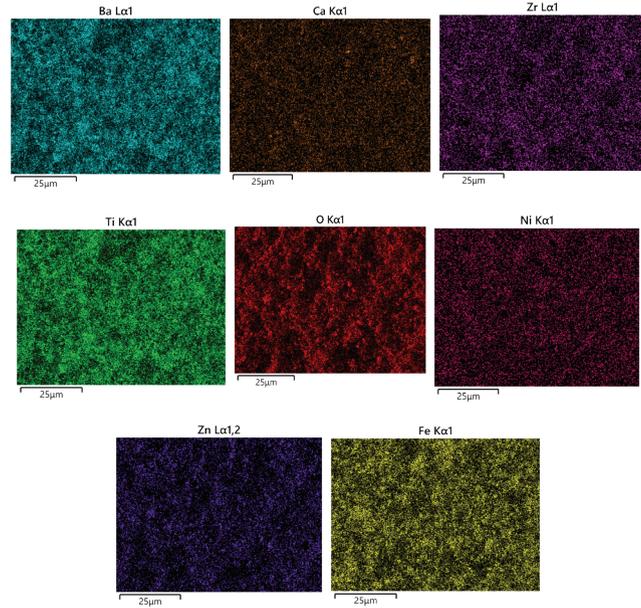
Kết quả trên chỉ ra rằng, mẫu BZT-BCT đơn pha được biểu thị bằng các chỉ số Miller (*hkl*). Khi hàm lượng NZFO tăng lên, các đỉnh của NZFO càng hiện rõ, được biểu thị bằng dấu sao (*) và các đỉnh liên quan đến pha BZT-BCT cho thấy xu hướng giảm. Chúng tôi kết luận rằng, có sự tồn tại của cả 2 pha BZT-BCT và NZFO trong vật liệu tổng hợp NZFO/BZT-BCT. Quá trình thiêu kết cuối cùng không dẫn đến bất kỳ phản ứng hóa học nào giữa các pha. Chúng tôi quá trình chế tạo mẫu đã thành công và đạt yêu cầu ban đầu.

Hình thái và kích thước hạt của mẫu được phân tích bằng ảnh SEM với mẫu C0 ($x=0$) và C5 ($x=0,5$) được đo ở nhiệt độ phòng trong hình 2.



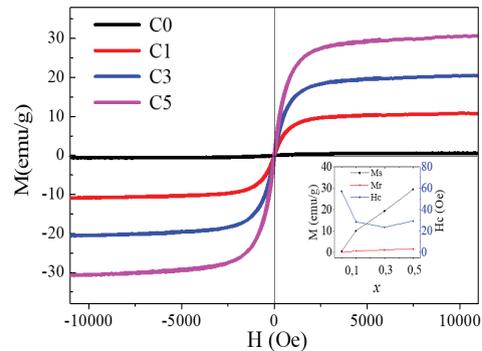
Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của mẫu. (A) C0; (B) C5 được đo ở nhiệt độ phòng.

Các hạt có dạng giả cầu, kích thước khoảng 100 nm và ranh giới hạt có vẻ mờ. Nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo thành các cụm lớn hơn nhờ lực hút Van Der Waals. Ngoài ra, các nguyên tố hóa học như Ba, Ca, Zr Ti, O, Ni, Zn, Fe cũng được phân bố tương đối đồng đều như mong muốn trong các mẫu. Điều này được thể hiện trong ảnh xạ EDX của mẫu C5 trong hình 3.



Hình 3. Hình ảnh phổ tia X phân tán năng lượng của các mẫu NZFO/BZT-BCT.

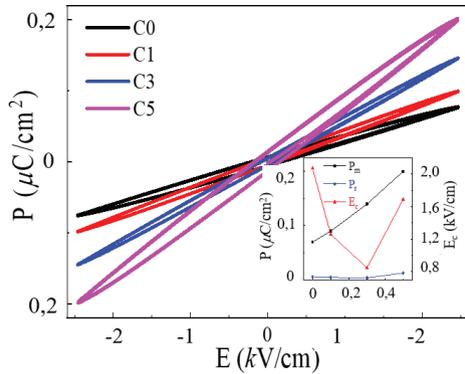
Đường cong từ trễ $M(H)$ của các mẫu được đo ở nhiệt độ phòng được thể hiện ở hình 4. Rõ ràng nhận thấy, tất cả các đường có sự góp mặt của NZFO đều thể hiện đặc tính sắt từ. Khi hàm lượng pha sắt từ tăng dần, độ bão hòa và độ từ dư của vật liệu có xu hướng tăng dần (hình nhỏ chèn trong hình 4). Điều này được cho là do sự đóng góp của mômen từ của pha sắt từ NZFO, dẫn đến càng tăng thành phần mạnh hơn của vật liệu [3, 8]. Việc bổ sung pha NZFO không chỉ giúp tăng cường các đặc tính sắt từ mà còn cải thiện các đặc tính sắt điện trong vật liệu tổng hợp.



Hình 4. Đường cong $M(H)$ của các mẫu NZFO/BZT-BCT được đo ở nhiệt độ phòng.

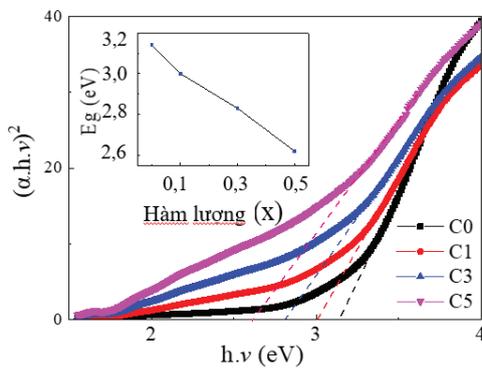
Độ sắt điện của hệ thống vật liệu NZFO/BZT-BCT được xác định bằng cách đo đường cong trễ sắt điện (hình 5). Tất cả các mẫu của hệ vật liệu multiferroic tổ hợp đều thể hiện tính chất sắt điện.

Giá trị P_m và P_r cũng tăng dần dưới tác dụng của điện trường ngoài 5 kV/cm. Cụ thể, giá trị P_m tăng gần 3 lần từ 0,07 lên 0,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ và giá trị P_r tăng từ 0,006 lên 0,013 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, tương ứng với $x=0-0,5$ (được thể hiện rõ nét trong hình nhỏ chèn trong hình 5).



Hình 5. Đường cong $P(E)$ được đo ở nhiệt độ phòng với điện áp bên ngoài tối đa 5 kV/cm và tần số 50 Hz cho tất cả các mẫu.

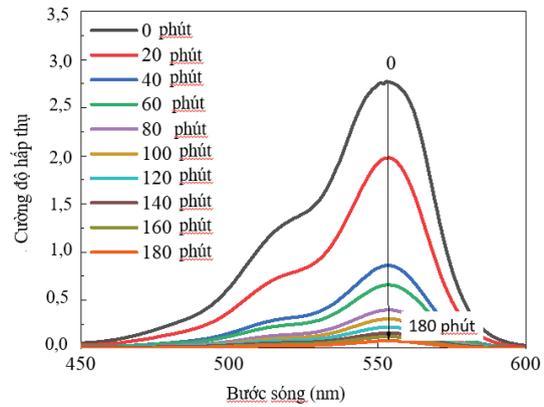
Dựa trên kết quả từ tất cả các mẫu, rõ ràng là mẫu có hàm lượng $x=0,5$ thể hiện tính chất sắt điện và sắt từ tốt nhất.



Hình 6. Năng lượng vùng cấm của các mẫu C0-C5.

Hơn nữa, sự hiện diện của NZFO trong thành phần vật liệu làm thay đổi đáng kể năng lượng vùng cấm của vật liệu. Các giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) có thể được ước tính, như minh họa trong hình 6. Giá trị E_g giảm từ 3,12 xuống 2,65 eV khi x tăng từ 0 đến 0,5 (được thể hiện rõ nét trong hình nhỏ chèn trong hình 6).

Các electron trong phân lớp d của Ni^{2+} , Zn^{2+} và Fe^{3+} được phân bố trên các quỹ đạo t_{2g} và e_g [5]. Khi có ánh sáng cực tím, năng lượng cần thiết để truyền điện tử sẽ giảm và khả năng hấp thụ tối đa của vật liệu tổ hợp NZFO/BZT-BCT sẽ chuyển sang bước sóng dài hơn so với bước sóng của BZT-BCT. Những kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây về họ vật liệu tổ hợp này [4, 7, 8]. Để nghiên cứu đặc tính xúc tác quang của vật liệu nano tổ hợp NZFO/BZT-BCT ở các nồng độ NZFO khác nhau, chúng tôi đã thực hiện một thí nghiệm, trong đó chúng tôi quan sát sự phân hủy của RhB trong nước cùng sự góp mặt của hỗn hợp nano tổ hợp dưới bức xạ UV. Hình 7 trình bày phổ hấp thụ của thuốc nhuộm RhB theo thời gian chiếu tia UV khác nhau, đối với tất cả mẫu C5 ở nhiệt độ phòng.

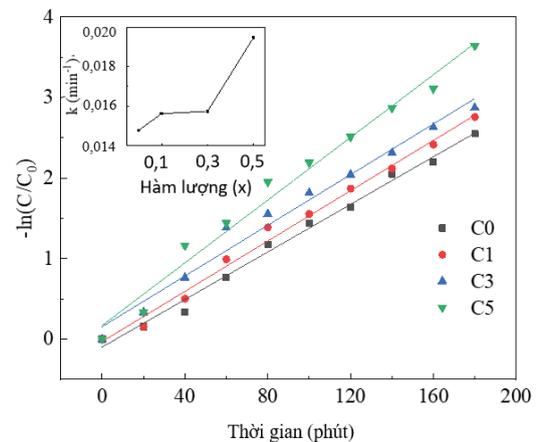


Hình 7. Phổ hấp thụ tia UV của thuốc nhuộm RhB sau chiếu xạ mẫu C5 ở nhiệt độ phòng.

Sau 180 phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm RhB tổng hợp đã giảm hơn 99%, dẫn đến sự đổi màu gần như hoàn toàn của dung dịch. Bằng cách nghiên cứu khả năng phân hủy xúc tác quang, chúng tôi sẽ đánh giá và so sánh hiệu suất xúc tác quang của các mẫu hỗn hợp NZFO/BZT-BCT một cách chi tiết. Quá trình quang xúc tác sẽ được đánh giá dựa trên tốc độ quang xúc tác bằng phương trình giả bậc nhất như sau [8]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_p \times t$$

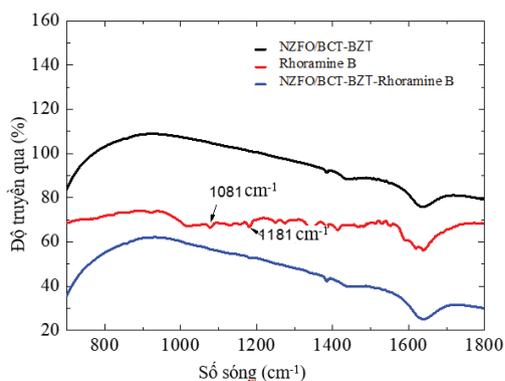
trong đó: k_p là hằng số tốc độ phân hủy, t là thời gian phân hủy. Bằng cách vẽ đồ thị $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ theo thời gian phân hủy, k_p được định nghĩa là giá trị độ dốc của đường thẳng như trong hình 8.



Hình 8. Sự phụ thuộc của $-\ln(C/C_0)$ vào thời gian chiếu tia UV; hình nhỏ thể hiện sự phụ thuộc k_p vào nồng độ NZFO (x).

Giá trị độ dốc được trích xuất của $k_p=0,015 \text{ phút}^{-1}$ ($R^2=0,99$), $0,016 \text{ phút}^{-1}$ ($R^2=0,98$), $0,016 \text{ phút}^{-1}$ ($R^2=0,989$), $0,019 \text{ phút}^{-1}$ ($R^2=0,991$), tương ứng với các mẫu C0, C1, C3, C5. Điều này chỉ ra rằng, sự có mặt của NZFO đã làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp.

Hình 9 hiển thị phổ FTIR của NZFO/BZT-BCT và RhB. Định rung động đặc trưng của RhB được quan sát thấy ở 1081 và 1181 cm^{-1} .



Hình 9. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của NZFO/BZT-BCT, Rhodamine B NZFO/BZT-BCT/Rhodamine B.

Phổ FTIR cho thấy khả năng quang xúc tác của vật liệu NZFO/BZT-BCT, 2 đường đặc trưng nhất trong phổ FTIR của RhB và các đường lân cận đều bị triệt tiêu. Kết quả suy thoái thu được đối với RhB hoàn toàn có thể so sánh với kết quả nghiên cứu gần đây. Vào năm 2021, Y.X. Song và cs (2021) [9] đã thành công trong việc phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp RhB bằng cách sử dụng SrTiO₃. Dung dịch RhB có tính xúc tác quang học và bị phân hủy ở nồng độ 5 mg/l. Dung dịch có nồng độ chất xúc tác quang là 0,25 g/l. Sử dụng ánh sáng nhìn thấy có bước sóng trong ánh sáng bằng đèn xenon, tốc độ phân hủy của RhB đạt được khoảng 98% sau khi chiếu xạ trong 200 phút, hằng số k_p rõ ràng là 0,0038 phút⁻¹. Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, việc thêm Nd vào thành phần mẫu dẫn đến giá trị của hằng số tốc độ phân hủy tăng mạnh vào khoảng 0,0072 phút⁻¹, trong 200 phút chỉ có hơn 87% dung dịch RhB có thể bị phân hủy [9]. Năm 2018, D.T.M. Hue và cs (2018) [3] đã nghiên cứu khả năng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp xanh metylen sử dụng hỗn hợp CoFe₂O₄ - BaTiO₃. Họ phát hiện ra rằng, với nồng độ chất xúc tác là 0,4 g/l và các thí nghiệm được thực hiện dưới đèn UV, tốc độ phân hủy của xanh metylen đạt khoảng 72% sau 180 phút chiếu xạ, hằng số tốc độ phân hủy là khoảng 0,0071 phút⁻¹. Sự hiện diện của NZFO trong hỗn hợp NZFO/BZT-BCT đóng một vai trò quan trọng trong việc cải thiện hoạt động quang xúc tác. Sự phân hủy RhB của chất quang xúc tác dưới bức xạ UV có thể tóm tắt như sau: Khi tiếp xúc với tia cực tím, các electron bị kích thích với đủ năng lượng để chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Quá trình này tạo ra các cặp electron-lỗ trống. Các electron và lỗ trống sau đó di chuyển lên bề mặt, ngăn cản chúng tái hợp. Trên bề mặt chất bán dẫn, phản ứng giữa electron và lỗ trống với oxy và nước trong không khí tạo thành các gốc superoxide anion ($\cdot O_2^-$) và gốc hydroxyl ($\cdot OH$). Những loại phản ứng này có thể phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường thành các vật liệu an toàn, chẳng hạn như nước và carbon dioxide.

4. Kết luận

Vật liệu multiferroic composit Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄/0,5Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O₃-0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO₃ được tạo ra bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Các phép đo XRD đã cho thấy sự tồn tại độc lập giữa các pha NZFO và BZT-BCT trong vật liệu tổng hợp NZFO/BZT-BCT. Độ phân cực điện và từ hóa của vật liệu tổ

hợp được nhận thấy là cải thiện khi tăng hàm lượng NZFO. Hơn nữa, hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp NZFO/BZT-BCT dưới ánh sáng cực tím cao hơn đáng kể so với BZT-BCT nguyên chất. Sự phân hủy thuốc nhuộm RhB của vật liệu tổng hợp NZFO/BZT-BCT đạt khoảng 99% sau khi tiếp xúc với bức xạ UV trong 180 phút. Những vật liệu tổ hợp này có thể được thu hồi dễ dàng bằng cách sử dụng từ trường bên ngoài, cung cấp phương pháp thu hồi đơn giản. Hơn nữa, việc giảm đáng kể năng lượng độ rộng vùng cấm và tăng cường hằng số tốc độ phân hủy (k_p) đã chứng minh vai trò của pha sắt từ NZFO trong vật liệu tổ hợp này. Những kết quả này cho thấy vật liệu tổ hợp NZFO/BZT-BCT có tiềm năng lớn trong việc phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ tổng hợp và xử lý nước bị ô nhiễm dưới tia cực tím.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.145. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.V. Mohod, M. Momotko, N.S. Shah, et al. (2023), "Degradation of rhodamine dyes by advanced oxidation processes (AOPs) - Focus on cavitation and photocatalysis - A critical review", *Water Resour.*, **30**, DOI: 10.1016/j.wri.2023.100220.
- [2] T. Islam, M.R. Repon, T. Islam, et al. (2023), "Impact of textile dyes on health and ecosystem: A review of structure, causes, and potential solutions", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **30**, pp.9207-9242, DOI: 10.1007/s11356-022-24398-3.
- [3] D.T.M. Hue, T.V. Dung, N.K. Nga, et al. (2018), "Enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dyes using magnetite CoFe₂O₄/BaTiO₃ composite", *J. Nanosci., Nanotechnol.*, **18**, DOI: 10.1166/jnn.2018.15542.
- [4] T. Yan, X. Ye, E. He, et al. (2024), "3D-printed (CoCrFeMnNi)₃O₄@C-GR dual core-shell composites: Multilevel control and mechanisms of microwave absorption performance", *Chem. Eng. J.*, **497**, DOI: 10.1016/j.cej.2024.154777.
- [5] R. Sharma, S. Singhal (2013), "Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue", *Physica B Condensed Matter*, **414**, pp.83-90, DOI: 10.1016/j.physb.2013.01.015.
- [6] R. Mondal, B. Murty, V. Murthy (2015), "Dielectric magnetic and enhanced magnetoelectric response in high energy ball milling assisted BST-NZF particulate composite", *Mater. Chem. Phys.*, **167**, pp.338-346, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.053.
- [7] N. Eskandari, G. Nabiyou, S. Masoumi, et al. (2019), "Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe₂O₄-SrTiO₃ perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible irradiation", *Composites Part B*, **176**, DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107343.
- [8] X. Li, G. Wang, Y. Cheng (2013), "Preparation and characteristics of Fe₃O₄-BaTiO₃ heterostructural nanocomposite as photocatalyst", *Res. Chem. Intermed.*, **41**, pp.3031-3039, DOI: 10.1007/s11164-013-1412-9.
- [9] Y.X. Song, W.Q. Ma, J.J. Chen, et al. (2021), "Photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃ catalysts doped with variable rare earth ions", *Rare Met.*, **40**(5), pp.1077-1085, DOI: 10.1007/s12598-020-01674-0.