

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thúy Hương

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG  
HOẠT TÍNH CAO TRÊN CƠ SỞ  $WO_3$  ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ  
TETRACYCLINE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2024

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thúy Hương

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG  
HOẠT TÍNH CAO TRÊN CƠ SỞ  $WO_3$  ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ  
TETRACYCLINE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Hóa môi trường

Mã số : 9440112.05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Phạm Thanh Đông
2. GS. TS. Nguyễn Văn Nội

Hà Nội – 2024

## **LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của TS. Phạm Thanh Đồng và GS. TS. Nguyễn Văn Nội. Tất cả các kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác (chỉ công bố dưới dạng bài báo).*

Tác giả luận án

**Nguyễn Thuý Hùng**

## LỜI CẢM ƠN

*Tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến các thầy hướng dẫn **TS. Phạm Thanh Đồng, GS. TS. Nguyễn Văn Nội** và các thầy cô giáo **PGS. TS. Nguyễn Minh Phương, TS. Hà Minh Ngọc, TS. Nguyễn Thị Hạnh** – những người thầy tâm huyết đã tận tình hướng dẫn, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận án.*

*Tôi xin trân trọng cảm ơn Thủ trưởng Ban Giám hiệu, Phòng Chính trị, Phòng Đào tạo, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Sĩ quan Lục quân 1; Ban lãnh đạo Khoa Hóa học, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội; Phòng Quản lý học viên, Hệ Quản lý học viên, Đoàn 871- Tổng cục Chính trị; Quý thầy cô giáo, các anh chị cán bộ Phòng thí nghiệm Hoá môi trường, Khoa Hoá học, Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh (KLAMAG), Phòng thí nghiệm Phân tích Môi trường - Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường - Trường Đại học Phenikaa; Các đồng chí cán bộ, giảng viên đang công tác tại Khoa Khoa Khoa học Tự nhiên - Trường Sĩ quan Lục quân 1 đã tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất để tôi được thực hiện và hoàn thành kế hoạch nghiên cứu.*

*Tôi xin chân thành cảm ơn các thành viên trong nhóm nghiên cứu đã đồng hành cùng tôi trong quá trình thực nghiệm.*

*Tôi xin chân thành cảm ơn tất cả những người thân trong gia đình đã nhiệt tình động viên, tận tình giúp đỡ tôi về mọi mặt trong suốt thời gian học tập và hoàn thành luận án này.*

*Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số đề tài 104.05-2021.89 và Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số đề tài QG 22.12.*

Hà Nội, tháng 11 năm 2024

Tác giả

**Nguyễn Thuý Hương**

## MỤC LỤC

Mục lục .....	1
Danh mục các từ viết tắt .....	5
Danh mục các bảng biểu .....	6
Danh mục hình vẽ, đồ thị.....	7
MỞ ĐẦU .....	11
Chương 1. TỔNG QUAN .....	15
1.1. Tổng quan về ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước .....	15
1.1.1. Giới thiệu chung về kháng sinh tetracyclines và ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước .....	15
1.1.1.1. Giới thiệu chung về kháng sinh tetracyclines .....	15
1.1.1.2. Nguyên nhân, thực trạng, tác động của ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước .....	18
1.1.2. Các phương pháp xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước .....	29
1.1.2.1. Phương pháp hấp phụ.....	29
1.1.2.2. Phương pháp màng lọc .....	32
1.1.2.3. Phương pháp oxy hóa Fenton .....	33
1.1.2.4. Phương pháp oxy hóa điện hóa .....	35
1.1.2.5. Phương pháp oxy hóa quang xúc tác .....	37
1.2. Tổng quan về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở WO <sub>3</sub> ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline .....	40
1.2.1. Vật liệu WO <sub>3</sub> .....	40
1.2.1.1. Cấu trúc của vật liệu WO <sub>3</sub> .....	40
1.2.1.2. Cơ chế quang xúc tác của WO <sub>3</sub> .....	42
1.2.1.3. Phương pháp tổng hợp WO <sub>3</sub> .....	43
1.2.2. Vật liệu WO <sub>3</sub> pha tạp với kim loại .....	45

1.2.2.1. Tổng quan về vật liệu WO <sub>3</sub> pha tạp với kim loại ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline .....	45
1.2.2.2. Cơ sở khoa học của việc pha tạp WO <sub>3</sub> bằng các kim loại Cu, Ni.....	52
1.2.3. Vật liệu lai ghép của WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> pha tạp với các vật liệu bán dẫn khác	54
1.2.3.1. Tổng quan về hệ vật liệu lai ghép giữa WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> pha tạp với các vật liệu bán dẫn khác ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline ...	54
1.2.3.2. Cơ sở khoa học của việc lai ghép giữa vật liệu WO <sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni với vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	61
Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	65
2.1. Hoá chất và dụng cụ.....	65
2.2. Tổng hợp các vật liệu xúc tác quang .....	66
2.2.1. Tổng hợp các vật liệu WO <sub>3</sub> nung ở các nhiệt độ khác nhau .....	66
2.2.2. Tổng hợp các vật liệu WO <sub>3</sub> pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu, Ni.....	66
2.2.3. Tổng hợp vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	67
2.2.4. Tổng hợp vật liệu lai ghép Cu,Ni-WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	67
2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu .....	68
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) .....	68
2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR) .....	69
2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	70
2.3.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	70
2.3.5. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS, EDX).....	70
2.3.6. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-VIS-DRS) .....	71
2.3.7. Phương pháp phổ quang phát quang (PL).....	72
2.3.8. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở 77K (BET) .....	73
2.3.9. Phương pháp điểm đẳng điện).....	73
2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp.....	74
2.4.1. Khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác phân huỷ tetracycline của các vật liệu tổng hợp .....	74

2.4.2. Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu .....	76
2.4.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH .....	76
2.4.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác .....	76
2.4.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tetracycline ban đầu .....	76
2.4.3. Khảo sát khả năng tái sinh của các vật liệu .....	76
2.4.4. Khảo sát độ khoáng hóa và thành phần sản phẩm của phản ứng quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu .....	77
2.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc tới quá trình quang xúc tác phân huỷ chất kháng sinh của các vật liệu .....	77
2.4.6. Phương pháp xác định hàm lượng tetracycline .....	78
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	81
3.1. Vật liệu WO <sub>3</sub> ở các nhiệt độ nung khác nhau .....	81
3.1.1. Đặc trưng tính chất của các vật liệu WO <sub>3</sub> .....	81
3.1.1.1. Cấu trúc của các vật liệu WO <sub>3</sub> .....	81
3.1.1.2. Tính chất quang của các vật liệu WO <sub>3</sub> .....	82
3.1.2. Khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu WO <sub>3</sub> .....	86
3.2. Đặc trưng tính chất của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub> .....	88
3.2.1. Cấu trúc của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub> .....	88
3.2.1.1. Cấu trúc của các vật liệu pha tạp .....	88
3.2.1.2. Cấu trúc của vật liệu lai ghép .....	92
3.2.2. Hình thái học của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub> .....	95
3.2.2.1. Hình thái học của các vật liệu pha tạp .....	95
3.2.2.2. Hình thái học của vật liệu lai ghép .....	101
3.2.3. Tính chất quang của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub> .....	107
3.2.3.1. Tính chất quang của các vật liệu pha tạp .....	107
3.2.3.2. Tính chất quang của các vật liệu lai ghép .....	112
3.2.4. Diện tích bề mặt của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub> .....	116

3.3. Khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO <sub>3</sub>	118
3.3.1. Khả năng xử lý tetracycline của vật liệu pha tạp	118
3.3.2. Khả năng xử lý tetracycline của vật liệu lai ghép	124
3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý tetracycline	126
3.4.1. Ảnh hưởng của pH	126
3.4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác	128
3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline	130
3.4.4. Ảnh hưởng của chất dập tắt gốc đối với quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline	131
3.4.5. Khả năng khoáng hóa và thành phần các chất hữu cơ trong sản phẩm của quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline	134
3.4.6. Đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh của các vật liệu	137
3.4.7. Khả năng tái sinh của các vật liệu	140
3.4.8. Đánh giá hiệu quả quá trình oxi hóa phân hủy tetracycline của các vật liệu	142
KẾT LUẬN	145
KIẾN NGHỊ CÁC HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO CỦA LUẬN ÁN	147
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	148
TÀI LIỆU THAM KHẢO	149
PHỤ LỤC	a

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

<b>Ký hiệu và từ viết tắt</b>	<b>Chú thích Tiếng Anh</b>	<b>Chú thích Tiếng Việt</b>
CB	Conduction Band	Vùng dẫn
VB	Valence Band	Vùng hoá trị
$E_g$	Band gap energy	Năng lượng vùng cấm
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiều xạ tia X
IR	Infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
UV-VIS-DRS	Ultraviolet – Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến
PL	Photoluminescence	Phổ quang phát quang
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Đo diện tích bề mặt riêng
PNEC	Predicted no-effect concentration	Ngưỡng an toàn
RQ	Risk quotient	Chỉ số nguy cơ
EC <sub>50</sub>	Half maximal effective concentration	Nồng độ hiệu quả tối đa một nửa
MDL	Method detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
SQL	Method quantitation limit	Giới hạn định lượng của phương pháp
TOC	Total organic carbon	Tổng hàm lượng cacbon hữu cơ
TC	Tetracycline	Tetracycline

## DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Một số tính chất hóa lý của kháng sinh tetracycline.....	17
Bảng 1.2. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu WO <sub>3</sub> biến tính bằng kim loại.....	49
Bảng 2.1. Danh mục các hoá chất.....	65
Bảng 2.2. Mật độ quang A và nồng độ tetracycline (TC) tương ứng.....	78
Bảng 3.1. Kích thước tinh thể và thông số mạng của mẫu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	90
Bảng 3.2. Kích thước của các hạt vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	96
Bảng 3.3. Thành phần các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Ni-WO <sub>3</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	99
Bảng 3.4. Đặc tính cấu trúc của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Ni-WO <sub>3</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	100
Bảng 3.5. Thành phần các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG.....	104
Bảng 3.6. Đặc tính cấu trúc của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	106
Bảng 3.7. Các giá trị pH của môi trường ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	118
Bảng 3.8. Độ khoáng hóa mẫu dung dịch tetracycline nồng độ 10 mg/L trên các vật liệu quang xúc tác 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG.....	136
Bảng 3.9. Đối sánh hiệu quả quang xúc tác xử lý tetracycline trên các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG.....	142

## DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của nhóm kháng sinh Tetracyclines.....	16
Hình 1.2. (a) Cấu trúc hóa học và (b) các dạng tồn tại trong dung dịch nước có pH khác nhau của tetracycline .....	17
Hình 1.3. Con đường kháng sinh tetracyclines vào môi trường nước.....	21
Hình 1.4. Hình mô phỏng quá trình xử lý chất hữu cơ của vật liệu xúc tác quang.....	38
Hình 1.5. Các ô mạng tinh thể của $WO_3$ với các pha tinh thể khác nhau.....	41
Hình 1.6. Cơ chế phản ứng quang xúc tác của vật liệu $WO_3$ .....	43
Hình 1.7. Cơ chế phản ứng phân hủy tetracycline của vật liệu $WO_3$ pha tạp Pt.....	47
Hình 1.8. Cơ chế phản ứng xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu Cu- $WO_3$ .....	48
Hình 1.9. Năng lượng (eV) của các obitan 3d và 4s trong một số nguyên tử/ion.....	52
Hình 1.10. Sơ đồ quá trình dịch chuyển electron giữa vùng hóa trị và vùng dẫn khi phân tách cặp $e^-/h^+$ và tái kết hợp của $e^-$ và $h^+$ quang sinh trong vật liệu Cu,Ni- $WO_3$ .....	53
Hình 1.11. Cơ chế dịch chuyển của các hạt mang điện trong các vật liệu xúc tác dị thể loại II.....	55
Hình 1.12. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu $WO_3/g-C_3N_4$ .....	56
Hình 1.13. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của vật liệu C-g- $C_3N_4/g-WO_3$ .....	58
Hình 1.14. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác dạng Z kép của vật liệu AgCl/ $WO_3/g-C_3N_4$ ....	59
Hình 1.15. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác dạng Z kép của vật liệu $In_2S_3/g-C_3N_4/WO_3$ ...	60
Hình 1.16. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh của vật liệu $WO_3$ ....	62
Hình 1.17. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh của vật liệu g- $C_3N_4$ .....	62
Hình 1.18. Năng lượng vùng cấm và vị trí biên vùng cấm của các vật liệu bán dẫn.....	63
Hình 2.1. Sơ đồ minh họa nhiễu xạ tia X trên các mặt phẳng tinh thể.....	69
Hình 2.2. Sơ đồ minh họa hiện tượng quang phát quang.....	72
Hình 2.3. Đồ thị minh họa xác định điểm đẳng điện $pH_{PZC}$ .....	74
Hình 2.4. Mô hình khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu tổng hợp.....	75

Hình 2.5. Đồ thị đường chuẩn xác định hàm lượng tetracycline có nồng độ 0,5 - 20 mg/L bằng phương pháp phân tích UV-VIS.....	79
Hình 2.6. Đồ thị đường chuẩn xác định hàm lượng tetracycline có nồng độ 0,5 - 20 mg/L bằng phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).....	80
Hình 3.1. Giản đồ XRD của các vật liệu WO <sub>3</sub> -300, WO <sub>3</sub> -400, WO <sub>3</sub> -500, WO <sub>3</sub> -600..	81
Hình 3.2. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu WO <sub>3</sub> -300, WO <sub>3</sub> -400, WO <sub>3</sub> -500, WO <sub>3</sub> -600.....	83
Hình 3.3. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu WO <sub>3</sub> -300, WO <sub>3</sub> -400, WO <sub>3</sub> -500, WO <sub>3</sub> -600.....	84
Hình 3.4. Phổ quang phát quang của các vật liệu WO <sub>3</sub> -300, WO <sub>3</sub> -400, WO <sub>3</sub> -500, WO <sub>3</sub> -600.....	86
Hình 3.5. Sự phân hủy tetracycline của các vật liệu xúc tác quang WO <sub>3</sub> -300, WO <sub>3</sub> -400, WO <sub>3</sub> -500, WO <sub>3</sub> -600.....	87
Hình 3.6. Giản đồ XRD của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	89
Hình 3.7. Phổ hồng ngoại của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	91
Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> và 50CNWG.....	92
Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	94
Hình 3.10. Ảnh SEM của các vật liệu: (a) WO <sub>3</sub> -500, (b) 3Ni-WO <sub>3</sub> , (c) 3Cu-WO <sub>3</sub> , (d) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	95
Hình 3.11. Phổ EDS-Mapping nguyên tố của các vật liệu (a) WO <sub>3</sub> -500, (b) 3Ni-WO <sub>3</sub> , (c) 3Cu-WO <sub>3</sub> , (d) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	98
Hình 3.12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N <sub>2</sub> và đường cong phân bố kích thước mao quản của: (a) WO <sub>3</sub> -500, (b) 3Ni-WO <sub>3</sub> , (c) 3Cu-WO <sub>3</sub> , (d) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	100
Hình 3.13. Ảnh SEM và TEM của các vật liệu (a) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c,d) 50CNWG.....	102

Hình 3.14. Phổ EDS-Mapping nguyên tố của các vật liệu (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (b) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , (c) 50CNWG.....	104
Hình 3.15. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N <sub>2</sub> và đường cong phân bố kích thước mao quản của các vật liệu (a) 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c) 50CNWG.....	106
Hình 3.16. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Ni-WO <sub>3</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	108
Hình 3.17. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Ni-WO <sub>3</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	109
Hình 3.18. Phổ quang phát quang của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Ni-WO <sub>3</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	111
Hình 3.19. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	113
Hình 3.20. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	114
Hình 3.21. Phổ quang phát quang của các vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> và 50CNWG.....	115
Hình 3.22. Đồ thị xác định điểm đẳng điện pHPZC của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 50CNWG.....	117
Hình 3.23. Hiệu suất xử lý tetracycline (TC) của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, Ni-WO <sub>3</sub> .....	119
Hình 3.24. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, Cu-WO <sub>3</sub> .....	120
Hình 3.25. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, 3Cu-WO <sub>3</sub> , -WO <sub>3</sub> , Cu,Ni-WO <sub>3</sub> .....	122
Hình 3.26. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , CNWG .....	124
Hình 3.27. Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG.....	126
Hình 3.28. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu quả phân hủy tetracycline của các vật liệu WO <sub>3</sub> -500, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG ....	128
Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline đến hiệu quả phân hủy tetracycline của vật liệu WO <sub>3</sub> -500, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3Cu-WO <sub>3</sub> , 3Ni-WO <sub>3</sub> , 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG.....	130

Hình 3.30. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> khi không và có mặt các chất dập tắt gốc O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> , HO <sup>•</sup> và lỗ trống quang sinh.....	132
Hình 3.31. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 50CNWG khi không và có mặt các chất dập tắt gốc O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> , HO <sup>•</sup> và lỗ trống quang sinh.....	133
Hình 3.32. Kết quả phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS) của các mẫu dung dịch tetracycline 10 mg/L trước và sau khi xử lý bởi các vật liệu xúc tác quang 50CNWG và 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> .....	135
Hình 3.33. Cơ chế quang xúc tác quang phân hủy tetracycline trên vật liệu Cu,Ni-WO <sub>3</sub> .....	138
Hình 3.34. Cơ chế quang xúc tác quang phân hủy tetracycline trên vật liệu Cu,Ni-WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	139
Hình 3.35. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy tetracycline và giảm độ nhiễu xạ tia X của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> , 50CNWG tái sinh.....	141

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Tetracyclines là một trong những nhóm kháng sinh được sản xuất và sử dụng phổ biến, do vậy một lượng lớn các chất tetracyclines dư thừa đã được thải ra, làm cho môi trường nước bị ô nhiễm kháng sinh nghiêm trọng ở khắp mọi nơi. Đây là nguyên nhân trực tiếp dẫn đến tình trạng kháng thuốc ở vi khuẩn, tỉ lệ tử vong trực tiếp do nhiễm vi khuẩn, siêu vi khuẩn kháng kháng sinh nói chung và kháng tetracyclines nói riêng hàng năm ngày càng tăng. Ngoài ra, sự xâm nhập của tetracyclines vào các vùng nước tự nhiên đã làm biến đổi môi trường sinh thái, ức chế, đầu độc, biến đổi cấu trúc nhiều loài động thực vật thủy sinh. Tetracycline là một chất kháng sinh điển hình của nhóm kháng sinh tetracyclines, cả về số lượng và quy mô sử dụng, cấu trúc hóa học, tính chất lý hóa. Ngoài ra, tetracycline còn bền vững hơn, thời gian bán hủy lâu hơn và có tính ưa nước hơn, do vậy cơ thể người, động vật hấp thụ lượng ít hơn và thời gian tồn tại trong môi trường lâu hơn, gây ô nhiễm nghiêm trọng hơn so với các chất kháng sinh cùng nhóm. Do đó, loại bỏ dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines nói chung, kháng sinh tetracycline nói riêng trong các nguồn nước thải trước khi đưa vào hệ thống thoát nước là hết sức cần thiết.

Hiện nay, phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu xúc tác quang mới nhận được nhiều quan tâm do xử lý triệt để các chất ô nhiễm, chi phí thấp, vận hành đơn giản, sử dụng ngay ánh sáng mặt trời làm nguồn kích thích, khả năng tái sử dụng cao và thân thiện với môi trường.

Trong số các vật liệu xúc tác quang được nghiên cứu,  $\text{WO}_3$  được biết đến là một chất xúc tác quang có nhiều triển vọng với các ưu điểm vượt trội như giá thành rẻ, điều chế dễ dàng, thể hiện hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, độ nhạy sáng cao, tính chất dịch chuyển điện tử tốt, độ ổn định tốt trong quá trình xúc tác, dễ thu hồi, không độc tính, có thể ở vùng hóa trị dương hơn thế của cặp  $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$  nên dễ trông dễ dàng oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}$  thành gốc  $\text{HO}\cdot$ , là tác nhân oxi hóa mạnh phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, là một chất xúc tác quang có năng lượng vùng cấm khoảng 2,7- 3,0 eV,  $\text{WO}_3$  chỉ bị kích thích bởi ánh sáng ở vùng màu xanh gần tia cực

tím của quang phổ mặt trời. Ngoài ra, ứng dụng thực tế của  $WO_3$  còn bị hạn chế bởi vùng dẫn tương đối thấp, thế năng vùng dẫn không phù hợp nên electron ở vùng dẫn khó có thể khử  $O_2$  thành  $O_2^{\cdot-}$ , do vậy không tận dụng được nguồn electron quang sinh, đồng thời các electron này dễ dàng nhảy xuống vùng hóa trị và tái kết hợp với lỗ trống. Những hạn chế này làm cho hiệu suất quang xúc tác của vật liệu bán dẫn mới này trong vùng ánh sáng khả kiến chưa thực sự cao.

Qua nghiên cứu các tài liệu cho thấy biến tính  $WO_3$  bằng cách pha tạp với các kim loại hoặc lai ghép với các vật liệu bán dẫn khác là hai giải pháp hiệu quả, trong đó, hai kim loại Cu, Ni và vật liệu bán dẫn g- $C_3N_4$  với các tính chất phù hợp là sự lựa chọn tối ưu để tiến hành pha tạp hoặc lai ghép nhằm khắc phục các nhược điểm và cải thiện hoạt tính quang xúc tác của  $WO_3$  trong xử lý ô nhiễm kháng sinh nói chung và tetracycline nói riêng.

Xuất phát từ những cơ sở khoa học nêu trên, nghiên cứu sinh đã lựa chọn hướng nghiên cứu “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang hoạt tính cao trên cơ sở  $WO_3$  ứng dụng để xử lý tetracycline trong môi trường nước*”, với mục tiêu tạo ra các vật liệu  $WO_3$  biến tính pha tạp và hệ liên hợp dạng Z có hoạt tính quang xúc tác vượt trội so với vật liệu  $WO_3$  thuần túy, nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác xử lý ô nhiễm tetracycline trong môi trường nước nhờ sự kích thích của ánh sáng khả kiến.

## **2. Mục đích của luận án**

Tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác quang Cu- $WO_3$ , Ni- $WO_3$ , Cu,Ni- $WO_3$  và Cu,Ni- $WO_3/g-C_3N_4$  có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến, xử lý hiệu quả ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước.

## **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

*Đối tượng nghiên cứu:*

- Vật liệu xúc tác quang  $WO_3$ , Cu- $WO_3$ , Ni- $WO_3$ , Cu,Ni- $WO_3$  và Cu,Ni- $WO_3/g-C_3N_4$ ;
- Chất kháng sinh tetracycline.

*Phạm vi nghiên cứu:*

- Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng tính chất của các vật liệu  $WO_3$ , Cu- $WO_3$ , Ni- $WO_3$ , Cu,Ni- $WO_3$  và Cu,Ni- $WO_3/g-C_3N_4$ .

- Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu-WO}_3$ ,  $\text{Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  thông qua phản ứng phân hủy tetracycline trong môi trường nước với nguồn sáng kích thích là ánh sáng khả kiến ở quy mô phòng thí nghiệm.

#### **4. Nội dung nghiên cứu**

- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu  $\text{WO}_3$  ở các nhiệt độ nung khác nhau, nghiên cứu đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline dưới ánh sáng khả kiến của các vật liệu  $\text{WO}_3$ , từ đó chọn được nhiệt độ nung tối ưu để tiến hành tổng hợp các vật liệu tiếp theo.

- Nghiên cứu tổng hợp các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp Cu hoặc/và Ni ở các tỉ lệ pha tạp khác nhau, nghiên cứu đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline dưới ánh sáng khả kiến của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp, tìm ra tỉ lệ pha tạp, đồng pha tạp kim loại tối ưu. So sánh đặc trưng tính chất và hoạt tính quang xúc tác của các loại vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp có tỉ lệ tối ưu, tìm ra vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp có hoạt tính quang xúc tác vượt trội.

- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai ghép giữa vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp có hoạt tính vượt trội với vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  có các tỉ lệ lai ghép khác nhau. Nghiên cứu đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline dưới ánh sáng khả kiến của các vật liệu lai ghép, tìm ra tỉ lệ lai ghép tối ưu. So sánh hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ban đầu, vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp tối ưu và vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính bằng cách kết hợp pha tạp và lai ghép.

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (pH, hàm lượng xúc tác, nồng độ tetracycline) đến khả năng xử lý tetracycline và điện tích bề mặt trong môi trường nước có pH thay đổi của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp và lai ghép tối ưu.

- Đánh giá khả năng tái sinh vật liệu, độ khoáng hóa (TOC), sự có mặt của các hợp chất hữu cơ trong sản phẩm (bằng LC-MS/MS) của phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh tetracycline trong môi trường nước dưới ánh sáng khả kiến của các vật liệu  $\text{Cu,Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

- Đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất kháng sinh tetracycline trên các vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>, Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên cơ sở nghiên cứu ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc, độ khoáng hóa (TOC), sự có mặt của các hợp chất hữu cơ trong sản phẩm (bằng LC-MS/MS).

### **5. Những đóng góp mới của luận án**

- Chế tạo được vật liệu pha tạp các kim loại Ni, Cu vào WO<sub>3</sub> và vật liệu lai ghép Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

- Phân tích được cấu trúc, hình thái và các tính chất hóa lý của vật liệu.

- Đánh giá được hoạt tính xúc tác dưới ánh sáng khả kiến và khả năng tái sinh của các vật liệu.

- Nghiên cứu toàn diện các ảnh hưởng của các thông số phản ứng đến hiệu quả của quá trình xúc tác quang.

- Đề xuất cơ chế của quá trình xúc tác thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của chất dập tắt gốc, phân tích sản phẩm phản ứng bằng LC-MS/MS, TOC.

### **6. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài**

Nghiên cứu đóng góp về lý luận và khoa học trong xử lý môi trường nước theo phương pháp quang xúc tác. Thành công của luận án mở ra hướng nghiên cứu mới trong việc sử dụng vật liệu xúc tác quang WO<sub>3</sub> biến tính bằng cách pha tạp kim loại Cu hoặc/và Ni, hoặc đồng pha tạp Cu, Ni kết hợp với vật liệu lai ghép g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> để xử lý hiệu quả ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước, đóng góp vào việc bảo vệ nguồn tài nguyên nước, góp phần phát triển kinh tế và xã hội theo hướng xanh và bền vững, bảo vệ sức khỏe con người và hệ sinh thái.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước

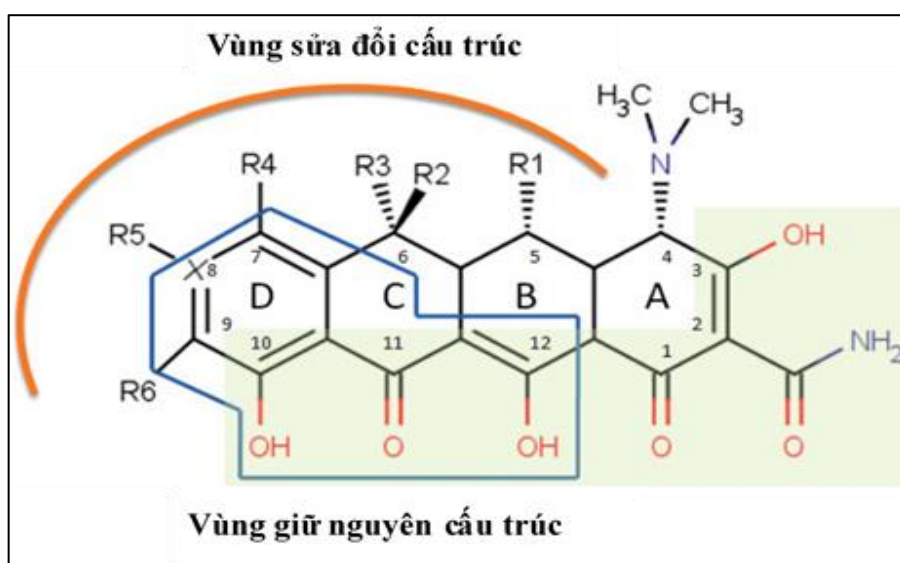
#### 1.1.1. Giới thiệu chung về kháng sinh tetracyclines và ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước

##### 1.1.1.1. Giới thiệu chung về kháng sinh tetracyclines

Tetracyclines là loại kháng sinh phổ rộng, thể hiện hoạt tính kìm khuẩn đối với nhiều loại vi khuẩn gram dương, gram âm, ký sinh trùng đơn bào, các sinh vật kị khí như mycoplasmas, chlamydiae và rickettsiae. Cấu trúc hóa học của tetracyclines được đặc trưng bởi khung hydronaphthalene và khác nhau tùy thuộc vào các nhóm thế. Khung hydronaphthalene được tạo thành bởi bốn vòng hydrocarbon hợp nhất với nhau, các liên kết riêng biệt được tạo bởi nhóm hydroxyl phenolic (C-OH), nhóm dimethyl amino (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), nhóm acylamino (-CONH<sub>2</sub>) và hệ thống liên kết đôi liên hợp enol (Hình 1.1). Các nhóm hydroxyl phenolic và keto-enol trong phân tử tetracycline có tính axit, trong khi nhóm dimethyl amino có tính kiềm, do đó, mức độ proton hóa của tetracyclines trong dung dịch nước và quá trình ion hóa axit-bazơ xảy ra ở các dạng khác nhau, bao gồm dạng cation (TCsH<sub>3</sub><sup>+</sup>), dạng ion lưỡng cực (TCsH<sub>2</sub><sup>+</sup>), dạng anion đơn (TCsH<sup>-</sup>), anion kép (TCs<sup>2-</sup>) (Hình 1.2) và có ba giá trị pK<sub>a</sub> riêng biệt [31]. Giá trị pK<sub>a</sub> thấp, do đó tetracyclines tương đối ổn định trong môi trường axit và không ổn định trong môi trường bazơ. Đặc điểm này là điểm rất đáng lo ngại của tetracyclines, bởi vì sau khi được con người và động vật bài tiết, ngoài sự tích tụ ở dạng phân tử, khi môi trường có độ pH ở giá trị trung tính hoặc kiềm làm tăng tính bất ổn của các hợp chất, dẫn đến sự biến đổi thành các sản phẩm phụ khác nhau, tăng khó khăn cho việc phát hiện. Các hợp chất tetracyclines có dạng tinh thể màu vàng, tan được trong nước và rượu, dung dịch axit hoặc bazơ, không tan trong dung môi hữu cơ, hệ số phân tán octanol /nước (log K<sub>ow</sub>) thấp (từ - 0,02 đến -1,25) cho thấy các hợp chất này ưa nước và tương tác mạnh với nước, thời gian bán hủy dài trong môi trường nước (34 - 329 giờ) ở nhiệt độ 25 °C [23].

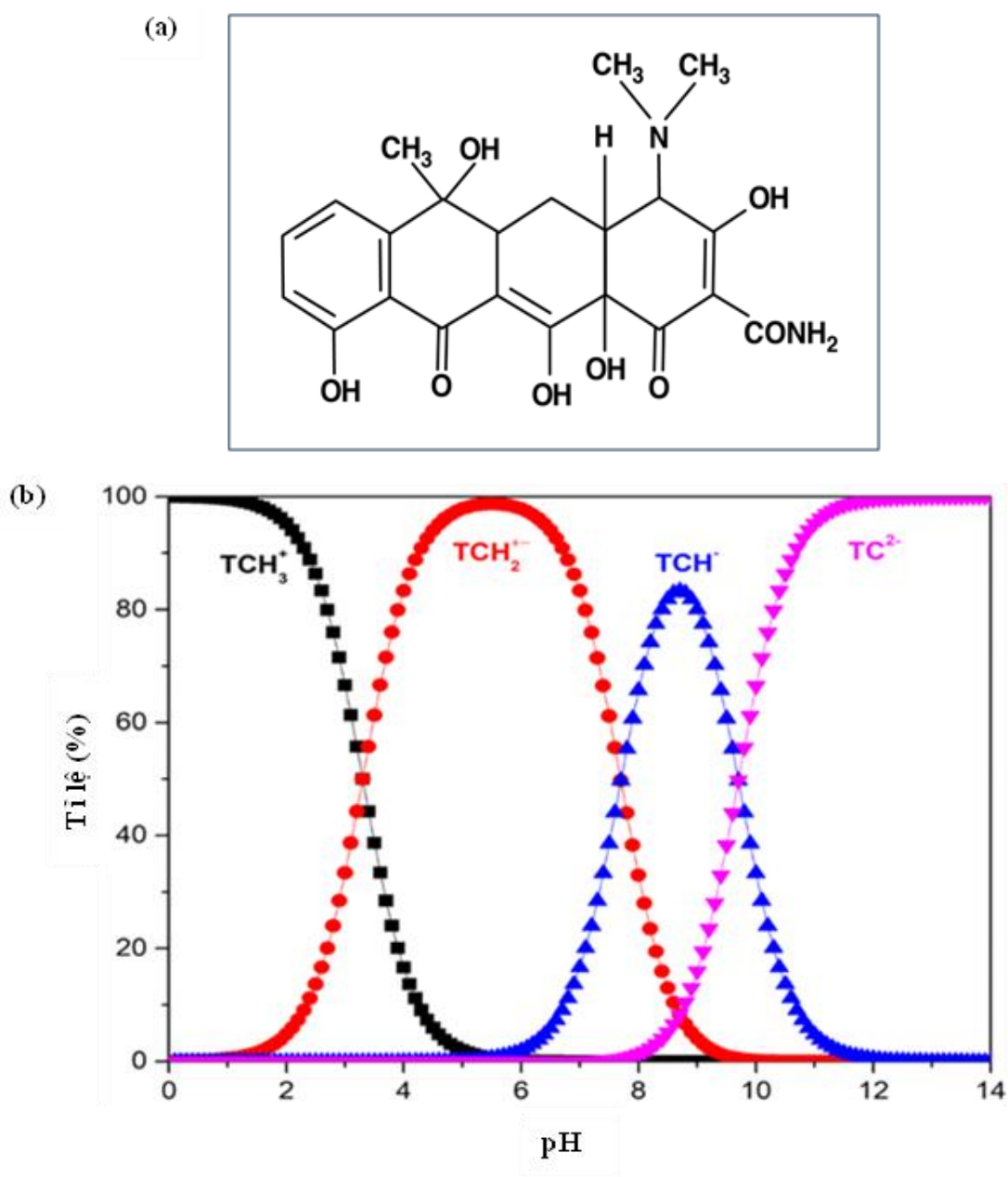
Các hợp chất nhóm tetracyclines được phát triển bằng cách thay thế ở các vị trí R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> của bốn vòng hydrocarbon (Hình 1.1). Các tetracyclines được phân loại thành các nhóm. Thế hệ đầu tiên là những loại thuốc kháng sinh tự

nhiên, bao gồm tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline và demeclocycline, chỉ được sử dụng bằng đường uống, ít ưa mỡ hơn và do đó làm giảm khả năng thâm nhập vào mô (khoảng 25 - 60%). Thế hệ thứ hai là các tetracyclines bán tổng hợp như lymecycline, methacycline, minocycline, rolitetracycline và doxycycline, được dùng bằng đường uống hoặc tiêm tĩnh mạch, có tính chất ưa mỡ được cải thiện và ít nhiều hấp thu hoàn toàn. Tetracyclines thế hệ thứ ba thu được từ quá trình tổng hợp như tigecycline, eravacycline, sarecycline và omadacycline, chỉ được tiêm qua đường tĩnh mạch, có tính ưa mỡ cao hơn, liên kết với protein huyết tương [30].



Hình 1.1. Công thức cấu tạo của nhóm kháng sinh Tetracyclines, trong đó R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> là các vị trí có thể thay thế trong bốn vòng hydrocarbon A, B, C, D để tạo thành các chất kháng sinh khác nhau [31]

Trong số 1000 dẫn xuất tetracyclines, chỉ một số ít được sử dụng làm chất kháng khuẩn. Các tetracyclines phổ biến nhất là chlorotetracycline, tetracycline, oxytetracycline, doxycycline, methacycline, minocycline và demeclocycline, trong đó, tetracycline là chất kháng sinh điển hình của nhóm kháng sinh tetracyclines cả về số lượng và quy mô sử dụng, cấu trúc hóa học, tính chất lý hóa, có thời gian phân hủy dài nên được nghiên cứu rộng rãi. Cấu trúc hóa học, các dạng tồn tại của kháng sinh tetracycline trong dung dịch nước ở các pH khác nhau và một số tính chất hóa lý của kháng sinh tetracycline được trình bày trên Hình 1.2 và Bảng 1.1.



Hình 1.2. (a) Cấu trúc hóa học và (b) các dạng tồn tại trong dung dịch nước có pH khác nhau của kháng sinh tetracycline [41]

Bảng 1.1. Một số tính chất hóa lý của kháng sinh tetracycline [23, 41]

Trạng thái	Dạng bột, tinh thể màu vàng, ít tan trong nước, tan trong bazơ hoặc axit
Khối lượng phân tử (g/mol)	444,4
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	172,5

Nhiệt độ phân hủy (°C)	220,9
Độ hòa tan ở 25°C (mg/L)	231
Hệ số phân tán trong nước (log K <sub>ow</sub> )	-1,25
Hằng số phân li axit (pK <sub>a</sub> )	3,3; 7,68; 9,69
Thời gian bán hủy trong nước (giờ)	329

*1.1.1.2. Nguyên nhân, thực trạng, tác động của ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước*

*a) Nguyên nhân gây ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước*

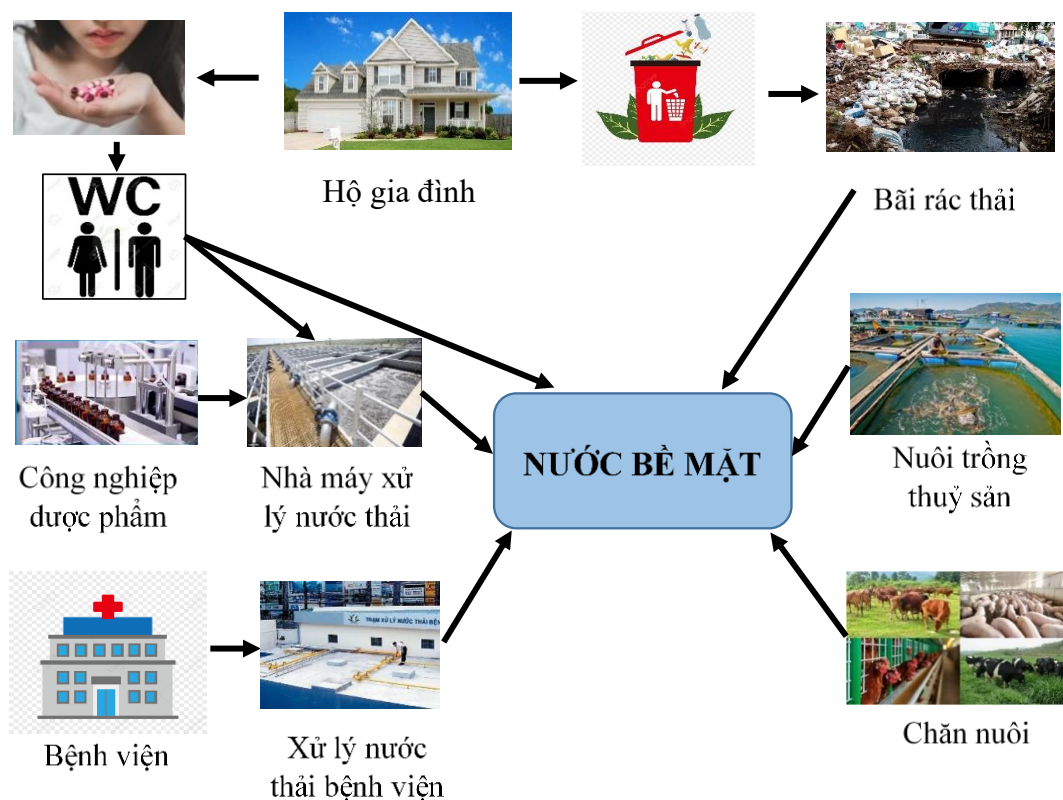
Trong điều trị bệnh ở người, tetracyclines được sử dụng điều trị nhiễm trùng (bệnh mắt hột, nhiễm khuẩn đường sinh dục, tiết niệu, viêm phổi, viêm khớp, bệnh trúng cá, bệnh lậu, bệnh giang mai, bệnh tả, viêm cổ tử cung, u lympho hoa liễu, u hạt bẹn, nhiễm trùng tai, mũi, họng, sốt do nhiễm vi khuẩn Rickettsia, ...) và dự phòng để ngăn ngừa bệnh sốt rét. Trong nông nghiệp, tetracyclines là chất kháng sinh chính được sử dụng cho mục đích dự phòng, chữa bệnh, kiểm soát bệnh động vật, làm chất kích thích tăng trưởng trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản. Do có đặc tính kháng khuẩn tốt, chất lượng cao, không có tác dụng phụ nghiêm trọng, chi phí rẻ nhất đã dẫn đến các hợp chất tetracyclines được sử dụng rộng rãi và nhu cầu ngày càng tăng.

Theo kết quả của các nghiên cứu cho thấy, trên toàn cầu, tổng mức tiêu thụ kháng sinh tetracyclines đã tăng 39 % trong 15 năm (2000 - 2015), vào năm 2020, việc sản xuất và sử dụng các chất kháng sinh nhóm tetracyclines được xếp ở vị trí thứ hai trong số các loại kháng sinh phổ biến [129]. Ở Trung Quốc (2015), lượng tetracyclines chiếm 18% tổng lượng thuốc kháng sinh được sử dụng, kháng sinh dùng trong thú y là khoảng 38.500 tấn, trong đó 23.176 tấn là tetracyclines, sulfonamid và penicillin. Tại Nhật Bản (2016), tetracyclines chiếm 43 % tổng lượng kháng sinh dùng trong thú y. Tại Thổ Nhĩ Kỳ (2016), tetracyclines chiếm 33 % tổng lượng kháng sinh được tiêu thụ và được sử dụng chủ yếu trong chăn nuôi gia cầm, gia súc, lợn. Tại Đức (2016), việc tiêu thụ tetracyclines chiếm 22 % tổng lượng thuốc kháng sinh, lượng kháng sinh sử dụng trong thú y là 742 tấn, trong đó 542 tấn là tetracyclines, sulfonamid và penicillin [129]. Ở châu Âu (2016), tetracyclines chiếm 20 % tổng lượng kháng sinh sử dụng, trong thú

y sử dụng khoảng hơn 2500 tấn tetracyclines (chiếm 66 % tổng lượng kháng sinh), phổ biến nhất là tetracycline, chlortetracycline và oxytetracycline [74].

Bên cạnh những tác dụng tích cực mà thuốc kháng sinh nói chung và kháng sinh tetracyclines nói riêng đem lại trong việc điều trị các bệnh truyền nhiễm ở người và động vật, cũng như phòng ngừa, kích thích tăng trưởng trong hoạt động chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản thì việc sản xuất và lạm dụng tiêu thụ thuốc kháng sinh ồ ạt, dẫn đến tình trạng ô nhiễm kháng sinh ở khắp nơi. Do có tính ưa nước, hầu hết tetracyclines được con người, gia súc, cá... tiêu thụ đều được bài tiết tới 75 %, riêng chất kháng sinh tetracycline được bài tiết tới 80 - 90 % qua nước tiểu và phân dưới dạng hợp chất gốc, chất chuyển hóa có hoạt tính hoặc kết hợp cả hai. Nước thải trang trại bò ở Hoa Kỳ (2013) chứa hàm lượng tetracycline lên tới 0,3 - 2,01  $\mu\text{g/L}$  [144], nước thải bệnh viện Bồ Đào Nha (2010) chứa các chất kháng sinh tetracyclines: tetracycline (MDL - 158  $\mu\text{g/L}$ ), minocycline (MDL - 531,7  $\mu\text{g/L}$ ), ETC (chất chuyển hóa của tetracycline) (MDL - 17,5  $\mu\text{g/L}$ ) [90], nước thải nhà máy xử lý nước thải chăn nuôi ở phía Nam Hàn Quốc chứa các chất kháng sinh chính, bao gồm sulfathiazole, sulfamethazine, tetracycline, trong đó hàm lượng tetracycline dao động từ 730 - 33.520 ng/L, trung bình 11.470 ng/L [51], nước thải của nhà máy xử lý nước thải ở khu vực phía Bắc, phía Nam và bệnh viện ở Brussels (Bi) chứa hàm lượng tetracycline dao động tương ứng là 220 - 1290 ng/L, 250 - 280 ng/L, 700 - 1180 ng/L (các chất kháng sinh chlortetracycline, oxytetracycline, doxycycline không phát hiện hàm lượng nào). Trung Quốc là quốc gia có dân số đứng thứ hai nhưng lại tiêu thụ thuốc kháng sinh nhiều nhất thế giới, trong đó tetracyclines là một trong những kháng sinh được phát hiện rộng rãi trong các mẫu nước thải của Trung Quốc. Theo số liệu được thu thập trong các nghiên cứu chỉ ra rằng trang trại chăn nuôi lợn và bò sữa ở miền Nam Trung Quốc (2015) lượng kháng sinh tetracyclines hàng ngày được bài tiết bởi một con lợn và một con bò là 18,2 mg và 4,24 mg, do đó tổng lượng kháng sinh tetracyclines được tạo ra trong quá trình cho lợn và bò ăn hàng năm lần lượt là 3080 và 164 tấn [81]; oxytetracycline và tetracycline là hai loại kháng sinh được thu hồi thường xuyên nhất trong phân gà, nồng độ cao nhất là 417

mg/kg trong và 764 mg/kg; trong mẫu nước thải của Hồng Kông, nồng độ ofloxacin, norfloxacin và tetracycline cao nhất được tìm thấy là 7900 ng/L, 5430 ng/L và 1510 ng/L [95]. Trong một nghiên cứu khác, kết quả phân tích mẫu chất thải trang trại lợn ở Tây Ban Nha và Ba Lan (2016) phát hiện hàm lượng dao động của tetracycline từ 5,5 - 287 mg/kg, doxycycline trong khoảng 9,4 - 101 mg/kg [7]. Nước rò rỉ từ các chất thải hoặc bãi rác gây ô nhiễm kháng sinh tetracyclines cho hệ thống nước bề mặt, nước ngầm. Bên cạnh đó, sự gia tăng đáng kể trong sản xuất nuôi trồng thủy sản toàn cầu đi kèm với việc tăng cường sử dụng kháng sinh để điều trị nhiễm trùng và kích thích tăng trưởng. Người ta ước tính rằng 80% kháng sinh sử dụng trong nuôi trồng thủy sản được thải vào môi trường nước, do vậy, dư lượng của một số lượng lớn tetracyclines trong các trang trại nuôi trồng thủy sản được đổ trực tiếp vào các vùng nước xung quanh. Một nghiên cứu gần đây cho thấy nồng độ tetracyclines trong mẫu nước ở hạ lưu sông cao hơn so với nồng độ trong các mẫu nước ở thượng nguồn và trung nguồn, nguyên nhân là do nước thải chăn nuôi ban đầu chưa được xử lý hoặc dư lượng kháng sinh không được loại bỏ hoàn toàn bằng các quy trình xử lý trong các nhà máy xử lý nước thải. Ngoài ra, việc thiếu tái chế thuốc hết hạn cũng là một con đường làm cho dư lượng kháng sinh nói chung, kháng sinh tetracyclines nói riêng xâm nhập vào môi trường. Các nghiên cứu thừa nhận rằng khi một loại thuốc hết hạn sử dụng, nó có thể chứa 90 % hoặc thậm chí nhiều hơn các hoạt chất dược phẩm [92]. Tóm lại, các nguồn phát thải kháng sinh tetracyclines nói riêng và kháng sinh nói chung vào môi trường nước khá phức tạp và có thể được chia thành năm nhóm chính: (1) nước thải từ các bệnh viện và công ty dược phẩm; (2) nước thải từ các trang trại nuôi trồng thủy sản và chăn nuôi; (3) nước thải đô thị chưa qua xử lý; (4) nước thải từ các nhà máy xử lý nước thải và (5) nước rò rỉ từ bãi rác (Hình 1.3).



Hình 1.3. Con đường kháng sinh tetracyclines vào môi trường nước

*b) Thực trạng ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước*

Mặc dù các kháng sinh tetracyclines vẫn bị phân hủy dần theo thời gian do tính chất không bền, yếu tố sinh học và ảnh hưởng của môi trường nhưng các nghiên cứu phân tích hàm lượng vẫn cho thấy các hợp chất này vẫn được thu hồi từ nước thải với tốc độ mất mát gần giống với tốc độ đi vào dòng chất thải. Do vậy, ô nhiễm kháng sinh nói chung và kháng sinh tetracycline nói riêng đã trở thành một vấn đề nóng đang được quan tâm ở Việt Nam cũng như ở các quốc gia khác trên thế giới. Trong môi trường nước, các chất kháng sinh đã được phát hiện rộng rãi trong các hệ thống thủy sinh khác nhau như biển, vịnh, sông, hồ, suối, kênh rạch, nước ngầm và cả trong nước uống đã được xử lý. Ở nhiều nơi, nồng độ kháng sinh nói chung, kháng sinh tetracyclines nói riêng tồn dư cao, thậm chí vượt quá ngưỡng an toàn cho phép nhiều lần, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái.

Trong các nghiên cứu đã phát hiện các chất kháng sinh tetracyclines có mặt ở nhiều con sông trên thế giới. Nồng độ tetracycline thấp (nd-21 ng/L) đã được tìm thấy

ở sông Soeste từ Đức (2016) [7], nồng độ oxytetracycline 56,1 mg/L được phát hiện ở Colorado, Hoa Kỳ [54]; tetracycline, oxytetracycline và doxycycline được đo trong các mẫu nước từ sông Drweca, Ba Lan, gần các trang trại nuôi cá, nồng độ trung bình lần lượt là 54, 122 và 212 ng/L [25]. Mức độ ô nhiễm kháng sinh trong nước sông ở Hàn Quốc ở mức khá cao, ba chất trong nhóm tetracyclines (tetracycline: 1420 - 254.820 ng/L; chlortetracycline: < 10 - 44,420 ng/L; oxytetracycline: < 10 - 1410 ng/L) đã được ghi nhận trong nước sông tiếp nhận chất thải từ các cơ sở ủ phân lợn tại địa phương [10]. Nồng độ tetracyclines cao cũng được tìm thấy ở nhiều con sông ở Trung Quốc. Tetracycline được tìm thấy từ các mẫu nước ở các vùng nước sông xung quanh Hồng Hồ, Trung Quốc (2017), vào tháng 11 (trung bình 2670 ng/L), cao hơn khoảng 2,5 lần so với nồng độ vào tháng 5 (1070 ng/L), sông Qinghe ở Hà Bắc (8860 ng/L), sông Tonghui ở Bắc Kinh (6800 ng/L); ở sông Wenyu ở Bắc Kinh phát hiện 2 loại kháng sinh là tetracycline (9500 ng/L), oxytetracycline (lên tới 97.400 ng/L), hệ thống lưu vực sông Hải Hà (2018) phát hiện 3 loại hợp chất kháng sinh trong nhóm tetracyclines, bao gồm chlortetracycline (trung bình  $6,82 \cdot 10^3$ ; cao nhất  $6,89 \cdot 10^4$  ng/L), oxytetracycline (trung bình 39,5; lớn nhất  $3,61 \cdot 10^5$  ng/L), tetracycline (trung bình 26,0; cao nhất  $2,55 \cdot 10^4$  ng/L) [18]. Nồng độ tetracycline cực cao lên tới 110.000 ng/L (trường hợp xấu nhất) cũng đã được tìm thấy ở các con sông ở Brazil [129].

Các chất kháng sinh tetracyclines cũng được tìm thấy trong mẫu nước ở các hồ. Tetracycline được tìm thấy ở hồ Chaohu, hồ Dianchi, hồ Baiyangdian, hồ Dongting và hồ Poyang, Trung Quốc (phạm vi nồng độ 4,0 - 48,7 ng/L), ở Thái Hồ, Trung Quốc (2018) (44,0 - 68,6 ng/L) [129], hồ Victoria, Uganda (2015) (2,7–70 ng/L) [7]. Các hồ ở Honghu, Trung Quốc (2017), tetracycline, oxytetracycline và chlortetracycline là những loại kháng sinh chính và nồng độ tetracycline trung bình trong hồ vào tháng 11 là 1050 ng/L, cao gấp khoảng 2,0 lần so với tháng 5 (525 ng/L) [95]. Nồng độ kháng sinh tetracyclines cao ở các hồ có liên quan đến nước thải xả từ các trang trại chăn nuôi gia cầm, gia súc, cá ở các khu vực xung quanh.

Nước biển cũng chứa một lượng đáng kể dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines. Hàm lượng tetracycline trong nước biển từ bờ biển phía bắc của Vịnh

Ba Tư, Iran (2016) vào tháng 4 (18,6 ng/L) và vào tháng 9 (28,5 ng/L) [129], vịnh Giao Châu, Bắc Trung Quốc (2019) (36,7 ng/L), khu vực ven biển Chu Hải, Trung Quốc (2018) (35,1 - 42,4 ng/L), khu vực ven biển Quảng Đông, Trung Quốc (2019) (0,26 - 81,50 ng/L). Trong vùng nước biển gần các trang trại nuôi trồng thủy sản, nồng độ các chất kháng sinh tetracyclines có hàm lượng cao nhất. Ở Biển Nam, Trung Quốc (2018) đã phát hiện hàm lượng oxytetracycline dao động từ nd - 15.100 ng/L, trung bình: 275 ng/L và tetracycline dao động từ nd - 2310 ng/L, trung bình 42,1 ng/L. Trong ao nuôi ấu trùng tôm ở Vịnh Hailing, Trung Quốc (2015), hàm lượng oxytetracycline và tetracycline lần lượt là 15.200 ng/L và 2500 ng/L [19]. Những điều này chỉ ra rằng hoạt động nuôi tôm gần biển, ô nhiễm ở các dòng sông chảy và ô nhiễm đất là những nguồn gây ô nhiễm tetracyclines quan trọng ở khu vực ngoài khơi.

Dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines cũng được phát hiện trong các mẫu nước ngầm. Ở đồng bằng Jiangnan, miền trung Trung Quốc (2017), tetracycline trong các mẫu nước ngầm có nồng độ trung bình cao hơn vào mùa xuân (7,24 - 9,51 ng/L) và nồng độ tương đối thấp vào mùa hè (1,10 - 4,84 ng/L) và mùa đông (1,2 - 6,0 ng/L). Nồng độ tối đa của tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline trong nước ngầm nông thôn ở Tây nam, Trung Quốc (2018) lần lượt là 184 ng/L, 237 ng/L và 8 ng/L, trong khi không phát hiện hàm lượng doxycycline. Nồng độ tetracycline, oxytetracycline cao đã được tìm thấy trong các mẫu nước ngầm gần các trang trại chăn nuôi lợn từ các làng ở miền Bắc, Trung Quốc (2018) (trung bình: 19.900 ng/L và 29.700ng/L). Nồng độ oxytetracycline tương đối cao hơn (100 ng/L) cũng được phát hiện trong nước ngầm ở Hà Lan (2018). Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng dư lượng tetracyclines từ các nguồn thải, đất ô nhiễm xâm nhập vào tầng nước ngầm rồi khuếch tán vào nguồn cung cấp nước ngầm cho cư dân xung quanh, từ đó đe dọa sức khỏe cộng đồng.

Trong nước uống các nghiên cứu cũng tìm thấy dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines, điều này là do việc thải bỏ không đúng cách vào nước ngọt là nguồn nước uống chính và mức độ ô nhiễm của nước ngọt bề mặt ảnh hưởng đến chất lượng nước uống. Hàm lượng các chất kháng sinh tetracycline (11,2 ng/L), oxytetracycline

(19,0 ng/L) và doxycycline (56,1 ng/L) được tìm thấy trong nguồn nước uống ở vùng hạ lưu sông Dương Tử, Trung Quốc (2019). Nồng độ tetracycline tương đối cao hơn (dao động 68,6 - 632,0 ng/L, trung bình: 17,3 ng/L) đã được phát hiện trong nguồn nước uống từ lưu vực sông Hoài Hà, Trung Quốc (2019) [12].

Nhìn chung, môi trường nước từ các nước đang phát triển có hàm lượng tetracyclines tương đối cao hơn so với ở các nước phát triển, điều này là liên quan đến việc lạm dụng trong sử dụng thuốc kháng sinh, đặc biệt ở các vị trí tiếp nhận nước thải từ các nguồn thải như nhà máy dược phẩm, bệnh viện, nước thải sinh hoạt, trang trại chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản, trung tâm quản lý động vật, v.v. Hàm lượng tetracyclines trong nước sông biến đổi theo mùa là do mùa thu, gia súc, gia cầm dễ mắc các bệnh như tái nhiễm trùng đường hô hấp, tiêu chảy nên tetracycline thường được sử dụng để phòng và chữa bệnh, do đó nồng độ tetracycline cao hơn mùa đông. Một lý do khác có thể là thời gian bán hủy dài hơn của tetracycline khi mùa đông. Thời gian bán hủy của tetracycline trong mùa nhiệt độ thấp (ví dụ: 51 - 59 ngày ở 13 °C vào tháng 11) dài hơn so với mùa có nhiệt độ cao (ví dụ: 21 - 40 ngày ở 24 °C vào tháng 5) [95].

Ở Việt Nam, tình trạng lạm dụng thuốc kháng sinh nói chung, kháng sinh tetracycline nói riêng xảy ra rất phổ biến. Việc kê đơn thuốc với liều lượng quá mức cần thiết trong các bệnh viện, người dân tự ý mua thuốc trong điều trị bệnh thông thường hay việc trộn thuốc kháng sinh với thức ăn để phòng, điều trị và kích thích tăng trưởng trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản xảy ra rất thường xuyên. Trong điều trị bệnh ở người, kháng sinh đóng góp 13,4 % (ở thành thị) và 18,7 % (ở nông thôn) trong tổng số doanh thu của hiệu thuốc và theo kết quả kiểm tra bệnh viện hằng năm, chi phí cho thuốc chiếm 48 % chi phí điều trị, trong đó chi phí cho kháng sinh chiếm 33 %. Trong lĩnh vực nông nghiệp, kháng sinh thường được dùng không đúng liều (thường cao hơn gấp 2-3 lần liều dùng hướng dẫn), không đúng thời gian sử dụng thuốc (thường thay kháng sinh khác trong điều trị bệnh nếu sau 2-3 ngày không thấy thuyên giảm), không đúng loại thuốc (sử dụng kết hợp 2 loại kháng sinh, dùng kháng sinh của người cho lợn và ưa thích sử dụng kháng sinh phổ rộng), sử dụng kháng sinh

với mục đích phòng, trị bệnh bằng cách trộn kháng sinh với thức ăn để phòng bệnh (3-5 ngày/tháng). Theo Cục Thú y, mỗi năm có khoảng 2.000 tấn thuốc kháng sinh thô được nhập khẩu [75]. Các nghiên cứu ở Việt Nam (2015) cho thấy tại các trang trại nuôi cá sử dụng nhiều loại kháng sinh, bao gồm 10 nhóm khác nhau (penicillin, aminoglycoside, cephalosporin, quinolone, tetracyclines, amphenicols, polymyxin, diaminopyrimidines, rifamycins và sulfonamid), trong đó tetracyclines là 1 trong 4 loại kháng sinh sử dụng phổ biến, chiếm tỉ lệ 34 %, các chất kháng sinh nhóm tetracyclines thường dùng là oxytetracycline, doxycycline, chlortetracycline, tetracycline [119]. Ở các trang trại nuôi tôm, có 10 loại kháng sinh thuộc 6 nhóm kháng sinh khác nhau được sử dụng, nhóm kháng sinh phổ biến nhất là tetracyclines (chiếm 21 %) [75]. Tuy nhiên, các nghiên cứu phân tích dư lượng chất kháng sinh nói chung, các chất kháng sinh tetracyclines nói riêng trong môi trường nước ở Việt Nam thì lại rất hạn chế. Trong các nghiên cứu đã phát hiện hàm lượng các chất kháng sinh tetracyclines có trong mẫu nước ở các khu vực như nước thải chợ dân sinh ở quận Đống Đa, Hà Nội chứa oxytetracycline (225,89 ng/L); trang trại chăn nuôi ở Đông Anh, Hà Nội (2020), tetracycline 318,63 ng/L; oxytetracycline 358,62 ng/L [4]; trong hệ thống thoát nước đô thị ở Hà Nội và Cần Thơ (2011), tetracycline được phát hiện trong mẫu nước với hàm lượng tương ứng là 258 ng/L và 316 ng/L [91]. Ở Cần Thơ, oxytetracycline được phát hiện ở nồng độ cao lên tới 900 ng/L tại trang trại nuôi lợn, trang trại nuôi bò với nồng độ lên tới 726 ng/L, tetracycline được phát hiện ở mức thấp hơn (275 ng/L) ở trang trại lợn; tetracycline cũng được phát hiện ở các bệnh viện ở nồng độ trung bình 0,1 mg/L [118]. Trong một nghiên cứu khác, kháng sinh tetracyclines được phát hiện trong các mẫu nước ở các kênh, hồ ở Hà Nội. Nồng độ tetracycline trung bình ở mẫu nước các hồ ở Hà Nội là 116 ng/L [116]. Đặc biệt, trong nghiên cứu phân tích mẫu nước sông Tô Lịch, sông Kim Ngưu, là hai sông nhỏ được gia cố bằng kè bê tông để đưa nước thải sinh hoạt, nước thải bệnh viện và nước mưa chảy tràn ra khỏi thành phố Hà Nội, đã phát hiện được 23 loại kháng sinh, trong đó oxytetracycline và tetracycline được phát hiện với nồng độ trung bình lên đến 126 ng/L và 635 ng/L (hàm lượng này thấp hơn so với châu Á (MQL-12.340 ng/L) [116].

Sông Sài Gòn đảm nhận nhiệm vụ cấp nước tưới cho 58.350 ha đất nông nghiệp trên lưu vực và cung cấp nước cho mọi hoạt động sản xuất, sinh hoạt của khu vực Thành phố Hồ Chí Minh. Đây cũng là nơi tiếp nhận nước thải từ nhiều cơ sở chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản sử dụng kháng sinh, nước thải bệnh viện, công ty dược phẩm, nước thải sinh hoạt còn chứa nhiều loại kháng sinh. Các nghiên cứu phân tích các mẫu nước được lấy trên sông Sài Gòn đã phát hiện 12 loại kháng sinh (ciprofloxacin, norfloxacin, sulfamethoxazole, ofloxacin, enrofloxacin, tetracycline, chlortetracycline, sulfamethazine, trimethoprim, vancomycin, erythromycin, tylosin), trong đó hàm lượng tetracycline, chlortetracycline dao động từ 14,5 ng/L - 386,2 ng/L [85].

*c) Tác động của ô nhiễm kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước*

Sự xuất hiện của kháng sinh tetracyclines và các sản phẩm phân hủy của chúng trong môi trường nước đã làm thay đổi hệ sinh thái, đe dọa đến các sinh vật thủy sinh. Dư lượng tetracyclines có thể làm thay đổi cấu trúc, thành phần vi khuẩn, cũng như có thể thay đổi đặc tính, chức năng của các sinh vật, phá vỡ chu trình vi khuẩn quan trọng của hệ sinh thái thủy sinh, ức chế hoạt động vi khuẩn nitrat hóa và vi khuẩn khử nitơ, ảnh hưởng tới động vật không xương sống, cá và đặc biệt là tảo [85]. Trong các nghiên cứu về ảnh hưởng của các chất kháng sinh trong môi trường nước trên các sinh vật thủy sinh (vi khuẩn, tảo và động vật không xương sống) cho thấy tùy theo nồng độ kháng sinh ở các khu vực môi trường ô nhiễm mà có thể có những tác động có hại hoặc thậm chí rất độc. Thực nghiệm cho thấy tetracycline có nguy cơ rất cao đối với hệ sinh thái ( $RQ = 101 \div 103$ ), ức chế sự phát triển của tảo và vi khuẩn lam, ức chế sinh tổng hợp protein ở đơn vị ribosome 30S vi khuẩn biển Microtox [106]; tetracycline và các chất biến đổi của tetracycline (ETC, ATC) có thể gây ra những tổn hại về cấu trúc của tảo lam (phá vỡ hệ thống lục lạp, quá trình plasmolysis, hình thành hạt tinh bột và tăng tính thấm của tế bào), chlortetracycline và chất hữu cơ hòa tan ảnh hưởng đến sự thay đổi hoạt động của cộng đồng vi sinh vật [129]. Ngoài ra, tetracycline có tác động tiêu cực đến cá nước ngọt - *Gambusia holbrooki*, đặc biệt là những thay đổi mô học ở mang, hoạt động enzyme-catalase, glutathione S-transferase ở gan và mang; tác dụng

độc hại đối với hormone ở cá medaka đực, bao gồm cả tác dụng của estrogen, các hormone liên quan đến quá trình tạo steroid, tăng sản xuất hormone  $17\beta$ - estradiol (E2) tác động mạnh đến chức năng sinh sản. Trong các nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của tetracycline gây ra cho môi trường đã chỉ ra các chỉ số độc tính EC50 của tetracycline đối với một số động vật nguyên sinh, như là *Stentor coeruleus* (94,4 mg/L), *Stylonychia lemnae* (40,1 mg/L), *Stylonychia lemnae* (14,0 mg/L), *Chlorella pyrenoidosa* (8,72 mg/L) [129]. Trong một nghiên cứu khác so sánh độc tính của năm loại kháng sinh gồm oxytetracycline, tetracycline, sulfamerazine, sulfamethazine và sulfamethizole đối với vi khuẩn phát quang *Vibrio fischeri*, các giá trị EC50 được tìm thấy theo thứ tự tetracycline (6,67mg/L) > oxytetracycline (25,12 mg/L) > sulfamethizole (67,61 mg/L) > sulfamerazine (141,51 mg/L) > sulfamethazine (245,07 mg/L) [126]. Trong môi trường nước, kháng sinh tetracyclines đã được chứng minh là phá vỡ chu trình vi khuẩn quan trọng của hệ sinh thái thủy sinh, ức chế hoạt động vi khuẩn nitrat hóa (tetracycline, chlorotetracycline, oxytetracycline cho thấy khả năng khử nitrat giảm giảm lần lượt là 50 %, 30 %, 10 %) [116].

Ngoài ra, việc sử dụng kháng sinh tetracyclines cho người, thú y và nuôi trồng thủy sản bừa bãi, cũng như sử dụng nguồn nước sinh hoạt có chứa dư lượng tetracyclines còn có thể dẫn đến sự lắng đọng dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines trong sản phẩm thịt, cá, rau quả, gây độc tế bào, thậm chí tác dụng độc đối với các sinh vật trên cạn của các chất tetracyclines còn nhiều hơn so với các chất kháng sinh sulfamethazine, norfloxacin, erythromycin, chloramphenicol do khả năng hấp thụ mạnh và xu hướng phân hủy ít hơn [23]. Dư lượng tetracyclines đã được phát hiện trong các mẫu thực phẩm bán trên thị trường, chẳng hạn như mẫu cá bán trên thị trường ở Tây Ban Nha có nồng độ oxytetracycline 60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , mẫu gia cầm ở Ai Cập hàm lượng oxytetracycline lên tới 124 - 2.930  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Ở thực vật, tetracyclines được tích lũy chủ yếu ở rễ và được chuyển đến các mô khác bao gồm vỏ, thân, nhân và lá của thực vật, ví dụ như dư lượng oxytetracycline được tìm thấy trong củ cải với hàm lượng lá (17 - 54  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > thân (12,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > rễ (8,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ); trong rau mùi, lá (78 - 330  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > rễ (35 - 205  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) [23]. Ngoài ra, các chất

kháng sinh tetracyclines tồn tại trong môi trường nước còn có khả năng vượt qua các mô sinh học và xâm nhập vào sinh vật hoặc thực phẩm. Bằng cách này, kháng sinh tetracyclines có thể được tìm thấy ngay cả trong sữa và trứng. Sự tích lũy dư lượng tetracyclines ở nồng độ cao này có thể gây ra tỷ lệ kháng tetracyclines cao ở vật nuôi, cây trồng và cuối cùng là ở người, có thể gây kháng thuốc cho vi sinh vật ở nồng độ thấp, sau đó gen kháng kháng sinh có thể chuyển sang con người hoặc động vật theo chuỗi và lưới thức ăn, ảnh hưởng đến sức khỏe con người, dẫn đến bệnh khớp, bệnh thận, rối loạn nội tiết, khiếm khuyết hệ thần kinh trung ương, gây đột biến và có thể thay đổi độ nhạy cảm với ánh sáng [70].

Dư lượng kháng sinh tetracyclines trong môi trường nước còn là nguyên nhân trực tiếp dẫn tới sự phát triển của các gen, vi khuẩn kháng tetracyclines, có thể chống lại đáng kể hoạt tính, do đó làm giảm hiệu quả của việc điều trị bằng kháng sinh tetracyclines. Nồng độ kháng sinh rất thấp là đủ để hình thành gen kháng thuốc, điều này gây nguy hiểm cho cả người và động vật. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra có rất nhiều gen và vi khuẩn kháng kháng sinh tetracyclines trong môi trường và số lượng của chúng đang tăng lên nhanh chóng, các kháng sinh thế hệ thứ nhất (tetracycline, oxytetracycline) có xu hướng hình thành gen và vi khuẩn kháng kháng sinh cao hơn các chất kháng sinh tetracyclines thế hệ thứ ba [95]. Trong trường hợp tetracycline, chỉ 0,1- 1 mg/kg làm tăng đáng kể quá trình chuyển gen transposon kháng tetracycline trong phân lỏng, đây là một lượng rất nhỏ so với nồng độ cần thiết gây ra độc tính cấp tính. Trong môi trường nước có chứa dư lượng kháng sinh, một số gen kháng tetracycline được xác định là tetA, tetB, tetC, tetM, tetW, tetO, tetX và lượng gen kháng tetracycline được tìm thấy cao hơn các gen kháng kháng sinh khác [129]. Hơn nữa, việc phát triển vi khuẩn kháng thuốc và gen kháng kháng sinh có thể khiến vi khuẩn phát triển thành siêu vi khuẩn đa kháng thuốc. Nghiên cứu nước thải, nước mặt (biển, sông, hồ, ao, kênh, suối) tại các quốc gia khác nhau đã phát hiện gen kháng kháng sinh và vi khuẩn kháng kháng sinh mã hóa các nhóm kháng sinh khác nhau như  $\beta$ -Lactams, sulfonamides, fluoroquinolones, macrolides, tetracyclines, v.v., cũng như khả năng kháng đa thuốc [95]. Những siêu vi khuẩn này có thể lây sang những

người thường xuyên có tiếp xúc trực tiếp với động vật hoặc có thể tồn tại lâu hơn ở thịt chưa được nấu chín kỹ, hoặc có thể phát tán từ phân bón hoặc phân động vật sang các loại cây lương thực. Tình trạng kháng thuốc kháng sinh nói chung, kháng thuốc tetracyclines nói riêng đang trở thành vấn đề quan ngại hàng đầu và được Tổ chức Y tế thế giới (WHO) gọi đây là một cuộc khủng hoảng y tế toàn cầu, trong đó Việt Nam được xếp vào “một trong những nước có tỷ lệ kháng kháng sinh cao nhất trên thế giới”. Kháng kháng sinh dẫn đến quá trình điều trị của người bệnh kéo dài, tăng số lần và chi phí điều trị, cuối cùng tỷ lệ tử vong tăng ở tất cả các nhóm tuổi. Ước tính mỗi năm trên thế giới có khoảng 700.000 người thiệt mạng liên quan đến nhiễm trùng do kháng thuốc và dự báo đến năm 2050 chi phí do kháng kháng sinh trên toàn cầu lên tới 100 nghìn tỷ USD và gây ra khoảng 10 triệu ca tử vong mỗi năm, tương đương tần suất cứ 3 giây lại có một người chết do vi khuẩn kháng thuốc gây nên, con số này cao hơn số người tử vong vì ung thư, tiểu đường hay tai nạn giao thông [86].

### ***1.1.2. Các phương pháp xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước***

Cũng như các chất kháng sinh nói chung, dư lượng các chất kháng sinh tetracyclines xuất hiện trong môi trường nước với hàm lượng cao ở khắp mọi nơi đặt ra mối đe dọa lớn cho vấn đề chăm sóc sức khỏe của con người và bảo vệ môi trường sinh thái phát triển bền vững. Do vậy, nghiên cứu tìm ra phương pháp xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracyclines hiệu quả, an toàn, cung cấp được nguồn nước đạt quy chuẩn sau xử lý là yêu cầu cần thiết. Hiện nay, phương pháp hấp phụ, phương pháp màng lọc, phương pháp oxy hóa Fenton, phương pháp oxy hóa điện hóa, phương pháp oxy hóa quang xúc tác là những phương pháp đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ dư lượng kháng sinh nói chung và các hợp chất tetracyclines nói riêng ra khỏi môi trường nước.

#### ***1.1.2.1. Phương pháp hấp phụ***

Trong công nghệ xử lý nước ô nhiễm, phương pháp hấp phụ đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả để loại bỏ nhiều loại chất gây ô nhiễm hữu cơ, trong đó có các chất kháng sinh tetracycline. Nhiều chất hấp phụ khác nhau đã được nghiên

cứu và sử dụng rộng rãi, bao gồm các loại quặng (ví dụ như illite, montmorillonite, kaolinite), graphene oxit (GO), zeolit, than sinh học, bùn sinh học, ...

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng quặng có thể là chất hấp phụ tuyệt vời cho các chất kháng sinh, trong đó có hợp chất tetracycline trong môi trường nước, do khả năng hấp phụ cao và chi phí thấp. Cơ chế hấp phụ của tetracycline trên quặng là trao đổi cation [146]. Do sự khác biệt về khả năng trao đổi cation của IMt-2, montmorillonite và kaolinite (khả năng trao đổi cation giảm theo thứ tự: montmorillonite > IMt-2 > kaolinite) và diện tích bề mặt riêng (IMt-2 (51 m<sup>2</sup>/g), montmorillonite (422 m<sup>2</sup>/g) và kaolinite (19 m<sup>2</sup>/g), nên khả năng hấp phụ trên IMt-2 (32 mg/g) nhỏ hơn nhiều so với trên montmorillonite (800 mg/g), nhưng cao hơn so với kaolinite (4 mg/g). Sự hấp phụ của tetracycline trên quặng kém thuận lợi hơn trong điều kiện axit hoặc bazơ, điều này có thể được giải thích là do ảnh hưởng của ion H<sup>+</sup> làm giảm tính linh động của tetracycline và khả năng hấp phụ của tetracycline bị giảm đi rất nhiều khi pH của dung dịch cao hơn pKa của tetracycline [146].

Zeolit là các alumino-silicat kết tinh với nhiều lỗ xốp nhỏ, có hoạt tính xúc tác, khả năng trao đổi cation lớn, khả năng hấp phụ cao, cũng là một vật liệu hấp phụ được sử dụng nhiều. Sự hấp phụ hóa học các chất hòa tan ưa nước và kỵ nước có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh tỷ lệ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> của zeolite [44]. Cấu trúc kích thước lỗ xốp, đặc tính trao đổi ion và cấu trúc hóa học của zeolit đều góp phần vào tính chất hấp phụ và xúc tác đa dạng của vật liệu. Zeolit biến tính bằng Fe(III) có khả năng hấp phụ tối đa khoảng 200 mg/g, hiệu quả xử lý tetracycline đã tăng lên xấp xỉ bốn lần so với zeolit không biến tính [44].

Các vật liệu cacbon được chức năng hóa đã được sử dụng để hấp phụ hợp chất tetracyclines. Các cơ chế hấp phụ bao gồm tạo phức bề mặt, trao đổi ion, tương tác tĩnh điện. Tương tác giữa tetracycline và chất hấp phụ cacbon chủ yếu là tương tác  $\pi$ - $\pi$ , kích thước lỗ mao quản của chất hấp phụ cho phép hấp phụ có chọn lọc [64, 32]. Graphene oxit (GO) là một vật liệu cacbon có hiệu suất hấp phụ tốt do diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc lớp. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ tetracycline của GO giảm khi tăng giá trị pH hoặc nồng độ Na<sup>+</sup>. Điều này là do sự hình thành liên kết cation- $\pi$  và liên kết  $\pi$ - $\pi$

của GO bị triệt tiêu và tương tác tĩnh điện giữa nhóm amino tích điện của tetracycline và nhóm carboxyl khử proton của GO đã bị ngăn chặn [32]. Để tăng hiệu quả hấp phụ, GO có thể được biến đổi bằng cách kết hợp với các hạt từ tính ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ của tấm xốp GO có từ tính đối với tetracycline cao gấp 1,5 lần so với GO. Các hạt GO mang chức năng từ tính hầu như không bị ảnh hưởng bởi cường độ ion và pH của dung dịch đối với quá trình hấp phụ tetracycline vì lực hấp phụ chính là tương tác  $\pi\text{-}\pi$  mạnh giữa hệ khối  $\pi$  trên bề mặt của hạt GO mang chức năng từ tính và vòng benzen trong phân tử tetracycline [64].

Than sinh học cũng là một vật liệu có diện tích bề mặt lớn và độ xốp cao, hấp phụ hiệu quả các hợp chất hữu cơ nói chung, các chất tetracyclines nói riêng, gây ô nhiễm trong đất, nước và không khí, được tạo ra bằng cách đốt nóng các vật liệu hữu cơ (sản phẩm phụ của nông nghiệp, bùn thải, phân động vật và các chất thải khác,...) trong điều kiện không có oxy. Cơ chế hấp phụ trên than sinh học bao gồm các tương tác vật lý, hóa học, có thể xảy ra đồng thời và bổ sung cho nhau, phổ biến bao gồm lấp đầy lỗ mao quản, liên hợp  $\pi\text{-}\pi$ , liên kết hydro, tương tác kỵ nước và tương tác tĩnh điện, loại bỏ kim loại là cơ chế bổ sung khi xảy ra pha tạp kim loại, trong đó tương tác tĩnh điện và trao đổi ion là các cơ chế hấp phụ chính. Khả năng hấp phụ của tetracycline bằng than sinh học rất khác nhau. Wang và cộng sự [123] đã phát hiện ra rằng lượng hấp phụ tetracycline bằng than sinh học nhiệt phân từ rơm rạ và thân cây ngô ở 400 °C và 600 °C là 5 - 9 mg/g. Ngược lại, Chen và cộng sự [21] đã báo cáo rằng than sinh học được nhiệt phân từ *Eucommia ulmoides* lignin ở 700°C có lượng tetracycline hấp phụ cao tới 1163 mg/g. Do đó, các nguyên liệu thô và phương pháp nhiệt phân khác nhau có thể dẫn đến sự khác biệt đáng kể về khả năng hấp phụ than sinh học đối với tetracycline, điều này có liên quan chặt chẽ đến các đặc tính hóa lý riêng biệt của chúng. Cellulose và lignin là những nguyên liệu thô được nghiên cứu rộng rãi nhất cho quá trình nhiệt phân để sản xuất than sinh học, có thể được biến đổi bằng axit và kiềm để thu được diện tích bề mặt riêng cao hơn và cải thiện khả năng hấp phụ.

Hấp phụ bằng bùn sinh học đã trở thành một phương pháp hiệu quả để loại bỏ tetracyclines. Yang và cộng sự [131] đã điều chế chất hấp phụ gốc bùn (SBA) từ bùn sinh học thông qua quá trình nhiệt phân và sử dụng để loại bỏ tetracycline trong nước. Các kết quả mô tả đặc tính cho thấy hoạt động nhiệt phân của hỗn hợp chất hoạt hóa bùn có liên quan đến việc thúc đẩy quá trình nhiệt phân chất hữu cơ trong bùn bằng oxit sắt. Nhiệt phân làm tăng diện tích bề mặt (trước nhiệt phân:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , sau nhiệt phân:  $126,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) và thể tích lỗ xốp (trước khi hoạt hóa:  $0,0095$ , sau khi hoạt hóa:  $0,155 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) của SBA hoạt hóa bằng sắt. Do tác dụng lấp đầy khoảng trống, sự khuếch tán của tetracycline vào lỗ mao quản được thúc đẩy. Ngoài ra, SBA hoạt hóa bằng sắt có nhiều nhóm chức chứa oxy (ví dụ: hydroxyl, keto, v.v.), tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ tetracycline thông qua tương tác liên kết hidro. Một nghiên cứu cho thấy chất hấp phụ có nguồn gốc từ bùn có khả năng hấp phụ tetracycline tốt hơn ( $512 - 672 \text{ mg/g}$ ) so với than hoạt tính thương mại ( $65 - 471 \text{ mg/g}$ ), điều này được cho là do có một lượng lớn các nhóm và vi khuẩn khử hoạt tính điện tử trong than hoạt tính thương mại, do đó làm suy giảm sự tương tác giữa tetracycline và bề mặt cacbon [43].

Mỗi phương pháp xử lý kháng sinh trong nước đều có những ưu, nhược điểm nhất định. Hấp phụ là quá trình hoạt động đơn giản và linh hoạt, chất hấp phụ có thể được tái chế và tái sử dụng (3 - 5 lần), chi phí thấp, hiệu suất xử lý cao và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp này là hấp phụ chọn lọc, chất ô nhiễm sẽ chuyển từ pha lỏng sang bề mặt pha rắn, cô đặc mà chưa loại bỏ triệt để, còn cần phải xử lý thứ cấp, vật liệu hấp phụ sau sử dụng bắt buộc phải giải hấp, độ ổn định giảm dần.

#### *1.1.2.2. Phương pháp màng lọc*

Phương pháp màng lọc là một phương pháp phân tách mới được hỗ trợ bởi màng thẩm thấu chọn lọc, có nhiều ứng dụng trong loại bỏ tetracycline. Tùy thuộc vào động lực, các loại màng có thể được chia thành màng suất thấp (vi lọc, siêu lọc và chưng cất), màng áp suất cao (lọc nano và thẩm thấu ngược) và màng thẩm thấu (thẩm thấu thuận, điện phân và màng chất lỏng). So với các công nghệ xử lý tetracycline khác, công nghệ lọc màng có ưu điểm là hiệu quả tách cao, diện tích bề mặt nhỏ, tiêu thụ năng lượng thấp

và chi phí thấp, tuy nhiên, bên cạnh đó, nhược điểm của phương pháp là khó tái chế, tắc nghẽn màng và chi phí bảo trì cao [52]. Đặc tính màng, dòng nước và loại tetracycline đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ tetracycline. Ví dụ, polyelectrolyte chitosan được alkyl hóa và sử dụng kết hợp với màng siêu lọc để loại bỏ tetracycline, làm giảm khả năng cạnh tranh của các vị trí hoạt động polyelectrolyte với các phân tử kháng sinh để lưu giữ bằng cách tăng lực ion của hệ thống. Sự khử proton của hệ thống tricarbonyl và diketon phenolic ở pH = 9 dẫn đến khả năng lưu giữ cao hơn, trong khi ở pH = 3, lực đẩy giữa nhóm dimethylammonium của tetracycline và nhóm amoni bậc bốn của polyelectrolyte làm giảm tốc độ loại bỏ [87]. Màng tổng hợp tinh thể nano cellulose sunfat (CNC) thu được bằng cách thủy phân cellulose vi tinh thể bằng axit sulfuric và tỷ lệ loại bỏ tetracycline đạt 89 %. Nhóm sunfat của chuỗi CNC có thể dễ dàng tương tác với nhóm amin của phân tử tetracycline thông qua lực hút tĩnh điện, cải thiện đáng kể tính chất cơ học [67]. Dòng nước ảnh hưởng tích cực đến hiệu quả loại bỏ tetracycline. Đối với thẩm thấu thuận, dòng nước giảm dần khi nồng độ tetracycline tăng do tetracycline lắng đọng trên bề mặt màng, dẫn đến tắc nghẽn lỗ mao quản và tắc nghẽn màng [143].

#### *1.1.2.3. Phương pháp oxy hóa Fenton*

Fenton và các quá trình giống Fenton đã thu hút được sự chú ý đáng kể nhờ quy trình vận hành đơn giản, khả năng khoáng hóa đặc biệt và chi phí thấp. Dưới sự xúc tác của  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  tạo ra các gốc hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) có khả năng phản ứng cao, là chất oxy hóa chính. Thuốc thử Fenton tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ thông qua các phản ứng liên quan đến việc tách nguyên tử hydro và chuyển điện tử, sau đó là cộng ái điện tử vào hệ thống  $\pi$ . Do đó, trong quá trình phân hủy, cấu trúc tứ vòng của tetracyclines đóng vai trò là mục tiêu chính cho cuộc tấn công của  $\cdot\text{OH}$ . Tuy nhiên, các thông số như pH, nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  và  $\text{Fe}^{2+}$  lại ảnh hưởng đến quá trình phân hủy.

Quá trình Fenton phụ thuộc rất nhiều vào độ pH của dung dịch, chủ yếu là do các yếu tố hình thành sắt và  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Độ pH tối ưu cho phản ứng Fenton được tìm thấy là khoảng 3. Ở độ pH tối ưu là 3, sử dụng nồng độ ban đầu là  $50 \mu\text{M}[\text{Fe}^{2+}]/100$

$\mu\text{M}$  [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ], hiệu suất loại bỏ tetracycline tối ưu là 71 % sau 10 phút [59]. Hoạt tính của thuốc thử Fenton bị giảm ở độ pH cao hơn do sự có mặt của các oxohydroxit sắt tương đối kém hoạt động, sự hình thành kết tủa hydroxit sắt, gốc  $\cdot\text{OH}$  được tạo ra ít hơn do có ít ion sắt tự do hơn và khả năng oxy hóa của các gốc  $\cdot\text{OH}$  giảm, quá trình tự phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ở độ pH dưới 3, peroxit được hòa tan khi có nồng độ ion  $\text{H}^+$  cao để tạo thành ion oxonium [ $\text{H}_3\text{O}^+$ ] ổn định. Các ion oxonium làm cho  $\text{H}_2\text{O}_2$  ổn định hơn và giảm khả năng phản ứng với các ion sắt [11]. Do đó, hiệu quả của quá trình Fenton để phân hủy các hợp chất hữu cơ bị giảm cả ở pH cao và thấp. Phương pháp oxy hóa Fenton được giới hạn trong điều kiện axit, sự rò rỉ các ion kim loại và bùn tạo ra chứa hàm lượng sắt cao, khó loại bỏ hoặc thu hồi, tiềm ẩn những rủi ro về môi trường.

Thông thường, tốc độ phân hủy trong phản ứng Fenton tăng lên khi nồng độ ion sắt tăng lên. Tuy nhiên, mức độ gia tăng tốc độ đôi khi được quan sát là không đáng kể so với sự gia tăng mạnh mẽ của các ion sắt, dẫn đến sự gia tăng lượng muối sắt chưa được sử dụng, điều này sẽ góp phần làm tăng tổng chất rắn hòa tan của dòng nước thải [125].

Nồng độ của  $\text{H}_2\text{O}_2$  đóng một vai trò quan trọng trong việc quyết định hiệu quả của quá trình oxy hoá Fenton. Vì các gốc hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) chủ yếu được tạo ra bởi  $\text{H}_2\text{O}_2$  nên nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  thấp dẫn đến hiệu dụng thấp hoặc thiếu  $\cdot\text{OH}$  và làm giảm hiệu quả phân hủy. Ngược lại, nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  quá cao không phù hợp để loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong quá trình giống như Fenton, có hại cho nhiều sinh vật và khả năng tự phân hủy của  $\text{H}_2\text{O}_2$  dẫn đến lãng phí một lượng lớn  $\text{H}_2\text{O}_2$  [125].

Các chất xúc tác giống Fenton không đồng nhất có khả năng mở rộng ưu tiên ưa axit đến phạm vi giá trị pH rộng hơn, dẫn đến giảm việc tạo ra các ion sắt tự do, được ứng dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu sự phân hủy của kháng sinh tetracycline. Trong điều kiện trung tính, perovskite qua trung gian coban phân hủy tetracycline một cách hiệu quả, đạt hiệu suất 80,5 %, đồng thời thể hiện hiệu suất đáng kể trong phạm vi pH từ 3 - 11 [60]. Chất xúc tác dị thể được điều chế từ alginate-graphene-sắt-xeri (AG-Fe-Ce) thể hiện khả năng loại bỏ 96,54 % tetracycline trong

khoảng pH từ 2 - 8 [11]. Ngoài ra, những hạn chế do phạm vi pH hoạt động hẹp cũng được giải quyết bằng cách sử dụng các tác nhân tạo chelate với các ion Fe. Điều này giúp ngăn chặn sự hình thành kết tủa ở điều kiện pH trung tính, do đó, nâng cao hiệu suất của các quá trình Fenton/giống Fenton [89].

Tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ tetracycline lý tưởng không thể đạt được chỉ bằng cách sử dụng chất xúc tác Fenton dị thể. Vì vậy, bằng cách kết hợp nhiều phương pháp phụ trợ như ánh sáng, điện, siêu âm, vi sóng, chu trình oxi hóa khử của  $Fe^{3+}$  và  $Fe^{2+}$  được đẩy nhanh. Sự tăng tốc này không chỉ thúc đẩy việc tạo ra  $\cdot OH$  mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tái chế và tái sử dụng, dẫn đến giảm chi phí [5]. Hou và cộng sự [39] đã nghiên cứu sự phân hủy của tetracycline bằng sự kết hợp siêu âm/quá trình Fenton dị thể và thấy rằng cả bức xạ siêu âm và  $Fe^{2+}$  đều tăng cường khả năng  $H_2O_2$  bị bẻ gãy thành  $\cdot OH$  (tỷ lệ loại bỏ: 93,6 %). Liu và cộng sự [68] đã nghiên cứu quá trình phân hủy oxy hóa tetracycline bằng kết hợp quang- điện và phản ứng Fenton trong bình điện phân với cực âm  $Fe_3O_4$ -graphit. Hiệu suất phân hủy thu được từ phản ứng quang-Fenton giảm dần theo thứ tự là: Fenton – quang - điện (98,5 %) > Fenton - điện (87,7 %) > Bức xạ cực tím (13,5 %).

#### *1.1.2.4. Phương pháp oxy hóa điện hóa*

Phương pháp oxy hóa điện hóa được sử dụng rộng rãi để giảm ô nhiễm, có các ưu điểm như tính sạch, dễ kiểm soát và hiệu quả về mặt chi phí. Tuy nhiên, trong quá trình vận hành hệ thống xử lý, tốc độ ăn mòn cao và tiêu thụ năng lượng lớn là các hạn chế còn tồn tại của phương pháp.

Quá trình oxy hóa điện hóa sử dụng một điện cực chức năng (cực dương hoặc cực âm) làm chất mang xúc tác để phân hủy hiệu quả chất kháng sinh thành các chất có phân tử nhỏ hơn thông qua sự dịch chuyển điện tử [124], có thể được phân thành hai loại: trực tiếp và gián tiếp. Khi quá trình oxy hóa điện hóa trực tiếp xảy ra, các tetracyclines phản ứng trực tiếp với cực dương và bị phân hủy thành các hợp chất hữu cơ có phân tử nhỏ dưới tác động của sự chuyển điện tử. Ví dụ, bằng cách sử dụng bột niken làm điện cực làm việc trong điều kiện kiềm, hiệu quả phân hủy chlortetracycline có thể đạt tới 99 % [101]. Quá trình oxy hóa điện hóa gián tiếp chủ yếu dựa vào việc

tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh (ROS) thông qua quá trình điện phân dung dịch do điện cực gây ra. Các loại ROS thường gặp bao gồm  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}^-$  và  $\text{S}_2\text{O}_2^{8-}$ . Tuy nhiên, quá trình oxy hóa trực tiếp và gián tiếp thường là các quá trình diễn ra đồng thời, như được quan sát thấy trong sự phân hủy tetracycline trên các điện cực hạt BiSn-Sb/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ba chiều. Trong trường hợp này, các nhóm thế trên vòng benzen ban đầu bị loại bỏ, sau đó là sự tấn công của  $\cdot\text{OH}$  vào các liên kết C - C, dẫn đến phản ứng phân cắt [109].

Việc lựa chọn và chuẩn bị vật liệu điện cực là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý. Trong khoa học vật liệu, kim loại quý ban đầu được sử dụng làm vật liệu điện cực cho quá trình oxy hóa điện hóa. Tuy nhiên, do tính không ổn định và tốc độ hòa tan cao nên các vật liệu điện cực như than chì, than chì pha tạp bằng bo (B), kim loại trơ và oxit kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi. Trong số này, vật liệu điện cực than chì pha tạp bằng bo thể hiện hoạt tính điện phân cao, độ ổn định điện hóa và điện dung thấp, dẫn đến tốc độ phân hủy cao (> 90 %) do phản ứng tạo oxy rõ rệt [143]. Hơn nữa, do giá thành kim loại quý cao nên chúng thường được kết hợp với các chất khác để đạt được giải pháp tiết kiệm chi phí cũng như nâng cao hiệu suất phân hủy của kháng sinh. Ví dụ, Sun và cộng sự [110] đã chế tạo các điện cực hạt Ti-Sn-Sb/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  để loại bỏ oxytetracycline. Dưới sự tấn công của  $\cdot\text{OH}$ , hiệu suất loại bỏ oxytetracycline và TOC lần lượt đạt được khoảng 92,0 % và 41,0 %. Vật liệu điện cực oxit kim loại chủ yếu được cấu tạo từ các nguyên tố như Pb, Ti, Sn, Ru và Ir, v.v. Những vật liệu này thể hiện ưu điểm là chi phí thấp, bền, hoạt tính xúc tác và độ ổn định cao. Tuy nhiên, do tốc độ ăn mòn cao nên chúng chỉ thích hợp để thực hiện trong các hệ thống có điện thế thấp.

Mật độ dòng điện là một yếu tố khác ảnh hưởng đến sự phân hủy kháng sinh trong quá trình oxy hóa điện hóa tiên tiến. Mật độ dòng điện cao (> 100 mA/cm<sup>2</sup>), giúp gia tăng đáng kể lượng ROS là yếu tố góp phần chính trong việc nâng cao hiệu quả phân hủy kháng sinh. Kitazono và cộng sự [53] đã quan sát thấy rằng quá trình oxy hóa điện hóa của chlortetracycline trên cực dương Ti/PbO<sub>2</sub> tuân theo động học bậc nhất, trong đó hằng số tốc độ tăng khi mật độ dòng điện tăng. Tuy nhiên, mật độ

dòng điện không được coi là yếu tố quyết định. Yin và cộng sự [135] đã sử dụng màng xúc tác điện được chế tạo bằng cách trộn than chì và polyvinylidene florua để đạt được khả năng loại bỏ 99,5 % tetracycline ở mật độ dòng điện thấp 0,01 mA/cm<sup>2</sup>.

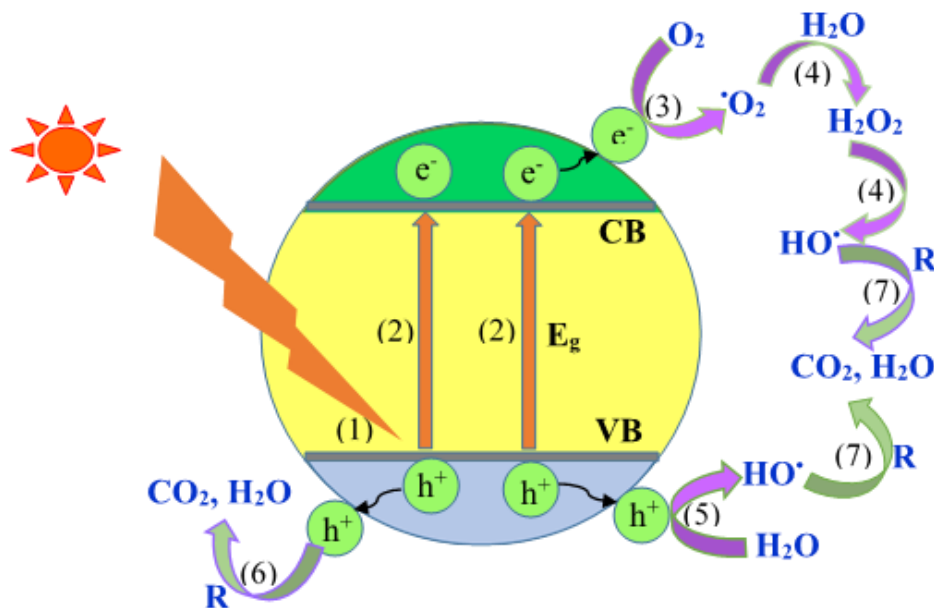
#### 1.1.2.5. Phương pháp oxy hóa quang xúc tác

Trong các phương pháp oxy hóa nâng cao, phương pháp quang xúc tác được coi là một kỹ thuật hiệu quả và ứng dụng rộng rãi để xử lý triệt để nước thải có chứa các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung và ô nhiễm kháng sinh tetracyclines nói riêng do những ưu điểm chính như có tính kinh tế, vận hành đơn giản, sử dụng ngay ánh sáng mặt trời - một nguồn năng lượng bền vững, làm nguồn kích thích cho quá trình quang xúc tác phân hủy các hợp chất ô nhiễm, có khả năng tái sử dụng cao, thân thiện với môi trường.

Phản ứng quang xúc tác xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracyclines được diễn ra khi vật liệu xúc tác quang được kích thích bởi nguồn ánh sáng phù hợp, bao gồm hai quá trình chính: (1) Chất ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt vật liệu; (2) Quang xúc tác xử lý chất ô nhiễm. Trong quá trình này, khi các chất xúc tác quang hấp thụ ánh sáng, các electron trở nên bị kích thích và được dịch chuyển từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB). Điều này tạo ra lỗ trống mang điện tích dương ( $h^+$ ) nằm trong vùng hóa trị và các điện tử ( $e^-$ ) nằm trong vùng dẫn của chất xúc tác. Các electron khử oxy hình thành gốc superoxide ( $\cdot O_2$ ) và các lỗ trống tạo ra, được chuyển lên bề mặt chất xúc tác, oxy hóa  $H_2O$  hình thành các gốc  $\cdot OH$  (Hình 1.4). Do mật độ điện tích cao trên hệ thống vòng của tetracyclines, các gốc tự do  $\cdot O_2^-$ ,  $\cdot OH$  và lỗ trống tấn công vào các vị trí phản ứng bao gồm liên kết đôi, nhóm keto, nhóm amino và nhóm keto-enol, tạo thành các sản phẩm chuyển hóa tetracyclines và cuối cùng là tạo thành  $H_2O$  và  $CO_2$  [35]. Tuy nhiên,  $h^+$  và  $e^-$  có thể tái kết hợp để giải phóng năng lượng (nhiệt) hoặc gây ra các phản ứng oxy hóa khử. Do đó, để quá trình quang xúc tác hiệu quả, sự tái kết hợp của  $h^+$  và  $e^-$  phải bị ức chế để tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng oxy hóa khử.

Phản ứng quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ nói chung và tetracycline nói riêng phụ thuộc vào các thông số cơ bản là pH dung dịch, nhiệt độ

môi trường phản ứng, thời gian chiếu ánh sáng, cường độ ánh sáng, lượng oxy hòa tan trong môi trường phản ứng; hàm lượng, bản chất của chất xúc tác quang (hình thái bề mặt vật liệu, thành phần pha, cấu trúc vật liệu, kích thước hạt, diện tích bề mặt, điện tích bề mặt), sự pha tạp của các ion kim loại và phi kim của chất xúc tác quang; nồng độ ban đầu và bản chất của chất ô nhiễm [99].



Hình 1.4. Hình mô phỏng quá trình xử lý chất hữu cơ của vật liệu xúc tác quang [1]

Tùy theo khoảng cách vùng cấm mà vật liệu có thể phát sinh hoạt tính quang xúc tác khi hấp thụ các bức xạ vùng tử ngoại hoặc vùng khả kiến. Trong các nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trong xử lý ô nhiễm môi trường,  $\text{TiO}_2$  được biết đến là một chất xúc tác quang truyền thống, có nhiều ứng dụng do chi phí thấp, tính ổn định về ăn mòn hóa học và quang hóa, không độc hại, có thể năng vùng dẫn âm hơn thế khử của  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$ , thế năng vùng hóa trị dương hơn thế oxy hóa của  $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ , do vậy, nếu được kích hoạt bằng ánh sáng có năng lượng thích hợp sẽ thực hiện được cả quá trình khử ở vùng dẫn và quá trình oxy hóa ở vùng hóa trị, nhờ đó sẽ cho hiệu quả quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ cao. Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2$  có các hạn chế như tốc độ phân tách và dịch chuyển của các hạt mang điện thấp, vùng cấm rộng ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ), nên chỉ hoạt động khi được kích thích bằng bức xạ trong vùng tử ngoại, do đó chỉ có thể hấp thụ 5 % bức xạ mặt trời tương ứng vùng quang phổ ở bước sóng ( $\lambda$ ) <

388 nm mà không có khả năng sử dụng 43 % ánh sáng hồng ngoại và 52 % ánh sáng khả kiến [99]. Ngoài ra, ánh sáng tia cực tím không chỉ đắt tiền mà còn tạo ra nguy hiểm cho sức khỏe con người. Điều này làm hạn chế hoạt tính quang xúc tác và khả năng ứng dụng của vật liệu  $\text{TiO}_2$  trong thực tiễn.

Trong bốn thập kỷ qua, các chiến lược khác nhau đã được nghiên cứu để cải thiện sự phân tách các hạt mang điện và mở rộng hoạt động của  $\text{TiO}_2$  sang vùng ánh sáng khả kiến, tạo ra các kết quả đầy hứa hẹn trong phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh tetracyclines. Chẳng hạn như  $\text{TiO}_2$  sau khi biến tính trên bề mặt bằng bùn thải đỏ, năng lượng vùng cấm giảm mạnh và xấp xỉ bằng năng lượng vùng cấm của bùn thải đỏ ( $E_g$  giảm từ 3,2 eV đối với  $\text{TiO}_2$  đến  $E_g = 2,03$  eV đối với  $\text{TiO}_2$  sau khi biến tính), hiệu suất loại bỏ tetracycline (10 mg/L) trong môi trường nước đạt tới 80,9 % trong 2 giờ [78]. Vật liệu Au/B- $\text{TiO}_2$ /rGO đã tăng cường đáng kể sự hấp thụ quang đối với vùng khả kiến, hiệu suất loại bỏ tetracycline đạt được tăng đến xấp xỉ 100 %, do sự kết hợp của các nguyên tử B thiếu electron cùng với  $\text{TiO}_2$  pha tạp Au xảy ra hiệu ứng plasmon và hình thành mức năng lượng trung gian bên dưới vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$  ( $E_g$  giảm đến 3,02 eV), cùng với sự có mặt của chất hỗ trợ graphene oxit (rGO) cho quá trình khử đã cải thiện đáng kể sự phân tách và vận chuyển cặp electron-lỗ trống quang sinh [117].

Tuy nhiên, thay thế  $\text{TiO}_2$  bằng các vật liệu hoạt động hiệu quả trong vùng quang phổ ánh sáng nhìn thấy là xu hướng mới trong lĩnh vực ứng dụng quang xúc tác xử lý môi trường. Do đó, hiện nay, các chất xúc tác quang hoạt động được nhờ ánh sáng khả kiến đang được nghiên cứu tích cực mang lại tiềm năng lớn cho việc khai thác ánh sáng mặt trời để xử lý nước thải. Đó là các vật liệu bán dẫn có năng lượng vùng cấm nhỏ, có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến. Tuy nhiên, do hầu hết các vật liệu này đều có độ rộng vùng cấm hẹp và/hoặc sự tái kết hợp nhanh của cặp  $e^-/h^+$  cao và/hoặc chỉ có thể ở vùng dẫn phù hợp để khử  $\text{O}_2$  thành  $\text{O}_2^-$  (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{TaON}$ , ...), hoặc thể vùng hóa trị phù hợp để oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{HO}^\bullet$  ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , ...), nên đã hạn chế quá trình khoáng hóa các chất ô nhiễm [38]. Do đó, để nâng cao hiệu quả quá trình quang xúc tác, bắt buộc phải giảm sự tái kết hợp của  $e^-/h^+$  hoặc mở rộng hơn sự

hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến. Trong các công trình nghiên cứu trước đây, nhiều nỗ lực đáng kể đã được thực hiện nhằm biến tính để các chất xúc tác quang có thể hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến với thời gian tồn tại của các  $e^-$  và  $h^+$  đủ lâu. Việc biến tính này bao gồm các kỹ thuật như ghép các chất bán dẫn có vị trí các dải hoá trị và dải dẫn cao thấp khác nhau, pha tạp với kim loại hoặc phi kim, tăng khuyết tật tinh thể và biến đổi tính chất bề mặt [38, 121, 132].

Trong số các chất xúc tác quang bán dẫn được nghiên cứu,  $WO_3$  được công nhận là một chất xúc tác quang có triển vọng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nói chung và ô nhiễm kháng sinh tetracyclines nói riêng do có các đặc tính vượt trội như điều chế dễ dàng, năng lượng vùng cấm tương đối nhỏ, hoạt động xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến, tính chất dịch chuyển điện tử tốt, có khả năng điều chỉnh cấu trúc, chống ăn mòn quang học, lưu trữ được năng lượng, tính chất hóa lý ổn định khi tiếp xúc liên tục với bức xạ ánh sáng mặt trời, nguyên liệu sẵn có, giá thành rẻ, độ nhạy sáng cao và thân thiện với môi trường [103].

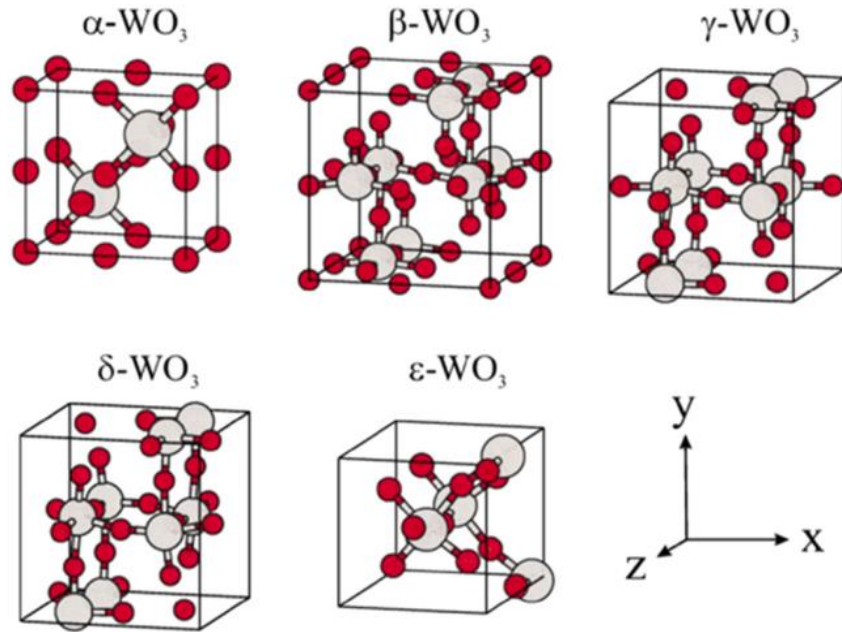
## **1.2. Tổng quan về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở $WO_3$ ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline**

### **1.2.1. Vật liệu $WO_3$**

#### *1.2.1.1. Cấu trúc của vật liệu $WO_3$*

Vonfram trioxit (tungsten trioxide,  $WO_3$ ) là một chất bán dẫn loại n điển hình, được nghiên cứu, sử dụng rộng rãi làm vật liệu quang điện cho các thiết bị thông minh, chuyển đổi năng lượng và quang xúc tác xử lý ô nhiễm môi trường [102]. Cấu trúc lý tưởng của vonfram trioxit là cấu trúc bát diện  $WO_6$ , với sáu nguyên tử O ở đỉnh của bát diện và một nguyên tử W ở trung tâm tạo thành một cấu trúc đối xứng hình khối. Do sự dịch chuyển của nguyên tử W, cấu trúc bát diện nghiêng và quay dẫn đến các cấu trúc pha tinh thể khác nhau với tính đối xứng thay đổi: đơn tà II ( $\epsilon$ - $WO_3$ , monoclinic II), tam tà ( $\delta$ - $WO_3$ , triclinic), trực thoi ( $\beta$ - $WO_3$ , orthorhombic), đơn tà I ( $\gamma$ - $WO_3$ , monoclinic I), tứ phương ( $\alpha$ - $WO_3$ , tetragonal) và lập phương (cubic) (Hình 1.5). Giống như các oxit kim loại khác, sự chuyển pha tinh thể  $WO_3$  có thể diễn ra trong quá trình nung và làm nguội, phổ biến xảy ra theo trình tự: đơn tà II ( $\epsilon$ - $WO_3$ ,

$< -43\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  tam tà ( $\delta\text{-WO}_3$ ,  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  đơn tà I ( $\gamma\text{-WO}_3$ ,  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  trực thoi ( $\beta\text{-WO}_3$ ,  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến  $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  tứ giác ( $\alpha\text{-WO}_3$ ,  $> 740\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [34].



Hình 1.5. Các ô mạng tinh thể của  $\text{WO}_3$  với các pha tinh thể khác nhau [147]

Các nghiên cứu đã phát hiện ra rằng  $\text{WO}_3$  pha đơn tà I ( $\gamma\text{-WO}_3$ ) và tam tà là các pha ổn định nhất ở nhiệt độ phòng. Khi nung ở nhiệt độ cao,  $\text{WO}_3$  đơn tà I chuyển sang pha tinh thể khác (thường là  $\beta\text{-WO}_3$  và  $\alpha\text{-WO}_3$ ), tuy nhiên, các pha tinh thể này không bền vững, trở lại dạng đơn tà I ở nhiệt độ phòng.  $\text{WO}_3$  pha đơn tà II ( $\epsilon\text{-WO}_3$ ) chỉ ổn định ở nhiệt độ âm và do đó hiếm khi gặp bên ngoài phòng thí nghiệm.  $\text{WO}_3$  dạng lập phương thường không được quan sát bằng thực nghiệm [147]. Ngoài ra, một pha ổn định khác có thể có của  $\text{WO}_3$  là pha lục phương (hexagonal,  $\text{h-WO}_3$ ), được tổng hợp bởi Gerand và nhóm nghiên cứu vào năm 1979 từ quá trình khử chậm nước của  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Pha tinh thể này không bền và chuyển thành cấu trúc đơn tà (I) khi nung ở nhiệt độ vượt quá  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [34].

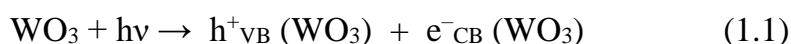
Tuy nhiên, kết quả trong các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, quá trình chuyển pha của  $\text{WO}_3$  diễn ra rất phức tạp, các pha tồn tại và nhiệt độ chuyển pha còn phụ thuộc rất nhiều vào các yếu tố khác như phương pháp tổng hợp, tiền chất sử dụng, thời gian tổng hợp, áp suất, độ pH của môi trường, sự có mặt của các ion lạ khác,... [8]. Chẳng hạn như trong nghiên cứu của Mingliang Kang và cộng sự [48], amoni

vonframmat hidrat (ammonium tungstate hydrate) nung ở 300 °C thì thu được WO<sub>3</sub> ở dạng vô định hình, nung ở 380 °C thì WO<sub>3</sub> có cấu trúc pha lục phương, nung từ 400 °C đến nhỏ hơn 700 °C thì tồn tại cả hai dạng cấu trúc pha lục phương và đơn tà, nung ở từ 700 °C thì chỉ thu được WO<sub>3</sub> duy nhất dạng đơn tà. Trong một nghiên cứu khác của Hernandez-Uresti D.B và cộng sự [37], WO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ tiền chất amoni vonframmat hidrat (ammonium tungstate hydrate) và HNO<sub>3</sub>, nung ở 250 °C trong 1 giờ thì thu được WO<sub>3</sub> pha lục giác, nung ở 500 °C và 700 °C trong 1 giờ thì WO<sub>3</sub> tồn tại duy nhất ở pha đơn tà.

Tương tự như các vật liệu xúc tác quang khác, hoạt tính quang xúc tác của WO<sub>3</sub> liên quan chặt chẽ với cấu trúc tinh thể. Trong các dạng cấu trúc tinh thể của WO<sub>3</sub>, cấu trúc tinh thể dạng đơn tà I (γ- WO<sub>3</sub>) thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt nhất [14].

#### 1.2.1.2. Cơ chế quang xúc tác của WO<sub>3</sub>

Khi được chiếu xạ bằng bức xạ có bước sóng phù hợp, vật liệu WO<sub>3</sub> hấp thụ năng lượng photon để kích thích các electron (e<sup>-</sup>) ở vùng hoá trị dịch chuyển lên vùng dẫn để lại các lỗ trống (h<sup>+</sup>) ở vùng hoá trị.

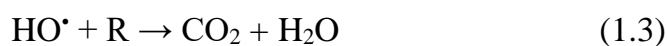


WO<sub>3</sub> có thế năng vùng hoá trị (khoảng 3,44 V so với NHE) dương hơn so với thế oxi hoá – khử của cặp H<sub>2</sub>O/\*OH (2,32 V so với NHE) nên lỗ trống nằm trên vùng hoá trị có thể oxi hoá H<sub>2</sub>O tạo ra gốc tự do \*OH [137].

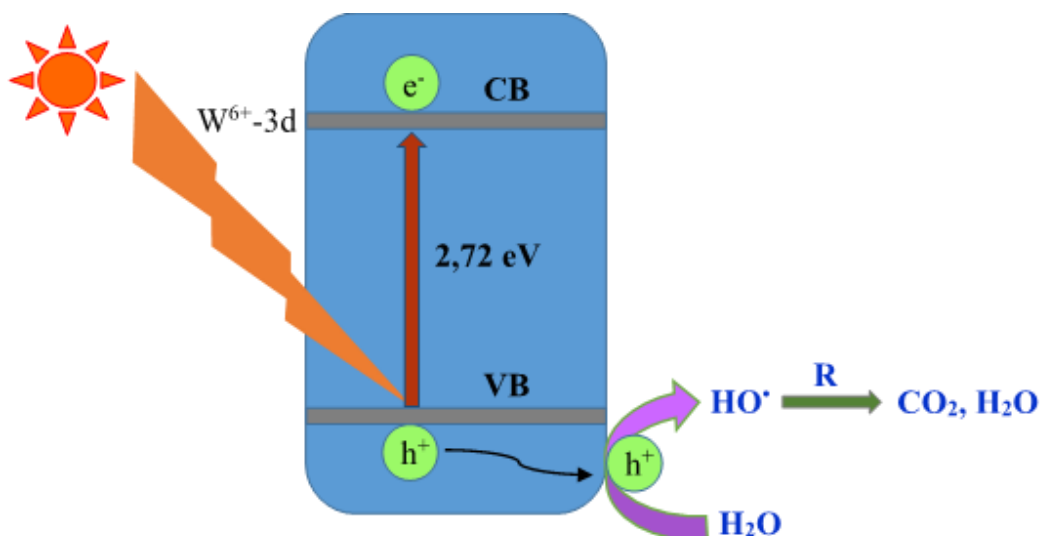


Thế năng vùng dẫn của WO<sub>3</sub> (khoảng +0,72 V so với NHE) dương hơn so với thế oxi hoá – khử của cặp O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0,16 V so với NHE) nên electron nằm trên vùng dẫn khó có thể khử O<sub>2</sub> hấp phụ trên bề mặt vật liệu để tạo ra gốc tự do anion (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) [137].

Các gốc HO<sup>•</sup> là tác nhân oxi hóa mạnh, đóng vai trò chính trong việc phân hủy các hợp chất kháng sinh hấp phụ trên bề mặt vật liệu tạo thành CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và các chất không độc [82].

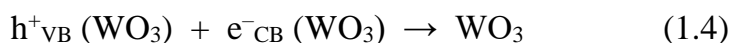


Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân huỷ các chất kháng sinh ô nhiễm xảy ra trên bề mặt vật liệu  $\text{WO}_3$  có thể được mô tả minh họa ở Hình 1.6.



Hình 1.6. Cơ chế phản ứng quang xúc tác của vật liệu  $\text{WO}_3$

Bên cạnh đó, một lượng đáng kể electron trên vùng dẫn sẽ dễ dàng dịch chuyển trở lại vùng hóa trị của  $\text{WO}_3$  để tái kết hợp với lỗ trống, kèm theo sự giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc ánh sáng. Sự tái kết hợp của các hạt mang điện tích  $e^-$  và  $h^+$  làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



### 1.2.1.3. Phương pháp tổng hợp $\text{WO}_3$

Các phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp kết tủa là một trong số các phương pháp được sử dụng nhiều trong tổng hợp  $\text{WO}_3$  vì chi phí thấp, thân thiện với môi trường, hiệu suất tổng hợp cao, vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác tốt.

Phương pháp thủy nhiệt giúp tổng hợp được vật liệu độ kết tinh cao, độ tinh khiết cao, độ phân tán tốt trong dung môi, trong đó,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ammoni tungstate hydrate hay amoni vonframat hydrat) thường hay được sử dụng làm tiền chất [137]. Các hạt nano  $\text{WO}_3$  với các cấu trúc dạng lục phương và đơn tà được D.B. Hernandez-Uresti và cộng sự tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong 60 phút, kết hợp với xử lý nhiệt, tiền chất sử dụng là  $\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Kết quả thu được  $\text{WO}_3$  có pha lục

phương khi nung ở 250 °C, có pha đơn tà khi nung ở 500 °C và 700 °C, diện tích bề mặt BET giảm khi nhiệt độ nung tăng, năng lượng vùng cấm của vật liệu pha đơn tà (nung 500 °C và 700 °C) thấp hơn pha lục phương (nung ở 250 °C), trong cùng một pha tinh thể, độ kết tinh càng gia tăng khi nhiệt độ nung càng cao [37]. Tuy nhiên, phương pháp thủy nhiệt có những hạn chế nhất định, đó là phụ thuộc rất nhiều vào độ hòa tan của nguyên liệu ban đầu và không thể loại trừ sự cố nổ bình khi áp suất cao [97].

Bên cạnh đó, phương pháp sol-gel là một phương pháp phổ biến để tổng hợp vật liệu  $WO_3$ , với ưu điểm là quy trình đơn giản và dễ kiểm soát hình thái. Trong hầu hết các tổng hợp sol-gel,  $WO_x$  và  $WO_3$  ngậm nước được tạo ra. Đối với việc điều chế “sol”, có sẵn nhiều loại dung dịch tiền chất khác nhau, như  $W(OEt)_6$  và  $WOCl_4$  được hòa tan trong các loại ancol khác nhau. Tuy nhiên, những tiền chất này đắt tiền và rất dễ bay hơi.  $WCl_6$  cũng có thể được sử dụng bằng cách hòa tan trong dung môi hữu cơ, nhưng sản phẩm thu được không chỉ chứa  $WO_3$  tinh khiết, do dung môi hữu cơ khử một phần  $W^{6+}$  thành  $W^{5+}$ . Do đó, trong trường hợp này cần phải được ủ trong một thời gian dài (3 - 7 ngày ở nhiệt độ phòng hoặc 48 giờ ở 50 – 60 °C) để thu được dung dịch trong suốt cho thấy lượng  $W^{5+}$  đã được giảm thiểu [47].

Một kỹ thuật khác đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu trong chế tạo vật liệu xúc tác quang  $WO_3$  là phương pháp đồng kết tủa vì quy trình đơn giản, dễ kiểm soát sự biến đổi cấu trúc và hình thái của vật liệu, chi phí thấp, kích thước hạt gia tăng theo nhiệt độ chậm, thân thiện với môi trường, hoạt tính xúc tác quang được tăng cường [26, 97]. Trong nhiều nghiên cứu tổng hợp  $WO_3$ , ngoài việc sử dụng các tiền chất ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2WO_4$  [119],  $H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}$  (deca amoni vonframmat) [79], thì các bazơ ( $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ), axit ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ), chất tạo phức,... cũng được sử dụng để điều chỉnh pH dung dịch, kiểm soát sự hình thành pha và kích thước của hạt vật liệu [26]. Vật liệu  $WO_3/H_2WO_4$  được Jing Cao và cộng sự tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa khi cho  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  hòa tan trong dung dịch etanol-nước, phản ứng với dung dịch  $HNO_3$ . Sản phẩm  $H_2WO_4$  được nung ở nhiệt độ 300 °C, vật liệu thu được có cấu trúc dị thể và tạo được liên kết giữa pha đơn tà của  $WO_3$  và pha

trực thoi của  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , có hoạt tính xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến, do electron di chuyển được giữa hai pha nên đã làm giảm sự tái kết hợp của electron và lỗ trống [15].

Trong một nghiên cứu khác, I. Vamvasakis và cộng sự đã so sánh tính chất của các vật liệu  $\text{WO}_3$  khi tổng hợp bằng ba phương pháp: phương pháp xử lý nhiệt (nung  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ở  $500^\circ\text{C}$  trong 5 giờ), phương pháp sol-gel (hỗn hợp  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , methanol khuấy trộn ở  $95^\circ\text{C}$  trong 2,5 giờ,  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  thu được đem nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 5 giờ) và phương pháp kết tủa (hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , HCl (37 %) khuấy trộn ở  $95^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, chất rắn thu được nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 5 giờ). Kết quả thu được cho thấy cả ba vật liệu đều ở dạng kích thước hạt nano, pha đơn tà, tuy nhiên kích thước tinh thể, diện tích bề mặt BET và năng lượng vùng cấm khác nhau, mẫu vật liệu  $\text{WO}_3$  tổng hợp bằng phương pháp kết tủa có kích thước tinh thể lớn nhất, diện tích bề mặt BET nhỏ nhất, nhưng năng lượng vùng cấm nhỏ nhất, khả năng hấp thụ quang và thể hiện hoạt tính xúc tác trong vùng khả kiến mạnh nhất [15].

Như vậy, có thể thấy rằng bản chất của tiền chất sử dụng, thời gian tổng hợp, nhiệt độ phản ứng, phương pháp tổng hợp ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc, hình thái, kích thước, năng lượng vùng cấm, hoạt tính quang xúc tác và sử dụng phương pháp kết tủa là sự lựa chọn tối ưu trong tổng hợp vật liệu xúc tác quang  $\text{WO}_3$ .

### **1.2.2. Vật liệu $\text{WO}_3$ pha tạp với kim loại**

#### **1.2.2.1. Tổng quan về vật liệu $\text{WO}_3$ pha tạp với kim loại ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline**

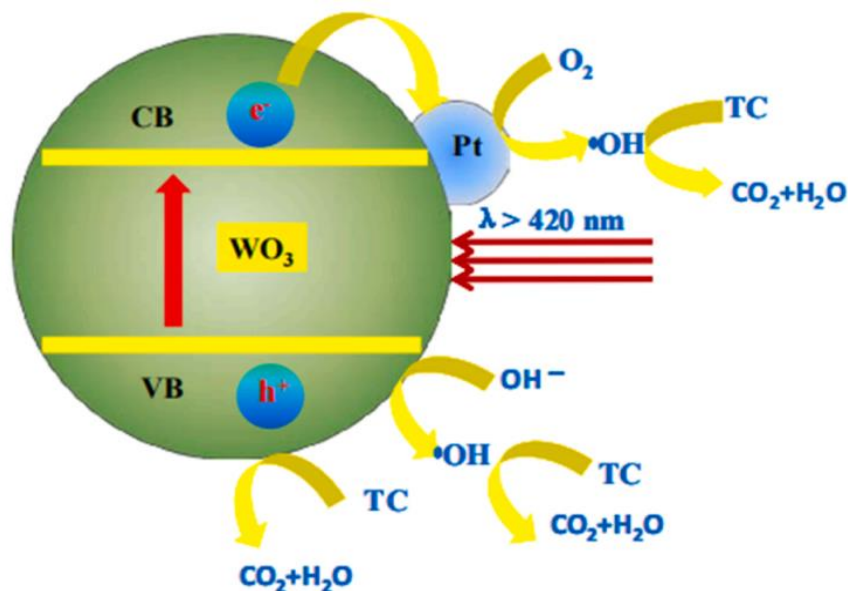
Mặc dù là một vật liệu xúc tác quang có thể hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến của quang phổ mặt trời. Tuy nhiên, do có năng lượng vùng cấm nằm trong khoảng 2,7 - 3,0 eV nên  $\text{WO}_3$  chỉ bị kích thích bởi ánh sáng màu xanh gần tia cực tím, khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh còn cao là các vấn đề chính làm hạn chế hiệu quả quang xúc tác xử lý các chất ô nhiễm dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến của  $\text{WO}_3$ . Pha tạp các kim loại vào vật liệu xúc tác đã được báo cáo là một phương pháp có hiệu quả cao để cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời [6, 77, 82, 108, 111]. Các nghiên cứu đã chứng

minh rằng pha tạp kim loại chuyển tiếp, kim loại quý vào  $WO_3$  có tác dụng chính là làm thay đổi cấu trúc của chất bán dẫn, tạo ra các bẫy điện tử, làm thay đổi vị trí của các mức năng lượng hoặc đưa thêm các mức năng lượng mới. Việc sửa đổi này mang lại lợi ích cho việc tách hạt mang điện, giảm tốc độ tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, có thể nâng cao các đặc tính bề mặt và giao diện, dịch chuyển dải hấp thụ quang sang vùng ánh sáng khả kiến có bước sóng dài hơn [134, 149].

Qua nghiên cứu các tài liệu cho thấy, trong các nghiên cứu, đối tượng ứng dụng để xử lý của các vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng kim loại thường tập trung chủ yếu vào các chất hữu cơ khó phân hủy. Chẳng hạn như vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Mn, ứng dụng để phân hủy kháng sinh sulfamethoxazole đã được nghiên cứu bởi AhmadReza Yazdanbakhsh và cộng sự [134]; vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng V, ứng dụng xử lý Rhodamine B đã được nghiên cứu bởi A. Jerold Antony và cộng sự [6]; vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Ni, Co, ứng dụng xử lý metyl đỏ đã được nghiên cứu bởi Faisal Mehmood và cộng sự [76, 77]; vật liệu  $WO_3$  đồng pha tạp bằng Zn, Cu phân hủy kháng sinh gentamicin được nghiên cứu bởi Sanaz Mohammadi và cộng sự [79].

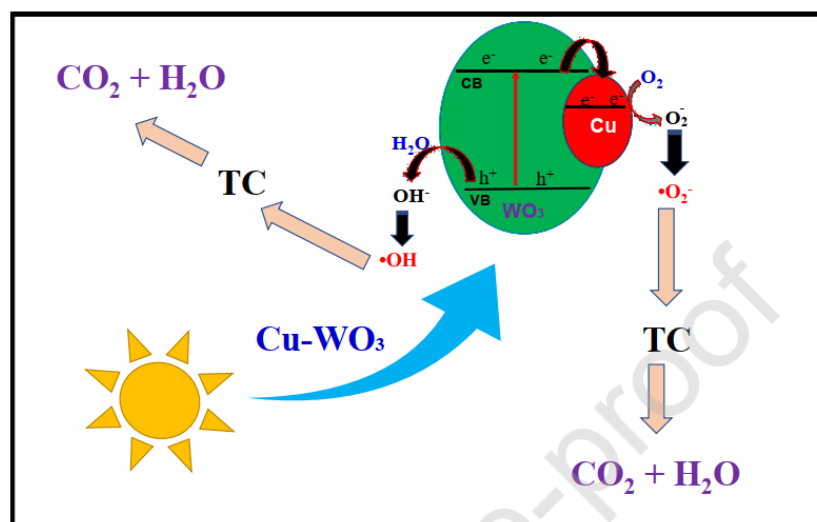
Hướng nghiên cứu về vật liệu  $WO_3$  biến tính kim loại làm vật liệu xúc tác quang phân huỷ các chất ô nhiễm kháng sinh tetracyclines còn chưa có nhiều công trình nghiên cứu cả trong và ngoài nước. Ở nước ngoài, vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Pt xử lý kháng sinh tetracycline được nghiên cứu bởi Gehong Zhang và cộng sự [139]. Kim loại quý (Pt) hoạt động trên bề mặt chất bán dẫn như một kho chứa electron, giữ các electron trong dải dẫn, thúc đẩy khả năng phân tách cặp electron và lỗ trống, thúc đẩy quá trình quang kích thích chuyển điện tử từ oxit kim loại sang chất nền. Thêm vào đó, trên bề mặt tiếp xúc giữa kim loại quý và chất bán dẫn còn xảy ra quá trình truyền năng lượng plasmon cho phép sử dụng hiệu quả ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, trong vật liệu xúc tác quang  $WO_3$ , các electron bị kích thích dịch chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, không thể khử được oxy, trong khi đó, khi  $WO_3$  pha tạp Pt, các electron bị kích thích phản ứng với oxy để tạo ra gốc  $\cdot OH$  nhờ vai trò trung gian của Pt (Hình 1.7). Do vậy, hiệu quả quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh tetracycline của vật liệu Pt- $WO_3$  trong vùng ánh sáng khả kiến được cải thiện hơn so với  $WO_3$ . Vật liệu Pt- $WO_3$  đạt hiệu suất

phân hủy tetracycline là 72,82 % trong 60 phút khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến [139].



Hình 1.7. Cơ chế phản ứng phân hủy tetracycline của vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Pt [139]

Trong nước, nhóm nghiên cứu của trường Đại học Tôn Đức Thắng đã nghiên cứu ảnh hưởng của Cu pha tạp vào  $\text{WO}_3$  trong quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline (Hình 1.8) [120]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các ion  $\text{Cu}^{2+}$  có kích thước tương tự  $\text{W}^{6+}$  nên đã đi vào trong cấu trúc tinh thể của  $\text{WO}_3$  và thay thế một số vị trí của  $\text{W}^{6+}$ , làm thay đổi cấu trúc vật liệu tổng hợp, ảnh hưởng đến đặc trưng tính chất và hiệu suất quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu tổng hợp. Vật liệu  $\text{WO}_3$  có tỉ lệ pha tạp 2,5 % Cu cho hoạt tính xúc tác quang cao nhất, năng lượng vùng cấm giảm từ 2,78 eV ( $\text{WO}_3$ ) xuống 2,60 eV ( $\text{Cu-WO}_3$ ), mật độ lỗ trống oxy xuất hiện nhiều hơn, các electron quang sinh dễ dàng bị giữ lại bởi các ion  $\text{Cu}^{2+}$  nên tăng khả năng phân tách cặp electron/lỗ trống, giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, hiệu suất phân hủy tetracycline lên tới 96,8 %, độ ổn định xúc tác cao, sau chu kỳ thứ năm, hiệu suất chỉ giảm 18,2 %, hai tác nhân chính tham gia phản ứng là lỗ trống và gốc tự do  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (Hình 1.8) [120].



Hình 1.8. Cơ chế phản ứng xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu Cu-WO<sub>3</sub> [120]

Trong một nghiên cứu khác, nhóm nghiên cứu của Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường - Trường Đại học Phenikaa và Khoa Môi trường - Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên đã tổng hợp thành công vật liệu WO<sub>3</sub> bằng phương pháp kết tủa axit và hợp chất composite Pt/WO<sub>3</sub> bằng phương pháp kết tủa axit kết hợp với khử plasma, ứng dụng để xử lý kháng sinh tetracycline [115]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu Pt/WO<sub>3</sub> có sự giảm đáng kể năng lượng vùng cấm, hiệu quả hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline được cải thiện, hiệu suất xử lý và độ khoáng hóa đạt được lần lượt là 76,62 % và 53,68 % dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn compact và đạt 92,58 % và 71,38 % dưới điều kiện chiếu sáng bằng hệ đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời (ở pH = 7). Trong quá trình phản ứng dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến, cả ba loại tác nhân hoạt động O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH, h<sup>+</sup> cùng tham gia phản ứng phân hủy tetracycline.

Từ các nghiên cứu cũng cho thấy hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WO<sub>3</sub> biến tính bằng các kim loại liên quan chặt chẽ với đặc tính quang học, đặc điểm hình thái, tính chất bề mặt của vật liệu và điều này bị chi phối bởi phương pháp tổng hợp vật liệu, tiền chất sử dụng, các điều kiện phản ứng. Dưới đây là một số phương pháp đã được sử dụng trong các nghiên cứu để tổng hợp vật liệu WO<sub>3</sub> biến tính bằng kim loại, ứng dụng trong xử lý môi trường (Bảng 1.2).

Bảng 1.2. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu WO<sub>3</sub> biến tính bằng kim loại

Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Nội dung phương pháp tổng hợp, cấu trúc pha, ứng dụng của vật liệu tổng hợp	Tài liệu tham khảo
Mn-WO <sub>3</sub>	Phương pháp bức xạ vi sóng	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp trong điều kiện tác dụng của bức xạ vi sóng, tiền chất sử dụng là H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, NaOH, HCl đặc.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Phân hủy sulfamethoxazole đạt hiệu suất 85 % sau 2 giờ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[134]
Pt-WO <sub>3</sub>	Phương pháp thủy nhiệt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180°C trong 2 giờ, tiền chất sử dụng là H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Phân hủy tetracycline đạt hiệu suất 60 % sau 1 giờ khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[139]
Co-WO <sub>3</sub>	Phương pháp đồng kết tủa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, nung ở 300 °C trong 2 giờ, tiền chất sử dụng là Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>, HCl đặc, NaCl.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Xử lý metyl đỏ đạt hiệu suất 90 % sau 2 giờ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[77]

<b>Vật liệu</b>	<b>Phương pháp tổng hợp</b>	<b>Nội dung phương pháp tổng hợp, cấu trúc pha, ứng dụng của vật liệu tổng hợp</b>	<b>Tài liệu tham khảo</b>
V-WO <sub>3</sub>	Phương pháp đồng kết tủa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, nung ở 600 °C trong 2 giờ, tiền chất sử dụng là Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, HCl đặc.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Xử lý Rhodamine B đạt hiệu suất 93 % sau 2 giờ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[6]
Pt/WO <sub>3</sub> (composite)	Phương pháp kết tủa kết hợp với khử plasma	<ul style="list-style-type: none"> <li>- WO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa, nung ở 600°C trong 2 giờ, biến tính với kim loại Pt bằng kỹ thuật khử plasma, tiền chất sử dụng là H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HCl đặc.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Phân hủy tetracycline đạt hiệu suất 76,62 % (TOC: 53,68 %) dưới ánh sáng khả kiến và 92,58 % (TOC: 71,68 %) dưới ánh sáng mặt trời sau 3 giờ.</li> </ul>	[115]
Ni-WO <sub>3</sub>	Phương pháp đồng kết tủa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, nung ở 300 °C trong 2 giờ, tiền chất sử dụng là Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, HCl đặc, NaCl.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>.</li> <li>- Xử lý metyl đỏ đạt hiệu suất 96 % sau 2 giờ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[76]
Cu,Zn-WO <sub>3</sub>	Phương pháp	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, khuấy gia nhiệt ở 180 °C trong 1 giờ, nung ở</li> </ul>	[79]

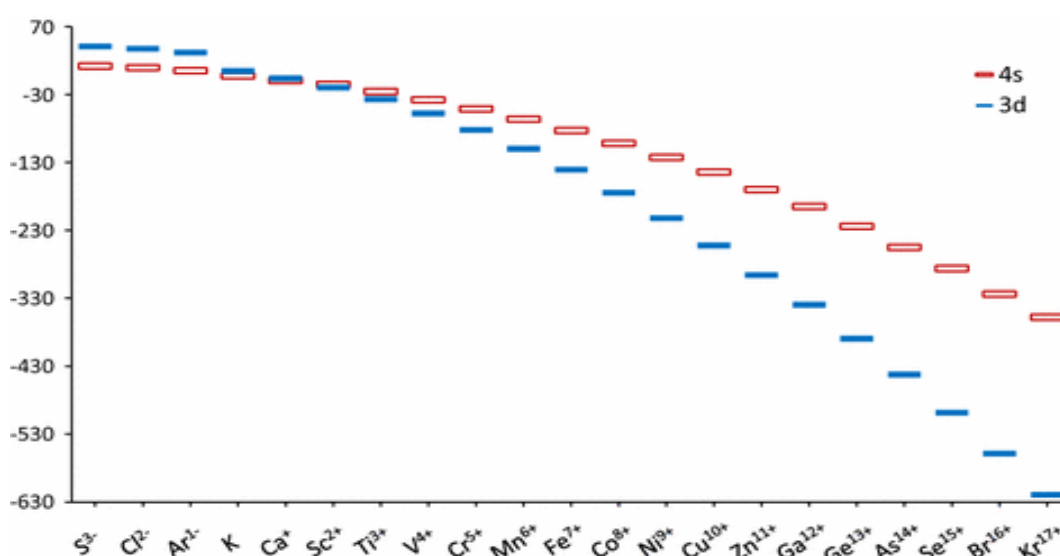
Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Nội dung phương pháp tổng hợp, cấu trúc pha, ứng dụng của vật liệu tổng hợp	Tài liệu tham khảo
	đồng kết tủa	<p>400 °C trong 2 giờ, tiền chất sử dụng là <math>H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}</math>, <math>ZnAc_2 \cdot 2H_2O</math>, <math>CuCl_2 \cdot 2H_2O</math>, <math>HNO_3</math> 10%, <math>NH_4OH</math>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của <math>WO_3</math>.</li> <li>- Hiệu suất phân hủy gentamicin của <math>WO_3</math>, <math>Zn-WO_3</math>, <math>Cu-WO_3</math>, <math>Zn,Cu-WO_3</math> tương ứng là 40,08 %, 60 %, 65,02 %, 84,72 % sau 90 phút được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	
Ag/ $WO_3$ (composite)	Phương pháp thủy nhiệt kết hợp với khử photon	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>WO_3</math> được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180 °C, trong 8 giờ, khử photon để biến tính bằng Ag, tiền chất sử dụng là <math>Na_2WO_4</math>, HCl đặc, <math>AgNO_3</math>.</li> <li>- Vật liệu tổng hợp có cấu trúc pha đơn tà của <math>WO_3</math> và pha trực thoi của <math>WO_3 \cdot H_2O</math>.</li> <li>- Phân hủy sulfanilamide đạt hiệu suất 96,2 % trong thời gian 2 giờ được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.</li> </ul>	[149]

Như vậy, vật liệu  $WO_3$  biến tính bằng kim loại được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau, tuy nhiên, do có nhiều ưu điểm như quy trình đơn giản, chi phí thấp, thân thiện với môi trường, dễ kiểm soát sự biến đổi cấu trúc, hình thái, kích thước, tính chất của vật liệu, vật liệu tổng hợp thể hiện hoạt tính quang xúc tác khá tốt nên phương pháp đồng kết tủa là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong tổng hợp vật liệu xúc tác quang xử lý ô nhiễm môi trường [137].

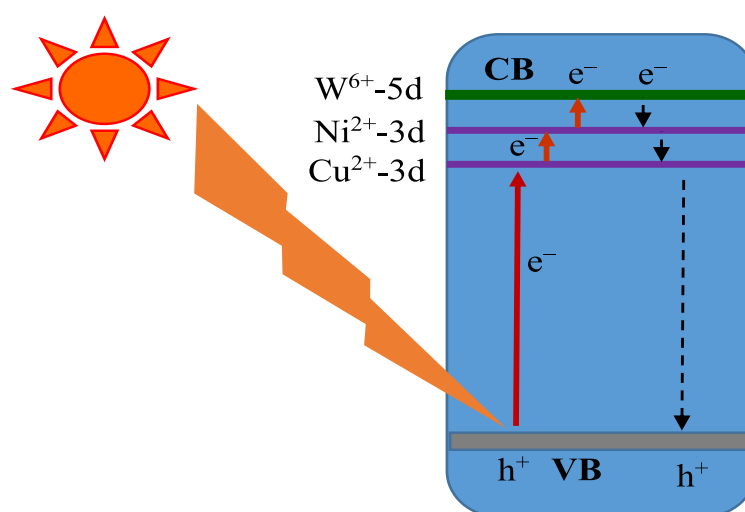
### 1.2.2.2. Cơ sở khoa học của việc pha tạp $WO_3$ bằng các kim loại Cu, Ni

Qua nghiên cứu các tài liệu cho thấy,  $WO_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng các kim loại là một hướng nghiên cứu đầy khả quan để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu  $WO_3$  phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh tetracyclines.

Cu, Ni là hai kim loại có nhiều tính chất phù hợp để lựa chọn pha tạp giúp gia tăng hoạt tính quang xúc tác của  $WO_3$ . Kích thước của các ion  $Cu^{2+}$  (0,73 nm) và  $Ni^{2+}$  (0,69 nm) gần với kích thước của  $W^{6+}$  (0,62 nm) [112] nên  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  có thể dễ dàng đi sâu vào trong cấu trúc và thay thế  $W^{6+}$  trong mạng tinh thể. Cả Cu và Ni đều là các nguyên tố chuyển tiếp, có khả năng hấp thụ quang và hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến [114]. Ngoài ra, nếu đồng thời pha tạp Cu và Ni vào  $WO_3$ , trong vùng dẫn các mức năng lượng obitan-d giảm theo thứ tự  $E_{\text{obitan-5d}}(W) > E_{\text{obitan-3d}}(Ni) > E_{\text{obitan-3d}}(Cu)$  (Hình 1.9) [102, 112], do vậy, thay vì việc electron bị kích thích quang sẽ tách và nhảy từ vùng hoá trị ứng với mức năng lượng obitan-2p của O lên vùng dẫn ứng với mức năng lượng obitan-5d của W trong  $WO_3$  hoặc ngược lại khi tái kết hợp với lỗ trống, thì trong trường hợp vật liệu pha tạp, electron sẽ dịch chuyển qua các mức năng lượng tăng dần hoặc giảm dần của các obitan-d tương ứng với Cu, Ni và W (Hình 1.10). Thêm vào đó, khi pha tạp đồng thời Cu và Ni còn xuất hiện hiện tượng cộng hưởng do diễn ra trạng thái lai hóa giữa các obitan-3d của Cu và obitan-3d của Ni làm thu hẹp lại hơn khoảng cách vùng cấm.



Hình 1.9. Năng lượng (eV) của các obitan 3d và 4s trong một số nguyên tử/ion [102]



Hình 1.10. Sơ đồ quá trình dịch chuyển electron giữa vùng hóa trị và vùng dẫn khi phân tách cặp  $e^-/h^+$  và tái kết hợp của  $e^-$  và  $h^+$  quang sinh trong vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>

Để cải thiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu oxit bán dẫn, nhiều công trình nghiên cứu đã sử dụng Cu và Ni pha tạp vào TiO<sub>2</sub> [100, 113, 122], nhưng ít công trình nghiên cứu pha tạp, đồng pha tạp Cu và Ni vào cấu trúc của WO<sub>3</sub> [76, 120, 58], đặc biệt là nghiên cứu về vật liệu WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni trong ứng dụng phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh tetracycline. Theo các tài liệu cho thấy, hiện nay có công trình nghiên cứu của Wegene Lema Lachore và cộng sự về vật liệu WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni (Cu,Ni-WO<sub>3</sub>) với tỉ lệ mol (5%) Ni, (2%, 3% và 5%) Cu [58]. Các tác giả sử dụng các phương pháp XRD, UV-VIS-DRS, PL, FTIR, SEM, tính chất I-V, để đánh giá đặc trưng tính chất của vật liệu. Kết quả cho thấy, vật liệu có cấu trúc pha trực thoi, mở ra định hướng ứng dụng trong lĩnh vực pin mặt trời. Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu cũng chứng minh rằng việc cùng tồn tại các ion Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, W<sup>6+</sup> trong mạng tinh thể đã làm thay đổi về cấu trúc của mạng tinh thể WO<sub>3</sub>, các mức năng lượng trong vùng cấm, phổ hấp thụ và phát xạ ánh sáng, hình thái bề mặt và kích thước các hạt của vật liệu, khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, hoạt tính quang xúc tác so với WO<sub>3</sub> thuần túy [76, 113, 120]. Tuy nhiên, các nghiên cứu chưa có sự so sánh một cách hệ thống giữa các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu và Ni về sự thay đổi cấu trúc tinh thể, tính chất quang, tính chất bề mặt, hoạt tính

quang xúc tác xử lý tetracycline trong vùng ánh sáng nhìn thấy và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý, đặc biệt là chưa chỉ ra tổng hàm lượng cacbon hữu cơ, cũng như các hợp chất có mặt trong dung dịch tetracycline sau khi thực hiện quá trình quang xúc tác.

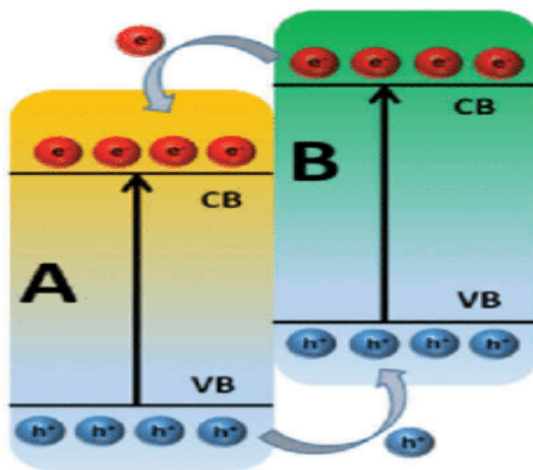
Do vậy, mục đích hướng nghiên cứu này của luận án là tổng hợp, nghiên cứu các đặc trưng tính chất, hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và Ni, trên cơ sở đó tiến hành so sánh có hệ thống về sự thay đổi cấu trúc mạng tinh thể, tính chất quang học, khả năng tạo ra các bẫy electron (để giảm sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh) và tính chất bề mặt. Nghiên cứu cũng tiến hành đánh giá tính hiệu quả trong xử lý chất kháng sinh tetracycline và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý, đặc biệt đánh giá về mức độ khoáng hóa (bằng TOC), chỉ ra các chất trung gian có mặt trong dung dịch sau quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu  $WO_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni, từ đó mở ra hướng ứng dụng của vật liệu trong thực tiễn dưới bức xạ của ánh sáng mặt trời.

### ***1.2.3. Vật liệu lai ghép của $WO_3$ , $WO_3$ pha tạp với các vật liệu bán dẫn khác***

#### ***1.2.3.1. Tổng quan về hệ vật liệu lai ghép giữa $WO_3$ , $WO_3$ pha tạp với các vật liệu bán dẫn khác ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracycline***

Ghép nối các chất bán dẫn với nhau là một phương pháp hiệu quả để tăng hoạt tính của các vật liệu xúc tác quang. Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra những lợi ích của việc hình thành hệ vật liệu xúc tác dị thể bằng cách ghép hai hoặc nhiều chất bán dẫn với nhau, từ đó, khắc phục các hạn chế của chất xúc tác quang đơn lẻ, giúp sử dụng hiệu quả ánh sáng khả kiến, giảm sự tái kết hợp của các hạt mang điện sử dụng cho hoạt động quang xúc tác. Khi tồn tại liên kết giữa hai chất bán dẫn có thể năng vùng cấm không bằng nhau thì liên kết này có thể hỗ trợ sự dịch chuyển của các mang điện tích bên trong chất xúc tác, do đó kéo dài thời gian tồn tại của các electron và lỗ trống quang sinh [72]. Là một vật liệu xúc tác có nhiều ưu điểm vượt trội,  $WO_3$  luôn là ứng cử viên được lựa chọn để lai ghép với các vật liệu bán dẫn khác ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $AgI$ ,  $BiVO_4$ ,  $AgCl$ ,  $g-C_3N_4$ ,...) để tạo ra các hệ vật liệu xúc tác quang thể hệ mới có phạm vi hấp thụ ánh sáng và tiềm năng oxy hóa khử mở rộng hơn do tận dụng

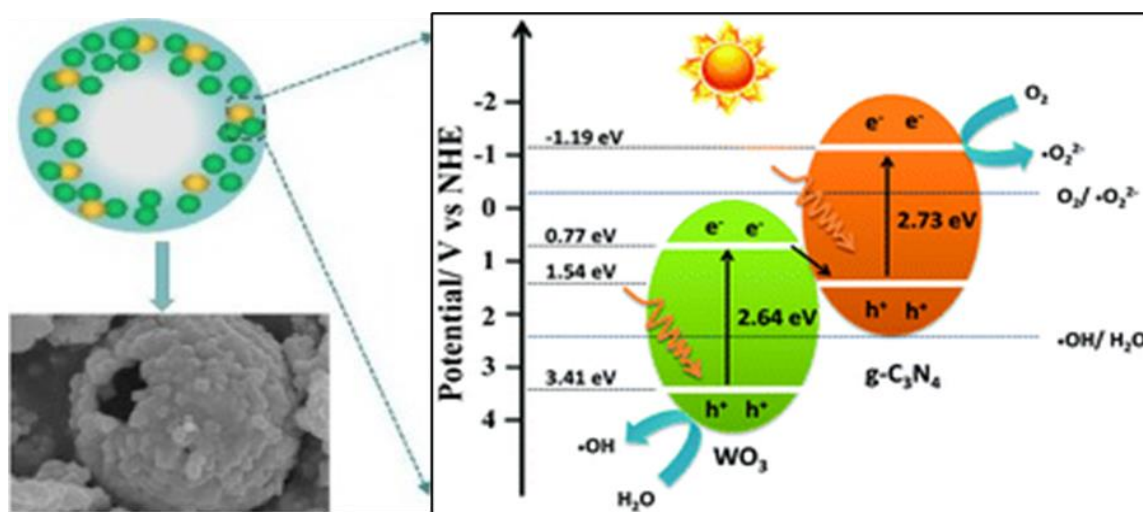
được các ưu điểm của từng vật liệu riêng lẻ và sự bổ sung giữa các cấu trúc electron khác nhau [84, 88, 105, 133]. Các hệ xúc tác dị thể loại I có xu hướng tích tụ  $e^-$  và  $h^+$  trong chất bán dẫn có vùng cấm nhỏ hơn. Các hệ xúc tác dị thể loại III được coi là các chất bán dẫn riêng lẻ, không có sự hình thành cầu nối tiếp xúc giữa các chất bán dẫn, lỗ trống và các electron có trong một chất bán dẫn không thể di chuyển sang chất khác. Kết quả là hai hệ xúc tác quang dị thể loại I và loại III xảy ra sự tái kết hợp của các electron và lỗ trống quang sinh dẫn đến không cải thiện hiệu suất quang xúc tác [1, 137]. Với hệ xúc tác dị thể loại II, lỗ trống sẽ dịch chuyển sang vật liệu có giá trị thế nhỏ hơn, nghĩa là các hạt mang điện sẽ được tách sang hai chất bán dẫn khác nhau, tạo điều kiện để cải thiện khả năng phân tách hạt mang điện và kéo dài thời gian tồn tại của các  $e^-$  và  $h^+$  quang sinh, mở rộng phạm vi dải phổ kích thích của các chất bán dẫn trong vùng khả kiến, làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu lai ghép, tuy nhiên, khả năng oxy hóa khử của hệ vật liệu vẫn bị ảnh hưởng trong quá trình phản ứng vì các electron và lỗ trống quang sinh lần lượt được chuyển sang vùng dẫn có thế năng kém âm hơn và vùng hoá trị có thế năng kém dương hơn, do vậy, có khả năng khử và oxy hóa kém hơn (Hình 1.11) [27, 33, 137].



Hình 1.11. Cơ chế dịch chuyển của các hạt mang điện trong các vật liệu xúc tác dị thể loại II [137]

So với các hệ xúc tác dị thể loại I, II và III, các hệ vật liệu xúc tác lai ghép sơ đồ dạng Z là hiệu quả nhất vì tận dụng được cả electron ở vùng dẫn có thế khử âm hơn và lỗ trống ở vùng hóa trị có thế oxy hóa dương hơn để tham gia tích cực vào quá

trình phản ứng, sự dịch chuyển và kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh giữa hai vật liệu dẫn đến thúc đẩy sự phân tách của cặp  $e^-/h^+$ , giảm sự tái kết hợp của  $e^-$  và  $h^+$  quang sinh của mỗi vật liệu riêng lẻ. Do vậy, trong xử lý các chất ô nhiễm kháng sinh tetracyclines, các hệ vật liệu xúc tác quang lai ghép dạng Z trên cơ sở  $WO_3$  luôn nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Các công trình nghiên cứu, các vật liệu bán dẫn như  $CeO_2$  [141],  $MgO$  [128],  $SnO_2$  [107],  $TiO_2$  [29],  $AgI$  [66],  $g-C_3N_4$  [136],  $BiVO_4$  [63],  $Bi_2O_4$  [45] đã được sử dụng để lai ghép với  $WO_3$  tạo thành hệ xúc tác dị thể dạng Z xử lý hiệu quả ô nhiễm kháng sinh tetracycline, trong đó, vật liệu  $g-C_3N_4$  nhận được sự quan tâm, chú ý của nhiều nhà khoa học hơn [127, 145]. Trong nghiên cứu của Tingting Xiao và cộng sự, các vi cầu rỗng  $WO_3/g-C_3N_4$  đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật thủy phân kết hợp với polime hoá ở nhiệt độ cao, sử dụng các tiền chất là natri vonframát dihydrat ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ), dicyandiamide ( $C_2H_4N_4$ ) và glucose, ứng dụng để phân hủy các chất kháng sinh tetracycline và ceftiofur [127].



Hình 1.12. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu  $WO_3/g-C_3N_4$  [127]

Ở giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp, các khối cầu cacbon có tính ưa nước bề mặt được hình thành do liên kết chéo của glucose. Sau đó,  $Na_2WO_4$  và  $C_2H_4N_4$  được phủ kín trên các quả cầu cacbon với độ phân tán tốt. Tiếp theo, các hạt nano  $WO_3$  được hình thành thông qua quá trình thủy phân  $Na_2WO_4$  và  $C_2H_4N_4$  được hấp phụ trên các hạt nano này. Trong quá trình nung ở nhiệt độ cao ( $550\text{ }^\circ\text{C}$  trong 3 giờ), lõi cacbon bị

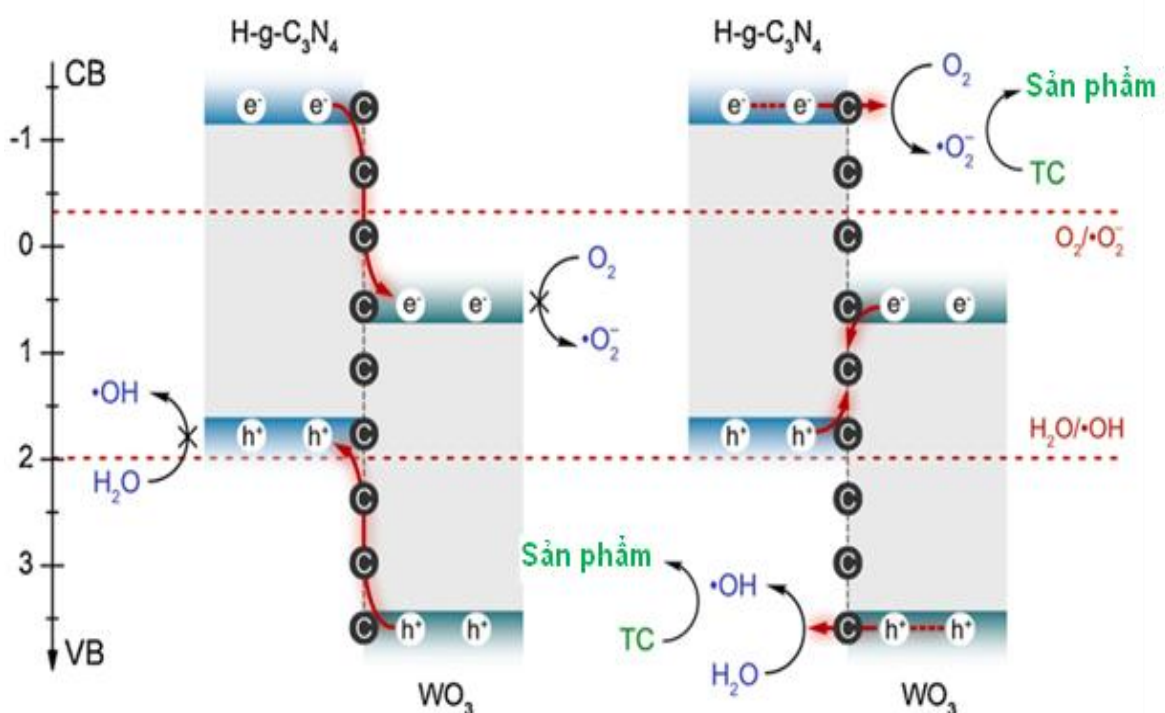
phân hủy thành  $\text{CO}_2$ , trong khi  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  bị trùng hợp thành  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và trộn lẫn với  $\text{WO}_3$ . Các hạt vi cầu rỗng đường kính trung bình từ 1,5  $\mu\text{m}$  đến 3  $\mu\text{m}$  chỉ thu được khi tỉ lệ của các tiền chất tổng hợp là 1 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  và 4 mmol  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  ( $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -4), các tỉ lệ khác hoặc vi cầu bị nghiền nát, hoặc kích thước không đều, hoặc không có dấu hiệu tạo thành vi cầu rỗng. Dưới sự kích thích của ánh sáng nhìn thấy,  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  thể hiện khả năng xúc tác quang được tăng cường so với  $\text{WO}_3$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  thuần túy, cho hiệu suất phân hủy là 82 % đối với tetracycline và 70 % đối với ceftiofur trong 2 giờ chiếu sáng. Cấu trúc rỗng cho phép lưu giữ ánh sáng tới trong thời gian dài hơn khi được chiếu sáng, tạo điều kiện thuận lợi để sử dụng photon một cách hiệu quả. Ngoài cấu trúc rỗng và diện tích riêng lớn, vỏ của các vi cầu được cấu tạo bởi các hạt nano  $\text{WO}_3$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  được phân bố tốt. Do đó, nhiều tâm hoạt động đã được tạo ra cho hoạt động oxy hóa khử có độ phơi sáng cao. Cấu trúc đặc biệt kết hợp với những đặc điểm của hệ thống lai ghép dạng Z đã thúc đẩy sự phân tách của các cặp  $e^-/h^+$  và thời gian tồn tại lâu dài của các hạt mang điện (Hình 1.12) [127].

Trong công trình nghiên cứu của Haochuan Jing và cộng sự,  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  được tổng hợp bằng phương pháp nung hỗn hợp gồm  $\text{WO}_3$  (sản phẩm thu được sau quá trình thủy phân hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  ở 80 °C trong 12 giờ) và dicyandiamide ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ) ở 500 °C trong 2 giờ [46]. Kết quả thu được vật liệu  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  có cấu trúc vi cầu rỗng được tạo thành bởi các tâm nano cho phép hấp thụ ánh sáng tới bằng nhiều lần tán xạ và phản xạ. Bên cạnh đó, sơ đồ Z giúp phân tách hiệu quả các cặp electron/lỗ trống quang sinh, đồng thời giữ được khả năng khử mạnh của các electron trên  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và khả năng oxy hóa mạnh của các lỗ trống trên  $\text{WO}_3$ . Tác dụng hiệp đồng của các yếu tố này cuối cùng đã dẫn đến khả năng phân hủy và khoáng hóa tetracycline cao (hiệu suất H% là 79,8%, TOC là 57%). Các thí nghiệm bẫy gốc tự do cho thấy  $h^+$  và  $\cdot\text{OH}$  đóng vai trò quan trọng trong phản ứng quang xúc tác [46].

Ngoài ra, nhằm nâng cao hơn nữa hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh tetracycline của vật liệu lai ghép  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , các nhà khoa học còn tiến hành

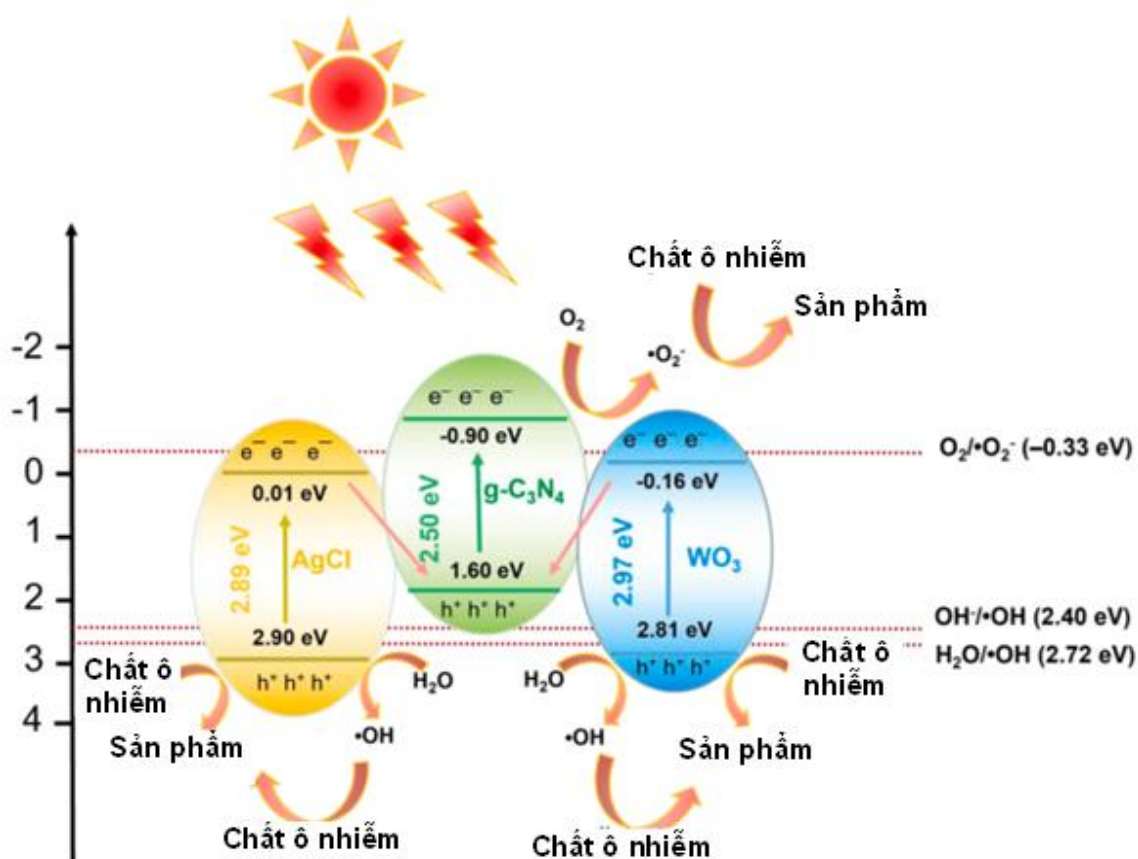
biến tính vật liệu bằng cách pha tạp với phi kim [145] hoặc lai ghép với một vật liệu bán dẫn khác [93].

Trong nghiên cứu của Cong Zhao và cộng sự, vật liệu C-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-WO<sub>3</sub> được tổng hợp từ WO<sub>3</sub> và C-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp nung ở 500 °C trong 2 giờ, trong đó, vật liệu WO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HCl, axit lactic; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pha tạp cacbon được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt (150 °C trong 2 giờ) kết hợp với phương pháp nung (500 °C trong 2 giờ) từ tiền chất ure và tinh thể celulozo. Kết quả nghiên cứu cho thấy thành phần WO<sub>3</sub> có cấu trúc pha đơn tà, vật liệu C-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-WO<sub>3</sub> có diện tích bề mặt riêng lớn (57,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Nguyên tố cacbon pha tạp trong vật liệu do có thể ở vùng dẫn kém âm hơn nên có vai trò thu hẹp hơn khoảng cách vùng cấm, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến với dải hấp thụ mở rộng hơn so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Do vậy, hiệu quả quang xúc tác phân hủy tetracycline của hệ vật liệu C-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> tăng lên vượt trội so với các vật liệu bán dẫn ban đầu [145]. Cả ba tác nhân h<sup>+</sup>, <sup>•</sup>OH, O<sub>2</sub><sup>-•</sup> đều ảnh hưởng đến quá trình oxi hóa phân hủy tetracycline, tuy nhiên, hai tác nhân h<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-•</sup> đóng vai trò chính (Hình 1.13) [145].



Hình 1.13. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của vật liệu C-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-WO<sub>3</sub> [145]

Trong nghiên cứu của Shulan Pu và cộng sự, một cấu trúc tiếp xúc dị thể kép AgCl/WO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> của sơ đồ dạng Z kép (Hình 1.14) được chế tạo nhờ phương pháp nghiền bi động năng cao từ hỗn hợp AgCl/WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, trong đó, AgCl/WO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180 °C trong 24 giờ từ tiền chất Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, HCl, axit lactic; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được điều chế bằng phương pháp nhiệt pha rắn từ dicyandiamide nung ở 550 °C trong 4 giờ [93].

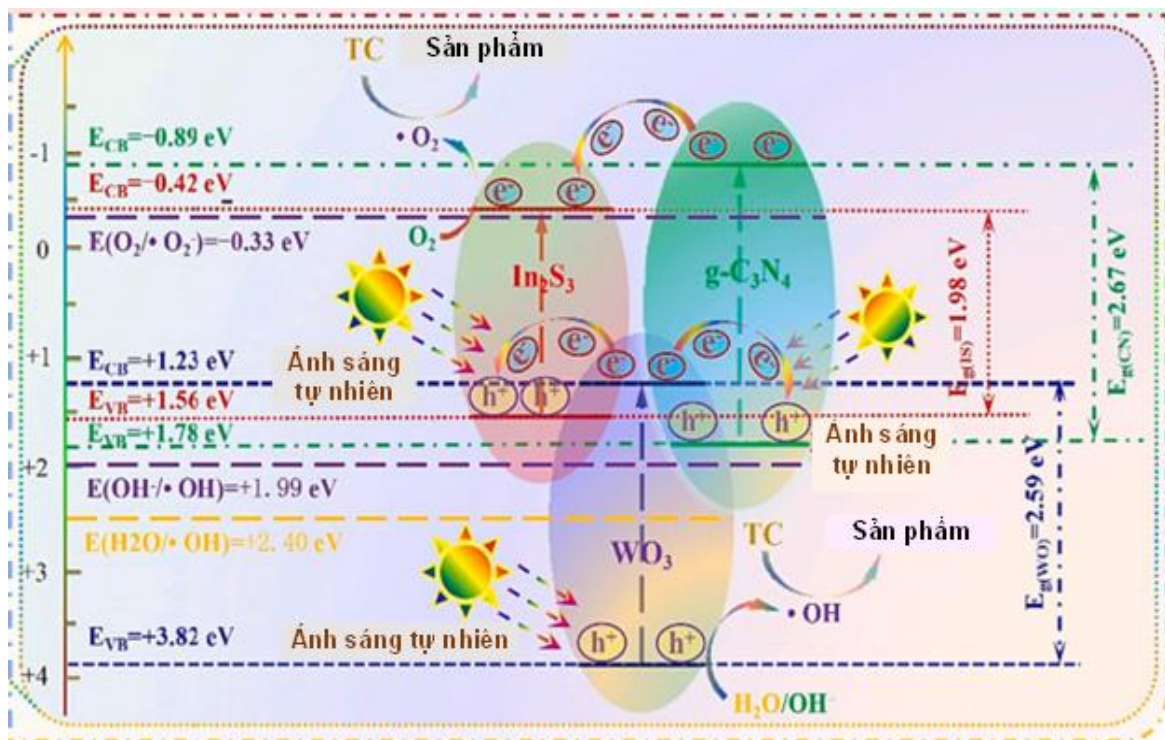


Hình 1.14. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác dạng Z kép của vật liệu AgCl/WO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [93]

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng WO<sub>3</sub> có cấu trúc đơn tà; năng lượng vùng cấm của AgCl, WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tương ứng là 2,89; 2,97 và 2,50 eV; tỷ lệ mol Ag:W và tỷ lệ khối lượng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, vi cấu trúc, tính chất quang, quang điện và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu lai ghép tổng hợp; phương pháp nghiền bi không chỉ có thể làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu tổng hợp AgCl/WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mà còn cung cấp một số lượng lớn các vị trí phản ứng cho quá trình quang xúc tác, làm tăng cơ hội tiếp xúc giữa bề mặt của WO<sub>3</sub>, AgCl và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với nhau, mang

lại hiệu quả tách và chuyển điện tích vượt trội. Sau khi tối ưu hóa tỷ lệ thành phần, hiệu suất phân hủy tetracycline và oxytetracycline bằng AgCl/WO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đạt lần lượt 76,3 % và 59,8 % trong vòng 60 phút. Các thí nghiệm bắt giữ gốc cho thấy các gốc superoxide ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) và các lỗ trống quang sinh ( $\text{h}^+$ ) là những chất hoạt động quan trọng trong quá trình quang xúc tác [93].

Trong nghiên cứu của Huamei Lu và cộng sự, vật liệu lai ghép dạng Z kép In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> (Hình 1.15) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗn hợp In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, thioacetamide và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> ở 180 °C trong 3 giờ, trong đó WO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt ở 120 °C trong 12 giờ, nung ở 500 °C trong 2 giờ từ Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, axit citric, HCl; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp nhiệt pha rắn của hỗn hợp WO<sub>3</sub> và melamine ở 520 °C trong 2 giờ [73].



Hình 1.15. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác dạng Z kép của vật liệu In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> [73]

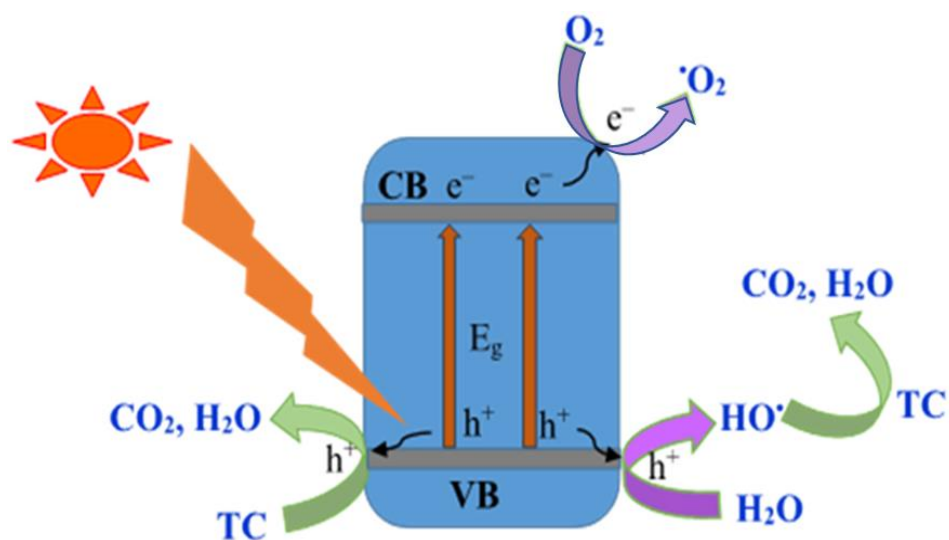
Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu lai ghép tổng hợp có các tương tác bề mặt giữa In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub>, từ đó, cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời, diện tích bề mặt riêng, khả năng phân tách các hạt mang điện và tạo gốc hoạt động để đạt được hoạt tính quang xúc tác tuyệt vời, với hằng số động học gấp 2,2; 5,6 và

2,3 lần so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> và In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Sau khi được chiếu sáng tự nhiên vào mùa hè trong 120 phút, hiệu suất phân hủy của tetracycline đạt tới 95,2 %. Sau năm chu kỳ tái sinh, tỷ lệ loại bỏ tetracycline vẫn ở mức 82,9 %. Sự có mặt của SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> đã ảnh hưởng nghiêm trọng đến việc loại bỏ tetracycline do cản trở không gian, bao phủ các vị trí hoạt động và hiệu ứng dập gốc tắt triệt để. Quá trình oxy hóa mạnh của h<sup>+</sup>, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> và •OH đóng vai trò quan trọng trong quá trình phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh tetracycline của vật liệu [73].

Mặc dù lai ghép vật liệu WO<sub>3</sub> với các vật liệu bán dẫn khác là một phương pháp hiệu quả giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WO<sub>3</sub> trong xử lý ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, có thể do WO<sub>3</sub> là vật liệu xúc tác quang mới được biết đến trong thời gian gần đây nên qua các tài liệu cho thấy những công trình trong nước nghiên cứu về các hệ vật liệu xúc tác lai ghép của WO<sub>3</sub> với các vật liệu bán dẫn khác trong xử lý các chất ô nhiễm kháng sinh còn rất hạn chế [3], và chưa có công trình nào nghiên cứu ứng dụng trong xử lý hợp chất tetracycline.

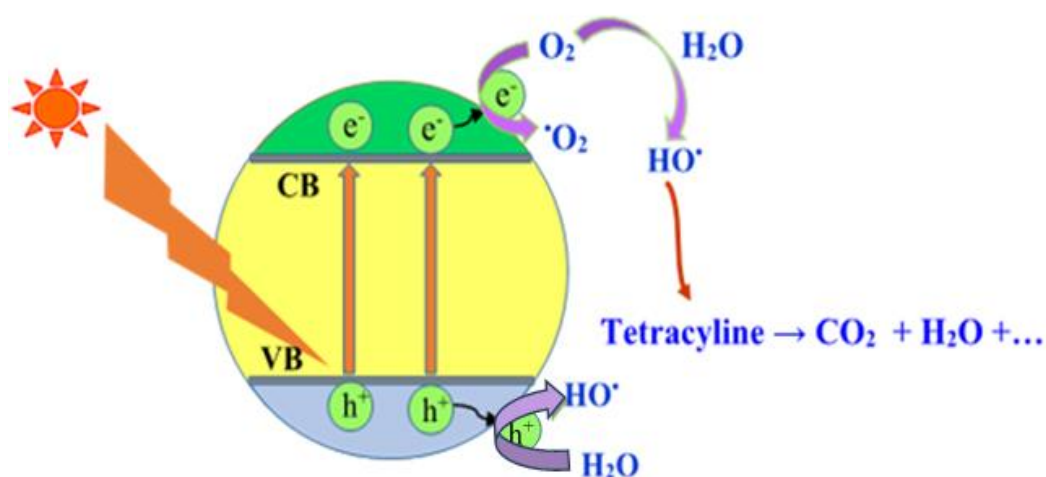
#### *1.2.3.2. Cơ sở khoa học của việc lai ghép giữa vật liệu WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*

Các nghiên cứu về WO<sub>3</sub> cho thấy đây là vật liệu có nhiều tiềm năng để nghiên cứu nâng cao hoạt tính quang xúc tác, ứng dụng trong xử lý môi trường. Tuy nhiên, nhược điểm của WO<sub>3</sub> là với năng lượng vùng cấm khoảng 2,7 - 3,0 eV nên WO<sub>3</sub> chỉ bị kích thích bởi ánh sáng ở vùng màu xanh mà chưa sử dụng được phần lớn quang phổ mặt trời, khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh còn cao. Ngoài ra, vật liệu WO<sub>3</sub> mặc dù có thể oxi hóa-khử vùng hóa trị khoảng (+3,44 eV) [137], dương hơn so với thế oxi hóa- khử của H<sub>2</sub>O/HO• nên dễ dàng oxi hóa H<sub>2</sub>O thành gốc HO• là tác nhân oxi hóa mạnh phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ, nhưng vùng dẫn tương đối thấp, thế khử khoảng (+ 0,72 eV) [137] dương hơn thế khử của O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> nên khó khử O<sub>2</sub> thành O<sub>2</sub><sup>-</sup>, do vậy chưa tận dụng được nguồn electron sau khi chuyển lên vùng dẫn (Hình 1.16), đồng thời các electron này dễ dàng nhảy xuống tái kết hợp với lỗ trống. Điều này làm cho hoạt tính quang xúc tác của vật liệu bán dẫn mới này trong vùng ánh sáng nhìn thấy không cao [137].

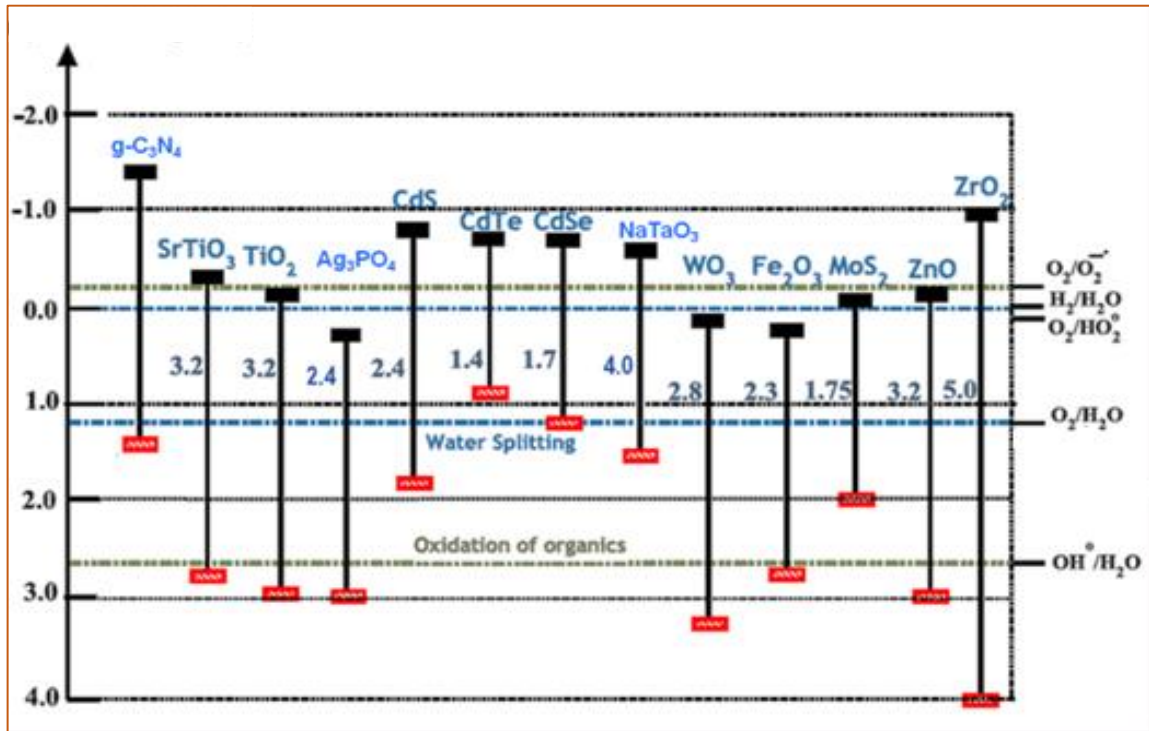


Hình 1.16. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh của vật liệu  $\text{WO}_3$

Cũng như vật liệu  $\text{WO}_3$ , vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  là vật liệu xúc tác quang mới, điều chế dễ dàng, nguyên liệu sẵn có, giá thành thấp, bền với nhiệt, có tính chất lí hóa ổn định, hấp thụ quang khá tốt, có thể hoạt động xúc tác dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, ngược lại với  $\text{WO}_3$ , vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  có thế vùng dẫn là  $(-1,13 \text{ eV})$  nên phù hợp để khử  $\text{O}_2$  thành  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , thế ở vùng hóa trị của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  là  $(+1,57 \text{ eV})$  là kém dương hơn so với thế khử của  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^{\cdot}$  nên khó có thể oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{HO}^{\cdot}$ , hầu như không tận dụng được lỗ trống ở vùng hóa trị, do vậy hiệu quả quang xúc tác còn thấp [94] (Hình 1.17).



Hình 1.17. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh của vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$



Hình 1.18. Năng lượng vùng cấm và vị trí biên vùng cấm của các vật liệu bán dẫn [97]

Sau khi xem xét các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy lai ghép  $\text{WO}_3$  với một vật liệu bán dẫn vùng cấm hẹp khác tạo ra hệ vật liệu lai ghép dạng Z là một giải pháp tối ưu để nâng cao hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm kháng sinh tetracycline của vật liệu  $\text{WO}_3$  và vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  là một sự lựa chọn tuyệt vời. Vật liệu lai ghép dạng Z  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  đã cải thiện được các hạn chế của các vật liệu  $\text{WO}_3$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  đơn lẻ, tuy nhiên vật liệu này vẫn còn tồn tại một hạn chế của  $\text{WO}_3$  đó là cần phải kích thích bởi ánh sáng màu xanh gần tia cực tím và chưa đánh giá được mức độ khoáng hóa và các hợp chất có mặt trong dung dịch tetracycline sau khi thực hiện quá trình quang xúc tác để xử lý.

Xuất phát từ các cơ sở trên, để khắc phục các hạn chế và đảm bảo tính mới, nghiên cứu sinh đã lựa chọn hướng nghiên cứu là tiến hành đồng pha tạp  $\text{WO}_3$  với hai kim loại là Cu và Ni, đồng thời lai ghép với vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nhằm thiết lập hệ vật liệu vừa pha tạp, vừa lai ghép liên hợp dạng Z có ưu điểm thúc đẩy khả năng phân tách hạt mang điện, giảm được sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh do có sự dịch chuyển của electron từ vùng dẫn của  $\text{WO}_3$  sang vùng hóa trị của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , tận dụng được thế năng đủ lớn của electron ở vùng dẫn của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  để khử  $\text{O}_2$

tạo ra  $\cdot\text{O}_2^-$  và lỗ trống ở vùng hoá trị của  $\text{WO}_3$  để oxi hoá  $\text{H}_2\text{O}$  tạo ra  $\cdot\text{OH}$ , ngoài ra, còn làm tăng diện tích bề mặt, tăng độ hấp phụ, tăng khả năng tiếp xúc và tăng vị trí diễn ra phản ứng, thu hẹp hơn khoảng cách vùng cấm của  $\text{WO}_3$ , giúp mở rộng hơn vùng ánh sáng kích thích về phía bước sóng dài hơn, do vậy, hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu pha tạp-lai ghép được tăng cường vượt trội so với các vật liệu riêng lẻ ban đầu. Bên cạnh đó, nghiên cứu sinh tiến hành đánh giá khả năng khoáng hóa và sự có mặt của các chất hữu cơ trong dung dịch tetracycline sau khi được xử lý bằng vật liệu xúc tác quang  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , từ đó mở ra hướng ứng dụng thực tiễn của vật liệu tổng hợp trong xử lý ô nhiễm môi trường.

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hoá chất và dụng cụ

Một số hoá chất chính được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Danh mục các hoá chất

Hoá chất	Xuất xứ
Natri vonframát dihidrat (Sodium tungstate dihydrate - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Merck
Ure (Urea - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ); (Độ tinh khiết: $\geq 99\%$ )	Merck
Đồng (II) clorua (Copper (II) chloride - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Merck
Niken (II) clorua (Nickel (II) chloride - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Merck
Axit clohidric (Hydrochloric acid - $\text{HCl}$ ); Độ tinh khiết: 37 %	Merck
Natri hidroxít (Sodium hydroxide - $\text{NaOH}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Trung quốc
Tetracycline ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ ); Độ tinh khiết: $\geq 98\%$	Sigma
1,4-Benzoquinon (1,4-Benzoquinone - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Trung quốc
Tert-butanol ( $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99\%$	Trung quốc
Amoni oxalate monohidrat (Amonium oxalate monohydrate - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99,5\%$	Trung quốc
Natri clorua (Sodium chloride - $\text{NaCl}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99,5\%$	Trung quốc
Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ); Độ tinh khiết: $\geq 99,5\%$	Trung quốc

Ngoài ra, trong quá trình thực nghiệm đã sử dụng một số thiết bị, dụng cụ như: lò nung, tủ sấy, máy khuấy từ, máy khuấy từ gia nhiệt, máy li tâm, máy rung siêu âm, máy đo pH, đèn Led 220V – 35 W, cối nghiền mã não, các dụng cụ thủy tinh.

## **2.2. Tổng hợp các vật liệu xúc tác quang**

### **2.2.1. Tổng hợp các vật liệu $WO_3$ nung ở các nhiệt độ khác nhau**

Một lượng  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  được thêm vào nước cất hai lần và khuấy đều trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất  $Na_2WO_4$  0,05 M. Sau đó, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 3 M để điều chỉnh độ pH của dung dịch về 1, hỗn hợp được khuấy trộn 30 phút ở nhiệt độ phòng, tiếp tục được khuấy gia nhiệt ở 80 °C trong 2 giờ thu được huyền phù màu vàng. Kết tủa sinh ra được ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trước khi rửa bằng nước cất hai lần cho đến khi dung dịch rửa đạt pH trung tính và đã loại bỏ hoàn toàn các ion  $Na^+$ ,  $Cl^-$  (dùng dung dịch  $AgNO_3$  để nhận biết), sấy khô ở 80 °C, nghiền mịn, nung ở các nhiệt độ 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, làm nguội tự nhiên [76, 77]

Các mẫu vật liệu thu được tương ứng lần lượt là  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600 .

### **2.2.2. Tổng hợp các vật liệu $WO_3$ pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu, Ni**

Các vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Cu hoặc Ni và đồng thời pha tạp bằng Cu và Ni được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa, quy trình tổng hợp tương tự như vật liệu  $WO_3$ .

- Tổng hợp các vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Cu: Một lượng  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  và  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  được thêm đồng thời vào nước cất hai lần và khuấy đều trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất ( $Na_2WO_4$  0,05M, tỉ lệ mol Cu/ $WO_3$  là 1, 2, 3, 4 và 5 %). Sau đó, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 3 M để điều chỉnh độ pH của dung dịch về 1, hỗn hợp được khuấy trộn 30 phút ở nhiệt độ phòng, tiếp tục được khuấy gia nhiệt ở 80 °C trong 2 giờ thu được huyền phù màu vàng. Kết tủa sinh ra được ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trước khi rửa bằng nước cất hai lần nước cho đến khi dung dịch rửa đạt pH trung tính và đã loại bỏ hoàn toàn các ion  $Na^+$ ,  $Cl^-$  (dùng dung dịch  $AgNO_3$  để nhận biết), sấy khô ở 80 °C, nghiền mịn, nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, làm nguội tự nhiên [76, 77].

Các mẫu vật liệu thu được tương ứng lần lượt là 1Cu- $WO_3$ , 2Cu- $WO_3$ , 3Cu- $WO_3$ , 4Cu- $WO_3$  và 5Cu- $WO_3$

- Tổng hợp các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni: Quy trình tổng hợp tương tự như các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu, sử dụng  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  với các tỉ lệ mol Ni/ $\text{WO}_3$  là 1, 2, 3, 4 và 5 % [76, 77].

Các mẫu vật liệu thu được tương ứng lần lượt là 1Ni- $\text{WO}_3$ , 2Ni- $\text{WO}_3$ , 3Ni- $\text{WO}_3$ , 4Ni- $\text{WO}_3$  và 5Ni- $\text{WO}_3$ .

- Tổng hợp các vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni: Quy trình tổng hợp tương tự các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu hoặc Ni, sử dụng  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  với các tỉ lệ mol Cu,Ni/ $\text{WO}_3$  là 1%Cu và 1%Ni; 1%Cu và 2%Ni; 2%Cu và 1%Ni; 2%Cu và 2%Ni [58].

Các mẫu vật liệu thu được tương ứng lần lượt là 1Cu,1Ni- $\text{WO}_3$ , 1Cu,2Ni- $\text{WO}_3$ , 2Cu,1Ni- $\text{WO}_3$  và 2Cu,2Ni- $\text{WO}_3$ .

### **2.2.3. Tổng hợp vật liệu g- $\text{C}_3\text{N}_4$**

Ure được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt pha rắn. Cụ thể, nghiền mịn ure sau đó cho vào cốc nung, đáy nắp và bọc kín bằng nhiều lớp giấy tráng nhôm (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như làm tăng cường sự ngưng tụ tạo thành g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ), tiếp đó nung ở nhiệt độ 550 °C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Sản phẩm thu được được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn, thu được vật liệu g- $\text{C}_3\text{N}_4$  [148].

### **2.2.4. Tổng hợp vật liệu lai ghép Cu,Ni- $\text{WO}_3$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$**

+ Bước 1: Chuẩn bị cốc 1 chứa một lượng g- $\text{C}_3\text{N}_4$  phân tán vào nước cất hai lần (tỉ lệ g- $\text{C}_3\text{N}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$  là 1%), sau đó tán siêu âm trong 1 giờ.

+ Bước 2: Chuẩn bị cốc 2 chứa một lượng  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được thêm đồng thời vào nước cất hai lần và khuấy đều trong 40 phút để thu được dung dịch đồng nhất (tỉ lệ mol Cu,Ni/ $\text{WO}_3$  là 2%Cu và 1%Ni và các tỉ lệ khối lượng (2Cu,1Ni- $\text{WO}_3$ )/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  lần lượt là 10, 20, 30, 40, 50 và 60%).

+ Bước 3: Cho từ từ dung dịch ở cốc 2 vào cốc 1, sau đó khuấy đều trong 1,5 giờ thu được hỗn hợp đồng nhất.

+ Bước 4: Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 3 M vào cốc hỗn hợp dung dịch trên để điều chỉnh pH dung dịch bằng 1, khuấy trộn đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng,

sau đó khuấy gia nhiệt ở 80 °C trong 2 giờ, tiếp tục khuấy trong 20 giờ ở nhiệt độ phòng thu được huyền phù màu vàng nhạt. Kết tủa sinh ra được ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút, rửa bằng nước cất hai lần cho đến khi dung dịch rửa đạt pH trung tính và đã loại bỏ hoàn toàn các ion Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> (dùng dung dịch AgNO<sub>3</sub> để nhận biết), sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, nghiền mịn, nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ, với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, làm nguội tự nhiên, thu được các mẫu vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tương ứng là 10CNWG, 20CNWG, 30CNWG, 40CNWG, 50CNWG và 60CNWG.

## 2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

### 2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X Ray Diffraction - XRD) là phương pháp dùng để nghiên cứu cấu trúc, nhận dạng pha và thành phần tinh thể của các vật liệu [2].

Nghiên cứu cấu trúc tinh thể WO<sub>3</sub>, khoảng cách giữa hai mặt phản xạ song song (d) được xác định bởi phương trình Vulf – Bragg và kích thước tinh thể trung bình của vật liệu được xác định theo công thức Debye – Scherrer:

Phương trình Vulf – Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Công thức Debye – Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

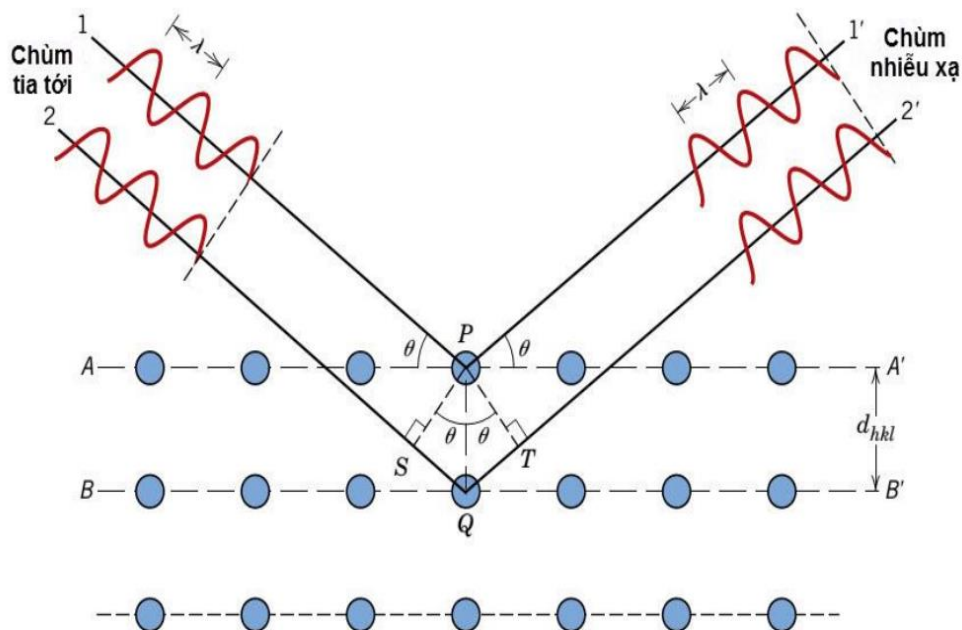
Trong đó,  $\bar{r}$  là kích thước trung bình của hạt tinh thể, d là khoảng cách giữa hai mặt phản xạ song song, n là bậc nhiễu xạ, với bậc 1 thì n = 1),  $\lambda$  là bước sóng (cuveit bằng đồng ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )), B là độ rộng nửa vạch phổ cực đại,  $\theta$  là góc nhiễu xạ.

Trường hợp với tinh thể WO<sub>3</sub> có cấu trúc pha đơn tà, các hằng số mạng a, b, c và thể tích ô mạng cơ sở (V) được xác định thông qua các chỉ số Miller (hkl), khoảng cách giữa các mặt phẳng (d), góc mạng tinh thể ( $\beta$ ) và các phương trình (2.3, 2.4):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right) \quad (2.3)$$

$$V = abc \sin\beta \quad (2.4)$$

(Hệ đơn tà góc  $\beta = 90,9^\circ$ )



Hình 2.1. Sơ đồ minh họa nhiễu xạ tia X trên các mặt phẳng tinh thể

- Giản đồ XRD của các vật liệu trong luận án được ghi trên máy Rigaku Miniflex 6G (XRD), tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Điều kiện ghi: Bức xạ  $k_{\alpha}$  của anot Cu (1,5406 Å), nhiệt độ 25°C, góc quét 2 $\theta$  tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét 0,02°/s.

### 2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (Infrared Spectroscopy - IR) là một trong những phương pháp dùng để xác định các loại liên kết và thành phần cấu tạo của các hợp chất. Sự hấp thụ bức xạ điện từ của phân tử tuân theo phương trình Lambert – Beer [2]:

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (2.5)$$

Trong đó, D là mật độ quang,  $I_0$ , I là cường độ ánh sáng trước và sau khi qua chất phân tích,  $\epsilon$  là hệ số hấp thụ, l là bề dày cuvet, C là nồng độ chất cần phân tích (mol/l).

Dựa vào các cực đại hấp thụ trong phổ hồng ngoại và các tần số đặc trưng của các nhóm chức hoặc các dao động của các liên kết để suy đoán sự có mặt của các nhóm chức hoặc các liên kết trong vật liệu nghiên cứu.

- Phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu được ghi trên máy quang phổ Jasco FT/IR – 4600 tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### **2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)**

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) là một kỹ thuật phân tích cho phép tạo ảnh bề mặt mẫu với độ phân giải cao [2].

Ảnh SEM cung cấp các thông tin về đặc điểm hình dáng bề mặt và hình thái cấu trúc của vật liệu (hình dạng hạt, kích thước hạt).

- Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị Hitachi High-Technologies S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

### **2.3.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy - TEM) được sử dụng để quan sát được đặc trưng bề mặt vật liệu, hình dạng, kích thước, biên giới hạt và cấu trúc vật liệu và dựa vào ảnh độ phân giải cao chụp từ kính hiển vi điện tử truyền qua (High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM) các nhà khoa học có thể nghiên cứu một cách rõ hơn về cấu trúc tinh thể của các vật liệu rắn [2].

- Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao của mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị JEOL JEM-2100 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

### **2.3.5. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS, EDX)**

Phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy - EDX hoặc EDS) được sử dụng để phân tích thành phần hoá học của các vật liệu rắn. Từ việc thu nhận và phân tích các tia tán xạ phát ra từ vật liệu sẽ cho các thông tin về thành phần, tỉ lệ các nguyên tố có trong vật liệu, sự phân bố mật độ nguyên tố, từ đó có thể thiết lập được bản đồ phân bố nguyên tố của mẫu đo (khi kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X trong các thiết bị SEM hay TEM) [80].

Phổ EDX và sự phân bố thành phần nguyên tố trong các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị SEM Hitachi S-4800 kết hợp với EDX Hitachi HD-2700 4600 tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### 2.3.6. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-VIS-DRS)

Đặc tính quang học là tính chất không thể thiếu khi nghiên cứu bất kỳ chất xúc tác quang nào, đặc biệt là ảnh hưởng của tạp chất đến khả năng quang hóa của vật liệu, thu được bằng cách sử dụng công nghệ quang phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-VIS-DRS). Việc xác định chính xác năng lượng vùng cấm là rất quan trọng trong việc dự đoán các tính chất quang hóa và vật lý của chất bán dẫn. Năng lượng vùng cấm thường được xác định từ phổ phản xạ khuếch tán.

Phổ phản xạ đo được chuyển đổi thành phổ hấp thụ tương ứng bằng cách áp dụng hàm Kubelka–Munk ( $F(R_\infty)$ ) [130]:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.6)$$

Trong đó,  $R_\infty$  là độ phản xạ của một mẫu vật có độ dày vô hạn,  $K$  và  $S$  lần lượt là hệ số hấp thụ và tán xạ.

Phương pháp Tauc ước tính năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn bằng phổ hấp thụ trên cơ sở lý thuyết Kubelka–Munk và được phát triển thêm bởi Davis và Mott. Phương trình biểu thị như sau

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.7)$$

Trong đó,  $h$  là hằng số Planck,  $\nu$  là tần số của ánh sáng kích thích,  $E_g$  là năng lượng vùng cấm,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ,  $B$  là một hằng số, hệ số  $\gamma$  phụ thuộc vào bản chất của sự chuyển tiếp điện tử qua vùng cấm ( $\gamma = 1/2$  đối với dịch chuyển trực tiếp hoặc bằng  $\gamma = 2$  đối với dịch chuyển gián tiếp).

Hệ số hấp thụ ánh sáng  $\alpha$  được tính theo công thức:

$$\alpha = \frac{(1 - Abs)^{1/2}}{2Abs} \quad (2.8)$$

Trên đồ thị Tauc biểu diễn mối quan hệ giữa  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$  và  $h\nu$ , kẻ đường thẳng

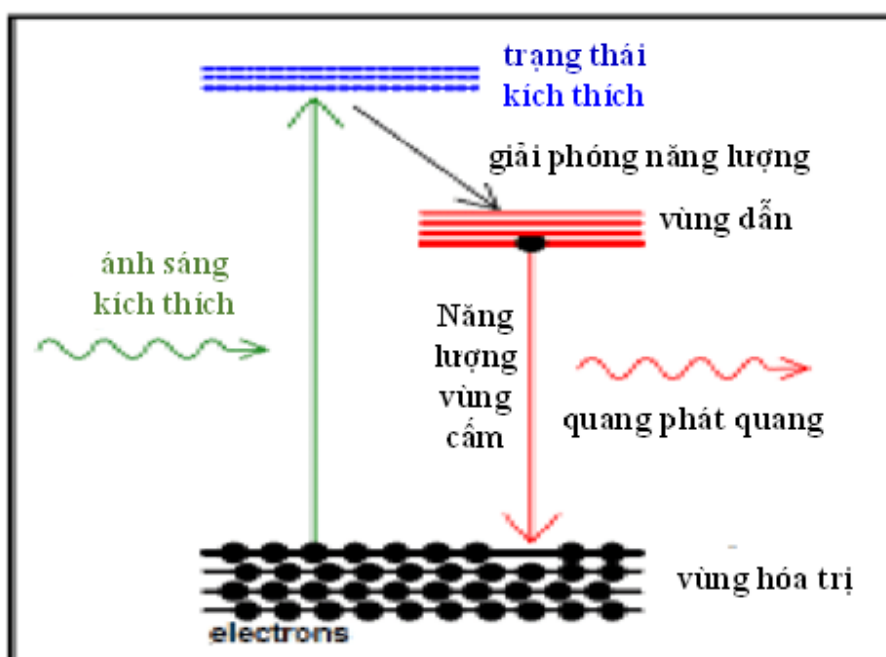
tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong và cắt trục hoành, giá trị hoành độ ở điểm cắt chính là năng lượng vùng cấm  $E_g$ .

- Phổ UV-VIS-DRS của các vật liệu được đo trên máy quang phổ UV-VIS-NEAR pha rắn Hitachi UH4150 tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### 2.3.7. Phương pháp phổ quang phát quang (PL)

Quang phát quang (viết tắt là PL) là sự phát xạ ánh sáng từ bất kỳ dạng vật chất nào sau khi hấp thụ các photon (bức xạ điện từ) (Hình 2.2).

Tín hiệu phổ quang phát quang của vật liệu bán dẫn là kết quả của sự tái kết hợp các hạt mang điện tích cảm ứng quang, cường độ phổ quang phát quang càng thấp thì tỷ lệ tái kết hợp của các cặp electron-lỗ trống cảm ứng quang càng thấp và hoạt tính quang của chất quang xúc tác bán dẫn càng cao [65]. Vì vậy, nghiên cứu phổ PL có ý nghĩa rất lớn đối với quang xúc tác môi trường.



Hình 2.2. Sơ đồ minh họa hiện tượng quang phát quang

- Phổ quang phát quang của các mẫu vật liệu được đo trên máy Fluoromax-4, HORIBA Jobin Yvon tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### 2.3.8. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở 77K (BET)

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ ở 77K là phương pháp được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu, hình dạng, kích thước và sự phân bố của các lỗ mao quản trên bề mặt vật liệu.

Trong điều kiện nhiệt độ (T) không đổi, khi tăng áp suất (P) đến áp suất bão hòa  $P_0$ , đường đẳng nhiệt hấp phụ được thiết lập khi đo các giá trị thể tích khí hấp phụ (V) ở các áp suất tương đối ( $P/P_0$ ) tăng dần do áp suất P tăng dần đến áp suất bão hòa  $P_0$ , còn khi đo các giá trị thể tích khí hấp phụ (V) với áp suất tương đối ( $P/P_0$ ) đều giảm dần do áp suất (P) giảm dần thì nhận được đường đẳng nhiệt giải hấp phụ.

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu thường được xác định theo phương trình BET (Brunauer-Emmett-Teller):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (2.9)$$

Trong đó, P là áp suất cân bằng,  $P_0$  là áp suất hơi bão hoà, V là thể tích  $N_2$  bị hấp phụ tại thời điểm áp suất là P,  $V_m$  là thể tích của lớp hấp phụ đơn phân tử tính cho 1 gam chất hấp phụ ở điều kiện chuẩn và C là hằng số hấp phụ.

Trong trường hợp thông thường hấp phụ vật lý khí  $N_2$  thì diện tích bề mặt được tính theo công thức:  $S_{BET} = 4,35 \times V_m$  (2.10)

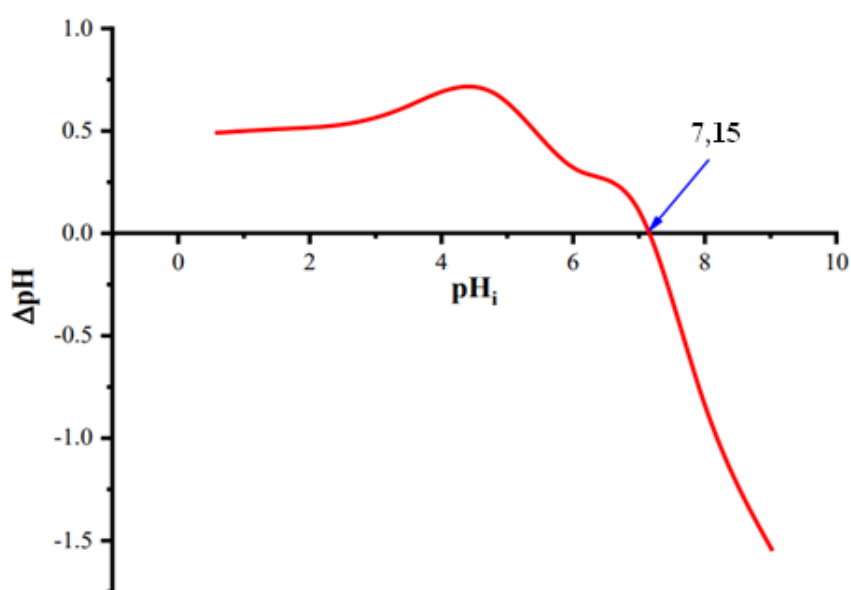
- Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  của các mẫu vật liệu trong luận án được đo trên thiết bị NOVA touch LX4 tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### 2.3.9. Phương pháp điểm đẳng điện

Phương pháp điểm đẳng điện cho phép dự đoán bề mặt tích điện của vật liệu trong môi trường nước có pH thay đổi do sự tương tác của các ion kim loại trên bề mặt vật liệu với các proton  $H^+$  và các nhóm hydroxyl  $OH^-$ . Bề mặt vật liệu tích điện dương khi kết hợp với proton của dung dịch trong môi trường axit và tích điện âm khi mất proton trong môi trường kiềm (Hình 2.3). Điểm đẳng điện ( $pH_{PZC}$ ) là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu trung hoà về điện.

Phương pháp xác định giá trị pH tại điểm đẳng điện của vật liệu ( $pH_{PZC}$ ): Cho vào cốc thủy tinh (dung tích 250 mL) 50 mL dung dịch NaCl 0,01M. Giá trị pH ban đầu của các dung dịch ( $pH_i$ ) được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 2 đến 10 bằng dung dịch HCl 0,1M hay NaOH 0,1M. Cho vào mỗi mẫu dung dịch trên một lượng 100 mg vật liệu tổng hợp, đậy kín và đặt trên máy khuấy từ (600 vòng/phút) trong 24 giờ. Khi quá trình đạt cân bằng, để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, xác định lại pH của dung dịch ( $pH_f$ ). Từ đó xác định được  $\Delta pH = pH_f - pH_i$ . Vẽ đồ thị  $pH_i$  và  $\Delta pH$ , đồ thị này cắt trục Ox tại giá trị nào thì đó chính là  $pH_{PZC}$  của vật liệu cần nghiên cứu.

Giá trị  $pH_{PZC}$  cho biết trong điều kiện thí nghiệm đó bề mặt vật liệu mang điện tích dương hay âm. Nếu tiến hành thí nghiệm khảo sát vật liệu ở môi trường  $pH < pH_{PZC}$  thì bề mặt vật liệu mang điện tích dương, ngược lại bề mặt vật liệu mang điện tích âm.



Hình 2.3. Đồ thị minh họa xác định điểm đẳng điện  $pH_{PZC}$  [24]

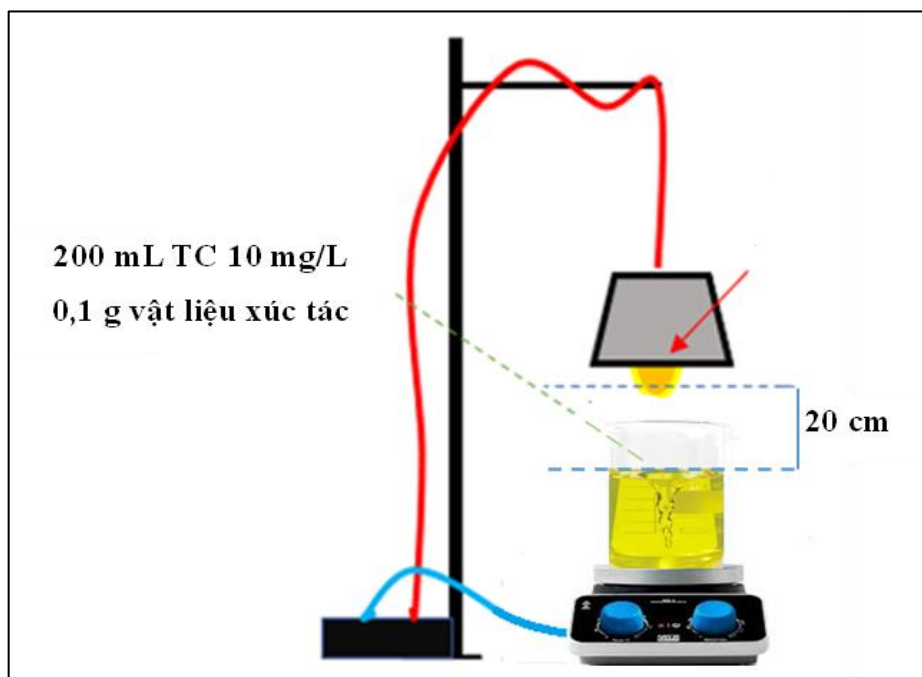
## 2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp

### 2.4.1. Khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu tổng hợp

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu, trước hết, nghiên cứu sinh tiến hành nghiên cứu khả năng tự quang phân của dung dịch tetracycline trong điều kiện không có xúc tác. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi chiếu ánh sáng khả kiến

vào dung dịch tetracycline thì chúng bị phân huỷ không đáng kể nên quá trình tự quang phân của tetracycline sẽ được bỏ qua trong nghiên cứu đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân huỷ tetracycline của vật liệu.

Quy trình khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác phân huỷ tetracycline của các vật liệu tổng hợp như sau: Thêm 50 mg vật liệu cho vào cốc 250 mL chứa 200 mL dung dịch tetracycline (10 mg/L), khuấy đều dung dịch trong bóng tối trên máy khuấy từ (600 vòng/phút) trong 120 phút trước khi chiếu sáng 180 phút bằng đèn LED (35 W) dùng làm nguồn ánh sáng nhìn thấy được kích thích phản ứng quang xúc tác. Cứ sau 30 phút, 10 mL huyền phù được đem ly tâm trong 5 phút ở tốc độ 12000 vòng/phút và sau đó được lọc bằng màng lọc PTFE để thu được dung dịch trong. Nồng độ dung dịch tetracycline còn lại được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ UV-VIS (Hitachi UH-5300) ở bước sóng 358,5 nm



Hình 2.4. Mô hình khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân huỷ tetracycline của các vật liệu tổng hợp

#### Các thông số của đèn:

- Công suất là 35W/220V;
- Độ rọi trung bình: 500 lux;
- Nhiệt độ màu: 6500K/3000K;
- Hệ số trả màu (CRI): 80;
- Hiệu suất sáng: 90 lm/W;
- Quang thông: 1080/1020 lm.

## **2.4.2. Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu**

### **2.4.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH**

Giá trị pH của môi trường có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả phân huỷ kháng sinh của vật liệu, do vậy, nghiên cứu sinh đã tiến hành khảo sát thực nghiệm phân huỷ tetracycline ở các pH khác nhau. Cụ thể, thêm 50 mg vật liệu cho vào các cốc 250 mL chứa 200 mL dung dịch tetracycline (10 mg/L) đã được điều chỉnh ở các pH = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 bằng dùng dung dịch HCl và NaOH. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

### **2.4.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác**

Hàm lượng xúc tác ít hoặc nhiều hơn lượng cần thiết đều làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu, do vậy, nghiên cứu sinh đã tiến hành thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác quang đến phản ứng phân huỷ tetracycline để tìm được hàm lượng xúc tác tối ưu. Quá trình thực nghiệm: Thêm các lượng vật liệu khác nhau (25, 50, 75 và 100 mg) cho vào các cốc 250 mL chứa 200 mL dung dịch tetracycline (10 ppm) đã được điều chỉnh ở pH tối ưu. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

### **2.4.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tetracycline ban đầu**

Nồng độ tetracycline đã được nghiên cứu sinh tiến hành thực nghiệm khảo sát vì đây cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác phân huỷ tetracycline của vật liệu. Cụ thể, thêm 50 mg vật liệu xúc tác cho vào các cốc 250 mL chứa 200 mL dung dịch tetracycline có các nồng độ 5, 10, 15 và 20 mg/L đã được điều chỉnh ở pH tối ưu. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

## **2.4.3. Khảo sát khả năng tái sinh của các vật liệu**

Các thí nghiệm tái sinh cũng được thực hiện để khảo sát độ ổn định và khả năng phục hồi của chất xúc tác quang sau khi được sử dụng cho quá trình phân huỷ tetracycline. Trong thí nghiệm, chất xúc tác quang được sử dụng để phân huỷ tetracycline trong 4 giờ, sau đó được lọc, rửa nhiều lần bằng phương pháp ly tâm ở

tốc độ 6000 vòng/phút trong 30 phút và rửa bằng nước khử ion, sấy chân không ở 150 °C trong 24 giờ trong bóng tối để thu lại. Mẫu khô được tiếp tục sử dụng cho chu kỳ phân hủy tetracycline tiếp theo. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

#### ***2.4.4. Khảo sát độ khoáng hóa và thành phần sản phẩm của phản ứng quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu***

Khả năng oxi hoá sâu của mẫu dung dịch chất kháng sinh trên các vật liệu xúc tác có ý nghĩa rất quan trọng vì liên quan chặt chẽ đến việc ứng dụng của các vật liệu trong thực tiễn. Vì vậy, trong luận án này, nghiên cứu sinh đã tiến hành đánh giá khả năng khoáng hóa tetracycline của các vật liệu xúc tác quang 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG. Cụ thể, quá trình quang xúc tác phân hủy dung dịch tetracycline có nồng độ 10 mg/L được thực hiện ở các điều kiện tối ưu theo quy trình thực nghiệm ở phần 2.4.1, sau 3 giờ chiếu sáng, dung dịch huyền phù được đem ly tâm trong 5 phút ở tốc độ 12000 vòng/phút và sau đó được lọc bằng màng lọc PTFE để thu được dung dịch trong (dung dịch sau phản ứng). Các dung dịch tetracycline trước và sau phản ứng được đem đi phân tích, xác định tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC) bằng máy phân tích Aurora 1030W TOC của OI-Analytical và phân tích thành phần sản phẩm bằng thiết bị phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS/MS) trên thiết bị TSQ Vantage Thermo Fisher.

#### ***2.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc tới quá trình quang xúc tác phân huỷ chất kháng sinh của các vật liệu***

Để xác định vai trò của các tác nhân oxi hoá trung gian trong quá trình quang xúc tác, làm cơ sở để đề xuất cơ chế quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp, nghiên cứu sinh sử dụng các chất dập tắt gốc cho quá trình phân huỷ tetracycline bởi hai vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG. Quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline được tiến hành ở những điều kiện giống nhau về lượng chất xúc tác, nồng độ tetracycline, cường độ chiếu sáng, thời gian chiếu sáng nhưng so sánh với ba loại chất dập tắt gốc khác nhau là 1,4-benzoquinone (BQ - được sử dụng để bẫy gốc anion  $\cdot\text{O}_2^-$ ), tert-butanol (TBA - để bẫy gốc HO $\cdot$ ) và amoni oxalat (AO - để bẫy  $\text{h}^+$ ). Lượng chất dập tắt gấp 50

lần số mol tetracycline được cho vào, cùng với 50 mg các vật liệu tổng hợp tương ứng và 200 mL tetracycline 10 mg/L. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác. Hiệu suất phân hủy tetracycline sau 180 phút chiếu sáng được xác định trên thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC (Shimazu LC – 20A).

#### **2.4.6. Phương pháp xác định hàm lượng tetracycline**

##### **2.4.6.1. Phương pháp phân tích UV-VIS**

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp được đánh giá dựa trên các phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh tetracycline. Nồng độ tetracycline còn lại của quá trình quang xúc tác được xác định bằng phương pháp phân tích UV-VIS.

Đầu tiên, nghiên cứu sinh tiến hành quét phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch tetracycline (TC) có nồng độ 10 mg/L để xác định cực đại hấp thụ. Kết quả thu được cho thấy tetracycline có cực đại hấp thụ tại bước sóng 358,5 nm.

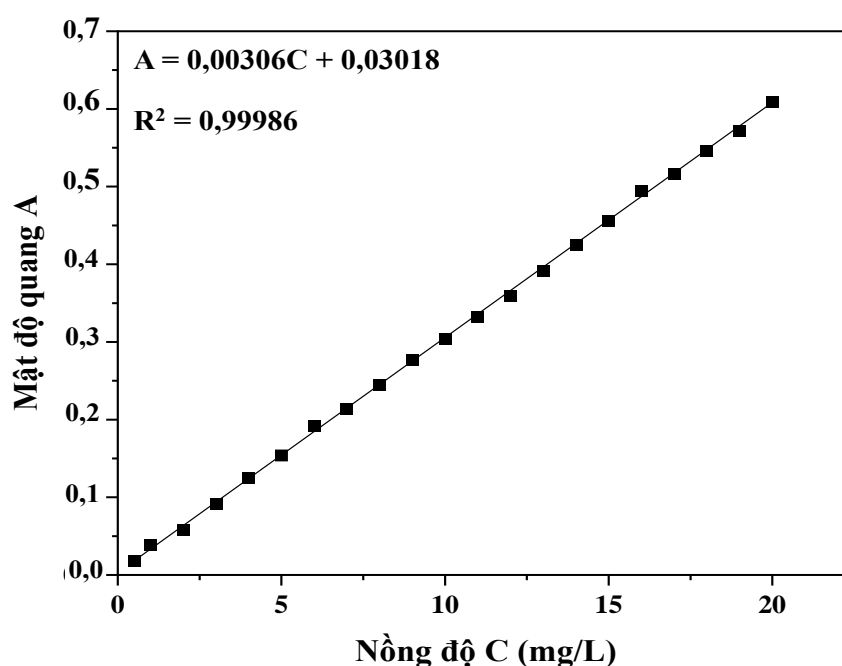
Sau đó, nghiên cứu sinh xây dựng đường chuẩn biểu diễn mối liên hệ giữa nồng độ tetracycline và độ hấp thụ quang của dung dịch. Phương pháp lập đường chuẩn tetracycline được tiến hành như sau: Pha các dung dịch chuẩn tetracycline có nồng độ từ 0,5 đến 20 mg/L. Sau đó tiến hành đo mật độ quang của các dung dịch chuẩn trên tại bước sóng 358,5 nm, ghi lại các giá trị mật độ quang (A) và nồng độ (C) tương ứng của tetracycline, sau đó xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ của cường độ hấp thụ quang (A) phụ thuộc vào nồng độ của tetracycline (C). Phương trình đường chuẩn có dạng:  $A = a.C + b$

Kết quả sự phụ thuộc mật độ quang A vào nồng độ của tetracycline (C) được trình bày ở Bảng 2.2 và thiết lập đồ thị trên Hình 2.5.

Bảng 2.2. Mật độ quang A và nồng độ tetracycline (TC) tương ứng

Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang	Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang	Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang
0,5	0,018	3,0	0,091	6,0	0,192
1,0	0,038	4,0	0,125	7,0	0,214
2,0	0,058	5,0	0,154	8,0	0,244

Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang	Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang	Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang
9,0	0,277	13,0	0,391	17,0	0,516
10	0,304	14,0	0,425	18,0	0,546
11,0	0,332	15,0	0,456	19,0	0,572
12,0	0,359	16,0	0,494	20,0	0,609



Hình 2.5. Đồ thị đường chuẩn xác định hàm lượng tetracycline có nồng độ 0,5 - 20 mg/L bằng phương pháp phân tích UV-VIS

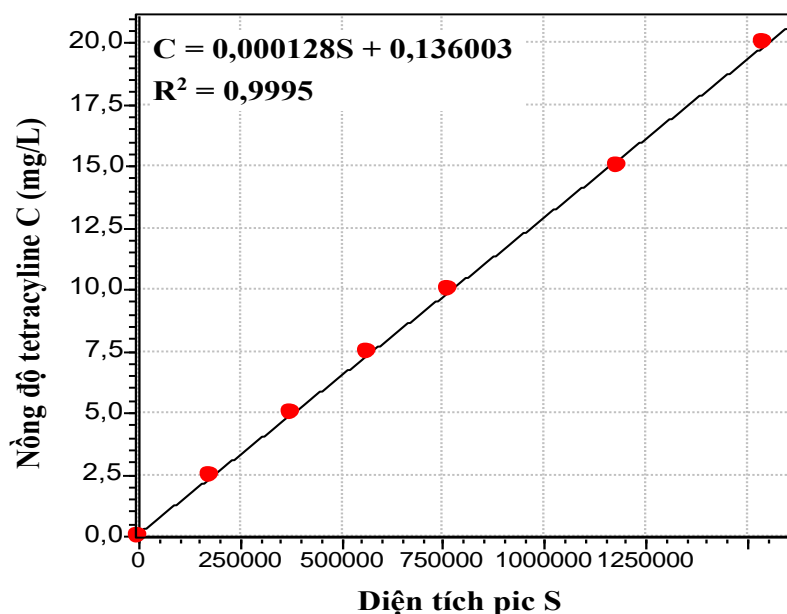
#### 2.4.6.2. Phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Phương pháp phân tích HPLC dùng để tách, nhận biết và định lượng thành phần trong hỗn hợp. Kỹ thuật phân tích dựa trên hệ thống bơm để đẩy dung môi lỏng dưới áp suất cao, trong dung môi có chứa hỗn hợp mẫu (pha động); pha tĩnh là cột sắc ký được nhồi đầy bằng vật liệu hấp phụ rắn. Mỗi thành phần trong hỗn hợp mẫu tương tác tương đối khác nhau với vật liệu hấp phụ, do đó thời gian phân tách các thành phần trong cột là khác nhau. Dựa vào thời gian lưu để xác định thành phần chất mong muốn trong hỗn hợp mẫu, diện tích pic tại thời gian lưu giúp định lượng thành phần. Ngoài ra, phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép khối phổ (HPLC-

MS) cũng được sử dụng trong nghiên cứu để định tính các thành phần trong mẫu sau xử lý từ đó dự đoán khả năng phân hủy của kháng sinh.

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được sử dụng để xác định hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline khi nghiên cứu ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc (1,4-benzoquinone (BQ) được sử dụng để bắt gốc anion  $\cdot\text{O}_2^-$ , tert-butanol (TBA) để bắt gốc  $\text{HO}\cdot$  và amoni oxalat (AO) để bắt  $\text{h}^+$ ).

Đường chuẩn xác khảo sát khoảng tuyến tính của kháng sinh tetracycline được xây dựng như sau: Pha dung dịch kháng sinh tetracycline có nồng độ là 100 ppm, sau đó pha các dung dịch có nồng độ tương ứng là 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 và 20 mg/L. Tiến hành phân tích mẫu trên máy phân tích HPLC với pha động bao gồm: A là hỗn hợp acetonnitril và axit photphoric với tỉ lệ (v/v) 99,9:0,1 và B là hỗn hợp nước deion và axit photphoric với tỉ lệ (v/v) 99,9:0,1. Detector sử dụng là detector UV có bước sóng là 358,5 nm. Thời gian chạy là 10 phút/mẫu phân tích. Dựa trên mối tương quan giữa diện tích pic và các nồng độ tương ứng xây dựng được đường chuẩn của dung dịch tetracycline (Hình 2.6).



Hình 2.6. Đồ thị đường chuẩn xác định hàm lượng tetracycline có nồng độ 0,5 - 20 mg/L bằng phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

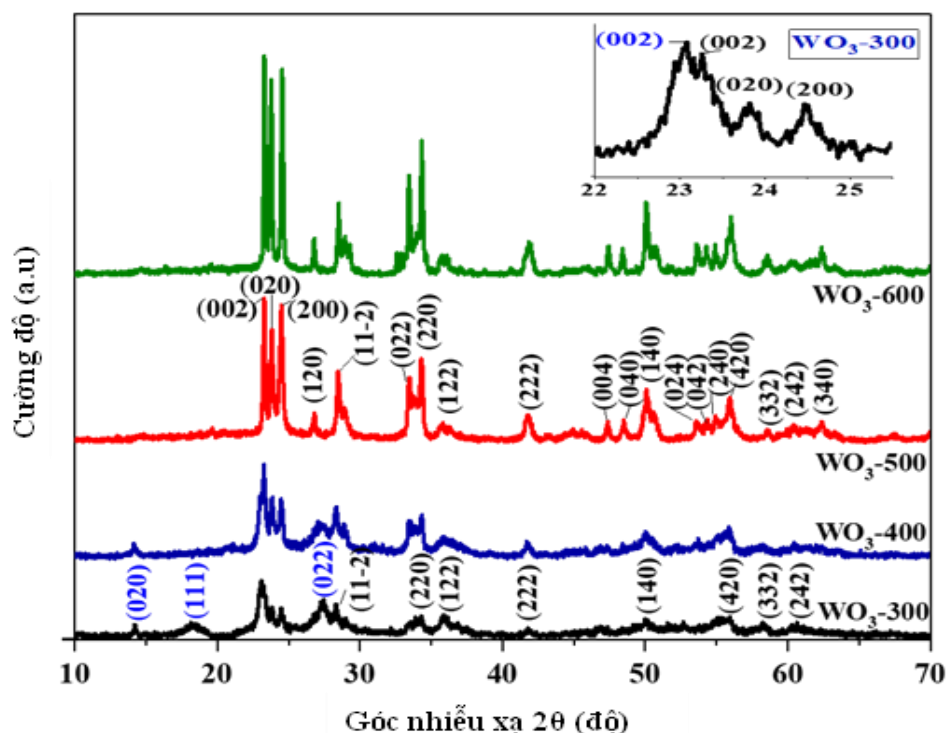
## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Vật liệu $WO_3$ ở các nhiệt độ nung khác nhau

#### 3.1.1. Đặc trưng tính chất của các vật liệu $WO_3$

##### 3.1.1.1. Cấu trúc của các vật liệu $WO_3$

Các đặc trưng về thành phần pha, cấu trúc của các vật liệu  $WO_3$  nung ở các nhiệt độ 300 °C, 400 °C, 500 °C và 600°C được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả giản đồ XRD được trình bày trên Hình 3.1.



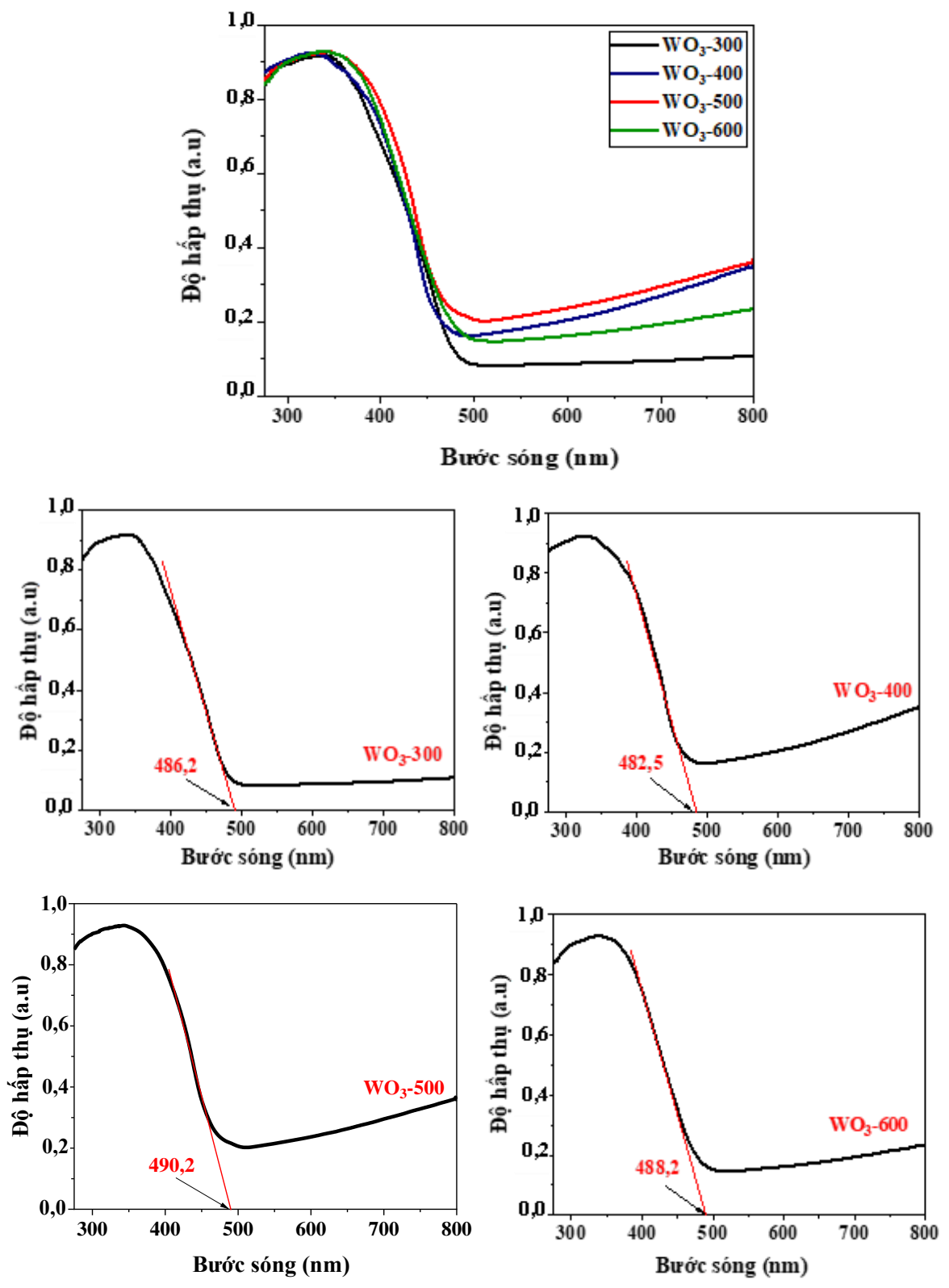
Hình 3.1. Giản đồ XRD của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu  $WO_3$  trên Hình 3.1 cho thấy, các vật liệu  $WO_3$  tổng hợp bằng phương pháp kết tủa đều kết tinh tốt. Các đỉnh nhiễu xạ thu được của mẫu  $WO_3$ -300 và  $WO_3$ -400 cho thấy có hai pha tinh thể là pha đơn tà của  $WO_3$  (Thẻ PDF số 1528915) và pha trực thoi của  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  (Thẻ PDF số 9014468). Ở mẫu vật liệu  $WO_3$ -300, các đỉnh nhiễu xạ nằm ở các vị trí góc nhiễu xạ  $2$ -theta lần lượt là 23,16; 23,70; 24,40; 28,62; 34,28; 35,72; 41,92; 50,0; 56,02; 58,22 và 60,44 tương ứng với các mặt phẳng (002), (020), (200), (11-2), (220), (122), (222), (140), (420), (332) và (242) đặc trưng cho pha đơn tà; các đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí góc

2-theta là 14,14; 18,12; 23,08 và 27,16 thuộc các mặt phẳng (020), (111), (002) và (022) của pha trực thoi ( $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ). Vật liệu  $\text{WO}_3$ -400 có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha đơn tà ( $\text{WO}_3$ ) với cường độ mạnh hơn, nhưng các đỉnh nhiễu xạ thuộc về pha trực thoi ( $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ) lại có cường độ yếu hơn so với vật liệu  $\text{WO}_3$ -300. Giảm độ XRD của mẫu vật liệu  $\text{WO}_3$ -500 và  $\text{WO}_3$ -600 chỉ ghi nhận các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với cấu trúc pha đơn tà của  $\text{WO}_3$  (Thẻ PDF số 1528915). Ngoài các đỉnh nhiễu xạ tương tự như trong vật liệu  $\text{WO}_3$ -300 và  $\text{WO}_3$ -400 (nhưng với cường độ mạnh hơn và sắc nét hơn) còn có thêm các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng (120), (022), (004), (040), (024), (042), (240) và (340). Tuy nhiên, so với mẫu  $\text{WO}_3$ -500, các đỉnh nhiễu xạ của mẫu  $\text{WO}_3$ -600 có cường độ mạnh hơn, độ rộng nửa vạch phổ cực đại nhỏ hơn, cho thấy có sự tăng kích thước tinh thể (áp dụng phương trình Debye-Scherrer). Ngoài ra, không quan sát thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của bất kỳ tạp chất nào. Như vậy, quá trình chuyển pha phụ thuộc vào nhiệt độ nung, khi nung vật liệu ở 300 °C trong 2 giờ đã có sự chuyển từ pha trực thoi ( $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ) sang pha đơn tà ( $\text{WO}_3$ ) nên các vật liệu  $\text{WO}_3$ -300 và  $\text{WO}_3$ -400 đã tồn tại cả hai cấu trúc pha này. Tuy nhiên, ở nhiệt độ nung 400 °C, tinh thể  $\text{WO}_3$  dạng pha đơn tà chiếm tỉ lệ nhiều hơn. Khi nung vật liệu ở nhiệt độ 500 °C và 600 °C, chỉ thu được duy nhất pha đơn tà do pha trực thoi ( $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ) đã chuyển hoàn toàn sang pha đơn tà ( $\text{WO}_3$ ), đồng thời cường độ các đỉnh nhiễu xạ càng tăng và hình dạng sắc nét hơn khi nhiệt độ nung tăng lên. Kết quả này cũng phù hợp với các công trình đã công bố trước đây [98, 140]. Điều này có thể được giải thích: i) Do  $\text{W}^{6+}$  có kích thước nhỏ nằm ở tâm của khối bát diện nên có sự dịch chuyển vị trí khi thay đổi nhiệt độ nung, dẫn tới sự biến đổi giữa các pha vật liệu [36, 147]; và ii) Khi nung ở nhiệt độ cao hơn, có sự phát triển tinh thể của vật liệu, các bất thường, các cạnh, khuyết tật,... được loại bỏ nên các tinh thể được tạo thành có kích thước lớn hơn và các đỉnh nhiễu xạ sắc nét hơn [37].

### 3.1.1.2. Tính chất quang của các vật liệu $\text{WO}_3$

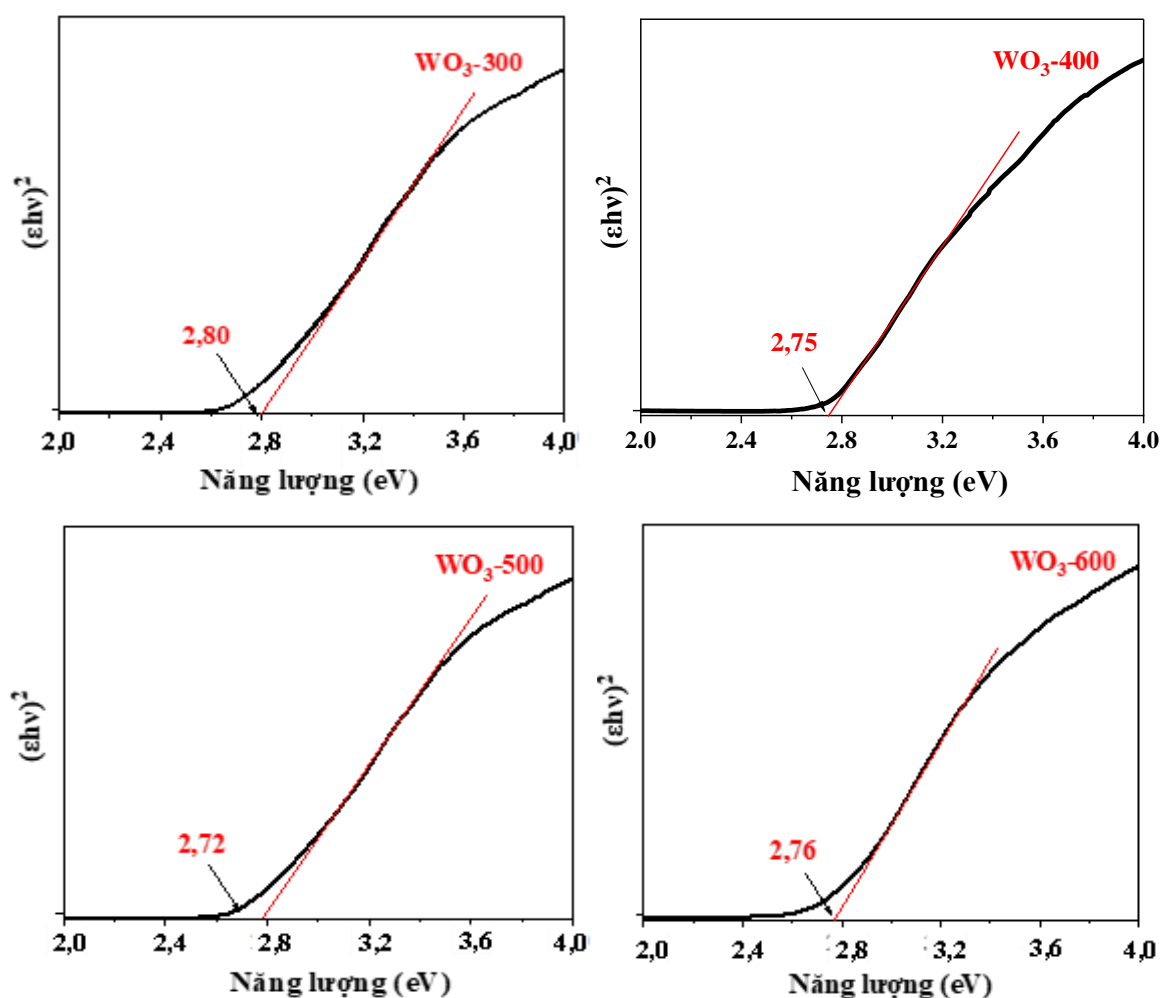
Khả năng hấp thụ quang của các vật liệu  $\text{WO}_3$  nung ở các nhiệt độ nung khác nhau được đánh giá bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến (UV-VIS-DRS). Kết quả thu được được trình bày trên Hình 3.2.



Hình 3.2. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu WO<sub>3</sub>-300, WO<sub>3</sub>-400, WO<sub>3</sub>-500 và WO<sub>3</sub>-600

Từ hình 3.2 cho thấy các dải hấp thụ bắt đầu từ vùng tử ngoại trải dài sang vùng khả kiến, bờ hấp thụ phần lớn nằm trong vùng bức xạ màu xanh của quang phổ mặt trời, các vật liệu đều có khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến, tuy nhiên, so với các vật liệu  $\text{WO}_3$  nung ở các nhiệt độ khác, vật liệu  $\text{WO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  có bờ hấp thụ quang chuyển dịch sang vùng bước sóng dài hơn và hấp thụ mạnh hơn trong vùng ánh sáng khả kiến.

Năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -300,  $\text{WO}_3$ -400,  $\text{WO}_3$ -500 và  $\text{WO}_3$ -600 tính toán dựa trên phương trình Kubelka-Munk kết hợp với đồ thị Tauc được trình bày trên Hình 3.3.

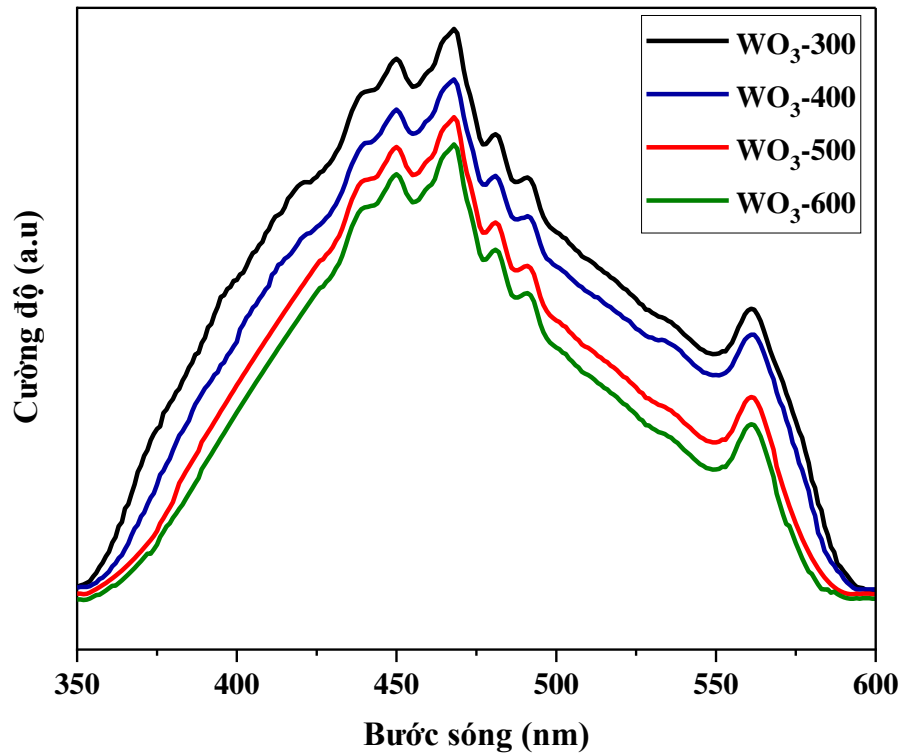


Hình 3.3. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -300,  $\text{WO}_3$ -400,  $\text{WO}_3$ -500 và  $\text{WO}_3$ -600

Kết quả thu được cho thấy giá trị năng lượng vùng cấm giảm theo thứ tự:  $\text{WO}_3\text{-300} > \text{WO}_3\text{-600} > \text{WO}_3\text{-400} > \text{WO}_3\text{-500}$ . Điều đó chứng tỏ rằng  $\text{WO}_3$  ở pha đơn tà có năng lượng vùng cấm giảm hơn so với pha trực thoi và nếu ở cùng một trạng thái pha (pha đơn tà), nhiệt độ nung càng tăng thì năng lượng vùng cấm càng tăng.

Các kết quả về phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $\text{WO}_3$  thu được ở phần trên có thể được giải thích như sau: i) Trong tinh thể  $\text{WO}_3$  dạng pha đơn tà, các lớp  $\text{WO}_3$  được liên kết chặt chẽ với nhau bởi cầu liên kết oxi (W-O-W), trong khi đó, ở một số chỗ bên trong cấu trúc tinh thể  $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , cầu oxi (W-O-W) liên kết với các lớp bị đứt, nguyên tử W liên kết với nguyên tử O của phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  tồn tại tự do bên trong  $\text{WO}_3$ ; các đặc điểm khác của cấu trúc như độ nghiêng của góc, dạng hình khối, thông số mạng đều ảnh hưởng đến khả năng di chuyển của electron tới bề mặt vật liệu, giá trị năng lượng của vùng dẫn và vùng hoá trị. Điều này làm tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến và làm giảm năng lượng vùng cấm của dạng đơn tà ( $\text{WO}_3$ ) so với dạng trực thoi ( $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ) [98, 104]; và ii) Các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$  và  $\text{WO}_3\text{-600}$  có cùng cấu trúc pha đơn tà, tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung, nhiệt được cung cấp tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kết hợp của các hạt nhỏ nằm kề nhau, do đó kích thước hạt tăng, làm tăng quãng đường dịch chuyển electron tới bề mặt vật liệu, dẫn tới làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và tăng năng lượng vùng cấm [62]. Dạng đơn tà có sự tăng chỗ trống oxi, giảm kích thước hạt vật liệu, các electron sau khi bị phân tách càng nhanh chóng đi tới bề mặt vật liệu, thúc đẩy quá trình phân tách electron ra khỏi lỗ trống, làm tăng khả năng hấp thụ quang của vật liệu [98]. Từ các kết quả thu được cho phép dự đoán vật liệu  $\text{WO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  là vật liệu xúc tác có tính chất quang trong vùng khả kiến vượt trội hơn so với khi được nung ở các nhiệt độ khác.

Tốc độ tái kết hợp của các electron và lỗ trống quang sinh ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu. Đặc trưng này được đánh giá qua phân tích phổ quang phát quang. Phổ quang phát quang của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-300}$ ,  $\text{WO}_3\text{-400}$ ,  $\text{WO}_3\text{-500}$  và  $\text{WO}_3\text{-600}$  được ghi ở nhiệt độ phòng, bước sóng kích thích là 328 nm, kết quả trình bày trên hình Hình 3.4.

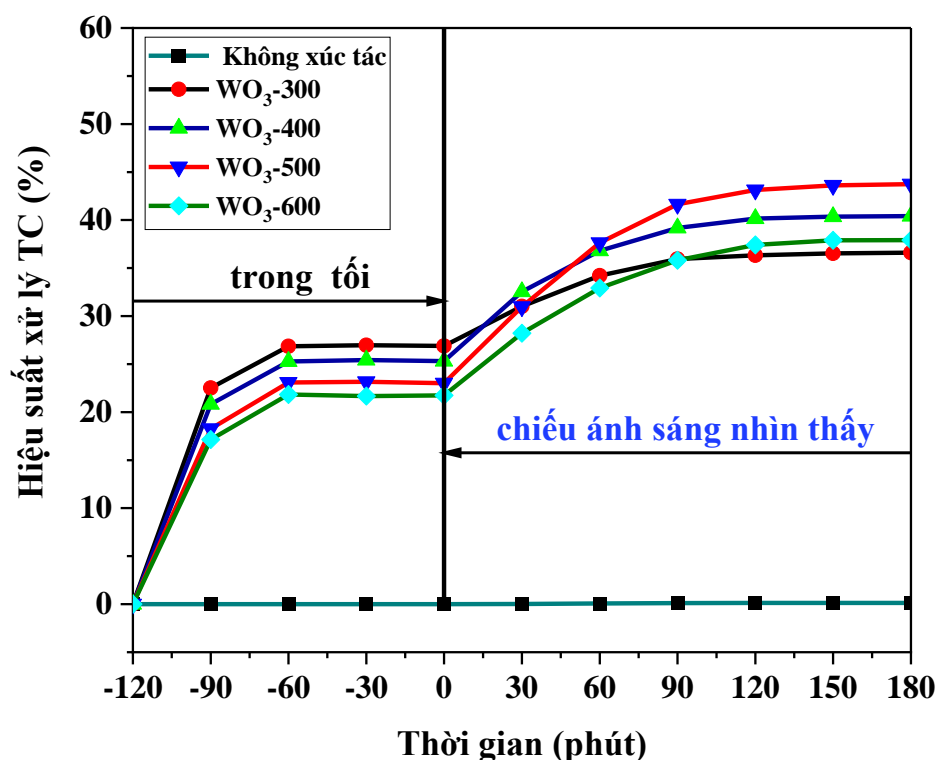


Hình 3.4. Phổ quang phát quang của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600

Kết quả thu được trên Hình 3.4 cho thấy các dải phổ có hình dạng gần giống nhau, trải rộng từ bước sóng 350 nm đến 600 nm. Năm đỉnh nhiễu xạ cực đại được xuất hiện trong phổ quang phát quang của tất cả các vật liệu có cường độ cao và đỉnh rộng nằm trong vùng khả kiến màu xanh lục, ở bước sóng lần lượt là 450, 470, 481, 491 và 561 nm. Tuy nhiên, cường độ phát quang của các vật liệu tương ứng với khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống giảm dần theo thứ tự:  $WO_3$ -300 >  $WO_3$ -400 >  $WO_3$ -500 >  $WO_3$ -600. Do vậy, có thể nhận thấy khả năng tái kết hợp các electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu  $WO_3$  giảm khi vật liệu  $WO_3$  có cấu trúc pha đơn tà và khi có nhiệt độ nung tăng nếu cùng một pha tinh thể do kích thước của hạt vật liệu tăng [65].

### 3.1.2. Khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu $WO_3$

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu  $WO_3$  trong điều kiện pH = 5, bóng tối (hấp phụ) 2 giờ và chiếu sáng (quang xúc tác phân huỷ) 3 giờ bằng đèn Led (220V-35W) được trình bày ở Hình 3.5.



Hình 3.5. Sự phân hủy tetracycline của các vật liệu xúc tác quang WO<sub>3</sub>-300, WO<sub>3</sub>-400, WO<sub>3</sub>-500 và WO<sub>3</sub>-600

Từ kết quả trên Hình 3.5 cho thấy, khả năng hấp phụ tetracycline của các vật liệu giảm dần theo thứ tự: WO<sub>3</sub>-300 > WO<sub>3</sub>-400 > WO<sub>3</sub>-500 > WO<sub>3</sub>-600, còn khả năng quang xúc tác phân hủy tetracycline lại giảm dần theo thứ tự: WO<sub>3</sub>-500 > WO<sub>3</sub>-400 > WO<sub>3</sub>-600 > WO<sub>3</sub>-300, với hiệu suất tương ứng lần lượt là 43,74; 40,42; 37,91 và 36,59% (Phụ lục 1). Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu phân tích PL, UV-VIS-DRS và các kết quả đã được công bố trước đây [42, 98, 140]. Các vật liệu WO<sub>3</sub>-300 và WO<sub>3</sub>-400 có pha đơn tà và pha trực thoi, còn các vật liệu WO<sub>3</sub>-500 và WO<sub>3</sub>-600 chỉ có duy nhất pha đơn tà. So với pha trực thoi, pha đơn tà có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt hơn, năng lượng vùng cấm thu hẹp hơn, khả năng tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống cũng được hạn chế hơn nên hoạt tính quang xúc tác tốt hơn. So với vật liệu WO<sub>3</sub>-600, vật liệu WO<sub>3</sub>-500 có sự giảm năng lượng vùng cấm, khả năng hấp thụ quang mạnh hơn nên có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn.

Như vậy, qua các kết quả thu được khi nghiên cứu về các đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $\text{WO}_3$  nung ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy vật liệu  $\text{WO}_3$ -500 có cấu trúc pha đơn tà, năng lượng vùng cấm nhỏ hơn, có khả năng hấp thụ quang mạnh hơn, bờ hấp thụ mở rộng về phía ánh sáng có bước sóng dài hơn, khả năng tái kết hợp của các electron và lỗ trống thấp, thể hiện khả năng hoạt tính quang xúc tác tốt hơn nên nhiệt độ 500 °C được chọn là nhiệt độ nung tối ưu để tổng hợp các vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính tiếp theo trong luận án.

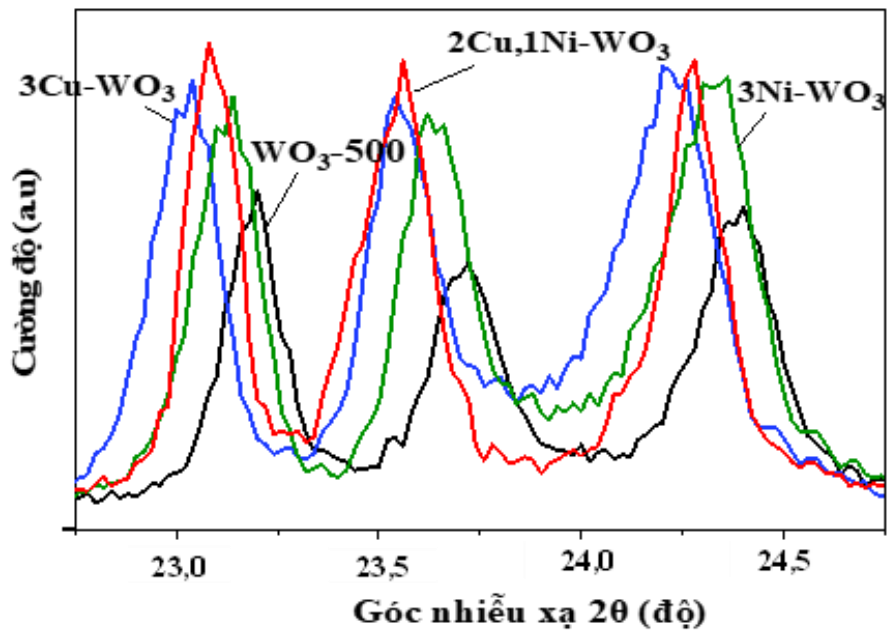
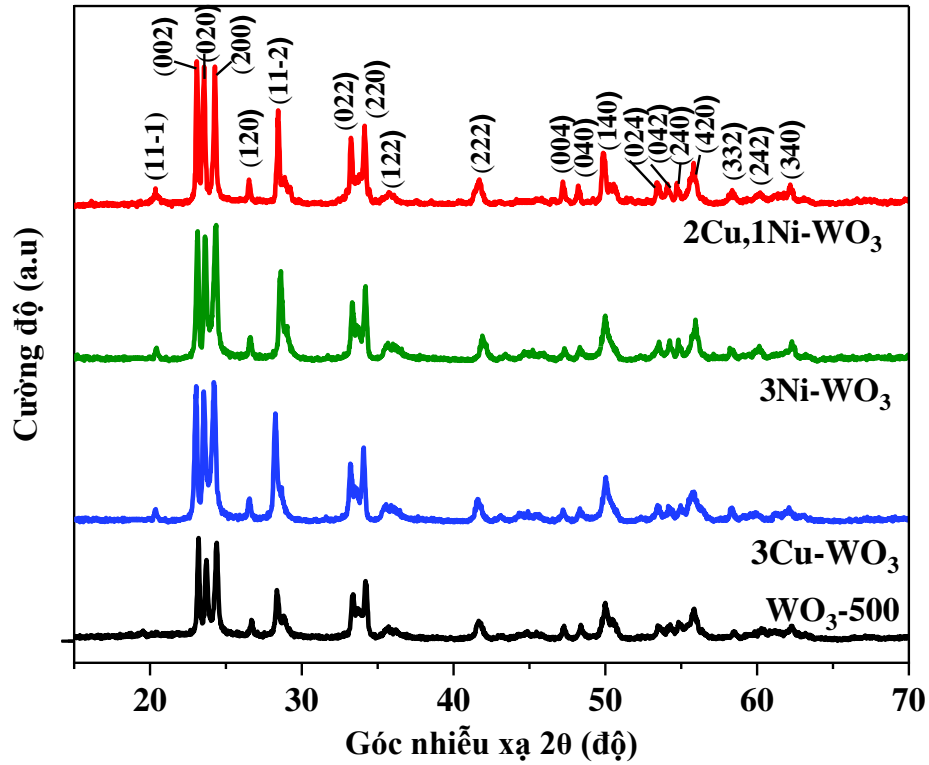
### **3.2. Đặc trưng tính chất của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $\text{WO}_3$**

#### **3.2.1. Cấu trúc của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $\text{WO}_3$**

##### **3.2.1.1. Cấu trúc của các vật liệu pha tạp**

Các đặc trưng về thành phần pha và cấu trúc của các vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày trên Hình 3.6.

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  trên Hình 3.6 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ thu được xác định rõ nét tại các vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta$  đặc trưng cho  $\text{WO}_3$  có cấu trúc pha đơn tà (Thẻ chuẩn PDF số 1528915), tương ứng với các mặt phẳng (11-1), (002), (020), (200), (120), (11-2), (022), (220), (122), (222), (004), (040), (140), (024), (042), (240), (420), (332), (24-2) và (340), vị trí các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch chuyển về bên trái (phía góc nhiễu xạ có giá trị nhỏ hơn), cường độ nhiễu xạ và độ sắc nét tăng lên so với mẫu  $\text{WO}_3$ . Tuy nhiên, sự dịch chuyển vị trí, cường độ và độ sắc nét các đỉnh nhiễu xạ của các vật liệu khác nhau. Vị trí đỉnh nhiễu xạ dịch chuyển về bên trái theo thứ tự  $3\text{Cu-WO}_3 > 2\text{Cu,1Ni-WO}_3 > 3\text{Ni-WO}_3 > \text{WO}_3$ , cường độ nhiễu xạ và độ sắc nét giảm theo thứ tự:  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3 > 3\text{Cu-WO}_3 > 3\text{Ni-WO}_3 > \text{WO}_3$ . Ngoài ra, không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của bất kì tạp chất nào trong thành phần các mẫu vật liệu.



Hình 3.6. Giảm đồ XRD của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$

Dựa trên kết quả XRD thu được trên Hình 3.6, kích thước tinh thể và thông số mạng của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  tính toán theo công thức Scherrer cùng các chỉ số Miller (hkl) được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Kích thước tinh thể và thông số mạng của mẫu WO<sub>3</sub>-500, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

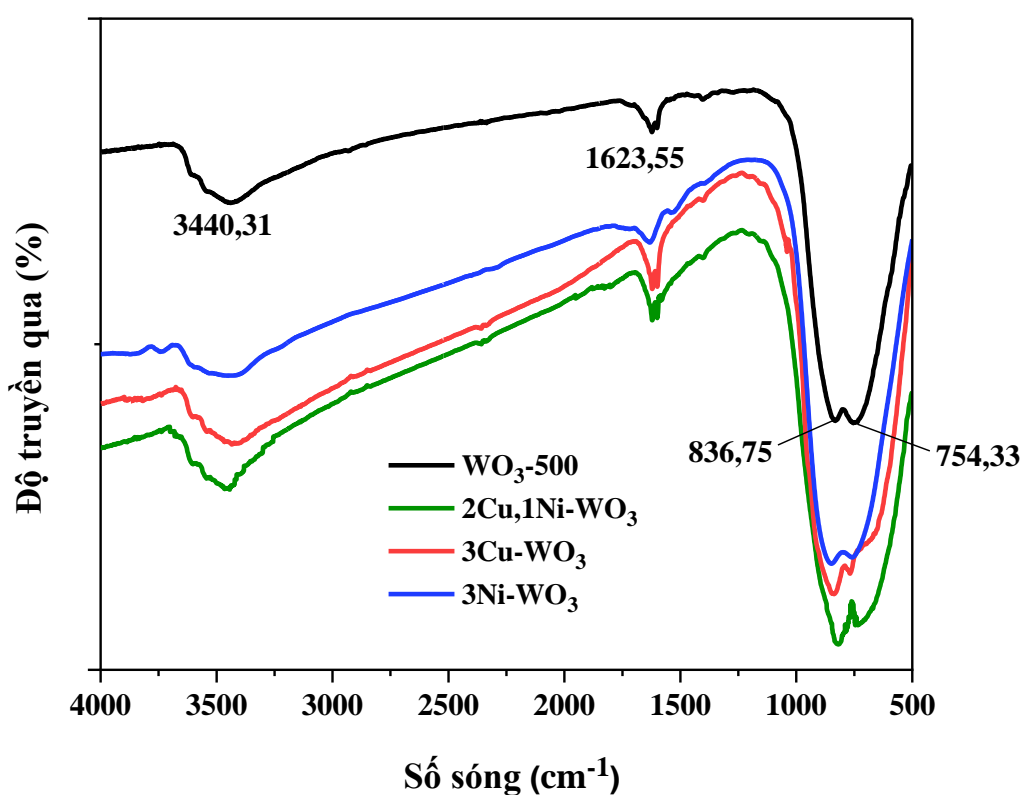
Vật liệu	Kích thước tinh thể (nm)	Thông số mạng			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Thể tích ô mạng cơ sở (Å <sup>3</sup> )
WO <sub>3</sub> -500	22,95	7,299	7,531	7,679	422,08
3Cu-WO <sub>3</sub>	30,65	7,327	7,553	7,709	426,50
3Ni-WO <sub>3</sub>	28,53	7,309	7,537	7,689	423,49
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	29,88	7,321	7,546	7,702	425,43

Kết quả thể hiện trên Bảng 3.1 cho thấy các vật liệu 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> có các thông số mạng biến đổi và kích thước tinh thể tăng lên đáng kể so với mẫu WO<sub>3</sub> nguyên chất, theo thứ tự WO<sub>3</sub> < 3Ni-WO<sub>3</sub> < 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> < 3Cu-WO<sub>3</sub>.

Các kết quả thay đổi về vị trí, cường độ, độ sắc nét của các đỉnh nhiễu xạ (Hình 3.6), sự sai lệch các thông số mạng và kích thước tinh thể (Bảng 3.2) của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp so với WO<sub>3</sub> đã trình bày ở trên được giải thích như sau: (1) Sự sai lệch có thể là do sự can thiệp của các phân tử Cu và Ni pha tạp. Kích thước của các ion Cu<sup>2+</sup> (0,73 nm) và Ni<sup>2+</sup> (0,69 nm) có độ lớn tương tự W<sup>6+</sup> (0,60 nm) [146] nên các ion Cu<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> sau khi được pha tạp với tỉ lệ thích hợp đã đi sâu vào trong mạng tinh thể WO<sub>3</sub> và thay thế một số vị trí của W<sup>6+</sup>. Tuy nhiên, do sự chênh lệch bán kính ion giữa Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> và W<sup>6+</sup>, dẫn đến sự mất trật tự trong mạng và làm biến dạng cấu trúc tinh thể của vật liệu [9, 13, 50, 83]. Kích thước của các ion Cu<sup>2+</sup> lớn hơn ion Ni<sup>2+</sup> nên sự thay thế W<sup>6+</sup> bởi các ion Cu<sup>2+</sup> sẽ làm biến đổi cấu trúc nhiều hơn, làm cho kích thước tinh thể và thể tích ô cơ sở mạng tinh thể tăng hơn so với được thay thế bởi các ion Ni<sup>2+</sup>; (2) Các chất pha tạp Cu và Ni đóng vai trò là hạt nhân cho sự kết tinh WO<sub>3</sub> trong quá trình tổng hợp [16], do đó, quá trình kết tinh sẽ được tăng cường đáng kể với sự trợ giúp của Cu và Ni dẫn đến sự tăng trưởng kích thước của các tinh thể hình thành. Tuy nhiên, sự tác động ảnh hưởng khác nhau với các phân tử pha tạp khác nhau.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu về thành phần pha và cấu trúc của các vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  bằng phương pháp nhiễu xạ tia X chứng tỏ rằng Cu và Ni đã được tiến hành pha tạp, đồng pha tạp thành công vào vật liệu  $\text{WO}_3$ .

Liên kết hóa học trong cấu trúc của các vật liệu  $\text{WO}_3-500$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại, thực hiện trong khoảng số sóng hấp thụ  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ , kết quả thu được trình bày trên Hình 3.7.



Hình 3.7. Phổ hồng ngoại của các vật liệu  $\text{WO}_3-500$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$

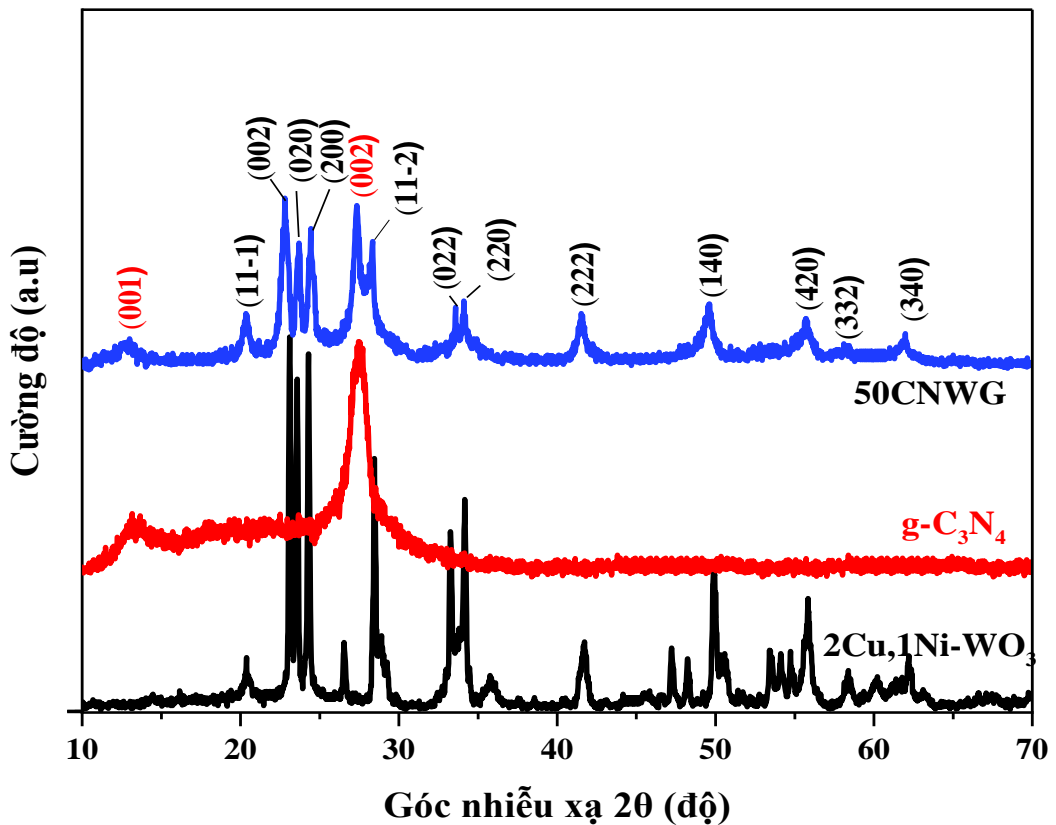
Từ kết quả trên Hình 3.7 cho thấy, phổ hồng ngoại của  $\text{WO}_3$  xuất hiện đỉnh phổ hấp thụ ở số sóng  $3440,3\text{ cm}^{-1}$  trong dải phổ  $2800-3674\text{ cm}^{-1}$  được cho là dao động kéo dài của liên kết cộng hoá trị nhóm O-H của nước bị hấp phụ [17]. Dải hấp thụ trong khoảng  $1424-1720\text{ cm}^{-1}$  với đỉnh hấp thụ ở  $1623,6\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động uốn cong của liên kết O-H nhóm chức hydroxyl. Dải hấp thụ rộng ở  $500-1200\text{ cm}^{-1}$  có hai đỉnh cực đại có cường độ mạnh ở các số sóng  $836,8$  và  $754,3\text{ cm}^{-1}$  được

cho là đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết W-O-W trong cấu trúc vật liệu  $\text{WO}_3$  [71].

Tuy nhiên, so với  $\text{WO}_3$ , phổ hồng ngoại của  $\text{WO}_3$  pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu và Ni bị thay đổi đáng kể về hình dạng phổ và vị trí đỉnh hấp thụ. Điều này chỉ ra rằng Cu và Ni đã được pha tạp thành công trên cấu trúc đơn tà của  $\text{WO}_3$  dẫn tới sự sửa đổi rõ ràng trong cấu trúc tinh thể của  $\text{WO}_3$ . Kết quả này cũng phù hợp với kết quả giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và Ni.

### 3.2.1.2. Cấu trúc của vật liệu lai ghép

Kết quả giản đồ nhiễu xạ XRD nghiên cứu thành phần pha và cấu trúc tinh thể của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  và  $50\text{CNWG}$  được trình bày trên Hình 3.8.



Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  và  $50\text{CNWG}$

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 3.8 của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -500,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và 50CNWG cho thấy, trên giản đồ XRD của vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  xuất hiện một đỉnh có cường độ mạnh ở vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta$  bằng  $27,46^\circ$  tương ứng với mặt tinh thể (002) là do sự sắp xếp của các hệ thống vòng thơm liên hợp trong vật liệu, đỉnh có cường độ rất thấp ở vị trí góc  $2\theta$  bằng  $13,12^\circ$  là do sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị tri-s-triazin đặt trong mặt phẳng tinh thể (001) (Thẻ chuẩn JCPDS số 87-1526) [28, 127]. Trên giản đồ XRD của vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí đặc trưng cho sự tồn tại của  $\text{WO}_3$  pha đơn tà (Thẻ chuẩn PDF số 1528915). Trên giản đồ XRD của vật liệu 50CNWG xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{WO}_3$  pha đơn tà. Tuy nhiên, so với giản đồ XRD của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , đối với vật liệu 50CNWG, các đỉnh nhiễu xạ có cường độ giảm hơn, số lượng đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của  $\text{WO}_3$  pha đơn tà xuất hiện số ít hơn (chủ yếu là xuất hiện các đỉnh có cường độ cao, sắc nét), vị trí các đỉnh bị thay đổi đáng kể. Điều này có thể là do trong vật liệu 50CNWG, hàm lượng các hợp phần  $\text{WO}_3$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nhỏ hơn và sự tác động lẫn nhau giữa các hợp phần. Ngoài ra, không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của bất kì tạp chất nào trong thành phần các mẫu vật liệu.

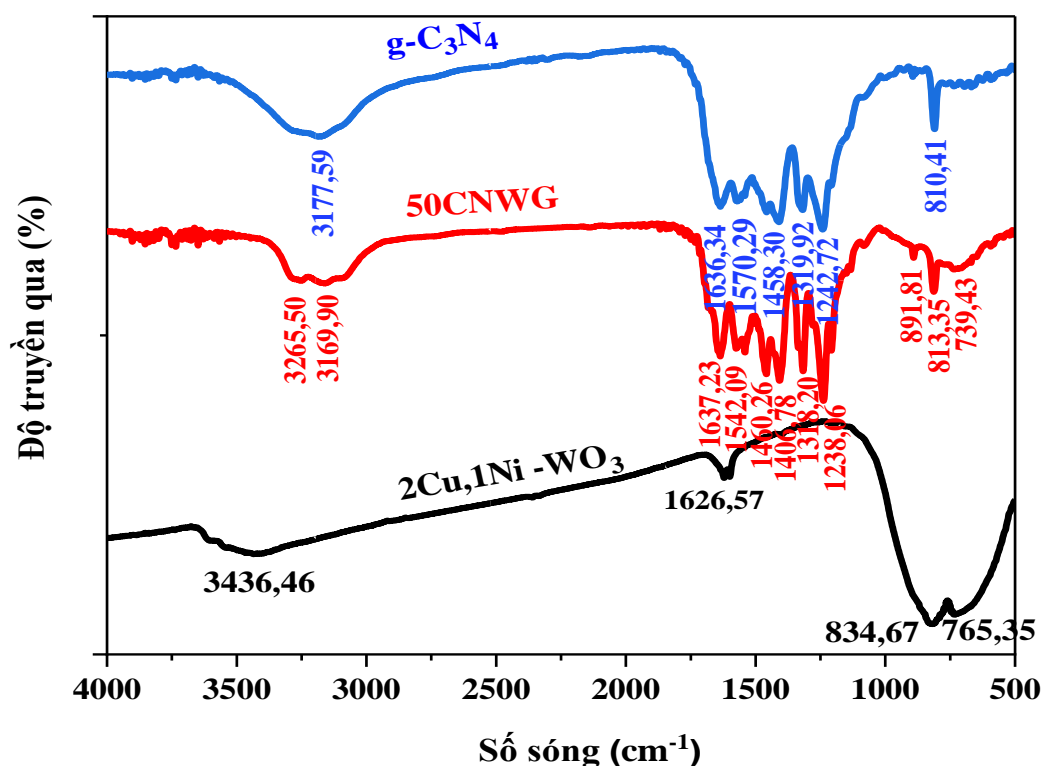
Như vậy, kết quả nghiên cứu về thành phần pha và cấu trúc của vật liệu lai ghép 50CNWG bằng phương pháp nhiễu xạ tia X chứng tỏ rằng Cu và Ni cũng như  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  đã được đồng pha tạp và lai ghép thành công trên vật liệu  $\text{WO}_3$ .

Liên kết hóa học trong cấu trúc của vật liệu lai ghép 50CNWG được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại, thực hiện trong khoảng số sóng hấp thụ  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , kết quả thu được trình bày trên Hình 3.9.

Kết quả trên Hình 3.9 cho thấy, trên phổ hồng ngoại của  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  xuất hiện các đỉnh phổ hấp thụ ở số sóng  $3436,5\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết cộng hoá trị nhóm O-H của  $\text{H}_2\text{O}$  bị hấp phụ, đỉnh hấp thụ ở  $1626,6\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động uốn cong của liên kết O-H nhóm chức hydroxyl và đỉnh hấp thụ ở số sóng  $834,7\text{ cm}^{-1}$  và  $765,4\text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo dài của liên kết W-O-W trong cấu trúc  $\text{WO}_3$  [17]. Đối với phổ hồng ngoại của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  xuất hiện một số đỉnh

có cường độ mạnh đặc trưng cho các dao động liên quan đến các liên kết hóa học giữa cacbon và nitơ. Cụ thể, đỉnh hấp thụ ở  $810,4\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động đặc trưng của liên kết C–N vòng thơm của đơn vị triazin. Một số đỉnh hấp thụ có cường độ mạnh trong khoảng  $1458 - 1243\text{ cm}^{-1}$  cũng được cho là các dao động hóa trị của liên kết C–N ngoài vòng thơm. Đỉnh hấp thụ ở  $1636,3$  và  $1570,3\text{ cm}^{-1}$  là dao động hóa trị của liên kết C=N. Các dải hấp thụ có đỉnh ở  $3177,6\text{ cm}^{-1}$  là dao động của các amin thứ cấp (melem) và sơ cấp (melamin) [127].

Trên phổ hồng ngoại của vật liệu 50CNWG có mặt đầy đủ của các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các liên kết của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub> chứng tỏ sự tồn tại của các hợp phần g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub> trong cấu trúc vật liệu, ngoài ra, có một sự chuyển dịch nhẹ vị trí các đỉnh hấp thụ và thay đổi về hình dạng phổ chứng tỏ có sự tương tác giữa hai hợp phần g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>.



Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG

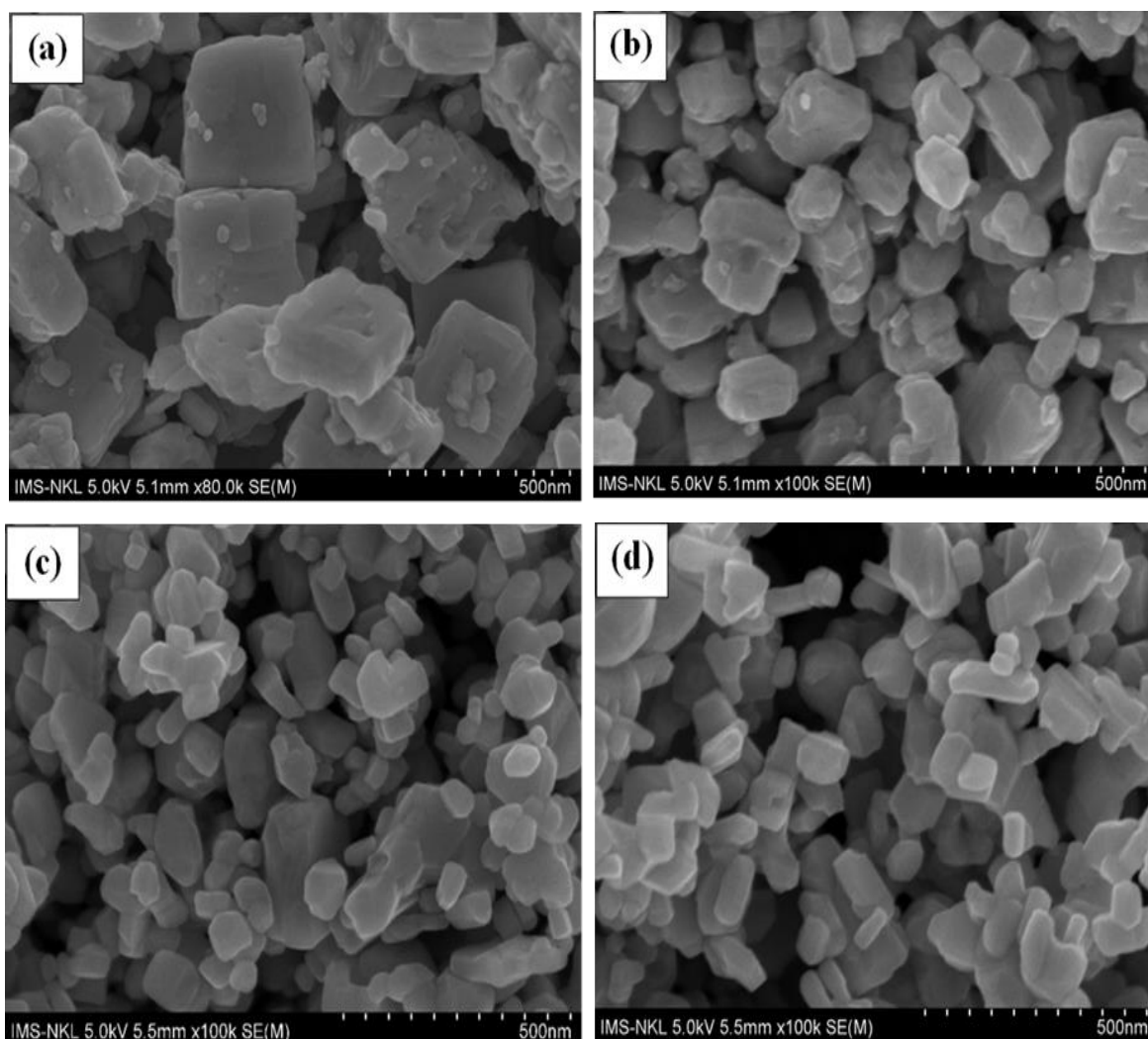
Như vậy, kết quả phân tích phổ hồng ngoại đã chỉ ra sự có mặt đầy đủ của các liên kết trong các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG và không có tạp chất

nào có trong thành phần của các mẫu vật liệu tổng hợp. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu.

### 3.2.2. Hình thái học của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $WO_3$

#### 3.2.2.1. Hình thái học của các vật liệu pha tạp

Đặc điểm hình dạng bề mặt và hình thái cấu trúc của các vật liệu  $WO_3$ -500,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$  và  $2Cu,1Ni-WO_3$  được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả được trình bày trên Hình 3.10 và Bảng 3.2.



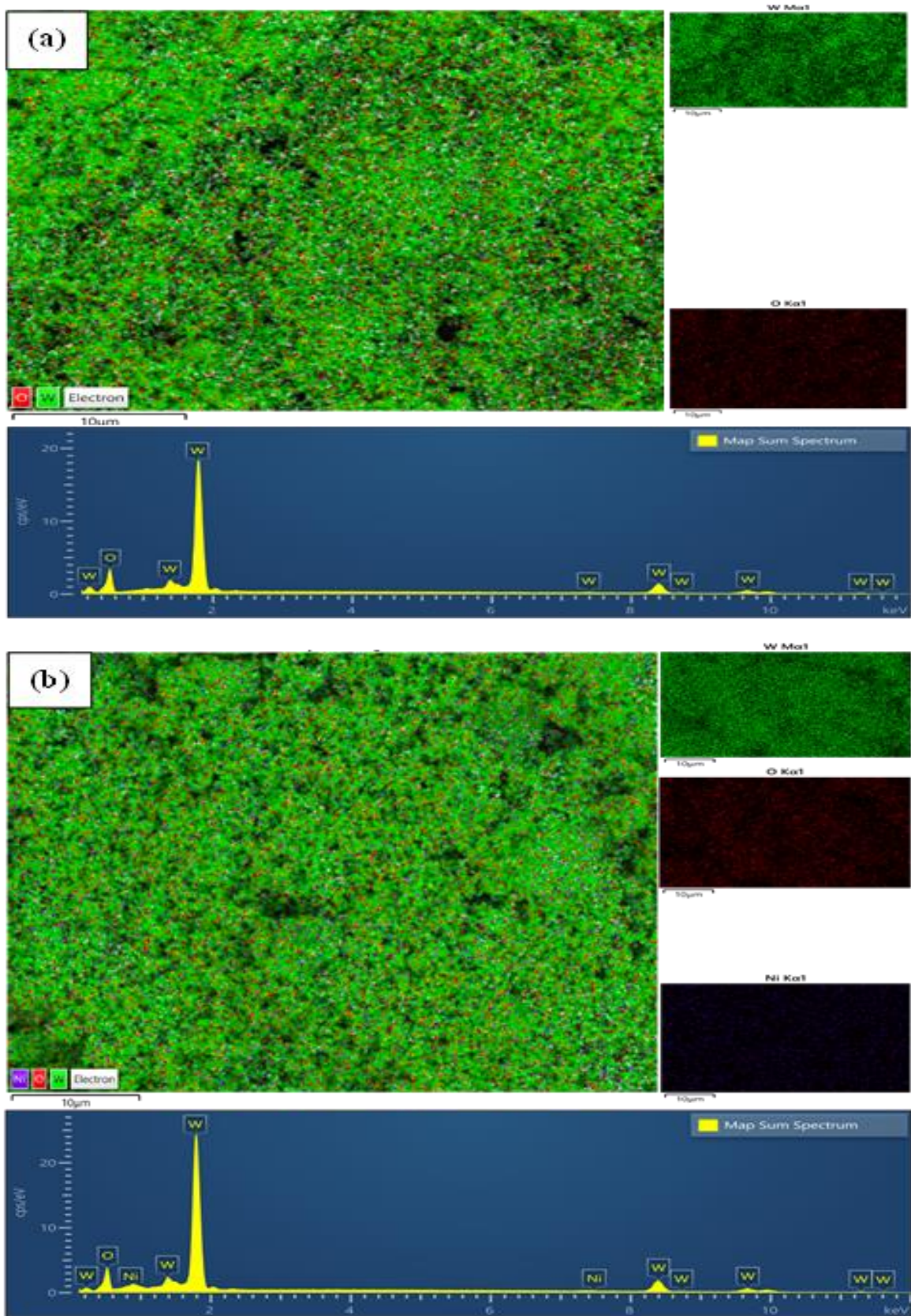
Hình 3.10. Ảnh SEM của các vật liệu: (a)  $WO_3$ -500, (b)  $3Ni-WO_3$ , (c)  $3Cu-WO_3$ , (d)  $2Cu,1Ni-WO_3$

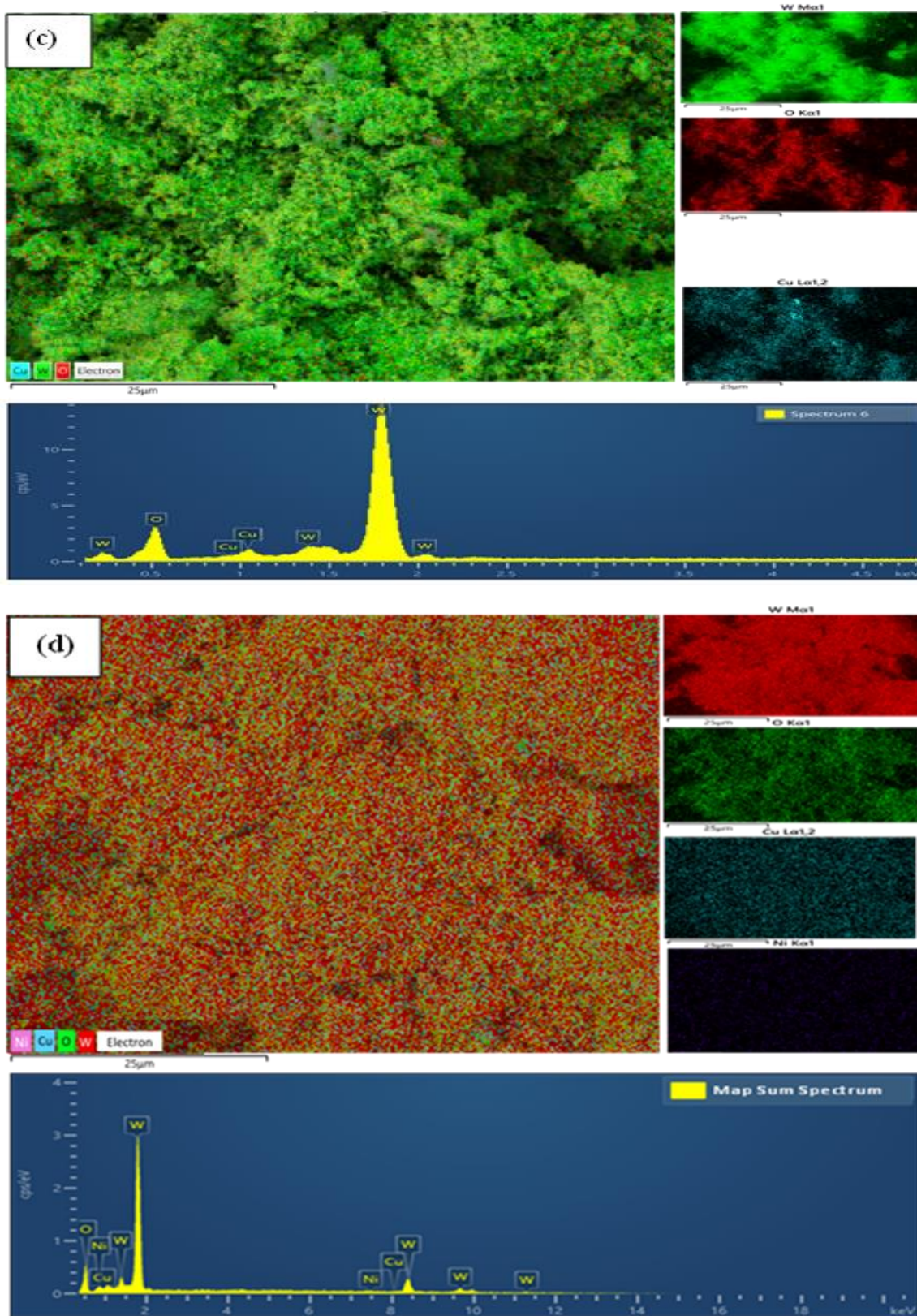
Bảng 3.2. Kích thước của các hạt vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Vật liệu	Chiều dài trung bình (nm)	Chiều rộng trung bình (nm)	Độ dày trung bình (nm)
WO <sub>3</sub> -500	201,65	197,22	80,83
3Ni-WO <sub>3</sub>	124,79	86,87	37,19
3Cu-WO <sub>3</sub>	97,53	59,41	34,24
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	94,43	51,60	30,02

Từ ảnh SEM trên Hình 3.10 và kích thước của các vật liệu trên Bảng 3.2 cho thấy tất cả các vật liệu WO<sub>3</sub> nguyên chất, pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu và Ni đều bao gồm các hạt rời rạc, có kích thước nano; các hạt WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp có hình dạng thon nhỏ và kích thước nhỏ hơn rất nhiều so với hạt WO<sub>3</sub> thuần túy, tuy nhiên, các vật liệu pha tạp bằng Cu hoặc đồng pha tạp bằng Cu và Ni kích thước nhỏ hơn so với vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Ni; ngoài ra, các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp và đồng pha tạp đều sắp xếp kém đặc khít hơn so với WO<sub>3</sub> tinh khiết, kích thước hạt và độ đặc khít trong phân bố của các hạt vật liệu giảm theo thứ tự: WO<sub>3</sub> >> Ni-WO<sub>3</sub> > Cu-WO<sub>3</sub> > Cu,Ni-WO<sub>3</sub>. Điều này là do tăng sự biến dạng trong mạng tinh thể của các vật liệu: Ni-WO<sub>3</sub> < Cu-WO<sub>3</sub> < Cu,Ni-WO<sub>3</sub> (do thay thế Cu và Ni) cản trở sự kết tụ của các hạt vật liệu này, dẫn đến có sự giảm kích thước hạt, tuy nhiên do kích thước của Cu<sup>2+</sup> lớn hơn Ni<sup>2+</sup> nên sự biến dạng này xảy ra mạnh hơn khi W<sup>6+</sup> được thay thế bởi Cu<sup>2+</sup> và đặc biệt khi đồng thời thay thế bởi Cu<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup>. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả giản đồ XRD thu được ở phần 3.2.1.

Thành phần và sự phân bố các nguyên tố của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> được nghiên cứu bằng phương pháp SEM/EDS, kết quả được trình bày trên Hình 3.11 và Bảng 3.3.





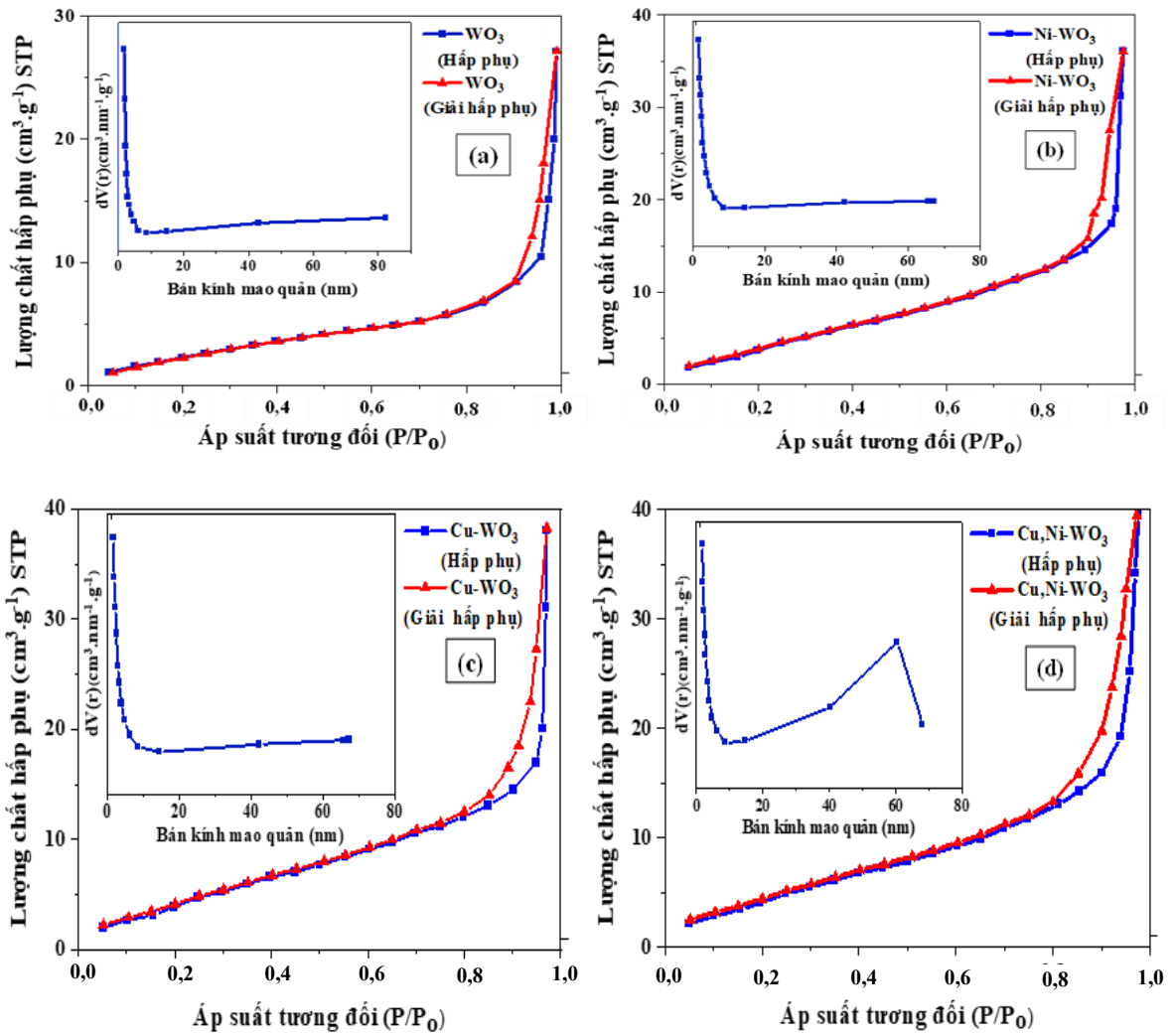
Hình 3.11. Phổ EDS-Mapping nguyên tố của các vật liệu (a) WO<sub>3</sub>-500, (b) 3Ni-WO<sub>3</sub>, (c) 3Cu-WO<sub>3</sub> và (d) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Bảng 3.3. Thành phần các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Vật liệu	Thành phần nguyên tố	Phương pháp EDX		Tính toán lý thuyết	
		Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)	Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)
WO <sub>3</sub> -500	W	25,28	79,47	25,00	79,30
	O	74,72	20,53	75,00	20,70
3Ni-WO <sub>3</sub>	W	25,02	78,91	24,81	78,69
	O	74,29	20,39	74,44	20,55
	Ni	0,69	0,70	0,75	0,76
3Cu-WO <sub>3</sub>	W	24,95	78,80	24,81	78,64
	O	74,35	20,44	74,44	20,54
	Cu	0,70	0,76	0,75	0,82
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	W	25,05	78,87	24,81	78,65
	O	74,22	20,34	74,44	20,54
	Cu	0,49	0,54	0,50	0,55
	Ni	0,24	0,25	0,25	0,26

Từ ảnh xạ nguyên tố trong ảnh SEM vùng được chọn và kết quả phân tích EDS của các vật liệu (Hình 3.11) cho thấy thành phần vật liệu WO<sub>3</sub> chỉ chứa các phần tử W và O, trong khi các vật liệu Ni-WO<sub>3</sub>, Cu-WO<sub>3</sub> và Cu,Ni-WO<sub>3</sub> có sự xuất hiện các nguyên tố Cu và Ni bên cạnh các nguyên tố là W và O, và sự phân bố đồng nhất của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu tương ứng. Kết quả phân tích thành phần phần trăm nguyên tố và phần trăm khối lượng trong các mẫu vật liệu từ phương pháp tán xạ năng lượng tia X và phương pháp tính toán thực nghiệm (Bảng 3.3) là khá phù hợp.

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ và đặc tính cấu trúc của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> được trình bày trên Hình 3.12 và Bảng 3.4.



Hình 3.12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> và đường cong phân bố kích thước mao quản của: (a) WO<sub>3</sub>-500, (b) 3Ni-WO<sub>3</sub>, (c) 3Cu-WO<sub>3</sub> và (d) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Bảng 3.4. Đặc tính cấu trúc của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

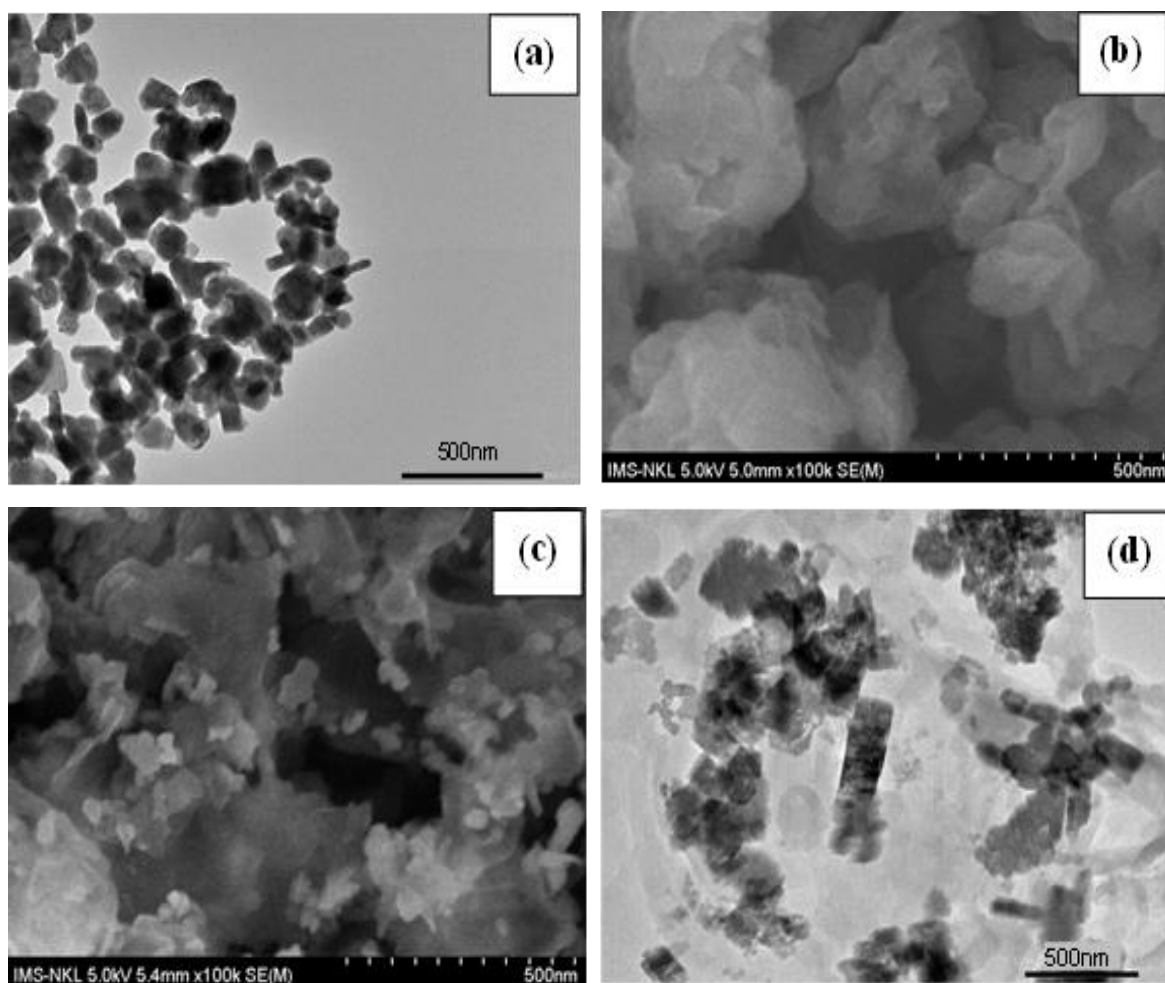
Vật liệu	Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> /g)	Bán kính mao quản trung bình (nm)
WO <sub>3</sub> -500	7,60	1,70
3Ni-WO <sub>3</sub>	13,50	1,71
3Cu-WO <sub>3</sub>	15,16	1,72
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	16,72	1,73

Từ kết quả được trình bày trên Hình 3.12 và Bảng 3.4 có thể thấy rằng hình dạng đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của cả bốn vật liệu  $\text{WO}_3$ -500,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  đều thuộc dạng IV theo phân loại của IUPAC và đều có vòng trễ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình (đối với vật liệu  $\text{WO}_3$  ở vùng áp suất tương đối  $0,85 < P/P_0 < 0,99$ ; vật liệu  $\text{Ni-WO}_3$  ở vùng áp suất tương đối  $0,8 < P/P_0 < 0,98$ ; vật liệu  $\text{Cu-WO}_3$  ở vùng áp suất tương đối  $0,75 < P/P_0 < 0,98$ ; vật liệu  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  ở vùng áp suất tương đối  $0,75 < P/P_0 < 0,98$ ). Diện tích bề mặt riêng của  $\text{WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  ước tính lần lượt là 7,6; 13,5; 15,16 và 16,72  $\text{m}^2/\text{g}$ . Điều này trước hết là do kích thước hạt của các vật liệu giảm lần lượt theo thứ tự  $\text{WO}_3 < 3\text{Ni-WO}_3 < 3\text{Cu-WO}_3 < 2\text{Cu,1Ni-WO}_3$ . Thứ hai, sự phân bố kích thước mao quản (Hình 3.12 và Bảng 3.4) chỉ ra rằng cả bốn vật liệu có kích thước mao quản tương tự nhau, do đó, sự gia tăng diện tích bề mặt của các vật liệu so với  $\text{WO}_3$  là do số lượng lỗ mao quản tăng lên. Điều đó, dẫn tới sự gia tăng diện tích bề mặt của các vật liệu  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $3\text{Ni-WO}_3$  cao hơn rất nhiều so với mẫu  $\text{WO}_3$ .

#### 3.2.2.2. Hình thái học của vật liệu lai ghép

Hình dạng và hình thái bề mặt của các vật liệu  $\text{Cu,Ni-WO}_3$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $50\text{CNWG}$  được nghiên cứu qua ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kết quả được trình bày trên Hình 3.13.

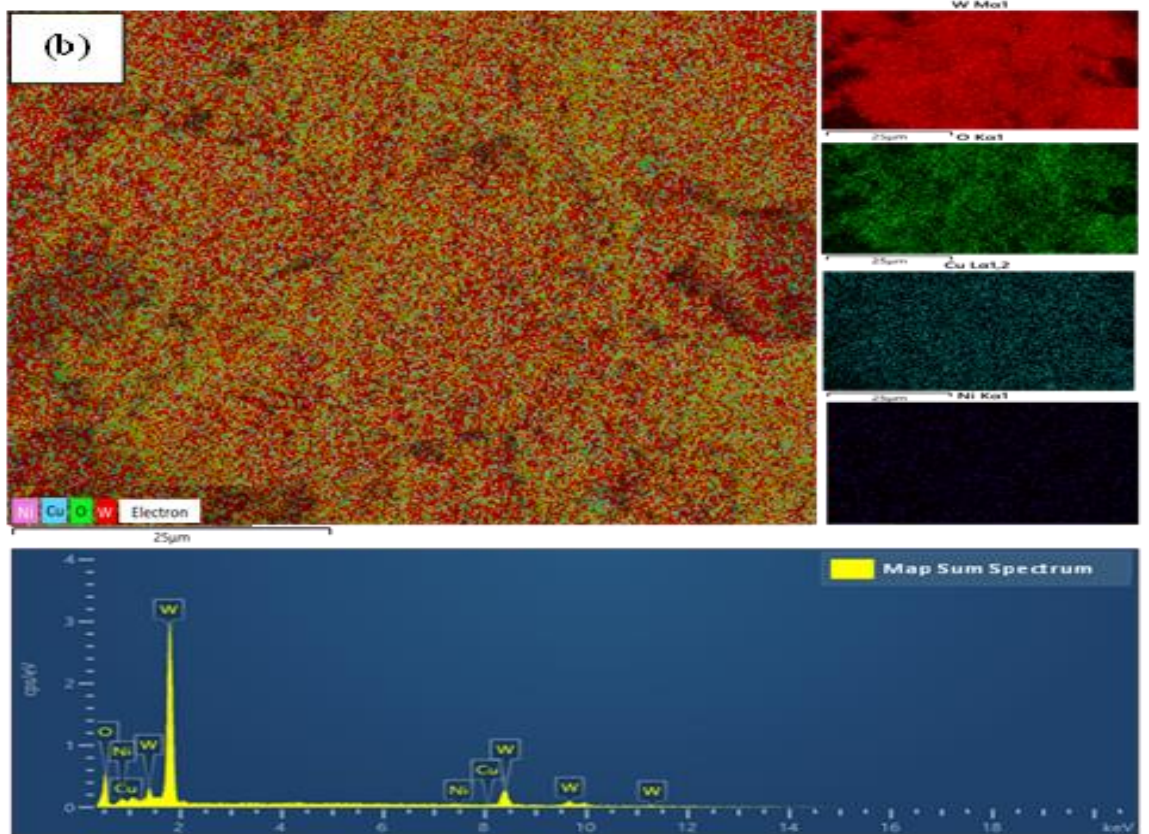
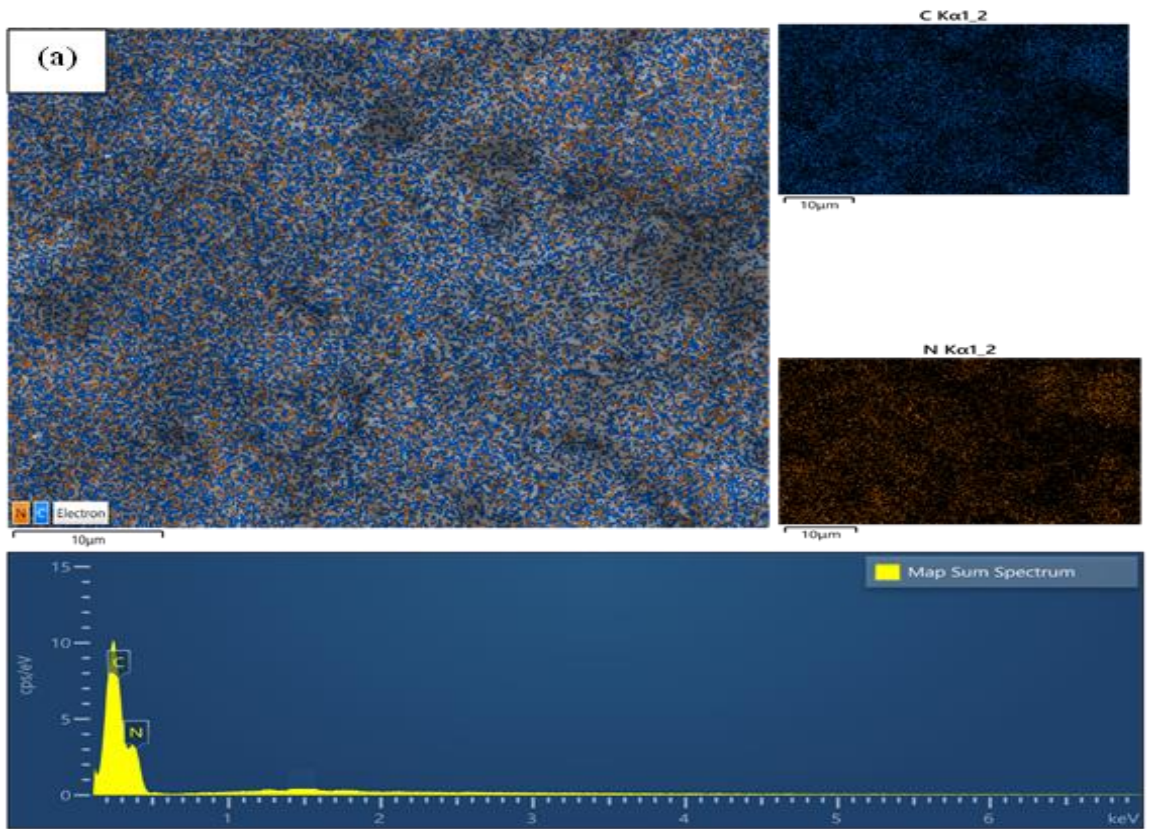
Từ ảnh SEM và TEM trên Hình 3.13 cho thấy vật liệu  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  bao gồm các hạt có kích thước nano, phân bố rời rạc; vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  cũng bao gồm các hạt nhưng kết lại với nhau thành từng lớp; còn vật liệu  $50\text{CNWG}$  bao gồm các hạt  $\text{WO}_3$  rời rạc, kích thước nano, phân bố đều cả trên bề mặt vật liệu cũng như bề mặt các lỗ mao quản và gắn kết chặt chẽ với vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

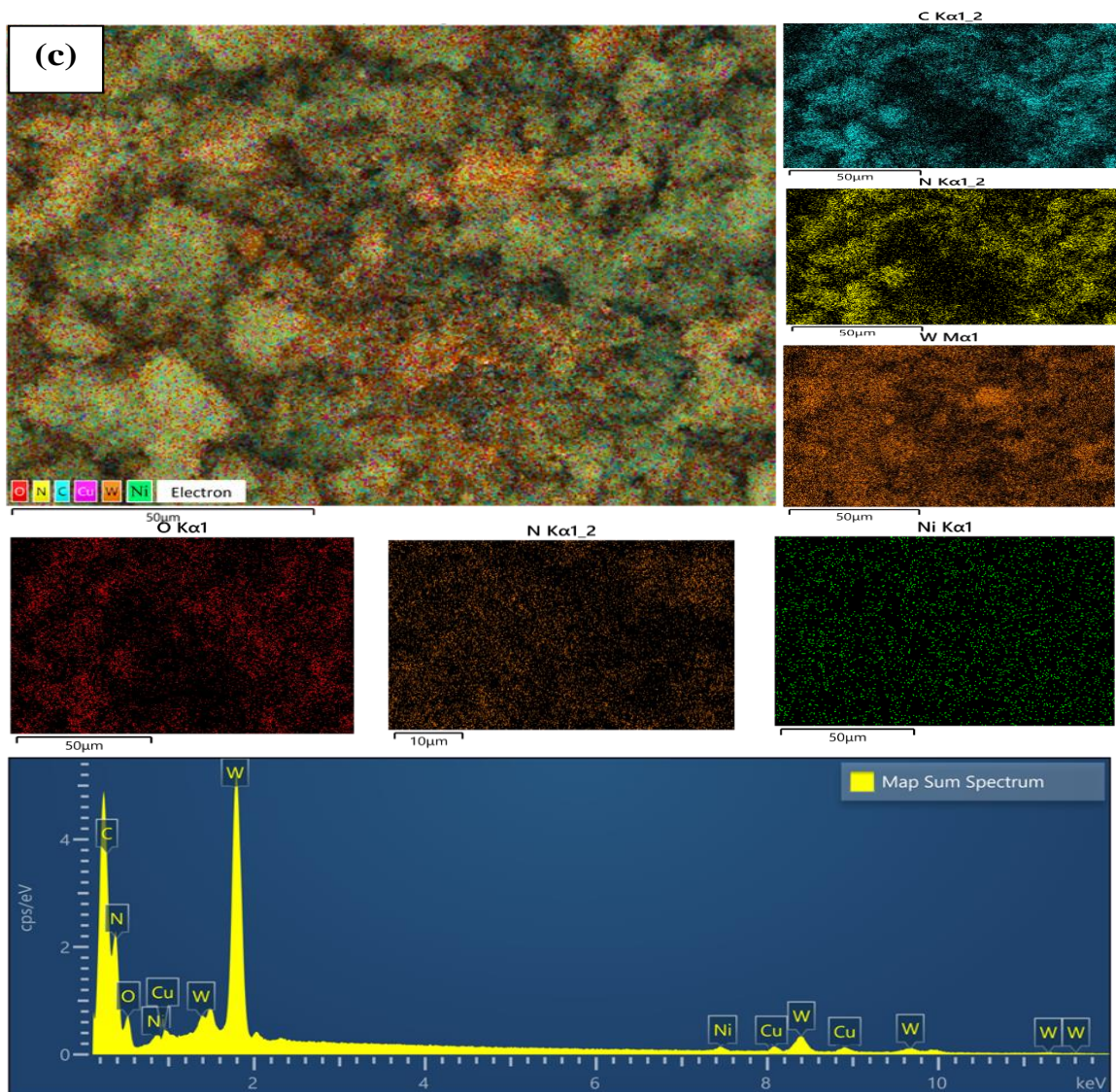


Hình 3.13. Ảnh SEM và TEM của các vật liệu (a) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và (c,d) 50CNWG

Kết quả nghiên cứu thành phần và sự phân bố các nguyên tố của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG bằng phương pháp SEM/EDS được trình bày trên Bảng 3.5 và Hình 3.14.

Ảnh xạ nguyên tố trong vùng được chọn ở ảnh SEM và phổ EDS (Hình 3.14) của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho thấy thành phần vật liệu chỉ chứa các phần tử C và N, còn của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> chứa các nguyên tố Cu, Ni, W và O, trong khi vật liệu 50CNWG xuất hiện cả 6 nguyên tố C, N, W, O, Ni và Cu và các nguyên tố này phân bố đồng nhất trong toàn bộ vật liệu. Thành phần phần trăm nguyên tố và phần trăm khối lượng trong các mẫu vật liệu được phân tích từ phương pháp tán xạ năng lượng tia X và phương pháp tính toán thực nghiệm (Bảng 3.5) là khá phù hợp.





Hình 3.14. Phổ EDS-Mapping nguyên tố của các vật liệu (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và (c) 50CNWG

Bảng 3.5. Thành phần các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG

Vật liệu	Thành phần nguyên tố	Phương pháp EDX		Tính toán lý thuyết	
		Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)	Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	43,48	39,75	42,86	39,14
	N	56,52	60,25	57,14	60,86

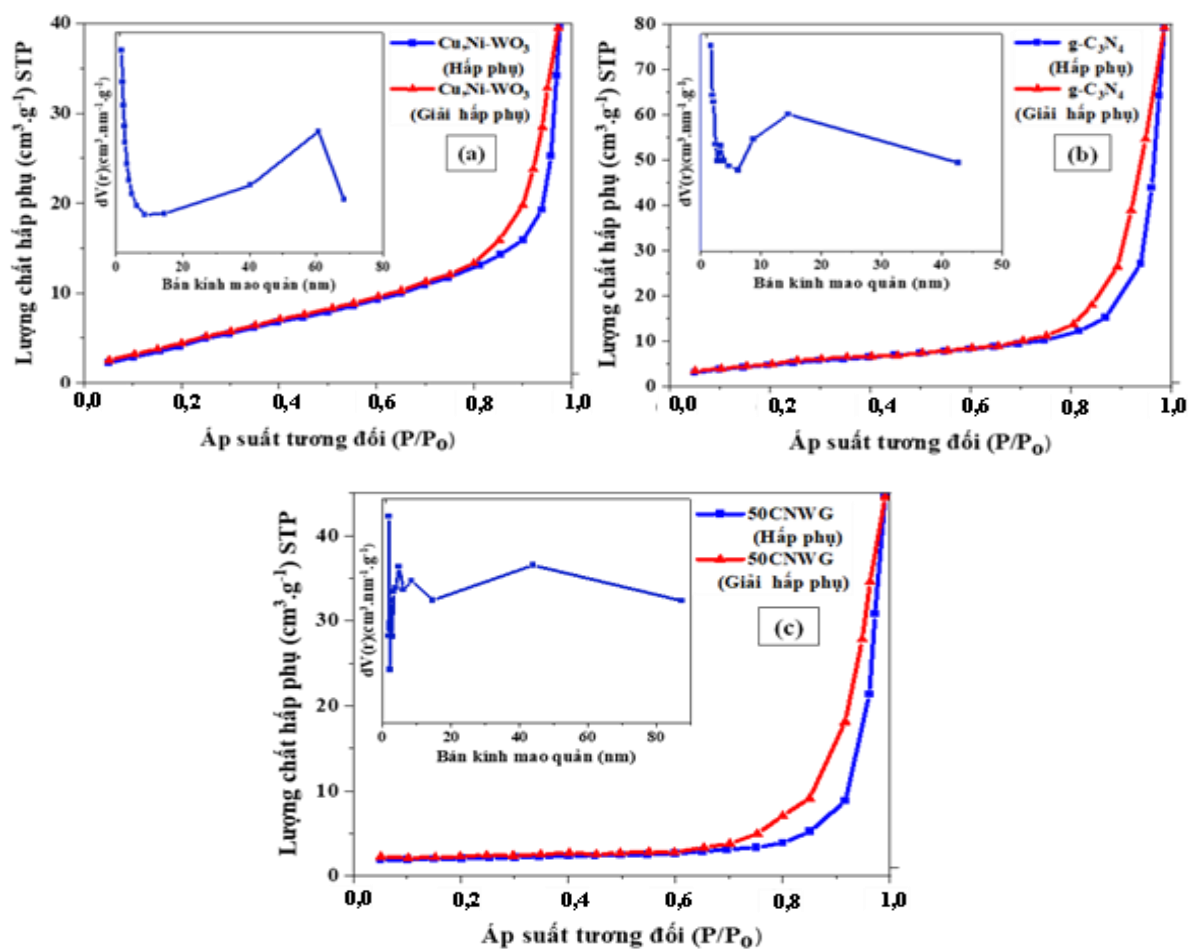
Vật liệu	Thành phần nguyên tố	Phương pháp EDX		Tính toán lý thuyết	
		Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)	Nguyên tố (%)	Khối lượng (%)
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	W	25,05	78,87	24,81	78,65
	O	74,22	20,34	74,44	20,54
	Cu	0,49	0,54	0,50	0,55
	Ni	0,24	0,25	0,25	0,26
50CNWG	C	39,65	26,87	38,49	26,08
	N	50,22	39,70	51,32	40,55
	W	2,54	26,35	2,53	26,25
	O	7,49	6,76	7,58	6,84
	Cu	0,07	0,22	0,05	0,19
	Ni	0,03	0,10	0,03	0,09

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ và đặc tính cấu trúc của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG được trình bày trên Hình 3.15 và Bảng 3.6.

Từ kết quả trên Hình 3.15 cho thấy các đường cong hấp phụ - giải hấp phụ của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG đều có hình dạng thuộc loại IV theo phân loại IUPAC, có vòng trễ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình [69].

Kết quả ở Bảng 3.6 cho thấy, vật liệu xúc tác g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, đây cũng là một trong những yếu tố làm cho khả năng hấp phụ của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cao hơn so với 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>. Khi vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> được phân bố đều và gắn kết chặt chẽ với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, đây là một vật liệu có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, do vậy, vật liệu lai ghép 50CNWG tổng hợp được đã có sự gia tăng đáng kể về diện tích bề mặt, làm tăng khả năng hấp phụ, điều này cũng góp phần làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 50CNWG so với vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> [69]. Đường cong phân bố kích thước mao quản của các vật liệu cho thấy, bán kính mao quản của 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG lần lượt là 1,73; 1,70 và 1,91 nm đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, điều này

phù hợp với kết quả về đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ  $N_2$  ở Hình 3.15. Sự phân bố kích thước mao quản thay đổi không đáng kể trong khi diện tích bề mặt của  $g-C_3N_4$  và 50CNWG lớn hơn rất nhiều cho thấy sự tăng lên của số lượng lỗ mao quản trong cấu trúc các vật liệu. Kết quả này cũng phù hợp với cấu trúc xốp trong ảnh SEM của vật liệu  $g-C_3N_4$  và 50CNWG.



Hình 3.15. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ  $N_2$  và đường cong phân bố kích thước mao quản của các vật liệu (a) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, (b)  $g-C_3N_4$  và (c) 50CNWG

Bảng 3.6. Đặc tính cấu trúc của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>,  $g-C_3N_4$ , 50CNWG

Vật liệu	Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> /g)	Bán kính mao quản trung bình (nm)
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	16,72	1,73
$g-C_3N_4$	46,23	1,70
50CNWG	23,48	1,91

### **3.2.3. Tính chất quang của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO<sub>3</sub>**

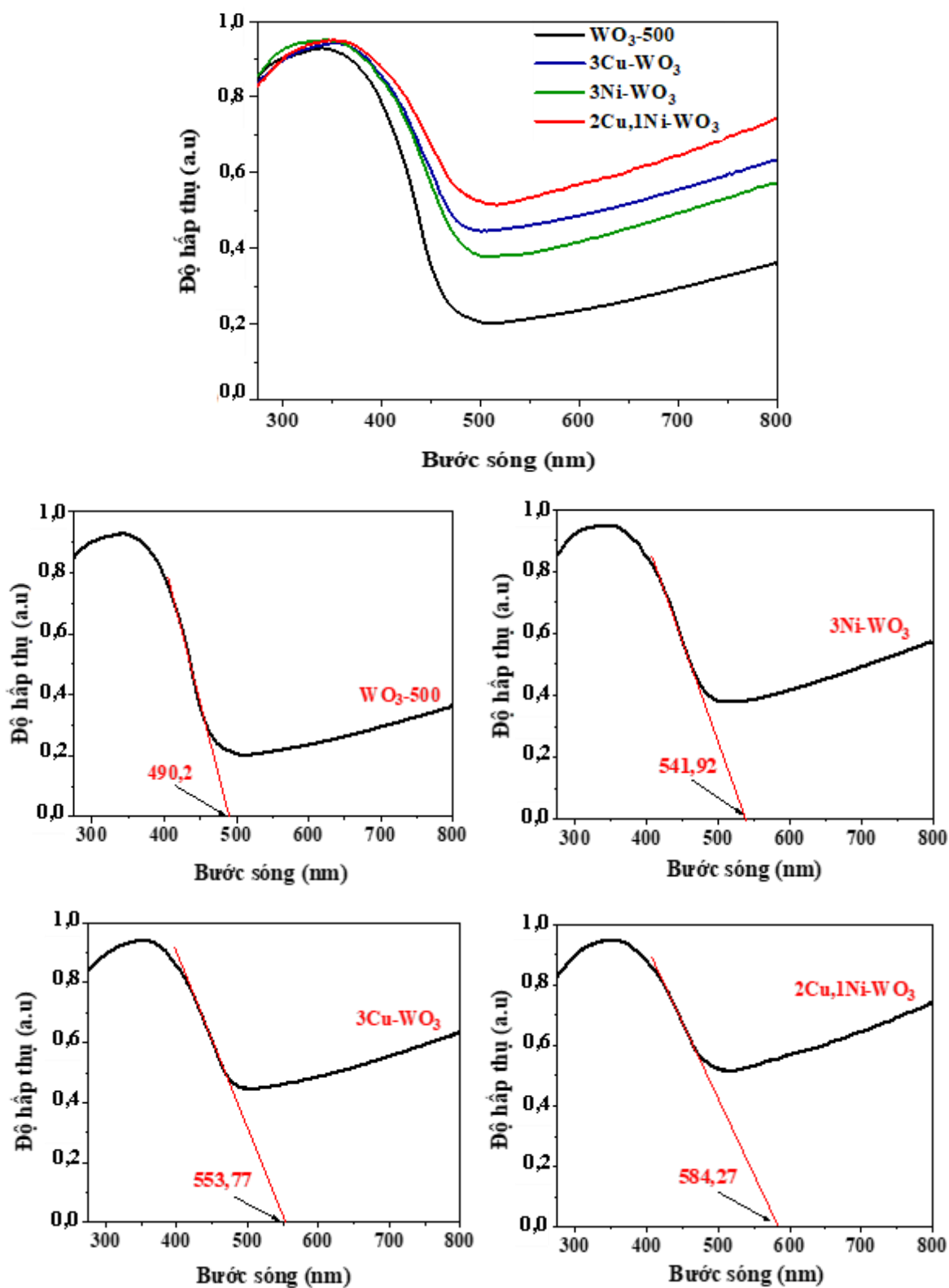
#### **3.2.3.1. Tính chất quang của các vật liệu pha tạp**

Tính chất quang là một tính chất không thể thiếu khi nghiên cứu bất kì vật liệu xúc tác quang nào và kết quả phân tích phổ UV-VIS-DRS có vai trò rất quan trọng. Kết quả nghiên cứu thu được từ phương pháp UV-VIS-DRS của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> được trình bày trên Hình 3.16 và Hình 3.17.

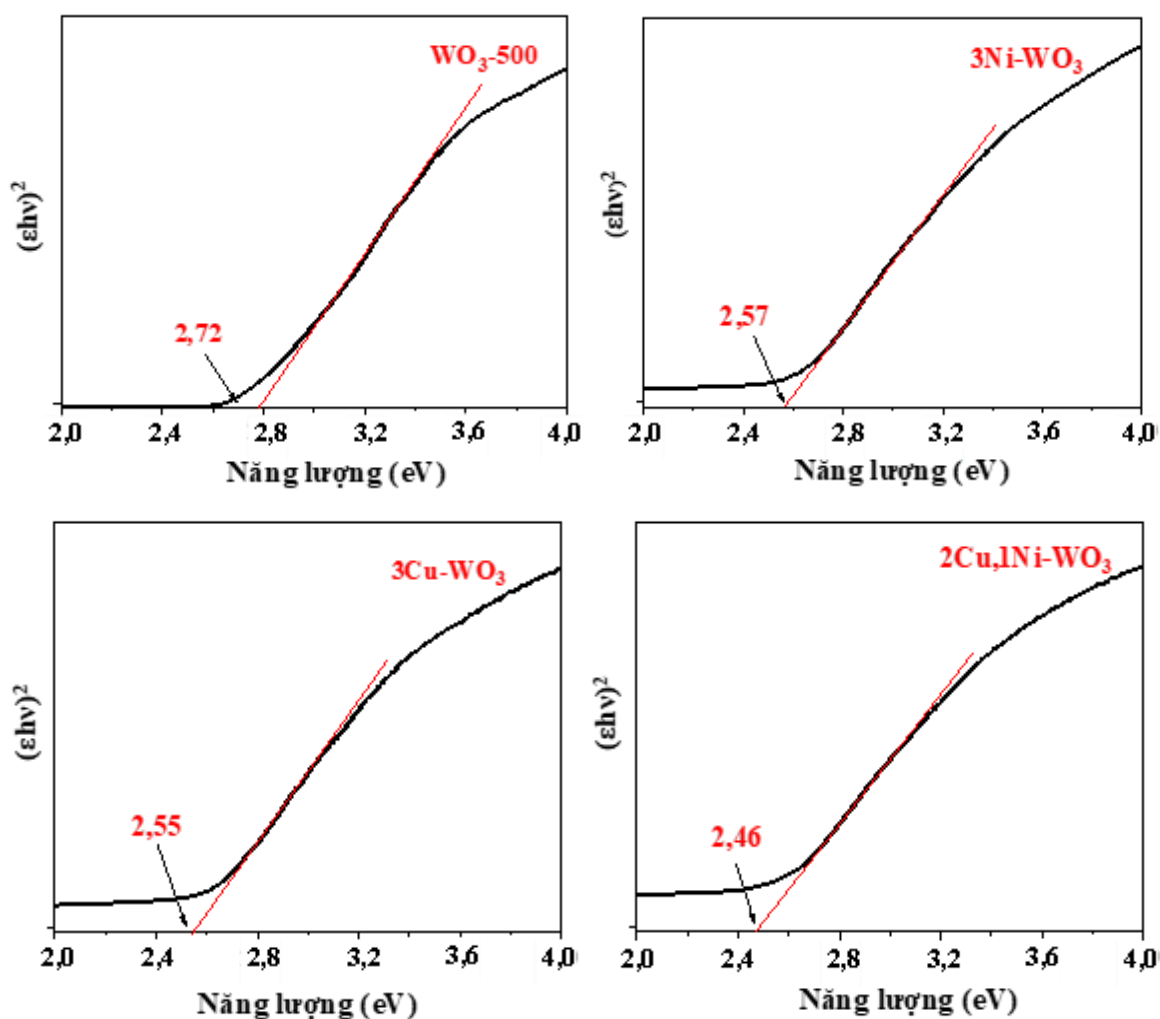
Từ kết quả thu được trên Hình 3.16 cho thấy các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp và đồng pha tạp đều có những cải thiện đáng kể về khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và bờ hấp thụ chuyển dịch hơn về phía vùng ánh sáng màu đỏ so với vật liệu WO<sub>3</sub> thuần túy. Vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng 3% Cu có khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến mạnh hơn và bờ hấp thụ chuyển dịch về vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn so với vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng 3% Ni. Tuy nhiên, vật liệu WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni, với tỉ lệ đồng pha tạp 2% Cu và 1% Ni thể hiện khả năng hấp thụ bức xạ vùng khả kiến mạnh nhất và bờ hấp thụ chuyển dịch nhiều nhất về phía ánh sáng màu đỏ.

Dựa trên phương trình Kubelka-Munk kết hợp với các đồ thị Tauc, xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu WO<sub>3</sub>-500, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, kết quả được trình bày trên Hình 3.17.

Từ kết quả trên Hình 3.17 cho thấy năng lượng vùng cấm của các mẫu WO<sub>3</sub> pha tạp và đồng pha tạp đều thấp hơn rất nhiều so với năng lượng vùng cấm của mẫu WO<sub>3</sub> thuần túy, tuy nhiên mẫu vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng 3% Cu có sự giảm năng lượng vùng cấm nhiều hơn so với mẫu vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng 3% Ni, mẫu vật liệu WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng 2% Cu và 1% Ni có sự giảm năng lượng vùng cấm nhiều nhất.



Hình 3.16. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$



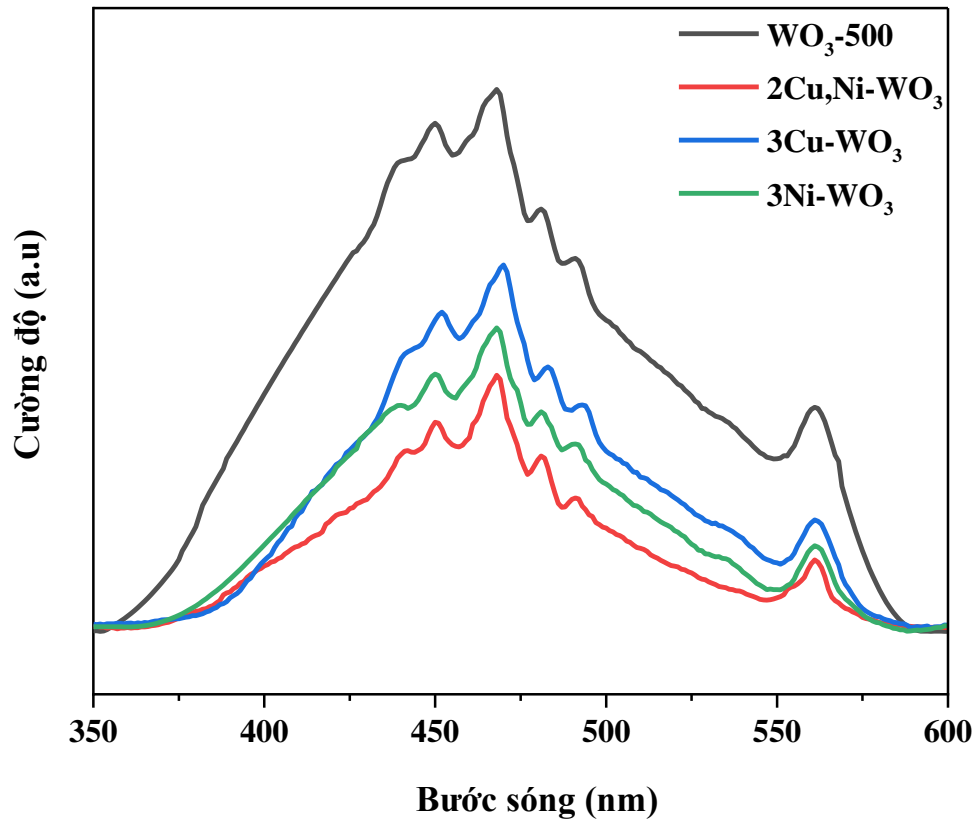
Hình 3.17. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$

Sự tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy, bờ hấp thụ chuyển dịch về phía ánh sáng có bước sóng dài hơn, sự giảm năng lượng vùng cấm của các vật liệu pha tạp bằng Cu hoặc Ni và đồng pha tạp bằng Cu và Ni khi so sánh với nhau và so sánh với vật liệu  $\text{WO}_3$  thuần túy vừa được trình bày ở trên có thể là do các nguyên nhân sau: (1) Cả Cu và Ni đều là các nguyên tố chuyển tiếp, có khả năng hấp thụ quang mạnh và thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng khả kiến, tuy nhiên, Cu thể hiện khả năng hấp thụ quang mạnh hơn và hấp thụ ở vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn so với Ni. Do vậy, khi pha tạp Cu và/hoặc Ni vào  $\text{WO}_3$ , thì Cu và/hoặc Ni đi vào trong cấu trúc tinh thể và có ảnh hưởng khác nhau đến khả năng hấp thụ quang và vùng ánh sáng hấp thụ của vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp và đồng pha tạp

tổng hợp được [114]; (2) Năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và Ni giảm mạnh, tuy nhiên,  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu có năng lượng vùng cấm giảm hơn so với  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni, đặc biệt  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni có sự giảm năng lượng vùng cấm nhiều nhất. Điều này có thể là do sự giảm thế năng vùng dẫn. Khi Cu và Ni được pha tạp vào  $\text{WO}_3$ , các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  đã thay thế một số phần tử  $\text{W}^{6+}$  của mạng, năng lượng các obitan của các nguyên tử giảm dần theo thứ tự: obitan-5d của W > obitan-3d của Ni > obitan-3d của Cu [40, 49, 138], do đó, thay bằng việc electron khi bị kích thích cần một năng lượng để nhảy từ obitan-2p của nguyên tử O lên obitan-5d của W thì electron chỉ cần một năng lượng nhỏ hơn để dịch chuyển lên obitan-3d của Cu (trong vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu) hoặc dịch chuyển lên obitan-3d của Ni (trong vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni) hoặc dịch chuyển lên obitan-3d của Cu, từ đó tiếp tục dịch chuyển lên obitan-3d của Ni (trong vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni) và cuối cùng là dịch chuyển lên obitan-5d của W. Ngoài ra, trong vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni, giữa các obitan-3d của Cu và Ni do có năng lượng gần nhau nên cũng xảy ra sự tổ hợp lại và cộng hưởng của các obitan. Do vậy, thế năng vùng dẫn của vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni giảm hơn thế năng vùng dẫn của vật liệu  $\text{WO}_3$  đơn pha tạp bằng Cu hoặc Ni [79, 100, 113]. Trong số các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp tổng hợp được, vật liệu  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$ , có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh nhất, được kỳ vọng sẽ cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất đối với sự phân hủy tetracycline.

Khi vật liệu xúc tác quang được kích thích bởi ánh sáng, các electron sau khi hấp thụ một lượng năng lượng nhất định sẽ tách ra khỏi lỗ trống ở vùng hóa trị và dịch chuyển lên vùng dẫn. Sau đó, các electron quang sinh ở vùng dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị tham gia vào các phản ứng quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên, song song với quá trình đó thì có một quá trình không mong muốn diễn ra làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu, đó là sự tái kết hợp của các electron và lỗ trống quang sinh. Do vậy, việc đánh giá khả năng tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh có ý nghĩa rất quan trọng đối với các vật liệu xúc tác

quang và tính chất này được nghiên cứu bằng phương pháp phổ quang phát quang. Kết quả phổ quang phát quang của các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  thu được khi các vật liệu được kích thích ở nhiệt độ phòng và bước sóng 328 nm được trình bày trên Hình 3.18.



Hình 3.18. Phổ quang phát quang của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -500,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$

Từ kết quả trên Hình 3.18 cho thấy hình dạng phổ quang phát quang của các mẫu  $\text{WO}_3$  pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni không thay đổi nhiều so với mẫu  $\text{WO}_3$  thuần túy. Phổ rộng trải dài từ bước sóng 350 nm đến 600 nm, với 5 đỉnh phát xạ ở các bước sóng 450,5; 470,0; 481,6; 492,1 và 561,3 nm tương ứng với các mức năng lượng 2,75; 2,64; 2,57; 2,52 và 2,21 eV thuộc các vùng quang phổ màu xanh và màu vàng. So với cường độ phổ phát xạ PL của mẫu  $\text{WO}_3$ , các mẫu đồng pha tạp bằng Cu và Ni và đơn pha tạp bằng Cu hoặc Ni đều có cường độ phát xạ thấp hơn, cụ thể thứ tự cường độ phát xạ:  $\text{WO}_3 > 3\text{Cu-WO}_3 > 3\text{Ni-WO}_3 > 2\text{Cu,1Ni-WO}_3$ . Quá trình phát xạ quang liên quan đến sự tái kết hợp của các hạt mang điện, các hạt electron và

lỗ trống quang sinh tái kết hợp càng nhiều thì cường độ phổ quang phát quang càng mạnh, hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu càng giảm. Như vậy, vật liệu pha tạp và đồng pha tạp có sự giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh so với  $\text{WO}_3$  thuần túy. Tuy nhiên, sự tái kết hợp của các hạt mang điện trong vật liệu đồng pha tạp bằng Cu và Ni giảm hơn so với vật liệu đơn pha tạp bằng Cu hoặc Ni và vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni lại giảm hơn vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu.

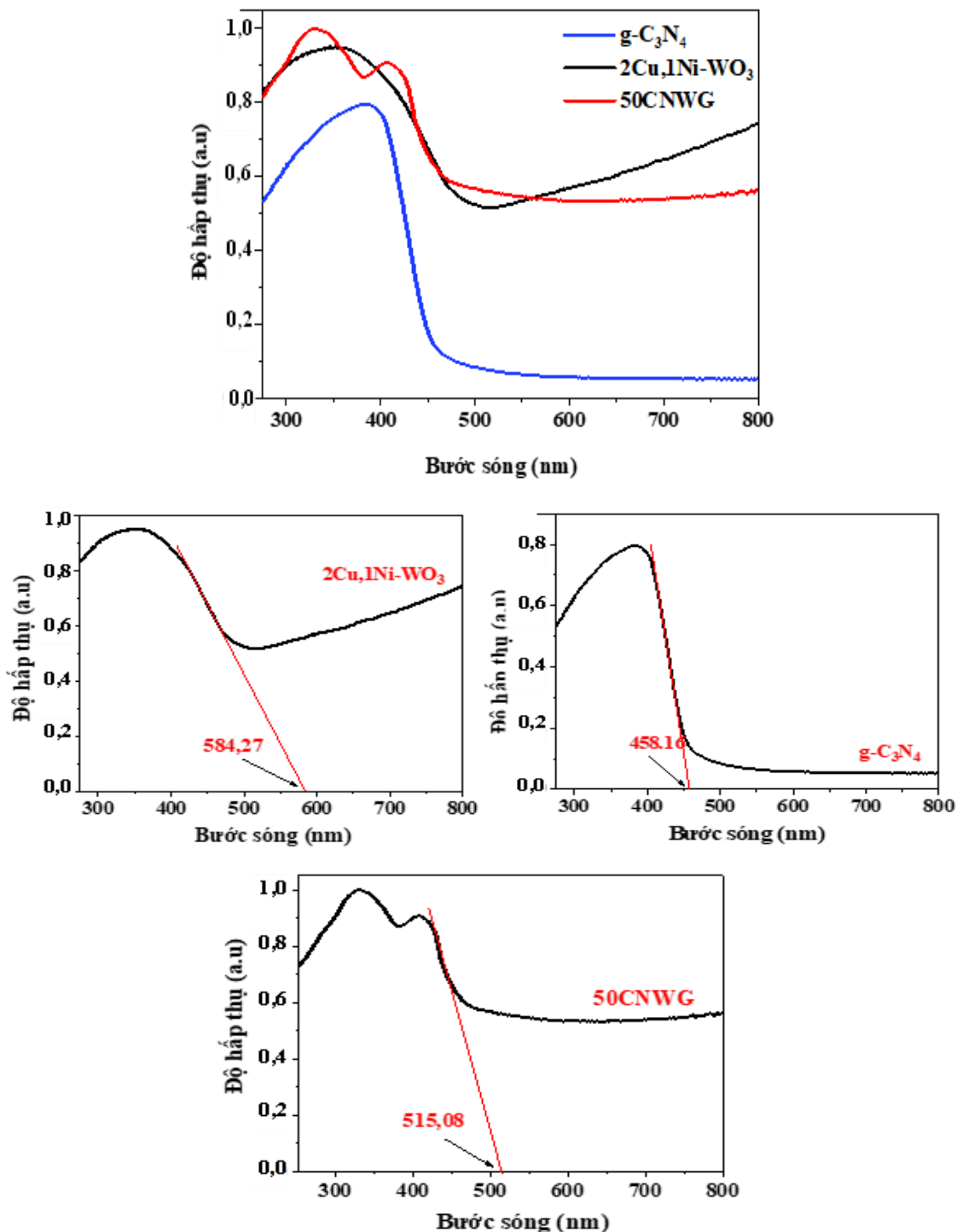
Kết quả nghiên cứu phổ quang phát quang của các vật liệu thu được ở trên có thể là do các ion  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Cu}^{2+}$  có vai trò bắt giữ các điện tử, trở thành các trung tâm bẫy electron, các electron sau khi bị kích thích, tách và nhảy lên vùng dẫn sẽ không thể dễ dàng quay trở lại vùng hóa trị để tái kết hợp với các lỗ trống quang sinh. Khả năng bắt giữ electron quang sinh của  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Cu}^{2+}$  cũng khác nhau. Trong vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu, dải dẫn của  $\text{Cu}^{2+}$  ở vị trí thấp hơn, ái lực với electron nhỏ hơn ( $\chi_{\text{Cu}} = 1,9 < \chi_{\text{Ni}} = 1,91$ ), kích thước hạt vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$  nhỏ hơn, do vậy electron dễ dàng tái kết hợp với lỗ trống hơn so với vật liệu  $3\text{Ni-WO}_3$ . Đối với vật liệu đồng pha tạp, thay vì việc electron dịch chuyển trực tiếp từ đáy vùng dẫn ứng với năng lượng obitan 3d của Ni hoặc Cu thì sẽ dịch chuyển từng bậc từ vị trí năng lượng obitan 3d của Ni đến obitan-3d của Cu để trở về dải hóa trị và tái kết hợp với lỗ trống và trên mỗi mức năng lượng của các nguyên tố đều xảy ra quá trình lưu giữ electron quang sinh, do vậy kéo dài thời gian tồn tại của các electron và lỗ trống quang sinh, tạo điều kiện thuận lợi cho các electron và lỗ trống tham gia vào các phản ứng oxi hóa khử phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh hấp thụ trên bề mặt vật liệu [65].

Từ các phân tích về tính chất quang của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp ở trên cho phép dự đoán các vật liệu  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$  và đặc biệt  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến.

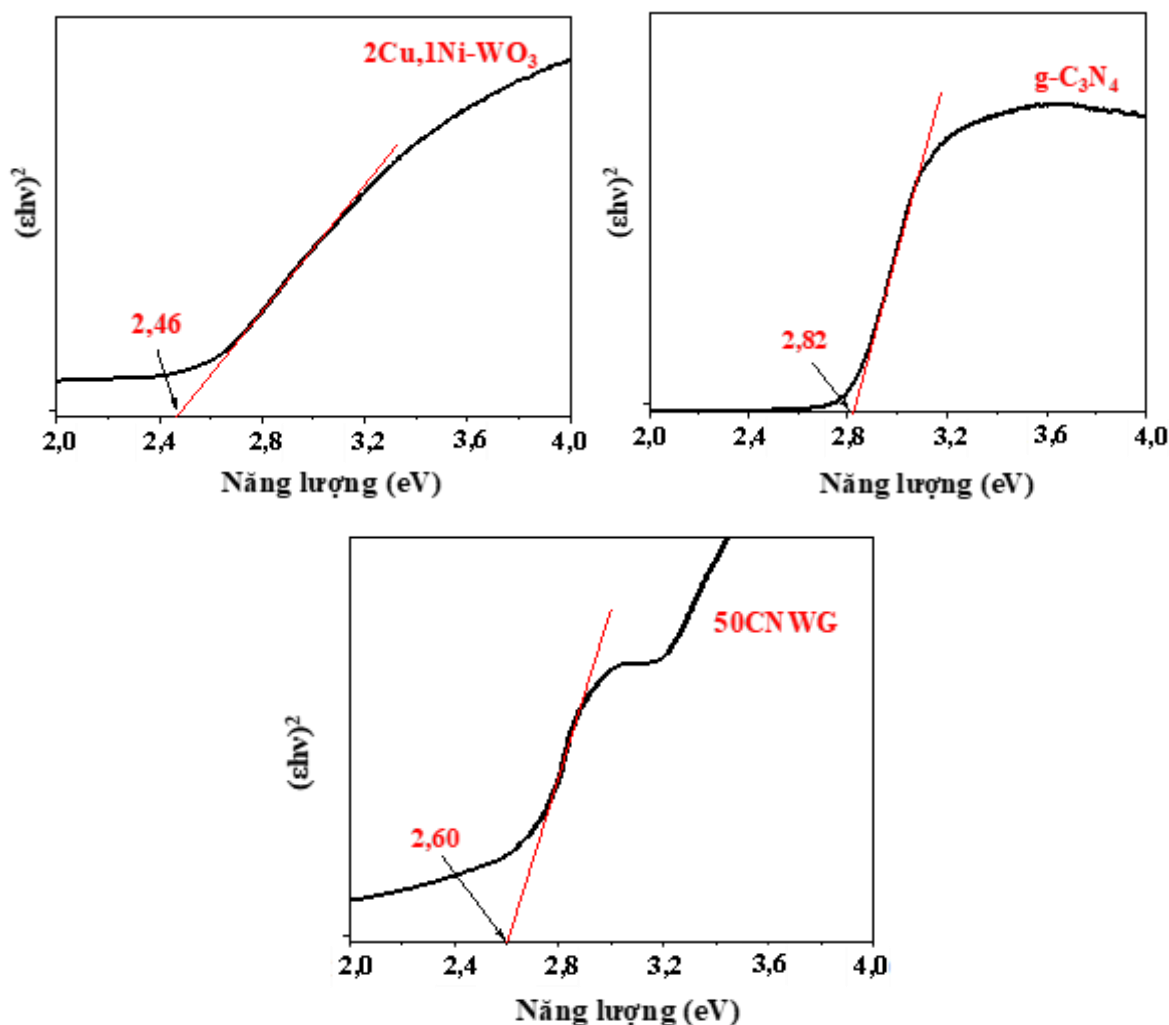
### *3.2.3.2. Tính chất quang của các vật liệu lai ghép*

Khả năng hấp thụ quang được nghiên cứu bằng phương pháp phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm được xác định dựa vào phương trình Kubelka-Munk kết hợp với đồ thị Tauc của vật liệu lai ghép tổng hợp được khi vật liệu  $\text{WO}_3$  vừa pha

tạp với Cu, Ni, vừa lai ghép với vật liệu  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (50CNWG), kết quả được trình bày trên các Hình 3.19 và Hình 3.20.



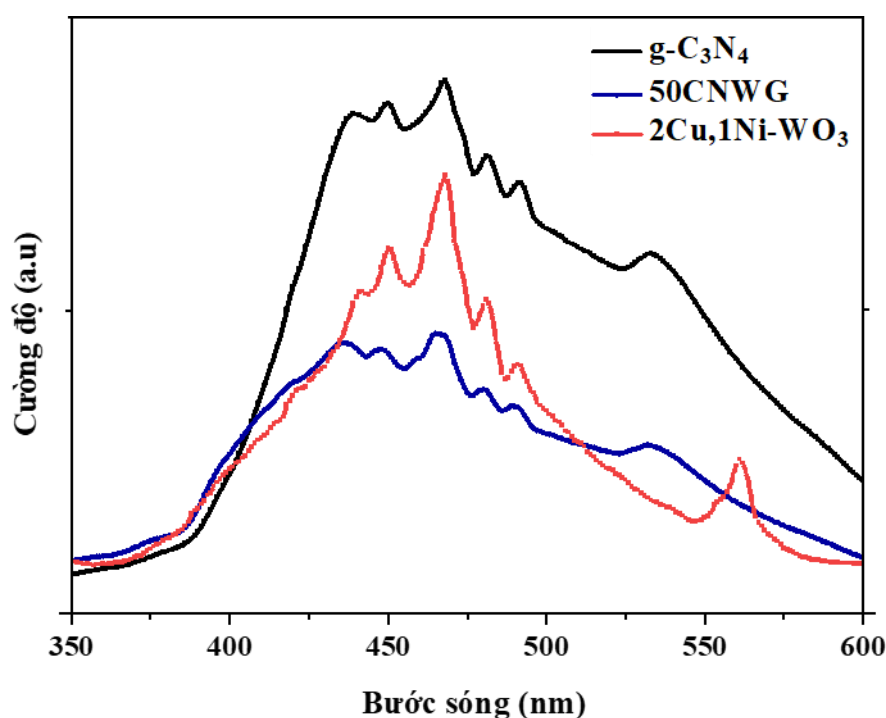
Hình 3.19. Phổ UV-VIS-DRS và bờ hấp thụ của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  và  $50\text{CNWG}$



Hình 3.20. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  và  $50\text{CNWG}$

Từ kết quả thu được trên Hình 3.19 và Hình 3.20 cho thấy vật liệu  $50\text{CNWG}$  có hình dạng phổ hấp thụ thể hiện sự gắn kết chặt chẽ giữa hai hợp phần  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni và  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ , đã tận dụng được các ưu điểm của vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu và Ni và  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ , năng lượng vùng cấm nhỏ, thể hiện khả năng hấp thụ quang mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến, bờ hấp thụ chuyển dịch về phía ánh sáng màu đỏ, phạm vi vùng ánh sáng hấp thụ được mở rộng hơn so với các vật liệu thành phần ban đầu.

Phổ quang phát quang (PL) của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $50\text{CNWG}$  thu được khi  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $50\text{CNWG}$  được kích thích ở bước sóng 200 nm,  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$  được kích thích ở bước sóng 328 nm và nhiệt độ phòng, được trình bày trên Hình 3.21.



Hình 3.21. Phổ quang phát quang của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 50CNWG

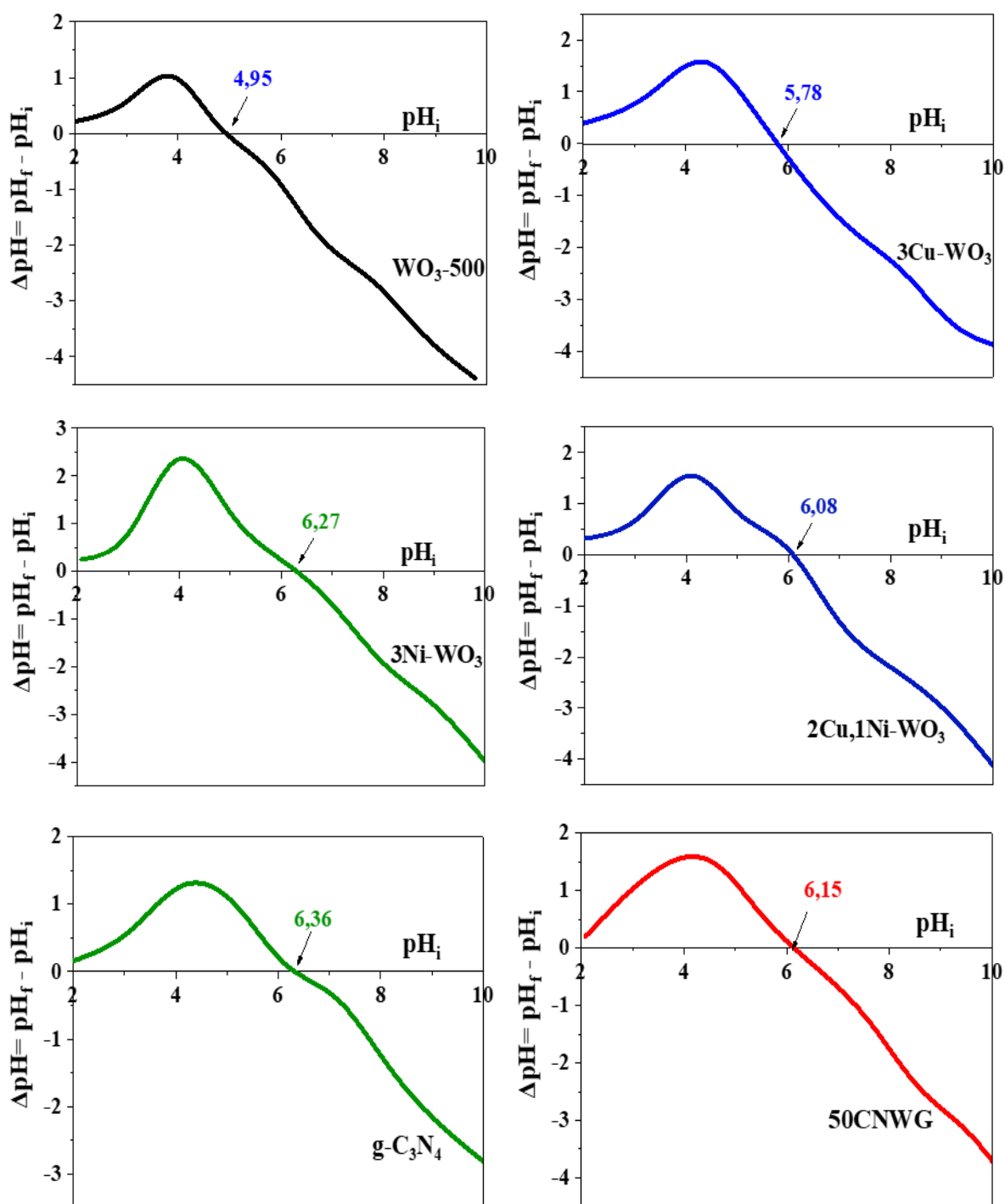
Kết quả phổ quang phát quang trên Hình 3.21 cho thấy hình dạng phổ quang phát quang của mẫu vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> lai ghép với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> không thay đổi nhiều so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thuần túy. Phổ rộng trải dài từ bước sóng 300 nm đến 650 nm, với 6 đỉnh phát xạ ở các bước sóng 438,1; 450,3; 468,0; 481,5; 492,2 và 532,6 nm tương ứng với các mức năng lượng 2,83; 2,75; 2,65; 2,58; 2,52 và 2,33 eV. So với cường độ phổ phát xạ PL của mẫu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mẫu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có cường độ phát xạ thấp hơn rất nhiều, điều đó chứng tỏ có sự giảm mạnh khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh so với vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thuần túy, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán electron và lỗ trống quang sinh ra bên ngoài bề mặt để tương tác với các chất ô nhiễm kháng sinh hấp phụ trên bề mặt vật liệu, tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm [69]. Điều này có thể là do có sự dịch chuyển electron từ vùng dẫn của WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni sang vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, do vậy hạn chế sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh của từng vật liệu riêng biệt. Ngoài ra, còn có vai trò bắt giữ electron quang sinh của các kim loại Cu và Ni đã pha tạp vào vật liệu WO<sub>3</sub>.

Như vậy, từ các kết quả về năng lượng vùng cấm, khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến, khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh đã phân tích ở trên, cho phép dự đoán vật liệu lai ghép 50CNWG sẽ có hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong vùng ánh sáng khả kiến.

#### **3.2.4. Điện tích bề mặt của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $WO_3$**

Điện tích bề mặt của vật liệu xúc tác quang trong môi trường có liên quan chặt chẽ đến khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm lên bề mặt vật liệu, do đó ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình quang xúc tác xử lý các chất kháng sinh ô nhiễm. Để nghiên cứu điện tích trên bề mặt các vật liệu  $WO_3$ , 3Cu- $WO_3$ , 3Ni- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$ , g- $C_3N_4$  và 50CNWG, nghiên cứu sinh đã tiến hành khảo sát giá trị điểm đẳng điện  $pH_{PZC}$  (chính là giá trị độ pH mà vật liệu không mang điện tích hoặc trung hòa điện tích) của các vật liệu trong môi trường dung dịch có độ pH khác nhau. Kết quả thu được trình bày trên Hình 3.22 và Bảng 3.7.

Từ kết quả trên Hình 3.22 và Bảng 3.7 cho thấy các vật liệu pha tạp Cu và Ni vào  $WO_3$  và lai ghép với g- $C_3N_4$  có bề mặt vật liệu thay đổi điện tích ở môi trường có độ pH gần với môi trường pH trung tính hơn so với  $WO_3$  thuần túy và theo thứ tự  $WO_3 < 3Cu-WO_3 < 2Cu,1Ni-WO_3 < 50CNWG < 3Ni-WO_3 < g-C_3N_4$ . Như vậy, khi các ion  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  đi vào trong cấu trúc vật liệu và thay thế một số ion  $W^{6+}$  đã tác động làm thay đổi điện tích bề mặt của vật liệu  $WO_3$ , tuy nhiên tác động ảnh hưởng của mỗi ion là khác nhau và các ion  $Cu^{2+}$  thể hiện tính axit trong dung dịch mạnh hơn các ion  $Ni^{2+}$ . Ngoài ra, điện tích bề mặt của vật liệu lai ghép 50CNWG thay đổi so với 2Cu,1Ni- $WO_3$  và g- $C_3N_4$  là do sự tác động lẫn nhau của các thành phần trong vật liệu lai ghép.



Hình 3.22. Đồ thị xác định điểm đẳng điện  $pH_{PZC}$  của các vật liệu  $WO_3-500$ ,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$ ,  $2Cu,1Ni-WO_3$ ,  $g-C_3N_4$  và  $50CNWG$

Bảng 3.7. Các giá trị pH của môi trường ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG

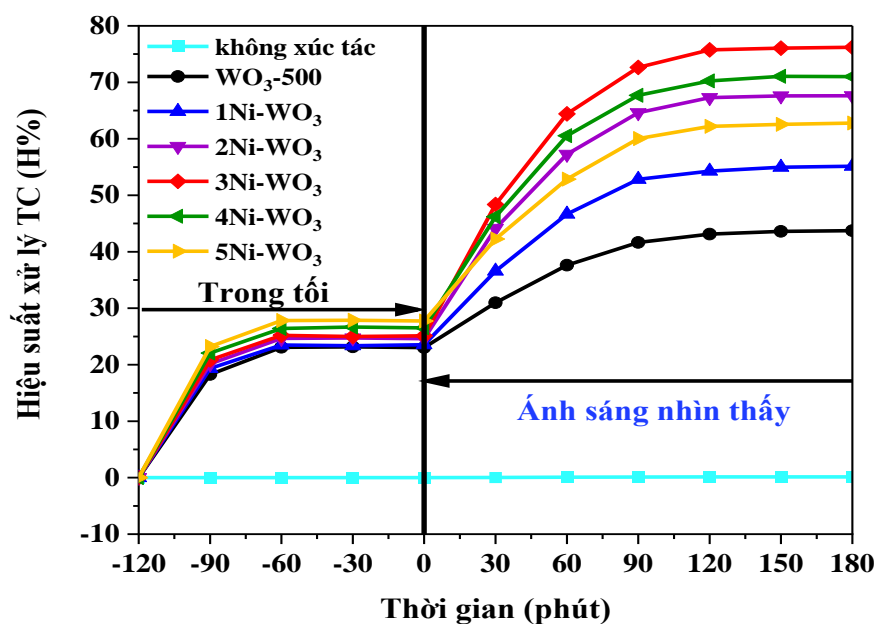
Vật liệu	pH môi trường		
	Bề mặt vật liệu trung hòa điện tích	Bề mặt vật liệu mang điện tích dương	Bề mặt vật liệu mang điện tích âm
WO <sub>3</sub> -500	4,95	pH < 4,95	pH > 4,95
3Cu-WO <sub>3</sub>	5,78	pH < 5,78	pH > 5,78
3Ni-WO <sub>3</sub>	6,27	pH < 6,27	pH > 6,27
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	6,08	pH < 6,08	pH > 6,08
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	6,36	pH < 6,36	pH > 6,36
50CNWG	6,15	pH < 6,15	pH > 6,15

### 3.3. Khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO<sub>3</sub>

#### 3.3.1. Khả năng xử lý tetracycline của vật liệu pha tạp

Việc loại bỏ tetracycline của các vật liệu tổng hợp được tiến hành trong các điều kiện thí nghiệm đã trình bày ở phần 2.4.1 và ở pH = 5 đối với các vật liệu WO<sub>3</sub> thuần túy, pH = 6 đối với các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Ni hoặc Cu và đồng pha tạp bằng Cu và Ni. Kết quả thu được trình bày trên Hình 3.23, 3.24 và 3.25.

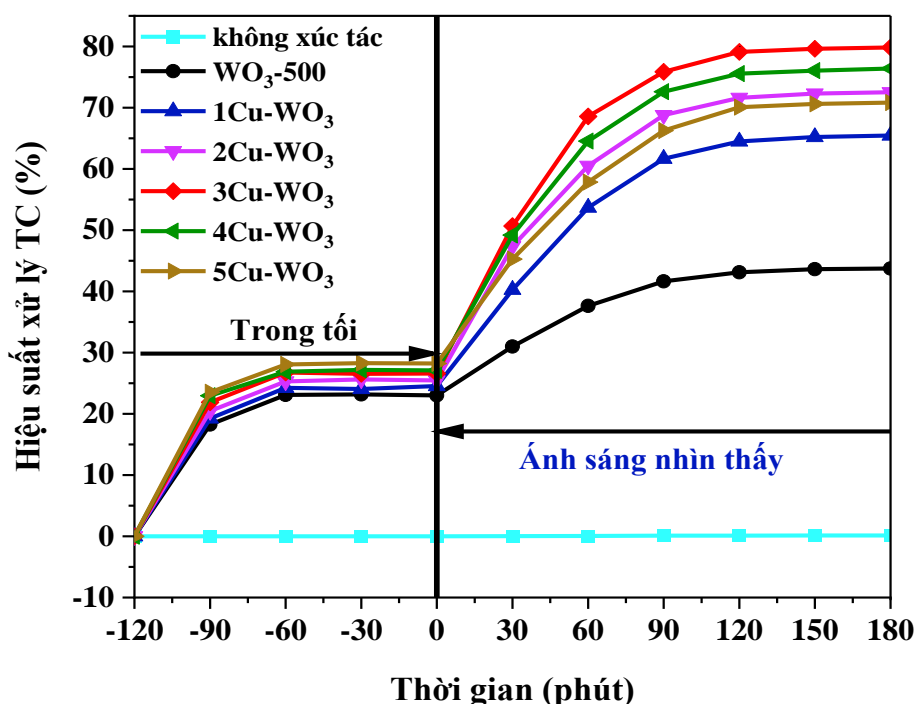
Từ kết quả trên các Hình 3.23, 3.24 và 3.25 cho thấy trong khoảng 60 phút trong bóng tối, quá trình hấp phụ-giải hấp phụ của các vật liệu đạt đến trạng thái cân bằng. Khả năng hấp phụ của vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và Ni cao hơn so với vật liệu WO<sub>3</sub> thuần túy. Đó là do khi pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni, diện tích bề mặt của các vật liệu tổng hợp được cải thiện đáng kể (Bảng 3.4). Trong điều kiện hỗn hợp phản ứng được chiếu sáng bằng ánh sáng nhìn thấy, khi không có chất xúc tác, khả năng tự quang phân của tetracycline xảy ra rất ít nên có thể bị bỏ qua. Ngược lại, khi sử dụng các vật liệu xúc tác quang, một lượng đáng kể tetracycline đã bị phân hủy. Hiệu quả quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni cải thiện hơn rất nhiều so với WO<sub>3</sub> thuần túy, tuy nhiên, mỗi vật liệu WO<sub>3</sub> biến tính tổng hợp có các đặc trưng vật liệu khác nhau nên đạt được hiệu quả xử lý tetracycline khác nhau.



Hình 3.23. Hiệu suất xử lý tetracycline (TC) của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500 và Ni-WO<sub>3</sub>

Từ kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Ni với các tỉ lệ pha tạp khác nhau (Hình 3.23) cho thấy các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Ni đều có sự cải thiện rõ rệt về hoạt tính quang xúc tác, với hiệu suất xử lý tetracycline cụ thể đạt được của các vật liệu WO<sub>3</sub>, 1Ni-WO<sub>3</sub>, 2Ni-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 4Ni-WO<sub>3</sub> và 5Ni-WO<sub>3</sub> tương ứng là 43,74; 55,15; 67,62; 76,21; 71,02 và 62,78 % (Phụ lục 5). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X (Phụ lục 18), phổ UV-VIS-DRS (Phụ lục 19), phổ quang phát quang (Phụ lục 20) của vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Ni. Điều này là do khi các tạp chất Ni được pha tạp vào WO<sub>3</sub> giúp sự giảm năng lượng vùng cấm, cải thiện hơn khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, phạm vi hấp thụ chuyển dịch về phía vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn (Phụ lục 19), giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống (Phụ lục 20), tăng diện tích bề mặt (Bảng 3.4), tăng khả năng hấp phụ, do đó tạo ra một lượng lớn các electron và lỗ trống quang sinh. Ngoài ra, các tác nhân pha tạp Ni còn hoạt động như các bẫy điện tử, cản trở sự tái kết hợp giữa electron-lỗ trống quang sinh, làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Vì vậy, hiệu quả quang xúc tác phân hủy tetracycline của Ni-WO<sub>3</sub> cao hơn nhiều so với WO<sub>3</sub> thuần túy. Quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của mẫu Ni-WO<sub>3</sub> tăng khi hàm lượng pha tạp Ni tăng lên tới 3%. Chất xúc tác quang 3Ni-WO<sub>3</sub> có hiệu

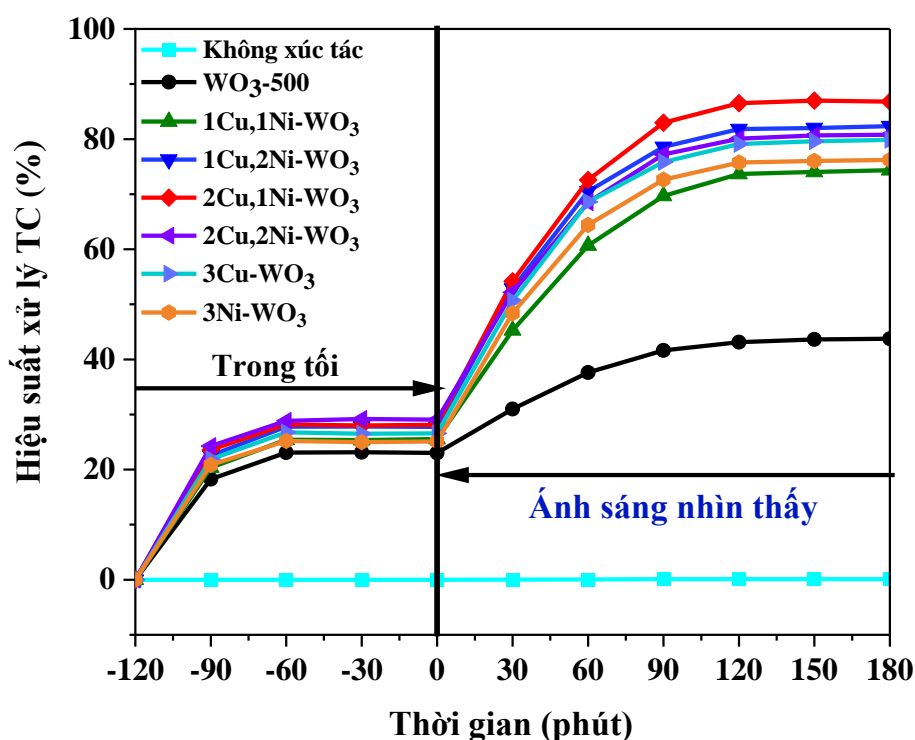
suất xử lý tetracycline cao nhất (xấp xỉ 76,21 %), đây cũng là vật liệu có năng lượng vùng cấm thấp nhất, khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến mạnh nhất, phạm vi hấp thụ mở rộng sang vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn (Phụ lục 19), khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh nhỏ nhất (Phụ lục 20). Điều này là do lượng Ni pha tạp đi vào trong cấu trúc, thay thế  $W^{6+}$  của  $WO_3$  có giới hạn nhất định (3 %). Khi chưa đạt tới giới hạn pha tạp, hàm lượng Ni thêm vào tăng lên giúp cải thiện hiệu quả phân tách, giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, thúc đẩy hoạt tính quang xúc tác của vật liệu  $WO_3$ . Tuy nhiên, khi vượt quá giá trị giới hạn (3 %), việc sử dụng thêm Ni (4 và 5%) sẽ làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp do: (1) Ni sẽ lắng đọng ion kim loại trên bề mặt  $WO_3$  chứ không đi vào trong mạng tinh thể, khi bị nung sẽ tạo thành NiO (Phụ lục 18), do đó sẽ ngăn chặn ánh sáng nhìn thấy tới bề mặt  $WO_3$ , dẫn đến giảm khả năng hấp thụ ánh sáng để phân tách cặp electron và lỗ trống; (2) Năng lượng vùng cấm của NiO xấp xỉ 3,4 eV [57], góp phần làm tăng nhẹ năng lượng vùng cấm của vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Ni; (3) Khi lượng Ni pha tạp vượt quá giới hạn cho phép (3 %) còn trở thành trung tâm tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh [65].



Hình 3.24. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu  $WO_3$ -500 và Cu- $WO_3$

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu ở các tỉ lệ pha tạp khác nhau (Hình 3.24) cũng chứng minh rằng các vật liệu quang xúc tác  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu xử lý tetracycline hiệu quả hơn nhiều so với  $\text{WO}_3$  thuần túy và hiệu quả hơn so với các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni. Cụ thể, hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3$ , 1Cu- $\text{WO}_3$ , 2Cu- $\text{WO}_3$ , 3Cu- $\text{WO}_3$ , 4Cu- $\text{WO}_3$  và 5Cu- $\text{WO}_3$  lần lượt là 43,65; 65,46; 72,52; 79,85; 76,39 và 70,84%. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu đặc trưng của các vật liệu Cu- $\text{WO}_3$  bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (Phụ lục 21), phổ UV-VIS-DRS (Phụ lục 22), phổ quang phát quang (Phụ lục 23). Điều này được giải thích là do chất pha tạp Cu đã làm thu hẹp hơn khoảng cách vùng cấm, tăng diện tích bề mặt, tăng khả năng hấp phụ so với  $\text{WO}_3$  thuần túy và cả so với trường hợp sử dụng chất pha tạp Ni (Phụ lục 19, 22, Bảng 3.4), có sự giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh (Phụ lục 23) và làm gia tăng sự phân tách cặp lỗ trống – electron, do đó, Cu- $\text{WO}_3$  đã tạo ra một lượng lớn electron và lỗ trống để phân hủy tetracycline một cách hiệu quả. Trong số các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu với các tỉ lệ khác nhau, thì vật liệu 3Cu- $\text{WO}_3$  (tỷ lệ pha tạp Cu là 3 % mol) là thể hiện khả năng quang xúc tác phân hủy tetracycline tốt nhất (79,85 %). Có thể thấy, khi tỷ lệ pha tạp Cu vượt quá 3 % thì hiệu suất phân hủy của vật liệu pha tạp giảm mặc dù năng lượng vùng cấm của các vật liệu 4Cu- $\text{WO}_3$  và 5Cu- $\text{WO}_3$  còn giảm nhẹ hơn một chút so với vật liệu 3Cu- $\text{WO}_3$ . Điều này là do khi lượng Cu pha tạp vượt quá giới hạn nhất định (3 %), các ion Cu không còn tiếp tục đi vào trong cấu trúc của  $\text{WO}_3$  và thay thế  $\text{W}^{6+}$  nữa mà bám lại trên bề mặt vật liệu, khi nung hình thành CuO (Phụ lục 21). Sự hình thành CuO phân bố trên bề mặt  $\text{WO}_3$  đã ngăn cản sự tiếp xúc ánh sáng của vật liệu, dẫn đến giảm khả năng hấp thụ ánh sáng để phân tách cặp electron và lỗ trống, giảm hiệu quả phân hủy quang xúc tác [20]. Sự có mặt của CuO cũng là nguyên nhân làm giảm nhẹ năng lượng vùng cấm của các vật liệu 4Cu- $\text{WO}_3$  và 5Cu- $\text{WO}_3$  so với vật liệu 3Cu- $\text{WO}_3$  do năng lượng vùng cấm của CuO xấp xỉ 2,1 eV [56, 22]. Mặc dù, năng lượng vùng cấm của các vật liệu 4Cu- $\text{WO}_3$  và 5Cu- $\text{WO}_3$  thấp hơn so với vật liệu 3Cu- $\text{WO}_3$  nhưng hiệu quả xử lý tetracycline vẫn giảm hơn, đó là do hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu còn bị chi phối bởi sự tái kết hợp giữa electron và lỗ trống của các vật liệu. Các vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu đều có sự giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống so với vật liệu  $\text{WO}_3$

thuần túy, giảm nhất là vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$  (Phụ lục 23). Nguyên nhân là do vai trò bắt giữa electron của các ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Các ion  $\text{Cu}^{2+}$  có các obitan chứa electron độc thân ( $3d^9$ ) nên chúng dễ dàng bắt giữ các electron quang điện trở thành ion  $\text{Cu}^+$  có cấu trúc điện tử bão hòa cùng ( $3d^{10}$ ). Các electron quang sinh sẽ không thể dễ dàng quay trở lại vùng hóa trị để tái kết hợp với các lỗ trống. Do vậy, các tạp chất Cu sẽ trở thành trung tâm phân tách của các điện tử và lỗ trống, cản trở sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, khi hàm lượng ion  $\text{Cu}^{2+}$  vượt quá giới hạn lượng pha tạp (3 %), lượng kim loại pha tạp vào vật liệu lại trở thành trung tâm tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh [65], làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp.



Hình 3.25. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-WO}_3$

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni với các tỉ lệ đồng pha tạp khác nhau (Hình 3.25) cho thấy trong điều kiện hỗn hợp phản ứng được chiếu sáng bằng ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni cao hơn nhiều so với vật liệu  $\text{WO}_3$  thuần túy, trong đó hoạt tính quang xúc

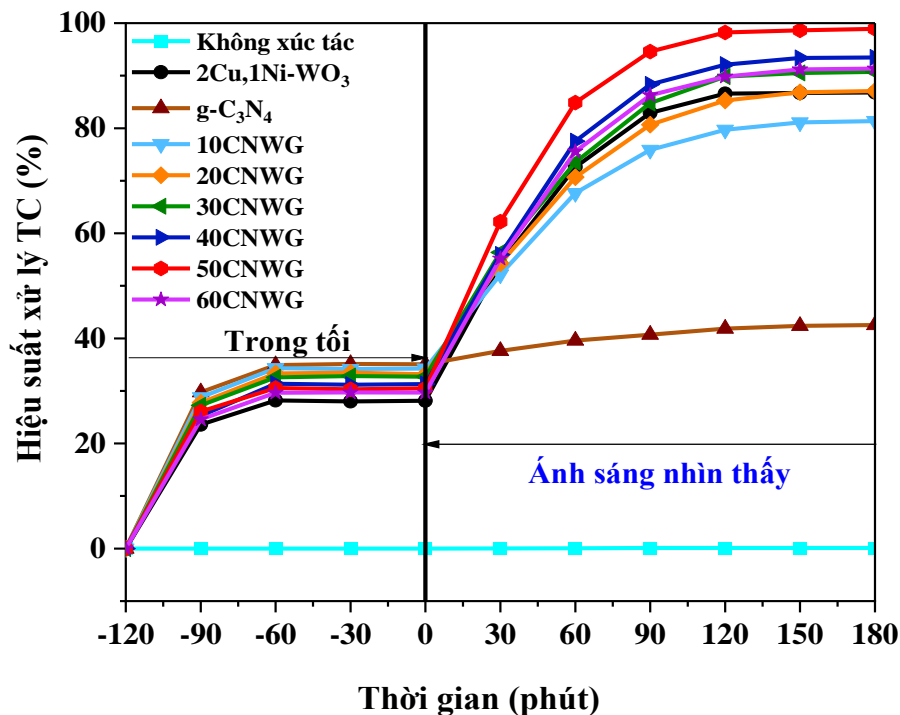
tác của vật liệu đồng pha tạp  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$  thể hiện vượt trội nhất, thậm chí hơn cả so với vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng 3% Cu hoặc 3% Ni. Cụ thể, hiệu suất phân hủy tetracycline của các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $1\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $1\text{Cu}, 2\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$  và  $2\text{Cu}, 2\text{Ni}-\text{WO}_3$  lần lượt là 43,7; 74,36; 82,36; 86,81 và 80,79% (Phụ lục 7). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm (Phụ lục 24), phổ quang phát quang (Phụ lục 25), diện tích bề mặt (Bảng 3.4), khả năng hấp phụ của các vật liệu và các công trình đã công bố [79, 100]. Điều này có thể được giải thích như sau: hoạt tính quang xúc tác của vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni trong vùng ánh sáng khả kiến vượt trội hơn so với vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu hoặc Ni và vật liệu  $\text{WO}_3$  thuần túy là do sự tác động ảnh hưởng lẫn nhau và hiệu ứng cộng hưởng liên quan đến vị trí dải năng lượng của các obitan-d của các nguyên tố Cu, Ni và W (đã được trình bày trong phần 3.2.3) dẫn đến các vật liệu đồng pha tạp bằng Cu và Ni có bờ hấp thụ chuyển dịch mạnh hơn về phía ánh sáng màu đỏ, khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến tốt hơn, năng lượng vùng cấm nhỏ hơn nên mở rộng hơn vùng ánh sáng kích thích (Phụ lục 24), các bẫy electron hoạt động hiệu quả hơn thúc đẩy hơn quá trình phân tách cặp electron/lỗ trống và làm giảm hơn sự tái kết hợp của các hạt mang điện (Phụ lục 25), diện tích bề mặt và diện tích lỗ mao quản tăng lên (Bảng 3.4), làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu và tăng vị trí trung tâm hoạt động của xúc tác và tăng khả năng tiếp xúc giữa các chất tạo điều kiện thuận lợi hơn cho các phản ứng oxi hóa khử diễn ra [100, 113]. Mặc dù giữa các obitan-3d của Cu và Ni do có năng lượng gần nhau xảy ra sự tổ hợp lại và cộng hưởng của các obitan, tuy nhiên một tỉ lệ đồng pha tạp nhất định sẽ cho hiệu quả tác động và cộng hưởng tốt nhất [79, 100, 113]. Ngoài ra, khi lượng đồng pha tạp nhỏ hơn tỉ lệ tối ưu (2% Cu và 1% Ni), các tạp chất là trung tâm phân tách các điện tử và lỗ trống, cản trở sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, còn khi tỉ lệ pha tạp vượt quá ngưỡng tối ưu, tại vị trí pha tạp lại trở thành các trung tâm tái kết hợp của các hạt mang điện, do đó cường độ phát xạ quang lại tăng lên, khả năng tái kết hợp của các hạt mang điện tăng lên [65] (Phụ lục 25). Do vậy,

vật liệu  $\text{WO}_3$  có tỉ lệ mol đồng pha tạp là 2% Cu và 1% Ni thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao nhất.

Bên cạnh đó, qua tài liệu nghiên cứu cho thấy hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu tổng hợp trên cơ sở  $\text{WO}_3$  còn được tăng cường bởi đặc tính oxy hóa khử của  $\text{WO}_3$ . Cụ thể, do sự thay đổi trạng thái hóa trị của  $\text{W}^{6+}$  đã giúp tăng cường khả năng tạo ra các gốc tự do, tăng cường khả năng tách cặp electron-lỗ trống, ngăn chặn sự tái hợp của chúng, tăng cường khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ [61].

### 3.3.2. Khả năng xử lý tetracycline của vật liệu lai ghép

Kết quả thực nghiệm khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  và các vật liệu lai ghép  $\text{Cu},\text{Ni}-\text{WO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  (CNWG) ở các tỉ lệ lai ghép khác nhau trong điều kiện môi trường pH = 6 được trình bày trên Hình 3.26.



Hình 3.26. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  và CNWG

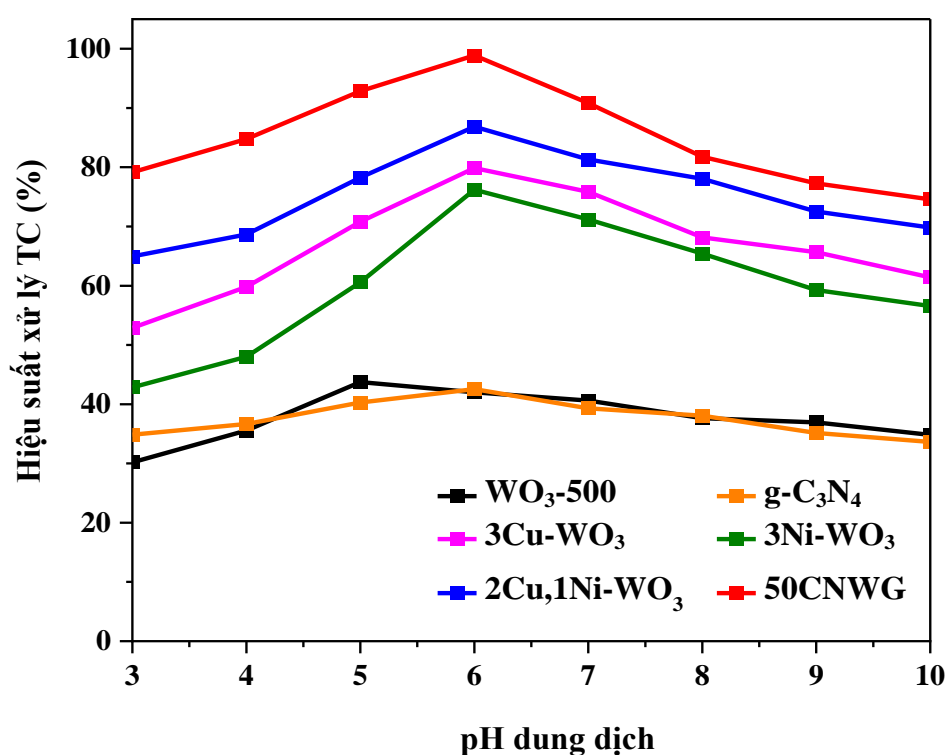
Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu trên Hình 3.26 cho thấy trong khoảng 60 phút trong bóng tối, quá trình hấp phụ-giải hấp phụ của các

vật liệu đạt đến trạng thái cân bằng. Do có ảnh hưởng của hai kim loại pha tạp, đặc biệt là diện tích bề mặt lớn của hợp phần g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nên khi WO<sub>3</sub> được đồng pha tạp bằng Cu và Ni, phân tán và lai ghép với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể khả năng hấp phụ tăng lên rõ rệt so với vật liệu không lai ghép và pha tạp thuần túy. Trong điều kiện hỗn hợp phản ứng được kích thích bằng ánh sáng khả kiến, khi không có chất xúc tác, khả năng tự quang phân của tetracycline xảy ra rất ít nên có thể bỏ qua, ngược lại khi có mặt của các vật liệu xúc tác, quá trình phản ứng oxi hóa khử diễn ra mạnh, đặc biệt là sự có mặt của các vật liệu lai ghép, hiệu suất phân hủy tetracycline tăng mạnh, thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội so với các vật liệu riêng lẻ WO<sub>3</sub> (86,79 %) và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (42,54 %). Cụ thể, vật liệu 50CNWG cho hiệu quả phân hủy tetracycline cao nhất với hiệu suất 98,92 %, còn các vật liệu lai ghép 10CNWG, 20CNWG, 30CNWG, 40CNWG và 60CNWG cho hiệu suất xử lý tetracycline lần lượt đạt 81,36%; 87,09%; 90,72%; 93,45% và 91,36%. Kết quả này cũng rất phù hợp với kết quả nghiên cứu phổ UV-VIS-DRS (Phụ lục 26), phổ quang phát quang (Phụ lục 27), diện tích bề mặt riêng (Bảng 3.6). Vật liệu lai ghép đã tận dụng được các ưu điểm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni và khắc phục được nhược điểm của từng vật liệu riêng lẻ, đó là: (1) Năng lượng vùng cấm của các vật liệu thành phần nhỏ, khả năng hấp thụ quang mạnh, vùng hấp thụ quang được mở rộng hơn; (2) Tăng diện tích bề mặt dẫn tới tăng khả năng hấp phụ (giai đoạn đầu của quá trình quang xúc tác), tăng khả năng tiếp xúc giữa các chất, tăng vị trí phản ứng oxi hóa khử diễn ra trên bề mặt của các vật liệu lai ghép so với WO<sub>3</sub>; (3) Khắc phục được nhược điểm tái kết hợp nhanh của các vật liệu riêng lẻ và thúc đẩy khả năng phân tách cặp electron và lỗ trống do sự phối hợp hỗ trợ lẫn nhau giữa 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, các electron từ vùng dẫn của 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> dịch chuyển sang vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, thêm vào đó là khả năng bắt giữ electron của các ion pha tạp Cu<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup>; (4) Vật liệu lai ghép tận dụng được cả electron quang sinh ở vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và lỗ trống ở vùng hóa trị của WO<sub>3</sub> đều tham gia vào các phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt vật liệu [69].

### 3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý tetracycline

#### 3.4.1. Ảnh hưởng của pH

Trong phản ứng quang xúc tác, pH của môi trường là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh. Khảo sát ảnh hưởng của pH để tìm ra pH tối ưu cho hiệu suất xử lý cao nhất là điều rất cần thiết. Do vậy, trong luận án này, nghiên cứu sinh đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  và  $50\text{CNWG}$ , kết quả được trình bày trên Hình 3.27.



Hình 3.27. Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  và  $50\text{CNWG}$

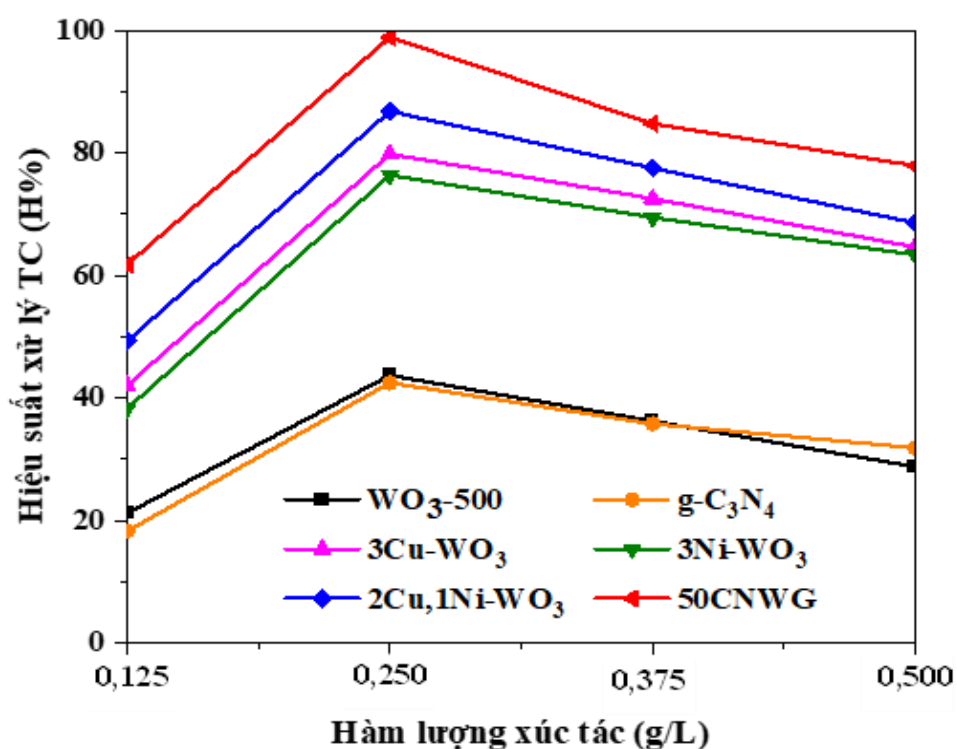
Từ kết quả thu được trên Hình 3.27 cho thấy trong phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh tetracycline, vật liệu  $\text{WO}_3$  cho hiệu suất cao nhất (43,742 %) tại pH = 5, các vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  và  $50\text{CNWG}$  cho hiệu suất cao nhất, lần lượt tương ứng là 42,54; 79,86; 76,21; 86,84 và 98,87 % tại pH = 6. Như vậy, vật liệu  $\text{WO}_3$  có pH phù hợp là 5 và các vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni, vật liệu lai ghép  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni kết hợp với

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có pH phù hợp là 6. Do vậy, khi WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni và vật liệu lai ghép WO<sub>3</sub> đồng pha tạp bằng Cu và Ni với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thì giá trị pH phù hợp tiến gần hơn với môi trường trung tính. Điều này có thể giải thích như sau: (1) Từ cơ chế phản ứng quang xúc tác của các vật liệu WO<sub>3</sub> biến tính (phần 3.4.6) cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu này xảy ra mạnh nhất khi môi trường phản ứng gần với môi trường trung tính, còn trong môi trường axit càng mạnh và môi trường bazơ càng mạnh, sự có mặt càng nhiều của các ion H<sup>+</sup> và ion OH<sup>-</sup> thì càng kìm hãm phản ứng; (2) Vì quá trình quang xúc tác có liên quan đến quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt vật liệu nên nếu hiệu quả hấp phụ của vật liệu càng tăng thì càng tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm kháng sinh. Từ Hình 1.3 biểu diễn các dạng tồn tại của tetracycline tại các giá trị pH khác nhau cho thấy: tại pH < 5,5 tetracycline tồn tại ở dạng cation và dạng ion lưỡng cực trung hòa điện tích TCH<sub>3</sub><sup>+</sup>, TCH<sub>2</sub><sup>+</sup>; tại 5,5 < pH < 7,5 tetracycline tồn tại ở dạng ion lưỡng cực trung hòa điện tích và dạng anion TCH<sub>2</sub><sup>+</sup>, TCH<sup>-</sup>. Đối với WO<sub>3</sub>, vật liệu mang điện tích dương tại pH < 4,95; mang điện tích âm tại pH > 4,95 và trung hòa điện tích tại pH = 4,95 (Phần 3.2.4). Như vậy, tại pH = 5, xảy ra sự tương tác trái dấu nhẹ giữa bề mặt vật liệu mang điện tích âm và tetracycline mang điện tích dương dẫn tới làm tăng khả năng hấp phụ, do đó tăng hiệu quả phản ứng quang xúc tác. Tương tự, đối với các vật liệu 3Ni-WO<sub>3</sub>; 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG ở pH = 6 cũng xảy ra sự tương tác trái dấu nhẹ giữa bề mặt vật liệu và tetracycline. Cụ thể, đối với vật liệu 3Ni-WO<sub>3</sub>, bề mặt vật liệu mang điện tích dương tại pH < 6,27; mang điện tích âm tại pH > 6,27 và trung hòa điện tích tại pH = 6,27 (Phần 3.2.4); đối với vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, bề mặt vật liệu mang điện tích dương tại pH < 6,08; mang điện tích âm tại pH > 6,08 và trung hòa điện tích tại pH = 6,08; đối với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, bề mặt vật liệu mang điện tích dương tại pH < 6,36; mang điện tích âm tại pH > 6,36 và trung hòa điện tích tại pH = 6,36; đối với vật liệu 50CNWG, bề mặt vật liệu mang điện tích dương tại pH < 6,15; mang điện tích âm tại pH > 6,15 và trung hòa điện tích tại pH = 6,15. Như vậy tại pH = 6, bề mặt các vật liệu 3Ni-WO<sub>3</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG mang điện tích dương, trong khi đó tetracycline lại tồn tại ở dạng anion mang điện tích âm. Ngoài ra, ở môi trường

axit và kiềm còn xảy ra sự tương tác cùng dấu nhẹ giữa bề mặt vật liệu và dạng anion hoặc cation của tetracycline làm cản trở quá trình hấp phụ tetracycline lên bề mặt vật liệu, riêng trường hợp trong dung dịch có môi trường kiềm,  $H_2O_2$  còn dễ bị phân hủy thành  $O_2$  và  $H_2O$ , do đó làm giảm số lượng gốc  $\cdot OH$  được tạo ra từ  $H_2O_2$ , đặc biệt đối với các vật liệu g- $C_3N_4$  và 50CNWG quá trình quang xúc tác bị ảnh hưởng nhiều hơn so với các vật liệu  $WO_3$  và  $WO_3$  pha tạp và đồng pha tạp, đó là do trong quá trình quang xúc tác của các vật liệu g- $C_3N_4$  và 50CNWG, lượng  $H_2O_2$  được tạo ra nhiều bởi sự tham gia phản ứng tích cực của các electron ở vùng dẫn [55].

### 3.4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Hàm lượng xúc tác cũng là một thông số quan trọng có ảnh hưởng nhất định đến hiệu quả xử lý chất ô nhiễm kháng sinh của các vật liệu quang xúc tác. Kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $WO_3$ -500, g- $C_3N_4$ , 3Cu- $WO_3$ , 3Ni- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$  và 50CNWG được trình bày trên Hình 3.28.



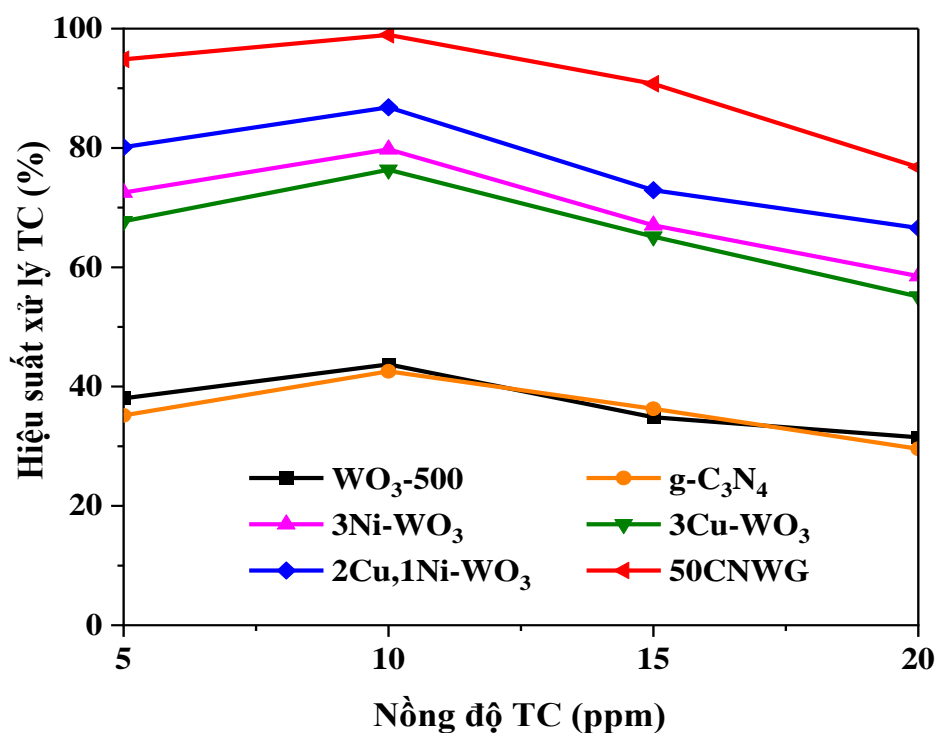
Hình 3.28. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu quả phân hủy tetracycline của các vật liệu  $WO_3$ -500, g- $C_3N_4$ , 3Cu- $WO_3$ , 3Ni- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$  và 50CNWG

Từ kết quả thu được trên Hình 3.28 cho thấy tất cả các vật liệu tổng hợp khảo sát đều tham gia phản ứng với hàm lượng xúc tác 0,25 g/L thì thu được hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline cao nhất, còn ở hàm lượng xúc tác nhỏ hơn hoặc lớn hơn 0,25 g/L đều cho hiệu suất giảm hơn. Điều này có thể giải thích: Khi lượng chất xúc tác tăng thì hoạt tính quang xúc tác cũng tăng do số lượng các vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác quang được tăng lên, một số lượng lớn hơn các gốc hydroxyl và các tác nhân oxy hoá mạnh khác sẽ được tạo ra để phá hủy các chất ô nhiễm hữu cơ. Mỗi vật liệu có hoạt tính quang xúc tác khác nhau nên sự gia tăng hiệu suất phân hủy tetracycline cũng khác nhau ( $g-C_3N_4 < WO_3-500 < 3Cu-WO_3 < 3Ni-WO_3 < 2Cu,1Ni-WO_3 < 50CNWG$ ). Ngược lại, lượng xúc tác dư thừa sẽ tạo ra sự che chắn, làm thất thoát năng lượng ánh sáng, giảm khả năng xâm nhập ánh sáng, phản xạ và tán xạ ánh sáng của các hạt rắn, ngoài ra, có thể còn xảy ra hiện tượng kết tụ của các hạt nano và giảm diện tích bề mặt quang hoạt [55]. Lượng dư thừa của mỗi loại vật liệu sẽ ảnh hưởng khác nhau đến hiệu quả quang xúc tác phân hủy tetracycline. Cụ thể, vật liệu có cấu trúc phân bố thành các lớp, xốp hơn và có diện tích bề mặt lớn hơn ( $g-C_3N_4, 50CNWG$ ) sẽ cản sáng nhiều hơn so với vật liệu bao gồm các hạt rời rạc, diện tích bề mặt nhỏ hơn, kém xốp hơn ( $WO_3-500, 3Cu-WO_3, 3Ni-WO_3$  và  $2Cu,1Ni-WO_3$ ). Điều này là do vật liệu có cấu trúc phân bố thành các lớp sẽ phản xạ ánh sáng nhiều hơn và tạo ra nhiều hướng phản xạ khác nhau, dẫn đến hiện tượng phản xạ đa phản. Trong khi đó, vật liệu bao gồm các hạt rời rạc sẽ ít tạo ra hiện tượng phản xạ đa phản, do đó ít cản sáng hơn. Tuy nhiên, vật liệu  $g-C_3N_4$  và  $50CNWG$  lại có độ xốp cao, độ phân tán tốt trong môi trường nước nên rất khó kết tụ, trong khi đó các hạt vật liệu  $WO_3-500, 3Cu-WO_3, 3Ni-WO_3$  và  $2Cu,1Ni-WO_3$  có độ xốp kém hơn, độ phân tán kém hơn, khi lượng dư thừa dễ xảy ra hiện tượng kết tụ các hạt nano thành hạt có kích thước lớn hơn, làm giảm diện tích quang hoạt nên cũng làm giảm hiệu quả xử lý tetracycline. Ngoài ra, vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn, mật độ lớn hơn, diện tích bề mặt riêng lớn hơn (Bảng 3.4, 3.5) sẽ cản sáng nhiều hơn so với vật liệu có kích thước hạt lớn hơn, mật độ nhỏ hơn, diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn (Bảng 3.4, 3.5). Lý do là vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn và mật độ lớn hơn sẽ tạo ra nhiều

điểm tiếp xúc với ánh sáng hơn trong dung dịch nước, dẫn đến việc tăng khả năng phản xạ và hấp thụ ánh sáng. Điều này khiến cho vật liệu này cản sáng nhiều hơn. Trong khi đó, vật liệu có kích thước hạt lớn hơn và mật độ nhỏ hơn sẽ có ít điểm tiếp xúc hơn với ánh sáng, do đó hiệu quả cản sáng thấp hơn.

### 3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline

Nồng độ chất ô nhiễm cũng là một thông số có ảnh hưởng nhiều đến quá trình quang xúc tác xử lý các chất ô nhiễm kháng sinh. Kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tetracycline đến khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu  $WO_3-500$ ,  $g-C_3N_4$ ,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$ ,  $2Cu,1Ni-WO_3$  và  $50CNWG$  được trình bày trên Hình 3.29.



Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline đến hiệu quả phân hủy tetracycline của vật liệu  $WO_3-500$ ,  $g-C_3N_4$ ,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$ ,  $2Cu,1Ni-WO_3$  và  $50CNWG$

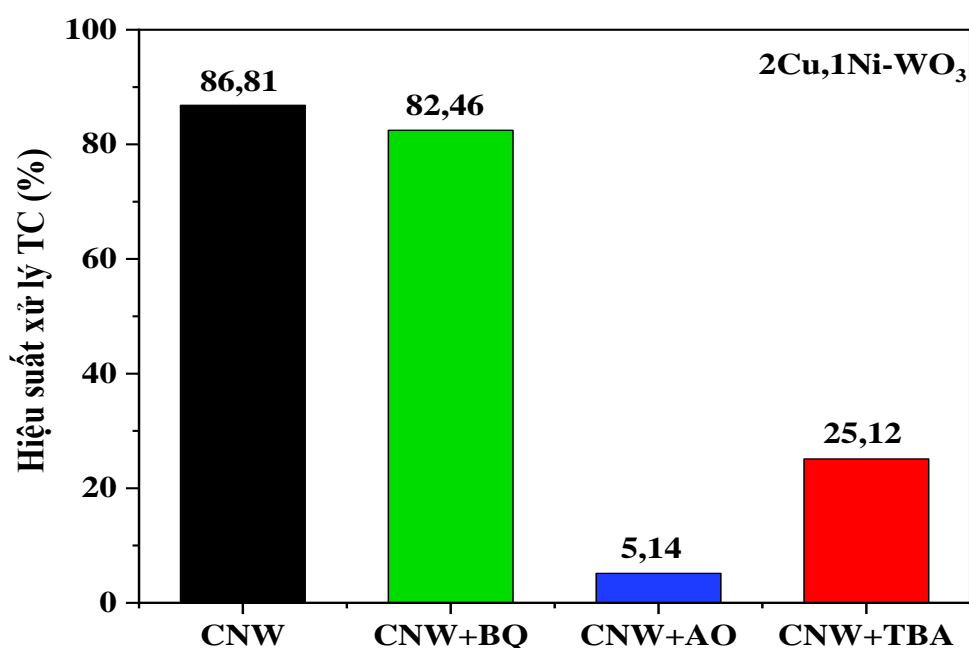
Từ kết quả thu được trên Hình 3.29 cho thấy với nồng độ tetracycline 10 ppm thì các vật liệu đạt hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline cao nhất, còn khi nồng độ tetracycline nhỏ hơn hoặc lớn hơn thì đều cho hiệu suất giảm. Điều này là do trong quá trình quang xúc tác, chỉ có lượng chất hữu cơ ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt của

chất xúc tác quang tham gia phản ứng oxi hóa khử mà không phải lượng chất hữu cơ trong phần lớn dung dịch. Mỗi một vật liệu xúc tác chỉ có thể hấp phụ tối đa một lượng chất hữu cơ và có một số lượng trung tâm hoạt động quang xúc tác nhất định. Nồng độ chất ô nhiễm cao, nhiều chất hữu cơ được hấp phụ trên bề mặt của xúc tác làm bão hòa bề mặt vật liệu, số lượng photon có sẵn để tiếp cận bề mặt chất xúc tác ít hơn và ít  $\cdot\text{OH}$  được hình thành hơn, do đó làm giảm hiệu quả quang tử và làm mất hoạt tính của chất xúc tác quang. Ngược lại, khi nồng độ chất hữu cơ ô nhiễm quá ít, sự tương tác giữa các phân tử chất ô nhiễm và bề mặt chất xúc tác bị hạn chế do các phân tử chất ô nhiễm và các hạt vật liệu ở cách xa nhau, cũng làm giảm hiệu quả phân huỷ chất ô nhiễm của vật liệu [142].

#### ***3.4.4. Ảnh hưởng của chất dập tắt gốc đối với quá trình quang xúc tác phân huỷ tetracycline***

##### *a) Ảnh hưởng của chất dập tắt gốc đối với quá trình quang xúc tác phân huỷ tetracycline của vật liệu pha tạp*

Khi vật liệu bán dẫn được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng thích hợp, các điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống ở vùng hóa trị và di chuyển tới vùng dẫn của vật liệu, tạo thành các điện tử và lỗ trống quang sinh. Các điện tử ở vùng dẫn, lỗ trống ở vùng hóa trị sẽ di chuyển đến bề mặt vật liệu, tương tác với các chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu như oxy hòa tan và nước. Các điện tử ở vùng dẫn khử  $\text{O}_2$  thành  $\cdot\text{O}_2^-$  và các lỗ trống ở vùng hóa trị oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{HO}\cdot$ . Để khẳng định nhận định này, nhiều tác giả đã sử dụng các chất dập tắt như là các chất trung gian làm cho chúng không hoạt động được [48]. Kết quả thực nghiệm khảo sát hiệu suất quá trình quang xúc tác phân huỷ tetracycline trên vật liệu  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$  trong trường hợp có và không có chất dập tắt  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}\cdot$  và lỗ trống quang sinh được trình bày ở Hình 3.30.

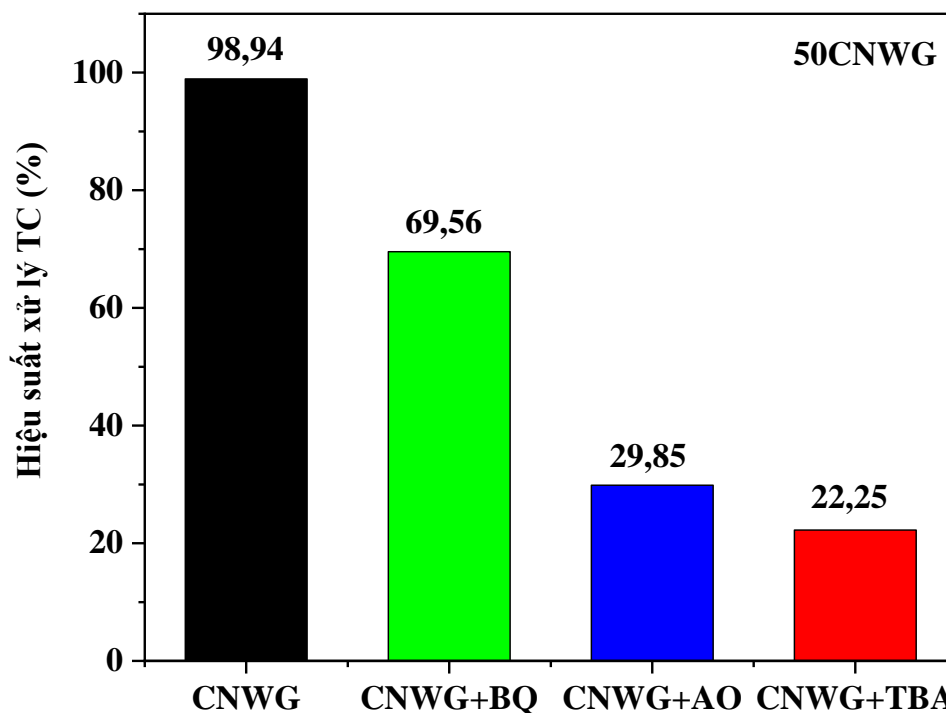


Hình 3.30. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> khi không và có mặt các chất dập tắt gốc O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sup>•</sup> và lỗ trống quang sinh

Kết quả trình bày ở Hình 3.30 cho thấy khi có mặt chất dập tắt AO thì hiệu suất phân hủy tetracycline trên vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> chỉ đạt 5,14%, còn khi sử dụng TBA thì hiệu suất đạt 25,12%. Trong khi đó, chất dập tắt BQ hầu như ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> (hiệu suất là 82,46%). Điều này chứng tỏ có sự hiện diện của các gốc tự do <sup>•</sup>OH và lỗ trống quang sinh đóng vai trò quan trọng trong quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu, trong đó, <sup>•</sup>OH là tác nhân chính quyết định đến hiệu suất quá trình quang xúc tác của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>. Kết quả này phù hợp với nhiều công trình đã công bố về cơ chế quang xúc tác của WO<sub>3</sub> trong thời gian gần đây [48].

*b) Ảnh hưởng của chất dập tắt gốc đối với quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu lai ghép*

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu 50CNWG khi có và không có chất dập tắt O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sup>•</sup> và lỗ trống quang sinh được trình bày ở Hình 3.31.



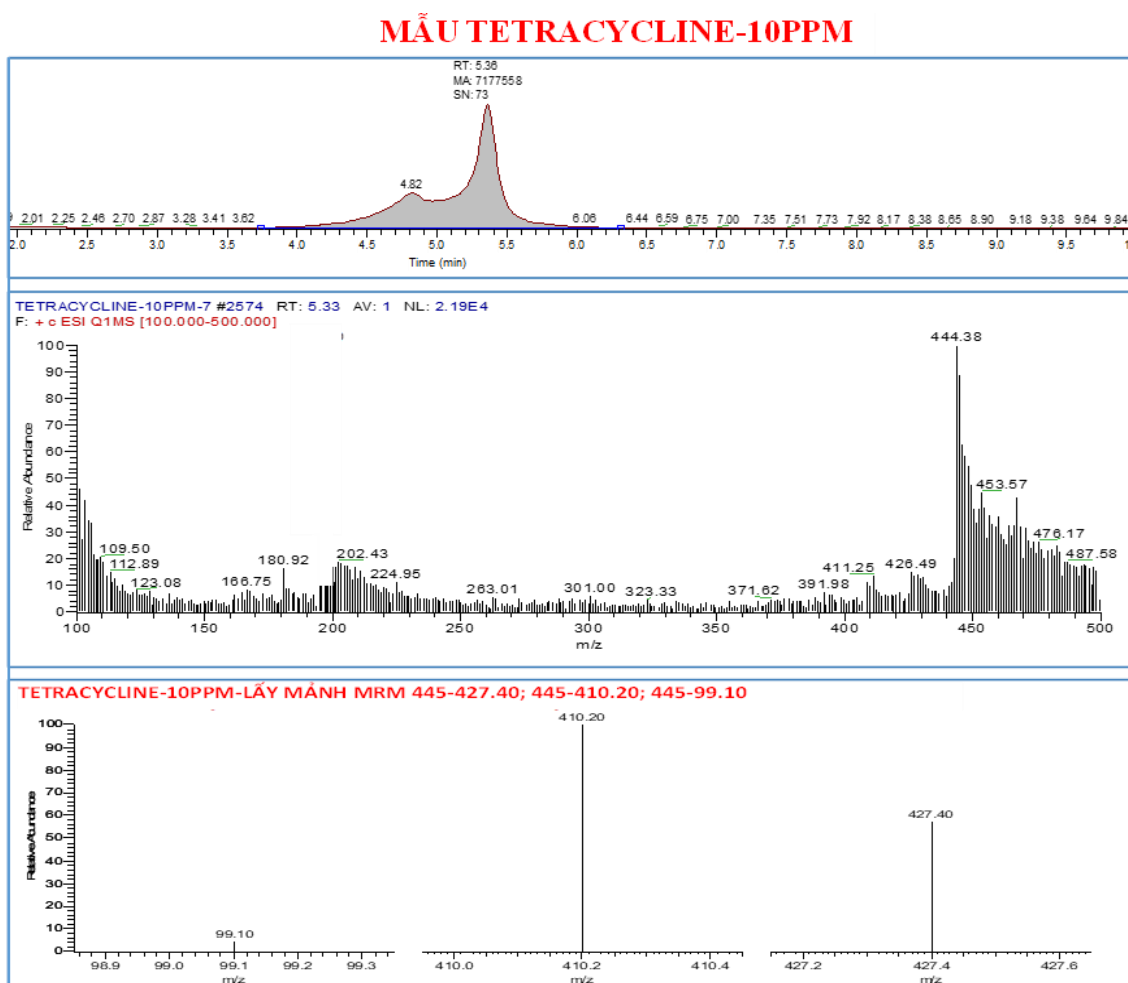
Hình 3.31. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 50CNWG khi không và có mặt các chất dập tắt gốc  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO^{\cdot}$  và lỗ trống quang sinh

Kết quả trình bày ở Hình 3.31 chỉ ra rằng, sự có mặt của các chất dập tắt  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO^{\cdot}$  và lỗ trống quang sinh đều làm giảm hiệu suất quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu 50CNWG so với trường hợp không sử dụng chất dập tắt. Tuy nhiên, ảnh hưởng của AO và TBA đến hiệu suất quang xúc tác mạnh hơn so với sự có mặt của BQ. Khi sử dụng chất dập tắt AO và TBA, hiệu suất phân hủy tetracycline giảm rõ rệt, lần lượt chỉ còn 29,85% và 22,25%, còn khi sử dụng chất dập tắt BQ, hiệu suất giảm còn 68,32%. Kết quả thu được từ nghiên cứu trong luận án phù hợp với nhiều công trình đã công bố trước đây [84].

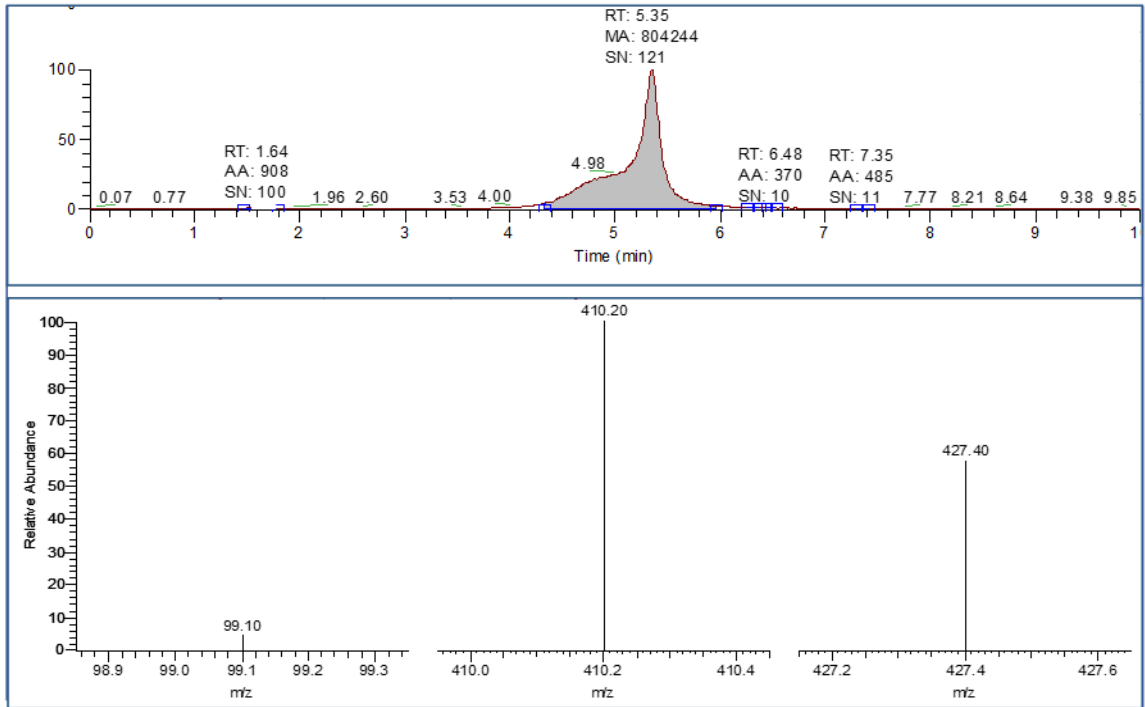
Kết quả khảo sát cho thấy, các tác nhân dập tắt gốc  $HO^{\cdot}$ ,  $h^+$  và  $O_2^{\cdot-}$  có mức độ ảnh hưởng khác nhau đến hiệu suất phân hủy tetracycline trên hệ vật liệu 2Cu,1Ni- $WO_3$  và 50CNWG. Điều này có thể do cơ chế của quá trình oxi hoá chất kháng sinh tetracycline trên các hệ vật liệu là khác nhau.

### 3.4.5. Khả năng khoáng hóa và thành phần các chất hữu cơ trong sản phẩm của quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline

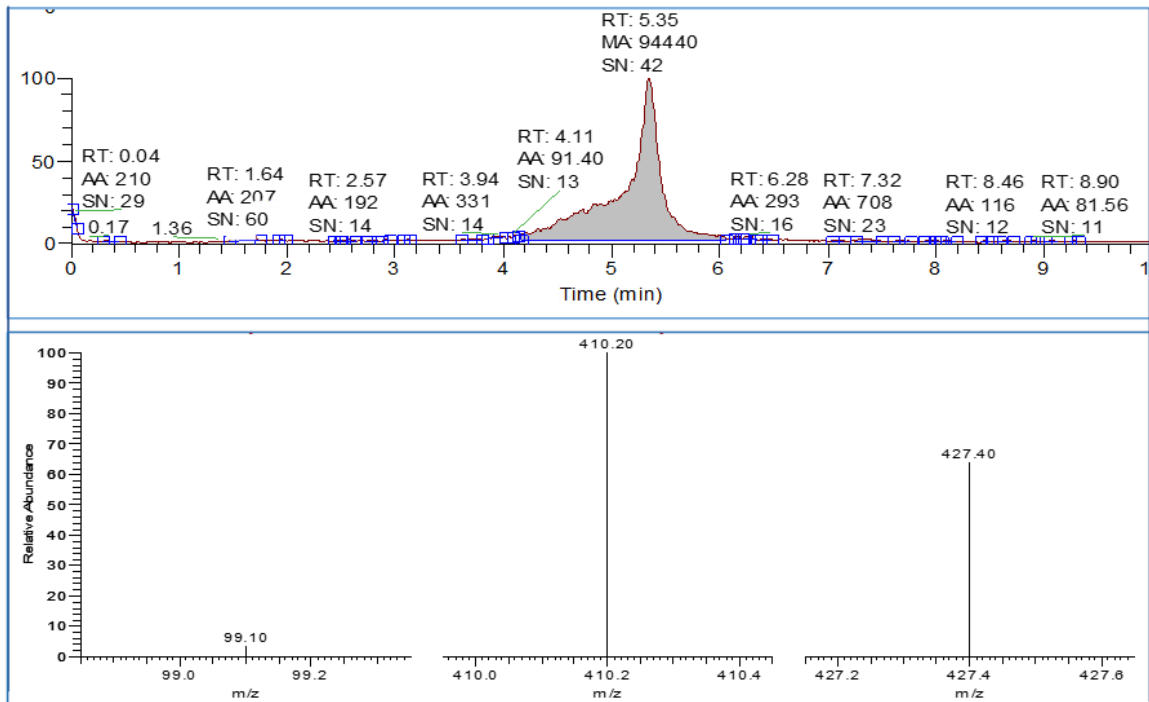
Để khảo sát khả năng khoáng hóa và thành phần các chất hữu cơ có mặt trong sản phẩm của quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline (10 ppm) của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG, các mẫu dung dịch tetracycline trước và sau xử lý được tiến hành phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS) và xác định tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC), kết quả được trình bày ở Hình 3.32 và Bảng 3.8.



### MẪU 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>



### MẪU 50CNWG



Hình 3.32. Kết quả phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS) của các mẫu dung dịch tetracycline (10 ppm) trước và sau khi xử lý bởi các vật liệu xúc tác quang 50CNWG và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Từ kết quả phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS) trên Hình 3.32 cho thấy các mẫu dung dịch sau khi xử lý bởi các vật liệu xúc tác quang 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG đều chỉ thấy sự xuất hiện của hợp chất tetracycline ở thời gian lưu 5,35 - 5,36 giây, đặc trưng bởi 3 mảnh phổ cộng hưởng từ hạt nhân 445-427,40; 445-410,20; 445-99,10; tuy nhiên, từ diện tích các pic thu được cho thấy hàm lượng tetracycline còn lại trong các mẫu dung dịch tương ứng với các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG là 804.244/7.177.558  $\approx$  11,21% và 94.440/7.177.558  $\approx$  1,32%, nghĩa là hiệu suất phản ứng đạt được tương ứng là 88,79% và 98,68%. Ngoài ra, không xuất hiện thêm chất hữu cơ nào trong thành phần các mẫu dung dịch thu được. Điều này có thể là do hàm lượng các chất trung gian quá nhỏ dưới giới hạn phát hiện của thiết bị đo.

Bảng 3.8. Độ khoáng hóa mẫu dung dịch tetracycline nồng độ 10 mg/L trên các vật liệu quang xúc tác 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG

Vật liệu xúc tác	Dung dịch tetracycline		
	Hiệu suất xử lý (%)	TOC (mg/L)	Độ khoáng hóa (%)
Không xúc tác	0	7,01	0
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	86,81	1,31	81,31
50CNWG	98,92	0,52	92,58

Từ kết quả thực nghiệm thu được ở Bảng 3.8 cho thấy, giá trị TOC của các mẫu dung dịch tetracycline 10 ppm được xử lý bởi các vật liệu xúc tác 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG giảm rất nhiều so với mẫu dung dịch ban đầu chưa qua xử lý. Sau 3 giờ, độ khoáng hoá của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG đạt được tương ứng là 81,31% và 92,58%. Kết quả này cũng chênh lệch không đáng kể so với hiệu suất xử lý (độ chuyển hóa) được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang UV-VIS của các dung dịch tetracycline sau khi xử lý bằng các xúc tác 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG, với hiệu suất lần lượt là 86,81% và 98,92%. Như vậy, trong các mẫu dung dịch thu được sau khi xử lý bởi các vật liệu xúc tác quang còn chứa một hàm lượng rất nhỏ các hợp chất hữu cơ trung gian, cụ thể là 5,5% đối với vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

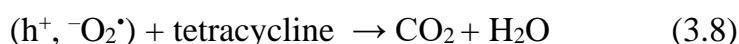
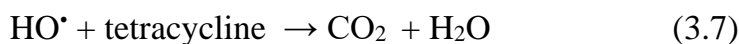
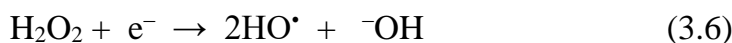
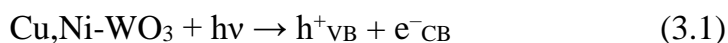
và 6,34% đối với vật liệu 50CNWG, cho thấy độ khoáng hóa cao và sâu của các vật liệu tổng hợp, sản phẩm thu được chủ yếu là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O.

Như vậy, kết quả phân tích các mẫu dung dịch sau khi xử lý trên các vật liệu xúc tác quang 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG bằng phương pháp xác định tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC) có sự phù hợp cao với phương pháp phân tích sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS).

### **3.4.6. Đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh của các vật liệu**

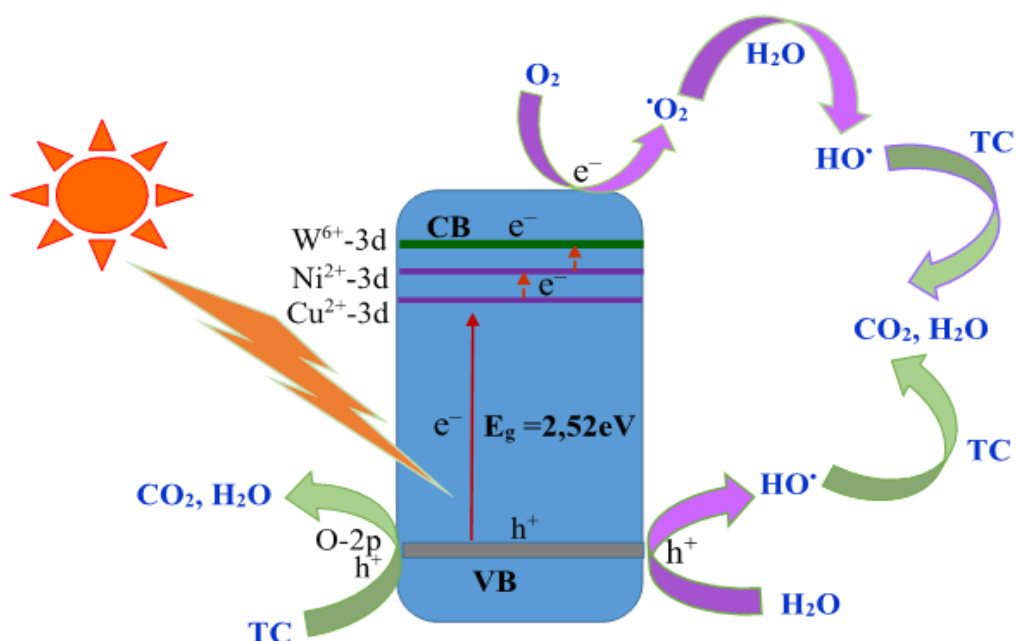
#### *a) Cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh trên vật liệu pha tạp*

Các kết quả thu được trong Phần 3.4.4 (a) cho thấy các gốc HO<sup>•</sup> và lỗ trống quang sinh đóng vai trò quan trọng đối với quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline, trong đó gốc tự do HO<sup>•</sup> là tác nhân chính quyết định đến hiệu suất quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline và Phần 3.4.5 chứng minh phản ứng oxi hóa khử xảy ra sâu, sản phẩm cuối cùng thu được chủ yếu là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O. Trên cơ sở đó, có thể đề xuất cơ chế tạo gốc tự do trong quá trình quang xúc tác xảy ra trên bề mặt vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub> diễn ra như sau:



Trong đó, các phản ứng (3.1), (3.2), (3.7) xảy ra là chủ yếu.

Cơ chế quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub> có thể mô tả như sau (Hình 3.33):

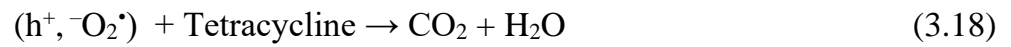
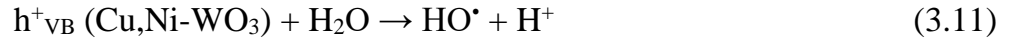
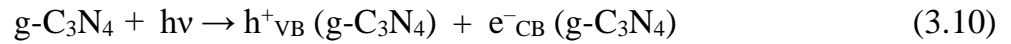


Hình 3.33. Cơ chế quang xúc tác quang phân hủy tetracycline của vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>

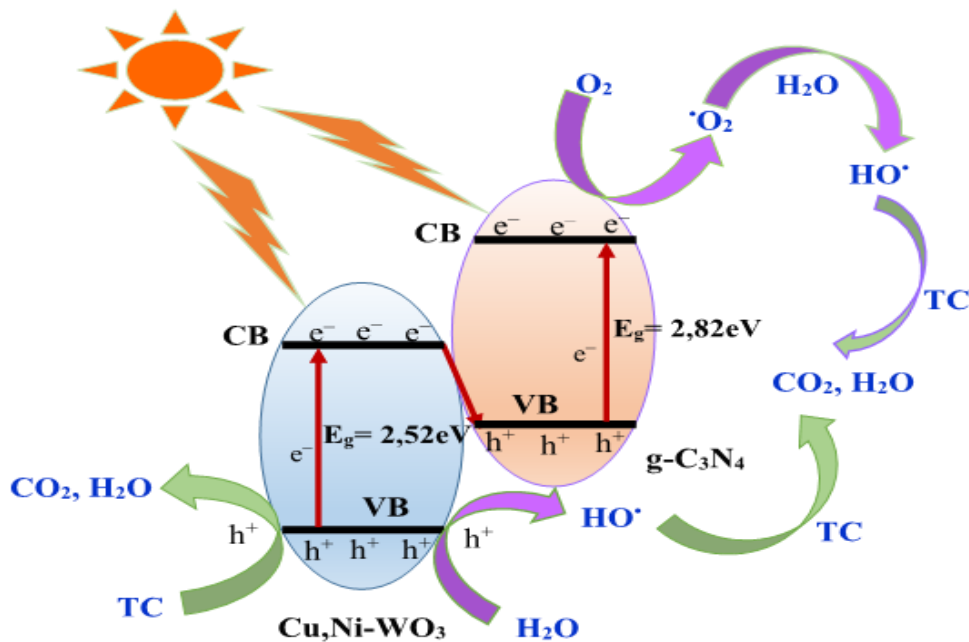
Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy, vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub> bị kích thích và sau đó các điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị, di chuyển đến vùng dẫn, tham gia phản ứng với O<sub>2</sub> hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu và tạo thành gốc  $\cdot\text{O}_2^-$ . Trong khi đó, các lỗ trống ở vùng hóa trị phản ứng với H<sub>2</sub>O tạo ra gốc HO $\cdot$ . Khoảng cách vùng cấm được thu hẹp hơn và quá trình tái kết hợp của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh được hạn chế do sự hình thành các trung tâm bẫy điện tử và các mức năng lượng trung gian của các kim loại pha tạp trong quá trình di chuyển của các electron quang sinh. Các gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  sinh ra,  $\cdot\text{O}_2^-$  và các lỗ trống sẽ tham gia vào quá trình oxi hoá phân hủy tetracycline. Các sản phẩm của quá trình phân hủy tetracycline chủ yếu là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O [48].

*b) Cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh trên vật liệu lai ghép*

Dựa trên các kết quả thu được trong Phần 3.4.4 (b) đã khẳng định vai trò của các gốc tự do  $\cdot\text{O}_2^-$ , HO $\cdot$  và lỗ trống quang sinh đối với quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline và Phần 3.4.5 chứng minh phản ứng oxi hóa khử xảy ra sâu, sản phẩm cuối cùng thu được chủ yếu là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O. Trên cơ sở đó, có thể đề xuất cơ chế tạo gốc tự do trong quá trình quang xúc tác xảy ra trên bề mặt vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diễn ra như sau:



Cơ chế quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể mô tả như sau (Hình 3.34):



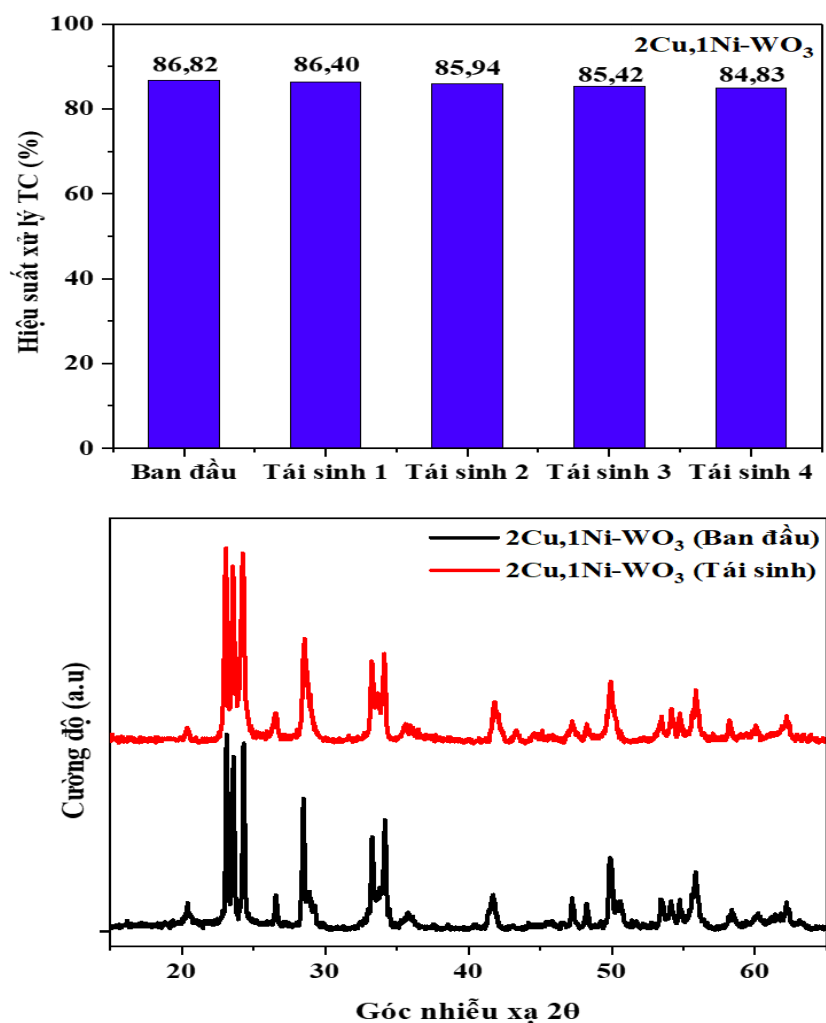
Hình 3.34. Cơ chế quang xúc tác quang phân hủy tetracycline của Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

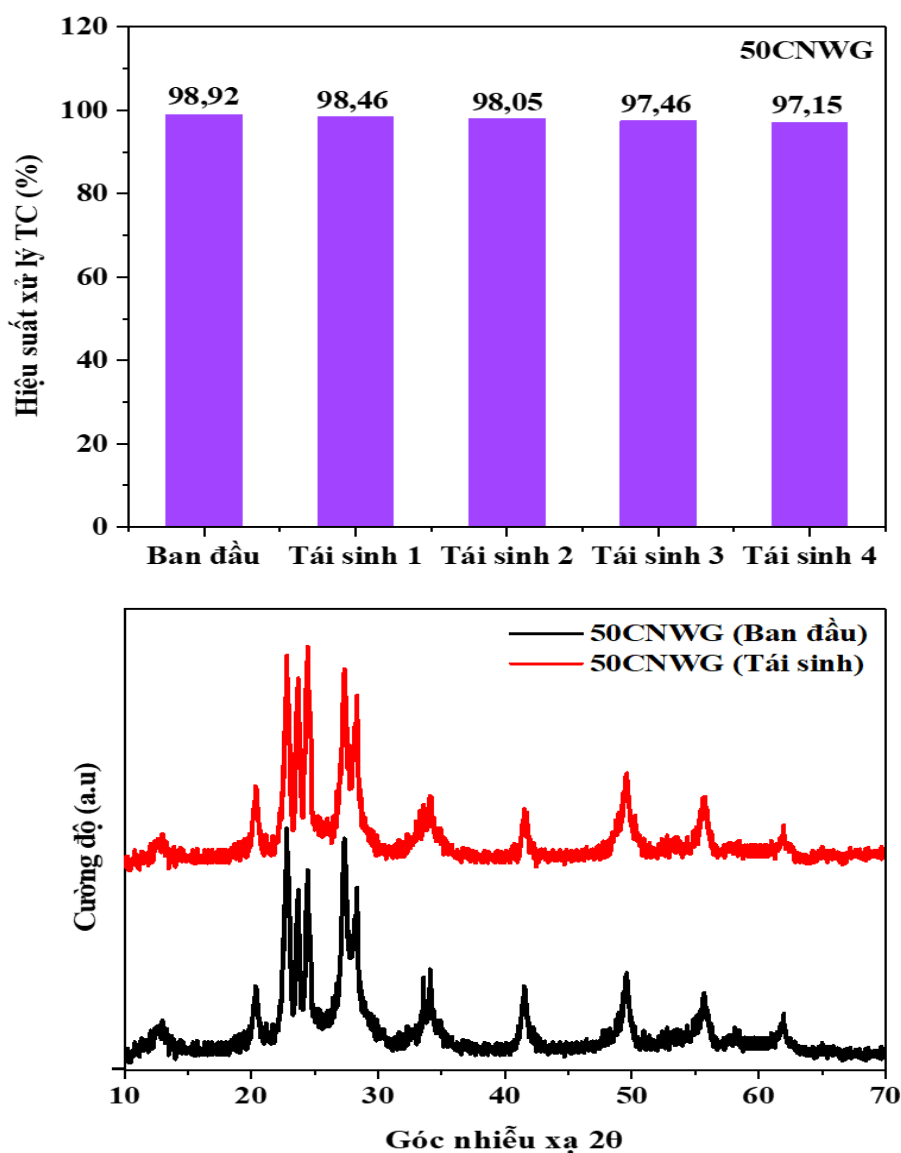
Khi vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, di chuyển đến vùng dẫn, tham gia phản ứng với O<sub>2</sub> hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu và tạo thành gốc  $\text{}^{-}\text{O}_2^\bullet$  ngay tại vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của Cu,Ni-WO<sub>3</sub> bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và sau đó chuyển xuống vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, làm hạn chế sự tái kết hợp cặp điện tử - lỗ trống theo

kiểu hệ Z. Lỗ trống ở vùng hóa trị của Cu,Ni-WO<sub>3</sub> phản ứng với H<sub>2</sub>O tạo ra gốc HO•. Các gốc tự do •OH sinh ra sẽ tham gia vào quá trình oxi hoá phân huỷ tetracycline. Bên cạnh đó, các gốc tự do <sup>-</sup>O<sub>2</sub>• ở vùng dẫn của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị của Cu,Ni-WO<sub>3</sub> cũng trực tiếp phản ứng với tetracycline. Các sản phẩm của quá trình phân huỷ tetracycline có thể là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O [84].

### 3.4.7. Khả năng tái sinh của các vật liệu

Độ ổn định về tính chất vật lí, hóa học và hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu qua các lần sử dụng xử lý các chất ô nhiễm có ý nghĩa rất quan trọng trong thực tiễn ứng dụng. Do vậy, trong luận án này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu độ ổn định của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG bằng cách khảo sát hiệu quả phân huỷ kháng sinh tetracycline và nghiên cứu giảm độ nhiễu xạ tia X của các vật liệu sau các lần tái sinh, kết quả được trình bày trên Hình 3.35.





Hình 3.35. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy tetracycline và giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG tái sinh

Từ kết quả trên Hình 3.35 có thể thấy rằng các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG đều thể hiện hiệu suất quang xúc tác xử lý tetracycline thay đổi không đáng kể sau bốn lần tái sinh. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện trong giản đồ XRD của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG sau lần tái sinh thứ 4 cũng tương tự như của các vật liệu ban đầu. Điều đó chứng tỏ các vật liệu xúc tác quang 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG đều thể hiện tính ổn định cao trong quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline. Kết quả này phù hợp với nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố trước đây [84, 134, 120].

### 3.4.8. Đánh giá hiệu quả quá trình oxi hóa phân hủy tetracycline của các vật liệu

Để đánh giá tính hiệu quả của quá trình quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh tetracycline của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG tổng hợp trong vùng khảo sát, chúng tôi tiến hành so sánh hiệu suất thu được với một số vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp kim loại và lai ghép tham khảo, kết quả trình được bày trên Bảng 3.9.

Bảng 3.9. Đối sánh hiệu quả quang xúc tác xử lý tetracycline trên các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG

<b>Vật liệu</b>	<b>Hàm lượng chất ô nhiễm và điều kiện phản ứng</b>	<b>Hiệu quả xử lý và khả năng tái sinh vật liệu</b>
2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub> [Tổng hợp]	- Hàm lượng vật liệu: 0,25 g/L - Nồng độ: 10 mg/L - pH = 6 - 01 đèn Led 35W ( $\lambda \geq 400$ nm) - Thời gian chiếu sáng 3 giờ	- Hiệu suất: 86,81 % (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Mức độ khoáng hóa: 81,83 % (Xác định bằng TOC) - Khả năng tái sinh vật liệu tốt
50CNWG [Tổng hợp]	- Hàm lượng vật liệu: 0,25 g/L - Nồng độ: 10 mg/L - pH = 6 - 01 đèn Led 35W ( $\lambda \geq 400$ nm) - Thời gian chiếu sáng 3 giờ	- Hiệu suất: 98,92% (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Mức độ khoáng hóa: 92,58% (Xác định bằng đo TOC) - Khả năng tái sinh vật liệu tốt
Cu-WO <sub>3</sub> [120]	- Hàm lượng vật liệu: 0,5 g/L - Nồng độ: 50 mg/L - pH = 10 - 01 đèn Xenon 300 W ( $\lambda \geq 420$ nm) - Thời gian chiếu sáng 1 giờ	- Hiệu suất: 96,92% (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Khả năng tái sinh vật liệu tốt - Không xác định mức độ khoáng hóa

<b>Vật liệu</b>	<b>Hàm lượng chất ô nhiễm và điều kiện phản ứng</b>	<b>Hiệu quả xử lý và khả năng tái sinh vật liệu</b>
Pt-WO <sub>3</sub> [139]	- Hàm lượng vật liệu: 2,0 g/L - Nồng độ: 10 mg/L - 01 đèn Xenon 300 W ( $\lambda \geq 420$ nm) - Thời gian chiếu sáng 1 giờ	- Hiệu suất: 72,82 % (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Không xác định mức độ khoáng hóa và khả năng tái sinh vật liệu
NaTaO <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub> [96]	- Hàm lượng vật liệu: 2,5 g/L - Nồng độ: 50 mg/L - pH = 10 - 01 đèn Xenon 300 W ( $\lambda \geq 420$ nm) - Thời gian chiếu sáng 7 giờ	- Hiệu suất: 60,88 % (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Không xác định mức độ khoáng hóa và khả năng tái sinh vật liệu
WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [127]	- Hàm lượng vật liệu: 0,5 g/L - Nồng độ: 25 mg/L - 01 đèn Xenon 300 W ( $\lambda \geq 420$ nm) - Thời gian chiếu sáng 2 giờ	- Hiệu suất: 82 % (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Không xác định mức độ khoáng hóa và khả năng tái sinh vật liệu
C-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> [145]	- Hàm lượng vật liệu: 1 g/L - Nồng độ 10 mg/L - 01 đèn Xenon 300 W ( $\lambda \geq 420$ nm) - Thời gian chiếu sáng 1 giờ	- Hiệu suất: 75 % (Xác định bằng hấp thụ UV-Vis) - Không xác định mức độ khoáng hóa và khả năng tái sinh vật liệu

Từ kết quả ở Bảng 3.10 cũng chỉ ra rằng hiệu suất phân hủy tetracycline của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> (86,81%) tổng hợp khá cao so với vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp kim loại khác (Pt-WO<sub>3</sub> 72,82%) và thấp hơn không nhiều so với vật liệu Cu-WO<sub>3</sub> tham khảo (96,92%), tuy nhiên, vật liệu Cu-WO<sub>3</sub> phân hủy dung dịch tetracycline với nồng độ lớn hơn, thời gian chiếu sáng ít hơn nhưng lại sử dụng tốn nhiều lượng xúc tác hơn (0,5 g/L), đặc biệt thực hiện phản ứng ở môi trường kiềm (pH=10) là khoảng pH mà tại đó hợp chất tetracycline không còn tồn tại ở dạng phân tử nữa mà hoàn toàn

tồn tại ở dạng anion ( $\text{TCH}^-$ ,  $\text{TC}^{2-}$ ) (Hình 1.3), trong khi đó nghiên cứu lại chưa đánh giá được mức độ khoáng hóa để xác định được lượng chất hữu cơ còn tồn tại trong dung dịch sản phẩm thu được, ngoài ra môi trường quá kiềm còn có nguy cơ gây ra ô nhiễm môi trường thứ cấp và xảy ra sự phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$ , trong khi đó vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$  tổng hợp đã tiết kiệm được lượng xúc tác sử dụng ít hơn (0,25 g/L), thực hiện phản ứng ở môi trường gần với môi trường trung tính, kết quả khoáng hóa cho thấy dung dịch sản phẩm chứa lượng chất hữu cơ không đáng kể mà chủ yếu sản phẩm tạo ra là  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ .

Kết quả đối sánh hiệu suất quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu lai ghép 50CNWG với các vật liệu lai ghép tham khảo ( $\text{NaTaO}_3/\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ) (Bảng 3.9) cho thấy vật liệu lai ghép 50CNWG tổng hợp thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội, đó là hiệu suất phân hủy tetracycline cao (98,92%), khả năng khoáng hóa cao (92,58%), sử dụng lượng xúc tác ít (0,25 g/L), do đó tiết kiệm được vật liệu, thực hiện phản ứng ở môi trường pH gần với môi trường trung tính (pH=6) nên sau phản ứng không gây ra ô nhiễm thứ cấp, độ ổn định cao cho thấy khả năng tái sinh vật liệu tốt.

Từ các phân tích ở trên chứng tỏ các vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni}-\text{WO}_3$  và 50CNWG có nhiều tính chất ưu việt như quy trình điều chế dễ dàng, thân thiện với môi trường, khả năng tái sinh tốt, khả năng xúc tác tốt cho quá trình khoáng hoá tetracycline nói riêng và các chất ô nhiễm kháng sinh nói chung dưới bức xạ của ánh sáng nhìn thấy. Điều này mở ra tiềm năng ứng dụng của các vật liệu tổng hợp trong thực tiễn xử lý các chất ô nhiễm kháng sinh dưới bức xạ mặt trời.

## KẾT LUẬN

Quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu của luận án, nghiên cứu sinh đã thu được những kết quả sau:

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu-WO}_3$ ,  $\text{Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Kết quả nghiên cứu cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính ( $\text{Cu-WO}_3$ ,  $\text{Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) đã được tăng cường đáng kể so với vật liệu  $\text{WO}_3$  thuần túy chủ yếu nhờ vào sự giảm tốc độ tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh, tăng diện tích bề mặt, tăng vị trí hoạt động xúc tác, tăng khả năng hấp phụ chất kháng sinh trên bề mặt vật liệu, thu hẹp hơn khoảng cách vùng cấm, tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Đặc biệt, vật liệu lai ghép dạng Z  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  đã phối hợp được các ưu điểm của vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính pha tạp kim loại Cu, Ni và của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , có sự dịch chuyển electron từ vùng dẫn của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  sang vùng hóa trị của  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  kết hợp với  $\text{h}^+$  của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , khắc phục được những hạn chế tái kết hợp nhanh của các vật liệu riêng lẻ, thúc đẩy hơn khả năng phân tách cặp electron/lỗ trống, tận dụng được cả electron vùng dẫn của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và lỗ trống ở vùng hóa trị  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  cùng tham gia phản ứng oxi hóa khử phân hủy chất kháng sinh tetracycline.

2. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đặc trưng tính chất và khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu đã chọn được nhiệt độ nung tối ưu cho các vật liệu  $\text{WO}_3$  là  $500^\circ\text{C}$ ; tỉ lệ mol  $\text{Cu}/\text{WO}_3$  tối ưu để tổng hợp vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Cu là 3 %; tỉ lệ mol  $\text{Ni}/\text{WO}_3$  tối ưu để tổng hợp vật liệu  $\text{WO}_3$  pha tạp bằng Ni là 3 %; tỉ lệ mol  $\text{Cu,Ni}/\text{WO}_3$  tối ưu để tổng hợp vật liệu  $\text{WO}_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni là 2% Cu và 1% Ni; tỉ lệ khối lượng lai ghép ( $2\% \text{Cu}, 1\% \text{Ni-WO}_3$ )/( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) tối ưu để tổng hợp vật liệu lai ghép  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  là 50:100; điều kiện phù hợp để khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline là hàm lượng xúc tác 0,25 g/L, nồng độ tetracycline là 10 mg/L, ở pH = 5 ( $\text{WO}_3$ ), pH = 6 ( $\text{Cu-WO}_3$ ,  $\text{Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ). Ở các điều kiện phản ứng phù hợp, hiệu suất oxi hóa phân hủy tetracycline trong vùng ánh sáng khả kiến của các vật liệu

3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG lần lượt là 79,85; 76,21; 86,81 và 98,92% (sau 3 giờ chiếu sáng). Kết quả này cao hơn nhiều so với hiệu suất oxi hóa phân hủy tetracycline trong vùng ánh sáng khả kiến trên các vật liệu thuần túy WO<sub>3</sub> (43,78%) và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (42,54%).

3. Các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG có khả năng khoáng hóa cao và sâu trong quá trình quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh tetracycline, độ khoáng hóa đạt được tương ứng là 81,31% và 92,58%, sản phẩm thu được chủ yếu là CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O, hoạt tính quang xúc tác ổn định cao, khả năng tái sinh tốt.

4. Trên cơ sở kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc và khả năng khoáng hóa, đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh tetracycline trên hệ vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub> (gốc HO<sup>•</sup> và h<sup>+</sup> quyết định) và hệ vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (gốc HO<sup>•</sup>, <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> và h<sup>+</sup> quyết định).

Kết quả thu được cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng của các vật liệu này trong quá trình quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm kháng sinh tetracycline trong môi trường nước dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

## **KIẾN NGHỊ CÁC HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO CỦA LUẬN ÁN**

Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng phát triển của các hệ vật liệu xúc tác quang  $\text{WO}_3$  pha tạp Cu hoặc/và Ni, Cu,Ni-  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Các hệ vật liệu này có thể tiếp tục nghiên cứu theo các hướng:

- Đánh giá hiệu quả xử lý tetracycline của các mẫu vật liệu tổng hợp trong điều kiện được kích thích bởi ánh sáng mặt trời.

- Đánh giá hiệu quả xử lý các chất kháng sinh khác của các mẫu vật liệu tổng hợp trong điều kiện kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy và ánh sáng mặt trời.

- Đánh giá hiệu quả xử lý các mẫu thực nước ô nhiễm kháng sinh (nước thải y tế, nước thải chăn nuôi lợn hoặc gia cầm hoặc nuôi trồng thủy sản).

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Nguyen Thuy Huong**, Dang Minh Phuong, Tran Anh Duong, Nguyen Viet Khoa, Nguyen Thi Hanh\*, Nguyen Minh Phuong, Pham Thanh Dong\*, Hoang Thu Trang, and Nguyen Van Noi (2023), "Investigation of doping effects of Ni to enhance photocatalytic activity of  $WO_3$  for advanced degradation of tetracycline in aqueous environment", *MRS Communications* Vol. 13(6), pp. 1119-1124.
2. Dang Minh Phuong, Tran Anh Duong, **Nguyen Thuy Huong\***, Nguyen Viet Khoa, Nguyen Thi Hanh, Nguyen Minh Phuong, Pham Thanh Dong\*, Hoang Thu Trang, and Nguyen Van Noi (2023), "Enhancement of visible light photocatalytic removal of residual tetracycline by Ni doped  $WO_3$  nano structures", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 157, pp. 111329.
3. **Nguyễn Thúy Hoàng\***, Nguyễn Việt Khoa, Nguyễn Thị Hạnh, Hoàng Thu Trang, Bùi Thị Hà Trang, Đặng Quang Trường, Nguyễn Chí Cường, Nguyễn Phương Hoàng Anh, Ngô Trúc Quỳnh, Bùi Thị Thu Thảo, Nguyễn Thị Thu Hoài, Phạm Thanh Đồng (2023), "Effects of Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of  $WO_3$  Materials for Tetracycline Degradation in Aqueous Environment under Visible Light", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* Tập 39(3), trang 49-53.
4. **Nguyễn Thúy Hoàng**, Nguyễn Thị Hạnh, Nguyễn Văn Nội, Phạm Thanh Đồng\*, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Lan, Trần Thị Thu Hiền, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Tiến Trung (2022), " Synthesis of  $WO_3/g-C_3N_4$  Z-scheme heterojunction with novel photocatalytic activity for degradation of residual antibiotics in aquatic environment under visible light", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* Tập 11(4), trang 68-72.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tài liệu Tiếng Việt

1. Nguyễn Văn Nội (2017), *Vật liệu xúc tác quang vùng khả kiến ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Lê Huy, Lê Viết Hải (2017), *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*, NXB Khoa học Tự nhiên và công nghệ.
3. Trần Thị Thu Phương, Đinh Mỹ Ngọc Trâm, Phạm Thị Yến Nhi, Nguyễn Vũ Ngọc Mai, Nguyễn Thị Thanh Bình, Lê Thị Cẩm Nhung, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm (2021), "Tổng hợp vật liệu xúc tác quang  $WO_3/Ag_3VO_4$  ứng dụng xử lý kháng sinh amoxicillin trong môi trường nước", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* Vol. 63 (11), pp. 75-79.
4. Nguyễn Thị Thanh Hằng, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Mạnh Khải (2020), "Xác định các chất nhóm macrolide và tetracycline trong nước bằng phương pháp sắc ký lỏng hai lần khối phổ (LC-MS/MS)", *Tạp chí Kiểm nghiệm và An toàn thực phẩm* Vol. 3 (3), pp. 173-181.

### Tài liệu Tiếng Anh

5. Antony A.J., Kala S.M.J., Joel C., Bennie R.B., Praveendaniel S. (2021), "Enhancing the visible light induced photocatalytic properties of  $WO_3$  nanoparticles by doping with vanadium", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 157, pp. 110169.
6. Antos J., Piosik M., Ginter-Kramarczyk D., Zembruska J., Kruszelnicka I. (2024), "Tetracyclines contamination in European aquatic environments: A comprehensive review of occurrence, fate, and removal techniques", *Chemosphere* Vol., pp. 141519.
7. Arvisdea C.E., Gustiawan K.H., Ramadhanty L., Ainin N.N., Sari S.W., Rahmania T., Nandiyanto A.B.D. (2021), "Synthesis of nanoparticles and nanocomposite of  $WO_3$ ", *Maghrebian Journal of Pure and Applied Science* Vol. 7 (1), pp. 15-30.

9. Assadi M.H.N., Hanaor D.A.H. (2016), "The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO<sub>2</sub>: A theoretical study", *Applied Surface Science* Vol. 387, pp. 682-689.
10. Awad Y.M., Kim S.C., Abd El-Azeem S.A.M., Kim K.H., Kim K.R., Kim K., Jeon C., Lee S.S., Ok Y.S. (2014), "Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility", *Environmental earth sciences* Vol. 71, pp. 1433-1440.
11. Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014), "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 2 (1), pp. 557-572.
12. Bai Y., Ruan X., Xie X., Yan Z. (2019), "Antibiotic resistome profile based on metagenomics in raw surface drinking water source and the influence of environmental factor: A case study in Huaihe River Basin, China", *Environmental Pollution* Vol. 248, pp. 438-447.
13. Bakhtiarnia S., Sheibani S., Nadi A., Aubry E., Sun H., Briois P., Yazdi M.A.P. (2023), "Preparation of sputter-deposited Cu-doped BiVO<sub>4</sub> nanoporous thin films comprised of amorphous/crystalline heterostructure as enhanced visible-light photocatalyst", *Applied Surface Science* Vol. 608, pp. 155248.
14. Can F., Courtois X., Duprez D. (2021), "Tungsten-based catalysts for environmental applications", *Catalysts* Vol. 11 (6), pp. 703.
15. Cao J., Luo B., Lin H., Xu B., Chen S. (2012), "Thermodecomposition synthesis of WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 111, pp. 288-296.
16. Carson C.G., Ward J., Liu X.T., Schwartz J., Gerhardt R.A., Tannenbaum R. (2012), "Dopant-Controlled Crystallization in Metal–Organic Frameworks: The Role of Copper (II) in Zinc 1, 4-Benzenedicarboxylate", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 116 (29), pp. 15322-15328.

17. Chen G., Bian S., Guo C.Y., Wu X. (2019), "Insight into the Z-scheme heterostructure  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  for enhanced photocatalytic degradation of methyl orange", *Materials Letters* Vol. 236, pp. 596-599.
18. Chen H., Jing L., Teng Y., Wang J. (2018), "Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks", *Science of the Total Environment* Vol. 618, pp. 409-418.
19. Chen H., Liu S., Xu X.R., Zhou G.J., Liu S.S., Yue W.Z., Sun K.F., Ying G.G. (2015), "Antibiotics in the coastal environment of the Hailing Bay region, South China Sea: Spatial distribution, source analysis and ecological risks", *Marine pollution bulletin* Vol. 95 (1), pp. 365-373.
20. Chen W.T., Jovic V., Sun-Waterhouse D., Idriss H., Waterhouse G.I.N. (2013), "The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO<sub>2</sub>", *International journal of hydrogen energy* Vol. 38 (35), pp. 15036-15048.
21. Chen Y., Liu J., Zeng Q., Liang Z., Ye X., Lv Y., Liu M. (2021), "Preparation of *Eucommia ulmoides* lignin-based high-performance biochar containing sulfonic group: Synergistic pyrolysis mechanism and tetracycline hydrochloride adsorption", *Bioresource Technology* Vol. 329, pp. 124856.
22. Chen Y., Zhang L., Zhang H., Zhong K., Zhao G., Chen G., Lin Y., Chen S., Huang Z. (2018), "Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array", *Ceramics International* Vol. 44 (1), pp. 1134-1141.
23. Daghbir R., Drogui P. (2013), "Tetracycline antibiotics in the environment: a review", *Environmental chemistry letters* Vol. 11, pp. 209-227.
24. DangThi Hai-Linh., Dao Van-Duong., Vu Hung Ngoc., Ha Thi Vu Hong., Trần Nam Anh., Nguyen Thi Khanh Huyen., Xuan-Co H., Nguyen Thi Hanh., Phạm Anh Tuan. (2021), "Micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods supported platinum counter electrode for highly efficient liquid-junction photovoltaic devices", *Solar Energy* Vol. 214, pp. 214-219.

25. Danner M.C., Robertson A., Behrends V., Reiss J. (2019), "Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects", *Science of the total environment* Vol. 664, pp. 793-804.
26. Deepa B., Rajendran V. (2018), "Pure and Cu metal doped WO<sub>3</sub> prepared via co-precipitation method and studies on their structural, morphological, electrochemical and optical properties", *Nano-structures and Nano-objects* Vol. 16, pp. 185-192.
27. Du H., Pu W., Wang Y., Yan K., Feng J., Zhang J., Yang C., Gong J. (2019), "Synthesis of BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite film for highly efficient visible light induced photoelectrocatalytic oxidation of norfloxacin", *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 787, pp. 284-294.
28. Feng D., Cheng Y., He J., Zheng L., Shao D., Wang W., Wang W., Lu F., Dong H., Liu H. (2017), "Enhanced photocatalytic activities of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with large specific surface area via a facile one-step synthesis process", *Carbon* Vol. 125, pp. 454-463.
29. Feng X., Li X., Su B., Ma J. (2023), "Two-step construction of WO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub>/CS-biochar S-scheme heterojunction and its synergic adsorption/photocatalytic removal performance for organic dye and antibiotic", *Diamond and Related Materials* Vol. 131, pp. 109560.
30. Fountoulakis M., Drillia P., Stamatelatou K., Lyberatos G. (2004), "Toxic effect of pharmaceuticals on methanogenesis", *Water Science and Technology* Vol. 50 (5), pp. 335-340.
31. Fuoco D. (2012), "Classification framework and chemical biology of tetracycline-structure-based drugs", *Antibiotics* Vol. 1 (1), pp. 1-13.
32. Gao Y., Li Y., Zhang L., Huang H., Hu J., Shah S.M., Su X. (2012), "Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide", *Journal of colloid and interface science* Vol. 368 (1), pp. 540-546.
33. Guo H., Jiang N., Wang H., Lu N., Shang K., Li J., Wu Y. (2019), "Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with

- TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composites: mechanism and degradation pathway", *Journal of hazardous materials* Vol. 371, pp. 666-676.
34. Gupta S.P., Nishad H.H., Chakane S.D., Gosavi S.W., Late D.J., Walke P.S. (2020), "Phase transformation in tungsten oxide nanoplates as a function of post-annealing temperature and its electrochemical influence on energy storage", *Nanoscale Advances* Vol. 2 (10), pp. 4689-4701.
35. Gupta V.K., Fakhri A., Agarwal S., Ahmadi E., Nejad P.A. (2017), "Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub>/NiO nanocomposites for photocatalysis of tetracycline antibiotic and modification with guanidine for carriers of Caffeic acid phenethyl ester-an anticancer drug", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* Vol. 174, pp. 235-242.
36. Gurlo A. (2011), "Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and WO<sub>3</sub> case studies", *Nanoscale* Vol. 3 (1), pp. 154-165.
37. Hernandez-Uresti D.B., Sánchez-Martínez D., Martínez-De La Cruz A., Sepúlveda-Guzmán S., Torres-Martínez L.M. (2014), "Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis", *Ceramics International* Vol. 40 (3), pp. 4767-4775.
38. Hong J., Cho K.H., Presser V., Su X. (2022), "Recent advances in wastewater treatment using semiconductor photocatalysts", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* Vol. 36, pp. 100644.
39. Hou L., Wang L., Royer S., Zhang H. (2016), "Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst", *Journal of hazardous materials* Vol. 302, pp. 458-467.
40. Ivanova E.P. (2021), "Energy levels for configurations 3p<sup>6</sup>3d<sup>9</sup>ℓ, 3p<sup>5</sup>3d<sup>10</sup>ℓ (ℓ= 1–3)(Z= 36–56) and radiative transition probabilities to the ground state in Ni-like ions. Application to X-ray lasers modeling I", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 139, pp. 101413.

41. Jafari O.E., Hamidian A.H., Zhang Y., Yang M. (2020), "Physicochemical properties of antibiotics: A review with an emphasis on detection in the aquatic environment", *Water Environment Research* Vol. 92 (2), pp. 177-188.
42. Jamali M., Tehrani F.S. (2020), "Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO<sub>3</sub> nanostructures", *Materials Science in Semiconductor Processing* Vol. 107, pp. 104829.
43. Jang H.M., Yoo S., Choi Y-K., Park S., Kan E. (2018), "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar", *Bioresource Technology* Vol. 259, pp. 24-31.
44. Jannat A.M.H., Nouri S.M.M., Zhiani R., Heydarzadeh H.D., Motavalizadehkakhky A. (2019), "Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite", *International journal of industrial chemistry* Vol. 10 (4), pp. 291-300.
45. Jiang J., Zhao S., Zhang C., Chen F., Song Y., Tang Y. (2023), "Construction of S-scheme heterojunction WO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with significantly enhanced visible-light-driven activity for degradation of tetracycline", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 11 (5), pp. 110685.
46. Jing H., Ou R., Yu H., Zhao Y., Lu Y., Huo M., Huo H., Wang X. (2021), "Engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles/WO<sub>3</sub> hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation", *Separation and Purification Technology* Vol. 255, pp. 117646.
47. Jittiarporn P., Badilescu S., Al Sawafta M.N., Sikong L., Truong V.V., Devices (2017), "Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides-A short review", *Journal of Science: Advanced Materials* Vol. 2 (3), pp. 286-300.
48. Kang M., Liang J., Wang F., Chen X., Lu Y., Zhang J. (2020), "Structural design of hexagonal/monoclinic WO<sub>3</sub> phase junction for photocatalytic degradation", *Materials Research Bulletin* Vol. 121, pp. 110614.

49. Karpuškienė R., Bogdanovich P., Kisielius R. (2017), "Theoretical level energies and transition data for 4p64d4, 4p64d34f and 4p54d5 configurations of W<sup>34+</sup> ion", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 115, pp. 385-406.
50. Khalid A., Ahmad P., Khan A., Muhammad S., Khandaker M.U., Alam M.M., Asim M., Din I.U., Chaudhary R.G., Kumar D. (2022), "Effect of Cu doping on ZnO nanoparticles as a photocatalyst for the removal of organic wastewater", *Bioinorganic Chemistry and Applications* Vol. 2022, pp.
51. Kim J.P., Jin D.R., Lee W., Chae M., Park J. (2020), "Occurrence and removal of veterinary antibiotics in livestock wastewater treatment plants, South Korea", *Processes* Vol. 8 (6), pp. 8060720.
52. Kim Se., Chu K.H., Al-Hamadani Y.A., Park C.M., Jang M., Kim D-H., Yu M., Heo J., Yoon Y. (2018), "Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review", *Chemical Engineering Journal* Vol. 335, pp. 896-914.
53. Kitazono Y., Ihara I., Toyoda K., Umetsu K. (2017), "Antibiotic removal from waste milk by electrochemical process: degradation characteristics in concentrated organic solution", *Journal of Material Cycles and Waste Management* Vol. 19, pp. 1261-1269.
54. Kovalakova P., Cizmas L., McDonald T.J., Marsalek B., Feng M., Sharma V.K. (2020), "Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review", *Chemosphere* Vol. 251, pp. 126351.
55. Kumar A., Pandey G. (2017), "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials", *Mater. Sci. Eng. Int. J* Vol. 1 (3), pp. 1-10.
56. Kumar P., Mathpal M.C., Prakash J., Viljoen B.C., Roos W.D., Swart H.C. (2020), "Band gap tailoring of cauliflower-shaped CuO nanostructures by Zn doping for antibacterial applications", *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 832, pp. 154968.
57. Kumar V.P., Pradeep C., Rajsha M.M., Rishad K.P.M., Radhakrishnan P., Mujeeb A. (2023), "Band-gap dependence of two-photon absorption mechanism in NiO

- nanoparticles synthesized at different calcination temperatures", *Optical Materials* Vol. 142, pp. 114063.
58. Lachore W.L., Hone F.G., Andoshe D.M., Tegegne N.A., Mekonnen M.A. (2022), "Copper and nickel co-doping effects on the structural, optical and electrical properties of tungsten trioxide nanoparticles prepared by co-precipitation technique", *Materials Research Express* Vol. 9 (3), pp. 035008.
59. Lee Y.Y., Fan C. (2020), "Mechanistic exploration of the catalytic modification by co-dissolved organic molecules for micropollutant degradation during fenton process", *Chemosphere* Vol. 258, pp. 127338.
60. Li J., Zhong D., Huang J., Ma W., Li K., Li M., Wu R., Pu C., Wang Q., Zhou Y. (2023), "Cobalt mediated perovskite as efficient Fenton-like catalysts for the tetracycline removal over a neutral condition: The importance of superoxide radical", *Chemosphere* Vol. 313, pp. 137564.
61. Li X., Huang C. (2021), "Hydrothermal synthesis of V-doped hexagonal WO<sub>3</sub> microspheres comprising of nanoblocks for catalytic ammoxidation of dichlorotoluene", *Inorganica Chimica Acta* Vol. 516, pp. 120173.
62. Liang Y.C., Chang C.W. (2019), "Preparation of orthorhombic WO<sub>3</sub> thin films and their crystal quality-dependent dye photodegradation ability", *Coatings* Vol. 9 (2), pp. 90.
63. Liaqat M., Munir R.M., Maryam I., Iqbal T., Afsheen S., Nabi A.G., Khan R.R.M., El-marghany A., Warad I., Basit A. (2024), "Synthesis and Characterization of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/Graphene Ternary Nanocomposites for the Photodegradation of Methylene Blue and Tetracycline", *Materials Chemistry and Physics* Vol. 320, pp. 129465.
64. Lin Y., Xu S., Li J. (2013), "Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles", *Chemical Engineering Journal* Vol. 225, pp. 679-685.
65. Liqiang J., Yichun Q., Baiqi W., Shudan L., Baojiang J., Libin Y., Wei F., Honggang F., Jiazhong S. (2006), "Review of photoluminescence performance of

- nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity", *Solar Energy Materials and Solar Cells* Vol. 90 (12), pp. 1773-1787.
66. Liu B., Li R., Liu B., Wang G., Sun J., Huang H., Shi H., Zhang J. (2024), "Z-scheme WO<sub>3</sub>/AgI heterojunction grown on flexible carbon fibers for efficient organic degradation and bacterial inactivation", *Journal of Water Process Engineering* Vol. 64, pp. 105704.
67. Liu J., Liu D., Liu S., Li Z., Wei X., Lin S., Guo M. (2020), "Preparation and characterization of sulfated cellulose nanocrystalline and its composite membrane for removal of tetracycline hydrochloride in water", *Energy and Environmental Materials* Vol. 3 (2), pp. 209-215.
68. Liu S., Zhao X., Sun H., Li R., Fang Y., Huang Y. (2013), "The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system", *Chemical Engineering Journal* Vol. 231, pp. 441-448.
69. Liu X., Jin A., Jia Y., Xia T., Deng C., Zhu M., Chen C., Chen X. (2017), "Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Applied Surface Science* Vol. 405, pp. 359-371.
70. Liu X., Zhang G., Liu Y., Lu S., Qin P., Guo X., Bi B., Wang L., Xi B., Wu F. (2019), "Occurrence and fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in typical urban water of Beijing, China", *Environmental pollution* Vol. 246, pp. 163-173.
71. Liu Y., Li J., Li W., Liu Q., Yang Y., Li Y., Chen Q. (2015), "Enhanced photoelectrochemical performance of WO<sub>3</sub> film with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passivation layer", *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 40 (29), pp. 8856-8863.
72. Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A.A. (2017), "Heterojunction photocatalysts", *Advanced materials* Vol. 29 (20), pp. 1601694.
73. Lu H., Li X., Jiang Y., Hu X., Zhou S., Sun H., Zou D., Liang Y., Gong X., Wu Z. (2023), "Natural sunlight driven degradation of tetracycline in wastewater by dual Z-scheme photocatalyst of hollow nanospherical β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> decorated g-

- $C_3N_4/WO_3$ : performance, mechanism and products toxicity", *Chemical Engineering Journal* Vol. 476, pp. 146718.
74. Lundström S.V., Östman M., Bengtsson-Palme J., Rutgersson C., Thoudal M., Sircar T., Blanck H., Eriksson K.M., Tysklind M., Flach C.F. (2016), "Minimal selective concentrations of tetracycline in complex aquatic bacterial biofilms", *Science of the Total Environment* Vol. 553, pp. 587-595.
75. Luu Quynh Huong, Nguyen Thi Bich Thuy, Nguyen Thi Lan Anh, Do Thi Thu Thuy, Dao Thi Ha Thanh, Padungtod Pawin (2021), "Antibiotics use in fish and shrimp farms in Vietnam", *Aquaculture Reports* Vol. 20, pp. 100711.
76. Mehmood F., Iqbal J., Ismail M., Mehmood A. (2018), "Ni doped  $WO_3$  nanoplates: an excellent photocatalyst and novel nanomaterial for enhanced anticancer activities", *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 746, pp. 729-738.
77. Mehmood F., Iqbal J., Jan T., Gul A., Mansoor Q., Faryal R. (2017), "Structural, photoluminescence, electrical, anti cancer and visible light driven photocatalytic characteristics of Co doped  $WO_3$  nanoplates", *Vibrational Spectroscopy* Vol. 93, pp. 78-89.
78. Meng F., Ling Y., Li Y., Liu D., Wei K., Sun L., Sang Z. (2022), "Synthesis of visible-light-driven photocatalyst of  $TiO_2$  modified waste red mud and its application in tetracycline hydrochloride removal", *Surfaces and Interfaces* Vol. 35, pp. 102482.
79. Mohammadi S., Sohrabi M., Golikand A.N., Fakhri A. (2016), "Preparation and characterization of zinc and copper co-doped  $WO_3$  nanoparticles: application in photocatalysis and photobiology", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* Vol. 161, pp. 217-221.
80. J.T.L. Moseley H.G.J., Edinburgh and Dublin Philosophical and Magazine, J.o. Science (1913), "XCIII. The high-frequency spectra of the elements", Vol. 26 (156), pp. 1024-1034.
81. Mu Q., Li J., Sun Y., Mao D., Wang Q., Luo Y. (2015), "Occurrence of sulfonamide-, tetracycline-, plasmid-mediated quinolone-and macrolide-

- resistance genes in livestock feedlots in Northern China", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 22, pp. 6932-6940.
82. Murillo-Sierra J.C., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar J.L. (2021), "A review on the development of visible light-responsive WO<sub>3</sub>-based photocatalysts for environmental applications", *Chemical engineering journal advances* Vol. 5, pp. 100070.
83. Naeimi A., Sharifi A., Montazerghaem L., Abhari A.R., Mahmoodi Z., Bakr Z.H., Soldatov A.V., Ali G.A.M. (2022), "Transition metals doped WO<sub>3</sub> photocatalyst towards high efficiency decolourization of azo dye", *Journal of Molecular Structure* Vol. 1250, pp. 131800.
84. Navarro-Aguilar A., Obregón S., Sanchez-Martinez D., Hernández-Uresti D.B. (2019), "An efficient and stable WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for ciprofloxacin and orange G degradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Vol. 384, pp. 112010.
85. Nguyen Phu Bao, Pham Hong Nhat, Dinh Quoc Tuc, Nguyen Thi Minh Hien (2022), "Occurrence and ecological risk assessment of antibiotics in water of Saigon River", *Vietnam journal of hydrometeorology* Vol. 12, pp. 57-66.
86. Organization U.W.H. (2019), "UN, global health agencies sound alarm on drug-resistant infections; new recommendations to reduce 'staggering number' of future deaths", *UN News-Global perspective Human stories* Vol. 4, pp. 1037471.
87. Palacio D.A., Becerra Y., Urbano B.F., Rivas B.L. (2020), "Antibiotics removal using a chitosan-based polyelectrolyte in conjunction with ultrafiltration membranes", *Chemosphere* Vol. 258, pp. 127416.
88. Palharim P.H., Caira M.C.D.A., de Araújo Gusmão C., Ramos B., dos Santos G.T., Rodrigues J.O., Teixeira A.C. (2022), "Effect of temperature and time on the hydrothermal synthesis of WO<sub>3</sub>-AgCl photocatalysts regarding photocatalytic activity", *Chemical engineering research and design* Vol. 188, pp. 935-953.
89. Pan Y., Bu Z., Sang C., Guo H., Zhou M., Zhang Y., Tian Y., Cai J., Wang W. (2020), "EDTA enhanced pre-magnetized Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for removing

- sulfamethazine at neutral pH", *Separation and Purification Technology* Vol. 250, pp. 117281.
90. Pena A., Paulo M., Silva L.J., Seifrtová M., Lino C.M., Solich P. (2010), "Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal", *Analytical and bioanalytical chemistry* Vol. 396, pp. 2929-2936.
91. Phan Thi Phuong Hoa, Managaki S., Nakada N., Takada H., Shimizu A., Duong Hong Anh, Pham Hung Viet, Suzuki S. (2011), "Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam", *Science of the Total Environment* Vol. 409 (15), pp. 2894-2901.
92. Phong K. Thai, Vu Ngan Binh, Pham Hong Nhat, Pham Thi Nhan, Ngo Quang Hieu, Nhung T.T. Dang, Nguyen Kieu Bang Tam, Nguyen Thi Kieu Anh (2018), "Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam", *Science of the Total Environment* Vol. 645, pp. 393-400.
93. Pu S., Zhao Q., Luo X., Wang D., Lei K., Duan Y., Mao L., Feng W., Sun Y. (2024), "In-situ synthesis of AgCl/WO<sub>3</sub> loaded with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as dual Z-scheme heterojunction for boosting photocatalytic degradation of antibiotics", *Surfaces and Interfaces* Vol. 46, pp. 104016.
94. Qamar M.A., Javed M., Shahid S., Shariq M., Fadhali M.M., Ali S.K., Khan M.S. (2023), "Synthesis and applications of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based membranes for wastewater treatment: A critical review", *Heliyon* Vol., pp.
95. Qiao M., Ying G.G., Singer A.C., Zhu Y.G. (2018), "Review of antibiotic resistance in China and its environment", *Environment international* Vol. 110, pp. 160-172.
96. Qu L., Lang J., Wang S., Chai Z., Su Y., Wang X. (2016), "Nanospherical composite of WO<sub>3</sub> wrapped NaTaO<sub>3</sub>: Improved photodegradation of tetracycline under visible light irradiation", *Applied Surface Science* Vol. 388, pp. 412-419.

97. Razali N.A.M., Salleh W.N.W., Aziz F., Jye L.W., Yusof N., Ismail A.F. (2021), "Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants", *Journal of Cleaner Production* Vol. 309, pp. 127438.
98. Rey A., Mena E., Chávez A.M., Beltrán F.J., Medina F. (2015), "Influence of structural properties on the activity of WO<sub>3</sub> catalysts for visible light photocatalytic ozonation", *Chemical Engineering Science* Vol. 126, pp. 80-90.
99. Reza K.M., Kurny A.S.W., Gulshan F. (2017), "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review", *Applied Water Science* Vol. 7, pp. 1569-1578.
100. Ruzimuradov O., Musaev K., Mamatkulov S., Butanov K., Gonzalo-Juan I., Khoroshko L., Turapov N., Nurmanov S., Razzokov J., Borisenko V. (2023), "Structural and optical properties of sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co) doping", *Optical Materials* Vol. 143, pp. 114203.
101. Saidi M., Fourcade F., Bellakhal N., Amrane A., Geneste F. (2020), "Nickel foam as a new material for chlortetracycline electrochemical oxidation: Biodegradability improvement and biological treatment", *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 878, pp. 114543.
102. Salehzadeh S., Maleki F. (2016), "The 4s and 3d subshells: Which one fills first in progressing through the periodic table and which one fills first in any particular atom?", *Foundations of Chemistry* Vol. 18, pp. 57-65.
103. Samuel O., Othman M.H.D., Kamaludin R., Sinsamphanh O., Abdullah H., Puteh M.H., Kurniawan T.A. (2022), "WO<sub>3</sub>-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications", *Ceramics International* Vol. 48 (5), pp. 5845-5875.
104. Shandilya P., Sambyal S., Sharma R., Mandyal P., Fang B. (2022), "Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO<sub>3</sub> based photocatalysts", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 428, pp. 128218.

105. Shi H., Yang S., Han C., Niu Z., Li H., Huang X., Ma J. (2019), "Fabrication of Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> ternary nanoparticles as superior photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation", *Solid State Sciences* Vol. 96, pp. 105967.
106. Shokoohi R., Ghobadi N., Godini K., Hadi M., Atashzaban Z. (2020), "Antibiotic detection in a hospital wastewater and comparison of their removal rate by activated sludge and earthworm-based vermifiltration: Environmental risk assessment", *Process Safety and Environmental Protection* Vol. 134, pp. 169-177.
107. Soltan W.B., Abdalla M., Harrath K., Peng J., Zhang Y., Cao Z., Liu H. (2023), "Preparation of LSPR enhanced Z-scheme Pd/WO<sub>3</sub>@ SnO<sub>2</sub> for photocatalytic decomposition of organic compounds under simulated sunlight", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 11 (5), pp. 110637.
108. Song H., Li Y., Lou Z., Xiao M., Hu L., Ye Z., Zhu L. (2015), "Synthesis of Fe-doped WO<sub>3</sub> nanostructures with high visible-light-driven photocatalytic activities", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 166, pp. 112-120.
109. Sun W., Sun Y., Shah K.J., Chiang P-C., Zheng H. (2019), "Electrocatalytic oxidation of tetracycline by Bi-Sn-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-dimensional particle electrode", *Journal of hazardous materials* Vol. 370, pp. 24-32.
110. Sun W., Sun Y., Shah K.J., Zheng H., Ma B. (2019), "Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-dimensional electrodes", *Journal of environmental management* Vol. 241, pp. 22-31.
111. Tahir M.B., Nabi G., Khalid N.R., Rafique M. (2018), "Role of europium on WO<sub>3</sub> performance under visible-light for photocatalytic activity", *Ceramics International* Vol. 44 (5), pp. 5705-5709.
112. Tetteh S. (2018), "Coordination behavior of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> in tetrahedral 1-methylimidazole complexes: a DFT/CSD study", *Bioinorganic Chemistry and Applications* Vol. 2018, pp. 3157969.
113. Thakur N., Kumar A., Thakur N. (2023), "Tinospora cordifolia and polyvinylpyrrolidone encapsulated dual doped Ni-Cu TiO<sub>2</sub> emerging nanocatalyst

- for the removal of organic dyes from wastewater and its free radical assay activity", *Hybrid Advances* Vol. 4, pp. 100086.
114. Thiemsorn W., Keowkamnerd K., Suwannathada P., Hessenkemper H., Phanichaphant S. (2007), "Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in industrial glasses", *Bulletin of Materials Science* Vol. 30, pp. 487-495.
115. Tran Nam Anh, Nguyen Thi Hien, Dang Thi Hai Linh, Nguyen Thi Hanh, Do Thi Lien, Vu Ngoc Hung, Nguyen Minh Hoang, Dang Viet Quang, Dao Van-Duong (2024), "92.58% efficiency of solar-driven degradation of tetracycline solution by Pt/WO<sub>3</sub> nanohybrid", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 161, pp. 112100.
116. Tran Ngoc Han, Hoang Lan, Nghiem Long Duc, Nguyen Nu My Ha, Ngo Huu Hao, Guo W., Trinh Quang Thang, Mai Nam Hai, Chen H., Nguyen Dinh Duc (2019), "Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam", *Science of The Total Environment* Vol. 692, pp. 157-174.
117. Vinesh V., Shaheer A.R.M., Neppolian B. (2019), "Reduced graphene oxide (rGO) supported electron deficient B-doped TiO<sub>2</sub> (Au/B-TiO<sub>2</sub>/rGO) nanocomposite: an efficient visible light sonophotocatalyst for the degradation of Tetracycline (TC)", *Ultrasonics sonochemistry* Vol. 50, pp. 302-310.
118. Vu Ngan Binh, Dang Nhung, Nguyen Thi Kieu Anh, Phong K Thai (2018), "Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: sources, concentrations, risk and control strategy", *Chemosphere* Vol. 197, pp. 438-450.
119. Vu Ngan Binh, Dang Nhung, Nguyen Thi Kieu Anh, Phong K. Thai (2018), "Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: sources, concentrations, risk and control strategy", *Chemosphere* Vol. 197, pp. 438-450.
120. Vu Thi Quyen., JiTae K., Poong-Mo P., Pham Thi Huong., Nguyen Minh Viet., Phan Quang Thang (2021), "Enhanced the visible light photocatalytic decomposition of antibiotic pollutant in wastewater by using Cu doped WO<sub>3</sub>", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 9 (1), pp. 104737.

121. Wang D., Li J., Xu Z., Zhu Y., Chen G. (2019), "Preparation of novel flower-like BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for simultaneous removal of tetracycline and Cu<sup>2+</sup>: adsorption and photocatalytic mechanisms", *Journal of colloid and interface science* Vol. 533, pp. 344-357.
122. Wang F., Yang S., Lu Q., Liu W., Sun P., Wang Q., Cao W. (2023), "Colloidal Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals containing oxygen vacancies for highly-efficient photocatalytic degradation of benzene and antibacterial", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 658, pp. 130741.
123. Wang H., Fang C., Wang Q., Chu Y., Song Y., Chen Y., Xue X. (2018), "Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure", *RSC advances* Vol. 8 (29), pp. 16260-16268.
124. Wang J., Zhuan R. (2020), "Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview", *Science of the Total Environment* Vol. 701, pp. 135023.
125. Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. (2016), "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 4 (1), pp. 762-787.
126. Wei S., Wang F., Chen Y., Lan T., Zhang S. (2018), "The joint toxicity effect of five antibiotics and dibutyl phthalate to luminescent bacteria (*Vibrio fischeri*)", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 25, pp. 26504-26511.
127. Xiao T., Tang Z., Yang Y., Tang L., Zhou Y., Zou Z. (2018), "In situ construction of hierarchical WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 220, pp. 417-428.
128. Xie Y., Abaee M., Navazeni R., Shamshiri V., Frontistis Z., Amarzadeh M. (2024), "Engineering S-scheme heterojunction MgO/WO<sub>3</sub>-integrated Graphene photocatalyst for robust detoxification of tetracycline: Mechanistic insight and actual matrix remediation", *Surfaces and Interfaces* Vol. 51, pp. 104591.

129. Xu L., Zhang H., Xiong P., Zhu Q., Liao C., Jiang G. (2021), "Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review", *Science of the total Environment* Vol. 753, pp. 141975.
130. Yang L., Kruse B. (2004), "Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application", *JOSA A* Vol. 21 (10), pp. 1933-1941.
131. Yang X., Xu G., Yu H., Zhang Z. (2016), "Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal", *Bioresource Technology* Vol. 211, pp. 566-573.
132. Yang Y., Zeng Z., Zhang C., Huang D., Zeng G., Xiao R., Lai C., Zhou C., Guo H., Xue W. (2018), "Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@ AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation: transformation pathways and mechanism insight", *Chemical Engineering Journal* Vol. 349, pp. 808-821.
133. Yao J., Zhang M., Yin H., Luo Y., Liu X. (2019), "Improved photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: By constructing an anchoring morphology with a Z-scheme band structure", *Solid State Sciences* Vol. 95, pp. 105926.
134. Yazdanbakhsh A., Eslami A., Massoudinejad M., Avazpour M. (2020), "Enhanced degradation of sulfamethoxazole antibiotic from aqueous solution using Mn-WO<sub>3</sub>/LED photocatalytic process: Kinetic, mechanism, degradation pathway and toxicity reduction", *Chemical Engineering Journal* Vol. 380, pp. 122497.
135. Yin Z., Liu Y., Zhou S., Yang Z., Yang W. (2022), "Constructing zirconium based metal–organic frameworks based electrically-driven self-cleaning membrane for removal of tetracycline: Effect of ligand substitution", *Chemical Engineering Journal* Vol. 450, pp. 138100.
136. Yu H., Hu F., Xu H., Song B., Wang H., Li M., Shao G., Fan B., Wang H., Lu H. (2024), "In-situ construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction composite with significantly enhanced photocatalytic degradation performance", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 187, pp. 111852.

137. Yuju S., Xiujuan T., Dongsheng S., Zhiruo Z., Meizhen W. (2023), "A review of tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>)-based materials for antibiotics removal via photocatalysis", *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 259, pp. 114988.
138. Zhang C.Y., Wang K., Si R., Godefroid M., Jönsson P., Xiao J., Gu M.F., Chen C.Y. (2021), "Benchmarking calculations with spectroscopic accuracy of level energies and wavelengths in W LVII–W LXII tungsten ions", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* Vol. 269, pp. 107650.
139. Zhang G., Guan W., Shen H., Zhang X., Fan W., Lu C., Bai H., Xiao L., Gu W., Shi W. (2014), "Organic additives-free hydrothermal synthesis and visible-light-driven photodegradation of tetracycline of WO<sub>3</sub> nanosheets", *Industrial and Engineering Chemistry Research* Vol. 53 (13), pp. 5443-5450.
140. Zhang H., Yang J., Li D., Guo W., Qin Q., Zhu L., Zheng W. (2014), "Template-free facile preparation of monoclinic WO<sub>3</sub> nanoplates and their high photocatalytic activities", *Applied surface science* Vol. 305, pp. 274-280.
141. Zhang H., Zhu Y., Nutakki T.U.K., Alghassab M.A., Alkhalaf S., Islam S., Elmasry Y. (2024), "Preparation of CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> binary heterojunction photocatalyst for sustainable tetracycline degradation: Optimization of synthesis and degradation conditions, characterization, transformation pathway, and dominant reactive species", *Surfaces and Interfaces* Vol. 44, pp. 103793.
142. Zhang J., Tian B., Wang L., Xing M., Lei J. (2018), *Photocatalysis: fundamentals, materials and applications*, Springer,
143. Zhang X., Cai T., Zhang S., Hou J., Cheng L., Chen W., Zhang Q. (2024), "Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: a review", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 463, pp. 132862.
144. Zhang Y., Zhang C., Parker D.B., Snow D.D., Zhou Z., Li X. (2013), "Occurrence of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in beef cattle storage ponds and swine treatment lagoons", *Science of the Total Environment* Vol. 463, pp. 631-638.

145. Zhao C., Ran F., Dai L., Li C., Zheng C., Si C. (2021), "Cellulose-assisted construction of high surface area Z-scheme C-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> for improved tetracycline degradation", *Carbohydrate Polymers* Vol. 255, pp. 117343.
146. Zhao Y., Gu X., Li S., Han R., Wang G. (2015), "Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling", *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 22, pp. 17031-17040.
147. Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S., Kaner R.B., Mitchell A., Kalantar-zadeh K. (2011), "Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications", *Advanced Functional Materials* Vol. 21 (12), pp. 2175-2196.
148. Zhu B., Xia P., Ho W., Yu J. (2015), "Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Applied Surface Science* Vol. 344, pp. 188-195.
149. Zhu W., Liu J., Yu S., Zhou Y., Yan X. (2016), "Ag loaded WO<sub>3</sub> nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation", *Journal of hazardous materials* Vol. 318, pp. 407-416.

## PHỤ LỤC

**Phụ lục 1.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline theo thời gian  $t$  (phút) của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600.

Thời gian (phút)		Không xúc tác	$C/C_0$			
			$WO_3$ -300	$WO_3$ -400	$WO_3$ -500	$WO_3$ -600
<b>Trong tối</b>	0	1	1	1	1	1
	30	0,9999	0,7748	0,7918	0,8174	0,8285
	60	0,9998	0,7314	0,7420	0,7692	0,7816
	90	0,9997	0,7303	0,7457	0,7684	0,7833
	120	0,9995	0,7310	0,7468	0,7698	0,7825
<b>Chiếu sáng</b>	30	0,9994	0,6898	0,6749	0,6902	0,7178
	60	0,9992	0,6578	0,6318	0,6237	0,6708
	90	0,9989	0,6405	0,6082	0,5835	0,6419
	120	0,9988	0,6367	0,5985	0,5687	0,6259
	150	0,9986	0,6347	0,5964	0,5638	0,6211
	180	0,9985	0,6341	0,5958	0,5626	0,6209

**Phụ lục 2.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline theo thời gian  $t$  (phút) của các vật liệu  $Cu-WO_3$

Thời gian (phút)		$C/C_0$					
		$WO_3$ -500	1Cu- $WO_3$	2Cu- $WO_3$	3Cu- $WO_3$	4Cu- $WO_3$	5Cu- $WO_3$
<b>Trong tối</b>	0	1	1	1	1	1	1
	30	0,8174	0,8075	0,7955	0,7812	0,7704	0,7648
	60	0,7692	0,7576	0,7471	0,7324	0,7312	0,7194
	90	0,7684	0,7593	0,7438	0,7348	0,7281	0,7173
	120	0,7698	0,7545	0,7454	0,7342	0,7291	0,7178

Thời gian (phút)		C/C <sub>0</sub>					
		WO <sub>3</sub> -500	1Cu-WO <sub>3</sub>	2Cu-WO <sub>3</sub>	3Cu-WO <sub>3</sub>	4Cu-WO <sub>3</sub>	5Cu-WO <sub>3</sub>
<b>Chiếu sáng</b>	30	0,6971	0,5972	0,5264	0,4932	0,50805	0,5474
	60	0,6317	0,4632	0,3948	0,3142	0,3546	0,4215
	90	0,5793	0,3832	0,3122	0,2415	0,2738	0,3373
	120	0,5697	0,3552	0,2838	0,2088	0,2444	0,2992
	150	0,5658	0,3478	0,2768	0,2038	0,2394	0,2938
	180	0,5635	0,3454	0,2748	0,2015	0,2361	0,2916

**Phụ lục 3.** Bảng giá trị C/C<sub>0</sub> của tetracycline theo thời gian t (phút) của các vật liệu Ni-WO<sub>3</sub>

Thời gian (phút)		C/C <sub>0</sub>					
		WO <sub>3</sub> -500	1Ni-WO <sub>3</sub>	2Ni-WO <sub>3</sub>	3Ni-WO <sub>3</sub>	4Ni-WO <sub>3</sub>	5Ni-WO <sub>3</sub>
<b>Trong tối</b>	0	1	1	1	1	1	1
	30	0,8174	0,8065	0,7985	0,7915	0,7794	0,7678
	60	0,7692	0,7651	0,7535	0,7481	0,7358	0,7218
	90	0,7684	0,7663	0,7526	0,7502	0,7334	0,7213
	120	0,7698	0,7645	0,7538	0,7488	0,7348	0,7225
<b>Chiếu sáng</b>	30	0,6961	0,6341	0,5586	0,5162	0,5380	0,5774
	60	0,6247	0,5332	0,4274	0,3558	0,3944	0,4715
	90	0,5854	0,4718	0,3537	0,2736	0,3231	0,3997
	120	0,5697	0,4572	0,3270	0,2425	0,2975	0,3781
	150	0,5648	0,4504	0,3241	0,2396	0,2894	0,3745
	180	0,5632	0,4485	0,3238	0,2379	0,2898	0,3722

**Phụ lục 4.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline theo thời gian  $t$  (phút) của các vật liệu  $WO_3$ -500, 3Cu- $WO_3$ , 3Cu- $WO_3$  và Cu,Ni- $WO_3$

Thời gian (phút)		$C/C_0$						
		$WO_3$ - 500	1Cu,1Ni- $WO_3$	1Cu,2Ni- $WO_3$	2Cu,1Ni- $WO_3$	2Cu,2Ni- $WO_3$	3Cu- $WO_3$	3Ni- $WO_3$
<b>Trong tối</b>	0	1	1	1	1	1	1	1
	30	0,8174	0,7965	0,7745	0,7642	0,7574	0,7812	0,7915
	60	0,7692	0,7458	0,7221	0,7182	0,7115	0,7324	0,7481
	90	0,7684	0,7463	0,7218	0,7198	0,7081	0,7348	0,7502
	120	0,7698	0,7446	0,7224	0,7188	0,7094	0,7342	0,7488
<b>Chiếu sáng</b>	30	0,6922	0,5472	0,4714	0,4382	0,4780	0,4922	0,5168
	60	0,6242	0,3932	0,2948	0,2342	0,3146	0,3146	0,3562
	90	0,5862	0,3032	0,2142	0,1504	0,2278	0,2425	0,2726
	120	0,5692	0,2632	0,1818	0,1348	0,1992	0,2095	0,2445
	150	0,5656	0,2596	0,1798	0,1302	0,1932	0,2042	0,2406
	180	0,563	0,2564	0,1764	0,1319	0,1921	0,2016	0,2378

**Phụ lục 5.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline theo thời gian  $t$  (phút) của các vật liệu 2Cu,1Ni- $WO_3$ , g- $C_3N_4$  và Cu,Ni- $WO_3$ /g- $C_3N_4$

Thời gian (phút)		$C/C_0$			
		2Cu,1Ni- $WO_3$	g- $C_3N_4$	10CNWG	20CNWG
<b>Trong tối</b>	0	1	1	1	1
	30	0,7642	0,7025	0,7121	0,7225
	60	0,7182	0,6508	0,6568	0,6668
	90	0,7198	0,6488	0,6582	0,6653
	120	0,7188	0,6492	0,6574	0,6682

Thời gian (phút)		C/C <sub>0</sub>			
		2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10CNWG	20CNWG
Chiếu sáng	30	0,4578	0,6238	0,4784	0,4572
	60	0,2739	0,6042	0,3233	0,2932
	90	0,1708	0,5928	0,2411	0,1932
	120	0,1342	0,5814	0,2028	0,1472
	150	0,1328	0,5762	0,1888	0,1316
	180	0,1321	0,5746	0,1864	0,1291

	Thời gian (phút)	C/C <sub>0</sub>			
		30CNWG	40CNWG	50CNWG	60CNWG
Trong tối	0	1	1	1	1
	30	0,7275	0,7474	0,7392	0,7542
	60	0,6741	0,6864	0,6943	0,7034
	90	0,6718	0,6881	0,6968	0,7028
	120	0,6728	0,6871	0,6952	0,7031
Chiếu sáng	30	0,4364	0,4405	0,3778	0,4482
	60	0,2648	0,2246	0,1513	0,2442
	90	0,1522	0,1168	0,0542	0,1374
	120	0,1018	0,0792	0,0176	0,1018
	150	0,0948	0,0662	0,0138	0,0882
	180	0,0928	0,0655	0,0108	0,0864

**Phụ lục 6.** Bảng Giá trị pH<sub>i</sub> và ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub> của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG

WO <sub>3</sub> -500		3Cu-WO <sub>3</sub>	
pH <sub>i</sub>	ΔpH= pH <sub>f</sub> - pH <sub>i</sub>	pH <sub>i</sub>	ΔpH= pH <sub>f</sub> - pH <sub>i</sub>
2,0	0,22	1,85	0,35
3,0	0,57	3,33	0,98

<b>WO<sub>3</sub>-500</b>		<b>3Cu-WO<sub>3</sub></b>	
<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>
3,9	1,02	4,38	1,57
4,72	0,21	5,26	0,72
5,84	-0,73	6,28	-0,64
6,7	-1,80	7,20	-1,62
7,78	-2,64	8,24	-2,47
8,83	-3,66	9,23	-3,48
9,77	-4,38	10,23	-3,92

<b>3Ni-WO<sub>3</sub></b>		<b>2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub></b>	
<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>
2,07	0,25	2,02	0,32
3,02	0,83	3,08	0,74
3,98	2,35	4,10	1,55
5,02	1,20	5,03	0,81
6,05	0,20	6,02	0,08
6,91	-0,59	7,01	-1,33
7,99	-1,91	8,01	-2,21
9,0	-2,81	9,06	-3,04
10,02	-4,01	10,11	-4,26

<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>		<b>50CNWG</b>	
<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>ΔpH= pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub></b>
2,01	0,16	2,08	0,20
3,10	0,60	3,39	1,31
4,12	1,27	4,60	1,47
5,19	0,97	5,52	0,57

g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		50CNWG	
pH <sub>i</sub>	ΔpH= pH <sub>f</sub> - pH <sub>i</sub>	pH <sub>i</sub>	ΔpH= pH <sub>f</sub> - pH <sub>i</sub>
6,08	0,15	6,50	-0,28
7,17	-0,42	7,60	-1,27
8,17	-1,42	8,55	-2,40
9,11	-2,23	9,49	-3,17
10,09	-2,86	10,41	-4,19

**Phụ lục 7.** Bảng giá trị C/C<sub>0</sub> của tetracycline khi sử dụng hàm lượng khác nhau của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, 50CNWG

Hàm lượng xúc tác (g/L)	C/C <sub>0</sub>					
	WO <sub>3</sub> -500	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3Ni-WO <sub>3</sub>	3Cu-WO <sub>3</sub>	2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	50CNWG
0,125	0,7882	0,8174	0,6174	0,5792	0,5069	0,3822
0,25	0,5631	0,5752	0,2362	0,2018	0,1321	0,0114
0,375	0,6378	0,6422	0,3052	0,2744	0,2246	0,1523
0,5	0,7125	0,6815	0,3665	0,3535	0,3141	0,2208

**Phụ lục 8.** Bảng giá trị C/C<sub>0</sub> của tetracycline khi sử dụng các vật liệu xúc tác WO<sub>3</sub>-500, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, 50CNWG khi quang xúc tác phân hủy các dung dịch tetracycline có nồng độ ban đầu khác nhau

Nồng độ tetracycline (ppm)	C/C <sub>0</sub>					
	WO <sub>3</sub> -500	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3Ni-WO <sub>3</sub>	3Cu-WO <sub>3</sub>	2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	50CNWG
5	0,6198	0,6482	0,3028	0,2748	0,1987	0,0515
10	0,5628	0,5744	0,2365	0,2022	0,132	0,0104
15	0,6515	0,6373	0,3485	0,3296	0,2708	0,1026
20	0,6852	0,7042	0,4791	0,4248	0,3343	0,2422

**Phụ lục 9.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline khi thực hiện quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline ở các môi trường có pH khác nhau của các vật liệu  $WO_3-500$ ,  $g-C_3N_4$ ,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$ ;  $2Cu,1Ni-WO_3$ ,  $50CNWG$

pH	$C/C_0$					
	$WO_3-500$	$g-C_3N_4$	$3Cu-WO_3$	$3Ni-WO_3$	$2Cu,1Ni-WO_3$	$50CNWG$
3	0,6982	0,6514	0,4712	0,5716	0,3504	0,2085
4	0,6445	0,6334	0,4018	0,5199	0,3134	0,1524
5	0,5626	0,5972	0,2921	0,3943	0,2173	0,0716
6	0,5798	0,5746	0,2014	0,2378	0,1316	0,0113
7	0,5938	0,6068	0,2416	0,2881	0,1868	0,0916
8	0,6236	0,6195	0,3184	0,3458	0,2195	0,1824
9	0,6308	0,6486	0,3435	0,4074	0,2746	0,2271
10	0,6518	0,6638	0,3858	0,4342	0,3018	0,2543

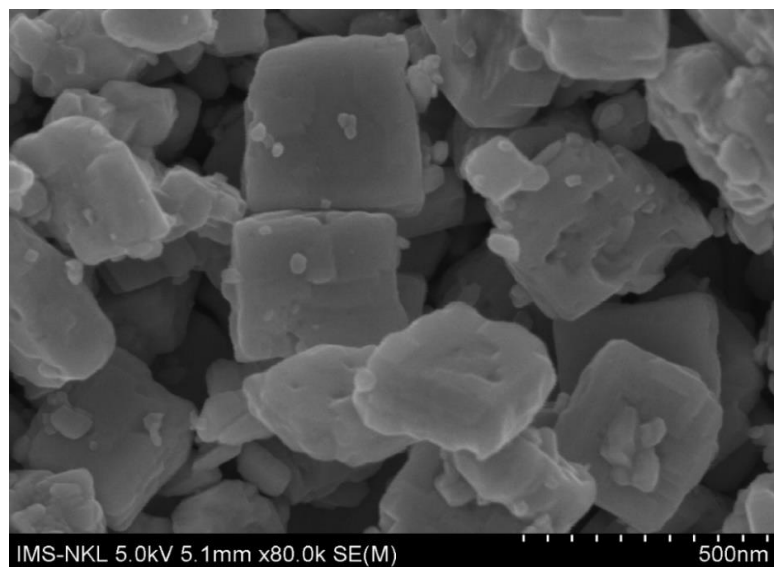
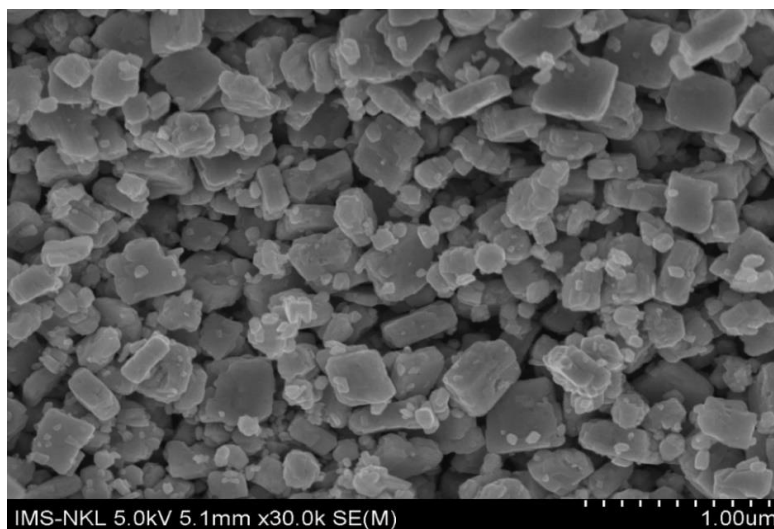
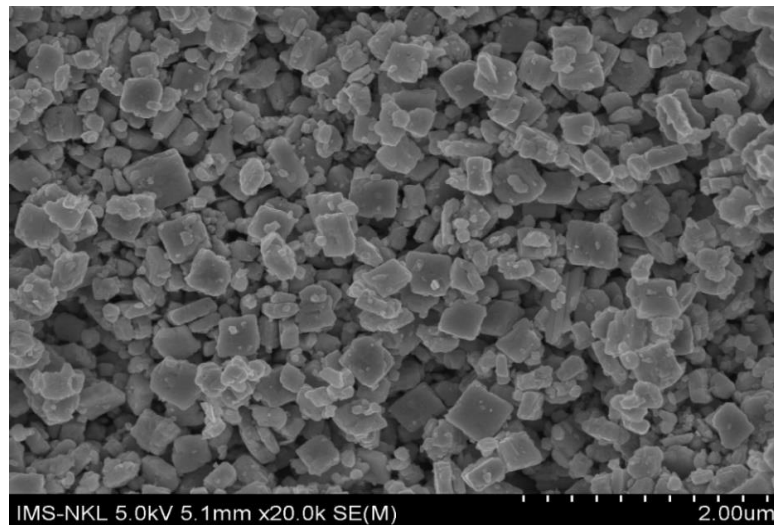
**Phụ lục 10.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline khi thực hiện quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu tái sinh  $WO_3-500$ ,  $3Cu-WO_3$ ,  $3Ni-WO_3$ ;  $2Cu,1Ni-WO_3$ ;  $50CNWG$

Số lần tái sinh	$C/C_0$				
	$WO_3-500$	$3Cu-WO_3$	$3Ni-WO_3$	$2Cu,1Ni-WO_3$	$50CNWG$
Ban đầu	0,5628	0,2014	0,2378	0,1318	0,0108
Tái sinh 1	0,5693	0,2062	0,2446	0,1360	0,0154
Tái sinh 2	0,5765	0,2128	0,2518	0,1406	0,0195
Tái sinh 3	0,5846	0,2185	0,2594	0,1458	0,0252
Tái sinh 4	0,5940	0,2243	0,2676	0,1517	0,0285

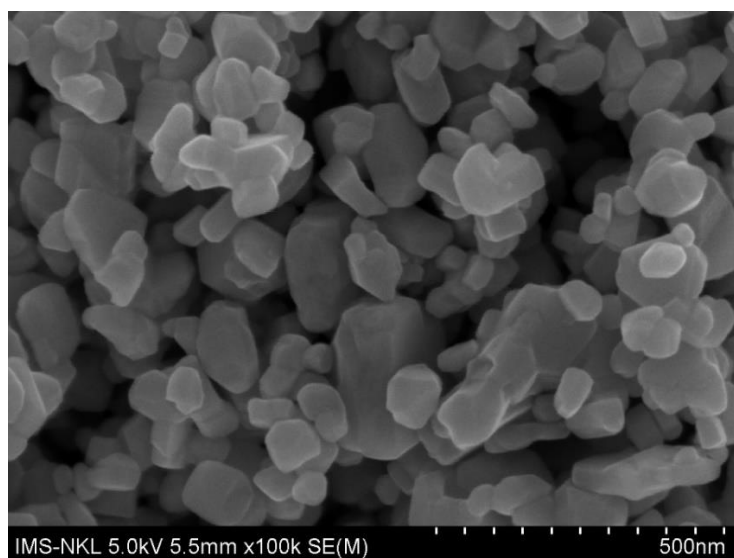
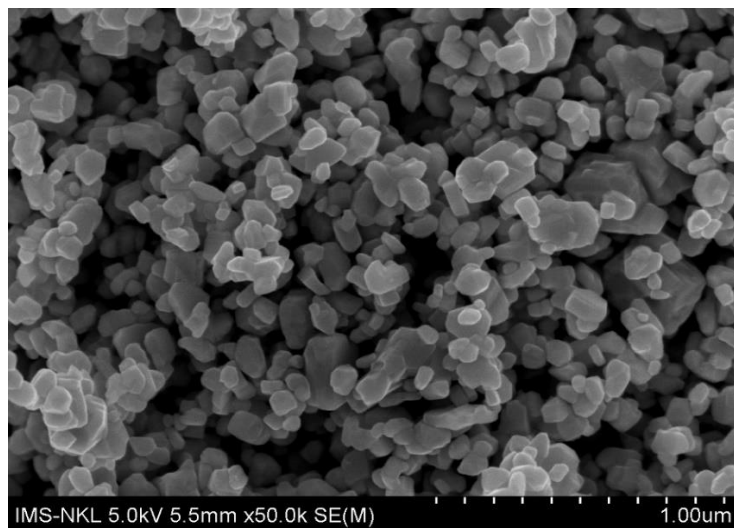
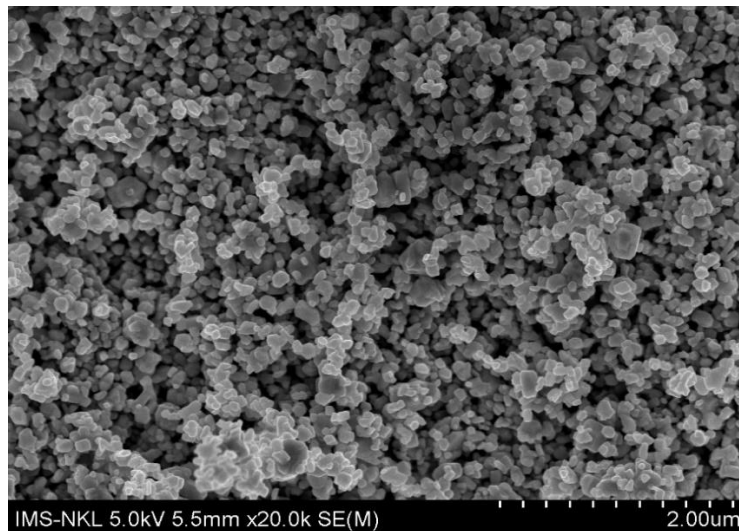
**Phụ lục 11.** Bảng giá trị  $C/C_0$  của tetracycline khi không và có mặt các chất bắt gốc trong phản ứng quang xúc tác của các vật liệu  $2Cu,1Ni-WO_3$  và  $50CNWG$

Vật liệu	$C/C_0$			
	Xúc tác (XT)	XT + BQ	XT + AO	XT+ TBA
$Cu,Ni-WO_3$	0,1319	0,1754	0,9486	0,7488
$50CNWG$	0,0106	0,3044	0,7015	0,7775

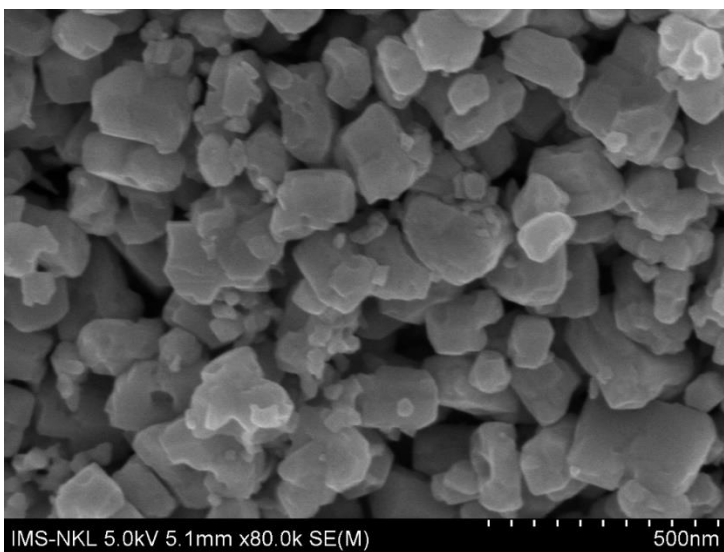
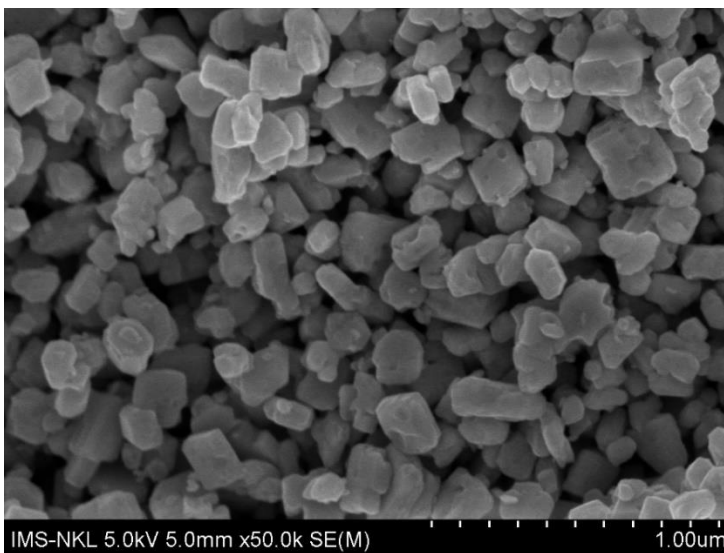
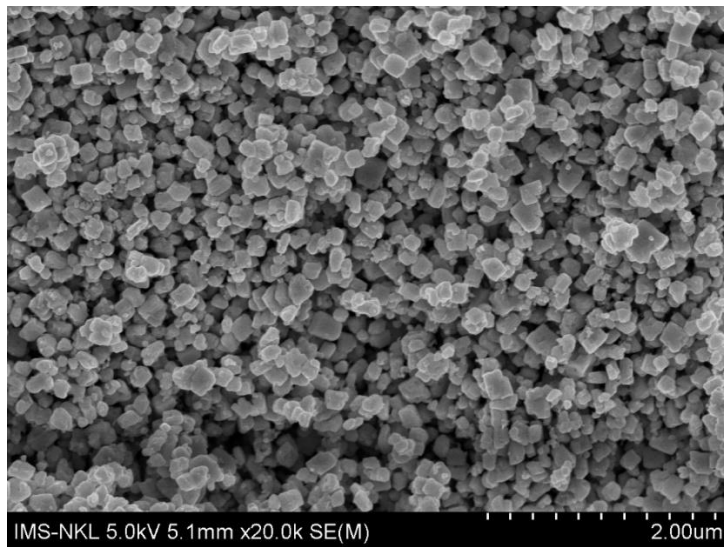
**Phụ lục 12.** Ảnh SEM của vật liệu  $\text{WO}_3$



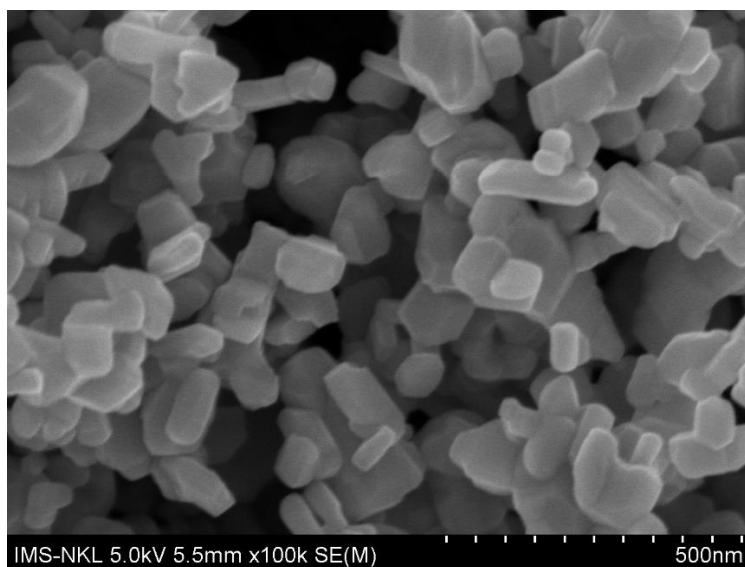
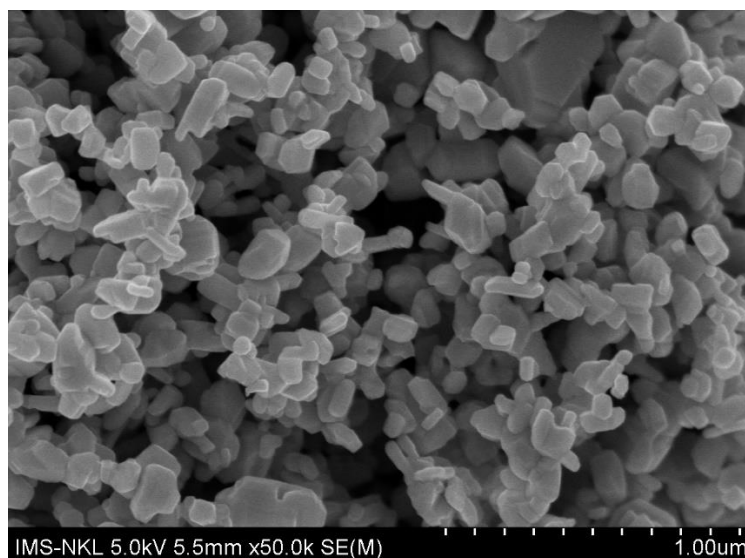
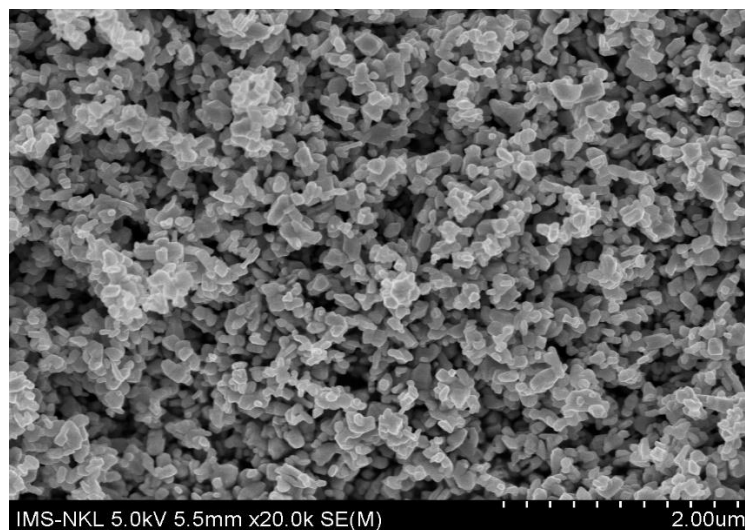
**Phụ lục 13.** Ảnh SEM của vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$



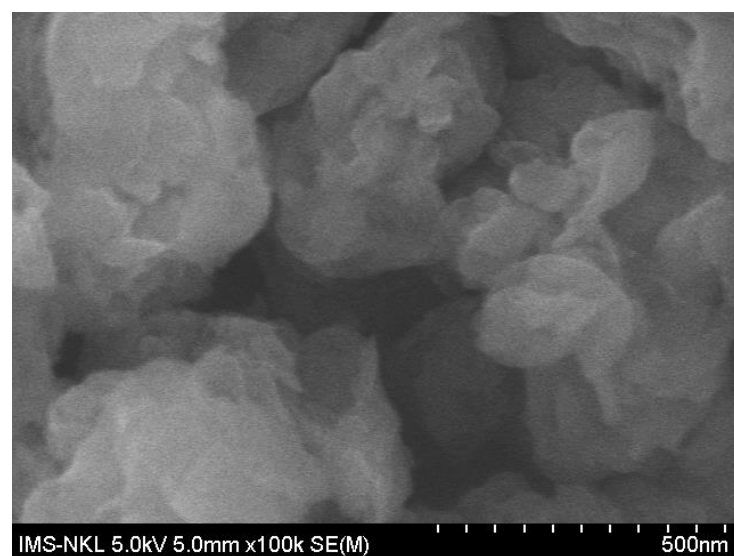
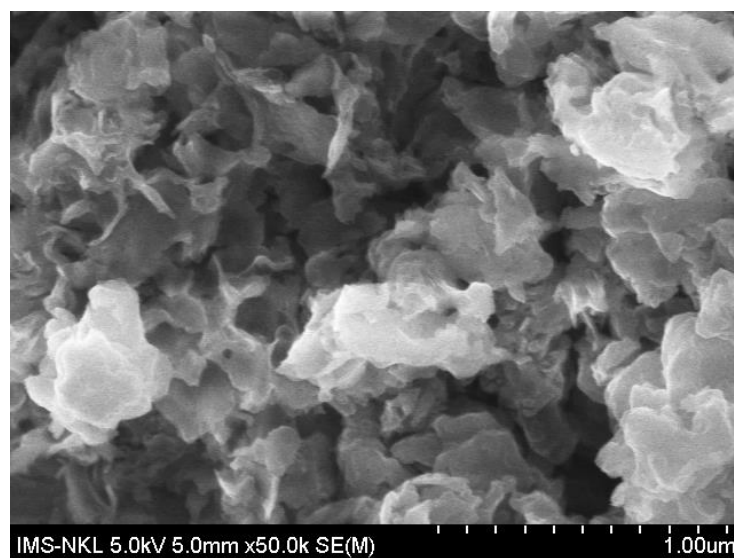
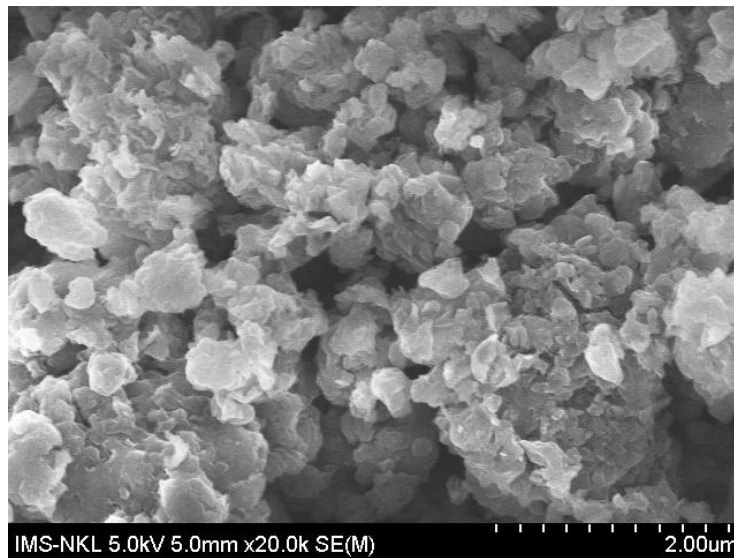
**Phụ lục 14.** Ảnh SEM của vật liệu  $3\text{Ni-WO}_3$



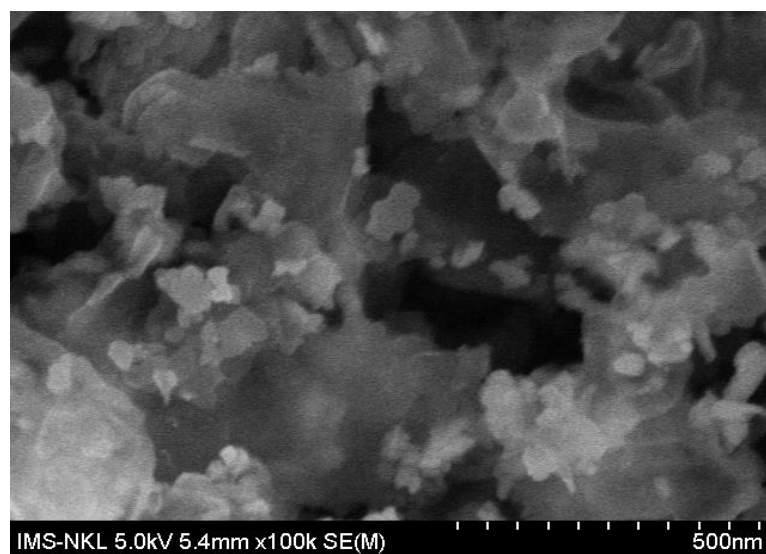
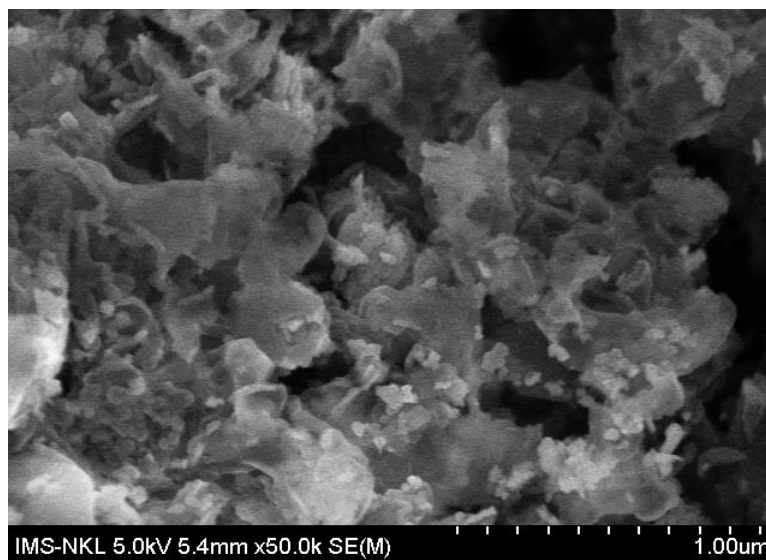
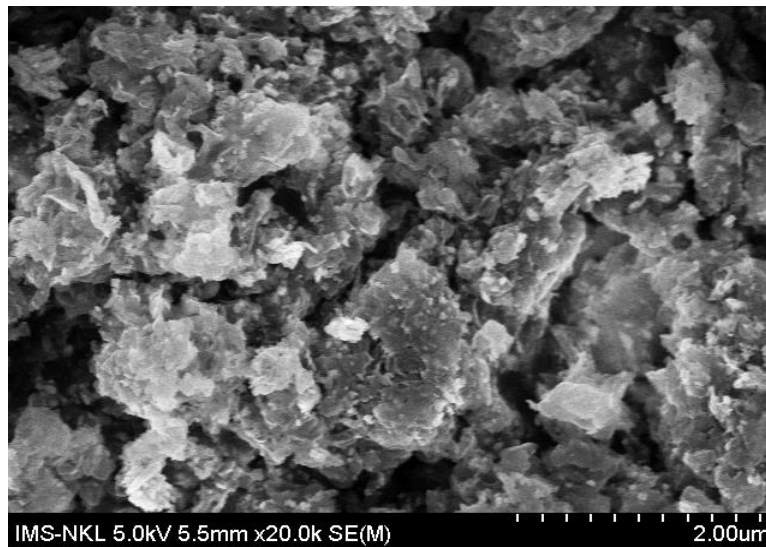
**Phụ lục 15.** Ảnh SEM của vật liệu  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$



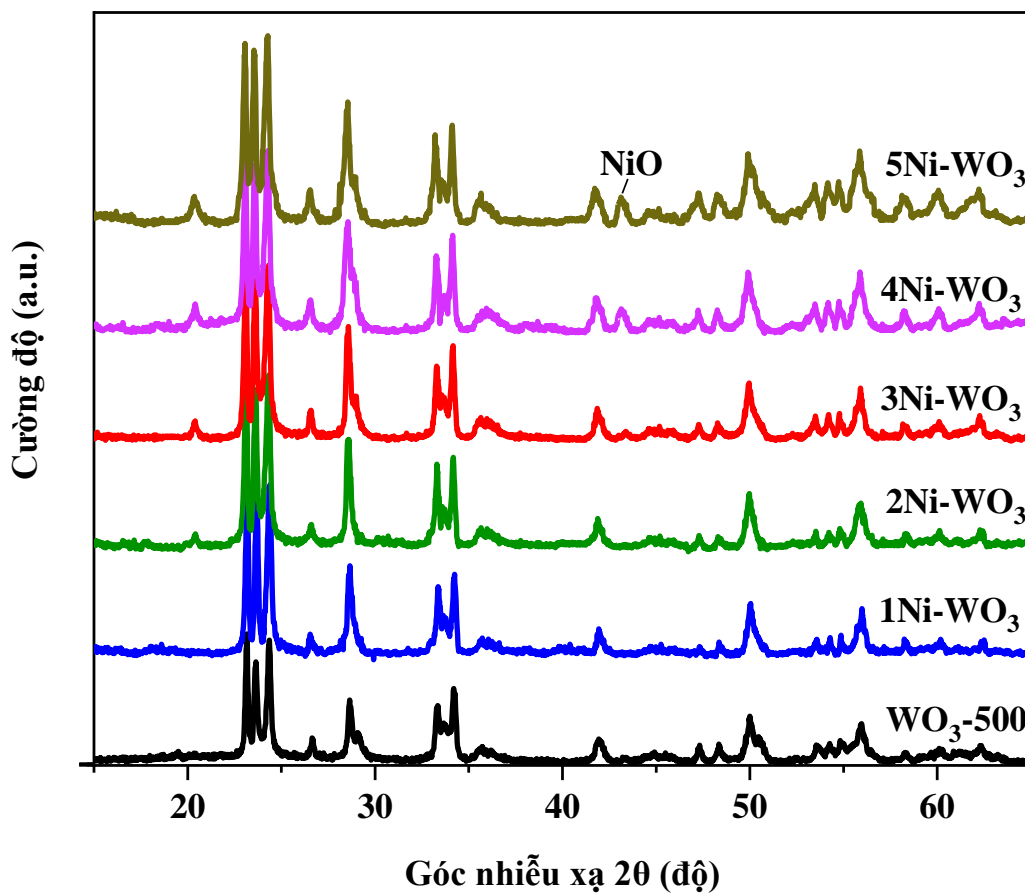
**Phụ lục 16.** Ảnh SEM của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



**Phụ lục 17.** Ảnh SEM của vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50CNWG)

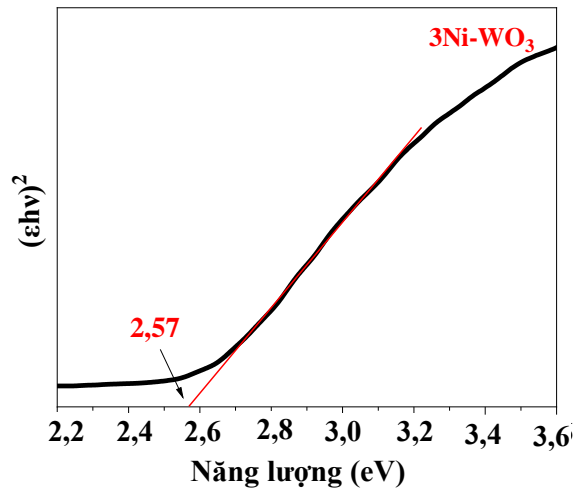
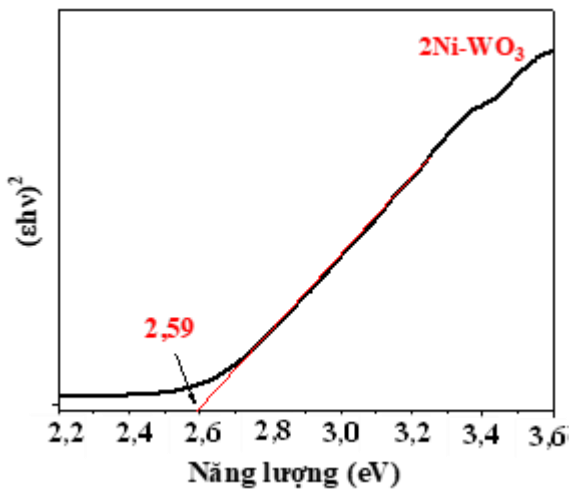
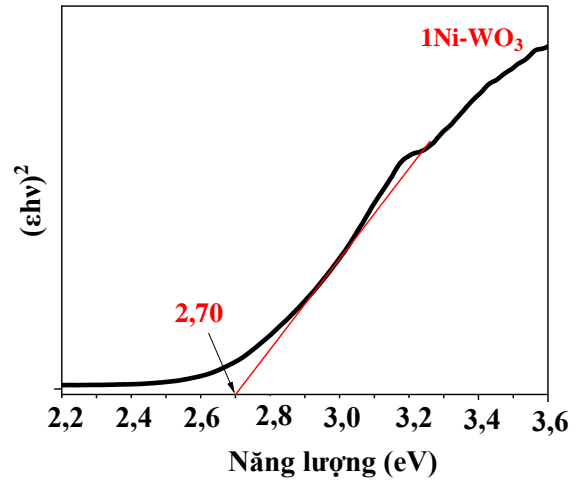
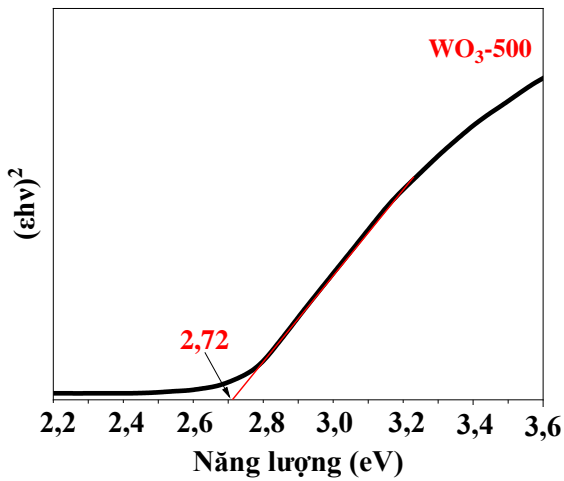
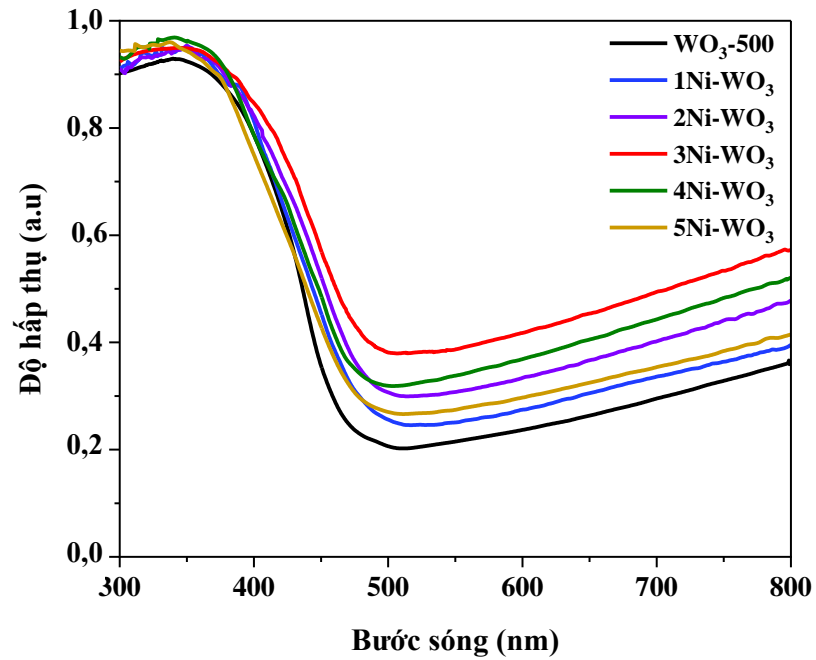


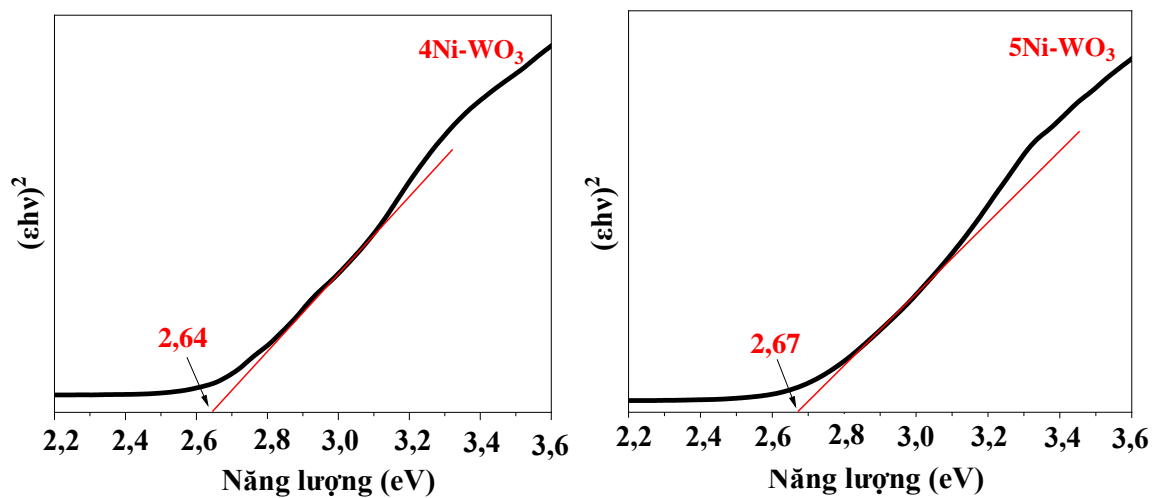
**Phụ lục 18.** Giản đồ XRD và bảng kích thước tinh thể, thông số mạng của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp Ni



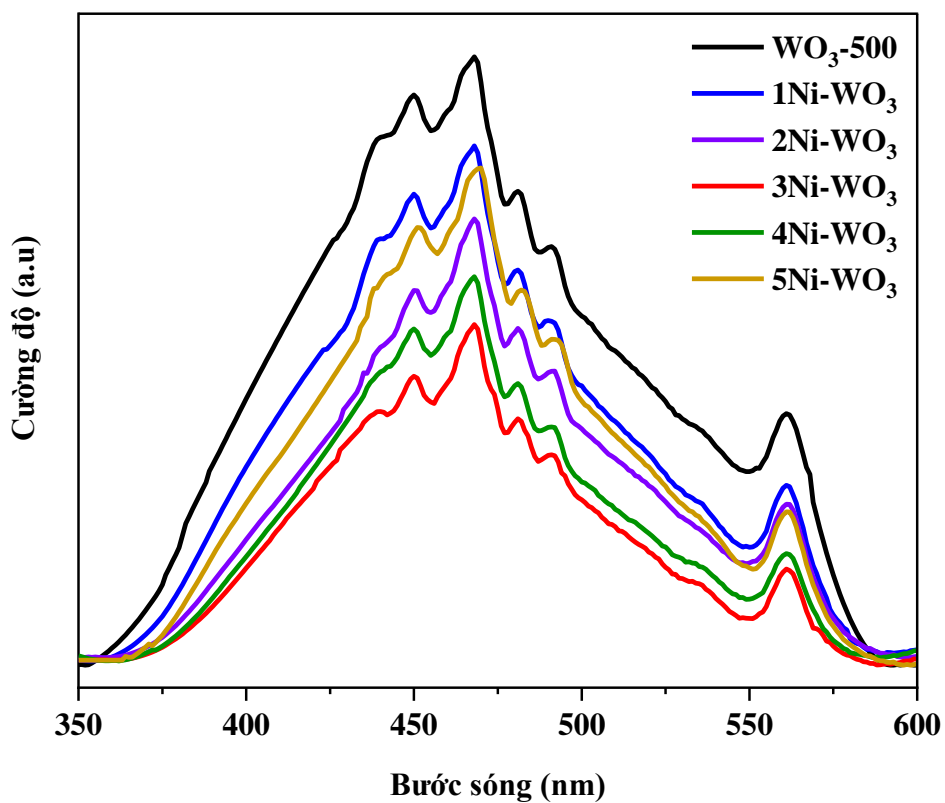
Vật liệu	Kích thước tinh thể (nm)	Thông số mạng			Thể tích ô mạng cơ sở (Å <sup>3</sup> )
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
WO <sub>3</sub>	22,95	7,2999	7,5305	7,679	422,08
1Ni-WO <sub>3</sub>	26,19	7,3039	7,5327	7,6811	422,43
2Ni-WO <sub>3</sub>	27,82	7,3058	7,5345	7,6855	422,96
3Ni-WO <sub>3</sub>	28,53	7,3088	7,5368	7,6888	423,49
4Ni-WO <sub>3</sub>	28,67	7,3092	7,5376	7,6904	423,73
5Ni-WO <sub>3</sub>	28,73	7,3095	7,5372	7,6897	423,71

Phụ lục 19. Phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu Ni-WO<sub>3</sub>

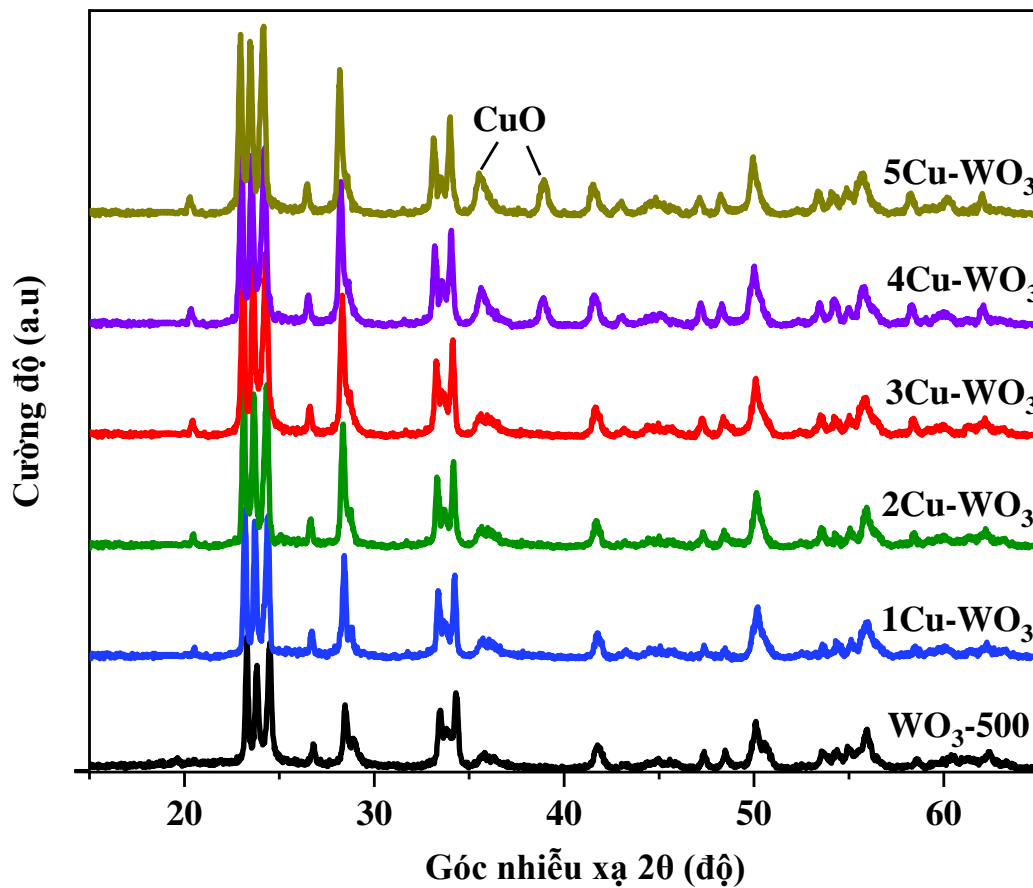




**Phụ lục 20.** Phổ quang phát quang của các vật liệu Ni-WO<sub>3</sub>

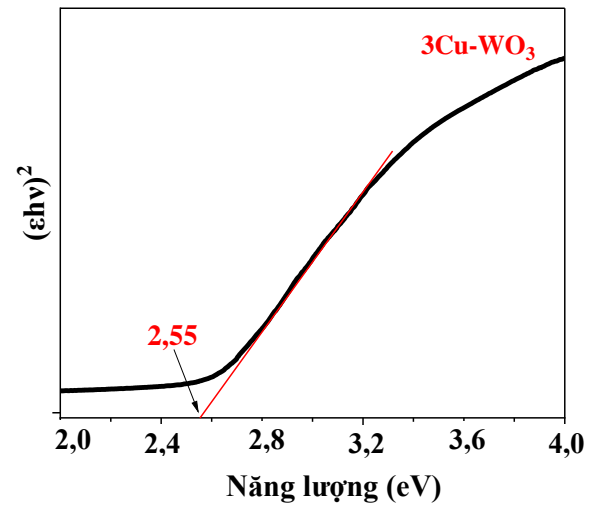
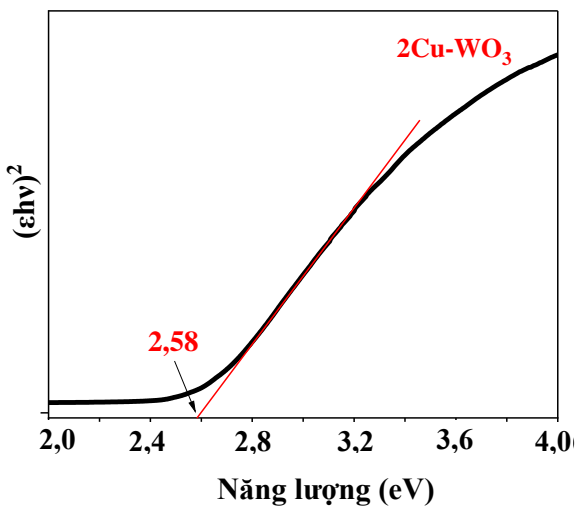
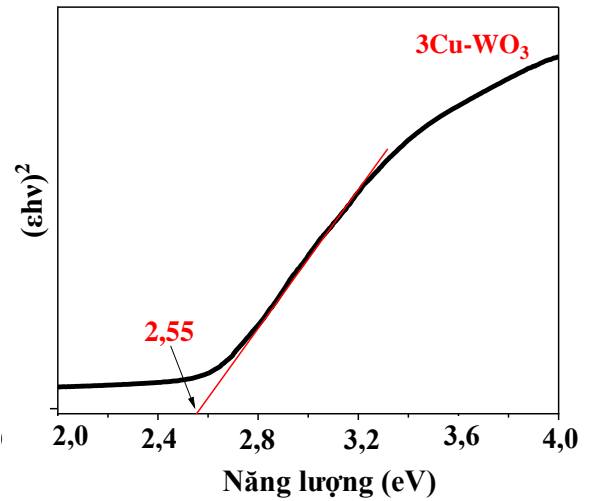
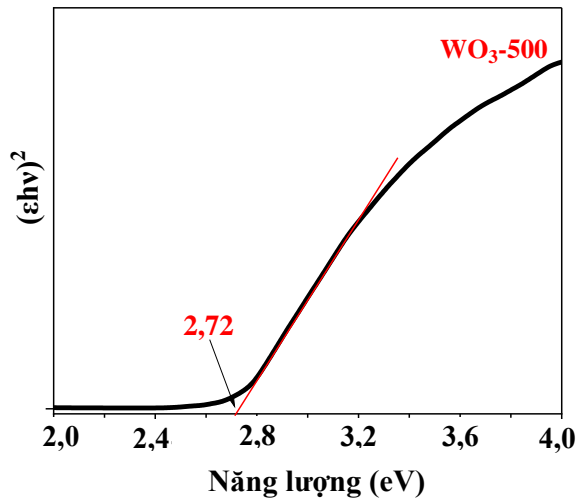
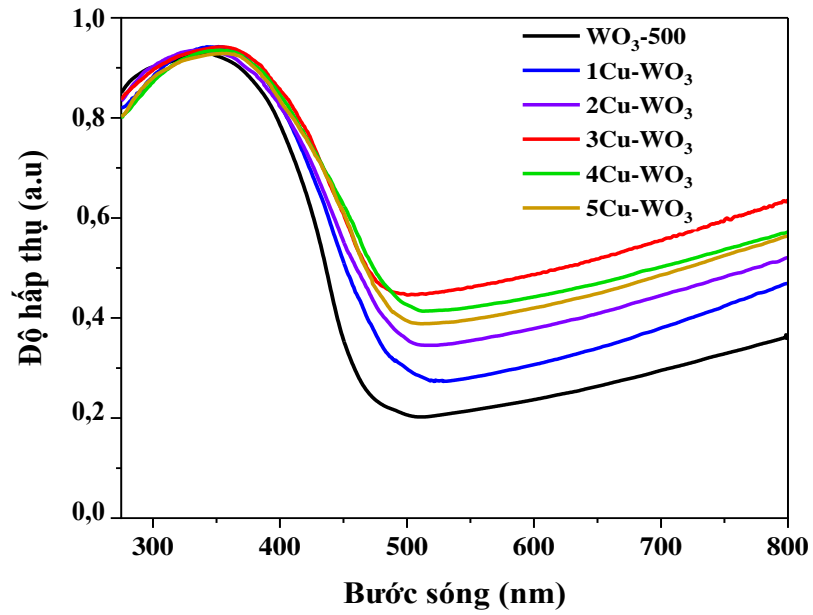


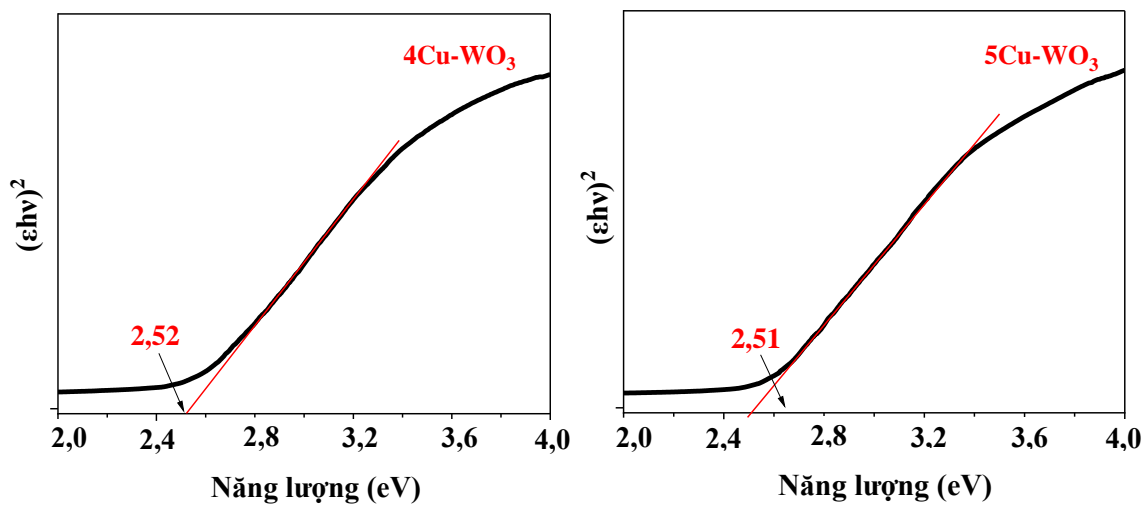
**Phụ lục 21.** Giản đồ XRD và bảng kích thước tinh thể, thông số mạng của các vật liệu Cu-WO<sub>3</sub>



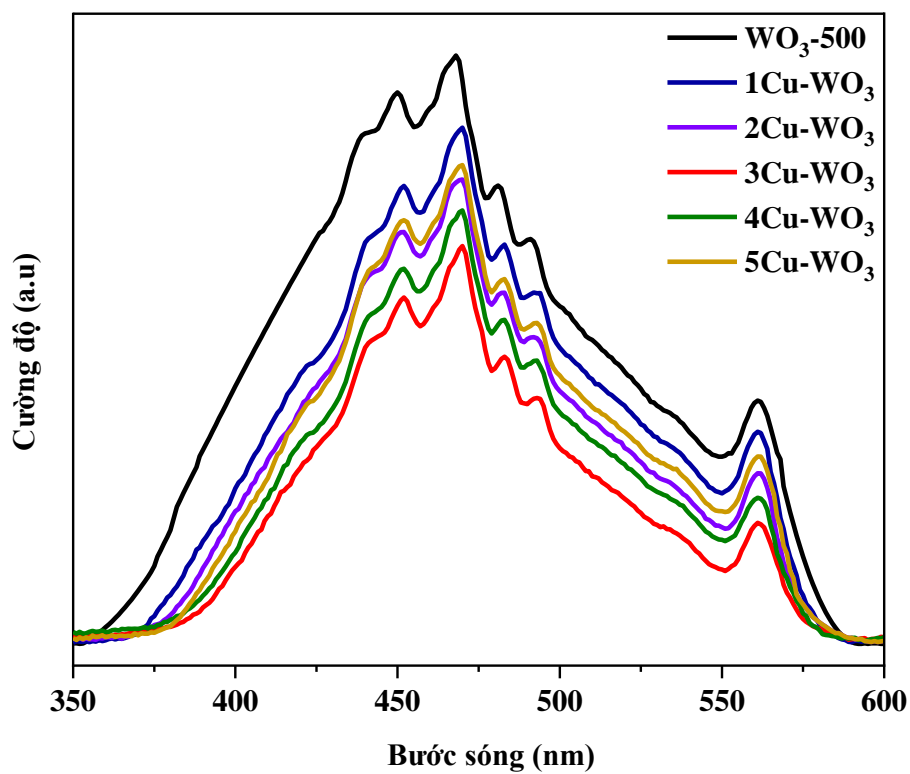
Vật liệu	Kích thước tinh thể (nm)	Thông số mạng			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Thể tích ô mạng cơ sở (Å <sup>3</sup> )
WO <sub>3</sub>	22,95	7,2999	7,5305	7,6790	422,08
1Cu-WO <sub>3</sub>	27,04	7,3118	7,5368	7,6855	423,48
2Cu-WO <sub>3</sub>	29,36	7,3118	7,5431	7,6987	424,90
3Cu-WO <sub>3</sub>	30,65	7,3266	7,5526	7,7085	426,50
4Cu-WO <sub>3</sub>	30,78	7,3281	7,5538	7,7099	426,73
5Cu-WO <sub>3</sub>	30,86	7,3289	7,5548	7,7112	426,91

Phụ lục 22. Phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu Cu-WO<sub>3</sub>

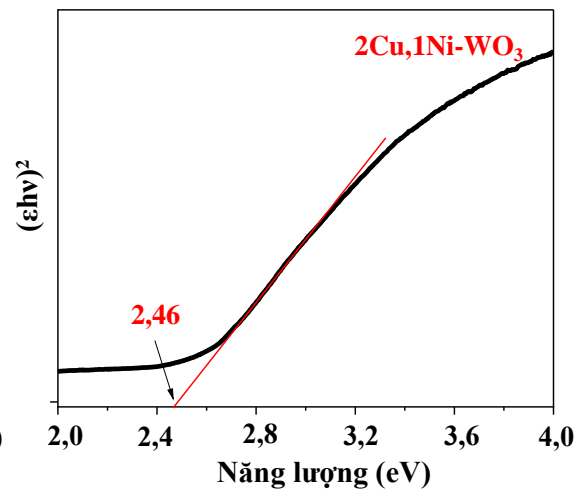
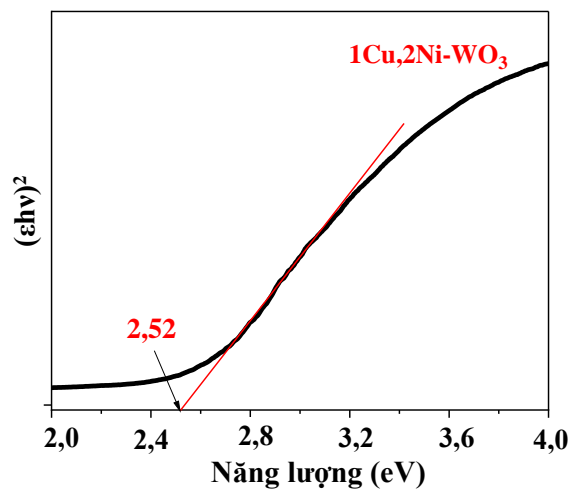
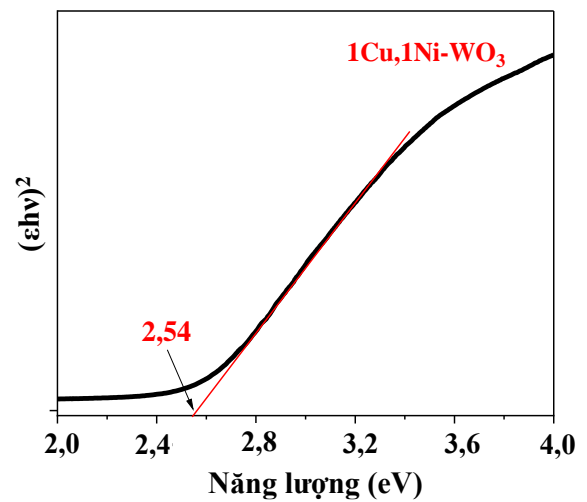
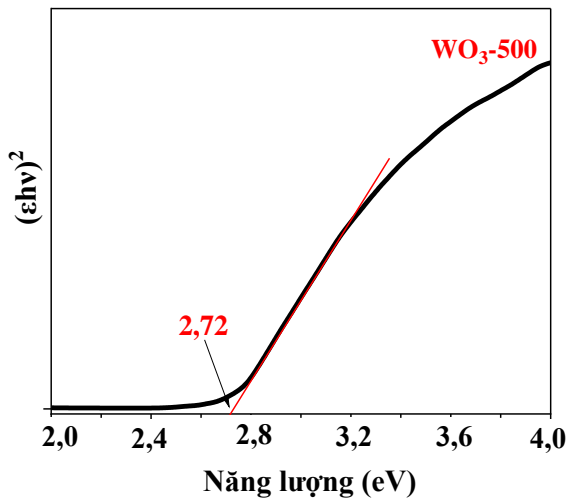
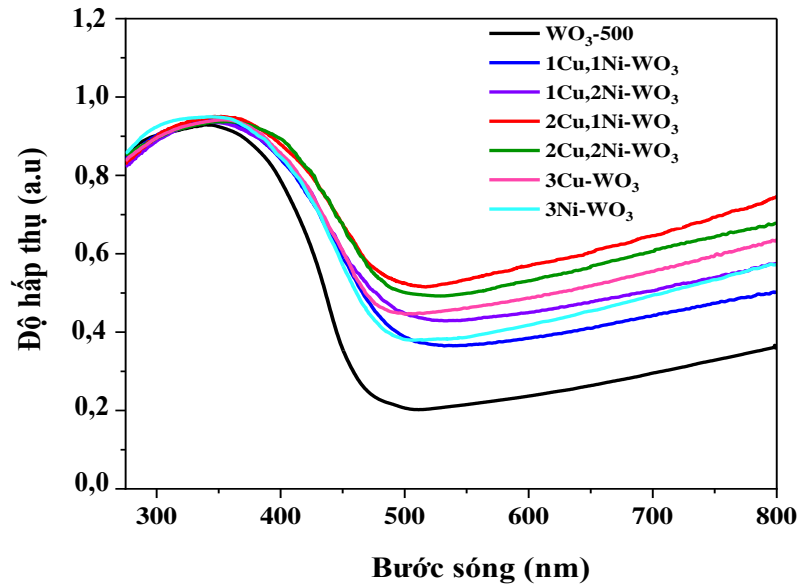


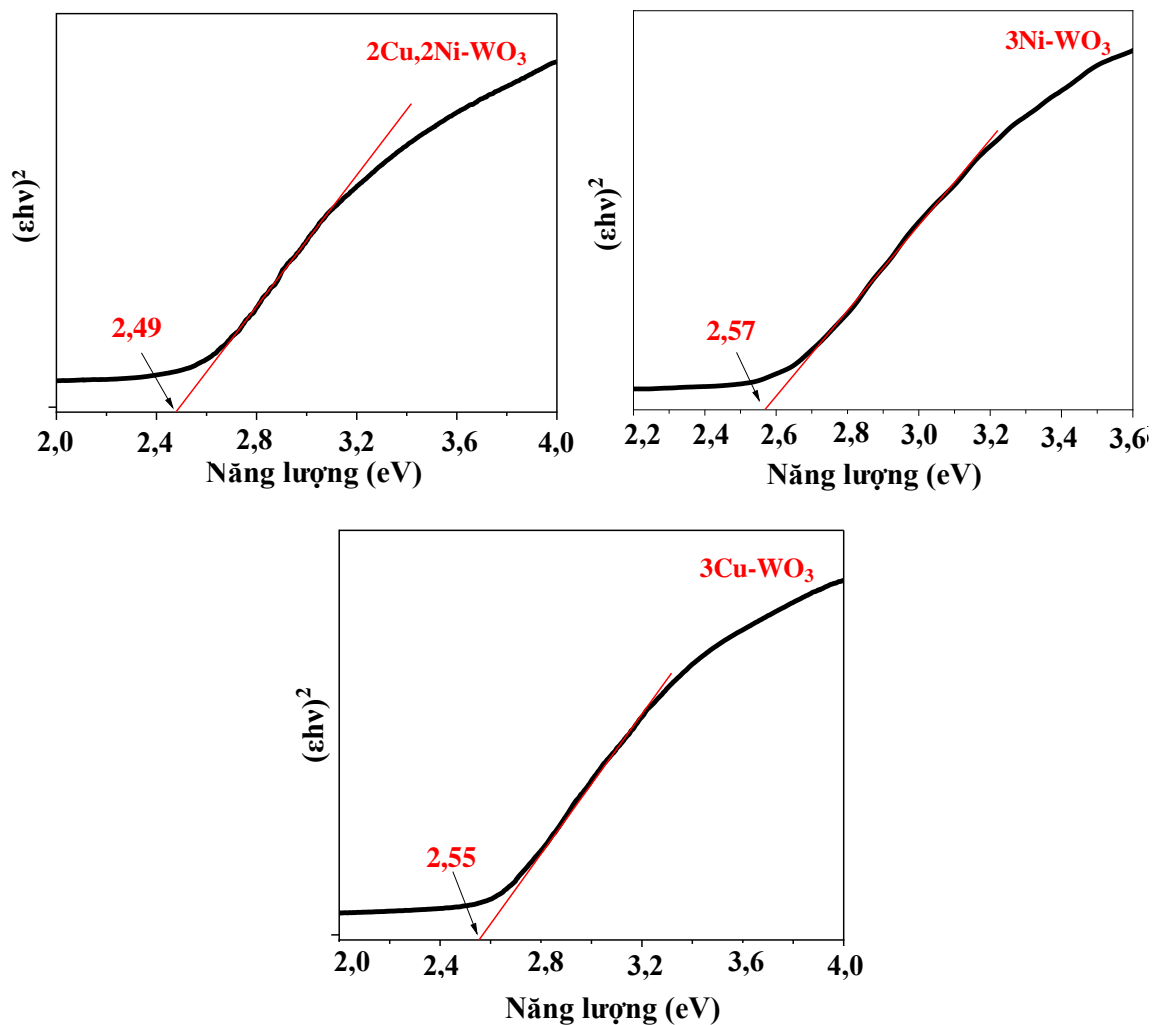


**Phụ lục 23.** Phổ quang phát quang của các vật liệu Cu-WO<sub>3</sub>

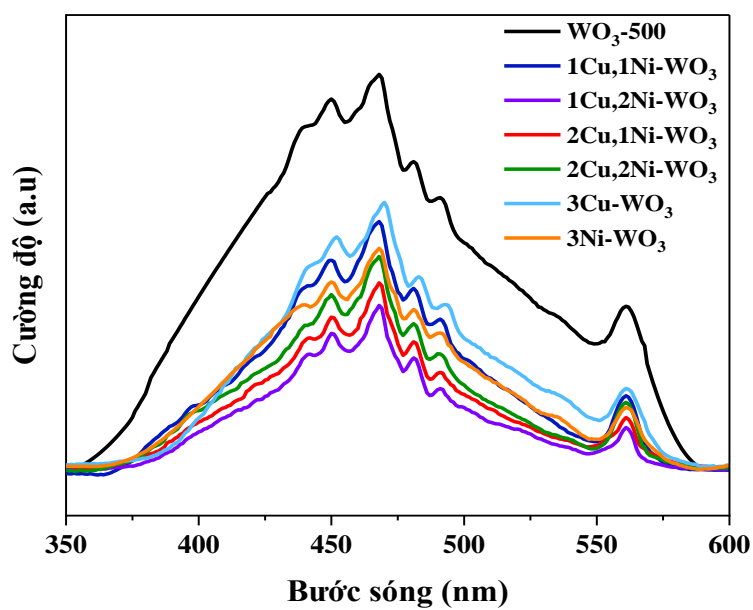


Phụ lục 24. Phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>

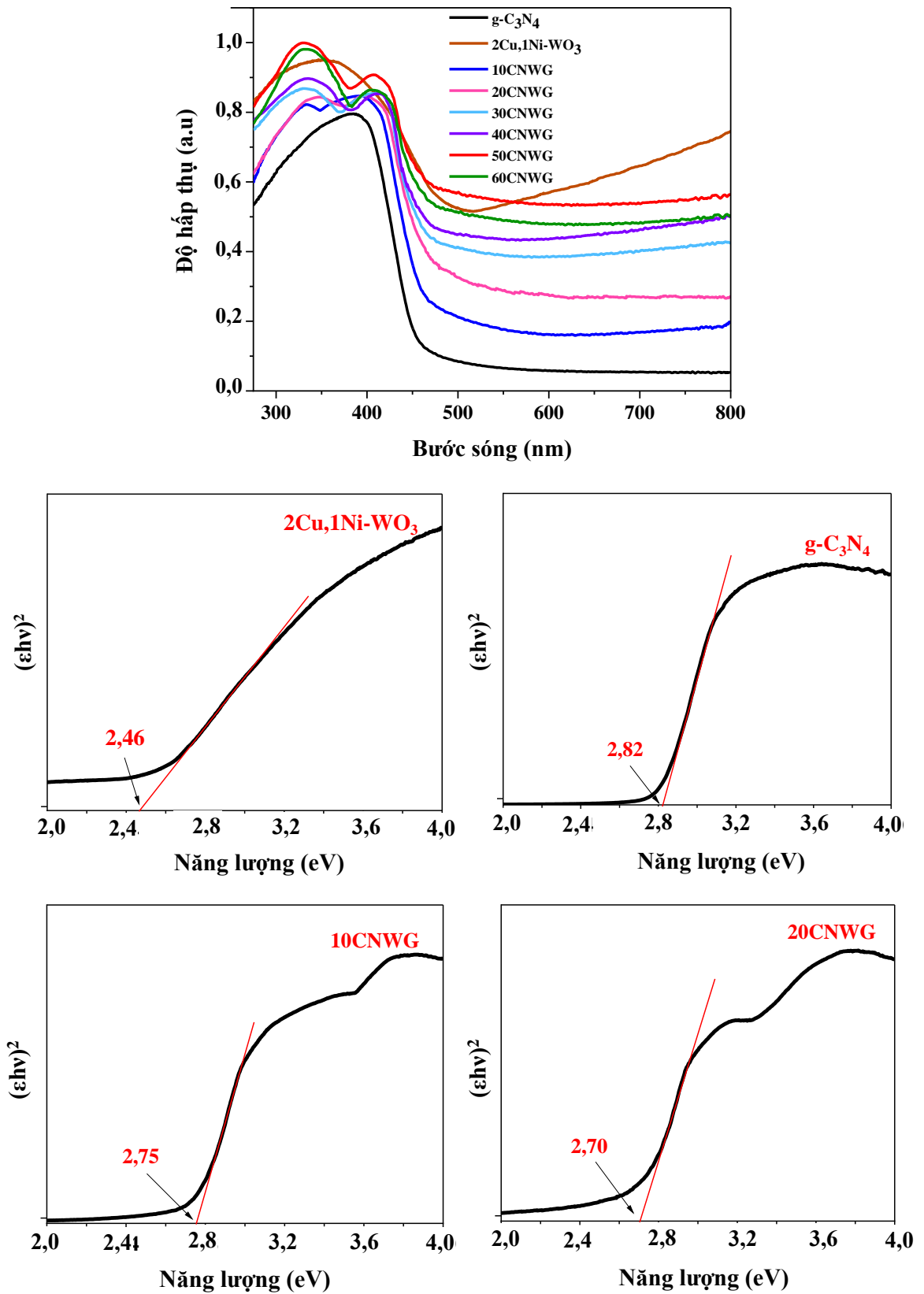


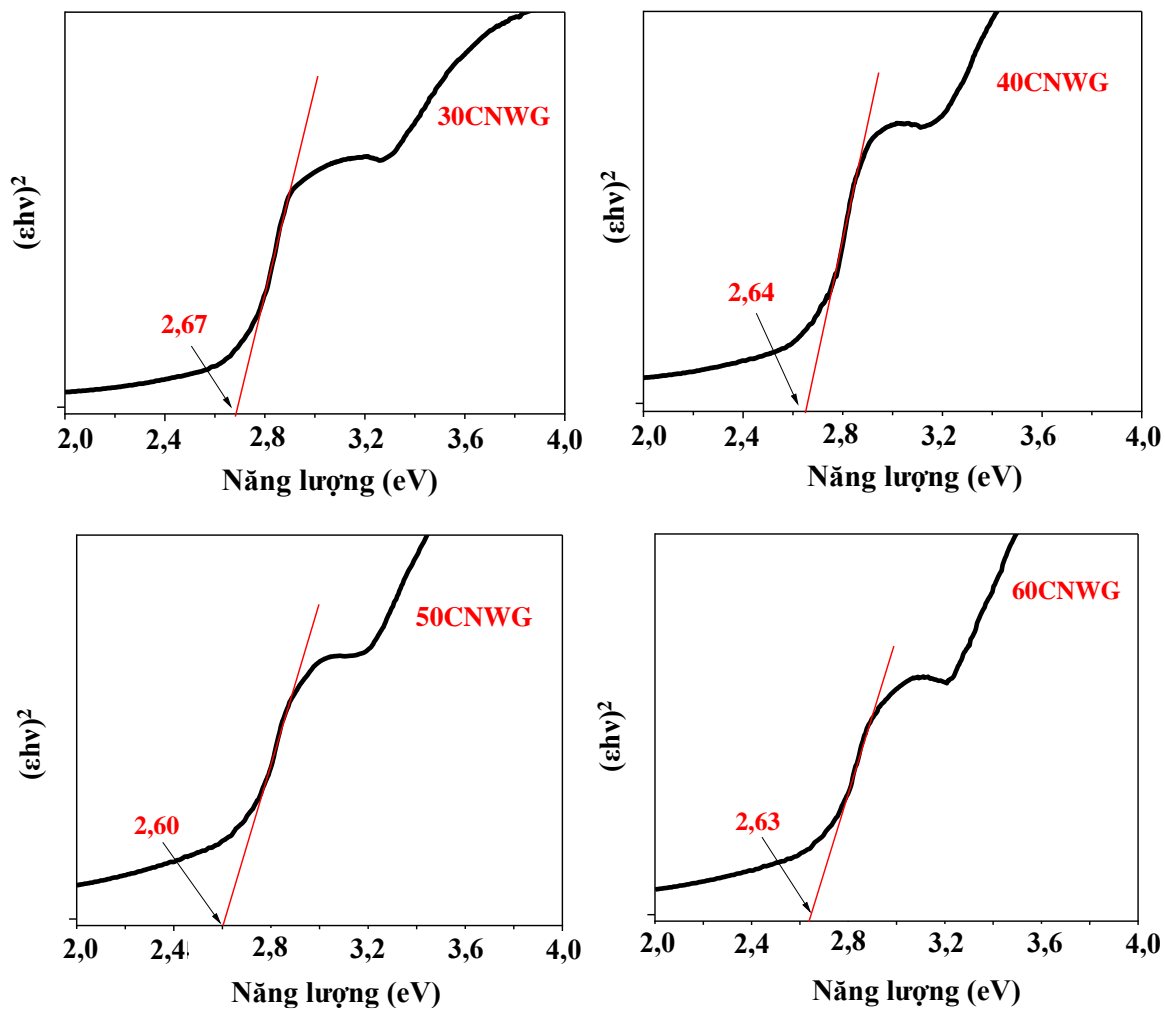


**Phụ lục 25.** Phổ quang phát quang của các vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>



Phụ lục 26. Phổ UV-VIS-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu CNWG





Phụ lục 27. Phổ quang phát quang của các vật liệu CNWG

