

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội – 2024

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Người hướng dẫn khoa học:

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

Phản biện 1: GS. TS. Vũ Đức Toàn

Trường Đại học Thủy Lợi

Phản biện 2: PGS. TS. Hoàng Mai Hà

Viện Hóa học - Viện HLKH&CNVN

Phản biện 3: PGS. TS. Vũ Anh Tuấn

Trường Hóa và khoa học sự sống, ĐHBKHN

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN vào hồi 9 giờ 00 ngày 25 tháng 12 năm 2024.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

## 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,  $WO_3$  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 thế ở vùng hóa trị dương hơn thế của cặp  $H_2O/OH$  nên dễ dàng oxi hóa  $H_2O$  thành gốc  $HO^{\cdot}$ , 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  $\text{WO}_3$  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  $\text{O}_2$  thành  $\text{O}_2^-$ , 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  $\text{WO}_3$  bằng cách pha tạp với các kim loại hoặc lai ghép với các vật liệu bán dẫn khác là các giải pháp hiệu quả, trong đó, hai kim loại Cu, Ni và vật liệu bán dẫn g- $\text{C}_3\text{N}_4$  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  $\text{WO}_3$  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  $\text{WO}_3$  ứng dụng để xử lý tetracycline trong môi trường nước*”, với mục tiêu tạo ra các vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính pha tạp và hệ liên hợp dạng Z có hoạt tính quang xúc tác vượt trội so với vật liệu  $\text{WO}_3$  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- $\text{WO}_3$ , Ni- $\text{WO}_3$ , Cu,Ni- $\text{WO}_3$  và Cu,Ni- $\text{WO}_3$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$  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  $\text{WO}_3$ , Cu- $\text{WO}_3$ , Ni- $\text{WO}_3$ , Cu,Ni- $\text{WO}_3$  và Cu,Ni- $\text{WO}_3$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ;

- Chất kháng sinh tetracycline.

*Phạm vi nghiên cứu:*

- Tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng tính chất của các vật liệu  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu-WO}_3$ ,  $\text{Ni-WO}_3$ ,  $\text{Cu,Ni-WO}_3$  và  $\text{Cu,Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

- 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 Cu,Ni-WO<sub>3</sub>, Cu,Ni-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

- 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.

### **7. Bố cục của luận án**

Luận án gồm 156 trang chưa kể phụ lục, trong đó có 13 Bảng số liệu, 59 Hình vẽ, 149 Tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án: Mở đầu (4 trang); Chương 1: Tổng quan (49 trang); Chương 2: Thực nghiệm (16 trang); Chương 3: Kết quả và thảo luận (64 trang); Kết luận (2 trang); Kiến nghị các hướng nghiên cứu tiếp theo của luận án (1 trang); Danh mục các công trình đã công bố (1 trang); Tài liệu tham khảo (19 trang); Phụ lục (59 trang).

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

- Khái quát nhóm kháng sinh tetracyclines, chất kháng sinh tetracycline; các nguồn gây ô nhiễm, thực trạng ô nhiễm và sự tác động của ô nhiễm kháng sinh tetracyclines đối với hệ sinh thái thủy sinh và sự phát vi khuẩn kháng thuốc, siêu vi khuẩn đa kháng thuốc ở người và động vật.

- Khái quát về các ưu, nhược điểm, xu hướng nghiên cứu của các phương pháp xử lý ô nhiễm kháng sinh tetacyclines trong môi trường nước đang được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi hiện nay (phương pháp hấp phụ, phương pháp màng lọc, phương pháp oxy hóa Fenton, phương pháp oxy hóa điện hóa và phương pháp oxy hóa quang xúc tác).

- Tổng quan về vật liệu  $WO_3$ , các vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng kim loại và lai ghép với vật liệu bán dẫn khác ứng dụng trong xử lý ô nhiễm kháng sinh tetracyclines. Cơ sở khoa học của việc chọn các hướng nghiên cứu là  $WO_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và Ni và kết hợp vừa đồng pha tạp bằng Cu và Ni, vừa lai ghép với  $g-C_3N_4$ .

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

Luận án đã trình bày chi tiết các quy trình tổng hợp, các phương pháp nghiên cứu đặc trưng, các phương pháp thực nghiệm khảo sát đánh giá hoạt tính quang xúc tác, các yếu tố ảnh hưởng, khả năng khoáng hóa, thành phần các chất hữu cơ trong sản phẩm, khả năng tái sinh của các vật liệu.

- Tổng hợp các vật liệu  $WO_3$  bằng phương pháp kết tủa;  $WO_3$  pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni theo các tỉ lệ khác nhau bằng phương pháp đồng kết tủa;  $g-C_3N_4$  bằng phương pháp nhiệt pha rắn; Cu, Ni- $WO_3/g-C_3N_4$  với các tỉ lệ khác nhau bằng phương pháp đồng kết tủa, kết hợp với phương pháp nhiệt pha rắn và rung siêu âm.

- Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS, EDX), phương

pháp phổ phân xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-Vis-DRS), phương pháp phổ quang phát quang (PL), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở 77K (BET) và phương pháp điểm đẳng điện ( $pH_{PZC}$ ).

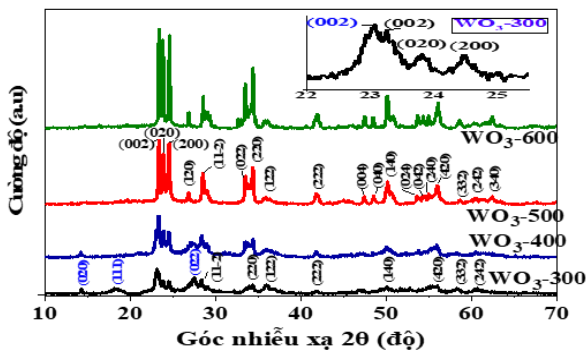
- Khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc, khả năng khoáng hóa, thành phần các chất hữu cơ trong sản phẩm, khả năng tái sinh, các yếu tố ảnh hưởng (pH, hàm lượng xúc tác, nồng độ tetracycline), ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc tới quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của các vật liệu. Các phương pháp phân tích được sử dụng: hấp thụ phân tử UV-Vis, sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), xác định tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC), sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp khối phổ (LC/MS/MS).

## 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 $WO_3$

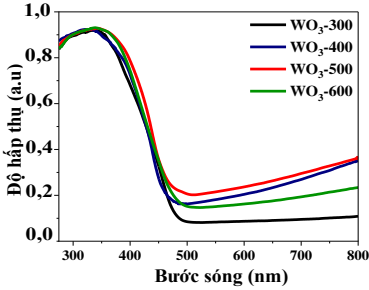
##### 3.1.1.1. Cấu trúc của các vật liệu $WO_3$



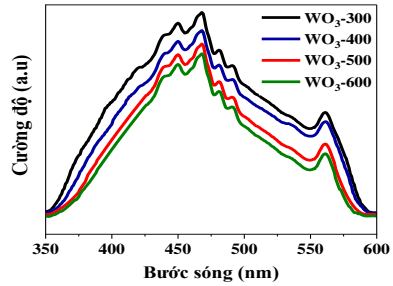
Hình 3.1. Giảm độ XRD của các vật liệu:  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600.

Kết quả giảm độ XRD trên Hình 3.1 cho thấy, vật liệu  $WO_3$  nung ở 300 °C và 400 °C tồn tại cả hai pha tinh thể là trực thoi của  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  và đơn tà của  $WO_3$ ; khi tăng nhiệt độ nung lên 500 °C và 600 °C thì chỉ tồn tại duy nhất pha đơn tà của  $WO_3$  (do pha trực thoi của  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  đã chuyển hoàn toàn sang pha đơn tà của  $WO_3$ ), tuy nhiên,  $WO_3$  nung ở 600 °C có sự tăng kích thước tinh thể hơn.

### 3.1.1.2. Tính chất quang của các vật liệu $WO_3$



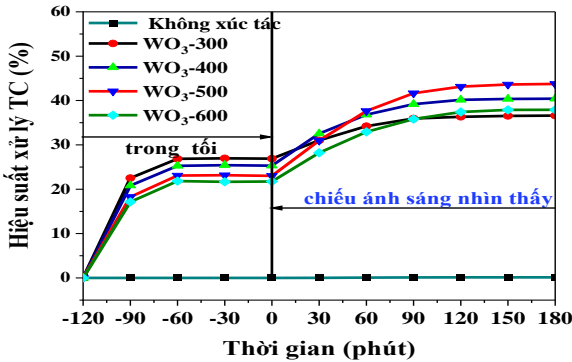
Hình 3.2. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600



Hình 3.3. Phổ quang phát quang của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600

Hình 3.2 và Hình 3.3 cho thấy  $WO_3$  nung ở 500 °C có khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến mạnh nhất, năng lượng vùng cấm nhỏ nhất và khả năng tái kết hợp các electron và lỗ trống thấp hơn so với  $WO_3$  nung ở các nhiệt độ khác.

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



Hình 3.4. Sự phân hủy tetracycline của các vật liệu xúc tác quang:  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600

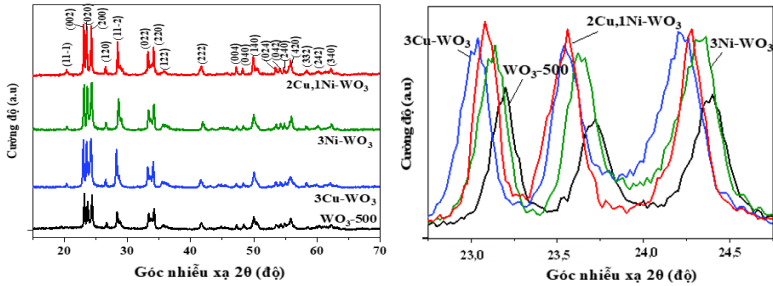
Hình 3.4 cho thấy vật liệu  $WO_3$ -500 thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy tetracycline vượt trội hơn so với  $WO_3$  nung ở các nhiệt độ khác, hiệu suất đạt được là 43,74 %. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu XRD, UV-Vis-DRS, PL của các vật liệu  $WO_3$ . 500 °C được chọn là nhiệt độ nung tối ưu để tổng hợp các vật liệu  $WO_3$  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 WO<sub>3</sub>

#### 3.2.1. Cấu trúc của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO<sub>3</sub>

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

Hình 3.5 và Bảng 3.1 cho thấy các vật liệu đều có trúc pha đơn tà của WO<sub>3</sub>, vị trí các đỉnh nhiễu xạ dịch chuyển về phía góc nhiễu xạ nhỏ hơn, sự biến đổi các thông số mạng và kích thước tinh thể tăng lên đáng kể (3Cu-WO<sub>3</sub> > 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> > 3Ni-WO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub>), cường độ nhiễu xạ và độ sắc nét tăng lên so với mẫu WO<sub>3</sub> (2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> > 3Cu-WO<sub>3</sub> > 3Ni-WO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub>).

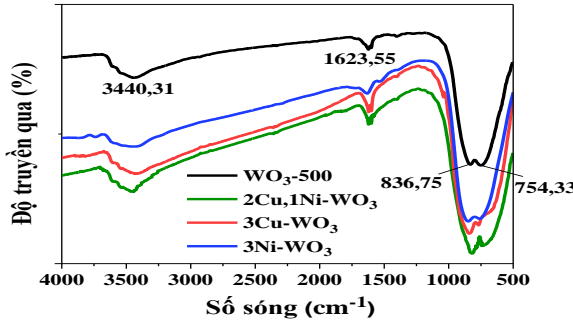


Hình 3.5. Giải đồ XRD của các vật liệu: WO<sub>3</sub>-500, 3Cu-WO<sub>3</sub>, 3Ni-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Bảng 3.1. Kích thước tinh thể và thông số mạng của các 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	d (nm)	Thông số mạng			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (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

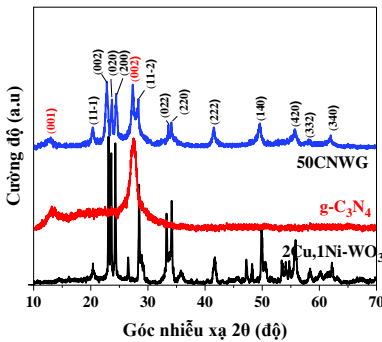
Hình 3.6 cho thấy, phổ hồng ngoại của  $\text{WO}_3$  pha tạp và đồng pha tạp bằng Cu và Ni có đầy đủ các đỉnh phổ đặc trưng cho các liên kết O-H, W-O-W của  $\text{WO}_3$ , nhưng hình dạng phổ và vị trí đỉnh hấp thụ bị thay đổi đáng kể so với phổ hồng ngoại của  $\text{WO}_3$ .



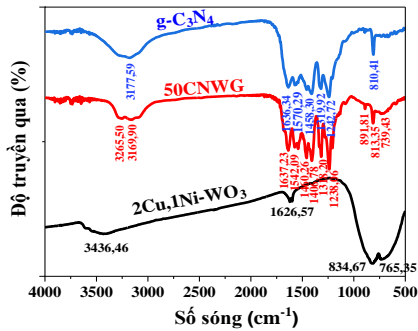
Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của các vật liệu:  $\text{WO}_3$ -500,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$

Các kết quả thu được trên giản đồ XRD và phổ hồng ngoại là do các ion  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  đã được pha tạp thành công trên cấu trúc đơn tà của  $\text{WO}_3$  dẫn tới sự biến dạng trong cấu trúc tinh thể của  $\text{WO}_3$ , trong đó,  $\text{Cu}^{2+}$  gây ra sự biến dạng cấu trúc mạnh hơn  $\text{Ni}^{2+}$ .

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



Hình 3.7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -500,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và 50CNWG



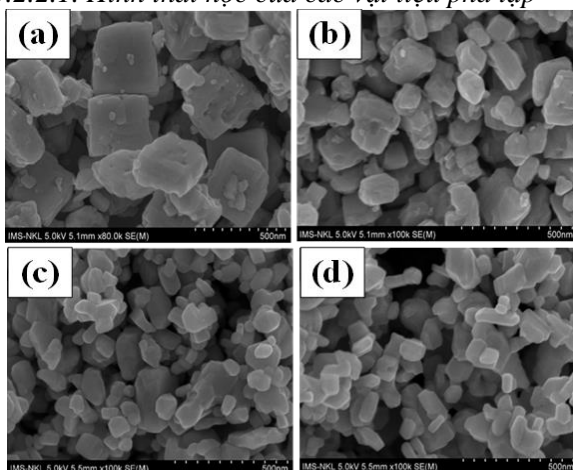
Hình 3.8. Phổ hồng ngoại của các vật liệu  $\text{WO}_3$ -500,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 50CNWG

Hình 3.7 và Hình 3.8 cho thấy vật liệu 50CNWG xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ, đỉnh hấp thụ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $2\text{Cu,1Ni-WO}_3$  pha đơn tà. Tuy nhiên, do sự tương tác giữa hai

hợp phần  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  và  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  nên có sự chuyển dịch nhẹ vị trí các đỉnh nhiễu xạ, đỉnh hấp thụ và thay đổi đáng kể về hình dạng phổ hấp thụ, hình dạng giản đồ XRD. Ngoài ra, do hàm lượng ít hơn nên các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho  $\text{WO}_3$  pha đơn tà có cường độ giảm hơn, xuất hiện số lượng ít hơn.

### 3.2.2. Hình thái học của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $\text{WO}_3$

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



Hình 3.9. Ảnh SEM của các vật liệu:

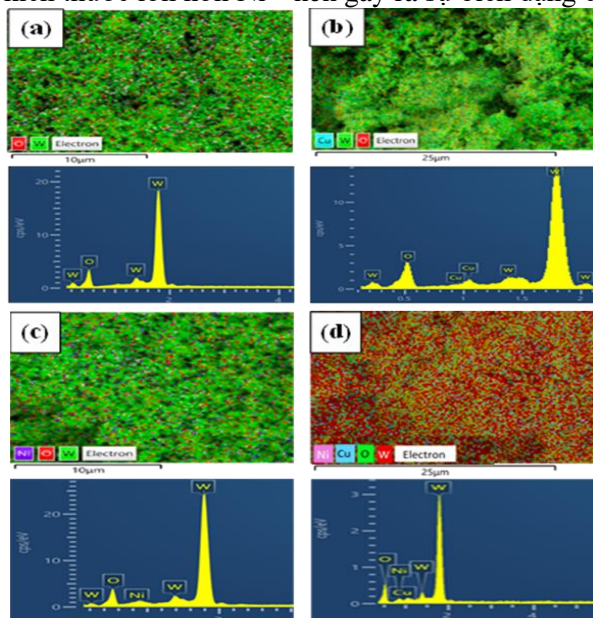
- (a)  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,
- (b)  $3\text{Ni-WO}_3$ ,
- (c)  $3\text{Cu-WO}_3$ ,
- (d)  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$

Bảng 3.2. Kích thước trung bình của các hạt vật liệu  $\text{WO}_3\text{-500}$ ,  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$  và  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$

Vật liệu	Chiều dài (nm)	Chiều rộng (nm)	Độ dày (nm)
$\text{WO}_3\text{-500}$	201,65	197,22	80,83
$3\text{Ni-WO}_3$	124,79	86,87	37,19
$3\text{Cu-WO}_3$	97,53	59,41	34,24
$2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$	94,43	51,60	30,02

Hình 3.9 và Bảng 3.2 cho thấy các vật liệu đều bao gồm các hạt rời rạc, có kích thước nano; các hạt  $\text{WO}_3$  pha tạp, đồng pha tạp có hình dạng thon nhỏ, kích thước nhỏ hơn nhiều, sắp xếp kém đặc khít hơn so với  $\text{WO}_3$ , kích thước hạt và độ đặc khít trong phân bố của các hạt vật liệu giảm theo thứ tự:  $\text{WO}_3 \gg \text{Ni-WO}_3 > \text{Cu-WO}_3 > \text{Cu},\text{Ni}$

WO<sub>3</sub>. Điều này là do sự biến dạng trong mạng tinh thể của các vật liệu pha tạp, đồng pha tạp cản trở sự kết tụ của các hạt vật liệu, Cu<sup>2+</sup> có kích thước lớn hơn Ni<sup>2+</sup> nên gây ra sự biến dạng cấu trúc mạnh hơn.



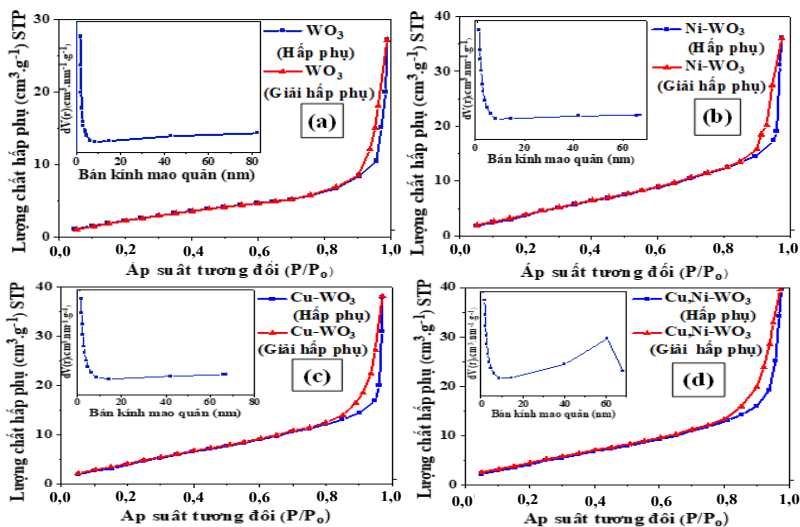
Hình 3.10. Phổ SEM/EDS của các vật liệu:  
 (a) WO<sub>3</sub>-500,  
 (b) 3Cu-WO<sub>3</sub>,  
 (c) 3Ni-WO<sub>3</sub>,  
 (d) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Hình 3.10 cho thấy 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 của Cu, Ni bên cạnh các phần tử W, O và Cu, Ni phân bố đồng nhất trên WO<sub>3</sub> trong mỗi 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 là khá phù hợp.

Hình 3.11 và Bảng 3.3 cho thấy hình dạng đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của bốn vật liệu 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. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đặc biệt vật liệu đồng pha tạp tăng lên nhiều so với WO<sub>3</sub> trong khi kích thước mao quản trung bình hầu như không

thay đổi, do đó, diện tích bề mặt riêng tăng là do sự giảm mạnh kích thước hạt và sự tăng lên số lượng lỗ mao quản trong các vật liệu.



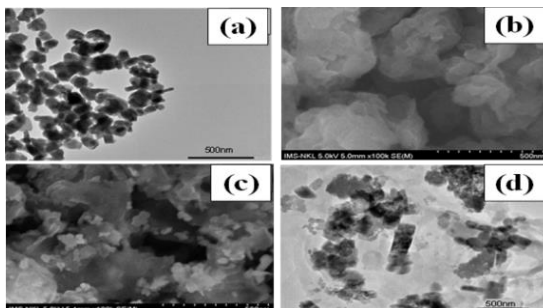
Hình 3.11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> và đường cong phân bố kích thước mao quản của: (a) WO<sub>3</sub>-500, (b) 3Ni-WO<sub>3</sub>, (c) 3Cu-WO<sub>3</sub> và (d) 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>

Bảng 3.3. 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

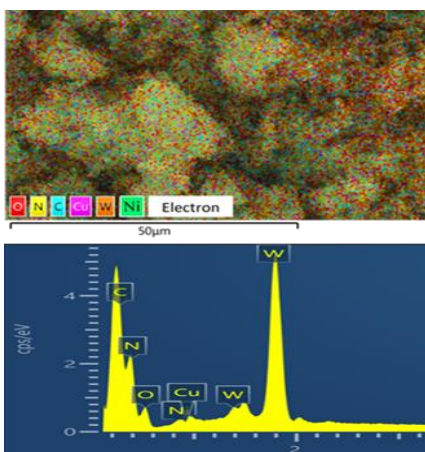
### 3.2.2.2. Hình thái học của vật liệu lai ghép

Hình 3.12 cho thấy vật liệu 50CNWG bao gồm các hạt 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> 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 xốp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Hình 3.12. Ảnh SEM và TEM của các vật liệu:

- (a)  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$ ,
- (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,
- (c,d) 50CNWG

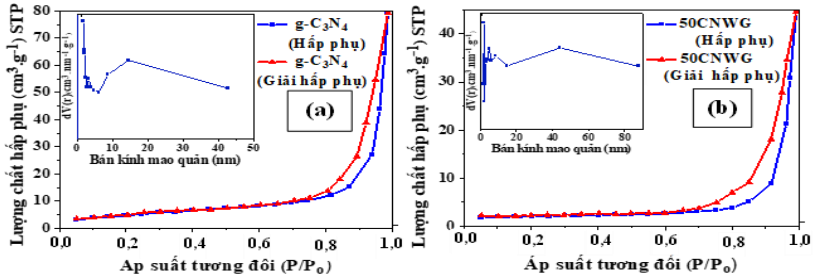


Hình 3.13. Phổ SEM/EDS của vật liệu 50CNWG

- Hình 3.13 cho thấy vật liệu 50CNWG chứa 6 nguyên tố C, N, W, O, Ni, Cu và các nguyên tố này phân bố đồng nhất trong toàn bộ thể tích vật liệu.

- Thành phần phần trăm nguyên tố và phần trăm khối lượng trong vật liệu được phân tích từ phương pháp tán xạ năng lượng tia X và phương pháp tính toán thực nghiệm là khá phù hợp.

Hình 3.14 và Bảng 3.4 cho thấy các vật liệu đều có hình dạng đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitơ 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. So với vật liệu  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$ , vật liệu 50CNWG có diện tích bề mặt riêng tăng lên nhiều, trong khi kích thước mao quản trung bình tăng lên không đáng kể. Điều này là do vật liệu  $2\text{Cu}, 1\text{Ni}-\text{WO}_3$  được phân bố đều và gắn kết chặt chẽ với  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , là một vật liệu có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, do đó, vật liệu lai ghép 50CNWG tổng hợp có sự tăng mạnh về độ xốp và diện tích bề mặt.



Hình 3.14. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ  $N_2$  và đường cong phân bố kích thước mao quản của các vật liệu (a)  $g-C_3N_4$  và (b) 50CNWG

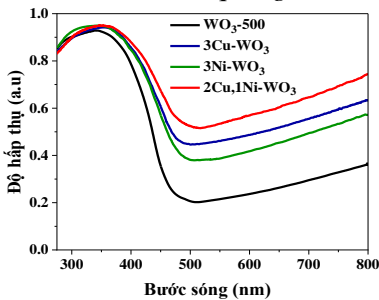
Bảng 3.4. Đặc tính cấu trúc của các vật liệu 2Cu,1Ni- $WO_3$ ,  $g-C_3N_4$  và

50CNWG

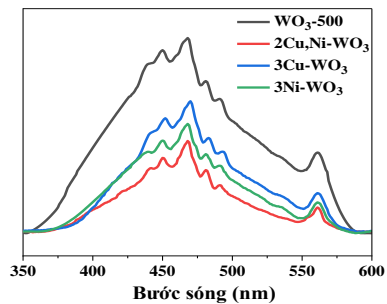
Vật liệu	Diện tích bề mặt ( $m^2/g$ )	Bán kính mao quản trung bình (nm)
2Cu,1Ni- $WO_3$	16,72	1,73
$g-C_3N_4$	46,23	1,70
50CNWG	23,48	1,91

### 3.2.3. Tính chất quang của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở $WO_3$

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



Hình 3.15. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu  $WO_3$ -500, 3Ni- $WO_3$ , 3Cu- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$



Hình 3.16. Phổ quang phát quang của các vật liệu  $WO_3$ -500, 3Ni- $WO_3$ , 3Cu- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$

Bảng 3.5. Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các vật liệu  $WO_3$ -500, 3Ni-

$WO_3$ , 3Cu- $WO_3$ , 2Cu,1Ni- $WO_3$

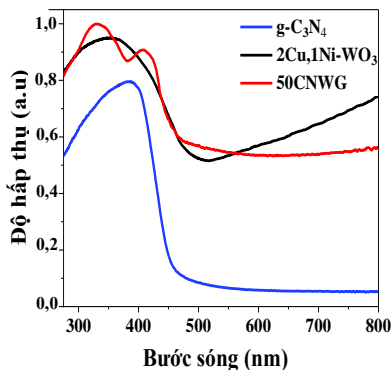
Vật liệu	$WO_3$ -500	3Ni- $WO_3$	3Cu- $WO_3$	2Cu,1Ni- $WO_3$
$E_g$ (eV)	2,72	2,57	2,55	2,46

Hình 3.15, Hình 3.16 và Bảng 3.5 cho thấy so với  $WO_3$  thuần túy, các vật liệu  $WO_3$  pha tạp và đồng pha tạp đều tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, năng lượng vùng cấm giảm hơn và cường độ phát quang tương ứng với khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh giảm hơn nhiều. Cụ thể, khả năng hấp thụ quang của 3Ni- $WO_3$  < 3Cu- $WO_3$  < 2Cu,1Ni- $WO_3$ , năng lượng vùng cấm của 3Ni- $WO_3$  > 3Cu- $WO_3$  > 2Cu,1Ni- $WO_3$ , khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống của 3Cu- $WO_3$  > 3Ni- $WO_3$  > 2Cu,1Ni- $WO_3$ . Điều này là do: (1) 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, đã ảnh hưởng đến tính chất quang của  $WO_3$ ; (2) Thế năng vùng dẫn giảm hơn khi  $WO_3$  pha tạp kim loại vì năng lượng các obitan của các nguyên tố giảm dần theo thứ tự: obitan-5d của W > obitan-3d của Ni > obitan-3d của Cu; (3) Trong vật liệu  $WO_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni, các obitan-3d của Cu và Ni có năng lượng gần nhau nên xảy ra sự tổ hợp lại và cộng hưởng của các obitan-d, dẫn đến thế năng vùng dẫn của vật liệu  $WO_3$  đồng pha tạp bằng Cu và Ni giảm hơn thế năng vùng dẫn của vật liệu  $WO_3$  pha tạp bằng Cu hoặc Ni; (4) Ni bắt giữ electron tốt hơn Cu do kích thước hạt vật liệu 3Cu- $WO_3$  nhỏ hơn và ái lực với electron của Cu yếu hơn ( $(\chi_{Cu}) = 1,9 < \chi_{Ni}) = 1,91$ ).

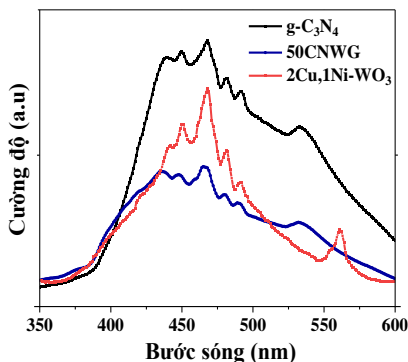
### 3.2.3.2. Tính chất quang của các vật liệu lai ghép

Hình 3.17, Hình 3.18 và Bảng 3.6 cho thấy vật liệu 50CNWG có hình dạng phổ hấp thụ thể hiện sự gắn kết chặt chẽ giữa hai hợp phần 2Cu,1Ni- $WO_3$  và g- $C_3N_4$  hấp thụ tốt ánh sáng vùng khả kiến, cường độ phát quang tương ứng với khả năng kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh giảm mạnh so với vật liệu 2Cu,1Ni- $WO_3$  và g- $C_3N_4$ . Điều này là do vật liệu lai ghép 50CNWG đã tận dụng được ưu điểm của vật liệu pha tạp 2Cu,1Ni- $WO_3$  và g- $C_3N_4$  (năng lượng vùng cấm

nhỏ), sự dịch chuyển electron từ vùng dẫn của 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> sang vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và vai trò bắt giữ electron của Cu và Ni pha tạp làm hạn chế sự tái kết hợp của electron và lỗ trống của từng vật liệu riêng lẻ.



Hình 3.17. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG



Hình 3.18. Phổ quang phát quang của các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và 50CNWG

Bảng 3.6. Năng lượng vùng cấm (E<sub>g</sub>) 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>

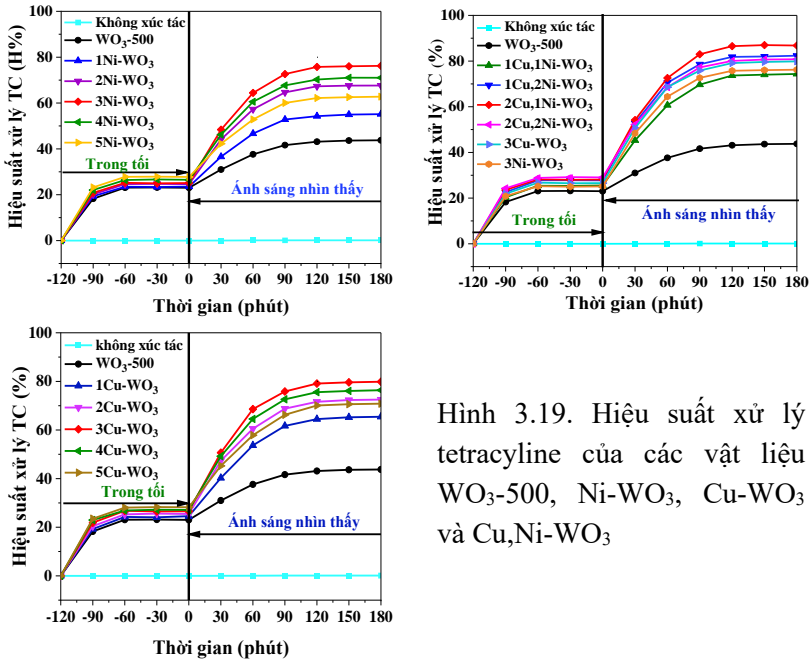
Vật liệu	2Cu,1Ni-WO <sub>3</sub>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50CNWG
E <sub>g</sub> (eV)	2,46	2,82	2,60

### 3.2.4. Điện tích bề mặt của các vật liệu pha tạp và lai ghép trên cơ sở WO<sub>3</sub>

Kết quả khảo sát điểm đẳng điện (pH<sub>PZC</sub>) cho thấy bề mặt các vật liệu WO<sub>3</sub>, 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 trung hòa điện tích tại giá trị pH (pH<sub>PZC</sub>) tương ứng là 4,95; 5,78; 6,27; 6,08; 6,36 và 6,15. Ở pH < pH<sub>PZC</sub> thì bề mặt các vật liệu mang điện tích dương, ngược lại, ở pH > pH<sub>PZC</sub> thì bề mặt các vật liệu mang điện tích âm.

## 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

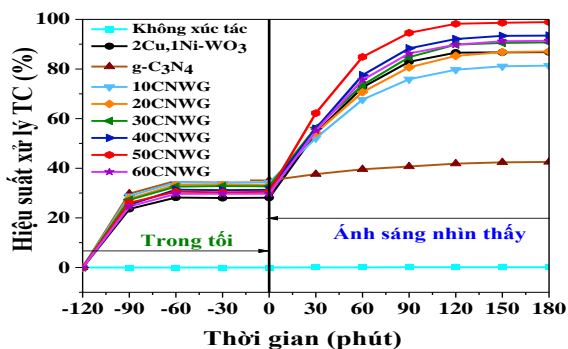


Hình 3.19. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu WO<sub>3</sub>-500, Ni-WO<sub>3</sub>, Cu-WO<sub>3</sub> và Cu,Ni-WO<sub>3</sub>

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp bằng Cu và/hoặc Ni ở các tỉ lệ khác nhau (Hình 3.19) cho thấy hiệu quả 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>. Nhìn chung, vật liệu Cu-WO<sub>3</sub> xử lý hiệu quả hơn vật liệu Ni-WO<sub>3</sub> nhưng kém hơn vật liệu Cu,Ni-WO<sub>3</sub>. Các vật liệu 3Ni-WO<sub>3</sub>, 3Cu-WO<sub>3</sub> và 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> có hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong mỗi loại, với hiệu suất tương ứng là 76,21, 79,85 và 86,81%. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu đặc trưng của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp, đồng pha tạp. Khi Cu và Ni được pha tạp vào WO<sub>3</sub> có sự giảm năng lượng vùng cấm, cải thiện hơn khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, phạm vi vùng ánh sáng hấp thụ chuyển dịch hơn về phía ánh sáng có bước sóng dài hơn (Phụ lục 19, 22, 24), giảm khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống (Phụ lục 20, 23, 25), tăng diện tích bề mặt, tăng khả năng hấp phụ, tăng khả năng phân tách tạo ra các electron và lỗ trống

quang sinh, đặc biệt đối với vật  $WO_3$  đồng pha tạp còn xảy ra hiện tượng tổ hợp lại và cộng hưởng của các obitan-3d của Cu và Ni, do đó làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu so với  $WO_3$ . Tuy nhiên, một lượng kim loại pha tạp nhất định sẽ cho hiệu quả quang xúc tác tốt nhất ( $WO_3$  pha tạp Cu hoặc Ni là 3%, đồng pha tạp Cu và Ni là 2% Cu và 1%Ni), còn khi tỉ lệ pha tạp vượt quá ngưỡng tối ưu lại làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu do tại vị trí pha tạp lại trở thành trung tâm tái kết hợp của các hạt mang điện, do đó khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống tăng lên (Phụ lục 20, 23, 25). Ngoài ra, đối với trường hợp  $WO_3$  pha tạp bằng Cu hoặc Ni, khi lượng ion  $Cu^{2+}$  hoặc  $Ni^{2+}$  pha tạp vượt quá giới hạn (4 và 5%), thì ion kim loại sẽ không đi vào bên trong cấu trúc của  $WO_3$  nữa mà lắng đọng trên bề mặt  $WO_3$ , khi bị nung sẽ tạo thành CuO hoặc NiO (Phụ lục 18, 21), do đó sẽ ngăn chặn ánh sáng tới bề mặt vật liệu, dẫn đến giảm khả năng hấp thụ ánh sáng để phân tách cặp electron và lỗ trống, bên cạnh đó, do năng lượng vùng cấm của NiO xấp xỉ 3,4 eV, làm tăng nhẹ năng lượng vùng cấm của vật liệu Ni- $WO_3$  tổng hợp.

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



Hình 3.20. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu 2Cu,1Ni- $WO_3$ ,  $g-C_3N_4$ , CNWG

Kết quả khảo sát khả năng xử lý tetracycline của các vật liệu CNWG (Cu,Ni- $WO_3/g-C_3N_4$ ) ở các tỉ lệ lai ghép khác nhau (Hình 3.20) cho thấy hiệu suất phân hủy tetracycline tăng chứng tỏ hoạt tính quang xúc tác được cải thiện nhiều so với các vật liệu riêng lẻ 2Cu,1Ni- $WO_3$  (86,79 %) và  $g-C_3N_4$  (42,54 %), vật liệu đạt hiệu suất cao nhất 98,92 %, hoạt tính quang xúc tác vượt trội có tỉ lệ lai ghép (Cu,Ni-

WO<sub>3</sub>)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là 50:100 (50CNWG). 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 3.4). Vật liệu lai ghép đã tận dụng được các ưu điểm về 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 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>, 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 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> đều tham gia vào các phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt vật liệu.

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

#### **3.4.1. Ảnh hưởng của pH**

Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất phân hủy tetracycline cao nhất tại pH = 5 đối với WO<sub>3</sub>; tại pH = 6 với các vật liệu 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> và 50CNWG. Điều này là do cơ chế phản ứng quang xúc tác của các vật liệu WO<sub>3</sub> pha tạp bằng Cu, và/hoặc Ni và lai ghép với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xảy ra mạnh ở môi trường pH trung tính, môi trường có pH cao hoặc thấp đều kìm hãm quá trình phản ứng. Ngoài ra, tại các vị trí pH tối ưu xảy ra quá trình tương tác tĩnh điện trái dấu giữa bề mặt vật liệu và dạng tồn tại của tetracycline.

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

Kết quả khảo sát cho thấy các vật liệu khi tham gia với hàm lượng xúc tác 0,25 g/L thì thu được hiệu suất phân hủy tetracycline cao nhất, còn ở hàm lượng xúc tác nhỏ hơn hoặc lớn hơn 0,25 g/L đều cho hiệu suất giảm. Điều này là do khi lượng chất xúc tác tăng nên số lượng các

vị trí hoạt động trên bề mặt chất xúc tác quang được tăng lên, một số lượng lớn hơn các gốc  $\cdot\text{OH}$  và các tác nhân oxy hoá mạnh khác sẽ được tạo ra để phá hủy các chất hữu cơ. 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, xảy ra hiện tượng kết tụ của các hạt nano và giảm diện tích bề mặt quang hoạt.

### **3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline**

Kết quả khảo sát cho thấy khi nồng độ tetracycline 10 mg/L thì các vật liệu đạt hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline cao nhất, còn khi nồng độ tetracycline nhỏ hơn hoặc lớn hơn 10 mg/L thì đều cho hiệu suất giảm. Điều này là do trong quá trình quang xúc tác, chỉ có lượng chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt của vật liệu tham gia phản ứng. Mỗi một vật liệu 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 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. Ngược lại, khi nồng độ chất hữu cơ ô nhiễm quá ít, bề mặt chất xúc tác và chất ô nhiễm ở cách xa nhau nên sự tương tác bị hạn chế.

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

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

Kết quả nghiên cứu cho thấy các chất TBA (tert-butanol), AO (amoni oxalat) ảnh hưởng nhiều, còn BQ (1,4-benzoquinone) ảnh hưởng không đáng kể, điều này chứng tỏ các gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  và  $\text{h}^+$  đóng một vai trò quan trọng quyết định đến hiệu suất quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline của vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub>.

*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 nghiên cứu cho thấy các chất TBA, AO và BQ đều ảnh hưởng, nghĩa là các gốc  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}^{\cdot}$  và  $\text{h}^+$  đều đóng vai trò quan trọng

trong phản ứng quang xúc tác, tuy nhiên, ảnh hưởng của HO<sup>•</sup> và h<sup>+</sup> mạnh hơn so với O<sub>2</sub><sup>-•</sup>.

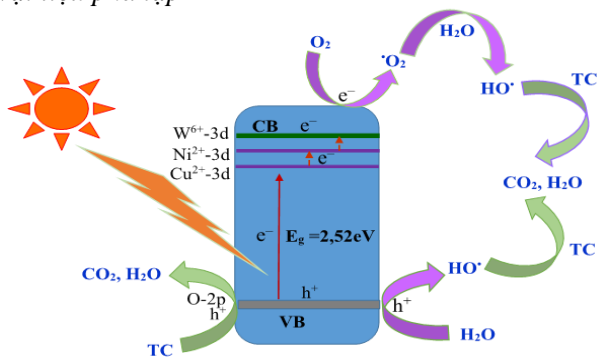
### 3.4.5. Khả năng khoáng hóa và thành phần các chất hữu cơ trong sản phẩm của quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline

Kết quả phân tích LC-MS/MS cho thấy các mẫu dung dịch tetracycline sau khi xử lý bằng các vật liệu 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG đều chỉ xuất hiện pic ở thời gian lưu 5,35 - 5,36 giây và 3 mảnh phổ cộng hưởng từ hạt nhân 445-427,40; 445-410,20; 445-99,10 đặc trưng cho hợp chất tetracycline; hàm lượng tetracycline còn lại trong các mẫu dung dịch tương ứng là 11,21% và 1,32%, ngoài ra, không xuất hiện thêm chất hữu cơ nào. Điều này có thể là do hàm lượng các chất trung gian quá nhỏ dưới giới hạn phát hiện của thiết bị đo.

Kết quả phân tích TOC của các mẫu dung dịch sau xử lý bởi các vật liệu xúc tác 2Cu,1Ni-WO<sub>3</sub> và 50CNWG cho thấy độ khoáng hoá đạt được tương ứng là 81,31 và 92,58%. Như vậy, trong các mẫu dung dịch sản phẩm 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.

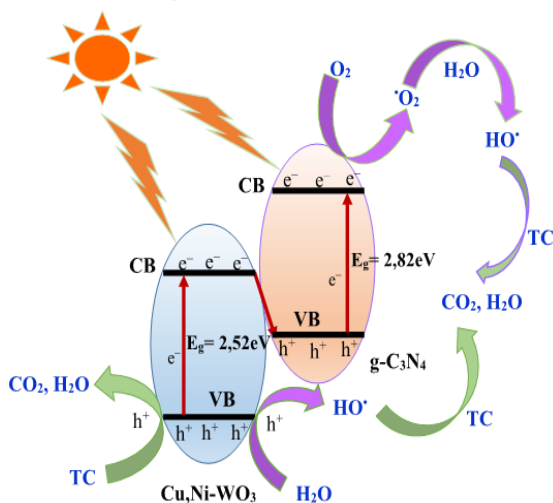
### 3.4.6. Đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm kháng sinh của các vật liệu

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



Hình 3.21. Cơ chế quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu Cu, Ni-WO<sub>3</sub>

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



Hình 3.22. Cơ chế quang xúc tác phân hủy tetracycline trên vật liệu  $\text{Cu, Ni-WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

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

Kết quả khảo sát cho thấy các vật liệu  $2\text{Cu, 1Ni-WO}_3$  và  $50\text{CNWG}$  đều thể hiện tính ổn định cao, khả năng tái sinh tốt trong quá trình quang xúc tác.

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

Kết quả đối sánh giữa vật liệu  $2\text{Cu, 1Ni-WO}_3$  và  $50\text{CNWG}$  với các vật liệu đã được nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy đây là các vật liệu rất tiềm năng trong ứng dụng xử lý ô nhiễm kháng sinh trong môi trường nước vì quy trình tổng hợp đơn giản, hiệu quả phân hủy tetracycline cao, sử dụng lượng xúc tác ít, do đó tiết kiệm được vật liệu, khả năng oxi hóa sâu chất ô nhiễm, sản phẩm chủ yếu là  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ , 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.

## 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 khắc phục được những hạn chế tái kết hợp nhanh của các vật liệu riêng lẻ, phối hợp được các ưu điểm của vật liệu  $\text{WO}_3$  biến tính pha tạp kim loại Cu, Ni và của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 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 oxy 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  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; 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 oxy hóa phân hủy tetracycline trong vùng ánh sáng khả kiến của các vật liệu  $3\text{Cu-WO}_3$ ,  $3\text{Ni-WO}_3$ ,  $2\text{Cu},1\text{Ni-WO}_3$  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  $WO_3$  và  $g-C_3N_4$  thuần túy, lần lượt là 43,78 và 42,54%.

3. Các vật liệu  $2Cu,1Ni-WO_3$  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  $CO_2$  và  $H_2O$ , 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  $Cu,Ni-WO_3$  (gốc  $HO^\bullet$  và  $h^+$  quyết định) và hệ vật liệu  $Cu,Ni-WO_3/g-C_3N_4$  (gốc  $HO^\bullet$ ,  $\bullet O_2^-$  và  $h^+$  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  $WO_3$  pha tạp  $Cu$  hoặc/và  $Ni$ ,  $Cu,Ni-WO_3/g-C_3N_4$ . 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 bởi 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 Hương\***, 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 Hương**, 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.