



Original Article

# Effects of Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of $\text{WO}_3$ Materials for Tetracycline Degradation in Aqueous Environment under Visible Light

Nguyen Thuy Huong<sup>1,2,\*</sup>, Nguyen Viet Khoa<sup>2</sup>, Nguyen Thi Hanh<sup>2</sup>,  
Hoang Thu Trang<sup>2</sup>, Bui Thi Ha Trang<sup>2</sup>, Dang Quang Truong<sup>2</sup>, Nguyen Chi Cuong<sup>2</sup>,  
Nguyen Phuong Hoang Anh<sup>2</sup>, Ngo Truc Quynh<sup>2</sup>, Bui Thi Thu Thao<sup>2</sup>,  
Nguyen Thi Thu Hoai<sup>2</sup>, Pham Thanh Dong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Tran Quoc Tuan University, Co Dong, Son Tay, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 10 March 2023

Revised 03 June 2023; Accepted 27 June 2023

**Abstract:** In the research, we successfully investigated the effects of calcination temperature on the characteristics and photocatalytic activities of  $\text{WO}_3$  applied for the degradation of antibiotics in aqueous environment under visible light. The crystal phases and optical properties of the synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles were determined by X-ray diffractometer (XRD), UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (UV-VIS), and photoluminescence spectroscopy (PL). The photocatalytic activities of the  $\text{WO}_3$  materials, which were calcinated at different temperatures, were studied via the degradation of Tetracycline under visible light. Obtained results indicated that the orthorhombic phase was converted completely to monoclinic phase when the sample was calcinated at 500 °C. As compared to these  $\text{WO}_3$ -300,  $\text{WO}_3$ -400, and  $\text{WO}_3$ -600 samples, the  $\text{WO}_3$ -500 sample, which was calcinated at 500 °C, showed a significant decrease in band gap energy and electron-hole recombination rate. Thus, the  $\text{WO}_3$ -500 exhibited novel photocatalytic activity for Tetracycline degradation under visible light.

**Keywords:**  $\text{WO}_3$ , monoclinic phase, calcination temperature, photocatalytic, degradation antibiotic.

\* Corresponding author.

E-mail address: [huonglq1079@gmail.com](mailto:huonglq1079@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5542>

# Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy Tetracycline của vật liệu WO<sub>3</sub> trong vùng ánh sáng nhìn thấy

Nguyễn Thuý Hương<sup>1,2,\*</sup>, Nguyễn Việt Khoa<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Hạnh<sup>2</sup>, Hoàng Thu Trang<sup>2</sup>, Bùi Thị Hà Trang<sup>2</sup>, Đặng Quang Trường<sup>2</sup>, Nguyễn Chí Cường<sup>2</sup>, Nguyễn Phương Hoàng Anh<sup>2</sup>, Ngô Trúc Quỳnh<sup>2</sup>, Bùi Thị Thu Thảo<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Thu Hoài<sup>2</sup>, Phạm Thanh Đồng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Sĩ quan Lục quân 1, Cổ Đông, Sơn Tây, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 10 tháng 3 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 03 tháng 6 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 27 tháng 6 năm 2023

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, các vật liệu WO<sub>3</sub> đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa và nung ở các nhiệt độ khác nhau. Pha tinh thể và tính chất quang của các hạt nano WO<sub>3</sub> được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến (UV-VIS-DRS) và phổ quang phát quang (PL). Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WO<sub>3</sub> ở các nhiệt độ nung khác nhau được đánh giá thông qua quá trình phân hủy Tetracycline trong môi trường nước dưới sự kích thích của ánh sáng nhìn thấy. Kết quả nghiên cứu cho thấy pha trực thoi (WO<sub>3</sub>·0,33H<sub>2</sub>O) đã chuyển hoàn toàn sang pha đơn tà (WO<sub>3</sub>) khi vật liệu được nung ở nhiệt độ 500 °C. So với các vật liệu WO<sub>3</sub>-300, WO<sub>3</sub>-400, WO<sub>3</sub>-600, vật liệu WO<sub>3</sub> nung ở 500 °C có sự giảm năng lượng vùng cấm và khả năng tái kết hợp của các hạt electron và lỗ trống quang sinh, thể hiện khả năng xúc tác phân hủy Tetracycline trong vùng ánh sáng khả kiến vượt trội.

**Từ khóa:** WO<sub>3</sub>, pha đơn tà, nhiệt độ nung, xúc tác quang, phân hủy chất kháng sinh.

## 1. Mở đầu

Trong những thập kỉ qua, kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong y học, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và trong các lĩnh vực hoạt động thương mại khác [1]. Bên cạnh những tác dụng tích cực của kháng sinh trong việc giảm tỷ lệ tử vong và tỷ lệ mắc các bệnh nhiễm trùng thông thường, thì việc sử dụng không hợp lý kháng sinh dẫn đến tồn dư lượng lớn kháng sinh từ nước thải trong sinh hoạt, các bệnh viện, cơ sở chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản, cơ sở sản xuất dược phẩm,... làm cho môi trường ngày càng bị ô nhiễm nghiêm trọng [2-5].

Ô nhiễm kháng sinh là một trong những con đường chính làm cho vi khuẩn kháng thuốc, dẫn đến làm giảm hiệu quả khi sử dụng cho con người, vật nuôi [6, 7]. Sự gia tăng vi khuẩn kháng thuốc kháng sinh làm cho tỉ lệ tử vong trực tiếp do nhiễm vi khuẩn kháng thuốc ngày càng tăng [8-10]. Do vậy, việc xử lý chất kháng sinh ô nhiễm để nước thải đạt quy chuẩn trước khi thải vào môi trường là hết sức cần thiết.

Các quá trình oxy hóa nâng cao rất có triển vọng để xử lý nước bị ô nhiễm các chất hữu cơ nói chung và ô nhiễm kháng sinh nói riêng [11]. Đặc biệt, xúc tác quang sử dụng năng lượng mặt trời làm nguồn sáng kích thích là một giải pháp hiệu quả, kinh tế và thân thiện với môi trường [12]. Nhiều chất xúc tác quang đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [13, 14, 21-32], trong số đó, WO<sub>3</sub> là một trong những

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: huonglq1079@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5542>

chất xúc tác quang có tính ổn định, đặc tính vận chuyển điện tử tốt, có thể hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến, giá thành thấp, không độc, dễ điều chế nên được biết đến là chất xúc tác quang tiềm năng để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ [15-17]. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu  $WO_3$  có liên quan chặt chẽ với cấu trúc, hình thái của vật liệu [18-20]. Để kiểm soát được cấu trúc, hình thái vật liệu  $WO_3$ , nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ nung có một ý nghĩa vô cùng quan trọng. Tungstic acid là một tungsten trioxide ngậm nước,  $WO_3 \cdot H_2O$  kết tinh hệ trực thoi và bị dehidrat hoá dưới tác dụng của nhiệt tạo thành các vật liệu  $WO_3$  có cấu trúc khác nhau [33]. Cấu trúc lý tưởng của  $WO_3$  có hình khối bát diện bao gồm Tungsten (W) ở tâm và oxygen (O) chiếm sáu đỉnh xung quanh. Cấu trúc này rất dễ bị bóp méo vì các nguyên tử W tương đối nhỏ nên có xu hướng bị dịch chuyển khỏi tâm của hình bát diện. Sự dịch chuyển này phụ thuộc vào nhiệt độ nung làm cho  $WO_3$  có nhiều kiểu đối xứng: tam tà (triclinic), trực thoi (orthorhombic), đơn tà (monoclinic), lục phương (hexagonal) và tứ phương (tetragonal). Ở mỗi dạng cấu trúc pha,  $WO_3$  sẽ có những tính chất vật lý, hoá học khác nhau [34, 35]. Vì vậy, nhiệt độ nung cũng ảnh hưởng đến năng lượng vùng cấm và tốc độ tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu  $WO_3$  [36].

Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu  $WO_3$ . Kết quả thu được đã cung cấp các minh chứng về quá trình chuyển pha, sự thay đổi năng lượng vùng cấm, cũng như khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu  $WO_3$  khi thay đổi nhiệt độ nung. Trên cơ sở đó, tìm ra nhiệt độ nung phù hợp nhất để tổng hợp được vật liệu  $WO_3$  có hoạt tính xúc tác quang tối ưu, xử lý hiệu quả kháng sinh tồn dư trong môi trường nước dưới sự kích thích của ánh sáng nhìn thấy.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu nano  $WO_3$  được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa. Cụ thể, hoà tan 4,12 g

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  vào trong nước, pH của dung dịch được điều chỉnh về 1 bằng cách nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl 3M. Hỗn hợp thu được tiếp tục được khuấy trong 30 phút trên máy khuấy 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng, sau đó khuấy gia nhiệt ở 80 °C trong 2 giờ. Hỗn hợp màu vàng sau phản ứng được để nguội tới nhiệt độ phòng rồi tiến hành ly tâm, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn NaCl (kiểm tra bằng dung dịch  $AgNO_3$ ) và các hợp chất không phản ứng. Chất rắn được đem sấy khô trong điều kiện nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ, nghiền nhỏ, nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ, thu được các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600 tương ứng với các nhiệt độ nung lần lượt là 300 °C, 400 °C, 500 °C và 600 °C.

### 2.2. Đặc trưng vật liệu

Các vật liệu tổng hợp được xác định thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, AXS D8 Advance, Bruker), nghiên cứu khả năng hấp thụ ánh sáng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến (UV-VIS-DRS, UH4150, Hitachi), phân tích khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh bằng phương pháp phổ quang phát quang (PL - Fluoromax-4, Horiba).

### 2.3. Khảo sát khả năng phân hủy Tetracycline

Cho 0,1 gam xúc tác vào cốc thủy tinh chứa 200 mL dung dịch Tetracycline 10 ppm (pH 5). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 2 giờ, sau đó chiếu sáng bằng đèn Led Sunlike (RD-RL-38.LED) trong 3 giờ để cho quá trình quang xúc tác. Sau các khoảng thời gian 30, 60, 90, 120, 150, 180 phút, lấy 8 mL hỗn hợp phản ứng đem đi ly tâm, rồi lọc. Dung dịch thu được tiến hành phân tích để xác định lượng Tetracycline còn lại bằng máy quang phổ hấp thụ UV-Vis (CE-2011) ở bước sóng 358 nm.

## 3. Kết quả và khảo luận

### 3.1. Đặc trưng vật liệu

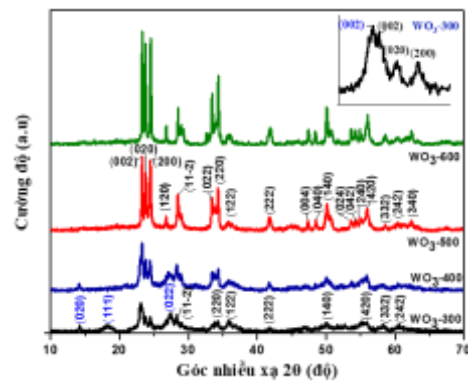
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600 (Hình 1) cho thấy, các hạt vật liệu

$WO_3$  tổng hợp bằng phương pháp kết tủa đều kết tinh tốt. Các đỉnh nhiễu xạ thu được của mẫu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400 cho thấy tồn tại hai pha tinh thể, pha đơn tà của  $WO_3$  (PDF Card No. 1528915) và pha trực thoi của  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  (PDF Card No. 9014468). Mẫu vật liệu  $WO_3$ -300, các đỉnh nhiễu xạ nằm ở các vị trí 2-theta lần lượt là 23,16, 23,70, 24,40, 28,62 và 50,0 tương ứng với các mặt phẳng (002), (020), (200), (11-2) và (140) đặc trưng cho pha đơn tà; các đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí góc 2-theta là 14,14, 18,12, 23,08, 27,16 thuộc các mặt phẳng (020), (111), (002), (022) của pha trực thoi ( $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ ). Vật liệu  $WO_3$ -400 có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha đơn tà ( $WO_3$ ) có cường độ mạnh hơn, nhưng các đỉnh nhiễu xạ thuộc về pha trực thoi ( $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ ) lại có cường độ yếu hơn so với vật liệu  $WO_3$ -300.

Kết quả giản đồ XRD của mẫu vật liệu  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600 chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với cấu trúc pha đơn tà của  $WO_3$  (PDF Card No. 1528915). Ngoài các đỉnh nhiễu xạ tương tự như trong vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400 nhưng với cường độ mạnh hơn, sắc nét hơn, còn có thêm các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng (120), (220), (004), (040), (340). Tuy nhiên, so với mẫu  $WO_3$ -500, các đỉnh nhiễu xạ của mẫu  $WO_3$ -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 kì tạp chất nào.

Như vậy, quá trình chuyển pha phụ thuộc vào nhiệt độ nung và thời gian nung nên khi nung vật liệu ở 300 °C trong 2 giờ đã có sự chuyển từ pha trực thoi ( $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ ) sang pha đơn tà ( $WO_3$ ) nên các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400 đã tồn tại cả hai cấu trúc pha này. Tuy nhiên, ở nhiệt độ nung 400 °C, tinh thể  $WO_3$  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 ( $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ ) đã chuyển hoàn toàn sang pha đơn tà ( $WO_3$ ), 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

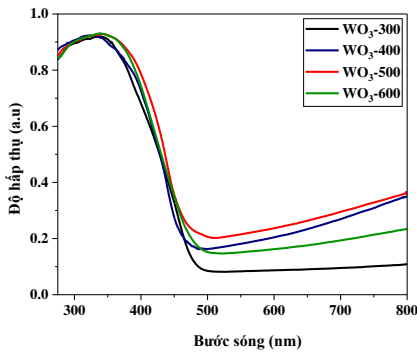
hợp với các công trình đã công bố trước đây [19, 20]. Điều này có thể được giải thích: i) Do  $W^{6+}$  có kích thước nhỏ nằm ở tâm của khối bát diện nên có sự dịch chuyển vị trí khi thay đổi nhiệt độ nung, dẫn tới sự biến đổi giữa các pha vật liệu [34, 35]; và ii) Khi nung ở nhiệt độ cao hơn, có sự 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].



Hình 1. Giản đồ XRD của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500 và  $WO_3$ -600.

Khả năng hấp thụ quang và năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $WO_3$  nung ở các nhiệt độ 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C được đánh giá bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến. Kết quả thu được trình bày trên Hình 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  $WO_3$  nung ở các nhiệt độ khác, vật liệu  $WO_3$  nung ở 500 °C có bờ hấp thụ quang chuyển dịch sang vùng bước sóng dài hơn. Dựa trên sự kết hợp phương trình Kubelka-Munk với đồ thị Tauc, năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $WO_3$ -300, liệu  $WO_3$ -400, liệu  $WO_3$ -500, liệu  $WO_3$ -600 được xác định lần lượt là 2,80; 2,75; 2,72; 2,76 eV (Hình 3). Điều này được giải thích là do: i) Trong tinh thể  $WO_3$  dạng pha đơn tà, các lớp  $WO_3$  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

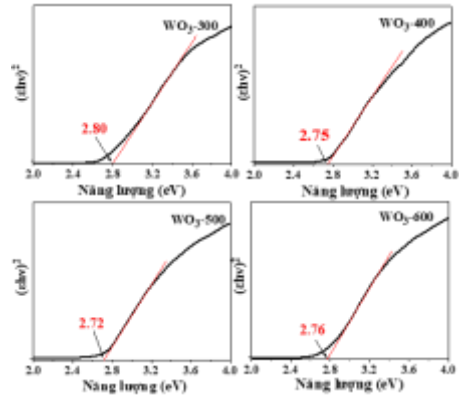
$WO_3 \cdot 0,33H_2O$ , cầu oxi (W-O-W) liên kết với các lớp bị đứt, nguyên tử W liên kết với nguyên tử O của phân tử  $H_2O$  tồn tại tự do bên trong  $WO_3$ . Các đặc điểm khác của cấu trúc như độ nghiêng của góc, dạng hình khối, thông số mạng cũng ảnh hưởng đến khả năng di chuyển của electron tới 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 ( $WO_3$ ) so với dạng trực thoi ( $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ ) [19, 38]; và ii) Các vật liệu  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -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, do đó, làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và tăng năng lượng vùng cấm [39]. 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 [19]. Nhiệt độ nung ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang và khoảng cách vùng cấm của vật liệu. Từ các kết quả thu được cho phép dự đoán vật liệu  $WO_3$  nung ở 500 °C là vật liệu xúc tác có hoạt tính quang mạnh nhất trong vùng khả kiến.



Hình 2. Phổ UV-VIS-DRS của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600.

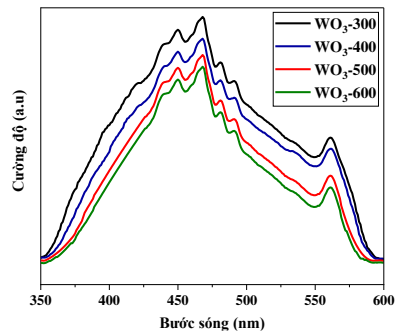
Phương pháp phổ quang phát quang là một trong những phương pháp quan trọng được sử dụng để nghiên cứu về sự tái tổ hợp của các cặp electron - lỗ trống quang sinh xảy ra trên bề mặt

vật liệu. Đây là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng đến hoạt tính của vật liệu quang xúc tác.



Hình 3. Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600.

Phổ quang phát quang của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600 (Hình 4) được ghi ở nhiệt độ phòng, bước sóng kích thích là 328 nm. Kết quả thu được là 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 tìm thấy 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 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 tổ hợp của các electron và lỗ trống của vật liệu  $WO_3$  giảm khi vật liệu  $WO_3$  có cấu trúc pha đơn tà và tăng nhiệt độ nung [40].

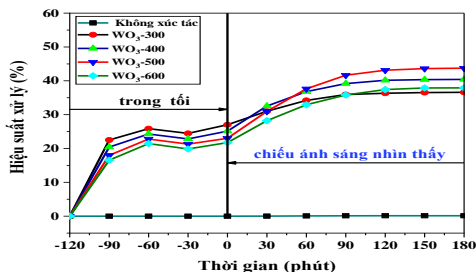


Hình 4. Phổ quang phát quang PL của các vật liệu  $WO_3$ -300,  $WO_3$ -400,  $WO_3$ -500,  $WO_3$ -600.

### 3.2. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

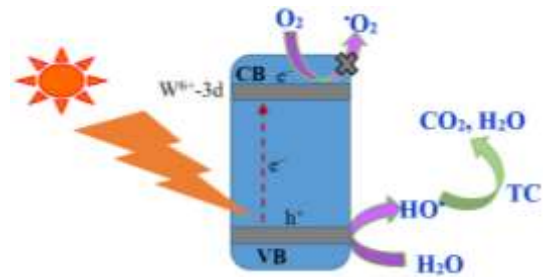
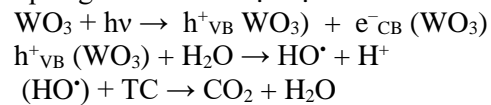
Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu, trước hết tiến hành nghiên cứu khả năng tự quang phân của dung dịch Tetracycline trong điều kiện không có xúc tác. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi chiếu ánh sáng khả kiến vào dung dịch Tetracycline thì chúng bị phân hủy không đáng kể nên quá trình tự quang phân của Tetracycline sẽ được bỏ qua trong nghiên cứu đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy Tetracycline của vật liệu. Kết quả khảo sát khả năng phân hủy Tetracycline của vật liệu WO<sub>3</sub> trong điều kiện bóng tối (hấp phụ) 2 giờ và chiếu (quang xúc tác phân hủy) sáng 3 giờ bằng đèn Led (220V-35W) được trình bày ở Hình 5.

Kết quả cho thấy, hiệu suất 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 hiệu suất 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 xử lý Tetracycline tương ứng lần lượt là 43,74, 40,42, 37,91 và 36,59 %. 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 [19, 20, 36]. 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, 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 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.



Hình 5. Sự phân hủy Tetracycline bởi các vật liệu quang xúc tác WO<sub>3</sub>-300, WO<sub>3</sub>-400, WO<sub>3</sub>-500, WO<sub>3</sub>-600.

Trên cơ sở các kết quả thu được sau khi thực hiện thí nghiệm với ba loại chất dập tắt gốc khác nhau, bao gồm 1,4-benzoquinone (bẫy anion O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), tert-butyl alcohol (bẫy gốc HO<sup>•</sup>), amonium oxalat (bẫy h<sup>+</sup>) để xác định vai trò của tác nhân oxi hoá trung gian, chúng tôi đề xuất cơ chế quang xúc tác mô tả quá trình phân hủy Tetracycline (TC) của các vật liệu WO<sub>3</sub> gồm các bước như sau: i) Dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy, các vật liệu WO<sub>3</sub> hấp thụ năng lượng photon để kích thích các electron (e<sup>-</sup>) ở vùng hoá trị nhảy lên vùng dẫn để lại các lỗ trống ở vùng hoá trị; ii) Các lỗ trống quang sinh (h<sup>+</sup>) ở vùng hóa trị của vật liệu WO<sub>3</sub> trực tiếp oxi hóa H<sub>2</sub>O để tạo thành các gốc HO<sup>•</sup>; và iii) Các gốc HO<sup>•</sup> là tác nhân oxi hóa mạnh và đóng vai trò chính trong việc phân hủy Tetracycline tạo thành CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và các chất không độc. Tuy nhiên, bên cạnh đó, một lượng đáng kể e<sup>-</sup> trên vùng dẫn sẽ dễ dàng di chuyển đến vùng hóa trị của WO<sub>3</sub> để kết hợp với h<sup>+</sup>. Sự tái kết hợp điện tích giữa e<sup>-</sup> và h<sup>+</sup> làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



Hình 6. Cơ chế quang xúc tác phân hủy Tetracycline của vật liệu xúc tác WO<sub>3</sub>.

### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các vật liệu xúc tác WO<sub>3</sub> có cấu trúc và đặc tính khác nhau đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa và nung trong 2 giờ ở các nhiệt độ lần lượt là 300 °C, 400 °C, 500 °C và 600 °C. Các xử lý nhiệt này cho phép thu được các pha tinh thể trực thoi và đơn tà của tungsten trioxide. Ở



nhệt độ nung 500 °C, cấu trúc pha trực thoi chuyển hoàn toàn thành pha đơn tà, có sự giảm năng lượng vùng cấm và giảm khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh. Những đặc tính này đóng vai trò quan trọng quyết định hoạt tính quang xúc tác nổi trội của vật liệu WO<sub>3</sub>-500 so với các vật liệu ở các nhiệt độ nung khác trong xử lý kháng sinh Tetracycline dưới sự kích thích của ánh sáng nhìn thấy trong môi trường nước, với hiệu suất xử lý đạt 43,74%. Do đó, 500 °C là nhiệt độ nung tối ưu được chọn để tổng hợp nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác của các vật liệu WO<sub>3</sub>.

### Lời cảm ơn

Công trình được hỗ trợ bởi nhóm nghiên cứu mạnh về Vật liệu tiên tiến trong bảo vệ môi trường và phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### Tài liệu tham khảo

- [1] E. Y. Klein, T. P. V. Boeckel, E. M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S. A. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayan, Global Increase and Geographic Convergence in Antibiotic Consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 115, 2018, pp. 3463-3470.
- [2] K. Kümmerer, Antibiotics in the Aquatic Environment - A Review-part II., *Chemosphere*, Vol. 75, 2009, pp. 435-441.
- [3] D. G. J. Larsson, Pollution from Drug Manufacturing: Review and Perspectives, *Philos. Trans. R. Soc. B Boil. Sci.*, Vol. 369, 2014, pp. 20130571.
- [4] R. Daghrir, P. Drogui, Tetracycline Antibiotics in the Environment: A Review, *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 11, 2013, pp. 209-227.
- [5] D. G. J. Larsson, C. Pedro, N. Paxeus, Effluent from Drug Manufactures Contains Extremely High Levels of Pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, 2007, pp. 751-755.
- [6] D. Hocquet, A. Muller, X. Bertrand, What Happens in Hospitals does not Stay in Hospitals: Antibiotic-Resistant Bacteria in Hospital Wastewater Systems, *Journal of Hospital Infection*, Vol. 93, 2016, pp. 395-402.
- [7] N. Peak, C. W. Knapp, R. K. Yang, M. M. Hanfelt, M. S. Smith, D. S. Aga, D. W. Graham, Abundance of Six Tetracycline Resistance Genes in Wastewater Lagoons at Cattle Feedlots with Different Antibiotic use Strategies, *Environmental Microbiology*, Vol. 9, 2007, pp. 143-151.
- [8] M. Barber, M. R. Dowzenko, Infection by Penicillin-Resistant Staphylococci, *Lancet Infectious Diseases*, Vol. 2, 1948, pp. 641-642.
- [9] S. C. Davies., T. Fowler, J. Watson, D. M. Livermore, D. Walker, Annual Report of the Chief Medical Officer: Infection and the Rise of Antimicrobial resistance, *Lancet*, Vol. 381, 2013, pp. 1606-1609.
- [10] A. S. Breathnach, M. D. Cubbon, R. N. Karunaharan, C. F. Pope, T. D. Planche, Multidrug-Resistant *Pseudomonas Aeruginosa* Outbreaks in Two Hospitals: Association with Contaminated Hospital Waste-water Systems, *Journal of Hospital Infection*, Vol. 82, 2012, pp. 19-24.
- [11] Z. Li, J. Wang, J. Chang, B. Fu, H. Wang, Insight into Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Fluoroquinolone Antibiotics: Removal, Mechanism, and Influencing Factors, *Science of The Total Environment*, Vol. 857, 2023, pp. 159172.
- [12] M. N. Pons, A. L. Frêche, A. Cortyl, J. V. Deik, M. Poret, O. Zahraa, Immobilized Heterogeneous Photocatalysis for Reuse of Water Contaminated by Recalcitrant Organic Compounds: The Case of Antibiotics, *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse*, Vol. 45, 2015, pp. 171-195.
- [13] A. O. Oluwole, O. S. Olatunji, Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Systems under Visible Light Irradiation using Needle-Like SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Anchored on Exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Environmental Sciences Europe*, Vol. 34, 2022, pp. 2363.
- [14] X. Cui, Y. Gong, Y. Liu, H. Yu, M. Huo, W. Qin, Synthesis of a Z-scheme Ternary Photocatalyst (Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgBr) for the Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 170, 2022, pp. 110962.
- [15] X. N. Song, C. Y. Wang, W. K. Wang, X. Zhang, N. N. Hou, H. Q. Yu, A Dissolution-Regeneration Route to Synthesize Blue Tungsten Oxide Flowers and Their Applications in Photocatalysis and Gas Sensing, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 3, 2016, pp. 1500417.
- [16] G. R. Bamwenda, H. Arakawa, The Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Tungsten Trioxide Powders, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 210, 2001, pp. 181-191.

- [17] M. Kang, J. Liang, F. Wang, X. Chen, Y. Lu, J. Zhang, Structural Design of Hexagonal/Monoclinic WO<sub>3</sub> Phase Junction for Photocatalytic Degradation, *Materials Research Bulletin*, Vol. 121, 2020, pp. 110614.
- [18] D. B. H. Uresti, D. S. Martínez, A. M. Cruz, S. S. Guzmán, L. M. T. Martínez, Characterization and Photocatalytic Properties of Hexagonal and Monoclinic WO<sub>3</sub> Prepared via Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis, *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 4767-4775.
- [19] A. Rey, E. Mena, A. M. Chávez, F. J. Beltrán, F. Medina, Influence of Structural Properties on the Activity of WO<sub>3</sub> Catalysts for Visible Light Photocatalytic Ozonation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 126, 2015, pp. 80-90.
- [20] H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu, W. Zheng, Template-Free Facile Preparation of Monoclinic WO<sub>3</sub> Nanoplates and Their High Photocatalytic Activities, *Applied Surface Science*, Vol. 305, 2014, pp. 274-280.
- [21] A. Yazdanbakhsh, A. Eslami, M. Massoudinejad, M. Avazpour, 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, 2020, pp. 122497.
- [22] X. Li, C. Huang, Hydrothermal Synthesis of V-Doped Hexagonal WO<sub>3</sub> Microspheres Comprising of Nanoblocks for Catalytic Ammoxidation of Dichlorotoluene, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 516, 2021, pp. 120173.
- [23] M. Matalkeh, F. M. Shurrab, E. S. A. Absi, W. Mohammed, A. Elzatahry, K. M. Saouda, Visible Light Photocatalytic Activity of Ag/WO<sub>3</sub> Nanoparticles and its Antibacterial Activity Under Ambient Light and in The Dark, *Results in Engineering*, Vol. 13, 2022, pp. 100313.
- [24] H. Gao, L. Zhu, X. Peng, X. Zhou, M. Qiu, Fe-doped WO<sub>3</sub> Nanoplates with Excellent Bifunctional Performances: Gas Sensing and Visible Light Photocatalytic Degradation, *Applied Surface Science*, Vol. 592, 2022, pp. 153310.
- [25] F. Mehmood, J. Iqbal, M. Ismail, A. Mehmood, Ni Doped WO<sub>3</sub> Nanoplates: An Excellent Photocatalyst and Novel Nanomaterial for Enhanced Anticancer Activities, *Alloys and Compounds*, Vol. 746, 2018, pp. 729-738.
- [26] S. Mohammadi, M. Sohrabi, A. N. Golikand, A. Fakhri, Preparation and Characterization of Zinc and Copper Co-Doped WO<sub>3</sub> Nanoparticles: Application in Photocatalysis and Photobiology, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 161, 2016, pp. 217-221.
- [27] F. Mehmood, T. Jan, Q. Mansoo, Structural, Photoluminescence, Electrical, Anti Cancer and Visible Light Driven Photocatalytic Characteristics of Co Doped WO<sub>3</sub> Nanoplates, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 93, 2017, pp. 78-89.
- [28] G. Chen, S. Bian, C. Y. Guo, X. Wu, Insight into the Z-scheme Heterostructure WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange, *Mater Lett*, Vol. 236, 2019, pp. 596-599.
- [29] M. Ismael, The Photocatalytic Performance of the ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Photocatalyst Toward Degradation of Organic Pollutants and its Inactivity Toward Hydrogen Evolution: The Influence of Light Irradiation and Charge Transfer, *Chemical Physics Letters*, Vol. 739, 2019, pp. 136992.
- [30] H. Jingyu, Y. Ran, L. Zhaohui, S. Yuanqiang, Q. Lingbo, A. N. Kani, In-Situ Growth of ZnO Globular on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Fabrication Binary Heterojunctions and Their Photocatalytic Degradation Activity on Tetracyclines, *Solid State Sciences*, Vol. 92, 2019, pp. 60-67.
- [31] T. Wang, W. Quan, D. Jiang, L. Chen, D. Li, S. Meng, M. Chen, Synthesis of Redox-Mediator-Free Direct Z-Scheme AgI/WO<sub>3</sub> Nanocomposite Photocatalysts for the Degradation of Tetracycline with Enhanced Photocatalytic Activity, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 300, 2016, pp. 280-290.
- [32] S. B. Rawal, H. J. Kang, D. I. Won, W. I. Lee, Novel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>, a Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic System Operated by a Z-Scheme Mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 256, 2019, pp. 117856.
- [33] J. Cao, B. Luo, H. Lin, B. Xu, S. Chen, 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, 2012, pp. 288-296.
- [34] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. K. Zadeh, Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications, *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, 2011, pp. 2175-2196.
- [35] A. Gurlo, 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, 2011, pp. 154-165.
- [36] M. Jamali, F. S. Tehrani, Effect of Synthesis Route on the Structural and Morphological Properties of WO<sub>3</sub> Nanostructures *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 107, 2020, pp. 104829.



- [37] N. Saikumari, S. Monish Dev, S. Avinaash Dev, Effect of Calcination Temperature on the Properties and Applications of Bio Extract Mediated Titania Nano Particles, *Scientific Reports*, Vol. 11, 2021, pp. 1734.
- [38] P. Shandilya, S. Sambyal, R. Sharma, P. Mandyal, B. Fang, Properties, Optimized Morphologies, and Advanced Strategies for Photocatalytic Applications of WO<sub>3</sub> Based Photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 428, 2022, pp. 128218.
- [39] Y. C. Liang, C. W. Chang, Preparation of Orthorhombic WO<sub>3</sub> Thin Films and Their Crystal Quality-Dependent Dye Photodegradation Ability, *Coatings*, Vol. 9, 2019, pp. 90.
- [40] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of Photoluminescence Performance of Nano-sized Semiconductor Materials and its Relationships with Photocatalytic Activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, 2006, pp. 1773-1787.