

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG WO₃ ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CHẤT KHÁNG SINH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 31-08-2022

Mai Hùng Thanh Tùng¹, Đỗ Minh Thế², Phan Thị Thùy Trang², Phan Thị Diệu²,
Lê Thị Cẩm Nhung², Nguyễn Thị Diệu Cẩm², Nguyễn Thị Phương Lê Chi³,
Nguyễn Thị Bích Hường⁴

1. Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP HCM

2. Trường Đại học Quy Nhơn

3. Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP HCM

4. Học viện Hậu Cần

Email:nguyenthidieucam@qnu.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF WO₃ PHOTOCATALYST APPLYING FOR THE TREATMENT OF ANTIBIOTIC IN WATER

In this paper, WO₃ was fabricated by hydrothermal method using sodium tungstate dihydrate (Na₂WO₄·2H₂O) along with citric acid and hydrochloric acid. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (IR), Ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS), Scanning electron microscope (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The photocatalytic performance of WO₃ photocatalyst was evaluated by the degradation of amoxicillin (AMX) antibiotic. Results show that, photocatalytic degradation efficiency of AMX under visible light irradiation reaches 36,64% after 180 min. The used WO₃, which had E_{bg} of 2,78 eV, would absorb incident visible light to produce a certain amount of electron and hole pairs.

Keywords: WO₃, amoxicillin, photocatalytic activity, degradation, visible light.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong thời gian qua, nhiều chất xúc tác như TiO₂, ZnO,... đã được quan tâm nghiên cứu [1, 2]. Trong đó, TiO₂, ZnO là một trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất do tính ổn định, không độc và giá thành thấp. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO₂, ZnO là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của bức xạ UV do có năng lượng vùng cấm khoảng lớn (TiO₂ anatase: 3,2 eV; ZnO: khoảng 3,3 eV). Điều này hạn chế khả năng ứng dụng của chúng trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Để cải thiện yếu điểm nêu trên, những nghiên cứu gần đây trên thế giới chủ yếu tập trung phát triển các vật liệu quang xúc

tác có năng lượng vùng cấm hẹp, khoảng 1,8 - 2,8 eV [3-7]. Đây là những chất bán dẫn có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng nhìn thấy, do vậy khi sử dụng làm xúc tác quang thì không cần phải biến tính để giảm năng lượng vùng cấm nữa. Tuy nhiên, những chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm càng hẹp thì tốc độ tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh càng nhanh, do đó hoạt tính xúc tác của vật liệu thật sự cũng không cao. Thêm nữa, giá trị thế năng vùng dẫn và vùng hoá trị của các chất bán dẫn đó thường không đồng thời phù hợp để tham gia cả phản ứng oxi hoá nước ở vùng hoá trị và khử oxi ở vùng dẫn để tạo ra các gốc *OH trực tiếp hoặc gián tiếp, là tác nhân chính tham

gia quá trình phân hủy các chất kháng sinh ô nhiễm trong nước. Trong số các vật liệu có năng lượng vùng cấm hẹp thì WO_3 được biết là vật liệu bán dẫn có năng lượng vùng cấm khoảng 2,8 eV, thân thiện với môi trường và có nhiều ứng dụng tiềm năng trong phản ứng tách nước, quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong vùng ánh sáng nhìn thấy [8-11]. Do vậy, trong nghiên cứu này, WO_3 được điều chế từ tiền chất $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát khả năng phân hủy kháng sinh AMX trong điều kiện không/hoặc có chất đập tắt gốc tự do và h^+ nhằm giải thích cơ chế phân hủy kháng sinh của WO_3 làm tiền đề cho những nghiên cứu cải thiện hoạt tính quang xúc tác WO_3 [12-15].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Cho 0,5 gam $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ và 0,3 gam citric acid được hòa tan trong 30 ml nước cất khử ion và khuấy trong 10 phút. Sau đó, thêm từng giọt dung dịch HCl 6M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị pH = 1, thu được chất rắn màu vàng, tiếp tục khuấy mạnh trong 30 phút và chuyển hỗn hợp vào bình Teflon và giữ ở nhiệt độ 120 °C trong 12 giờ. Sau khi để nguội tự nhiên, ly tâm tách lấy chất rắn và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính. Sản phẩm được làm khô ở 60 °C qua đêm rồi đem nung trong không khí ở 500 °C trong 2 giờ.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại – khả kiến (3101PC Shimadzu). Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy D8 Advance ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, điện áp 30 kV, cường độ dòng ống phát 0,01 A. Đặc trưng các liên kết hóa học của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT/IR-4600-A trong vùng 400-4000 cm^{-1}). Sự có mặt của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (thiết bị Jeol 5410). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F).

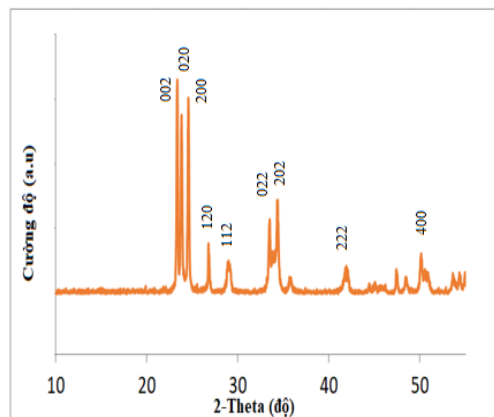
2.3. Thí nghiệm phân hủy AMX

Lấy 0,1 g xúc tác cho vào cốc 500 mL, sau đó cho vào 200 mL dung dịch AMX (20 mg/L), khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong bóng tối 150 phút, để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng, lấy dung dịch đem ly tâm và đo nồng độ (C_0). Sau đó chiếu sáng hỗn hợp bằng đèn led (220V - 30W). Sau các khoảng thời gian xác định ($t = 30, 60, 90, 120, 150$ và 180 phút), mẫu được đem ly tâm lấy phần dung dịch trong đem đo nồng độ (C_t). Nồng độ AMX trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp đo quang (máy UV – Vis-CE-2011).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

Vật liệu WO_3 tổng hợp được xác định thành phần bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.

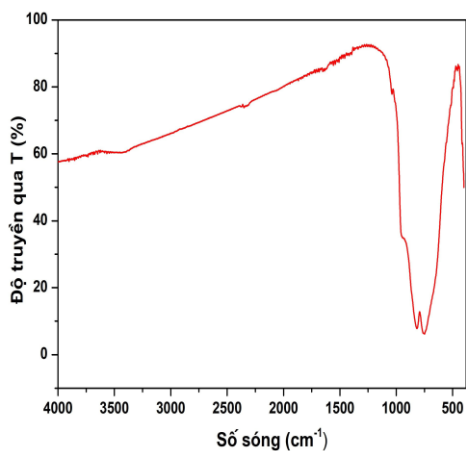


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu WO_3

Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu WO_3 ở Hình 1 xuất hiện cho thấy ba đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh, sắc nét ở khoảng 2θ bằng 23,1°; 23,7°; 24,4° tương ứng với các mặt tinh thể (002); (020); (200) và các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp tại góc 2-theta bằng 29,04°; 34,19°; 42,08° tương ứng với mặt tinh thể (112); (202); (222) đặc trưng cho pha tinh thể monoclinic của WO_3 (Theo thẻ chuẩn JCPDS: 43-1035) [8-12]. Như vậy, phương pháp nhiễu xạ tia X đã xác nhận sự có mặt của các đỉnh đặc trưng ứng với WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

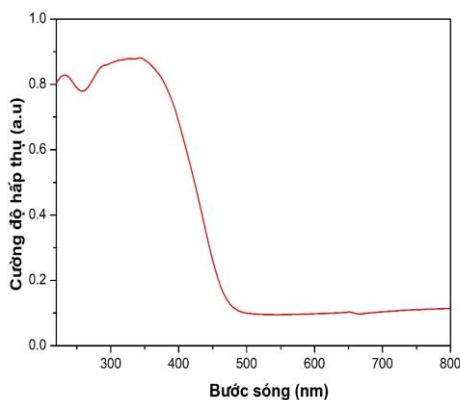
Các đặc điểm liên kết trong vật liệu WO_3 được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, kết quả được

trình bày ở Hình 2. Kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu WO_3 cho thấy, xuất hiện đỉnh phổ tại 870 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $W=O$ và đỉnh phổ tại 686 cm^{-1} được cho là dao động của liên kết $O-W$ [16]. Kết quả này cũng phù hợp với các dữ liệu thu được từ giản đồ XRD và cho thấy vật liệu WO_3 đã được tổng hợp thành công.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của vật liệu WO_3

Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của vật liệu WO_3 tổng hợp, vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ UV-Vis-DRS, kết quả được trình bày ở Hình 3.

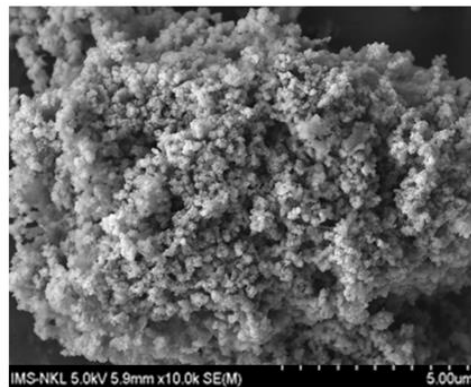


Hình 3. Phổ UV-Vis – DRS của vật liệu WO_3

Kết quả phổ UV-Vis DRS của vật liệu WO_3 cho thấy, dải hấp thụ trải dài từ vùng tử ngoại đến vùng ánh sáng nhìn thấy. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu WO_3 được xác định theo hàm Kubelka-Munk tương ứng khoảng $2,78\text{ eV}$. Kết quả thu được phù hợp với một số tài liệu đã được công bố [9, 11, 16, 17]. Điều này cũng cho thấy, vật liệu WO_3 có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng ánh sáng

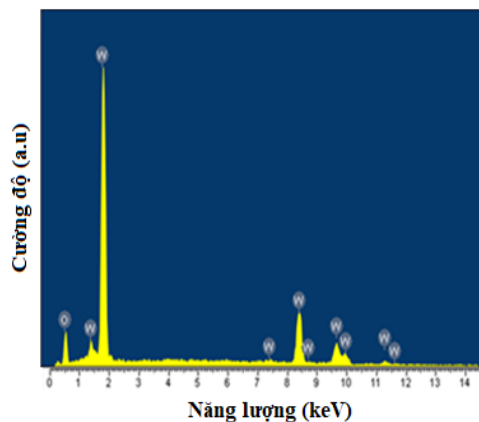
nhìn thấy, hứa hẹn tiềm năng xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy hoặc bức xạ mặt trời tự nhiên.

Ảnh vi cấu trúc của vật liệu WO_3 đã tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở Hình 4. Kết quả ảnh SEM của vật liệu WO_3 cho thấy, vật liệu gồm các hạt kết dính lại với nhau thành từng cụm.



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu WO_3

Để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tố, vật liệu WO_3 tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 5.

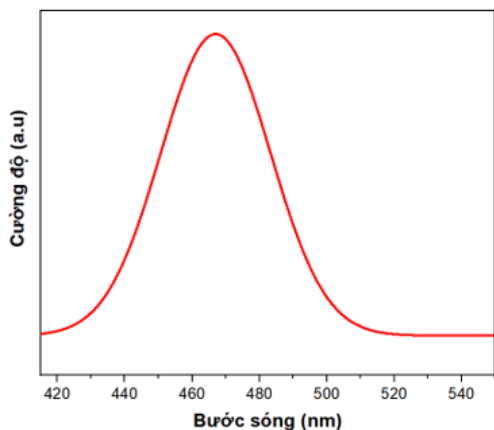


Hình 5. Phổ EDX của vật liệu WO_3

Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu WO_3 ở Hình 5 cho thấy, xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho W lần lượt tại các mức năng lượng $1,40; 1,92; 7,43; 8,45$ và $9,64\text{ keV}$. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho O xuất hiện tại mức năng lượng $0,51\text{ keV}$ [13, 18]. Điều này cho thấy, vật liệu WO_3 tổng hợp thành công

với sự có mặt đầy đủ các nguyên tố thành phần và không xuất hiện nguyên tố lạ.

Hoạt động quang xúc tác của các mẫu vật liệu bị ảnh hưởng rất lớn bởi tốc độ tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh. Phổ quang phát quang được sử dụng để đánh giá sự tái tổ hợp chúng. Phổ quang phát quang các mẫu vật liệu WO₃, được trình bày ở Hình 6.

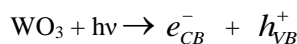


Hình 6. Phổ quang phát quang của vật liệu WO₃

Từ kết quả phổ quang phát quang ở Hình 7 cho thấy, khi vật liệu WO₃ bị kích thích ở 300 nm, xuất hiện cực đại phát xạ có cường độ mạnh ở khoảng 465 nm. Điều này cho thấy, khả năng tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh trong vật liệu WO₃ là khá cao, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WO₃ trong vùng ánh sáng nhìn thấy sẽ bị trở ngại bởi yếu tố này. Do vậy, để gia tăng hoạt tính WO₃ trong vùng ánh sáng nhìn thấy cần có những nghiên cứu biến tính WO₃ nhằm hạn chế tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh trong vật liệu.

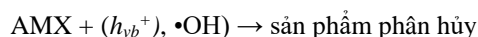
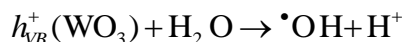
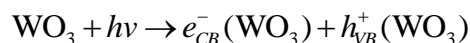
3.2. Hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh ô nhiễm của vật liệu WO₃ được tiến hành với chất kháng sinh AMX. Kết quả độ chuyển hóa AMX trên WO₃ cho thấy, sau 180 phút thì độ chuyển hóa AMX trên vật liệu WO₃ đạt 36,64 %. Điều này được giải thích là do vật liệu WO₃ có năng lượng vùng cấm 2,78 eV nên khi chiếu ánh sáng trong vùng nhìn thấy thì có sự kích hoạt làm phân tách cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu:



Khi đó các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị sẽ oxy hóa H₂O thành HO• - tác nhân oxy hóa các chất hữu cơ ô nhiễm. Để khẳng định nhận định này, các chất dập tắt các chất trung gian được sử dụng. Quá trình xúc tác quang phân hủy AMX trên vật liệu WO₃ được tiến hành ở những điều kiện giống nhau về lượng chất xúc tác, nồng độ AMX, cường độ chiếu sáng, thời gian chiếu sáng nhưng so sánh với bốn loại chất dập tắt khác nhau. Các chất được chọn gồm: IPA (isopropyl alcohol) để bẫy các gốc hydroxyl (•OH), PBQ (p-benzoquinone) được sử dụng để bẫy các gốc anion O₂^{•-} và KI (potassium iodide) để bẫy h⁺.

Kết quả thu được cho thấy, khi có mặt các chất dập tắt IPA và KI thì hiệu suất phân hủy AMX trên vật liệu WO₃ giảm đáng kể (lần lượt là 12,72 và 5,58%). Điều này phù hợp với thế oxy hóa của h⁺ ở vùng hóa trị của WO₃ (+3,44 V), là dương hơn thế oxy hóa của cặp H₂O/HO• (+2,38 V) nên đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy AMX trực tiếp và gián tiếp phản ứng với H₂O để tạo thành các gốc HO•, sau đó HO• để phản ứng với AMX [19, 20]. Trong khi đó, e⁻ ở vùng dẫn của WO₃ có thể khử (+0,74 eV) thấp hơn thế khử của O₂^{•-}/O₂ (-0,33 eV) nên khó có thể khử O₂ thành O₂^{•-}. Do đó, việc sử dụng PBQ để bắt gốc O₂^{•-} chỉ ảnh hưởng nhẹ đến hiệu suất quá trình xúc tác quang của WO₃. Quá trình quang xúc tác có thể biểu diễn như sau:



Kết quả thu được cho thấy, vật liệu WO₃ có khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy và có tiềm năng ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm nói chung và kháng sinh AMX nói riêng. Tuy nhiên, cần có những nghiên cứu để tăng hoạt tính quang xúc tác của WO₃ nhờ vào sự hạn chế quá trình tái tổ hợp nhanh giữa các điện tử và lỗ trống quang sinh.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu WO₃ bằng

phương pháp thủy nhiệt. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu WO₃ được xác định theo hàm Kubelka-Munk khoảng 2,78 eV, chứng tỏ vật liệu WO₃ có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Hiệu suất phân hủy kháng sinh amoxicillin trên xúc tác WO₃ đạt 36,64 % sau 180 phút. Điều này chỉ ra rằng xúc tác WO₃ được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt có triển vọng ứng dụng để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ dưới đề tài cấp Nhà nước mã số ĐTĐLCN.33/21.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Pereira, V. Vilar, M. Borges, O. Gonzalez, S. Esplugas, R. Boaventura, "Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation", *Solar Energy*, 2011, 85:2732–2740.
2. Z. Yang, C. Deng, Y. Ding, H. Luo, J. Yin, Y. Jiang, P. Zhang, Y. Jiang, "Eco-friendly and effective strategy to synthesize ZnO/Ag₂O heterostructures and its excellent photocatalytic property under visible light", *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 268, 83-93
3. R. Huo, X. L. Yang, Y. Q. Liu, Y. H. Xu, "Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods", *Mater. Res. Bull.*, 2017, 88, 56-61.
4. M. MunirSajid, N. AktharShad, S. BashirKhan, Z. Zhang, N. Amin, "Facile synthesis of Zinc vanadate Zn₃(VO₄)₂ for highly efficient visible light assisted photocatalytic activity", *J. Alloy. Compd.*, 2019, 775, 281-289.
5. J. Y. Kim, M. H. Lee, J. H. Kim, C. W. Kim, D. H. Youn, "Facile nanocrystalline Ta₃N₅ synthesis for photocatalytic dye degradation under visible light", *Chemical Physics Letters*, 2020, 738, 136900.
6. Y. Cao, X. Lei, Q. Chen, C. Kang, W. Li, B. Liu, "Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube ZnFe₂O₄", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364, 794-800.
7. X. Zhou, L. Kong, Z. Jing, S. Wang, Y. Lai, M. Xie, L. Ma, Z. Feng, J. Zhan, "Facile synthesis of superparamagnetic β-CD-MnFe₂O₄ as a peroxymonosulfate activator for efficient removal of 2,4-dichlorophenol: structure, performance, and mechanism", *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394, 122528.
8. X. Liu, H. Zhai, P. Wang, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, Y. Dai, B. Huang, X. Qin and X. Zhang, "WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications", *Environ. Sci.: Nano*, 2017, 4, 539-557.
9. P. S. Kolhe, P. S. Shirke, N. Maiti, M. A. More and K. M. Sonawane, "Facile Hydrothermal Synthesis of WO₃ Nanoconifer Thin Film: Multifunctional Behavior for Gas Sensing and Field Emission Applications", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 29, 41–48.
10. W. Wang, J. Fang, H. Chen, "Nanoconfined WO₃ in mesoporous SiO₂ with improved quantum size effect and tunable structure for photocatalytic tetracycline antibiotic degradation", *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819, 153064.
11. M. B. Tahir, G. Nabi, M. Rafique, N. R. Khalid, "Nanostructured-based WO₃ photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14, 2519–2542.
12. T. Jeyapaul, K. Prakash, S. Harikengaram, A. Chellamani and V. Selvam, "Synthesis of WO₃ nanorods and their photocatalytic degradation of organic contaminants", *J. Chem*, 2018, 11, 1405–1414.
13. Lijun Ma, Jing Xu, Lingjiao Li, Min Mao, Sheng Zhao, "Hydrothermal synthesis of WO₃/CoS₂ n-n heterojunction for Z-scheme photocatalytic H₂ evolution", *New Journal of Chemistry*, 2020, 44, 18326-18336.

14. T. Xiao, Z. Tang, Y. Yang, L. Tang, Y. Zhou, Z. Zou, "In situ construction of hierarchical WO₃/g-C₃N₄ composite hollow microspheres as a Z-Scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220, 417-428.
15. S. Chen, D. Huang, G. Zeng, W. Xue, L. Lei, P. Xu, R. Deng, J. Li, M. Cheng, "In-situ synthesis of facet-dependent WO₃/Ag₃PO₄/PANI photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation performance: Synergism of interfacial coupling and hole-transfer", *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382, 122840.
16. Tayyba Muzaffar, Rabia Yasmin Khosa, Uzma Iftikhar, Raphael M. Obodo, Shumaila Sajjad, Muhammad Usman, "Synthesis and Characterization of WO₃/GO Nanocomposites for Antimicrobial Properties", *Journal of Cluster Science*, 2021, 33, 1987-1996.
17. Chadrsekhar Loka, Kee-Sun Lee, "Preparation and photocatalytic performance of silver nanocrystals loaded Cu₂O-WO₃ composite thin films for visible light-active photocatalysis", *Materials Research Bulletin*, 2021, 137, 111192.
18. T. Jeyapaul, K. Prakash, S. Harikengaram, A. Chellamani and V. Selvam, "Synthesis of WO₃ nanorods and their photocatalytic degradation of organic contaminants", *J. Chem*, 2018, 11, 1405 - 1414.
19. M. Yan, Y. Wu, F. Zhu, Y. Hua and W. Shi, "The fabrication of a novel Ag₃VO₄/WO₃ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic degradation of TC", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4), 3308–3315.
20. I. Aslam, C. Cao, M. Tanveer, M. Hassan Farooq, M. Tahir, S. Khalid, W. S. Khan, F. Idrees, M. Rizwan and F. K. Butt, "A facile one-step fabrication of novel WO₃/Fe₂(WO₄)₃·10.7H₂O porous microplates with remarkable photocatalytic activities", *CrystEngComm*, 2015, 17(26), 4809–4817.