

Tổng quan về ứng dụng nano oxit kim loại trong xúc tác quang hóa phân hủy các phẩm màu nhuộm

A mini review on the applications of metal oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of dye pollutants

Trần Thị Kiều Ngân^a, Phan Thị Việt Hà^a, Lê Văn Thuận^{a,b*}
Tran Thi Kieu Ngan^a, Phan Thi Viet Ha^a, Le Van Thuan^{a,b*}

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 08/08/2023, ngày phản biện xong: 17/08/2023, ngày chấp nhận đăng: 05/09/2023)

Tóm tắt

Nước là một nguồn tài nguyên thiết yếu cho sự tồn tại và phát triển của mọi sinh vật trên hành tinh. Tuy nhiên, hàng triệu người trên thế giới vẫn chưa có khả năng tiếp cận được nguồn nước an toàn và chất lượng đủ để phục vụ sinh hoạt hàng ngày. Vấn đề ô nhiễm tài nguyên nước do các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ đã trở thành một thách thức đối với nhiều quốc gia trong thời gian gần đây. Nước thải chứa chất nhuộm độc hại đang trở thành một vấn đề nghiêm trọng do các nhà máy dệt nhuộm trên khắp thế giới thải hàng triệu tấn nước thải ô nhiễm hàng ngày. Tuy nhiên, việc xử lý nước thải này đang gặp khó khăn vì không có kỹ thuật hiệu quả và kinh tế để giải quyết. Gần đây, các nano oxit kim loại (MONP) đã thu hút sự quan tâm đặc biệt của nhiều nhà nghiên cứu trong việc xử lý nước thải chứa chất màu nhuộm. MONP là những vật liệu bán dẫn có kích thước nano, có các tính chất vật lý và hóa học độc đáo như tính xúc tác và khả năng hấp thụ cao, giúp phân hủy các chất màu nhuộm một cách hiệu quả. Bài báo này giới thiệu những tiến bộ gần đây về ứng dụng MONP trong việc loại bỏ chất màu hữu cơ trong nước thải bằng phương pháp quang xúc tác. Bài báo tập trung vào các phương pháp tổng hợp MONP, các ứng dụng xúc tác quang của MONP, cũng như đề cập đến một số loại thuốc nhuộm phổ biến. Nghiên cứu này cũng thảo luận về các thách thức đối với việc ứng dụng quang xúc tác của MONP và các chiến lược để cải thiện hiệu quả xúc tác của chúng.

Từ khóa: Nano oxit kim loại; quang xúc tác; thuốc nhuộm; phân hủy; xử lý nước thải.

Abstract

Water is a vital resource crucial for the survival and development of all living organisms on Earth. Despite this, millions of people worldwide still lack access to safe and high-quality water for their daily needs. The pollution of natural water sources with both organic and inorganic contaminants has emerged as a significant challenge for numerous countries in recent times. Particular concern is about the presence of hazardous dye pollutants in wastewater, with textile dyeing factories being major contributors to the discharge of heavily polluted wastewater, amounting to millions of tons. However, the treatment of such wastewater presents considerable difficulties due to the absence of specific and economically feasible techniques to effectively address this issue. In response to these challenges, the utilization of metal oxide nanoparticles (MONPs) in the treatment of dye-contaminated wastewater has gained considerable attention from

*Tác giả liên hệ: Le Van Thuan

Email: levanthuan3@duytan.edu.vn

environmental researchers. MONPs, as semiconductor materials with nano-sized dimensions, exhibit unique physical and chemical properties, including catalytic activity, superparamagnetism, and exceptional adsorption capabilities, which enable them to efficiently degrade dye pollutants. This review presents recent advancements in the application of MONPs for the removal of organic dyes in wastewater using photocatalytic methods. The article focuses on the synthesis methods of MONPs, their photocatalytic applications, and also discusses some common types of dyes. Furthermore, the study explores the challenges in implementing the photocatalytic activity of MONPs and the strategies to enhance their catalytic efficiency.

Keywords: Metal oxide nanoparticles; photocatalysis; dyes; degradation; wastewater treatment.

1. Mở đầu

Trong thời đại phát triển công nghiệp hiện nay, sự gia tăng nhanh chóng của sản xuất và tiêu thụ các sản phẩm công nghiệp đã tạo ra một lượng lớn chất thải công nghiệp, trong đó có phẩm màu nhuộm (PMN) [1]. Các PMN là các hợp chất hữu cơ phức tạp, có độc tính cao, có thể gây ung thư và khó phân hủy sinh học. Chúng có cấu trúc phức tạp chứa các nhóm auxochromic và chromophoric được liên kết với nhau, chủ yếu được sử dụng để tạo màu cho các sản phẩm vải trong ngành dệt may, giày da, và các ngành công nghiệp khác (in ấn, thực phẩm, và dược phẩm), để tạo ra những sản phẩm với nhiều màu sắc đa dạng và hấp dẫn. Theo Ngân hàng Thế giới, các doanh nghiệp dệt may là nguyên nhân chính gây ô nhiễm nguồn nước (chiếm khoảng 17 - 20%). Có hơn 72 chất độc hại được phát hiện trong nước thải từ các nhà máy dệt nhuộm, trong đó có khoảng 30 chất không thể xử lý được [2]. Sự tồn tại của chất màu trong môi trường có thể cản trở quá trình quang hợp của thực vật thủy sinh và gây đột biến tế bào ở người và động vật [3]. Do đó, xử lý nước thải chứa PMN trước khi thải chúng ra môi trường là việc làm cần thiết và cấp bách.

Có nhiều phương pháp xử lý các chất thải hữu cơ đang được áp dụng như xử lý bằng quá trình sinh học, xử lý bằng công nghệ thẩm thấu ngược, xử lý bằng hấp phụ, hoặc sử dụng hóa chất như các tác nhân Fenton, v.v... [4-6]. Tuy nhiên các phương pháp kể trên vẫn tồn tại nhiều hạn chế. Chẳng hạn như, do độc tính cao của kháng sinh và PMN nên phương pháp sử dụng vi sinh không có hiệu quả cao vì vi sinh khó phát triển và dễ bị tiêu diệt. Phương pháp thẩm thấu ngược cần thiết

bị đắt tiền dẫn đến chi phí cao trong xử lý, khó áp dụng ở quy mô lớn [4]. Phương pháp hấp phụ chỉ giữ các chất ô nhiễm bên trong vật liệu hấp phụ mà không xử lý triệt để chúng, do đó cần tốn thêm chi phí để xử lý các chất thải rắn phát sinh trong quá trình hấp phụ. Sử dụng các tác nhân Fenton trong xử lý nước thải hữu cơ có thể mang lại hiệu quả cao, tuy nhiên các tác nhân này không thể thu hồi tái sử dụng và thường có chi phí xử lý cao. Bên cạnh đó, các ion kim loại chuyển tiếp trong tác nhân Fenton có thể đi theo nguồn nước gây nhiễm độc kim loại nặng [3].

Hiện nay, xúc tác quang hóa dị thể được đánh giá là phương pháp hữu hiệu và được áp dụng rộng rãi nhất do sự đơn giản trong vận hành, hiệu suất cao trong xử lý, chi phí thấp do có thể tái sử dụng nhiều lần vật liệu, và có thể tận dụng được nguồn năng lượng vô tận của mặt trời. Phương pháp này hoạt động dựa trên quá trình quang hợp, trong đó các vật liệu xúc tác quang hóa hấp thụ năng lượng từ ánh sáng mặt trời, và sau đó sử dụng năng lượng đó để kích thích các quá trình hóa học để phân hủy các chất ô nhiễm thành các chất vô hại như nước và CO₂ [7,8]. Một trong những vật liệu xúc tác quang hóa phổ biến nhất là các hợp chất oxit kim loại chuyển tiếp như ZnO, TiO₂, MnO₂, g-C₃N₄, CuO, Cu₂O, CdS, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, v.v... Các oxit kim loại chuyển tiếp này có cấu trúc tinh thể đặc biệt, tạo ra các trạng thái điện tử dư thừa trong dải cấp năng lượng, giúp chúng trở thành các vật liệu xúc tác hoạt động mạnh trong quá trình quang hóa.

Trong những năm gần đây, sự phát triển của công nghệ nanomaterial đã mở ra một lĩnh vực mới trong xúc tác quang hóa. Các hạt nano có

kích thước nhỏ hơn 100 nm, tạo ra một diện tích bề mặt lớn so với khối lượng, cung cấp nhiều vị trí hấp phụ và tăng hiệu suất xúc tác. Bên cạnh đó, các hạt nano cũng có thể được điều chỉnh về cấu trúc và kích thước để tối ưu hóa hiệu suất xúc tác trong quá trình phân hủy chất ô nhiễm [9].

Nghiên cứu này nhằm tổng hợp các vấn đề về ứng dụng của vật liệu xúc tác quang hóa oxit kim loại chuyển tiếp kích thước nano trong quá trình phân hủy các PMN. Những tiến bộ trong việc tổng hợp và điều chỉnh cấu trúc của các vật liệu nano này sẽ được xem xét, cũng như những cơ chế xúc tác được tìm hiểu. Cuối cùng, bài viết cũng sẽ đánh giá triển vọng và thách thức trong việc ứng dụng các nano oxit kim loại xúc tác quang hóa này trong việc xử lý nước thải công nghiệp chứa PMN.

2. Phẩm màu nhuộm

PMN là các hợp chất hóa học hoặc tự nhiên được sử dụng để tạo màu cho nhiều loại vật liệu, bao gồm sợi dệt, mỹ phẩm, giấy, thực phẩm, thuộc da và thuốc men. Lịch sử của PMN đã bắt đầu từ thời cổ đại, khi con người sử dụng chất màu tự nhiên từ các nguồn thiên nhiên như cây cối, quả cây và đất sét để tô điểm và trang trí. Trong quá trình phát triển, khoa học đã đóng vai

trò quan trọng trong việc tạo ra những đột phá trong công nghệ nhuộm màu. Năm 1856, nhà hóa học người Anh William Perkin đã tình cờ phát hiện ra chất mau lục tổng hợp, mở đầu cho kỷ nguyên của chất màu tổng hợp trong ngành công nghiệp. Từ đó, sự phát triển của ngành công nghiệp chất màu đã tiếp tục bùng nổ và đa dạng, sản xuất hàng nghìn loại chất màu mới để đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của con người [10].

Thông thường, các PMN có thể được phân loại thành hai loại chính là tự nhiên và tổng hợp. Chất màu tự nhiên là những chất màu tồn tại tự nhiên, bắt nguồn từ các phần cây cối như lá, quả, gỗ, nấm, địa y và vỏ cây. Trong khi đó, chất màu tổng hợp là những chất màu được tạo ra bởi con người từ các hợp chất hóa học, dẫn xuất từ dầu mỏ và khoáng chất trên trái đất. Hình 1 trình bày các loại chất màu tổng hợp và ứng dụng của chúng. Những chất màu này chủ yếu được sử dụng trong lĩnh vực thực phẩm và đồ uống, in ấn, công nghiệp dệt may và dược phẩm. Cụ thể, công nghiệp dệt may đóng góp chính vào việc thải các chất màu vào môi trường. Hằng năm, trên toàn cầu, có khoảng 7×10^7 tấn chất màu được sản xuất và hơn 10.000 loại chất màu khác nhau được sử dụng bởi công nghiệp dệt may [11].



Hình 1. Các loại chất màu tổng hợp và ứng dụng công nghiệp của chúng [11].

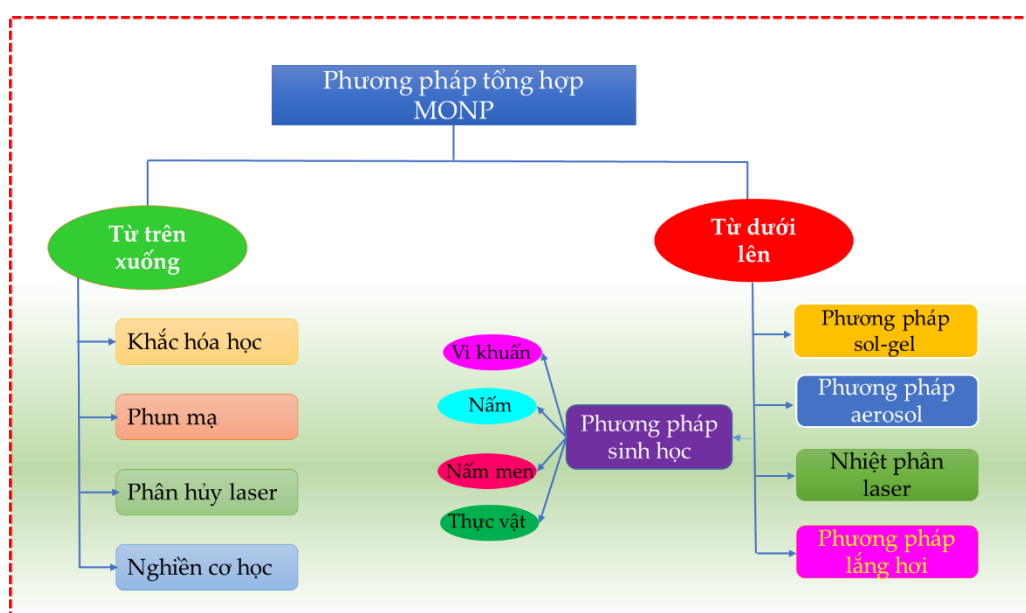
Các chất màu được thải ra từ các nhà máy, khu công nghiệp đi vào nguồn nước có thể gây tác động xấu đến môi trường và sức khỏe con người. Chúng có cấu trúc phức tạp, bền và có thể phân hủy tạo ra các amin thơm độc hại. Xâm nhập vào môi trường nước, các chất màu cũng ảnh hưởng tiêu cực đến các quá trình tự nhiên trong hệ thống sinh thái, như quá trình quang hợp và hô hấp của sinh vật thủy sinh. Sự giảm thiểu ánh sáng mặt trời có thể thay đổi cường độ quang hợp và làm gián đoạn chu trình sinh học tự nhiên trong môi trường nước, ảnh hưởng đến cảnh quan sinh thái và sự phong phú của các loài sống trong hệ sinh thái nước. Ngoài những tác động tiêu cực đối với môi trường, các PMN cũng gây nguy hiểm đối với sức khỏe con người. Tiếp xúc với các hợp chất độc hại trong PMN có thể gây ra các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng như ung thư, vấn đề về hô hấp và hệ miễn dịch, ảnh hưởng đến các cơ quan quan trọng như tim, gan, thận và não. Bên cạnh đó, các PMN có thể gây dị ứng, viêm da và kích ứng mắt.

Việc giám sát và hạn chế sử dụng PMN độc hại là cần thiết để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người. Các biện pháp xử lý nước thải công nghiệp dệt may cần được cải thiện để giảm thiểu tác động xấu của các chất màu vào nguồn nước

và hệ sinh thái. Đồng thời, nghiên cứu và áp dụng các chất màu thân thiện với môi trường và không gây hại cho sức khỏe cũng là một giải pháp quan trọng trong việc bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng.

3. Nano oxit kim loại và phương pháp tổng hợp

Nano oxit kim loại (MONP) là vật liệu bán dẫn có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ. Những hạt MONP có các tính chất lý-hóa đặc biệt hơn so với dạng vật liệu thông thường cùng thành phần. Điển hình là tính hàn lạnh, siêu thuận từ, và độ dẻo cao hơn so với vật liệu kích thước hạt lớn. Các MONP cũng có diện tích bề mặt riêng lớn, tính xúc tác và hấp phụ cao, tốc độ khuếch tán nhanh, độ nhạy và độ chọn lọc cao, khiến chúng trở thành vật liệu không thể thiếu trong công nghệ nano hiện đại. Ngoài ra, tính mật độ thấp, tỷ lệ bề mặt/thể tích cao và tính chất lượng tử là những đặc tính hấp dẫn của các MONP. Vì những tính chất đặc biệt này, MONP thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu từ các lĩnh vực y học, hóa học vật liệu, khoa học vật liệu, vật lý, nông nghiệp, điện tử, công nghệ thông tin, năng lượng, y sinh, xúc tác, cảm biến và môi trường [12].



Hình 2. Các phương pháp tổng hợp MONP

Hiện nay, đã phát hiện một số lượng rất lớn các MONP bán dẫn có tác dụng phân hủy các chất ô nhiễm trong nước thải. Trong số các MONP này, TiO_2 và ZnO đã nhận được sự quan tâm đặc biệt do dễ tổng hợp, độ ổn định hóa học cao, chi phí thấp, hiệu suất xúc tác cao và khả năng tương thích sinh học. TiO_2 và ZnO , cũng gần được gọi là hai trong số các chất xúc tác quang lý tưởng do tính chất tuyệt vời của chúng. Khi so sánh những MONP khác, người ta thấy rằng cả TiO_2 và ZnO đều phản ứng với cường độ bức xạ thấp hơn hoặc bằng bước sóng UV. Nhưng, ZnO được khám phá là nhạy cảm với sự ăn mòn quang học hơn so với TiO_2 [2]. Tuy nhiên, ZnO ổn định hơn, tạo ra độ kết tinh và các khuyết tật nhỏ hơn. Hơn nữa, hiệu quả của hoạt động quang xúc tác của ZnO cũng có thể được cải thiện bằng cách bổ sung hoặc pha tạp các nguyên tố khác. Sau khi phát hiện ra TiO_2 vào năm 1972, nhiều MONP khác như WO_3 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , Cu_2O , Fe_2O_3 , v.v. cũng được khám phá làm chất xúc tác quang xử lý PMN vì tính chất quang học, điện tử và dị hướng ưu việt của chúng, chẳng hạn như diện tích bề mặt cao, thân thiện với môi trường, hiệu quả cao, chi phí và độc tính thấp, sẵn có, ổn định và khả năng chống lại các bước sóng chiếu xạ khác nhau [13].

Phương pháp tổng hợp MONP đa dạng và phức tạp, có thể được phân loại thành hai hướng tiếp cận chính: tiếp cận từ trên xuống và tiếp cận từ dưới lên, như thể hiện trong Hình 2. Cách tiếp cận từ trên xuống liên quan đến việc giảm kích thước của các hạt lớn hoặc vĩ mô hoặc vi mô xuống kích thước nano. Trong khi đó, tiếp cận từ dưới lên là quá trình tăng trưởng từng nguyên tử để tạo thành các hạt có kích thước nano [14].

Tiếp cận từ trên xuống bao gồm các phương pháp phân mảnh, gia công nano số lượng lớn và in thạch bản. Trong đó, phân mảnh là quá trình chia nhỏ các hạt lớn thành các hạt nhỏ hơn với kích thước nano. Gia công nano số lượng lớn là việc sản xuất hàng loạt các MONP cùng một kích thước và hình dạng thông qua quá trình sản

xuất công nghiệp. In thạch bản là một phương pháp in ấn chính xác các hạt nano lên các bề mặt mạch điện tử hoặc vật liệu khác.

Trong tiếp cận từ dưới lên, các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học được sử dụng để tổng hợp các MONP. Phương pháp vật lý là quá trình biến đổi chất khí thành chất rắn. Các phương pháp vật lý bao gồm phun nhiệt phân, lắng đọng lớp nguyên tử, chùm tia epitaxy phân tử, lắng đọng hơi hóa học, lắng đọng hơi vật lý và cấy ghép ion. Trong khi đó, phương pháp sinh học là một phương pháp tổng hợp xanh của các hạt nano từ các nguồn thiên nhiên như tảo, nấm men, vi khuẩn, chất thải nông nghiệp và công nghiệp, thực vật và nấm. Các phương pháp hóa học để tổng hợp MONP bao gồm phản ứng đồng kết tủa, khử hóa học, sol – gel, vi nhũ tương, thủy nhiệt và dung môi, đúc khuôn mẫu, điện hóa và quang hóa. Các phương pháp này cho phép kiểm soát chính xác kích thước và tính chất của MONPs, đáp ứng các yêu cầu ứng dụng khác nhau trong khoa học và công nghệ [15].

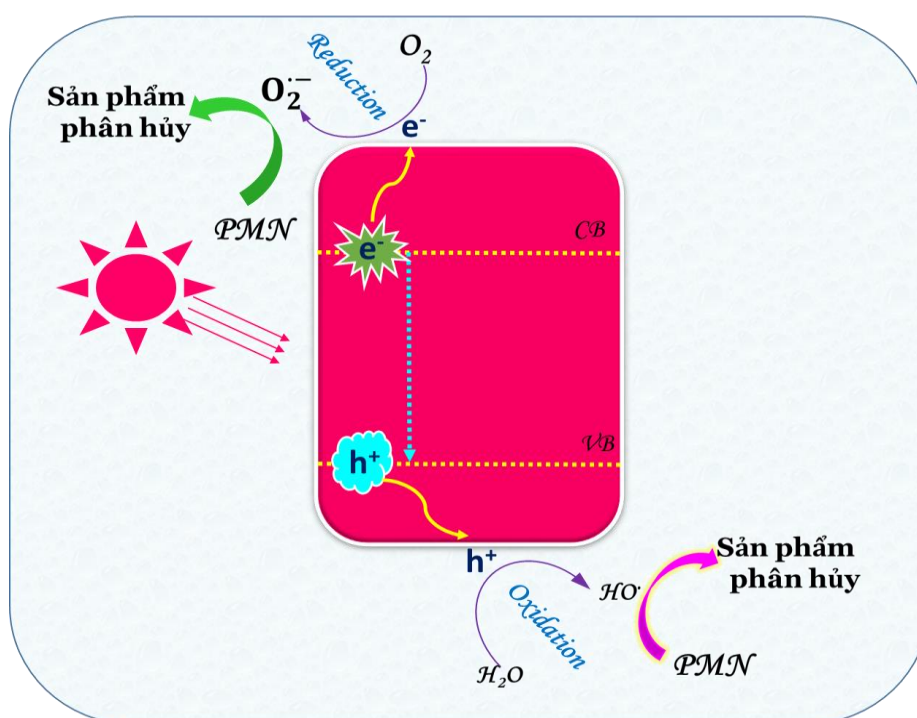
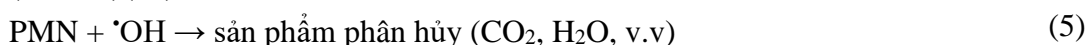
4. Cơ chế chung của xúc tác xử lý phẩm màu nhuộm

Cơ chế xúc tác quang hóa xử lý PMN dựa vào sự tương tác giữa vật liệu quang xúc tác và ánh sáng, góp phần kích hoạt hoặc tăng tốc các phản ứng khử và oxy hóa (oxy hóa khử) cụ thể với chất được chiếu xạ. Trong quá trình xúc tác quang hóa, vai trò chính của chất xúc tác quang là đẩy nhanh quá trình oxy hóa và khử cụ thể, đóng góp bởi ánh sáng mà chúng tiếp nhận. Cơ chế phân hủy quang xúc tác diễn ra với ba quá trình chung: (i) sự phân tách các hạt mang điện (electron và lỗ trống) dưới sự chiếu sáng; (ii) sự tán xạ của hạt mang điện trên bề mặt chất xúc tác; (iii) quá trình oxy hóa-khử diễn ra tại các vị trí hoạt động trên bề mặt xúc tác (Hình 3) [16].

Khi ánh sáng chiếu vào, vật liệu quang xúc tác tạo ra các lỗ trống (h^+) trong dải năng lượng hóa trị (VB) và các điện tử (e^-) trong dải năng lượng hóa trị (CB). Các lỗ trống và điện tử bị

quang hóa và có thể di chuyển đến bề mặt của chất xúc tác quang, kích thích các quá trình xúc tác oxy hóa và khử. Hơn nữa, các hạt mang điện tương tác với O_2 và H_2O trên bề mặt chất xúc tác để tạo ra các gốc oxy hóa $\cdot O_2^-$ và khử $\cdot OH$. Khả

năng oxy hóa và khử cao hơn của các gốc này dẫn đến sự phân hủy quang học của các phân tử PMN. Các phản ứng chính liên quan trong quá trình phân hủy được thể hiện trong các phương trình (1) - (5) [12].



Hình 3. Cơ chế xúc tác quang hóa

Cơ chế quang xúc tác cũng có một số hạn chế. Chỉ có các photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang mới có thể được sử dụng trong các phản ứng mục tiêu. Do đó, điều quan trọng là tối ưu hóa và điều chỉnh khoảng cách vùng cấm để đạt được hiệu suất cao nhất của chất xúc tác quang. Một thách thức khác trong quá trình quang xúc tác là tốc độ nhanh của tái hợp điện tích (tái hợp cặp electron - lỗ trống) trong chất xúc tác quang, mà không tạo ra các gốc tự do. Để vượt qua những thách thức này, đã có nhiều lựa chọn thú vị như điều khiển các điều kiện thí nghiệm, tạo

ra chất xúc tác quang có độ rộng vùng cấm thấp và biến đổi các cation của chất xúc tác quang. Các chiến lược này được thực hiện để tối ưu hóa quá trình phân hủy quang và nâng cao hiệu quả của cơ chế quang xúc tác [17].

5. Một số thách thức trong ứng dụng MONP trong xử lý PMN

Hoạt tính xúc tác của MONP phụ thuộc nhiều vào tính chất quang học, cấu trúc tinh thể, tính chất bề mặt và điện tử của nó. Tuy nhiên, những thách thức đáng kể như chi phí cao của chất bán dẫn, mức độ hấp thụ năng lượng mặt trời thấp và

sự tái hợp nhanh chóng của các cặp electron – lỗ trống được tạo ra đã hạn chế khả năng ứng dụng của nó. Tính ổn định kém, ăn mòn quang học nhanh và tính tùy biến của các MONP cũng là những thách thức.

Hiệu suất hấp thụ photon của chất xúc tác quang được xác định bởi vùng cấm của nó. Hầu hết các chất xúc tác quang được phát hiện như TiO_2 và ZnO đều có vùng cấm rộng nên chỉ hoạt động dưới tác dụng của vùng cực tím của quang phổ mặt trời. Quang phổ mặt trời bao gồm 5% tia cực tím, 45% khả kiến và 50% tia hồng ngoại, điều đó có nghĩa là tia cực tím đắt tiền và hạn chế. Do đó, điều chỉnh bandgap là thách thức cơ

bản trong các MONP cần được giải quyết. Sự tái hợp của các cặp electron – lỗ trống quang sinh là một vấn đề quan trọng khác ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của các MONP. Sự tái hợp có thể xảy ra với số lượng lớn hoặc trên bề mặt chất xúc tác bằng cách tiêu tán năng lượng dưới dạng không bức xạ (nhiệt) hoặc bức xạ (ánh sáng) giảm hoạt tính quang xúc tác. Hóa học bề mặt thấp cũng ảnh hưởng đến hoạt động quang xúc tác của chất bán dẫn MONP. Trong phản ứng quang xúc tác, năng lượng bề mặt đóng vai trò rất lớn trong việc chuyển electron giữa các chất phản ứng [18,19]. Ưu điểm, nhược điểm và cơ chế của một số MONP đối với sự phân hủy các PMN được trình bày ở Bảng 1 [20].

Bảng 1. Cơ chế, ưu nhược điểm của một số MONP đối với quá trình phân hủy các PMN.

Vật liệu xúc tác	Cơ chế	Ưu điểm	Nhược điểm	Hướng khắc phục
TiO_2	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH} + \text{PMN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Bền, chi phí tổng hợp thấp, độc tính thấp, ưa nước, độ ổn định hóa học và quang hóa cao.	Sự tái hợp điện tử/lỗ trống nhanh, hiệu suất quang xúc tác thấp, hoạt động kém trong vùng ánh sáng khả kiến.	Pha tạp với kim loại hoặc phi kim; kết hợp với những MONP khác.
ZnO	$\text{ZnO} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH} + \text{PMN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Độ nhạy sáng cao, thân thiện với môi trường, và chi phí tổng hợp tương đối thấp.	Sự tái hợp của electron/lỗ trống nhanh; hoạt tính quang xúc tác thấp; phản ứng thấp ở vùng ánh sáng nhìn thấy.	Pha tạp với kim loại hoặc phi kim; kết hợp với những MONP khác; thay đổi hình thái, kích thước.
WO_x	$\text{WO}_x + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH} + \text{PMN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Hoạt động trong ánh sáng khả kiến; bền trong môi trường axit.	Sự tái hợp của electron/lỗ trống nhanh; hoạt tính quang xúc tác thấp.	Kết hợp với các oxit khác.
SnO_2	$\text{SnO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH} + \text{PMN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Nhận điện tử tốt, tốc độ tái hợp các hạt điện tử quang thấp	Không thể sử dụng riêng lẻ.	Kết hợp với những chất xúc tác khác.
CdS	$\text{CdS} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	Hoạt động trong vùng khả kiến.	Hiệu suất quang hóa thấp.	Kết hợp với những chất xúc tác khác.

	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH} + \text{PMN}$ $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$			
--	--	--	--	--

Nhiều nghiên cứu đã được báo cáo về các chiến lược để phát triển một chất xúc tác quang mới và hiệu suất cao. Pha tạp là thêm hoặc thay thế các nguyên tố lạ hoặc là kim loại hay phi kim thành các nguyên tố gốc, có thể gây ra những thay đổi trong cấu trúc điện tử và tinh thể của oxit gốc. Pha tạp chất vào chất bán dẫn chủ là một trong những phương pháp hiệu quả nhất để điều khiển các cấu trúc điện tử, do đó tách các điện tích một cách hiệu quả [21]. Ưu điểm chính của pha tạp là điều chỉnh vùng cấm của các oxit gốc bằng cách tăng hoặc giảm độ rộng vùng cấm của các oxit kim loại. Các tạp chất phi kim loại là flo, nitơ, clo, cacbon, iốt, photpho, selen, và lưu huỳnh, thường được sử dụng làm tạp chất trong các oxit kim loại. Những tạp chất này có thể thay thế ở vị trí của oxy hoặc có thể tồn tại dưới dạng tạp chất xen kẽ. Các chất pha tạp kim loại như kim loại kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp, kim loại đất hiếm và kim loại sau chuyển đổi cũng có thể được sử dụng trong kỹ thuật thay đổi vùng cấm của MNOP. Pha tạp ion kim loại có ưu điểm là tạo ra khuyết tật và thay đổi hành vi khuếch tán, có thể cải thiện độ linh động của điện tử và vận chuyển điện tích, do đó tăng cường tính chất điện. Sự pha tạp kim loại cũng có thể kích hoạt bề mặt của chất xúc tác quang để thúc đẩy phản ứng xúc tác [20,22].

6. Kết luận và triển vọng

Nhìn chung, việc sử dụng các MONP trong xử lý PMN đã cho thấy những tiềm năng lớn trong việc cải thiện chất lượng nước và giảm thiểu tác động tiêu cực lên môi trường. Một số ứng dụng MONPs phổ biến bao gồm quá trình phân hủy quang học và phản ứng xúc tác. Các phương pháp tổng hợp đã phát triển để điều chỉnh kích thước, hình dạng và tính chất của MONPs, từ đó tối ưu hóa hiệu quả trong việc xử lý nước thải màu nhuộm. Tuy nhiên, việc áp

dụng MONP cũng đối diện với một số thách thức. Một trong những hạn chế chính là tối ưu hóa việc sử dụng ánh sáng và điều kiện xúc tác để đảm bảo hiệu quả tối đa trong phân hủy các PMN. Cần nghiên cứu thêm để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của MONP và giảm tỷ lệ tái hợp điện tích để đạt được hiệu quả tốt nhất trong việc phân hủy.

Triển vọng của việc ứng dụng các MONP trong xử lý PMN là rất hứa hẹn. Với sự tiến bộ của công nghệ và nghiên cứu, chúng ta có thể tiếp tục cải thiện tính chất và hiệu quả của MONP, từ đó phát triển các phương pháp xử lý nước thải màu nhuộm tiên tiến và bền vững hơn. Hơn nữa, việc ứng dụng MONP có thể được mở rộng sang các lĩnh vực khác như xử lý nước thải từ ngành công nghiệp khác, nâng cao chất lượng không khí, và sử dụng trong các ứng dụng y học và năng lượng. Tóm lại, việc ứng dụng các MONP trong xử lý PMN không chỉ giúp giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường mà còn mở ra những triển vọng hứa hẹn trong lĩnh vực công nghệ môi trường và phát triển bền vững. Sự tiến bộ trong lĩnh vực này sẽ đóng góp đáng kể vào nỗ lực bảo vệ tài nguyên nước và tạo ra môi trường sống tốt hơn cho cộng đồng và toàn cầu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Rathee, G., Singh, N., & Chandra, R. (2020). Simultaneous Elimination of Dyes and Antibiotic with a Hydrothermally Generated NiAlTi Layered Double Hydroxide Adsorbent. *ACS Omega*, 5, 2368–2377. doi:10.1021/acsomega.9b03785.
- [2] Krishnan, A., Swarnalal, A., Das, D., Krishnan, M., Saji, V. S., & Shibli, S. M. A. (2024). A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. *Journal of Environmental Science*, 139, 389–417. doi:10.1016/j.jes.2023.02.051.
- [3] Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2, 4497–4531. doi:10.1039/d1ma00354b.

- [4] Rajapaksha, P., Orrell-Trigg, R., Truong, Y. B., Cozzolino, D., Truong, V. K., & Chapman, J. (2022). Wastewater depollution of textile dyes and antibiotics using unmodified and copper oxide/zinc oxide nanofunctionalised graphene oxide materials. *Environmental Science Advances*, 1, 456–469. doi:10.1039/D2VA00059H.
- [5] Yang, J., Shojaei, S., & Shojaei, S. (2022). Removal of drug and dye from aqueous solutions by graphene oxide: Adsorption studies and chemometrics methods. *Npj Clean Water*, 5, 5. doi:10.1038/s41545-022-00148-3.
- [6] Doan, V. D., Le, V. T., Le, T. T. N., Nguyen, H. T. (2019). Nanosized Zincated Hydroxyapatite as a Promising Heterogeneous Photo-Fenton-Like Catalyst for Methylene Blue Degradation. *Advanced Materials Science and Engineering*, 2019, 1–9. doi:10.1155/2019/5978149.
- [7] Anh Tran, V., Khoa Phung, T., Thuan Le, V., Ky Vo, T., Tai Nguyen, T., Anh Nga Nguyen, T., Quoc Viet, D., Quang Hieu, V., & Thi Vo, T.-T. (2021). Solar-light-driven photocatalytic degradation of methyl orange dye over Co₃O₄-ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 284, 128902. doi:10.1016/j.matlet.2020.128902.
- [8] Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29. doi:10.1088/1361-6528/aac6ea.
- [9] Nguyen, T. H. A., Nguyen, V. C., Phan, T. N. H., Le, V. T., Vasseghian, Y., Trubitsyn, M. A., Nguyen, A. T., Chau, T. P., & Doan, V. D. (2022). Novel biogenic silver and gold nanoparticles for multifunctional applications: Green synthesis, catalytic and antibacterial activity, and colorimetric detection of Fe(III) ions. *Chemosphere*, 287, 132271. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132271.
- [10] Li, N., & Yang, H. (2021). Construction of natural polymeric imprinted materials and their applications in water treatment: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 403). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123643.
- [11] Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A.-G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. doi: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [12] Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W., & Hone, F. G. (2023). Experimental and computational study of metal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *RSC Advances*, 13, 18404–18442. doi:10.1039/d3ra01505j.
- [13] Theerthagiri, J., Chandrasekaran, S., Salla, S., Elakkiya, V., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Maiyalagan, T., Micheal, K., Ayeshamariam, A., Arasu, M. V., et al. (2018). Recent developments of metal oxide based heterostructures for photocatalytic applications towards environmental remediation. *Journal of Solid State Chemistry*, 267, 35–52. doi:10.1016/j.jssc.2018.08.006.
- [14] Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2, 1821–1871. doi:10.1039/D0MA00807A.
- [15] Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M. I., Kamal, T., Khan, A. M., M. Asiri, A., Seo, J., & Khan, B. S. (2019). Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 25, 3645–3663.
- [16] Kumari, H., Sonia, S., Suman, R., Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., et al. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, Soil Pollution*, 234, 349. doi:10.1007/s11270-023-06359-9.
- [17] Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K.-H., Park, J.-W., & Yip, A. C. K. (2019). Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *Nano Research*, 12(5), 955–972. https://doi.org/10.1007/s12274-019-2287-0.
- [18] Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2, 1821–1871. doi:10.1039/D0MA00807A.
- [19] Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M. I., Kamal, T., Khan, A. M., M. Asiri, A., Seo, J., & Khan, B. S. (2019). Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 25, 3645–3663.
- [20] Kumari, H., Sonia, Suman, R., Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., et al. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, Soil Pollution*, 234, 349. doi: 10.1007/s11270-023-06359-9.
- [21] Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K.-H., Park, J.-W., & Yip, A. C. K. (2019). Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *Nano Research*, 12, 955–972. doi: 10.1007/s12274-019-2287-0.
- [22] Mohammed, A. M., Mohtar, S. S., Aziz, F., Mhamad, S. A., & Aziz, M. (2021). Review of various strategies to boost the photocatalytic activity of the cuprous oxide-based photocatalyst. *Journal of Environmental Chemistry Engineering*, 9, 105138. doi: 10.1016/j.jece.2021.105138.

- [23] Zhang, Y., Zhang, X., & Wang, S. (2023). Recent advances in the removal of emerging contaminants from water by novel molecularly imprinted materials in advanced oxidation processes—A review. *Science of The Total Environment*, 883, 163702. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163702.
- [24] Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12, 100255. doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
- [25] Liu, Y., Wang, W., Xu, X., Marcel Veder, J.-P., & Shao, Z. (2019). Recent advances in anion-doped metal oxides for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 7280–7300. doi: 10.1039/C8TA09913H.
- [26] Medhi, R., Marquez, M. D., & Lee, T. R. (2020). Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 3, 6156–6185. doi: 10.1021/acsanm.0c01035.