

MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP HYDROXYL APATIT (HA) PHỦ TRÊN TiO_2 PHA TẠP NITƠ ($\text{HA}/\text{TiO}_2\text{-N}$)

Đến tòa soạn 10-1-2020

Nguyễn Thị Huệ

Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKH&CNVN

SUMMARY

PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL HYDROXYL APATITE COATING ON TiO_2 DOPED NITROGEN

Hydroxyl apatite (HA) is a porous structure substance and having high adsorption capacity, so it is widely used in biomedicine. N-doped TiO_2 is a photocatalytic activity and this material is capable of working in visible light. The combination of HA and N - TiO_2 has created HA/N- TiO_2 material that is both adsorbent and redox.

The structural characteristics of the material are determined by XRD. The morphology, properties of pores as well as the composition of elements were confirmed by SEM, BET and EDS, respectively. Identify functional groups of samples by FTIR as well as evaluating the shifting light region by UV-Vis spectrum.

N - TiO_2 synthesized at the ratio of N: $\text{TiO}_2 = 1: 1$ is used as a substrate for HA. N- TiO_2 has a rod crystal structure, about $5 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ in size, length of $10 - 500 \text{ nm}$. Ca/P ratio of 1.7, is the best value for HA formation on the surface of N- TiO_2 . Comparing TiO_2 -P25 with HA/ TiO_2 -P25 material showed that HA/ TiO_2 -P25 has better photocatalytic activity.

Therefore, HA/N- TiO_2 material has great prospects in the application of treating pollutants in the environment.

Keywords: HA, HA/N- TiO_2 , TiO_2 -P25, N- TiO_2

1. GIỚI THIỆU

Hydroxyl Apatit (HA) là một chất được biết đến và sử dụng rất rộng rãi trong y sinh vì do tính xốp và khả năng hấp phụ rất tốt của nó. Tuy nhiên, HA lại không có tính oxihóa, trong khi đó, TiO_2 pha tạp nitơ ($\text{TiO}_2\text{-N}$) - vật liệu hoạt động được trong vùng ánh sáng khả kiến có tính oxi hóa khử cao nhưng không có khả năng hấp phụ. Sự kết hợp vật liệu HA với TiO_2 (HA/TiO_2) để tạo ra vật liệu hỗn hợp (composit) có tính năng vừa hấp phụ vừa oxi hóa - khử, có khả năng xử lý được một số chất ô nhiễm trong môi trường không khí (VOCs, C_xH_y , NO_x , CO, vi khuẩn, virus) là vấn đề rất cần trong giai đoạn hiện nay, nhất là dịch virus

đang tràn lan khắp mọi nơi. HA tạo ra từ quá trình kết tinh thường có cấu trúc tinh thể hình cầu, khi phủ trên TiO_2 thì diện tích tiếp xúc bề mặt cũng chưa được cao. HA có cấu trúc tinh thể dạng thanh, với diện tích tiếp xúc tăng gấp nhiều lần so với HA dạng cầu, khi được phủ trên nano TiO_2 đã làm gia tăng diện tích tiếp xúc với các chất ô nhiễm lên nhiều lần so với tinh thể dạng hình cầu. Chính vì vậy, mục đích của bài báo này là (1) nghiên cứu, tổng hợp HA dạng bột có cấu trúc tinh thể dạng thanh; (2) Chế tạo $\text{HA}/\text{TiO}_2\text{-N}$ và (3) đánh giá đặc trưng, tính chất quang xúc tác – hấp phụ của vật liệu.

Trong khoảng 20 năm trở lại đây, HA mới được nghiên cứu ứng dụng để làm sạch môi trường, chủ yếu là khử khuẩn vì HA có đặc tính sinh học giống như xương, xốp nên hút vi khuẩn rất tốt. Khi các bề mặt TiO_2 được phủ HA (HA/TiO_2) và được chiếu xạ, kích hoạt, khi đó TiO_2 sinh ra các gốc oxy hóa như $\text{OH}^\bullet$, O_2^- và H_2O_2 tấn công và phân hủy phospholipids, phá vỡ thành tế bào và màng ngoài của vi khuẩn [1]. Ngoài vi khuẩn, vật liệu này còn có khả năng kháng nấm, ở nhiệt độ phòng, chỉ sau hai ngày, có nấm mốc phát triển trong các thùng nhựa polystyren, nhưng không có trong các thùng nhựa có phủ HA (thậm chí sau một tuần) [2]. Ngoài khả năng kháng khuẩn và kháng nấm, vật liệu HA/TiO_2 còn có khả năng xử lý khí NO_x [3], hoặc các aldehyt [4], [5].

Vật liệu HA/TiO_2 phủ trên sợi cotton được tổng hợp bằng cách ngâm sợi bông trong dung dịch gồm TiOSO_4 30 mM và H_2O_2 30 mM ở 80°C trong 24 giờ. Sau đó, ngâm TiO_2 /sợi cotton trong dung dịch giả huyết tương (pseudo body solution) trong 1 ngày thu được $\text{HA}-\text{TiO}_2$ /sợi cotton [6]. $\text{HA}-\text{TiO}_2$ /sợi cotton đã được thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn với 4 loại vi khuẩn (*S. aureus*, *E. coli*, *S. aureus* kháng *methicillin* (MRSA) và *M. luteus*). Hiệu quả kháng khuẩn của nó đã được quan sát dưới các điều kiện chiếu ánh sáng UVA, khả kiến và trong bóng tối. Số lượng vi khuẩn sống sót giảm theo thời gian chiếu xạ và hoạt tính kháng khuẩn cao nhất ở 24 giờ kích hoạt [1]. HA/TiO_2 được tẩm phủ trên than được vật liệu xúc tác quang không những có tính chất hấp phụ, dễ tái chế mà còn ngăn ngừa được sự chuyển hóa than hoạt tính thành CO hoặc CO_2 [7]. Sau 5 giờ dùng vật liệu có phủ HA/TiO_2 lên gạch, tường nhà, các khí NO , CO với nồng độ 7 ppm, đã bị xử lý triệt để [8].

Tiếp nối các nghiên cứu trước đó của nhóm tác giả [9], dung dịch giả huyết tương được pha chế theo các tỉ lệ nồng độ (mol/L) lần lượt từ các hóa chất NaCl : KCl : $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$: $\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_2\text{HPO}_4.12\text{H}_2\text{O}$: NaHCO_3 = 142:1,5 :25:103:10:27. Bột TiO_2 sau khi pha tạp nito ($\text{N}-\text{TiO}_2$) được cho vào 1 lít dung dịch

giả huyết tương, bột $\text{N}-\text{TiO}_2$ được phân tán đều trong dung dịch nhờ siêu âm và gia nhiệt. Khi đó dung dịch $\text{HA}/\text{N}-\text{TiO}_2$ được hình thành, tiến hành lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi $\text{pH} = 7$, làm khô ở 60°C thu được bột $\text{HA}/\text{N}-\text{TiO}_2$.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị phân tích mẫu

Các hóa chất dùng để tạo dung dịch giả huyết tương gồm các muối $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ NaCl ; KCl ; KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4.12\text{H}_2\text{O}$ và NaHCO_3 là các hóa chất có độ tinh khiết phân tích. TiO_2 của hãng Degusa P25 (Đức) và TiO_2 (Trung Quốc) có kích thước tinh thể cỡ 100 nm được sử dụng trong nghiên cứu này. $\text{N}-\text{TiO}_2$ được nung ở 800°C và được pha tạp (doping) nito với tỉ lệ TiO_2 : N là 1:1 dùng để tạo mẫu tổ hợp (composit) với HA.

Thiết bị siêu âm mẫu có tần số 35 kHz dùng trong quá trình tạo mẫu. Thiết bị XRD (Siemens - D5000), SEM (Hitachi S - 4800), EDX (JED - 2300), BET (Micromeritics), FTIR (IMPACT 410), UV-Vis (Jasco V670) dùng để phân tích đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu.

2.2. Chuẩn bị mẫu

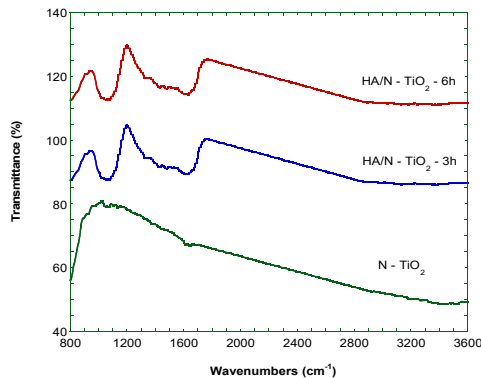
4 mẫu HA có tỉ lệ thành phần Ca/P khác nhau được kí hiệu là S5,S7,S10 và S15, tương ứng với tỉ lệ Ca/P là 1,46; 1,53; 1,70 và 1,83. Mẫu có thành phần TiO_2 -P25 và HA/TiO_2 -P25 cũng được tạo ra để so sánh tính chất quang xúc tác của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của mẫu đã được tổng hợp

Hình 3.1 là phổ FTIR của các mẫu bột $\text{N}-\text{TiO}_2$ trước và sau khi phủ HA cho thấy, tại bước sóng 1650 cm^{-1} xuất hiện ở tất cả các mẫu là vạch phổ của nhóm OH^- . Vạch phổ này trên mẫu $\text{HA}/\text{N}-\text{TiO}_2$ có cường độ và độ rộng lớn hơn so với nó ở mẫu $\text{N}-\text{TiO}_2$. Các vạch phổ tại các bước sóng 1100 cm^{-1} và 1050 cm^{-1} là của nhóm PO_4^{3-} . Tất cả những vạch phổ đặc trưng này chỉ ra HA đã tạo mầm hoặc kết tủa lắng đọng trên $\text{N}-\text{TiO}_2$. Ngoài ra còn xuất hiện các vạch phổ tại các bước sóng 1490 cm^{-1} và 1460 cm^{-1} là của nhóm CO_3^{2-} . Kết quả này khá trùng

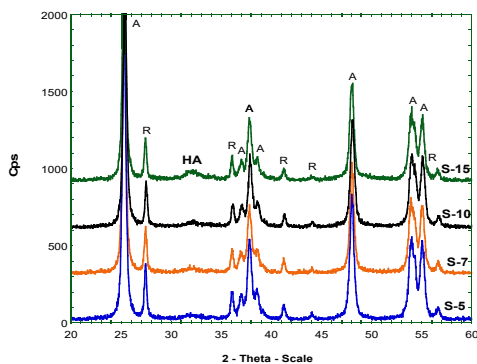
hợp với các kết quả của Nonami [7] và các công trình khác đã công bố.



Hình 3.1. Phổ FTIR của mẫu bột N-TiO₂ và các mẫu HA/N-TiO₂

Quá trình hình thành các mầm kết tinh trên bề mặt TiO₂ là do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt tích điện âm của TiO₂ và các pha tích điện dương của apatit. So sánh thời gian kết tinh của HA trên bề mặt TiO₂ trong 2 khoảng giá trị thời gian (3 giờ, 6 giờ) cho thấy, toàn bộ kết tủa HA lắng đọng trên bề mặt TiO₂ ổn định trong khoảng thời gian này. Do sự hình thành HA làm giảm một lượng đáng kể OH⁻ trong dung dịch nên các kết tủa HA luôn có xu hướng tan ra trong dung dịch để cân bằng cho môi trường. Như vậy, khi ngâm TiO₂ trong hỗn hợp giả huyết tương ở nhiệt độ 37°C, pH từ 6 - 8, thời gian ngâm ổn định từ 3-6 giờ.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ các ion Ca²⁺ và PO₄³⁻ đến tính chất của vật liệu HA/N-TiO₂.

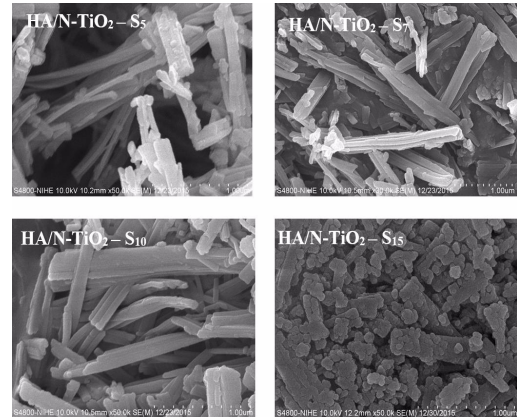


Hình 3.2. Giản đồ XRD của các mẫu HA/N-TiO₂ (S₅; S₇, S₁₀ và S₁₅)

Các mẫu tạo ra được kí hiệu là S₅, S₇, S₁₀ và

S₁₅, đó là mẫu HA/N-TiO₂ có nồng độ Ca²⁺ và PO₄³⁻ khác nhau. Hình 3.2 là tổng hợp các giản đồ XRD của các mẫu này. Nhìn trên hình ta thấy, cường độ đỉnh nhiễu xạ của HA ở 2 θ = 31,6° tăng dần theo chiều tăng nồng độ của Ca²⁺ và PO₄³⁻.

Kích thước và khoảng cách không gian giữa các thanh HA/N-TiO₂ tạo nên cấu trúc bề mặt xốp cũng được thay đổi theo chiều tăng nồng độ Ca²⁺ và PO₄³⁻. Mẫu N-TiO₂ có cấu trúc tinh thể dạng thanh, kích thước khoảng 5 nm x 10 nm, chiều dài 10 - 500nm, tồn tại các khe rộng giữa các thanh giúp cho quá trình vận chuyển, khuếch tán các chất tham gia phản ứng. Nhìn vào ảnh SEM (hình 3.3) của các mẫu cho thấy, mẫu S₅ và S₇ có các thanh N-TiO₂ với hình dạng sắc nét, màu sáng. Kích thước các thanh tăng lên trong mẫu S₁₀ và khoảng không gian giữa các thanh hẹp dần so với các mẫu S₅ và S₇. Mẫu S₁₅ có kích thước các thanh lớn hơn, khoảng cách hẹp hơn và xuất hiện nhiều hạt nhỏ, có thể là HA kết tinh lại với nhau.



Hình 3.3. Ảnh SEM của các mẫu HA/N-TiO₂ từ S₅ - S₁₅

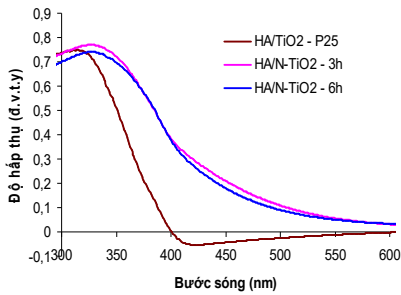
Kết quả đo phổ tán sắc năng lượng EDX trong bảng 3.1 cho thấy, % HA tăng khi tỉ lệ thành phần Ca/P cũng tăng.

Bảng 3.1. Giá trị đo của phổ EDX của các mẫu nghiên cứu

Mẫu	Ca/P	% HA
S ₅	1,46	26,48
S ₇	1,53	28,29
S ₁₀	1,70	31,41
S ₁₅	1,83	32,69

3.3. Khả năng hấp phụ ánh sáng của vật liệu HA/N-TiO₂

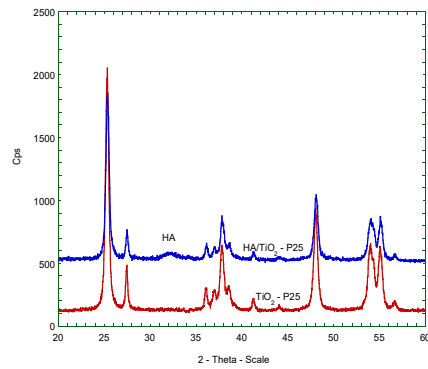
Kết quả đo phổ hấp thụ UV-VIS của các mẫu HA/N-TiO₂ so sánh với mẫu HA/TiO₂ - P₂₅ được trình bày trên hình 3.4. Mẫu TiO₂ - P₂₅ có bờ hấp thụ khoảng 399nm. Còn các mẫu HA/N-TiO₂ -3h và 6h có bờ hấp thụ chuyển dịch về vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng hấp thụ tương ứng khoảng 436 nm và 426 nm. Như vậy, mẫu HA/N-TiO₂- 3h có sự hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến tốt hơn so với mẫu 6h.



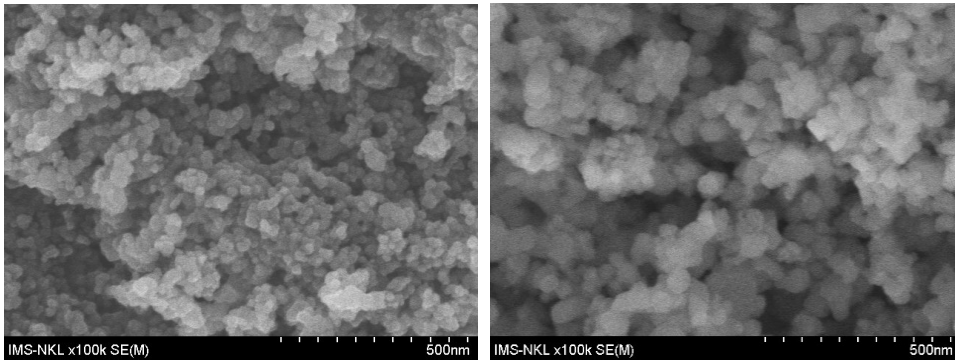
Hình 3.4. Phổ UV-Vis của các mẫu TiO₂ - P₂₅, HA/N-TiO₂ -3h và 6h.

Điều này cũng được chứng minh bởi giản đồ XRD của TiO₂-P₂₅ và HA/TiO₂-P₂₅ (hình 3.5a). Mẫu được phủ HA theo các điều kiện

chế tạo tối ưu đã xuất hiện đỉnh phổ của HA tại vị trí $2\theta = 31,6^\circ$ với cường độ rất rõ. Một lần nữa ta có thể khẳng định phương pháp phủ HA lên bề mặt TiO₂ có tính ổn định trên nhiều cấu trúc tinh thể nano TiO₂. Hình thái của mẫu TiO₂ - P₂₅ tinh khiết có dạng hạt, kích thước trung bình khoảng 25 nm, được phủ HA, bề mặt của mẫu HA/TiO₂ - P₂₅ có trở nên bông mịn và kích thước lớn hơn so với TiO₂ - P₂₅ tinh khiết (hình 3.5b).



Hình 3.5a. Giản đồ XRD của mẫu TiO₂ - P₂₅ và HA/TiO₂ - P₂₅



Hình 3.5b. Ảnh SEM của mẫu TiO₂ - P₂₅ và HA/TiO₂ -P₂₅.

4. KẾT LUẬN

Các chất ô nhiễm được hấp phụ bởi HA và bị khử ngay sau đó nhờ TiO₂. Việc pha tạp N vào TiO₂ đã làm tăng khả năng làm việc của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến. N-TiO₂ có cấu trúc tinh thể nano dạng thanh, có nhiều ưu thế hơn các vật liệu có kích thước tinh thể dạng

hình cầu, do có nhiều khe rỗng sẽ làm điều kiện thuận lợi cho sự dịch chuyển các chất, làm gia tăng sự tương tác của vật liệu với các chất ô nhiễm trong môi trường.

Tỉ lệ Ca/P là 1,7, đây là giá trị tốt nhất cho sự hình thành bùng phát mầm kết tinh HA trên bề

mặt N-TiO₂, rút ngắn thời gian tạo mầm kết tinh của HA trên TiO₂.

Vật liệu tổ hợp (composite) HA/N-TiO₂ vừa là có hoạt tính hấp phụ lại vừa có tính oxi hóa khử, đây là vật liệu đầy hứa hẹn trong xử lý các chất ô nhiễm trong giao thông (NO, CO, VOCs), dung môi (benzene, toluene, xylene) hay hợp chất POPs.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] W. Kang, V. Lauruengtana, S. Surassmo, U. Ruktanonchai, Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, 5, 2, 240 -249, 2009.

[2] H. Tanaka, T. Watanabe, and M. Chikazawa, FTIR and TPD studies on the adsorption of pyridine, n-butylamine and acetic acid on calcium hydroxyapatite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 24, 4377 - 4381, 1997.

[3] A. Mitsionis, T. Vaimakis, C. Trapalis, N. Todorova, D. Bahnemann, and R. Dillert, Hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.*, 106, 3, 398 - 404, 2011.

[4] F. Persico, M. Sansotera, C. L. Bianchi, C. Cavallotti, and W. Navarrini, Photocatalytic activity of TiO₂ - embedded fluorinated transparent coating for oxidation of hydrosoluble pollutants in turbid suspensions,

Appl. Catal. B Environ., 170 -171, 83 - 89, 2015.

[5] M. Iwasaki, Y. Miyamoto, S. Ito, T. Furuzono, and W.-K. Park, Fabrication of platy apatite nanocrystals loaded with TiO₂ nanoparticles by two-step emulsion method and their photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.*, 326, 2, 537 - 540, 2008.

[6] S. Hayakawa, J.-F. Liu, K. Tsuru, and A. Osaka, Wet deposition of titania-apatite composite in cotton fibrils, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 40, 2, 253 -258, 2006.

[7] T. Nonami, H. Hase, and K. Funakoshi, Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification, *Catal. Today*, 96, 3, 113-118, 2004.

[8] Nguyễn Thị Huệ, Trần Thị Đức, Mã Thị Anh Thư, Đinh Thị Thúy Hằng, Chế tạo và ứng dụng nano TiO₂ để xử lý các chất độc hại trong môi trường không khí ở Việt Nam, *Hội nghị Khoa học kỷ niệm 35 năm Viện HLKHCNVN*, ISBN: 978 - 604 - 913 - 013 - 7, 220 - 225, 2010.

[9] Nguyen Thi Hue, Ma Thi Anh Thu, Study on fabrication of apatite/TiO₂ suspension and assessment of its ability of disintegrating toxic substances in the air environment, *The 3rd International Workshop on Nanotechnology and Application*, Nov. 10-12, Vung Tau, Vietnam, 960-963, 2011.