

Chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/HAP bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng quang xúc tác phân hủy phẩm màu dệt nhuộm

Trần Minh Hiếu¹, Lê Đình Nam¹, Lương Hoàng Minh², Phạm Thị Hằng², Nguyễn Xuân Hoàn^{2*}

¹Trường THPT chuyên Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 182 Lương Thế Vinh, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Cửa Nam, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 24/3/2025; ngày chuyển phản biện 26/3/2025; ngày nhận phản biện 17/4/2025; ngày chấp nhận đăng 23/4/2025

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ và quang xúc tác trên cơ sở HAP (từ tiền chất $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và HAP cố định oxit titan (từ TiCl_3 - TiO_2/HAP) được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt. Vật liệu chế tạo được đặc trưng tính chất: nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét kết hợp phân tích thành phần nguyên tố (SEM/EDX), xác định điện thế bề mặt - thế Zeta. Khả năng hấp phụ và quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua thí nghiệm phân hủy màu methylen xanh (MB), alizarin vàng G (AYG), xanh hồ thủy (XHT) là phẩm màu dệt nhuộm thu thập từ hộ gia đình làng nghề, phẩm màu trước và sau xử lý được xác định qua phép đo quang phổ UV-Vis. Kết quả đặc trưng tính chất cho thấy, oxit titan đã được cố định và phân tán đồng đều cùng vật liệu HAP; các hạt có khả năng ổn định tốt trong môi trường phân tán. Khả năng quang xúc tác oxy hóa và phân hủy của vật liệu TiO_2/HAP đối với các phẩm màu đều đạt trên 90% sau 3 giờ chiếu sáng UV. Qua đó cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu tổ hợp TiO_2/HAP trong xử lý quang xúc tác các chất màu ô nhiễm.

Từ khóa: hydroxyapatite, phẩm màu, phương pháp thủy nhiệt, quang xúc tác, TiO_2/HAP .

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5

Preparation of a hydroxyapatite-supported titanium oxide via the hydrothermal method for photocatalytic degradation of textile dyes

Minh Hieu Tran¹, Dinh Nam Le¹, Hoang Minh Luong², Thi Hang Pham², Xuan Hoan Nguyen^{2*}

¹HUS High School for Gifted Students, University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 182 Luong The Vinh Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Cua Nam Ward, Hanoi, Vietnam

Received 24 March 2025; revised 17 April 2025; accepted 23 April 2025

Abstract:

In this study, the HAP-based adsorbent and photocatalytic materials, including hydroxyapatite synthesised from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ precursors and titanium oxide-immobilised HAP (TiO_2/HAP) derived from TiCl_3 , were produced using a hydrothermal method. The obtained materials were characterised by several techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX), and surface charge determination via zeta potential measurements. The adsorption and photocatalytic performances of the materials were evaluated through degradation experiments of methylene blue (MB), alizarin yellow G (AYG), and indigo dye (XHT - textile dye collected from household-scale traditional weaving villages), with dye concentrations before and after treatment determined by UV-Vis spectrophotometry. Characterisation results indicated that titanium oxide was successfully immobilised and uniformly dispersed within the HAP matrix, and the particles exhibited good stability in the dispersion medium. The TiO_2/HAP composite exhibited photocatalytic oxidation and degradation efficiencies exceeding 90% for all tested dyes after three hours of UV irradiation. This highlights the potential application of TiO_2/HAP composite materials in the photocatalytic treatment of dye pollutants.

Keywords: dye, hydrothermal method, hydroxyapatite, photocatalysis, TiO_2/HAP .

Classification numbers: 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: hoannx@vnu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Oxit titan (TiO_2) và các TiO_2 biến tính là một trong những vật liệu được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây nhờ tính chất quang hoá hoặc quang điện hoá xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại [1]. Tuy nhiên, TiO_2 có khả năng hấp phụ thấp đối với các chất gây ô nhiễm và tốc độ tái tổ hợp nhanh của các cặp electron - lỗ trống, làm giảm hiệu suất xúc tác quang của vật liệu [2]. Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP) được biết đến là vật liệu được sử dụng nhiều trong các quá trình hấp phụ xử lý các chất hữu cơ độc hại, cũng như các kim loại nặng [3, 4]. Do đó, tạo vật liệu composite TiO_2 /HAP được mong đợi sẽ kết hợp các ưu điểm của HAP với TiO_2 ; và có thể cải thiện khả năng hấp phụ của TiO_2 đối với các chất ô nhiễm đồng thời giảm sự tái hợp của các cặp electron - lỗ trống. Hiện tại, vật liệu tổ hợp TiO_2 /HAP đã bắt đầu thu hút sự chú ý của các nhóm nghiên cứu, và sử dụng như một chất xúc tác quang để xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước [5]. Trong nghiên cứu của S. Murgolo và cs (2018) [6], vật liệu tổ hợp TiO_2 /HAP được chế tạo bằng cách nung $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ với HAP tự nhiên được tách từ xương cá tuyết (nhiệt độ nung tại 800°C), để phân hủy diclofenac. Vật liệu này thể hiện khả năng quang xúc tác vượt trội so với vật liệu TiO_2 hay HAP, hiệu suất xử lý đạt 95% sau 24 giờ chiếu sáng dưới đèn UV. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu tổ hợp trên cơ sở TiO_2 và HAP (TiO_2 chiếm 10, 30 và 50% khối lượng, được điều chế bằng phương pháp sol-gel kèm theo nung nhiệt trong điều kiện tối ưu: $500^\circ\text{C}/50$ phút; từ alkoxid Ti, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ và HAP, được lấy chủ yếu từ xương và mòm xương); thể hiện hiệu quả quang xúc tác trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm acid red B. Tỷ lệ phân hủy acid red B (dung dịch 10 mg/l) đạt được khi sử dụng 3 loại vật liệu trên (hạt rắn 1 g/l) lần lượt là: 92,41, 87,25 và 82,13%; vượt trội hơn hẳn độ phân hủy 74,32% khi sử dụng vật liệu TiO_2 tinh khiết [1].

Gần đây nhất, composite TiO_2 /HAP được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt từ tiền chất: TiOCl , CaO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, cetyl trimethyl ammonium chloride tại nhiệt độ 150°C (tỷ lệ Ti thay đổi từ: 5, 10 và 20%) để xử lý methyl violet (MV) trong nghiên cứu [7]. Kết quả phân hủy quang phẩm màu MV đạt tốt nhất (96,46%) với vật liệu TiO_2 /HAP chứa 20% Ti, sau khi chiếu sáng UV - 2 giờ, trong điều kiện sử dụng 1 g/l hạt vật liệu, để xử lý MV nồng độ 20 mg/l. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt với tiền chất: canxi nitrat, amoni dihydro photphat, TiCl_3 ; để chế tạo vật liệu composite TiO_2 /HAP với tỷ lệ lựa chọn 30% khối lượng TiO_2 trong composite, ở điều kiện phản ứng $150^\circ\text{C}/7$ giờ; là điểm khác biệt so với các nghiên cứu khác. Mục đích nhằm tạo vật liệu với sự kết hợp

các ưu điểm của HAP và TiO_2 để có thể cải thiện khả năng hấp phụ/phân hủy quang xúc tác của TiO_2 đối với các chất hữu cơ khó phân hủy/ô nhiễm có trong môi trường nước. Cơ chế tạo composite TiO_2 trên cơ sở nền HAP trong quá trình phản ứng thủy nhiệt cũng được trình bày thông qua phép đo đặc trưng điện thế bề mặt - thế Zeta. Tiếp đến, khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy màu của vật liệu composite TiO_2 /HAP chế tạo dưới ánh sáng đèn chiếu UV đối với các phẩm màu cơ bản và phẩm màu nhuộm vải thu thập tại làng dệt lụa Vạn Phúc. Cuối cùng, đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu. Từ đó, góp phần làm sáng tỏ hiệu ứng hiệp đồng của TiO_2 và HAP trong vật liệu composite TiO_2 /HAP (chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt) đối với quá trình oxy hoá quang hóa phân hủy các chất màu khi so sánh đối chứng với vật liệu trộn cơ học giữa HAP và TiO_2 ở cùng tỷ lệ khối lượng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Các hóa chất sử dụng gồm: canxi nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >99%, Trung Quốc), amoni dihydrophosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, >99%, Trung Quốc), TiCl_3 (>12%, Sigma Aldrich), KOH (85%, Merck), TiO_2 thương mại (99,4%, Roha DyeChem Việt Nam). Các phẩm màu gồm: methylen xanh (99%, Trung Quốc), alizarin vàng G (>95%, Trung Quốc), và xanh hồ thủy - tên thương mại chất màu dệt nhuộm công nghiệp sử dụng trong quá trình nhuộm vải (được thu thập tại hộ gia đình, làng dệt lụa Vạn Phúc).

2.2. Chế tạo hydroxyapatite và vật liệu tổ hợp TiO_2 /HAP

Hydroxyapatite được điều chế trực tiếp từ tiền chất muối canxi nitrat bằng quy trình thủy nhiệt [3, 8] như sau: dung dịch $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, tỷ lệ Ca/P=1,67; được khuấy đều liên tục ở nhiệt độ phòng. pH hỗn hợp được điều chỉnh bằng dung dịch KOH đến pH~10. Chuyển hỗn hợp phản ứng vào bình thủy nhiệt bằng Teflon, tiến hành phản ứng ở $150^\circ\text{C}/7$ giờ. Sản phẩm sau phản ứng được lọc loại bỏ ion, và sấy ở $90^\circ\text{C}/12$ giờ, nghiền mịn (vật liệu được ký hiệu HAP).

Vật liệu composite TiO_2 /hydroxyapatite (TiO_2 /HAP) được chế tạo theo quy trình sau: HAP điều chế ở trên được phân tán trong nước cất nhờ thiết bị siêu âm. Dung dịch TiCl_3 được thêm vào hỗn hợp (sao cho tỷ lệ TiO_2 /HAP chiếm 30% khối lượng theo tính toán lý thuyết), khuấy đều liên tục và thêm tiếp KOH để hỗn hợp phản ứng đạt pH~12. Sau đó, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở điều kiện $150^\circ\text{C}/7$ giờ. Sản phẩm sau phản ứng được lọc loại bỏ ion và sấy khô, nghiền mịn. Mẫu vật liệu được ký hiệu HAPTi30.

2.3. Các phương pháp khảo sát đặc tính vật liệu

Các vật liệu chế tạo được đo nhiễu xạ tia X trên thiết bị XRD PANalytical Empyrean với bức xạ CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, $2\theta/\text{steps}=0,03^\circ/\text{step}$). Hình thái bề mặt hạt vật liệu và thành phần nguyên tố được phân tích trên thiết bị chụp SEM/EDX (Hitachi-4800 tích hợp đầu đo EDX). Phân bố về kích thước hạt của vật liệu xác định trên thiết bị Shimadzu SALD-2101. Điện thế Zeta của các hạt vật liệu được xác định trên máy đo Zeta phoremeter IV (CAD instrumentation) trong các điều kiện sau: nhiệt độ phòng, mẫu được phân tán siêu âm trong dung dịch KCl 10^{-3} M . Gần đúng Smoluchowski được sử dụng để tính giá trị thế Zeta, mỗi mẫu được thực hiện đo tối thiểu 15 lần, từ đó cho phép tính giá trị trung bình của điện thế bề mặt các hạt.

2.4. Khảo sát khả năng quang xúc tác xử lý màu dệt nhuộm

Một lượng 0,50 g/l vật liệu HAPTi30 được phân tán đều trong nước cất nhờ thiết bị rung siêu âm trong 5 phút, tiếp đó bổ sung dung dịch phẩm màu (metylen xanh, alizarin vàng G, hoặc xanh hồ thủy) để đạt nồng độ đầu $C_0=50 \text{ mg/l}$, khuấy đều. Sau khi đặt trong tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ/giải hấp; hệ tiếp tục được chiếu đèn UV (công suất 9 W, sát bề mặt dung dịch mẫu) để khảo sát khả năng phân hủy quang xúc tác trong điều kiện nhiệt độ phòng. Thiết bị quang phổ UV-Vis (D4000/HACH) được sử dụng để xác định hàm lượng phẩm màu còn lại theo thời gian (C_t); tại mỗi điểm thời gian, 10 ml dung dịch mẫu phân tích được lấy và tách loại hạt vật liệu nhờ hỗ trợ của thiết bị li tâm trước khi đo. Dựa trên độ hấp thụ quang (Abs) cực đại của các phẩm màu và đường chuẩn. Các mẫu dung dịch khi đo quang đều được pha loãng tương ứng và dựa vào đường chuẩn để tính nồng độ, từ đó cho phép tính toán % lượng phẩm màu còn lại ($X\%$) hoặc hiệu suất phân hủy màu ($H\%$) theo biểu thức:

$$X\% = (C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$H\% = \{(C_0 - C_t)/C_0\} \times 100\% \quad (2)$$

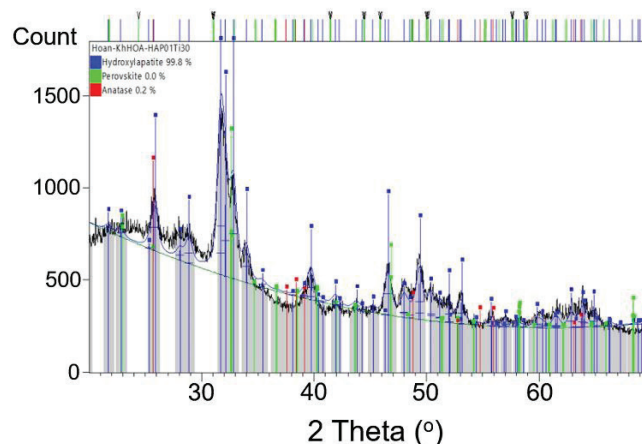
Với thí nghiệm quang xúc tác hấp phụ/phân hủy MB trên vật liệu HAP: sử dụng 2,00 g/l vật liệu, dung dịch phẩm màu nồng độ $C_0=20 \text{ mg/l}$, mẫu được chiếu sáng dưới đèn chiếu UV công suất 28 W. Mẫu phẩm màu MB đối chứng, với nồng độ $C_0=20 \text{ mg/l}$, được thực hiện song song trong cùng điều kiện thí nghiệm.

Bước sóng sử dụng của các phẩm màu khảo sát tương ứng: methylen xanh ($\lambda_{\text{MB}}=664 \text{ nm}$), alizarin vàng G ($\lambda_{\text{AYG}}=418 \text{ nm}$), xanh hồ thủy ($\lambda_{\text{XHT}}=618 \text{ nm}$). Đường chuẩn Abs vào nồng độ được xây dựng trong dải nồng độ chất màu từ 1 đến 10 mg/l.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng tính chất của vật liệu chế tạo

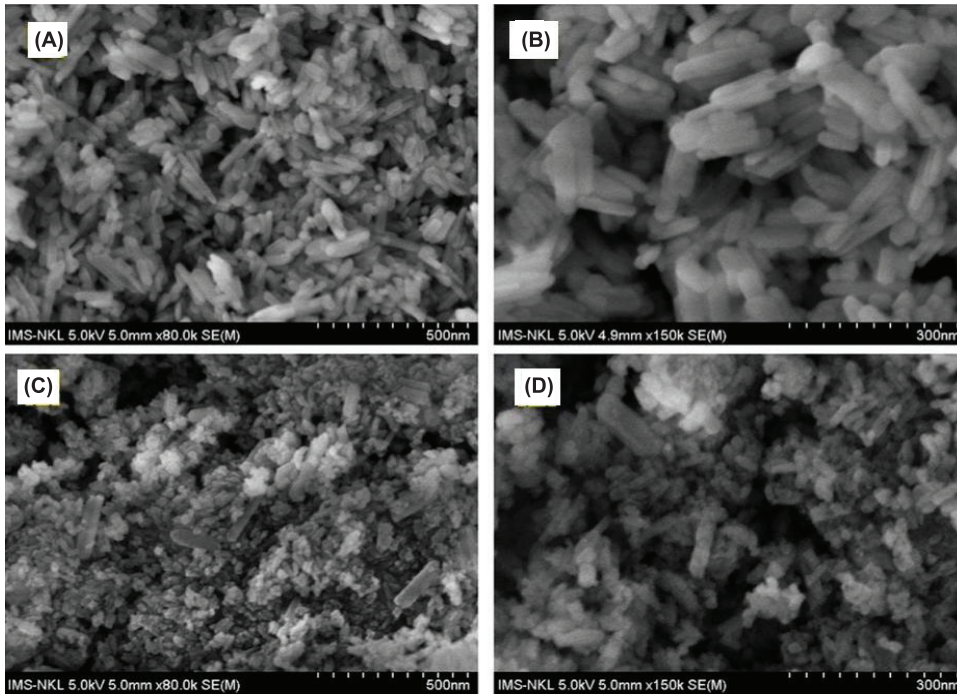
Hình 1 là giản đồ XRD của mẫu bột HAPTi30, và ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở các độ phóng đại khác nhau (hình 2), quan sát trên mẫu vật liệu HAP và composite HAPTi30.



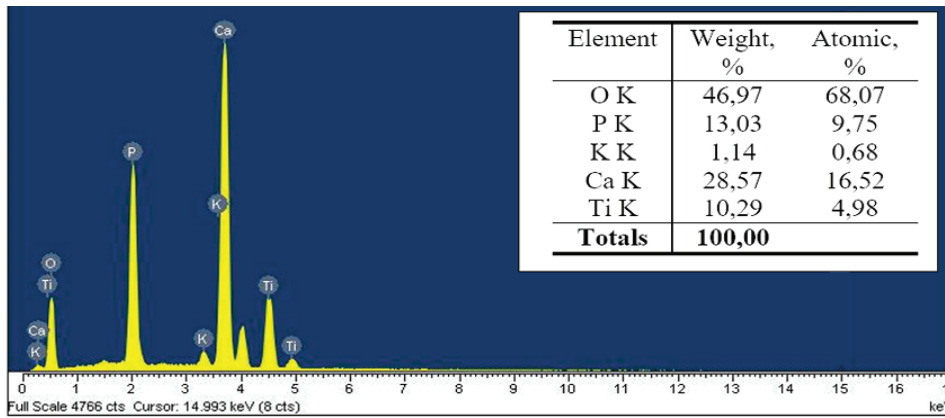
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu HAPTi30.

Trên giản đồ XRD thu được chủ yếu pha tinh thể với các pic nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu HAP (hệ tinh thể lục phương, thuộc nhóm không gian $P6_3/m$ với các hằng số mạng $a=9,423 \text{ \AA}$ và $c=6,875 \text{ \AA}$ [3, 7, 8]). Các pic nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 (dạng anatase) [1, 9] được xác định với hàm lượng nhỏ, có thể do các vị trí pic nhiễu xạ bị che lấp bởi pic nhiễu xạ của vật liệu HAP; hoặc vật liệu hạt TiO_2 chế tạo trong điều kiện phản ứng thủy nhiệt có độ kết tinh kém. Quá trình phản ứng thủy nhiệt không tạo pha perovskite (như CaTiO_3). Trên ảnh SEM (hình 2A, 2B) có thể quan sát thấy sự hình thành các hạt HAP ở dạng hạt hình que khá đồng đều về kích cỡ (khoảng 100-150 nm). Với vật liệu HAPTi30, trên ảnh SEM ở cùng độ phóng đại, quan sát thấy các đám hạt nhỏ hơn, có thể minh chứng cho sự xuất hiện của các nano TiO_2 có dạng gần cầu bám dính/bao phủ xung quanh các hạt HAP hình que (hình 2C, 2D).

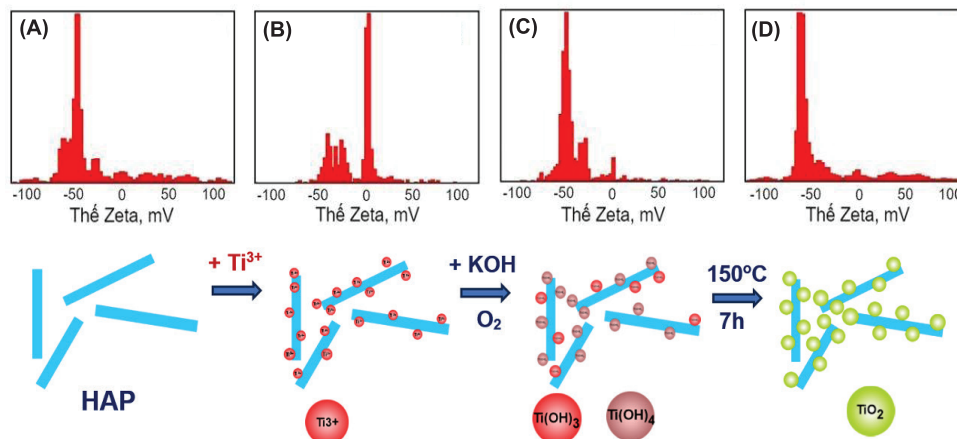
Kết quả phân tích nguyên tố (EDX) trên vùng diện tích $15 \times 20 \mu\text{m}$ của mẫu HAPTi30, được trình bày trên hình 3 (kèm bảng thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu). Tỷ lệ Ca/P~1,694 (so sánh với giá trị lý thuyết 1,67); bên cạnh nguyên tố Ti chiếm tỷ lệ 4,98% về số nguyên tử (hay 10,29% về khối lượng), một lượng nhỏ nguyên tố K cũng được phát hiện (do phản ứng thực hiện trong môi trường KOH dư), ion K^+ có bán kính nhỏ ($r=1,33 \text{ \AA}$) có thể đã chui vào trong cấu trúc của HAP.



Hình 2. Ảnh SEM của HAP (A, B) và HAPTi30 (C, D) ở các độ phóng đại khác nhau.



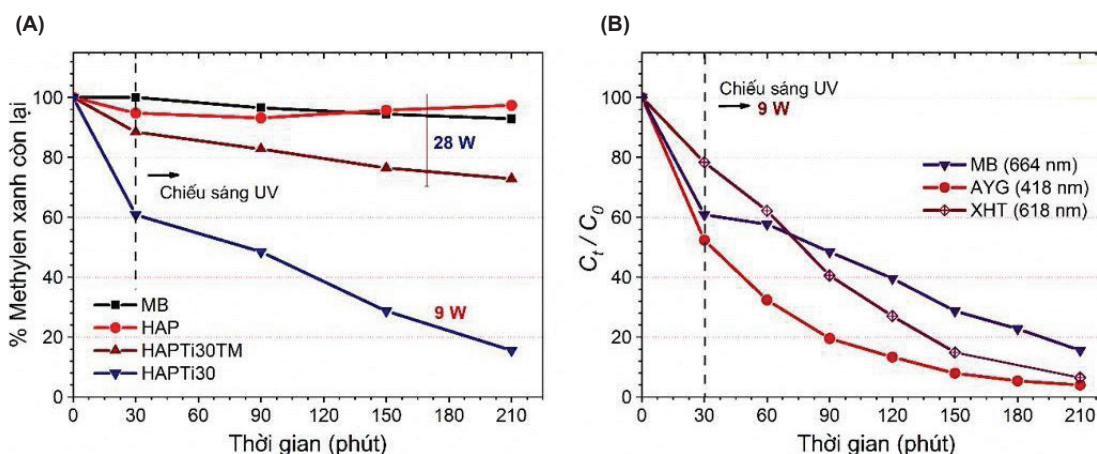
Hình 3. Kết quả phân tích nguyên tố EDX của vật liệu HAPTi30.



Hình 4. Giản đồ phân bố điện thế bề mặt. (A) Hạt HAP; (B) HAP thêm $TiCl_3$; (C) HAP đã thêm $TiCl_3$ và sau đó thêm KOH; (D) Composite TiO_2/HAP (HAPTi30) chế tạo thủy nhiệt, và sơ đồ mô tả cơ chế hình thành vật liệu composite TiO_2/HAP tương ứng.

Để minh họa và giải thích cơ chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/HAP , nhóm tác giả đã thực hiện thí nghiệm mô phỏng sau trên thiết bị đo thế bề mặt hạt - thế Zeta. Dung dịch chứa các hạt HAP với đường phân bố điện thế bề mặt thể hiện trên đồ thị hình 4.

Nhận thấy, bề mặt hạt HAP ban đầu có điện thế âm (đỉnh pic tập trung tại -50 mV, giá trị trung bình $-29,85$ mV, hình 4A) nguyên nhân do sự có mặt của các nhóm hydroxyl tạo liên kết trên bề mặt hạt HAP trong môi trường kiềm cao của phản ứng thủy nhiệt [10]. Khi thêm $TiCl_3$ vào hệ thí nghiệm chứa các hạt phân tán HAP, giá trị điện thế bề mặt dịch chuyển về phía dương hơn (đỉnh pic tập trung ở $+1$ mV), chứng tỏ khi thêm $TiCl_3$, các ion Ti^{3+} đã hấp phụ lên bề mặt hạt HAP và làm dịch chuyển điện thế bề mặt hạt về phía dương, giá trị trung bình của thế Zeta là $-12,25$ mV (hình 4B). Khi thêm tiếp KOH vào hệ thí nghiệm, có sự dịch chuyển điện thế ngược về phía âm, đỉnh pic tập trung hầu hết ở khoảng -50 mV (hình 4C), điều này cho thấy các ion OH^- đã tiếp tục hấp phụ lên trên lớp ion Ti^{3+} đã hấp phụ trước đó trên bề mặt các hạt HAP, tạo thành các hydroxit titan $Ti(OH)_3/Ti(OH)_4$ (với sự có mặt của oxy hoà tan trong môi trường phản ứng). Trong điều kiện phản ứng thủy nhiệt, đã hình thành các hạt TiO_2 bám dính/phủ xung quanh các hạt vật liệu HAP để tạo composite TiO_2/HAP . Mẫu composite TiO_2/HAP sau điều chế thủy nhiệt có đỉnh pic tập trung tại -60 mV, với giá trị thế trung bình là $-35,37$ mV (hình 4D). Giá trị điện thế âm trên bề mặt các hạt HAP và TiO_2/HAP minh chứng khả năng bền phân tán trong môi trường, hỗ trợ cho quá trình tương tác hấp phụ các phân tử màu trên bề mặt và tiếp tục xảy ra quá trình tương tác với các gốc tự do trong phản ứng quang xúc tác phân hủy màu.



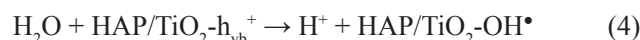
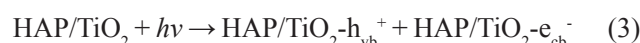
Hình 5. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ - phân hủy màu methylen xanh của các mẫu vật liệu khác nhau theo thời gian chiếu dưới ánh sáng UV (A); đặc trưng quang xúc tác phân hủy các phẩm màu theo thời gian chiếu sáng UV của HAPTi30 (B).

3.2. Khảo sát khả năng phân hủy các chất màu

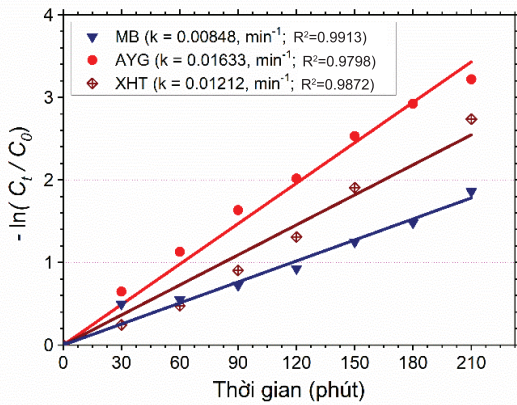
Hình 5A trình bày kết quả thí nghiệm hấp phụ/phân hủy màu methylen xanh trong điều kiện phơi chiếu dưới ánh sáng của đèn tử ngoại (công suất 28 W) được khảo sát với các mẫu vật liệu HAP, mẫu vật liệu HAPTi30TM là mẫu trộn cơ học 70% HAP với 30% TiO₂ thương mại về khối lượng (Roha DyeChem Việt Nam, vật liệu có phân bố về kích thước hạt được xác định: 50-100 nm), mẫu dung dịch methylen xanh không chứa vật liệu được sử dụng làm đối chứng (ký hiệu MB). Riêng mẫu composite TiO₂/HAP (HAPTi30) được khảo sát dưới ánh sáng đèn chiếu UV công suất 9 W.

So sánh với mẫu đối chứng (MB), vật liệu HAP tổng hợp gần như không thể hiện tính chất quang xúc tác đối với quá trình phân hủy màu methylen xanh, ngoại trừ khả năng hấp phụ. Vật liệu trộn cơ học HAP với 30% khối lượng nano-TiO₂ thương mại, (HAPTi30TM) hấp phụ/phân hủy màu MB khoảng 27% trong cùng điều kiện thí nghiệm (ánh sáng chiếu UV công suất 28 W, hàm lượng hạt rắn 2,00 g/l, dung dịch màu MB, C₀=20 mg/l). Trong khi đó, vật liệu composite TiO₂/HAP (HAPTi30), chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt, cho khả năng hấp phụ và phân hủy màu methylen xanh tốt hơn hẳn: đạt khoảng 85% sau 180 phút chiếu dưới nguồn sáng UV (công suất 9 W), nhưng chỉ sử dụng hàm lượng hạt rắn 0,50 g/l để xử lý dung dịch màu MB, C₀=50 mg/l tương ứng. Kết quả cho thấy, vật liệu composite TiO₂/HAP chế tạo từ phương pháp thủy nhiệt có thể đã thể hiện hiệu ứng cộng hưởng giữa hai vật liệu TiO₂ (hoạt tính quang xúc tác bên cạnh khả năng hấp phụ) và HAP (khả năng hấp phụ), từ đó tăng khả năng hấp phụ/oxy hóa quang hóa phân hủy màu đối với MB. Cơ chế hoạt động quang xúc tác trên vật liệu TiO₂/HAP có thể được giải thích tương tự như trên TiO₂ [11], được biết tới do vật liệu tương tác với photon từ nguồn chiếu sáng và chuyển sang trạng thái hoạt động; trong dung dịch, chúng tương tác với các

phân tử nước, hoặc oxy hoà tan và sinh ra các gốc hydroxyl tự do (OH•)/O₂•- là tác nhân chính tham gia quá trình oxy hoá phân hủy màu methylen xanh. Khi vật liệu composite TiO₂/HAP tương tác với photon, cả hai thành phần TiO₂, HAP trong vật liệu cùng hỗ trợ chuyển sang trạng thái hoạt động, và tăng cường hỗ trợ quá trình sinh các gốc tự do [7, 12-14], là nguyên nhân thúc đẩy nhanh quá trình phân hủy màu chất hữu cơ. Cơ chế quang xúc tác oxy hoá phân hủy chất màu đối với vật liệu TiO₂/HAP, mà đặc biệt với TiO₂ là thành phần quang hoạt chính trong composite có thể được viết lại như sau [7, 13, 14]:



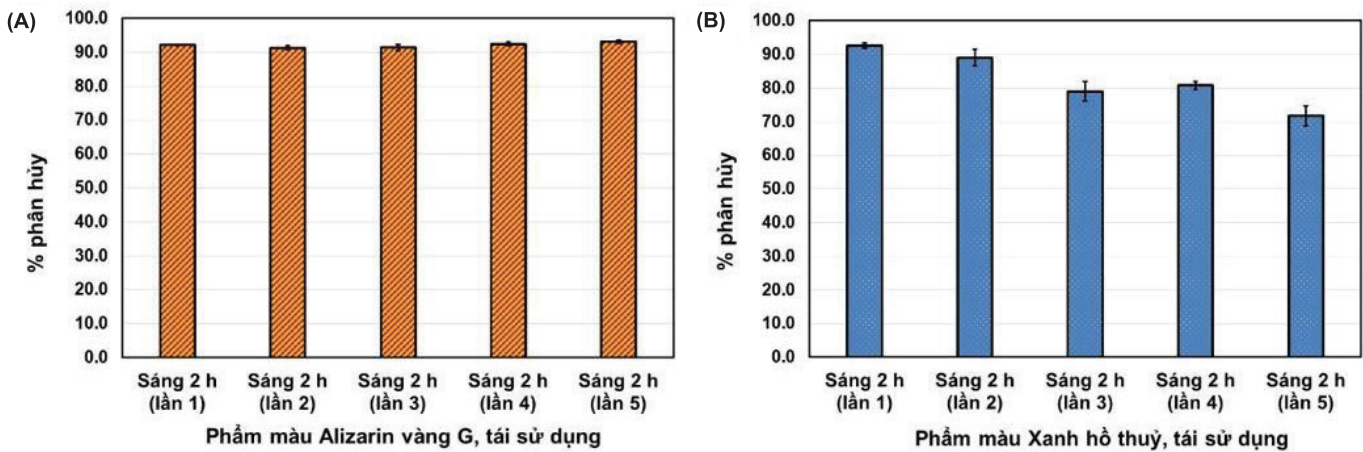
Nhờ hiệu ứng hiệp đồng [14] giữa TiO₂ và HAP trong vật liệu composite TiO₂/HAP, quá trình quang xúc tác phân hủy màu các chất: MB, AYG và XHT (Hình 5b) có thể được giải thích với sự tham gia đồng thời cùng lúc cả 3 quá trình: (i) quá trình hấp phụ các phân tử màu tại bề mặt các hạt rắn TiO₂/HAP, (ii) các gốc tự do (OH•)/(O₂•-) mới hình thành tại bề mặt vật liệu sẽ oxy hoá phân hủy trực tiếp các phân tử màu tại ranh giới bề mặt, 2 quá trình diễn ra đồng thời và liên tục, (iii) kèm theo với sự phân hủy màu trực tiếp dưới ánh sáng chiếu UV. Động học phản ứng của quá trình phân hủy quang xúc tác của vật liệu HAPTi30 trên các phẩm màu MB, AYG và XHT được giả định gần đúng theo động học phản ứng bậc 1 [1, 7, 14], qua việc biểu diễn mối quan hệ giữa $[-\ln(C_t/C_0)]$ và thời gian chiếu sáng dưới ánh sáng UV (t), được biểu diễn trên hình 6. Kết quả cho thấy, các phản ứng phân hủy màu của vật liệu TiO₂/HAP dưới các điều kiện



Hình 6. Đồ thị biểu diễn động học giả định bậc 1 - quang xúc tác phân hủy các phẩm màu theo thời gian của vật liệu composite TiO₂/HAP.

thí nghiệm gần như tuân theo động học phản ứng giả định bậc 1. Hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1 được tính toán từ đồ thị (k) là: 0,5088, 0,9798 và 0,7272 giờ⁻¹, tương ứng cho MB, AYG và XHT. Kết quả thu được trên hình 5B và hình 6 cho thấy rằng, khả năng hoạt động quang xúc tác của vật liệu TiO₂/HAP tăng dần đối với quá trình phân hủy màu theo thứ tự: MB<XHT<AYG.

Hình 7 biểu thị kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu composite TiO₂/HAP (HAPTi30) trên 2 loại phẩm màu AYG và XHT (5 chu kỳ) theo quy trình: sử dụng 0,50 g/l vật liệu quang xúc tác được phân tán trong dung dịch phẩm màu có nồng độ đầu $C_0=50$ mg/l; chiếu sáng dưới đèn UV (9 W) liên tục trong 2 giờ/chu kỳ. Kết thúc mỗi chu kỳ chiếu sáng dưới đèn UV, dung dịch chất màu được lấy ra khỏi hệ, tách và loại bỏ vật liệu rắn nhờ ly tâm và xác định



Hình 7. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu composite TiO₂/HAP với phẩm màu alizarin vàng G (A) và xanh hồ thủy (B).

Bảng 1. So sánh hoạt tính quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ độc hại của TiO₂/HAP dưới ánh sáng UV.

Tiền chất sử dụng, phương pháp tổng hợp	Khối lượng hạt	Chất hữu cơ, nồng độ	Hiệu suất phân hủy (%), thời gian chiếu sáng	Hằng số tốc độ k (giờ ⁻¹)	Tái sử dụng	Nguồn
Ti(SO ₄) ₂ và HAP từ xương cá tuyết, nung nhiệt 800°C (1,45 và 54% khối lượng TiO ₂)	4 g/l	Diclofenac, 5 mg/l	85% (4 giờ) 95% (24 giờ) Đèn XX-15 BLB UV, cường độ sáng 1,80 mW/cm ²	-	-	[6]
TiOCl và CaO để tạo HAP, thủy nhiệt 150°C (20% khối lượng TiO ₂)	1 g/l	Methyl violet, 20 mg/l thêm H ₂ O ₂ 3%	96,46% (120 phút, UV 20 W)	0,720	7 lần (mỗi chu kỳ 3 giờ), 96-93%	[7]
TiO ₂ : HAP từ Ca(OH) ₂ (tỷ lệ khối lượng 1:1), đồng kết tủa	-	Methylen xanh, 10 ppm	90% (180 phút, UV-Vis)	-	-	[15]
HAP (từ xương đùi cừu) Titanium isopropoxide (TTIP), tỷ lệ TTIP/HAP=2 ml/g. Sol-gel, nung nhiệt 500°C/120 phút	1 g/l	Methylen xanh, 20 μM	93% (250 phút, UV 12 W)	0,4458	10 lần (mỗi chu kỳ 4 giờ), 92,9-84,5%	[16]
HAP, từ Ca(NO ₃) ₂ , HAPTi30, thủy nhiệt từ TiCl ₃ , 150°C (30% khối lượng TiO ₂)	0,5 g/l	50 mg/l a) Methylen xanh b) Alizarin vàng G c) Xanh hồ thủy	a) 84,44% b) 96,00% c) 93,52% (180 phút, UV 9 W)	a) 0,5088 b) 0,9798 c) 0,7272	5 lần (mỗi chu kỳ 2 giờ)	Nghiên cứu này

lượng phẩm màu còn lại, từ đó tính hiệu suất phân hủy màu theo phương trình (2). Sau mỗi chu kỳ phơi sáng, bổ sung dung dịch phẩm màu gốc vào hệ để đưa về nồng độ đầu C_0 và lặp lại thí nghiệm. Từ kết quả thu được, đối với phẩm màu AYG, trong cả 5 lần tái sử dụng hàm lượng màu đều bị hấp phụ/phân hủy trên 90% (hiệu suất phân hủy màu đạt trung bình khoảng 91,3 đến 93,1%, hình 7A). Trong khi đó, với XHT, phần trăm màu phân hủy có xu hướng giảm dần. Ở lần tái sử dụng thứ 5, mức độ phân hủy màu XHT chỉ còn đạt trung bình khoảng 71,8% (hình 7B). Bảng 1 so sánh kết quả xử lý quang xúc tác của TiO_2/HAP với một số nghiên cứu khác nhau trên thế giới.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite HAP cố định TiO_2 (30% khối lượng) đã được chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất TiCl_3 và HAP (từ nguồn canxi nitrat). Vật liệu thu được với pha tinh thể thuộc cấu trúc lục phương đặc trưng của HAP; có hình thái dạng que, kích thước khoảng 100-150 nm, khá đồng đều, cùng với sự có mặt của các hạt nano TiO_2 bám dính và bao phủ xung quanh bề mặt HAP. Vật liệu TiO_2/HAP thể hiện tốt khả năng quang xúc tác phân hủy màu các chất màu với hiệu suất phân hủy khoảng 85% (methylen xanh); 96% (alizerin vàng G) và 94% (xanh hồ thủy) sau 3 giờ chiếu sáng dưới bức xạ tia UV công suất 9 W. Đánh giá khả năng tái sử dụng trong 5 chu kỳ liên tiếp/2 giờ chiếu sáng UV cho thấy vật liệu đáp ứng khá tốt trên phẩm màu alizerin vàng G, hiệu suất đạt trên 90% và duy trì ổn định. Phẩm màu xanh hồ thủy cho khả năng tái sử dụng vật liệu thấp hơn và suy giảm còn khoảng 71,8% sau 5 chu kỳ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. Wang, C. Li, X. Luan, et al. (2010), "Investigation on solar photocatalytic activity of TiO_2 loaded composite: $\text{TiO}_2/\text{skeleton}$, TiO_2/dens and TiO_2/HAP ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **320(1-2)**, pp.62-67, DOI: 10.1016/j.molcata.2010.01.004.

[2] M.T. Pham, D.C. Vu, T.T.H. Chu (2024), "Synthesis graphene quantum dots/ TiO_2 nanocomposite for rhodamine degradation", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **13(2)**, pp.129-134, DOI: 10.62239/jca.2024.048.

[3] D.L. Han, P.A. Cao, V. Cao, et al. (2021), "Preparation of the magnetic composite materials $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{hydroxyapatite}$ and its application for removal of 2,4-D and chrysoidine crystal", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **37(1)**, pp.35-43, DOI: 10.25073/2588-1140/vnunst.5110 (in Vietnamese).

[4] P. Xuchao, H. Yong, D.T. Semirumi, et al. (2023), "Development of cellulose/hydroxyapatite/ TiO_2 scaffolds for efficient removal of lead (II) ions pollution: Characterisation, kinetic analysis, and artificial neural network modeling", *International Journal of Biological Macromolecules*, **246**, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125630.

[5] K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, et al. (2023), "Epigrammatic progress on the photocatalytic properties of ZnO and TiO_2 based hydroxyapatite@photocatalyst toward organic molecules photodegradation: A review", *Journal of Water Process Engineering*, **53**, DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103682.

[6] S. Murgolo, I.S. Moreira, C. Piccirillo, et al. (2018), "Photocatalytic degradation of diclofenac by hydroxyapatite- TiO_2 composite material: Identification of transformation products and assessment of toxicity", *Materials*, **11**, DOI: 10.3390/ma11091779.

[7] I. Fatimah, H. Hidayat, P.W. Citradewi, et al. (2023), "Hydrothermally synthesized titanium/hydroxyapatite as photoactive and antibacterial biomaterial", *Heliyon*, **9(3)**, DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14434.

[8] T.Q. Tran, D. Pham Minh, T.S. Phan, et al. (2020), "Dry reforming of methane over calcium-deficient hydroxyapatite supported cobalt and nickel catalysts", *Chemical Engineering Science*, **228**, DOI: 10.1016/j.ces.2020.115975.

[9] R. Thapa, S. Maiti, T.H. Rana, et al. (2012), "Anatase TiO_2 nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of orange II, methyl orange and rhodamine B", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **363-364**, pp.223-229, DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.013.

[10] Q.L. Le, T.B.H. Tran, H.N. Xuan, et al. (2016), "Growth mechanism and stability of magnetite nanoparticles synthesized by the hydrothermal method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16(7)**, pp.7373-7379, DOI: 10.1166/jnn.2016.11110.

[11] B.G. Garcia, G.T. Tasso, Z.M.V. Boldrin (2014), "Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes", *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, **10**, pp.273-275, DOI: 10.5772/58333.

[12] R. Li, Q. Li, L. Zong, et al. (2013), "Ba $\text{TiO}_3/\text{TiO}_2$ heterostructure nanotube arrays for improved photoelectrochemical and photocatalytic activity", *Electrochimica Acta*, **91**, pp.30-35, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.073.

[13] A. Mariappan, P. Pandi, R. Rajeswarapalanichamy, et al. (2022), "Bandgap and visible-light-induced photocatalytic performance and dye degradation of silver doped HAP/ TiO_2 nanocomposite by sol-gel method and its antimicrobial activity", *Environmental Research*, **211**, DOI: 10.1016/j.envres.2022.113079.

[14] C. Vanitha, R. Abirami, S. Chandraleka, et al. (2023), "Green synthesis of photocatalyst hydroxyapatite doped TiO_2/GO ternary nanocomposites for removal of methylene blue dye", *Materials Today: Proceedings*, DOI: 10.1016/j.matpr.2023.02.354.

[15] M. Mirkovic, S. Filipovic, A. Kalijadis, et al. (2022), "Hydroxyapatite/ TiO_2 nanomaterial with defined microstructural and good antimicrobial properties", *Antibiotics*, **11**, DOI: 10.3390/antibiotics11050592.

[16] N. Singh, R. Chakraborty, R.K. Gupta (2018), "Mutton bone derived hydroxyapatite supported TiO_2 nanoparticles for sustainable photocatalytic applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6(1)**, pp.459-467, DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.027.