

## PROPERTIES OF APATITE WITH NITROGEN-DOPED TITANIUM DIOXIDE APPLIED TO REMOVE SOME ORGANIC COMPOUNDS FROM INDOOR AIR

Nguyen Thi Hue<sup>1,4\*</sup>, Nguyen Ha Giang<sup>1</sup>, Chu Viet Hai<sup>1</sup>, Nguyen Xuan Dat<sup>1</sup>,  
Khuc Nang Hieu<sup>2</sup>, Nguyen Thi Thu Thuy<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Environmental Technology – VAST, <sup>2</sup>Son La Pedagogical College,

<sup>3</sup>TNU - University of Science, <sup>4</sup>Graduate University of Science and Technology - VAST

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	17/8/2023	The purpose of this study is to present some properties of apatite-coated nitrogen-doped TiO <sub>2</sub> (Ap/N-TiO <sub>2</sub> ) with good photocatalytic activity in the visible light region and apply it to remove formaldehyde gas in indoor air. The morphology, elemental composition ratio as well as the surface area and average pore size of the materials were confirmed by SEM, EDX and BET, respectively. N is doped in the crystal of TiO <sub>2</sub> at a different molar ratios, the results showed that with a ratio of 2/1 (N/TiO <sub>2</sub> ), the mass percent of N that was injected into the TiO <sub>2</sub> crystal is the highest and the doping is the best compared to the remaining samples. In the visible light region (365 nm, 20 W), the N-doped Ap/TiO <sub>2</sub> sample has better photocatalytic activity than the undoped sample. Methylene blue solution with an initial concentration of 20 ppm was completely reduced after 120 minutes of illumination, while Formaldehyde at a concentration of 8 ppm, the treatment efficiency was only 78% after 26 hours. After treatment, the concentration of Formaldehyde reached the permissible standard QCVN 06:2009/BTNMT. Ap/N-TiO <sub>2</sub> materials will have great promise in reducing pollution by other harmful chemicals in the air environment.
Revised:	17/10/2023	
Published:	18/10/2023	
<b>KEYWORDS</b>		
Apatite		
TiO <sub>2</sub>		
Ap/N-TiO <sub>2</sub>		
Formaldehyde		
Methylene blue		

## TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU APATITE VỚI TITAN DIOXIT PHA TẠP NITƠ ỨNG DỤNG LOẠI BỎ MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ Ở KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ

Nguyễn Thị Huệ<sup>1,4\*</sup>, Nguyễn Hà Giang<sup>1</sup>, Chu Việt Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Đạt<sup>1</sup>,  
Khúc Năng Hiệu<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Thu Thúy<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Viện Công nghệ môi trường - Viện HLKH&CN Việt Nam, <sup>2</sup>Trường Cao đẳng Sư phạm Sơn La,

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên, <sup>4</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện HLKH&CN Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	17/8/2023	Mục đích của nghiên cứu này là đưa ra một số tính chất của TiO <sub>2</sub> pha tạp nitơ được phủ apatit (Ap/N-TiO <sub>2</sub> ) có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến và ứng dụng để loại bỏ khí formaldehyde trong không khí trong nhà. Hình thái, tỉ lệ thành phần nguyên tố cũng như diện tích bề mặt và kích thước trung bình lỗ xốp của vật liệu lần lượt được khẳng định bằng phổ SEM, EDX và BET. Nitơ được pha tạp vào tinh thể TiO <sub>2</sub> với các tỷ lệ mol khác nhau, kết quả cho thấy với tỷ lệ 2/1 (N/TiO <sub>2</sub> ) thì phần trăm khối lượng của N được đưa vào tinh thể TiO <sub>2</sub> là cao nhất và độ pha tạp là tốt nhất so với các mẫu còn lại. Trong vùng ánh sáng khả kiến (365 nm, 20 W), mẫu Ap/TiO <sub>2</sub> được pha tạp N có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn mẫu không pha tạp. Dung dịch Metylene xanh có nồng độ ban đầu là 20 ppm đã bị khử hoàn toàn sau 120 phút chiếu sáng, trong khi Formaldehyde nồng độ 8 ppm, hiệu quả xử lý chỉ đạt 78% sau 26 giờ. Sau xử lý, nồng độ Formaldehyde đạt quy chuẩn cho phép QCVN 06:2009/BTNMT. Vật liệu Ap/N-TiO <sub>2</sub> sẽ có nhiều triển vọng trong giảm thiểu ô nhiễm bởi các hóa chất độc hại khác trong môi trường không khí.
Ngày hoàn thiện:	17/10/2023	
Ngày đăng:	18/10/2023	
<b>TỪ KHÓA</b>		
Apatite		
TiO <sub>2</sub>		
Ap/N-TiO <sub>2</sub>		
Formaldehyde		
Metylen xanh		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8570>

\* Corresponding author. Email: [nthue2003@gmail.com](mailto:nthue2003@gmail.com)

## 1. Giới thiệu

Formaldehyde (HCHO) có trong khói động cơ, khói thuốc lá, khói đốt gỗ, dầu và khí hóa lỏng. Ngoài ra, formaldehyde còn hiện diện trong các sản phẩm đã qua chế biến như gỗ ép, sơn và dầu bóng, keo, vải, chất chống cháy và các chất bảo quản và chất cách ly (trong thực phẩm). Trong không khí, ở điều kiện bình thường, HCHO thường có nồng độ cỡ 0,03 ppm, lớn hơn 0,1 ppm HCHO có thể gây ho và dị ứng da, nồng độ 0,3 ppm trở lên có thể gây chảy nước mắt và từ 2-3 ppm gây đau rát cho mắt, mũi và họng. Tổ chức IARC (International Agency for Research on Cancer) trực thuộc WHO, từ năm 2004 đã xếp HCHO vào nhóm 1 của các chất gây ung thư (carcinogenic) cho người [1]. Formaldehyde có thể gây ung thư vòm họng, ung thư thanh quản và hệ hô hấp. Do HCHO không tồn tại ở dạng đơn chất mà tồn tại ở dạng dung dịch hay các hợp chất khác và chỉ hóa hơi khi có điều kiện thích hợp (độ ẩm và nhiệt độ tăng), vì thế nồng độ HCHO trong không khí trong nhà luôn cao hơn ở ngoài trời. Sự nhiễm HCHO đối với sức khỏe con người là liên tục và có tính tích lũy. Để loại bỏ HCHO ra khỏi môi trường, người ta đã sử dụng phương pháp hấp phụ với vật liệu là than hoạt tính. Than hoạt tính có thể hấp phụ một lượng ít HCHO do chúng có cấu tạo lỗ xốp, nhưng chính chúng cũng có thể giải phóng HCHO nếu không được thay thường xuyên, thậm chí là giải phóng cả các chất độc khác. Một số máy lọc không khí trong nhà chỉ xử lý được bụi mịn PM 2.5 mà không hiệu quả với HCHO. Công nghệ mới hiện nay được áp dụng là chuyển hóa HCHO với xúc tác  $\text{TiO}_2$  gián đoạn (continuous fixed bed reactor) sử dụng nguồn sáng UV nhưng hiệu quả không được cao [2], [3]. Sử dụng  $\text{TiO}_2$ -P25 dạng tấm kim loại có tấm kẽm với tỉ lệ Zn/Ti là 0,5% và nung ở  $500^\circ\text{C}$  cho hiệu quả xử lý HCHO lên tới 98%, phương pháp quang xúc tác cho hiệu quả xử lý HCHO cao gấp 1,6 lần phương pháp hấp phụ [4].  $\text{TiO}_2$  dạng ống (TNTs) điều chế từ  $\text{TiO}_2$  - P25 bằng phương pháp thủy nhiệt biến tính bằng muối kẽm với tỷ lệ mol Zn/Ti = 1% nung ở  $400^\circ\text{C}$  cho hiệu quả xử lý HCHO ở nồng độ thấp trung bình đạt từ 85% - 91% với nồng độ đầu ra đáp ứng được tiêu chuẩn của Cơ quan quản lý an toàn và sức khỏe nghề nghiệp (OSHA) [5].

Xanh metylen (MB) có công thức phân tử là  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , là một chất màu xanh đậm thuộc họ thiôzin, phân ly dưới dạng cation. MB là một hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành nhuộm vải, nilon, da, gỗ,... MB đã được sử dụng làm chất chỉ thị để phân tích một số nguyên tố cho phương pháp động học. Trong hóa học phân tích, MB được sử dụng như một chất chỉ thị và trong công nghệ xử lý các chất hữu cơ mang màu thì MB hay được sử dụng nhiều nhất.

Apatit (viết tắt Ap) có độ xốp cao và tính hấp phụ cao nên dễ dàng hấp phụ các chất ô nhiễm nên được ứng dụng nhiều trong công nghệ y sinh nhưng Ap không có khả năng khử được chúng, trong khi đó  $\text{TiO}_2$  lại có đặc tính xúc tác rất cao nếu được kích hoạt bằng nguồn năng lượng thích hợp nhưng khả năng hấp phụ của  $\text{TiO}_2$  lại kém. Sử dụng nguồn sáng UV, vật liệu tổ hợp Ap với  $\text{TiO}_2$  (Ap/ $\text{TiO}_2$ ) có cả hai tính chất trên nên có thể loại bỏ các chất ô nhiễm rất tốt, vật liệu mang tính thân thiện môi trường [6] – [8].  $\text{TiO}_2$  pha tạp (doping) các nguyên tố kim loại, phi kim hay đất hiếm làm tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng nhìn thấy [9], [10].

Tuy nhiên hạn chế của vật liệu là phải dùng nguồn sáng UV, để khắc phục vấn đề này, trong bài báo này, nhóm nghiên cứu đã pha tạp (doping) nitơ vào tinh thể  $\text{TiO}_2$  (N- $\text{TiO}_2$ ) để tạo vật liệu có thể sử dụng nguồn ánh sáng nhìn thấy mà vẫn mang hiệu quả xúc tác hấp phụ cao để xử lý các chất hữu cơ trong môi trường không khí. Đây là phương pháp được đánh giá là hiệu quả nhất trong kiểm soát tốt chất vi ô nhiễm có độc tính cao [11], [12]. Ví dụ như: các khí NO, CO có nồng độ 7 ppm, sau 5 giờ dùng Ap/N- $\text{TiO}_2$  đã bị khử hoàn toàn [13], [14]. Tương tự, benzen, toluen và xylen với nồng độ trong môi trường không khí tương ứng là  $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  và  $900\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  chỉ sau 10 giờ chiếu sáng, nồng độ xylen giảm xuống còn  $140\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , benzen đạt QCVN 05: 2013/BTNMT cho phép, toluen còn  $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  [15], [16].

Chính vì lý do như vậy nên mục đích của bài báo này là (1) đánh giá đặc trưng, tính chất quang xúc tác của vật liệu Ap/N- $\text{TiO}_2$  có cấu trúc tinh thể hoạt động tốt trong vùng ánh sáng khả kiến và - (2) thử nghiệm xử lý Formaldehyde (HCHO) trong hệ thử nghiệm (test box) dung tích  $1\ \text{m}^3$ .

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Các muối NaCl, KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  và  $NaHCO_3$  từ hãng Merck, Đức được sử dụng để tạo dung dịch Apatit. Nghiên cứu tạo Ap đã được thảo luận trong các nghiên cứu trước đó của nhóm tác giả [9].  $TiO_2$  có nguồn gốc từ hãng Degusa P25 (Đức) được kí hiệu là  $TiO_2$ -P25 và  $TiO_2$  thương mại (AT- 02, Trung Quốc) với thành phần 100% Anatase, kích thước cỡ 100 nm, kí hiệu là  $TiO_2$ . Ure là hóa chất của hãng Merck, Đức dùng để pha tạp N vào tinh thể  $TiO_2$ .

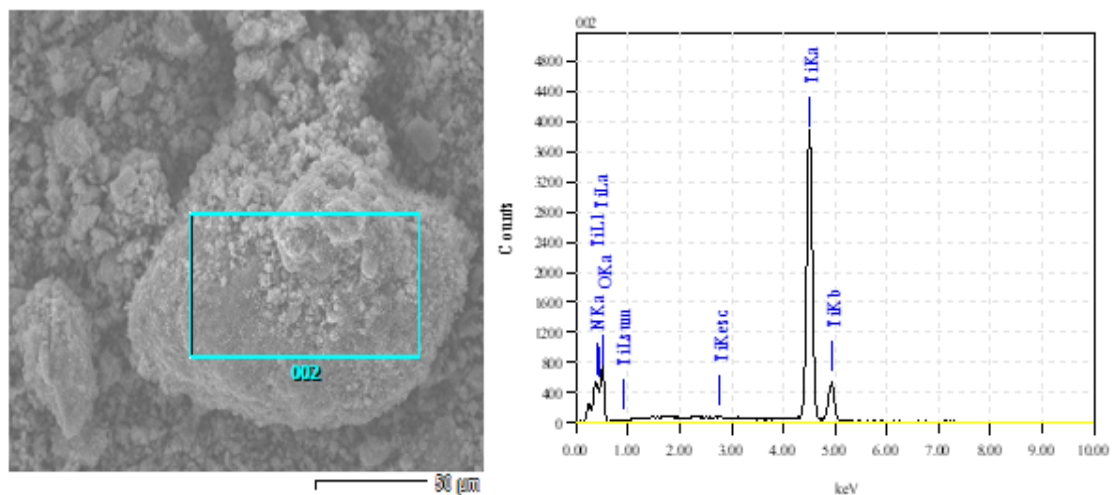
Để tổng hợp Ap/N- $TiO_2$  dạng bột, thí nghiệm tiến hành như sau: Lấy 20 gram  $TiO_2$  (AT- 02) cho vào dung dịch KOH nồng độ 10M, tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ  $200^\circ C$  trong thời gian 2 giờ, lọc và lấy phần trên giấy lọc, sau đó đem nung ở nhiệt độ  $600^\circ C$  trong thời gian 4 giờ. Trộn phân sau nung với ure ( $CH_4N_2O$ ) và nghiền mịn trong cối mã nã sẽ hình thành N- $TiO_2$ . Đổ hỗn hợp bột sau khi nghiền vào 1 lít dung dịch Ap (dung dịch Ap được pha chế theo tỉ lệ nồng độ mol/L lần lượt là NaCl: KCl:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ :  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ :  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ :  $NaHCO_3$  = 142: 1,5: 25: 103: 10: 2). Tiếp theo ủ nhiệt ở  $37^\circ C$  trong thời gian 6 giờ. Lọc và bỏ dung dịch, làm khô hỗn hợp này ở nhiệt độ  $60^\circ C$  thu được bột Ap/N- $TiO_2$ .

Để so sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu, các mẫu gồm Ap/N- $TiO_2$  đã được tạo ra từ  $TiO_2$  thương mại Trung Quốc (AT 02) và Ap/ $TiO_2$  - P25 từ  $TiO_2$  -P25 degusa (Đức). Các thí nghiệm xử lý HCHO được tiến hành trong buồng thử nghiệm có dung tích  $1 m^3$  (gọi là testbox) có quạt hút, 4 đèn UV 365 nm, cường độ 20W được bố trí cách nhau để phân bố đều ánh sáng trong testbox, vật liệu được kẹp trong các giá đỡ và được dàn đều 2 bên song song với đèn, khoảng cách từ vật liệu đến nguồn sáng là 30 cm. Khí HCHO được đưa vào và lấy ra từ testbox nhờ van hút. HCHO nồng độ 1000 mg/L được đưa vào trong testbox với tốc độ dòng khí là 4 L/min, thời gian 30 phút (thời gian này đủ để HCHO ở dạng khí phủ đầy trong testbox). Các viên gạch có kích thước 40 cm x 40 cm x 2 cm đã được phủ Ap/N- $TiO_2$  được đưa vào thử nghiệm.

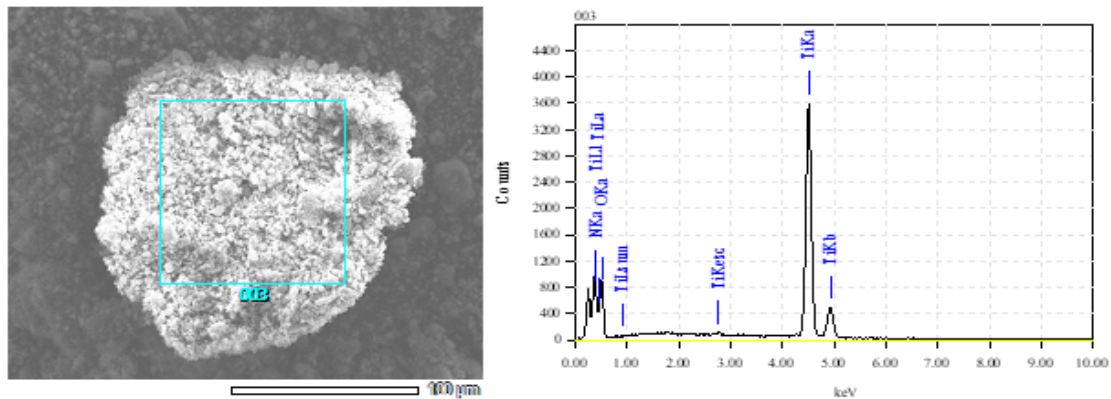
Hình thái vật liệu được đánh giá qua ảnh SEM (Hitachi S - 4800), thành phần các nguyên tố trong vật liệu được đánh giá qua EDS (JED-2300 JEOL). Diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp trung bình, đường đẳng nhiệt hấp phụ Nitơ được đo bằng phương pháp BET (3FLEX 3500).

## 3. Kết quả và thảo luận

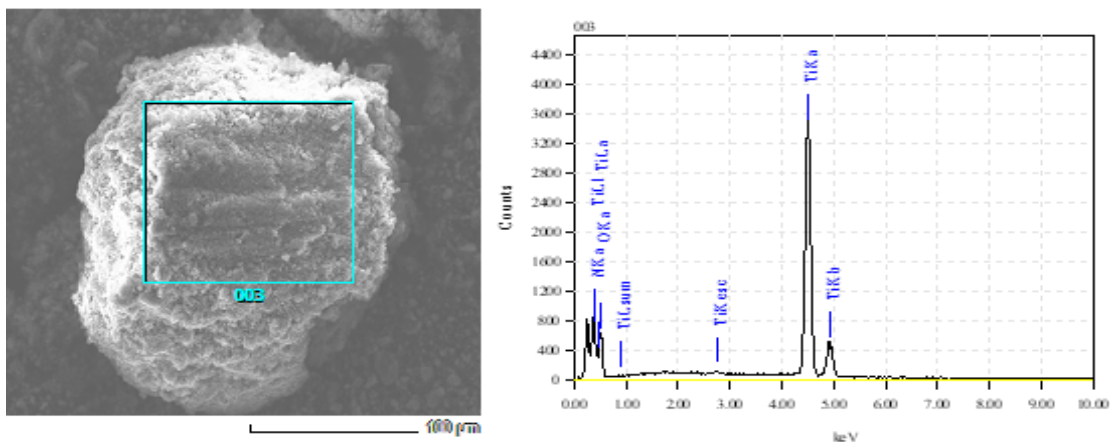
### 3.1. Đặc tính quang xúc tác của mẫu đã được tổng hợp



Hình 1a. Ảnh SEM và phổ EDS của mẫu N- $TiO_2$  tỉ lệ 1:1



**Hình 1b.** Ảnh SEM và phổ EDS của mẫu N-TiO<sub>2</sub> tỉ lệ 2:1



**Hình 1c.** Ảnh SEM và phổ EDS của mẫu N-TiO<sub>2</sub> tỉ lệ 3:1

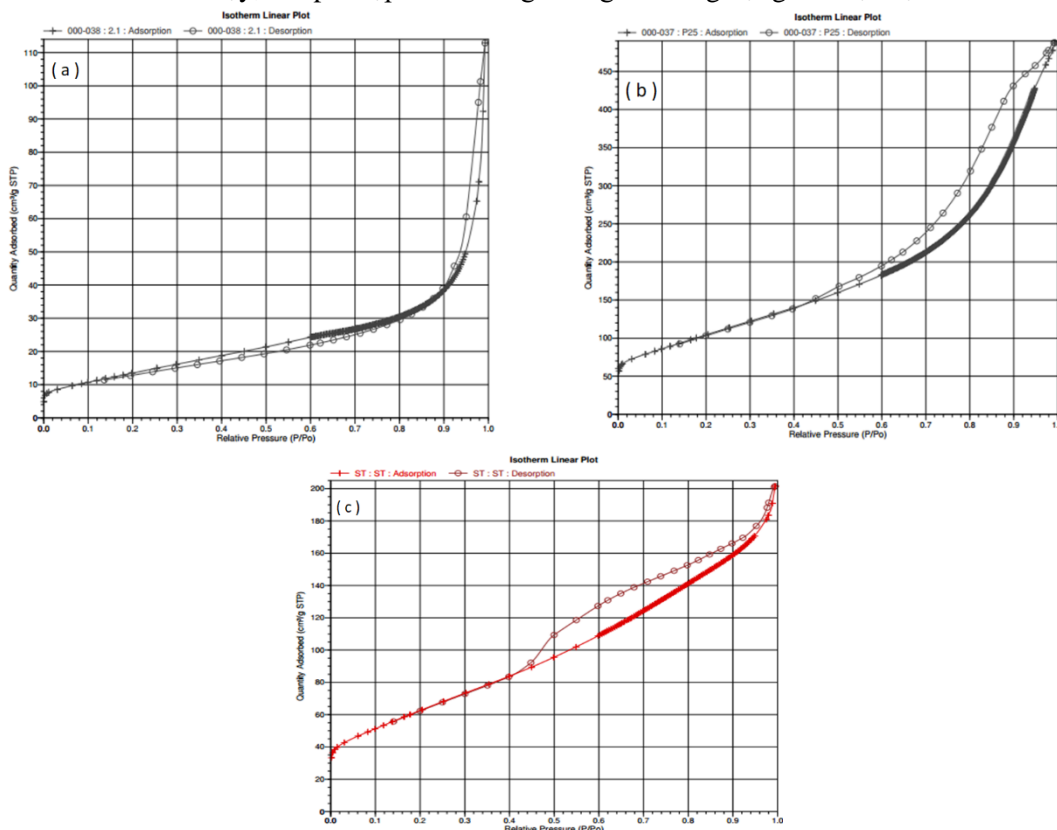
Thay đổi tỉ lệ số mol N thêm vào trong mẫu TiO<sub>2</sub> với tỉ lệ N: TiO<sub>2</sub>=1:1; 2:1 và 3:1. Kết quả chụp SEM và phổ tán sắc năng lượng (EDS) của mẫu N-TiO<sub>2</sub> tỉ lệ 1:1 được thể hiện trong hình 1a, mẫu N-TiO<sub>2</sub> tỉ lệ 2:1 trong hình 1b và mẫu N-TiO<sub>2</sub> tỉ lệ 3:1 trong hình 1c. Từ hình 1(a-c) cho thấy, các hạt TiO<sub>2</sub> rất đồng đều đối với tất cả các mẫu, mẫu có tỉ lệ 2:1 cho các hạt tinh thể TiO<sub>2</sub> rõ nét và đều nhất. So sánh phổ tán sắc năng lượng (EDS) cho thấy, nguyên tố N có mặt trong cả 3 mẫu và thành phần N chiếm tỉ lệ nhiều nhất trong mẫu có tỉ lệ 2:1. Vì vậy, N đã có mặt trong tinh thể TiO<sub>2</sub> với tỉ lệ 2:1 là tốt nhất.

**Bảng 1.** Tỉ lệ (%) khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố trong tinh thể TiO<sub>2</sub> khi được pha tạp N với tỉ lệ khác nhau

Tỉ lệ mol N-TiO <sub>2</sub>	Nguyên tố	N	O	Ti
1:1	Khối lượng (%)	3,81	40,51	55,68
	Nguyên tử (%)	6,86	63,83	29,31
2:1	Khối lượng (%)	9,97	44,21	45,82
	Nguyên tử (%)	16,06	55,73	28,21
3:1	Khối lượng (%)	9,93	39,33	50,74
	Nguyên tử (%)	16,77	58,17	25,06

Bảng 1 là tỉ lệ (%) khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố trong tinh thể TiO<sub>2</sub> khi được pha tạp N với tỉ lệ khác nhau. Nhìn bảng này ta thấy, ở tỉ lệ pha tạp 2:1, mẫu nhận được có % khối lượng N được đưa vào tinh thể chiếm tỉ lệ cao nhất và % nguyên tử Ti chênh lệch không đáng kể so với 2 mẫu còn lại. Như vậy, có thể thấy sự pha tạp Nitơ vào trong tinh thể TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ N: TiO<sub>2</sub> =2:1 là tốt nhất.

Hình 2 (a-c) là đường đẳng nhiệt giải hấp phụ Nitơ của các mẫu  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (hình 2a),  $\text{N-TiO}_2$  (hình 2b) và  $\text{Ap/N-TiO}_2$  (hình 2c). Từ kết quả phân tích BET (Bảng 2) ta thấy, mẫu sau khi phủ Apatit có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với ban đầu. Mẫu  $\text{N-TiO}_2$  có diện tích bề mặt riêng là  $231\text{m}^2/\text{g}$ , kích thước trung bình lỗ xốp là  $53,5225\text{Å}$ . Mẫu  $\text{Ap/N-TiO}_2$  có diện tích bề mặt riêng là  $385\text{m}^2/\text{g}$ , kích thước trung bình lỗ xốp là  $78,3929\text{Å}$  lớn hơn khoảng 7 lần so với diện tích bề mặt của  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Như vậy, khi pha tạp N đã làm gia tăng tính ứng dụng của vật liệu.



**Hình 2.** Đường đẳng nhiệt giải hấp phụ  $\text{N}_2$  của các mẫu  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (a);  $\text{N-TiO}_2$  (b) và  $\text{Ap/N-TiO}_2$  (c)

**Bảng 2.** So sánh diện tích bề mặt, thể tích xốp của các mẫu  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{N-TiO}_2$  và  $\text{Ap/N-TiO}_2$

TT	Tên mẫu	Diện tích bề mặt ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Thể tích xốp ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Kích thước lỗ xốp trung bình ( $\text{Å}$ )
		Đơn điểm	BET		
1	$\text{N-TiO}_2$	223,3190	231,6817	0,310005	53,5225
2	$\text{Ap/N-TiO}_2$	372,5926	385,5110	0,755533	78,3929
3	$\text{TiO}_2\text{-P25}$	49,2087	51,9464	0,170603	

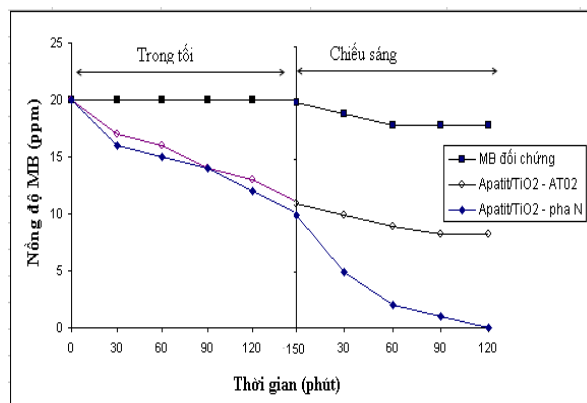
### 3.2. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong xử lý hợp chất hữu cơ

#### 3.2.1. Đối với metylen xanh (MB)

Thử nghiệm khả năng quang xúc tác của các vật liệu Apatit/ $\text{TiO}_2$  - AT02 và Apatit/ $\text{N-TiO}_2$  (kí hiệu Apatit/ $\text{TiO}_2\text{-phaN}$ ) trong phân hủy chất hữu cơ. Các thí nghiệm sử dụng dung dịch metylen xanh (MB) là chất đại diện cho nhóm hữu cơ mang màu. MB có nồng độ ban đầu là 20 ppm, kết quả được chỉ ra ở hình 3.

Trong điều kiện tối, khả năng hấp phụ MB của mẫu Apatit/ $\text{TiO}_2$  - AT02 và mẫu Apatit/ $\text{TiO}_2\text{-phaN}$  là tương đương nhau. Trong điều kiện tối, dung dịch MB không thay đổi nồng độ nhưng khi được chiếu sáng, nồng độ MB có chút giảm nhưng không đáng kể. Mẫu  $\text{Ap/TiO}_2\text{-AT02}$  phân hủy MB rất chậm, sau 120 phút mới xử lý được 18% MB, trong khi đó mẫu Apatit/ $\text{TiO}_2\text{-phaN}$

đã phân hủy hoàn toàn MB. Điều này có thể giải thích rằng, Apatit/TiO<sub>2</sub> - pha N hoạt động trong vùng sáng khả kiến (vùng 365 nm) tốt hơn nên hiệu suất phân hủy MB là cao hơn vật liệu Apatit/TiO<sub>2</sub> -AT 02.



Hình 3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của các mẫu (chỉ có MB, Ap/TiO<sub>2</sub> và Ap/TiO<sub>2</sub> pha N)

### 3.2.2. Đối với Formaldehyde (HCHO)

Dung dịch Ap/N-TiO<sub>2</sub> (pha 20 gram Ap/N-TiO<sub>2</sub> trong 1L nước cất có chứa 3% keo acrylic để dung dịch không sa lắng) được phun đều trên các viên gạch. Để ngoài không khí khoảng 4-5 giờ, sau đó đưa các viên gạch vào testbox. Các mẫu gồm (1) 1 đèn + 2 viên gạch phủ Ap/N-TiO<sub>2</sub> và (2) 1 đèn + 4 viên gạch phủ Ap/N-TiO<sub>2</sub>. Nồng độ HCHO ban đầu là 8 ppm. Đánh giá về tương quan giữa khối lượng vật liệu và nồng độ của HCHO được thể hiện trong Bảng 3.

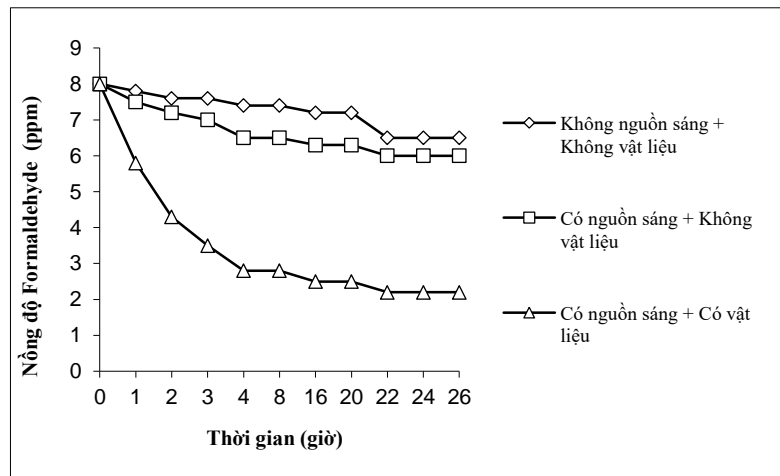
Từ kết quả trong bảng 3 cho thấy, nồng độ HCHO giảm rõ rệt sau khi tăng số lượng vật liệu. Cùng nguồn sáng như nhau nhưng sau 8 giờ chiếu sáng, nồng độ HCHO giảm 79,97% khi sử dụng 2 viên gạch phủ Ap/N-TiO<sub>2</sub> và giảm 88,65% khi sử dụng 4 viên gạch phủ Ap/N-TiO<sub>2</sub>. Như vậy, khi tăng lượng vật liệu thì nồng độ HCHO bị giảm rõ rệt.

Bảng 3. Nồng độ HCHO thay đổi theo khối lượng vật liệu

Thời gian (giờ)	Nồng độ HCHO ban đầu 400 (ug/m <sup>3</sup> )	
	2 viên phủ Ap/N-TiO <sub>2</sub>	4 viên phủ Ap/N-TiO <sub>2</sub>
0,5	350,07	290,12
1	280,10	245,44
2	220,35	150,26
4	160,42	72,38
6	120,56	50,03
8	80,11	41,40

So sánh khả năng xử lý HCHO, các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ HCHO tương tự (hình 4) trong các điều kiện khác nhau như (1) Không nguồn sáng + không vật liệu; (2) Có nguồn sáng + không vật liệu và (3) Có nguồn sáng + Ap/N-TiO<sub>2</sub>. Kết quả là, nồng độ HCHO giảm không đáng kể đối với mẫu không nguồn sáng + không vật liệu; giảm 10% với mẫu có nguồn sáng + không vật liệu và giảm 78% đối với mẫu có nguồn sáng + Ap/N-TiO<sub>2</sub>. Mẫu có nguồn sáng + không vật liệu có sự giảm HCHO một lượng nhỏ có thể là do môi trường tăng nhiệt khi chiếu sáng trong không gian kín nên HCHO bị phân hủy một phần.

Như vậy, dung dịch Apatit được phủ trên các vật liệu có chứa TiO<sub>2</sub> pha tạp Nitơ có triển vọng xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ xuống dưới mức cho phép theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về một số chất độc hại trong môi trường không khí xung quanh QCVN 06:2009/BTNMT.



**Hình 4.** Đánh giá khả năng khử HCHO bằng Ap/N-TiO<sub>2</sub> (điều kiện: không nguồn sáng + không vật liệu; có nguồn sáng + không vật liệu; có nguồn sáng + Ap/N-TiO<sub>2</sub>)

#### 4. Kết luận

Việc pha tạp N vào TiO<sub>2</sub> đã làm tăng khả năng làm việc của vật liệu sang vùng ánh sáng khả kiến. Ap/N-TiO<sub>2</sub> ở dạng dung dịch được sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau. Ap/N-TiO<sub>2</sub> có nhiều hứa hẹn trong xử lý các hóa chất độc hại khác trong môi trường không khí. Mặc dù chưa tính toán chi tiết về diện tích tiếp xúc của vật liệu với môi trường nhiễm HCHO nhưng qua kết quả trên đã chứng tỏ được khả năng xử lý HCHO của vật liệu Ap/N-TiO<sub>2</sub> trong vùng ánh sáng khả kiến và cho thấy tính khả thi của vật liệu ở quy mô thực tế. Vật liệu Ap/N-TiO<sub>2</sub> có thể xử lý ô nhiễm xuống dưới mức cho phép theo QCVN 06:2009/BTNMT về một số chất độc hại trong môi trường không khí.

#### Lời cảm ơn

Bài báo được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ chương trình nghiên cứu phát triển sản phẩm thương mại cấp Viện HLKH&CN Việt Nam, mã số UDSPTM.03/22-23. Tập thể tác giả trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện HLKH&CN Việt Nam.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES -

- [1] H. Needleman, "The international agency for research cancer and obligate transparency," *IARC*, vol. 6, no. 12, pp. 920-921, 2005.
- [2] M. D. G. D. Luna, M. T. Laciste, N. Tolosa, and M. C. Lu, "Effect of catalyst calcination temperature in the visible light photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde by multi-element doped titanium dioxide," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 15, pp. 15216-15225, 2018.
- [3] Z. Zhang, S.-W. Cao, Y. Liao, and C. Xue, "Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO<sub>2</sub> nanofibers toward high-yield hydrogen production," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 204 – 209, 2015.
- [4] H. M. L. Nguyen, T. M. L. Tran, T. T. T. Vu, and N. H. Nguyen, "Research on synthesis of metal-impregnated TiO<sub>2</sub> materials to treat Formaldehyde vapor," *Journal of Transportation Science and Technology*, vol. 32-05, pp. 53-59, 2019.
- [5] T. T. T. Vu, H. M. L. Nguyen, and N. H. Nguyen, "Research and application of modified tube-shaped TiO<sub>2</sub> material to treat HCHO in the air," *Journal of Environment*, vol. 3, pp. 3-6, 2020.
- [6] M. Iwasaki, Y. Miyamoto, S. Ito, T. Furuzono, and W.-K. Park, "Fabrication of platy apatite nanocrystals loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles by two-step emulsion method and their photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 537 – 540, 2008.

- [7] T. H. Nguyen, and T. A. T. Ma, "Study on fabrication of apatite/TiO<sub>2</sub> suspension and assessment of its ability of disintegrating toxic substances in the air environment," *The 3rd International Workshop on Nanotechnology and Application*, Vung Tau, Vietnam, 2011, pp. 960 - 963.
- [8] W. Kang, V. Lauruengtana, S. Surassmo, and U. Ruktanonchai, "Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications, Nanomedicine Nanotechnology," *Biol. Med.*, vol. 5, no. 2, pp. 240 -249, 2009.
- [9] T. N. T. Do, H. N. Nguyen, T. H. Nguyen, M. K. Nguyen, and Q. D. Ngo, "Research on manufacturing Nano TiO<sub>2</sub> modified with rare earth elements and the material's ability to treat color in water," *Journal of Natural Resources and Environment*, vol. 14, no. 340, pp. 54-56, 2020.
- [10] T. N. T. Dang, T. H. Nguyen, T. S. Nguyen, D. D. Nguyen, D. T. Nguyen, and H. N. Nguyen, "Preparation and photocatalytic characterization of modified TiO<sub>2</sub>/Nd/rice husk ash nanomaterial for Rifampicin removal in aqueous solution," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, special issue of Green Analytical Methods and nanomaterials for sample preparation 2021, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/2084906.
- [11] R. A. R. Monteiro, "N-modified TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity towards diphenhydramine degradation and Escherichia coli inactivation in aqueous solutions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 66 - 74, 2015.
- [12] T. H. Nguyen, M. N. Nguyen, T. H. Nguyen, and N. Negishi, "Photocatalytic degradation of formic acid in aqueous with Ni doped TiO<sub>2</sub> coated on silicagel," *VN. J. Sci &Tech*, vol. 55, no. 4C, pp. 174 - 179, 2017.
- [13] T. N. L. Nguyen, T. H. Nguyen, and T. V. Nguyen, "Research on the fabrication of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials and treatment of NO, CO in the air," *J. Vietnam Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 19 - 23, 2011.
- [14] 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.*, vol.106, no. 3, pp. 398 - 404, 2011.
- [15] T. H. Nguyen, and T. A. T. Ma, "Study on treatment of benzene, toluene and xylene in air environment by apatite/TiO<sub>2</sub> nano paint," *J. Vietnam Sci. Technol.*, vol. 50, no. 2B, pp. 213 - 220, 2012.
- [16] W. Liang, H. He, and J. Li, *Photo-catalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) over titanium dioxide thin film*, INTECH Open Access Publisher, 2012.