



ĐÁNH GIÁ ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO_2 /HYDROXYAPATITE TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Nguyễn Thị Trúc Linh*

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài: 31-10-2017; ngày nhận bài sửa: 21-11-2017; ngày duyệt đăng: 20-12-2017

TÓM TẮT

Vật liệu quang xúc tác TiO_2 /HAp được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt chứa đồng thời hai pha tinh thể anatase và hydroxyapatite. Kích thước tinh thể của TiO_2 anatase trong các mẫu TiO_2 /HAp khoảng 28 nm, trong khi đó kích thước hạt sơ cấp được quan sát trên ảnh SEM khoảng 50-70 nm. Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được khảo sát thông qua sự phân hủy metilen xanh (nồng độ đầu $67\mu\text{M}$) trong dung dịch theo thời gian. Hàm lượng MB trong dung dịch suy giảm 93% sau 100 phút chiếu UV-A với lượng chất quang xúc tác TiO_2 /HAp là 1g/L.

Từ khóa: phương pháp thủy nhiệt, quang xúc tác, TiO_2 , Hydroxyapatite.

ABSTRACT

Evaluation of the characteristics and photocatalytic activity of TiO_2 /Hydroxyapatite material synthesized by hydrothermal method

The TiO_2 /HAp photocatalytic materials synthesized by hydrothermal method have phases of TiO_2 anatase and hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, simultaneously. The crystalline size of TiO_2 anatase is around 28 nm, while its particle size observed by SEM image is around 50-70 nm. The photocatalytic activity of the materials is determined by the decomposition of methylene blue (MB) in aqueous solution (the original concentration of $67\mu\text{M}$). The amount of MB reduces 93% after UV-A irradiation for 100 mins in the solution having the amount of TiO_2 /HAp 1g/L.

Keywords: Hydrothermal method, photocatalytic, TiO_2 , Hydroxyapatite.

1. Mở đầu

Hiệu quả của quá trình quang hóa xúc tác trên TiO_2 phụ thuộc vào khả năng hấp phụ của chất hữu cơ trên bề mặt TiO_2 . Sự hấp phụ có thể được tăng lên bằng cách sử dụng cấu trúc composite, bao gồm thành phần có đặc tính hấp phụ và thành phần quang xúc tác. Trong số các vật liệu mới có khả năng gắn kết với TiO_2 để tạo thành hệ vật liệu vừa có khả năng hấp phụ, vừa có hoạt tính quang xúc tác được biết đến trong thời gian gần đây là Hydroxyapatite (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). HAp có thành phần và cấu trúc tương tự với apatite trong cơ thể sinh vật, được nghiên cứu ứng dụng trong cả hai lĩnh vực: y sinh và xúc tác [1-2]. Có nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu quang xúc tác TiO_2 /HAp, như

* Email: linhntt@hcmup.edu.vn

phương pháp kết tủa, thủy nhiệt, sol gel, phún xạ plasma... Mỗi phương pháp đều có các ưu nhược điểm riêng, sản phẩm TiO_2/HAp thu được cũng có đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác khác nhau. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn phương pháp thủy nhiệt cho quá trình điều chế vật liệu TiO_2/HAp vì sản phẩm được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt thường đồng đều, có độ kết tinh cao và phân bố rộng về kích thước của tinh thể [3]. Để chế tạo vật liệu TiO_2/HAp bằng phương pháp thủy nhiệt, người ta có thể đi từ các tiền chất CaCO_3 và phức Titan amin tại các khoảng nhiệt độ phản ứng 120°C - 180°C [4]; hay như trong công trình của M. Ueda và các cộng sự [5] đã kết hợp hai quá trình thủy nhiệt và kết tủa để tạo lớp phủ HAp trên bề mặt TiO_2 . Nghiên cứu này đã chỉ ra điểm khác biệt giữa hai trường hợp tạo kết tủa HAp trong điều kiện tối và chiếu xạ UV, có liên quan đến các nhóm liên kết Ti-OH hoặc Ti-O trên bề mặt TiO_2 . Một nghiên cứu khác của Masanobu Kamitakahara và cộng sự [6] đã điều chế HAp dạng hạt bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó được ngâm trong dung dịch muối của Ti và xử lý thủy nhiệt ở 200°C trong 6h. Dung dịch muối của Ti được điều chế bằng cách hòa tan 0,25 g Ti trong hỗn hợp chứa NH_3 28% và H_2O_2 30%. Sản phẩm được chứng minh là có hoạt tính quang xúc tác cao hơn của TiO_2 . Phương pháp này hay ở điểm khi hòa tan HAp dạng hạt trong dung dịch muối của Ti, muối này sẽ lắng phủ trên bề mặt của hạt HAp và bị phân hủy nhiệt chuyển hóa thành TiO_2 anatase sau đó. Nhìn chung, phương pháp tỏ ra khá hiệu quả để tổng hợp vật liệu quang xúc tác TiO_2/HAp ; tuy nhiên, quá trình hòa tan trực tiếp bột titan kim loại trong hỗn hợp chứa NH_3 28% và H_2O_2 30% thường không hoàn toàn, do đó sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình tổng hợp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu TiO_2/HAp bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguyên liệu đầu là metatitanic acid rắn. Đặc trưng cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu TiO_2/HAp đã được xác định bằng các phương pháp hóa lý thích hợp.

2. Thục nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu TiO_2/HAp

Nguyên liệu đầu metatitanic acid ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) được tổng hợp từ dung dịch titanyl sunfate theo quy trình được trình bày trong các báo cáo [7, 8]. Tất cả các mẫu đều là hóa chất phân tích, xuất xứ Ấn Độ. Hai chuỗi thí nghiệm được thực hiện:

Chuỗi 1: Một lượng xác định bột $\text{TiO}(\text{OH})_2$ được phân tán trong dung dịch chứa $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, khuấy trộn mạnh trong 1h tạo ra huyền phù. Sau đó cho huyền phù, dung dịch chứa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ và EDTA (có tỉ lệ mol Ca/P 1,67) vào bình phản ứng thủy nhiệt, gia nhiệt đến 180°C và duy trì chế độ nhiệt ổn định trong 3h. *Kí hiệu mẫu TiO_2/HAp -EDTA.*

Chuỗi 2: Điều chế hydroxyapatite: Cho các thể tích bằng nhau của dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,2M và dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,12M (tỉ lệ mol Ca/P là 1,67) vào becher có dung tích 1000ml đặt trên máy khuấy từ. Hiệu chỉnh pH ≥ 9 bằng dung dịch NH_3 5%.

Khuấy hỗn hợp liên tục trên máy khuấy từ trong 120 phút, sau đó lọc, rửa kết tủa bằng nước cất. Xác định độ ẩm của sản phẩm.

Phân tán một lượng xác định hydroxyapatite (chưa nung) và bột metatitanic acid (chưa nung) trong 40 ml nước tạo huyền phù. Cho huyền phù vào bình phản ứng thủy nhiệt, gia nhiệt đến 180°C và duy trì chế độ nhiệt ổn định trong 3h. *Kí hiệu mẫu TiO₂/HAp-NH₃*.

Kết tủa trong hai trường hợp được lọc và rửa bằng dung môi nước và ethanol, sấy ở 65°C trong 24h và được nung trong không khí, ủ 2h ở 750°C, tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút với cùng điều kiện nung TiO(OH)₂ và hydroxyapatite độc lập (mẫu đối chiếu).

Bình phản ứng thủy nhiệt được chế tạo từ Teflon, có dung tích 100ml, được bọc bên ngoài là hợp kim chịu được áp suất dư lên đến 6 atm.

2.2. *Xác định đặc trưng của vật liệu TiO₂/HAp*

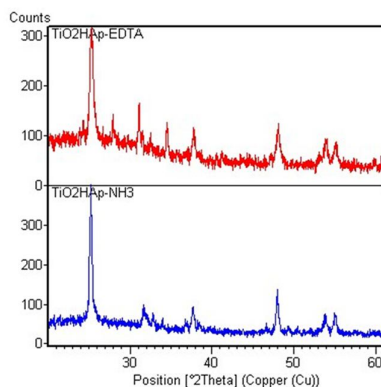
Thành phần pha của vật liệu TiO₂/HAp đã được xác định bằng phương pháp XRD, sử dụng thiết bị ADVANCE A8-Bruker-Model 2006. Hình thái và kích thước hạt của các pha vật liệu đã được khảo sát từ các ảnh SEM, được đo bằng thiết bị HITACHI S-4800.

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được xác định thông qua quá trình phân hủy chất màu Methylene blue (MB) có nồng độ đầu $C_{MB}^0 = 67 \mu\text{M}$ [11], hàm lượng chất xúc tác $C_{\text{xúc tác}} = 1 \text{ g/l}$ bằng phương pháp quang phổ tử ngoại khả kiến, sử dụng thiết bị Perkin-Elmer Lambda 25 UV-VIS Spectrum.

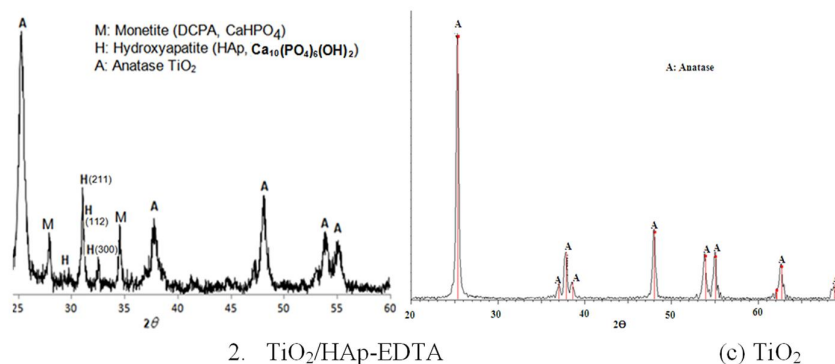
3. **Kết quả và biện luận**

Hình 1 trình bày kết quả phân tích XRD các mẫu TiO₂, TiO₂/HAp-EDTA và TiO₂/HAp-NH₃. Kết quả chỉ ra rằng cả hai mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha TiO₂ anatase (JCPDS No. 01-086-1157); pha hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (Mineral 2.2CA: 00-009-0432). Ngoài ra, độ nhiễu của đường nền cho phép kết luận về sự tồn tại của một số hợp chất vô định hình chưa được định danh. Ngoài ra, Hình 1b (mẫu TiO₂/HAp-EDTA) còn cho thấy có sự xuất hiện của pha tạp monetite (DCPA, CaHPO₄) (JCPDS No. 00-070-1425). Điều này được giải thích là do sự có mặt của TiO₂ trong huyền phù ban đầu đã ảnh hưởng đến sự kết tinh HAp. Về mặt lí thuyết [9], quá trình hoàn chỉnh tinh thể từ dạng kết tủa monetite về Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ biểu hiện qua sự thay đổi tỉ lệ mol Ca/P từ 1 lên 1,67 theo thời gian phản ứng. Với phương pháp kết tủa, các ion Ca²⁺ và HPO₄²⁻ có nồng độ cao trong dung dịch ngay từ thời điểm ban đầu nên hợp chất monetite kết tủa nhanh, và tiếp tục hoàn chỉnh tinh thể về Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ trong điều kiện có ion OH⁻ do pH của môi trường phản ứng luôn được giữ ổn định bằng 9. Tuy nhiên, ở điều kiện điều chế mẫu TiO₂/HAp-EDTA, ion Ca²⁺ được cung cấp từ sự nhả chậm của phức EDTA-Ca, môi trường phản ứng được kiềm hóa do phân hủy chậm urê ở nhiệt độ cao, đồng thời sự cản trở của pha rắn TiO₂ với mật độ cao đã làm cho quá trình hình thành kết tủa monetite và hoàn chỉnh tinh thể Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ chậm hơn và không triệt để.

Từ dữ liệu XRD, kích thước tinh thể của pha anatase trong vật liệu TiO_2/HAp đã được tính toán theo phương trình Scherrer, so sánh với pha anatase trong vật liệu TiO_2 (Bảng 1). Nguyên nhân của hiện tượng này ban đầu được quy cho sự nung ủ nhiệt có mặt pha tinh thể hydroxyapatite đã làm giảm kích thước tinh thể TiO_2 . Tuy nhiên, còn một nguyên nhân khác cũng khá quan trọng, đó là pha tinh thể hydroxyapatite có một peak ở vị trí góc $2\theta=25,9^\circ$ (mặt mạng (002), khoảng cách liên mạng $d = 3,444$). Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng pha anatase (mặt mạng (101)) ở vị trí góc $2\theta=25,3^\circ$, khá gần với đỉnh nhiễu xạ của pha hydroxyapatite. Do đó, khi tỉ lệ hàm lượng HAp trong tổ hợp TiO_2/HAp tăng, diện tích peak ở vị trí góc $2\theta = 25,9^\circ$ tăng lên, gây chồng chập với peak của pha anatase vị trí góc $2\theta=25,3^\circ$, và do đó làm tăng giá trị độ bán rộng FWHM, dẫn đến các giá trị kích thước tinh thể được tính toán từ phương trình Scherrer giảm xuống.



1. Các mẫu $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ và $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$



2. $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$

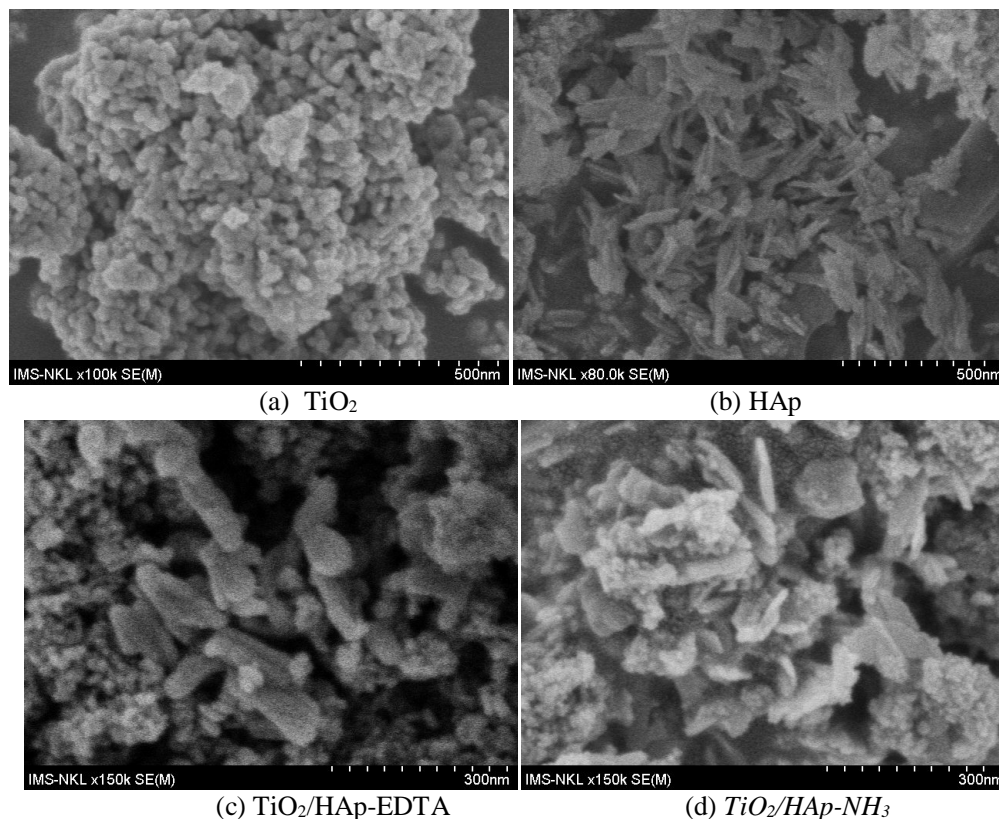
(c) TiO_2

Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ và $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$

Bảng 1. Kết quả tính toán kích thước tinh thể của pha anatase trong vật liệu TiO_2/HAp

Mẫu	d_{XRD} , nm
$\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$	27,2
$\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$	28,5
TiO_2	32,6

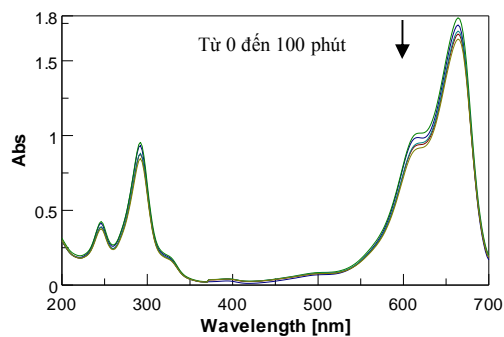
Hình 2 biểu diễn ảnh SEM của các mẫu TiO_2 , HAp, $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ và $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$. TiO_2 có dạng hình cầu, kích thước hạt thứ cấp khoảng 50-70nm, trong khi đó HAp có dạng hình que, với chiều dài một cạnh cũng khoảng 50-70nm. Hình 2c và 2d cho thấy sự phân tán đồng thời giữa hai pha TiO_2 anatase và hydroxyapatite. Trong đó, sự phân bố của hai thành phần TiO_2 và HAp trong sản phẩm $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$ đồng đều hơn.



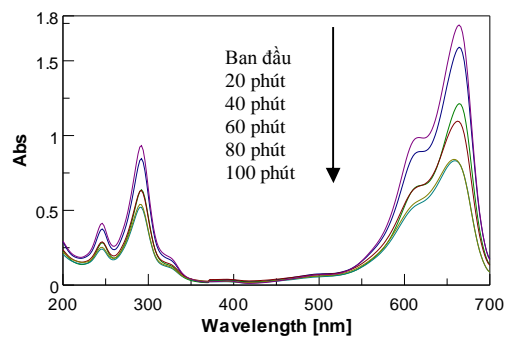
Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 (a), HAp (b), $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ (c) và $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$ (b)

Hình 3 trình bày sự thay đổi phổ UV-VIS của các dung dịch MB khi có mặt các chất xúc tác TiO_2 , HAp và TiO_2/HAp với cùng thời gian khảo sát 100 phút. Theo lý thuyết [10], cực đại hấp thụ có bước sóng trong vùng 400-700 nm được cho là tín hiệu của chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ trong nhóm mang màu của MB, còn cực đại hấp thụ có bước sóng trong vùng 240-300 nm được cho là tín hiệu của chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ của các electron trong vòng thơm của MB.

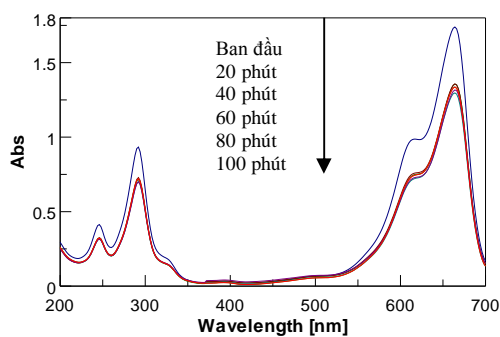
Mẫu trắng (Hình 3a) là trường hợp xác định tỉ lệ phân hủy trực tiếp MB có nồng độ $67\mu\text{M}$ bởi tia UVA trong dung dịch không có xúc tác, trong thời gian 100 phút, có giá trị 5,4%. Mẫu TiO_2 có giá trị hàm lượng MB suy giảm (%) là 56%, trong khi đó mẫu HAp có giá trị hàm lượng MB suy giảm là 22%. Các mẫu $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ và $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$ đều có hoạt tính quang xúc tác tốt, với các giá trị hàm lượng MB suy giảm lên đến 85 và 93%, lần lượt.



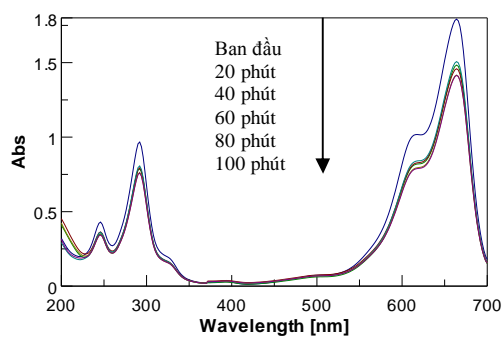
(a) Mẫu trắng



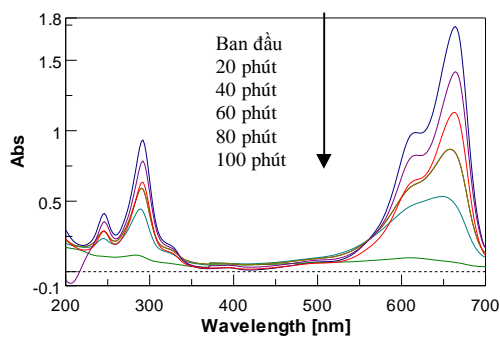
(b) TiO_2



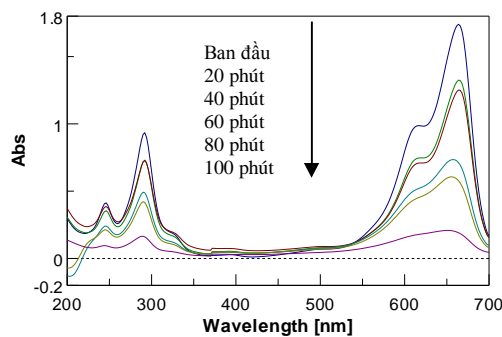
(c) $HAp-NH_3$



(d) $HAp-EDTA$



(e) $TiO_2/HAp-NH_3$



(f) $TiO_2/HAp-EDTA$

Hình 3. Sự thay đổi phổ UV-VIS của các dung dịch MB theo thời gian quang hóa sử dụng các mẫu xúc tác khác nhau ($C^o_{MB} = 67\mu M$, $C_{xúc\ tác} = 1g/l$)

Vật liệu quang xúc tác $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ có hoạt tính quang xúc tác kém hơn vật liệu $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$ do: (1) Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ ngoài hai pha tinh thể anatase và hydroxyapatite, tương tự vật liệu $\text{TiO}_2/\text{HAp-NH}_3$, còn có sự xuất hiện của pha tạp; (2) Sự phân bố của hai thành phần TiO_2 và HAp trong sản phẩm $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ kém đồng đều. Tuy nhiên, tất cả các mẫu được tổng hợp theo hai chuỗi thực nghiệm đều đáp ứng mục tiêu tổng hợp hệ vật liệu vừa có khả năng hấp phụ, vừa có hoạt tính quang xúc tác. Hơn nữa, với phương pháp tổng hợp khá đơn giản, vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ hầu như tương đương với các công trình đã được công bố trước đây [12].

4. Kết luận

Các mẫu vật liệu TiO_2/HAp được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt đều chứa đồng thời hai pha TiO_2 anatase và pha hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Mẫu $\text{TiO}_2/\text{HAp-EDTA}$ còn có sự xuất hiện của pha tạp monetite (DCPA , CaHPO_4). Trong trường hợp tổng hợp độc lập, TiO_2 có dạng hình cầu, kích thước hạt khoảng 50-70nm, trong khi đó, HAp có dạng hình que, với chiều dài một cạnh cũng khoảng 50-70nm. Ảnh SEM của các mẫu TiO_2/HAp cho thấy sự phân tán đồng thời giữa hai pha TiO_2 anatase và hydroxyapatite. Vật liệu TiO_2/HAp tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đáp ứng yêu cầu làm vật liệu quang xúc tác, với kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB trong dung dịch lên đến 93%.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zehui Zhang, Zongbao Zhao (Kent), "Hydroxyapatite Supported Lewis Acid Catalysts for the Transformation of Trioses in Alcohols," *Chinese Journal of Catalysis*, volume 32, Issue 1, pp. 70-73, 2011.
- [2] J.H. Min, H.K. Kwon, B.I. Kim, "The addition of nano-sized hydroxyapatite to a sports drink to inhibit dental erosion - In vitro study using bovine enamel," *Journal of Dentistry*, volume 39, Issue 9, pp.629-635, 2011.
- [3] Mehdi Sadat-Shojai, Mohammad-Taghi Khorasani, Ahmad Jamshidi., "Hydrothermal processing of Hydroxylapatite nanoparticles - A Taguchi experimental design approach," *Original Research Article Journal of Crystal Growth*, vol 361, pp.73-84, 2012.
- [4] Pornapa Sujaridworakun, Fu Koh, Takeshi Fujiwara, Dujreutai Pongkao, Anwar Ahniyaz, Masahiro Yoshimura, "Preparation of anatase nanocrystals deposited on hydroxyapatite by hydrothermal treatment," *Materials Science and Engineering C 25*, pp. 87-91, 2005.
- [5] Masato Ueda, Takahiro Kinoshita, Masahiko Ikeda, Michiharu Ogawa, "Photo-induced formation of hydroxyapatite on TiO_2 synthesized by a chemical-hydrothermal treatment," *Materials Science and Engineering C 29*, pp.2246-2249, 2009.

- [6] Masanobu Kamitakahara, Osamu Kawaguchi, Noriaki Watanabe, Koji Ioku, "Characterisation and photocatalytic activity of structure-controlled spherical granules of an anatase/hydroxyapatite composite," *Materials Research Bulletin* 46, pp.2283-2287, 2011.
- [7] S. Sivakumar, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate," *Materials Letters* 57, pp.330-335, 2002.
- [8] Nguyễn Văn Dũng "Nghiên cứu xử lí thành phần thuốc nhuộm azo trong môi trường nước bằng quá trình quang xúc tác trên TiO₂ hoạt hóa," *Luận án Tiến sĩ, Viện Môi trường và Tài nguyên, ĐHQG TPHCM*, 2006.
- [9] Brown WE, Chow LC., "A new calcium phosphate, water-setting cement," Brown PW, editor. Westerville, OH: Cem Res Prog American Ceramic Societi, 351-379, 1986.
- [10] Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà "Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử," NXB Giáo dục, Hà Nội, 1999.
- [11] Nguyễn Thị Trúc Linh "Nghiên cứu điều chế vật liệu TiO₂/Hydroxyapatite và ứng dụng làm chất xúc tác quang hóa," *Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TPHCM*, 2015.
- [12] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Applied Catalysis B: Environmental* 31, pp. 145-157, 2001.