

Đặc trưng hóa lý của vật liệu Nanocomposite TiO_2 /Hydroxyapatite

- **Nguyễn Thị Trúc Linh**

Trường Đại Học Sư Phạm Tp. HCM

- **Phan Đình Tuấn**

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

- **Nguyễn Văn Dũng**

Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng - Viện Hàn Lâm KH&CN Việt Nam

(Bài nhận ngày 24 tháng 06 năm 2013, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 08 năm 2013)

TÓM TẮT:

Vật liệu tổ hợp TiO_2 /Hydroxyapatite (TiO_2 /HAp) với các tỉ lệ khác nhau được điều chế bằng phương pháp kết tủa hydroxyapatite từ huyền phù có mặt TiO_2 hoặc $TiO(OH)_2$. Đặc trưng hóa lý của vật liệu được xác định bằng phương pháp dải cân bằng và các phương pháp phân tích BET, XPS, DRS và FTIR. Kết quả phân tích XPS chỉ ra rằng năng lượng liên kết Ca-P là 347.2eV, P-OH là 133.3eV và giản đồ Ti 2p với cặp quỹ đạo spin 2p_{3/2} và 2p_{1/2} có năng

lượng liên kết lần lượt là 458.6 và 464.1eV, đặc trưng cho trạng thái hóa trị Ti (IV) trong TiO_2 . Kết quả phân tích FTIR cho thấy sự hình thành vật liệu tổ hợp TiO_2 /HAp không làm thay đổi cấu trúc và thành phần pha tinh thể hydroxyapatite. Tuy nhiên, các thông số hóa lý của vật liệu TiO_2 /HAp như pH_{pzc}, năng lượng vùng cấm, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp đều tăng so với các mẫu đơn pha ban đầu.

Từ khóa: TiO_2 /HAp, điểm đẳng điện, năng lượng liên kết, năng lượng vùng cấm, cấu trúc lỗ xốp

1. GIỚI THIỆU

Về mặt động học phản ứng, quá trình quang hoá xúc tác trên TiO_2 có thể chia làm 5 giai đoạn độc lập nối tiếp như sau [1]: (1) chuyển các chất phản ứng trong pha lỏng đến bề mặt xúc tác; (2) hấp phụ ít nhất một trong số những chất phản ứng trên bề mặt xúc tác; (3) phản ứng trong pha hấp phụ (trên bề mặt xúc tác); (4) giải hấp phụ các sản phẩm phản ứng; (5) chuyển các sản phẩm phản ứng khỏi bề mặt phân giới giữa hai pha. Trong đó, phản ứng quang hóa xúc tác xảy ra trong pha hấp phụ (giai đoạn 3). Khả năng hấp phụ của vật liệu xúc tác chịu ảnh hưởng bởi nhiều thông số như điểm đẳng điện (pH_{pzc}) [2],

diện tích bề mặt riêng [3], đường kính trung bình và sự phân bố thể tích của lỗ xốp (mao quản) theo kích thước [4] ... Mặt khác, tốc độ quá trình quang hoá xúc tác được kiểm soát bởi nhiều giai đoạn: (1) sự hấp thu ánh sáng; (2) sự vận chuyển của các cặp e⁻/h⁺ quang sinh ra bề mặt xúc tác; (3) sự tái hợp của các cặp e⁻/h⁺; (4) phản ứng của e⁻/h⁺ ở bề mặt xúc tác; (5) sự truyền các chất phản ứng (chất hữu cơ và oxy) đến bề mặt xúc tác. Với giai đoạn (1), sự phụ thuộc của tốc độ quá trình quang hoá xúc tác vào bước sóng của bức xạ có giá trị ngưỡng tương ứng với năng lượng vùng cấm của xúc tác [5]. Với các giai

đoạn còn lại, thông số hình thái và kích thước hạt của TiO_2 ảnh hưởng đến hiệu quả xúc tác.

Nhìn chung, hoạt tính quang hoá không chỉ phụ thuộc vào một vài yếu tố riêng biệt mà là tất cả các thông số hóa lí của vật liệu. Đặc trưng của TiO_2 hầu như đã được nghiên cứu và báo cáo

trong nhiều tài liệu khác nhau [6-9], nhưng các đặc trưng của vật liệu TiO_2 /HAp như pH_{pzc}, diện tích bề mặt riêng, cấu trúc xốp, bản chất liên kết hóa học, năng lượng liên kết và năng lượng vùng cấm của vật liệu ... thì khá rải rác và không hệ thống. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu các đặc trưng cơ bản của vật liệu TiO_2 /HAp nhằm xây dựng cơ sở cho quá trình thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác và ứng dụng của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Chế tạo vật liệu

Nguyên liệu: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, EDTA, ure, NH_3 (hóa chất phân tích). $TiO(OH)_2$ được điều chế từ tinh quặng Ilmenite (Việt Nam) theo quy trình [10]. TiO_2 là sản phẩm PC 500, BP 34-F 68801 THANN, Millennium.

Tiến hành: Dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,5M và $(NH_4)_2HPO_4$ 0,3M được điều chế bằng cách hòa tan lần lượt các muối $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$ trong nước cất đến thể tích xác định. Dung dịch $Ca(NO_3)_2$ được thực hiện phản ứng với các hệ huyền phù $TiO(OH)_2/(NH_4)_2HPO_4$, $TiO_2/(NH_4)_2HPO_4$ (tỉ lệ mol Ca/P là 1.67). Hỗn hợp phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ (đường kính cánh khuấy 30mm), ổn định pH 8 (bằng dung dịch NH_3 5%), nhiệt độ 80°C (bằng thiết bị điều nhiệt trong suốt quá trình phản ứng) và thời gian phản ứng là 3 giờ.

Kết thúc quá trình phản ứng, kết tủa được lọc và rửa liên tục 5h bằng hệ thống soxlet với hai loại dung môi nước và etanol nhằm loại bỏ các ion tạp và làm tối xốp bề mặt xúc tác. Sau đó sản phẩm được sấy ở 60°C trong 24 giờ, nung đến

750°C trong 2 giờ với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút [13].

2.2 Xác định pH_{pzc}

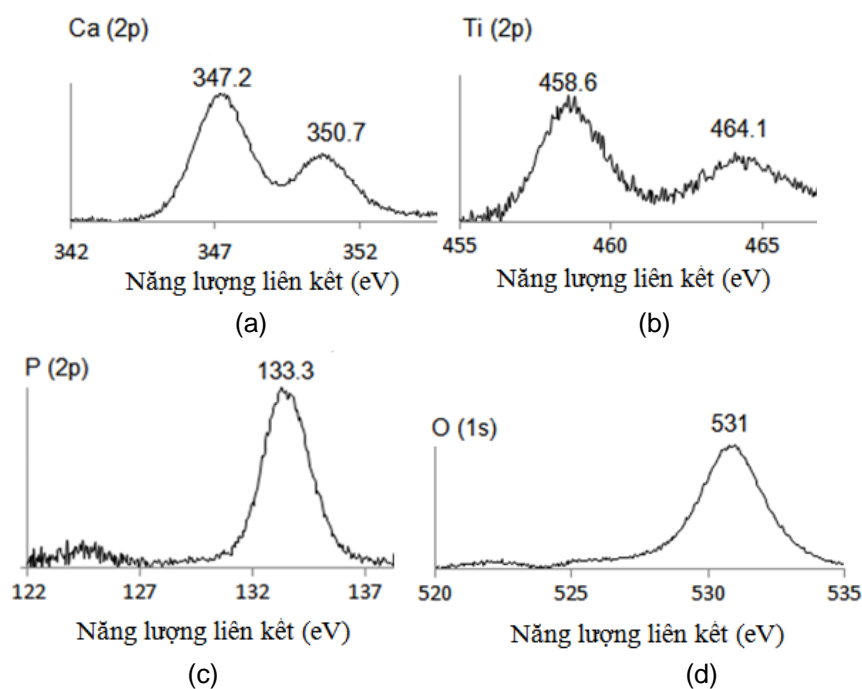
Thực nghiệm xác định pH_{pzc} của các vật liệu TiO_2 /HAp được xác định như sau: Lấy 25 ml dung dịch KCl 0.1M, điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl, NaOH để được các giá trị pH_i: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (thể tích dung dịch HCl, NaOH dưới 0.5ml, không làm thay đổi đáng kể nồng độ đầu của dung dịch KCl 0.1M). Tiến hành đổ các dung dịch đã chuẩn pH_i ở trên vào các bình tam giác có chứa chất hấp phụ là TiO_2 /HAp (500mg), đậy kín, lắc liên tục trong 48 giờ, sau đó để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH gọi là pH_f và vẽ đồ thị mô tả sự phụ thuộc pH_f = f(pH_i). Giá trị pH_{pzc} được xác định là tung độ của điểm uốn của đường cong pH_f = f(pH_i) trong khoảng pH_i = 4 - 10. Kiểm tra lại độ chính xác bằng phép vẽ đồ thị mô tả sự phụ thuộc $\Delta pH_{(f-i)} = f(pH_i)$, với $\Delta pH_{(f-i)} = pH_f - pH_i$. Giá trị pH_{pzc} chính là hoành độ của điểm uốn trong khoảng pH_i = 4 - 10. Tiến hành tương tự với dung dịch KCl 0,01M.

2.3 Phân tích

Phân bố thể tích của lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET, NOVA 2200e). Năng lượng liên kết được xác định bằng phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS, Physical electronics, Model 04-548) ở áp suất 10^{-9} Torr, nhiều xạ MgK α , năng lượng photon 1253.6eV. Năng lượng vùng cấm được xác định bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán (DRS, JASCO). Bản chất các liên kết của các nhóm cấu trúc được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (IR, Bruker equinox 55).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giải đồ XPS của Ca 2p, Ti 2p, P 2p và O 1s của mẫu TiO_2 /HAp (điều chế từ huyền phù chứa $TiO(OH)_2$) được trình bày ở hình 1(a-d).



Hình 1. Phổ XPS của các mức nhân: (a) Ca 2p, (b) Ti 2p, (c) P 2p và (d) O 1s của mẫu TiO_2/HAP

Giản đồ của Ca 2p (hình 1a) có các peak tương ứng với giá trị năng lượng liên kết lần lượt là 347.2eV và 350.7eV được quy cho sự tách quỹ đạo spin của hai thành phần Ca 2p (3/2) và Ca 2p (1/2), trong đó mức 347.2eV đặc trưng cho năng lượng liên kết Ca-P trong Hydroxyapatite. Giản đồ của P 2p (hình 1c) có peak tương ứng với giá trị năng lượng liên kết 133.3eV được quy cho sự tách quỹ đạo spin của P 2p (3/2), đặc trưng cho liên kết P-OH. Giản đồ của O 1s (hình 1d) xuất hiện peak tương ứng với giá trị năng lượng liên kết 531eV đặc trưng cho liên kết P-O [11]. Giản đồ của Ti 2p (hình 1b) có các peak tương ứng với giá trị năng lượng liên kết lần lượt là 458.6eV và 464.1eV được quy cho sự tách quỹ đạo spin của hai thành phần Ti 2p (3/2) và Ti 2p (1/2) đặc trưng cho trạng thái hóa trị Ti (IV) trong TiO_2 [12]. Kết quả phân tích từ giản đồ XRD của mẫu TiO_2/HAP được nung ở 750°C [13] cho thấy ngoài các peak đặc trưng của cấu trúc hexagonal, có thành phần pha $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, còn xuất

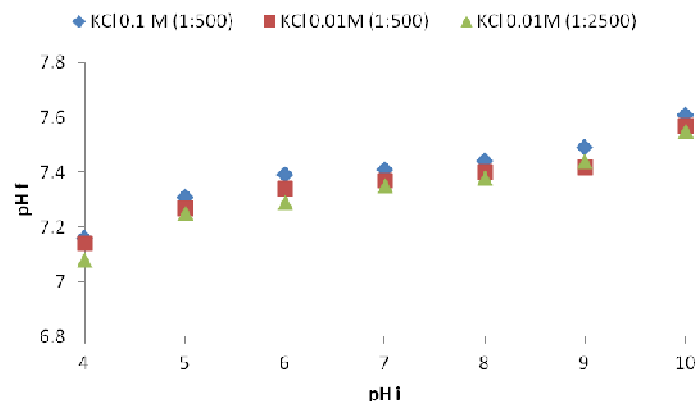
hiện peak đặc trưng của TiO_2 anatase chứng tỏ quá trình điều chế composite không làm thay đổi thành phần pha của các hợp phần.

Quá trình quang hoá xúc tác là một quá trình xúc tác dị thể, do đó giai đoạn hấp phụ chất phản ứng lên bề mặt xúc tác là một giai đoạn quan trọng ảnh hưởng đến động học của quá trình quang hoá xúc tác. Trong hoá lý, điểm điện tích không pH_{pzc} là một khái niệm về hiện tượng hấp phụ, cho biết điều kiện khi mật độ điện tích trên bề mặt bằng 0. Thường pH_{pzc} được xác định ở pH của chất điện ly và gán cho chất nền hay hạt keo. Giá trị pH được dùng để mô tả PZC chỉ áp dụng cho hệ H^+/OH^- , gọi là thể ion xác định. Khi pH nhỏ hơn giá trị pH_{pzc}, hệ được gọi là ở dưới PZC, khi ấy trong dung dịch nước sẽ cho ion H^+ nhiều hơn ion hydroxyl (OH^-), vì vậy bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương, kết quả sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, khi pH lớn hơn giá trị pH_{pzc}, hệ được gọi là ở trên PZC, bề mặt chất

hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ cation tốt hơn.

Kết quả xác định điểm đẳng điện của mẫu TiO_2/HAp (TiO_2 chiếm 70% khối lượng) trong

dung dịch KCl với nồng độ 0.1 và 0.01 mol/L với các tỉ lệ rắn: lỏng khác nhau được trình bày ở hình 2.

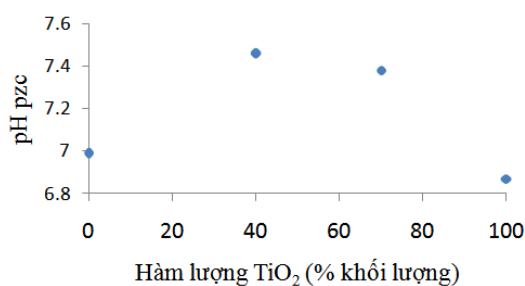


Hình 2. Sự phụ thuộc của pH_f vào pH_i khi cân bằng được thiết lập trên các hạt TiO_2/HAp với dung dịch KCl 0.1 M (tỉ lệ rắn/lỏng là 1/500) và dung dịch KCl 0.01M (tỉ lệ rắn/lỏng là 1/500, 1/2500).

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của pH_f theo pH_i , giá trị của điểm đẳng điện đạt được là pH mà tại đó xuất hiện điểm uốn trên đường cong. Điểm uốn này hầu như tại một vị trí dù cho thay đổi nồng độ KCl hay tỉ lệ rắn/lỏng, cho thấy sự hấp phụ của các ion K^+ và Cl^- lên bề mặt các hạt TiO_2/HAp không xảy ra ở pH này. Giá trị pH_{pzc} của vật liệu có thể phụ thuộc vào nguồn gốc của các mẫu, điều kiện thí nghiệm phản ứng tổng

hợp, độ tinh khiết, và một số kỹ thuật đo mẫu. Trong nghiên cứu này, giá trị

pH_{pzc} của mẫu TiO_2/HAp (TiO_2 chiếm 70% về khối lượng) thu được là 7.3. Vật liệu tổ hợp TiO_2/HAp chứa hai thành phần cơ bản là TiO_2 và HAp nên điểm PZC của vật liệu là kết quả đo tổng hợp của cả hai thành phần. Kết quả về giá trị pH_{pzc} của các mẫu TiO_2/HAp chứa hàm lượng TiO_2 khác nhau được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Sự phụ thuộc của pH_{pzc} vào hàm lượng TiO_2 (% khối lượng) trong vật liệu TiO_2/HAp

Giá trị pH_{pzc} của hai mẫu TiO₂ (100% TiO₂) và mẫu HAp (0% TiO₂) lần lượt là 6.87 và 6.99. Thông thường, nếu ta thực hiện phối trộn cơ học hai hợp chất có pH_{pzc} như trên theo các tỉ lệ khác nhau thì sản phẩm thu được phải có giá trị pH_{pzc} trong khoảng 6.87-6.99. Tuy nhiên, trong trường hợp này, giá trị pH_{pzc} của cả hai mẫu vật liệu TiO₂/HAp chứa 70% và 40% TiO₂ lần lượt là 7.38 và 7.46, cao hơn pH_{pzc} của các mẫu đơn pha (hình 3). Kết quả thực nghiệm này đưa đến dự đoán, nếu các vật liệu được ngâm trong các dung dịch có pH thuộc khoảng 7-7.4 thì bề mặt của TiO₂ và HAp sẽ tích điện âm, nhưng bề mặt của vật liệu TiO₂/HAp lại tích điện dương. Điều đó chứng tỏ rằng, cho dù sự hình thành vật liệu tổ hợp TiO₂/HAp không xuất hiện pha lạ ngoài hai

pha anatase TiO₂ và hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (hoặc Ca₅(PO₄)₃(OH)), nhưng đặc tính bề mặt của vật liệu tổ hợp TiO₂/HAp có một số thay đổi so với bề mặt các mẫu đơn pha ban đầu.

Để đánh giá đầy đủ đặc trưng cấu trúc của vật liệu xúc tác cần phải biết thể tích lỗ xốp hay đường kính trung bình và sự phân bố thể tích của lỗ xốp (mao quản) theo kích thước. Khi biết kích thước của mao quản, thông qua điều kiện xúc tác có thể đánh giá mức độ ảnh hưởng của khuếch tán trong, hiệu suất sử dụng bề mặt trong của chất xúc tác (tỉ lệ nghịch với kích thước mao quản). Bảng 1 trình bày các đại lượng đặc trưng cấu trúc xốp của các vật liệu TiO₂/HAp như diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và bán kính lỗ xốp.

Bảng 1. Các đại lượng đặc trưng cấu trúc xốp của các vật liệu TiO₂/HAp

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng TiO ₂ (% khối lượng)	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Bán kính lỗ xốp (nm)
10 th 750	100	42.03	0.024	89.00
9 th 750	90	72.27	0.085	118.00
7 th 750	70	177.40	0.085	120.14
4 th 750	40	60.11	0.029	119.84
HAp	0	33.38	0.011	120.45

Bảng 1 cho biết các thông số diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của các mẫu TiO₂/HAp đều cao hơn các mẫu đơn pha TiO₂ và HAp. Điều đáng quan tâm ở đây là mẫu TiO₂ ban đầu có diện tích bề mặt riêng khá cao, là 118.48 m²/g [14], nhưng giảm chỉ còn 42.03 m²/g sau khi nung đến 750°C. Trong khi đó các mẫu TiO₂/HAp với sự bổ sung khoảng 10-60 % HAp đã giúp cho các hạt TiO₂ không bị quá nhiệt cục bộ trong quá trình nung gây ra hiện tượng kết khối và làm giảm diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp. Từ kết quả bảng 1, các vật liệu TiO₂/HAp có thể được xếp vào loại mao quản lớn, trong khi đó TiO₂ lại là vật liệu mao quản trung bình [4]. Giá trị bán kính lỗ xốp (nm) thu

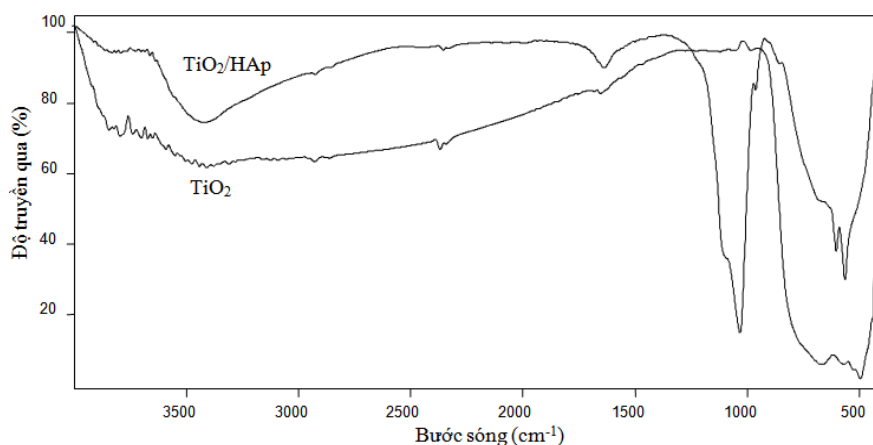
được ở trên được xem là bán kính tương đương có xác suất cao nhất đặc trưng cơ bản cho cấu trúc xốp, và do đó sẽ tồn tại một giá trị bán kính tối ưu cho khả năng thu được tốc độ phản ứng cao nhất. Giá trị bán kính tối ưu này không đo được bằng thực nghiệm, nhưng có thể dự đoán thông qua hiệu quả hoạt động của xúc tác. Vật liệu có mao quản lớn có ưu điểm là tạo ra khả năng đạt được tốc độ cần thiết chuyển chất phản ứng đến các mao quản hẹp và khuếch tán sản phẩm ra khỏi mao quản. Trong khi đó vật liệu có mao quản nhỏ góp phần tạo bề mặt trong, nên làm tăng bề mặt của chất xúc tác, tuy nhiên, nó có thể làm giảm mức độ sử dụng bề mặt trong và do vậy có thể làm giảm tốc độ phản ứng.

Đặc trưng của vật liệu quang xúc tác không chỉ bao gồm các dữ kiện về diện tích bề mặt riêng, pH_{pzc}, cấu trúc xốp, mà còn bao gồm các thông số về bản chất liên kết hóa học, năng lượng liên kết và năng lượng vùng cấm của vật liệu.

Hình 4 biểu diễn phổ hồng ngoại của các mẫu TiO₂, TiO₂/HAp.

Các dao động cơ bản gây ra sự thay đổi trong momen lưỡng cực của phân tử sẽ hấp thụ năng lượng hồng ngoại ở những tần số nhất định và dẫn đến sự xuất hiện của các dải hấp thụ. Các dải hấp thụ của dao động cơ bản bao gồm dải dao

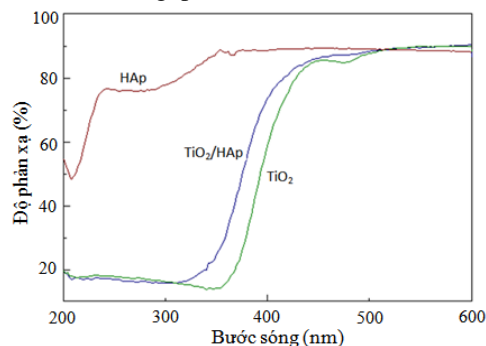
động hóa trị và dải dao động biến dạng. Phổ FTIR của mẫu TiO₂/HAp xuất hiện các dải hấp thụ ở 1090-1037 cm⁻¹ và 602-564 cm⁻¹ được quy cho dao động hóa trị ν₃ và ν₄ của nhóm cấu trúc PO₄³⁻; dải hấp thụ ở 1000-970cm⁻¹ được quy cho dao động biến dạng của H-O-H. Các dải hấp thụ này không tìm thấy trên phổ FTIR của mẫu TiO₂. Ngoài ra, trên cả hai giản đồ đều xuất hiện dải dao động hóa trị của O-H ở 3500-3200cm⁻¹ và dải dao động biến dạng của H-O-H ở 1630-1600cm⁻¹; dải hấp thụ ở 550-700 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O [12].



Hình 4. Phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu TiO₂ và TiO₂/HAp

Sự hình thành vật liệu tổ hợp TiO₂/HAp có thể gây ra sự khác biệt về giá trị năng lượng Eg so với vật liệu đầu TiO₂ do đó việc sử dụng phổ

phản xạ khuếch tán DRS để xác định Eg của các mẫu là cần thiết. Phổ DRS của các mẫu HAp, TiO₂ và TiO₂/HAp được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Phổ DRS của các mẫu vật liệu TiO₂/HAp, TiO₂ và HAp

Phổ phản xạ khuếch tán DRS (Hình 5) cho thấy biên hấp thụ ánh sáng của các mẫu chuyển dần về vùng ánh sáng tử ngoại khi tăng hàm lượng HAp. Năng lượng vùng cấm Eg của các mẫu TiO₂, TiO₂/HAp và HAp được tính dựa vào tiếp tuyến của biên hấp thụ lần lượt là 3.16eV, 3.29 và 5.58eV. Như vậy, khi hình thành vật liệu TiO₂/HAp, giá trị Eg thu được tăng nhẹ (trùng ứng với sự suy giảm bờ hấp thụ ở bước sóng từ 392nm về 374nm). Về mặt lý thuyết, khi kích thích chất bán dẫn TiO₂ bằng bức xạ có năng lượng lớn hơn Eg sẽ làm cho điện tử trong vùng hoá trị chuyển đến một mức trống trong vùng dẫn và để lại một lỗ trống trong vùng hoá trị. Tuy nhiên, do mức năng lượng trong vùng hoá trị thấp hơn nên sau đó điện tử

có khuynh hướng nhảy trở lại vùng hoá trị để tái hợp với lỗ trống cùng với việc giải phóng năng lượng ở dạng photon hoặc nhiệt năng, hoặc có thể tham gia vào các phản ứng truyền điện tử (phản ứng oxi hoá – khử) với các chất của môi trường. Sự gia tăng năng lượng vùng cấm đồng nghĩa với việc gia tăng năng lượng kích thích chất bán dẫn của bức xạ, điều này không có lợi về mặt năng lượng và công nghệ (vì thông thường các nghiên cứu hướng đến việc làm giảm Eg để có thể sử dụng được nguồn sáng khả kiến).

Tuy nhiên, sự suy giảm bờ hấp thụ ở bước sóng từ 392nm về 374nm là không quá lớn và các bức xạ này hoàn toàn thuộc vùng UVA. Ngoài ra, khi Eg tăng, có thể hạn chế được sự tái hợp của cặp e⁻/h⁺ xảy ra trên bề mặt, dẫn đến hoạt tính quang hóa xúc tác của vật liệu TiO₂/HAp hầu như cao hơn so với TiO₂ [15].

3. KẾT LUẬN

Để có cơ sở cho các quá trình thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác và ứng dụng của vật liệu, nghiên cứu này đã xác định các đặc trưng cơ bản của vật liệu TiO₂/HAp như pH_{pzc}, bản chất liên kết hóa học trong các nhóm cấu trúc, năng lượng vùng cấm, năng lượng liên kết, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp. Sự hình thành vật liệu tổ hợp TiO₂/HAp mặc dù không xuất hiện pha lạ ngoài hai pha anatase TiO₂ và hydroxyapatite nhưng đặc trưng hóa lý của chúng đã bị biến đổi, thể hiện qua các thông số pH_{pzc}, năng lượng vùng cấm, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp đều tăng so với các mẫu đơn pha ban đầu. Sự gia tăng các thông số hóa lý đặc trưng có thể dẫn đến sự thay đổi hoạt tính quang hóa xúc tác của vật liệu TiO₂/HAp so với TiO₂, sẽ được tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tiếp theo.

Physicochemical properties of TiO₂/Hydroxyapatite nanocomposite

- **Nguyen Thi Truc Linh**

Hochiminh City university of Pedagogy

- **Phan Đình Tuan**

University of Technology, VNU-HCM

- **Nguyen Van Dzung**

Institute of Applied Materials Science – VAST

ABSTRACT:

The TiO₂/Hydroxyapatite (TiO₂/HAp) nanocomposites with different ratios were prepared by precipitation of hydroxyapatite in the presence of TiO₂ or TiO(OH)₂. The physicochemical properties of TiO₂/HAp material were characterized using the batch equilibration method and BET, XPS, DRS, FTIR analyses. The XPS result showed that binding energy of Ca-P was 347.2eV, that of P-OH was 133.3eV and the Ti 2p spectrum could be resolved into two spin-orbit pairs 2p_{3/2} and 2p_{1/2} with binding energies of

458.6 and 464.1 eV, respectively, which are the characteristics of titanium(IV) in TiO₂. The FTIR result suggested that the formation of the TiO₂/HAp nanocomposites have not changed the structure nor the phase of the hydroxyapatite crystals.

However, the physicochemical properties of TiO₂/HAp nanocomposites such as pH_{zpc} values, band gap energy, specific surface area and pore volume were higher than those of pure TiO₂ and HAp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Herrmann J.M. (1999), "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53, pp. 115-129
- [2]. Kamel Babaeivelni, Amid P. Khodadoust, Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 394, 15 March 2013, Pages 419–427]
- [3]. Nilgün Yener, Cengiz Biçer, Müşerref Önal, Yüksel Sarıkaya, Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption, *Applied Surface Science*, Volume 258, Issue 7, 15 January 2012, Pages 2534–2539
- [4]. Dazhi Tan, Wenjie Fan, Wannan Xiong, Hanxue Sun, An Li, Weiqiao Deng, Changgong Meng, Study on adsorption performance of conjugated microporous polymers for hydrogen and organic solvents: The role of pore, *European Polymer Journal*, Volume 48, Issue 4, April 2012, Pages 705-711

- [5]. N.R. Khalid, Zhanglian Hong, E. Ahmed, Yuewei Zhang, He Chan, M. Ahmad, Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO₂ under visible light, *Applied Surface Science*, Volume 258, Issue 15, 15 May 2012, Pages 5827-583
- [6]. Andreas Pittrof, Sebastian Bauer, Patrik Schmuki, Micropatterned TiO₂ nanotube surfaces for site-selective nucleation of hydroxyapatite from simulated body fluid *Acta Biomaterialia*, Volume 7, Issue 1, January 2011, Pages 424-431
- [7]. R.M. Mohamed, E.S. Baeissa, Preparation and characterisation of Pd-TiO₂-hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light Original Research Article *Applied Catalysis A: General*, Volumes 464-465, 15 August 2013, Pages 218-224
- [8]. Tuli Dey, Poulomi Roy, Ben Fabry, Patrik Schmuki, Anodic mesoporous TiO₂ layer on Ti for enhanced formation of biomimetic hydroxyapatite *Acta Biomaterialia*, Volume 7, Issue 4, April 2011, Pages 1873-1879
- [9]. S. Abbasi, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie, S.M.M. Mirhosseini, MAO-derived hydroxyapatite/TiO₂ nanostructured multi-layer coatings on titanium substrate Original Research Article *Applied Surface Science*, Volume 261, 15 November 2012, Pages 37-42
- [10]. Nguyen Thi Truc Linh, Phan Dinh Tuan, Pham Van Diem and Nguyen Van Dzung (2010), Optimization of TiO₂ nano production from titanyl sulfate by sol gel method, 2nd International Conference on Natural Resources and Materials (ICNRM) and 4th AUN/SEED-Net Regional Conference on Natural Resources and Minerals (RCNRM)
- [11]. Chung-Wei Yang, Truan-Sheng Lui (2009), Kinetics of hydrothermal crystallization under saturated steam pressure and the self-healing effect by nanocrystallite for hydroxyapatite coatings, *Acta Biomaterialia* 5, 2728-2737
- [12]. Sujatha Pushpakanth, Balaji Srinivasan, B. Sreedhar, T.P. Sastry (2008), An in situ approach to prepare nanorods of titania-hydroxyapatite (TiO₂/HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique, *Materials Chemistry and Physics* 107, 492-498
- [13]. Nguyễn Thị Trúc Linh, Phan Đình Tuấn, Nguyễn Văn Dũng (2013), Động học hấp phụ phenol từ dung dịch nước trên vật liệu tổ hợp TiO₂/Hydroxyapatite, *Tạp chí Hóa Học*.
- [14]. Nguyen Thi Truc Linh, Phan Dinh Tuan, Nguyen Van Dzung (2013), Photocatalytic Activity of TiO₂-calcium Phosphate Nanocomposite on the Removal of Methylene Blue in Aqueous Suspension, *Advanced Materials Research* Vols. 622-623, pp 995-999
- [15]. Harumitsu Nishikawa, Shinji Kato, Takahiro Ando (2005), Rapid and complete oxidation of acetaldehyde on TiO₂ photocatalytic filter supported by photo-induced activated hydroxyapatite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236, 145-148