

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

VN

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Họ và tên : KHÚC NĂNG HIỆU

MSHV : 20812016

TÊN ĐỀ TÀI LUẬN VĂN :

**ỨNG DỤNG VẬT LIỆU HYDROXYL APATIT PHỦ TRÊN TiO_2 PHA
TẠP NITƠ (HA/N- TiO_2) XỬ LÝ HỢP CHẤT FORMALDEHYDE
TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thành phố Hà Nội - Năm 2022

HỌ VÀ TÊN : KHÚC NĂNG HIỆU

CHUYÊN NGÀNH : KỸ THUẬT MÔI

TRƯỜNG

NĂM 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



HỌ VÀ TÊN HỌC VIÊN : KHÚC NĂNG HIỆU

TÊN ĐỀ TÀI LUẬN VĂN :

**ỨNG DỤNG VẬT LIỆU HYDROXYL APATIT PHỦ TRÊN TiO_2 PHA TẠP
NITƠ (HA/N-TiO_2) XỬ LÝ HỢP CHẤT FORMALDEHYDE
TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ**

Chuyên ngành : Kỹ thuật môi trường

Mã số: ENT8520320

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. GS.TS NGUYỄN THỊ HUỆ

2. TS. LÊ NGỌC ANH

Thành phố Hà Nội – Năm 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi, được thực hiện tại Phòng thí nghiệm tại Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Nguyễn Thị Huệ. Các kết quả trình bày trong luận án là trung thực và chưa từng được công bố trên bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023

Người cam đoan

Khúc Năng Hiệu

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành được Luận văn này, trước tiên tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới GS. Nguyễn Thị Huệ và TS. Lê Ngọc Anh đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự dạy dỗ, chỉ bảo tận tình tận tâm của các thầy cô trong khoa Môi trường – Học viện Khoa học và Công nghệ.

Tôi xin chân thành cảm ơn đề tài NCVCC30.02/22-23 của GS.TS. NCVCC Nguyễn Thị Huệ và Dự án Phát triển sản phẩm thương mại cấp Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam, mã số UDSPTM.03/22-23 đã hỗ trợ tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn tới tập thể cán bộ Phòng thí nghiệm tại Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ và tạo điều kiện để cho tôi hoàn thành Luận văn này.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đặc biệt tới toàn thể gia đình, người thân và đồng nghiệp đã luôn tạo điều kiện và ủng hộ tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận văn của mình.

Tác giả

HV : Khúc Năng Hiệu

MỤC LỤC

MỤC LỤC	iii
DANH MỤC HÌNH.....	vii
DANH MỤC BẢNG	ix
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT.....	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Formaldehyde – nguồn gốc phát sinh và một số tính chất.....	3
1.1.1. Nguồn gốc phát sinh của Formaldehyde	3
1.1.2. Một số tính chất của Formaldehyde	4
Hình 1.1. Cấu tạo phân tử của formaldehyde	5
1.1.3. Độc tính của formaldehyde.....	6
1.2. Hydroxyl Apatite (HA) và một số ứng dụng trong thực tế.....	7
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của HA	8
1.3. Vật liệu nano TiO ₂	8
1.3.1. Cấu trúc của TiO ₂	8
Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể TiO ₂ rutile (A), anatase (B), brookit (C)	8
Hình 1.4. Bát diện phối trí của TiO ₂	9
<i>Cơ chế xử lý chất ô nhiễm bằng xúc tác quang TiO₂</i>	10
Hình 1.5. Các quá trình diễn ra trong chất bán dẫn khi được chiếu sáng.....	10
<i>Phương pháp chế tạo vật liệu quang xúc tác TiO₂</i>	12
Hình 1.6. Cơ chế hình thành ống nano TiO ₂	13
1.3.2. Những ưu điểm và hạn chế của nano TiO ₂	15
Hình 1.7. Bề mặt nhựa acrylic bị phá hủy bởi .(a) Không có TiO ₂ , (b) có TiO ₂	16
1.3.3. Nano TiO ₂ pha tạp	16
Hình 1.8. Phổ hấp thụ của TiO ₂ tinh khiết và TiO ₂ pha tạp nitơ.	17
1.4. Vật liệu Hydroxyl Apatit/TiO ₂ và ứng dụng.....	18
Hình 1.9. Quá trình hình thành HA trên TiO ₂	20
<i>Tính chất của dung dịch phức ban đầu của HA</i>	21
1.5. Các công nghệ xử lý formaldehyde hiện nay.....	22
1.5.1. Phương pháp sử dụng màng lọc	22
1.5.2. Phương pháp chiếu xạ tia cực tím	23
1.5.3. Phương pháp sử dụng ozon nhân tạo	23
1.5.4. Phương pháp hấp phụ.....	23

1.5.5. Phương pháp quang xúc tác	24
1.6. Các phương pháp xác định Formaldehyde.....	25
1.6.1. Phương pháp sắc ký.....	25
1.6.2. Phương pháp trắc quang.....	25
1.6.3. Sử dụng thuốc thử parasoaniline	25
1.6.4. Sử dụng thuốc thử Purpald	25
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	26
2.1. Dụng cụ, thiết bị, và hóa chất dùng trong nghiên cứu	26
2.1.1. Dụng cụ dùng để tổng hợp vật liệu.....	26
2.1.2. Thiết bị dùng để tổng hợp vật liệu và đánh giá đặc tính vật liệu	26
Thiết bị dùng để tổng hợp vật liệu.....	26
2.1.3. Hóa chất tổng hợp vật liệu và sử dụng trong nghiên cứu xác định nồng độ	
HCHO	27
2.2. Đối tượng nghiên cứu.....	27
Tổng hợp bột N-TiO ₂ và bột HA/N-TiO ₂	29
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO ₂	29
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO ₂	31
2.3. Chuẩn bị thí nghiệm để xử lý formaldehyde bằng vật liệu HA/N-TiO ₂	31
Chuẩn bị thí nghiệm để xử lý formaldehyde bằng vật liệu HA/N-TiO ₂	31
Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo buồng thử nghiệm.	32
Các thí nghiệm được kí hiệu trong bảng 2.4.	32
Hình 2.4. Đồ thị đường chuẩn của Formaldehyde.....	34
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. Kết quả tổng hợp bột N-TiO ₂ và bột HA/N-TiO ₂	35
Hình 3.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO ₂	35
Hình 3.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO ₂	37
Hình 3.3. Sơ đồ tạo dung dịch HA/N-TiO ₂	37
Hình 3.4. Giảm đồ XRD của bột TiO ₂ trước khi gia nhiệt.....	38
Hình 3.5. Giảm đồ phân tích nhiệt của bột TiO ₂ sau khi thủy nhiệt	39
Hình 3.6. Giảm đồ XRD của bột TiO ₂ sau thủy nhiệt và nung ở 400°C	40
Hình 3.7. Ảnh SEM chụp TiO ₂ có kích thước dạng thanh.....	40
3.2. Đánh giá cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và thành phần của vật liệu HA/TiO ₂ đã	
tổng hợp.....	41
3.2.1. Phân tích XRD, ảnh SEM và phổ FTIR	41
Hình 3.8. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu HA/TiO ₂	41

Hình 3.9. Ảnh SEM mẫu HA/TiO ₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và của Thái Lan (phải, B)	42
Hình 3.10. Ảnh TEM của mẫu HA/TiO ₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và mẫu của Thái Lan (phải)	42
Hình 3.11. So sánh ảnh XRD mẫu HA/TiO ₂ của đề tài (1) và của Thái Lan (2)	43
Hình 3.12. Phổ hồng ngoại (FTIR) của TiO ₂ và HA/TiO ₂	44
Hình 3.13. Giải đồ XRD của mẫu N-TiO ₂ dạng thanh	44
Hình 3.14. Hình thái vật liệu N-TiO ₂ cấu trúc tinh thể dạng thanh	45
3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian ngâm bột N-TiO ₂ trong dung dịch ban đầu	45
Hình 3.15. Giải đồ XRD các mẫu HA/N- TiO ₂ từ 1-24 giờ	45
Hình 3.16. Phổ hấp thụ của các mẫu HA/N-TiO ₂ ở các tỉ lệ khối lượng khác nhau (các đường tương ứng với tỉ lệ khối lượng ure: TiO ₂ = 0; 0,5; 1, 2 và 4)	47
Hình 3.17. Giải đồ XRD của các mẫu HA/TiO ₂ pha N ở các tỉ lệ khác nhau	47
Hình 3.18. Phổ EDX tán xạ năng lượng của mẫu HA/TiO ₂ pha nitơ (tỉ lệ TiO ₂ /N=1:1)	48
3.3. Đánh độ bám dính và độ bền của dung dịch HA/N-TiO ₂	48
Độ bám dính	48
Đánh giá độ bền	49
Hình 3.19. Giải đồ XRD của HA/N-TiO ₂ trước khi thêm các chất phụ gia (1) và sau khi thêm các chất phụ gia (2)	49
Hình 3.20. Mẫu gạch phủ HA/N-TiO ₂ (nửa trên) sau quá trình rửa trôi	50
Hình 3.21. Mẫu gạch không phủ HA/N-TiO ₂ (nửa trên) và phủ HA/N-TiO ₂ (nửa dưới), được ngâm trong nước sau 3 tháng	50
3.4. Thử nghiệm khả năng quang xúc tác của vật liệu HA/N-TiO ₂	50
3.4.1. Thử nghiệm khả năng xử lý dung dịch metylen blue (MB)	50
Hình 3.22. Sự hấp phụ và phân hủy MB theo thời gian	51
3.4.2. Kết quả đánh giá khả năng xử lý HCHO của vật liệu HA/N-TiO ₂	51
3.4.2.1. Sự thay đổi nồng độ HCHO theo thời gian khuấy trộn và chiều đèn	51
Hình 3.23. Nồng độ HCHO biến thiên theo thời gian khuấy trộn khí và chiều đèn	52
3.4.2.2. Khảo sát khả năng phân hủy HCHO khi thay đổi số lượng vật liệu HA/N-TiO ₂	52
Hình 3.24. Nồng độ HCHO biến thiên theo tỷ lệ vật liệu và bức xạ khác nhau	53
3.4.3. Thử nghiệm xử lý HCHO ở dải nồng độ thấp	53
Hình 3.25. Hiệu suất xử lý HCHO ở dải nồng độ thấp	54
Hình 3.26. Đánh giá khả năng khử Formaldehyde trên vật liệu HA/TiO ₂	55

3.4.4. So sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu HA/N-TiO ₂	55
Hình 3.27. Nồng độ HCHO biến thiên theo vật liệu khác nhau khi chiếu đèn UV-365nm	56
CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	57
4.1. Kết luận	57
4.2. Kiến nghị.....	57
TÀI LIỆU THAM KHẢO	58

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu tạo phân tử của formaldehyde	5
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của HA	8
Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể TiO ₂ rutile (A), anatase (B), brookit (C)	8
Hình 1.4. Bát diện phối trí của TiO ₂	9
Hình 1.5. Các quá trình diễn ra trong chất bán dẫn khi được chiếu sáng.....	10
Hình 1.6. Cơ chế hình thành ống nano TiO ₂	13
Hình 1.7. Bề mặt nhựa acrylic bị phá hủy bởi .(a) Không có TiO ₂ , (b) có TiO ₂	16
Hình 1.8. Phổ hấp thụ của TiO ₂ tinh khiết và TiO ₂ pha tạp nitơ.	17
Hình 1.9. Quá trình hình thành HA trên TiO ₂	20
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO ₂	29
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO ₂	31
Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo buồng thử nghiệm.	32
Hình 2.4. Đồ thị đường chuẩn của Formaldehyde	34
Hình 3.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO ₂	35
Hình 3.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO ₂	37
Hình 3.3. Sơ đồ tạo dung dịch HA/N-TiO ₂	37
Hình 3.4. Giảm đồ XRD của bột TiO ₂ trước khi gia nhiệt.....	38
Hình 3.5. Giảm đồ phân tích nhiệt của bột TiO ₂ sau khi thủy nhiệt	39
Hình 3.6. Giảm đồ XRD của bột TiO ₂ sau thủy nhiệt và nung ở 400°C	40
Hình 3.7. Ảnh SEM chụp TiO ₂ có kích thước dạng thanh.....	40
Hình 3.8. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu HA/TiO ₂	41
Hình 3.9. Ảnh SEM mẫu HA/TiO ₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và của Thái Lan (phải, B)	42
Hình 3.10. Ảnh TEM của mẫu HA/TiO ₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và mẫu của Thái Lan (phải)	42
Hình 3.11. So sánh ảnh XRD mẫu HA/TiO ₂ của đề tài (1) và của Thái Lan (2)	43
Hình 3.12. Phổ hồng ngoại (FTIR) của TiO ₂ và HA/TiO ₂	44
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của mẫu N-TiO ₂ dạng thanh.....	44
Hình 3.14. Hình thái vật liệu N-TiO ₂ cấu trúc tinh thể dạng thanh.....	45
Hình 3.15. Giảm đồ XRD các mẫu HA/N- TiO ₂ từ 1-24 giờ.....	45

Hình 3.16. Phổ hấp thụ của các mẫu HA/N-TiO ₂ ở các tỉ lệ khối lượng khác nhau (các đường tương ứng với tỉ lệ khối lượng ure: TiO ₂ = 0; 0,5; 1, 2 và 4).....	47
Hình 3.17. Giảm đồ XRD của các mẫu HA/TiO ₂ pha N ở các tỉ lệ khác nhau.....	47
Hình 3.18. Phổ EDX tán xạ năng lượng của mẫu HA/TiO ₂ pha nitơ (tỉ lệ TiO ₂ /N=1:1).....	48
Hình 3.19. Giảm đồ XRD của HA/N-TiO ₂ trước khi thêm các chất phụ gia (1) và sau khi thêm các chất phụ gia (2)	49
Hình 3.20. Mẫu gạch phủ HA/N-TiO ₂ (nửa trên) sau quá trình rửa trôi	50
Hình 3.21. Mẫu gạch không phủ HA/N-TiO ₂ (nửa trên) và phủ HA/N-TiO ₂ (nửa dưới), được ngâm trong nước sau 3 tháng.....	50
Hình 3.22. Sự hấp phụ và phân hủy MB theo thời gian.	51
Hình 3.23. Nồng độ HCHO biến thiên theo thời gian khuấy trộn khí và chiếu đèn	52
Hình 3.24. Nồng độ HCHO biến thiên theo tỷ lệ vật liệu và bức xạ khác nhau	53
Hình 3.25. Hiệu suất xử lý HCHO ở dải nồng độ thấp	54
Hình 3.26. Đánh giá khả năng khử Formaldehyde trên vật liệu HA/TiO ₂	55
Hình 3.27. Nồng độ HCHO biến thiên theo vật liệu khác nhau khi chiếu đèn UV-365nm	56

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số thông tin về Đặc trưng của formaldehyde	5
Bảng 1.2. Ảnh hưởng của formaldehyde đến sức khỏe theo nồng độ.....	6
Bảng 1.3. Ảnh hưởng của formaldehyde lên con người sau thời gian tiếp xúc ngắn	6
Bảng 1.4. Thế oxy hóa của một số tác nhân oxy hóa	11
Bảng 1.5. Tỷ lệ Ca/P tương ứng với các dạng thức của apatite	22
Bảng 2.1. Kết quả chuẩn độ	28
Bảng 2.2. Thành phần các ion trong dung dịch chế tạo Hydroxylapatit	29
Bảng 2.3. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu chế tạo HA/N-TiO ₂	30
Bảng 2.4. Các thí nghiệm thử nghiệm khả năng xử lý HCHO của hệ HA/N-TiO ₂	33
Bảng 2.5. Số liệu thiết lập đường chuẩn HCHO.....	33
Bảng 3.1. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu chế tạo HA/N-TiO ₂	36

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
HA	Hydroxyl apatit	Hydroxylapatite
OA	Oxyapatit	Oxygenapatite
OCP	Octocanxi phốt phát	Octocalcium Phosphate
OHA	Oxi hydroxyl apatit	Oxygen hydroxyl apatite
MB	Xanh metylen	Methylene blue
TTCP	Tetracanxi phot phat	Tetra calcium phosphate
TTIP	Tetra izo-propyl octotitanat	Tetraisopropyl orthotitanat
VOC _s	Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi	Volatile Organic Compounds
α -TCP	α -Tricanxi photphat	α -Tricalcium Phosphate
β -TCP	β -Tricanxi photphat	β -Tricalcium Phosphate
PBS	Môi trường dịch thể giả	Pseudo Body Solution
TCP	Tricanxi photphat	Tricalcium Photphat
ACP	Amorphous canxi photphat	Amorphous calcium phosphate
EDA	Etylen Diamin	Ethylene Diamine
UVA	Tia cực tím A	Ultraviolet A
UVB	Tia cực tím B	Ultraviolet B
UVC	Tia cực tím C	Ultraviolet C
VIS	Vùng nhìn thấy	Visible
HEPA	Màng lọc khí hiệu năng cao	A high efficiency particulate air
UVGI	Chiếu xạ tia cực tím	Ultraviolet germicidal irradiation

MỞ ĐẦU

Sự phát thải các chất ô nhiễm trong không khí từ các hoạt động giao thông, khu công nghiệp, làng nghề v.v. chứa nhiều tác nhân gây ô nhiễm có độc tính cao và các vi khuẩn có hại cho sức khỏe con người. Vì vậy, xử lý các chất ô nhiễm trong không khí là vấn đề cấp bách cần được quan tâm nghiên cứu giải quyết.

Để xử lý các tác nhân ô nhiễm trong không khí, người ta thường sử dụng nhiều phương pháp như màng lọc, than hoạt tính, ion hóa, chiếu xạ tia cực tím khử khuẩn, khử trùng nhiệt động, ôzôn nhân tạo, xúc tác quang hóa v.v. Trong đó, phương pháp sử dụng hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 ngày càng được quan tâm do nó có nhiều ưu điểm nổi như xử lý hoàn toàn các chất độc thành CO_2 , H_2O và các muối, không sinh ra các chất phụ, thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, vật liệu dễ kiếm và rẻ tiền.

TiO_2 là chất bột màu trắng, không độc, rẻ tiền. TiO_2 có thể tồn tại ở dạng tinh thể rutil, anatas và brookit. TiO_2 dạng rutil đã được sử dụng hàng trăm năm nay trong vật liệu xây dựng, làm chất độn màu (pigment) cho sơn, trong công nghệ hoá chất, dược phẩm, mỹ phẩm....

Tuy nhiên, ứng dụng của vật liệu bị hạn chế vì phải sử dụng nguồn sáng UV. Để khắc phục vấn đề này, việc thêm các nguyên tố pha tạp dạng kim loại (Cu, Fe, Ni, ...) hay phi kim (N, S,...) để chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến là được áp dụng. Vật liệu TiO_2 kích thước nano có khả năng quang xúc tác, khử các chất độc hại rất tốt nhưng khả năng hấp phụ kém. Trong khi đó, hydroxyl apatit (HA) là vật liệu xốp có diện tích tiếp xúc lớn và có tính hấp phụ rất mạnh. Việc kết hợp vật liệu lai “*composite*” hydroxyl apatit với TiO_2 pha tạp N sẽ tăng khả năng oxi hóa - khử - hấp phụ các chất độc hại trong môi trường và cho hiệu quả kinh tế cao. Những thành công trong nghiên cứu này đã được ứng dụng ở các nước tiên tiến như Nhật Bản, Trung Quốc, v.v. nhưng ở Việt Nam hầu như còn rất mới. Dung dịch HA/ TiO_2 pha tạp N khi thêm các thành phần phụ gia đảm bảo tính kết dính và có khả năng xử lý các hóa chất độc hại rất triển vọng.

Formaldehyde là nhóm hợp chất hữu cơ có vòng thơm tồn tại trong môi trường không khí. Formaldehyde có thể được tạo ra từ sự cháy không hoàn toàn của các vật liệu chứa cacbon. Có thể tìm thấy Formaldehyde trong khói của các đám cháy rừng, trong khí thải ô tô và trong khói thuốc lá, Formaldehyde phát sinh từ các sản phẩm đồ dân dụng, đồ gỗ,.. với hàm lượng khá lớn và gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người. Tổ

chức IARC (International Agency for Research on Cancer) trực thuộc WHO, từ năm 2004 đã xếp Formaldehyde vào nhóm các chất gây ung thư (carcinogenic) cho người. Formaldehyde có thể gây ung thư vòm họng, ung thư thanh quản và các bộ phận của hệ hô hấp. Việc hít phải formaldehyde có thể gây ra các kích thích mắt, làm chảy nước mắt, đau đầu, cảm giác nóng trong cổ họng và khó thở.

Để xử lý được Formaldehyde các công nghệ trước đây thường sử dụng khử bằng tia cực tím, ozone hóa, màng lọc, hoặc hấp phụ bằng than hoạt tính. Tuy nhiên, sử dụng tia cực tím và ozone hóa hiệu quả chưa triệt để, giá thành cao nhất là giải hấp than sau quá trình xử lý khá tốn kém. Công nghệ quang xúc tác, sử dụng vật liệu nano TiO_2 là giải pháp an toàn và hiệu quả. Hydroxylapatit là vật liệu dễ kiếm rẻ tiền có tính hấp phụ cao nhưng không có khả năng oxi hóa khử, trong khi đó TiO_2 là vật liệu quang xúc tác lại có tính khử rất mạnh nhưng tính hấp phụ yếu. Sự kết hợp giữa 2 vật liệu này thành vật liệu đa tính năng hấp phụ - oxi hóa - khử các hoá chất độc hại, nhất là các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi dạng benzen, toluen, xylen và Formaldehyde rất hiệu quả. Để vật liệu có thể hoạt động trong vùng ánh sáng mặt trời, giảm chi phí trong quá trình xử lý, việc pha tạp (doping) các nguyên tố phi kim (N,S) hay kim loại (Co, Fe,..) vào trong cấu trúc của TiO_2 là cần thiết. Đây cũng chính là ý tưởng của đề tài. Vì vậy, đề tài “*Ứng dụng vật liệu Hydroxyl Apatit phủ trên TiO_2 pha tạp nitơ xử lý Formaldehyde trong môi trường không khí*” là được thực hiện. Đề tài có ý nghĩa nâng cao hiệu quả làm sạch môi trường không khí, nhất là không khí bị nhiễm hóa chất. Sử dụng vật liệu rẻ tiền, giá cả phù hợp với thực tế Việt Nam nhưng chất lượng không thua kém nước ngoài.

Mục tiêu của luận án là chế tạo vật liệu: Hydroxyl Apatit phủ trên TiO_2 pha tạp nitơ (HA/N-TiO_2) làm dung dịch sơn phủ trên tường xử lý tác nhân Formaldehyde.

Nội dung chính của luận văn gồm những phần sau đây:

- + Tổng hợp vật liệu HA dạng bột.
- + Tổng hợp vật liệu N- TiO_2
- + Tổng hợp vật liệu HA/N- TiO_2
- + Thử nghiệm xử lý Formaldehyde bằng vật liệu đã chế tạo được trong hộp thử nghiệm (test box).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Formaldehyde – nguồn gốc phát sinh và một số tính chất

Hiện nay ô nhiễm không khí đang là một vấn đề bức xúc đối với môi trường đô thị, công nghiệp và các làng nghề ở nước ta hiện nay. Ô nhiễm không khí có tác động xấu đến sức khỏe con người đặc biệt là các bệnh về hô hấp. Ngoài ra ô nhiễm không khí còn gây ảnh hưởng đến các hệ sinh thái và biến đổi khí hậu (mưa axit, hiệu ứng nhà kính, suy giảm tầng ozon...). Quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa phát triển càng mạnh thì nguồn gây ô nhiễm không khí càng nhiều, hiện nay tình hình phát thải các khí hữu cơ độc hại ở các khu công nghiệp ở nước ta diễn ra ngày càng phức tạp, một trong những khí độc hại cần quan tâm là formaldehyde [8].

Formaldehyde là một hóa chất quan trọng cho nền kinh tế toàn cầu, được sử dụng rộng rãi trong xây dựng, chế biến gỗ, đồ gỗ, dệt may, thảm lót và công nghiệp hóa chất. Tổ chức Y tế thế giới đã khẳng định formaldehyde là một tác nhân gây ung thư, ngoài ra nó còn là tác nhân gây bệnh ở mũi, miệng và bệnh bạch cầu.

1.1.1. Nguồn gốc phát sinh của Formaldehyde

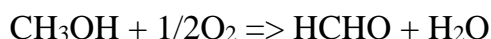
Formaldehyde có thể được tạo ra từ sự cháy không hoàn của các vật liệu chưa cacbon. Có thể tìm thấy nó có mặt trong khói của đám cháy rừng, trong khí thải ô tô và trong thuốc lá. Trong khí quyển Trái đất, Formaldehyde được tạo ra bởi phản ứng của ánh sáng mặt trời và oxy đối với metan và các hydrocacbon khác có trong khí quyển. Một lượng nhỏ Formaldehyde được tạo ra như là sản phẩm phụ trong quá trình trao đổi chất của phần lớn các vi sinh vật, trong đó có con người [9].

Chúng ta luôn tiếp xúc với Formaldehyde trong không khí với hàm lượng rất nhỏ. Formaldehyde hình thành từ cả nguồn tự nhiên và nhân tạo. Nếu bạn sống trong một môi trường không bị ô nhiễm, bạn vẫn tiếp xúc với Formaldehyde trong không khí ở nồng độ 0,2ppb. Ở các đô thị lớn, nồng độ này là 2 – 6ppb. Nếu ở trong khu vực bị ô nhiễm nặng hoặc gần các khu vực công nghiệp, nồng độ có thể lên tới 10 – 20ppb, thậm chí còn có thể cao hơn nữa nếu bị tắc nghẽn giao thông ở những khu vực ô nhiễm nặng, bởi vì lúc này Formaldehyde sinh ra từ khói thải của các phương tiện giao thông [10].

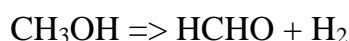
Hàm lượng Formaldehyde trong nhà thường có nồng độ cao hơn ngoài nhà.

Formaldehyde phát thải đi vào khí quyển từ nhiều sản phẩm gia dụng.

Trong công nghiệp, Formaldehyde được sản xuất bằng cách oxy hóa metanol có xúc tác. Các chất xúc tác được sử dụng nhiều nhất là bạc kim loại hay hỗn hợp của sắt oxit với molybden và vanadi. Trong hệ thống sử dụng sắt oxit phổ dụng hơn, metanol và oxy phản ứng ở 250°C để tạo ra Formaldehyde theo phương trình hóa học:



Xúc tác gốc bạc thông thường hoạt động ở nhiệt độ cao hơn, khoảng 650°C. Ở đây có hai phản ứng hóa học tạo Formaldehyde diễn ra đồng thời: phản ứng đầu giống như phương trình trên, còn phản ứng sau là phản ứng hydro



Sự oxi tiếp theo của sản phẩm Formaldehyde trong quá trình sản xuất nó thông thường tạo ra axit fomic, được tìm thấy trong các dung dịch Formaldehyde, được tính theo giá trị ppm.

Ở mức độ sản xuất ít Formaldehyde có thể sản xuất bằng nhiều phương pháp khác bao gồm sự chuyển hóa từ etanol thay vì nguồn nguyên liệu metanol thông thường. Tuy nhiên, các phương pháp này không có giá trị thương mại lớn [11].

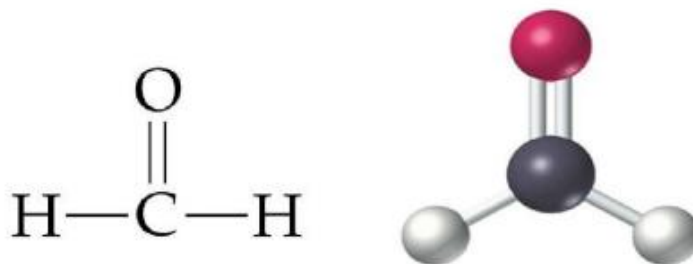
1.1.2. Một số tính chất của Formaldehyde

Formaldehyde là hợp chất hữu cơ có rất nhiều tên gọi khác nhau như formol, methyl aldehyde, methylene oxide, metanal, là andehyde đơn giản nhất... Công thức hóa học là HCHO, là hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và có khả năng chuyển sang thể khí ở điều kiện bình thường, không màu, mùi cay xốc, khó ngửi, tan nhiều trong nước (nếu dung dịch này có khoảng 40% theo thể tích hoặc 37% theo khối lượng gọi là formon hay formalin). Fomandehyde lần đầu tiên được nhà hóa học người Nga Aleksandr Butlerov tổng hợp năm 1859 nhưng chỉ được Hoffman xác định chắc chắn vào năm 1867.

Formaldehyde là hợp chất hữu cơ không màu dễ bay hơi và có khả năng chuyển sang thể khí ở điều kiện bình thường, có mùi cay xốc, khó ngửi, tan nhiều trong nước (nếu dung dịch này có khoảng 40% theo thể tích hoặc 37% theo khối lượng gọi là formon hay formalin) chất này thường được tìm thấy trong vài loại dung dịch lỏng có công thức hóa học là H₂CO. Trong thực tiễn fomandehyde được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như làm thuốc bảo quản trong phòng thí nghiệm nhà xác, sử dụng trong các sản phẩm

gia dụng, keo, vải chống nhăn, chất trăn giấy, thuốc trừ sâu, thuốc sát trùng và diệt trùng và đặc biệt có trong các sản phẩm gỗ công nghiệp.

Hình 1.1 là công thức cấu tạo của formaldehyde và một số đặc trưng của formaldehyde (bảng 1.1).



Hình 1.1. Cấu tạo phân tử của formaldehyde

Bảng 1.1. Một số thông tin về Đặc trưng của formaldehyde

Công thức phân tử	HCHO
Khối lượng phân tử	30.03 g.mol ⁻¹
Độ tan trong nước	400g/dm ³
Nhiệt độ nóng chảy	-92 ⁰ C
Ngưỡng phát hiện mùi	0.1 mg/m ³
Hệ số chuyển đổi	0.1 ppm = 124.8µg/m ³ (293 K, 1013 mbar)

Formaldehyde chủ yếu được dùng làm chất tẩy rửa sát trùng vì có tác dụng diệt các vi sinh vật như vi khuẩn (kể cả bào tử của vi khuẩn), vi nấm, vi rút... Dung dịch formaldehyde dùng để sát trùng môi trường, phòng ốc (như lau tường, trần, sàn nhà, cho bốc hơi trong phòng đóng kín để sát trùng không khí).

Đặc biệt, formaldehyde được dùng làm dung dịch ướp xác (xác người được bảo quản trong dung dịch formaldehyde được sinh viên y khoa mổ xẻ khi học môn giải phẫu), được dùng bảo quản các mẫu cơ quan động vật, các bệnh phẩm.

Tiếp xúc nhiều với formaldehyde gây kích thích mắt, mũi, họng và da. Formaldehyde có thể gây ra phản ứng dị ứng da (viêm da) và phổi (hen suyễn). formaldehyde còn có thể gây ung thư ở người [12].

1.1.3. Độc tính của formaldehyde

Tiếp xúc trong thời gian ngắn như hít thở phải formaldehyde gây nên các triệu chứng như kích thích mắt và màng nhầy, làm chảy nước mắt, gây đau đầu, cảm giác nóng trong cổ họng và khó thở. Nếu tiếp xúc bên ngoài trong thời gian dài thì Formaldehyde gây ra các tác hại nghiêm trọng cho da và hệ thống hô hấp, các bệnh về bạch cầu. Từ lâu formaldehyde là chất cấm không được dùng trong chế biến thực phẩm. Nếu sử dụng thực phẩm chứa formaldehyde trong thời gian nào đó sẽ có nguy cơ rất lớn là nhiễm độc, đặc biệt có thể bị ung thư do formaldehyde gây ra. Bảng 1.2 là một số thông tin về ảnh hưởng của formaldehyde đến sức khỏe theo nồng độ và bảng 1.3 là một số thông tin về ảnh hưởng của formaldehyde lên con người sau thời gian tiếp xúc ngắn [13].

Bảng 1.2. Ảnh hưởng của formaldehyde đến sức khỏe theo nồng độ

Nồng độ của formaldehyde	Các ảnh hưởng đến sức khỏe
Thấp – dưới $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (40ppb)	Không có ảnh hưởng đáng kể
Trung bình – trên $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (40 ppb)	Tiếp xúc trong thời gian dài có thể gây viêm đường hô hấp như ho và thở khò khè, dị ứng mạnh, đặc biệt là đối với trẻ em.
Cao – trên $123\mu\text{g}/\text{m}^3$ (100 ppb)	Gây cảm giác nóng rất mạnh trong mắt, mũi, cổ họng trong thời gian tiếp xúc ngắn. Tiếp xúc lâu dài có thể dẫn đến gia tăng các triệu chứng hô hấp, có khả năng gây tử vong.

Bảng 1.3. Ảnh hưởng của formaldehyde lên con người sau thời gian tiếp xúc ngắn

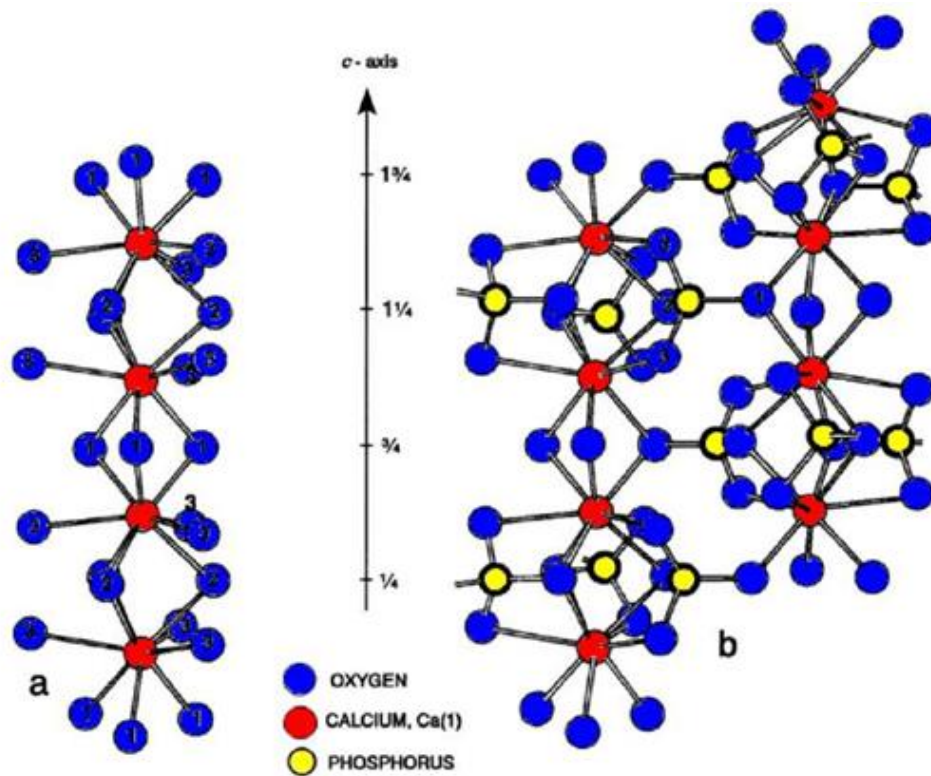
Ảnh hưởng	Nồng độ đặc trưng (mg/m^3)	Khoảng nồng độ (mg/m^3)
Nhận biết được mùi	0.1	0.06 – 1.2
Kích thích mắt	0.5	0.01 – 1.99
Kích thích tai	0.6	0.1 – 3.1
Cay mắt, mũi	3.1	2.5 – 3.7
Có thể chịu đựng được	5.6	5.0 – 8.2

30ph (chảy nước mắt)		
Chảy nước mắt mạnh	17.8	12 – 25
Nguy hiểm đến tính mạng, phù nề, viêm phổi	37.5	37 – 60
Tử vong	125	60 - 125

1.2. Hydroxyl Apatite (HA) và một số ứng dụng trong thực tế

Thuật ngữ "apatit" hay hydroxyl apatite áp dụng cho một nhóm các hợp chất với một công thức chung $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, trong đó M^{2+} là một cation kim loại, XO_4^{3-} và Z^- là anion.

Cấu trúc của Hydroxylapatit (HA) đã được xác định bởi Beevers và McIntyre (1946) và sau đó được tinh chế bởi Kay và cộng sự (1964). Hầu hết các nhà nghiên cứu cho rằng HA có một cấu trúc tinh thể hình lục giác với một nhóm không gian $P6_3/m$. Hình 1.2 cho thấy các tế bào đơn vị của HA. Mười nguyên tử canxi trong một tế bào đơn vị có thể được chia thành hai loại Ca (1) hoặc Ca (2) tùy thuộc vào môi trường của chúng. Bốn nguyên tử canxi chiếm vị trí Ca (1): hai nguyên tử ở mức $z = 0$ và hai nguyên tử tại $z = 0,5$. Sáu nguyên tử canxi chiếm vị trí Ca (2): một nhóm ba nguyên tử canxi mô tả một hình tam giác nằm tại $z = 0,25$; một nhóm khác của ba nguyên tử canxi tương ứng tại $z = 0,75$. Sáu nhóm photphat (PO_4) là tứ diện trong một sự sắp xếp xoắn ốc từ mức $z = 0,25$ đến $z = 0,75$. Mạng không gian của nhóm PO_4 cung cấp khung xương mang lại cấu trúc ổn định của HA. Các oxy của nhóm phosphat được mô tả $1O_1$, $1O_2$ và $2O_3$. Các kích thước của các tế bào đơn vị ở nhiệt độ phòng là: $a_0 = b_0 = 9.11 \text{ \AA}$ và $c_0 = 6.86 \text{ \AA}$. Hình 1.2a cho thấy sự phối hợp các ion oxy của cột Ca (1) trong HA. Hình 1.2b cho thấy sự liên kết của các cột này thông qua tứ diện PO_4 .

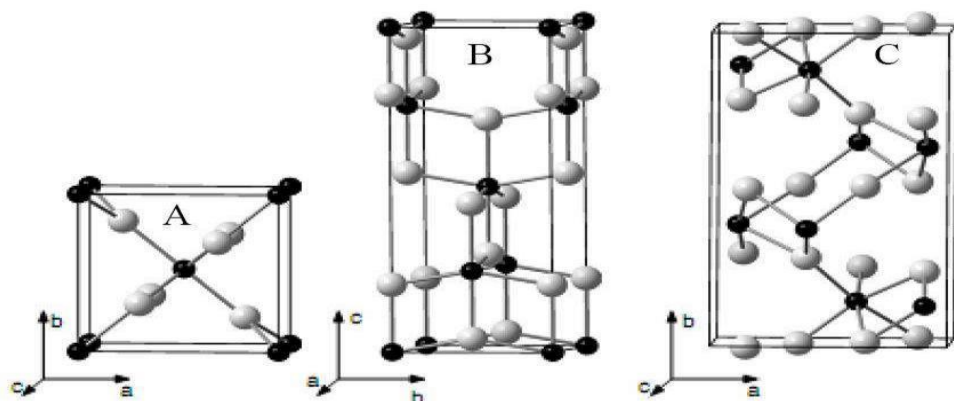


Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của HA

Trong sắc ký, HA được dùng làm chất hấp phụ. Các nhóm OH trên bề mặt của HA hấp thu H₂O, CO₂, hấp phụ NO₂ trên bề mặt của đồng-canxi hydroxyapatit [1].

1.3. Vật liệu nano TiO₂

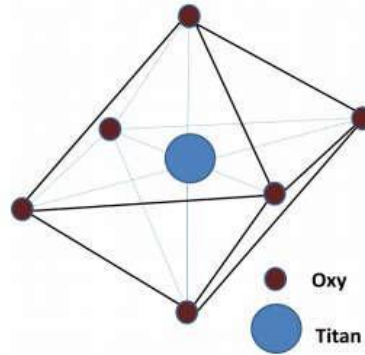
1.3.1. Cấu trúc của TiO₂



Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể TiO₂ rutile (A), anatase (B), brookit (C)

Titan đioxit (TiO₂) tồn tại ở dạng tinh thể thường có 3 loại thù hình là rutile, anatase và brookit. Trong đó hai dạng được ứng dụng nhiều hơn là anatase và rutile. Cấu trúc tinh thể của TiO₂ các pha anatase, rutile và brookit được mô tả trên hình 1.3 [2] [14].

Pha rutile và anatase đều có cấu trúc bát diện lần lượt chứa 6 và 12 nguyên tử tương ứng trên một ô đơn vị (hình 1.4). Trong cả hai cấu trúc mỗi cation Ti^{+4} được phối vị với sáu anion O^{2-} , mỗi anion O^{2-} được phối vị với ba cation Ti^{+4} . Cấu trúc bát diện TiO_6 trong cả anatase và rutile không đồng đều do có sự biến dạng sang hệ thoi, biến dạng này làm giảm tính đối xứng tinh thể.



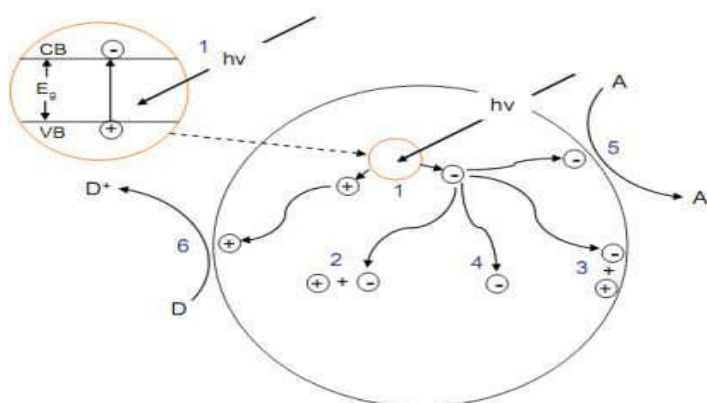
Hình 1.4. Bát diện phối trí của TiO_2

Trong pha anatase, các đa diện biến dạng mạnh hơn so với rutile, biến dạng này làm cho khoảng cách Ti-Ti lớn hơn dẫn đến khoảng cách Ti-O nhỏ hơn so với khoảng cách đó trong pha rutile. Mỗi bát diện trong cấu trúc của pha rutile tiếp giáp với 10 bát diện lân cận, 2 chung cạnh và 8 chung góc. Ở cấu trúc anatase mỗi bát diện tiếp xúc với 8 bát diện lân cận khác, 4 chung cạnh và 4 chung góc. Sự khác nhau trong cấu trúc mạng TiO_2 này là nguyên nhân chính dẫn tới sự khác nhau về cấu trúc dải năng lượng giữa pha rutile và pha anatase.

TiO_2 có màu trắng, bền nhiệt. Ba dạng thù hình được quy ước là: dạng tà phương α (brookit), dạng tứ phương β (anatase) và dạng tứ phương γ (rutile). Phân tử lượng $M = 79,88g/mol$. Ti khối d = 4,14 (α), 3,09 (β) và 4,85 (γ). Nhiệt độ chuyển pha $t_{(\alpha \rightarrow \gamma)} = 650^\circ C$, $t_{(\beta \rightarrow \gamma)} = 915^\circ C$. Nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 1870^\circ C$. Nhiệt độ sôi dưới $3000^\circ C$. Trong quá trình nung, cấu trúc chuyển dần từ trạng thái vô định hình sang pha anatase rồi đến pha rutile. Pha anatase chiếm ưu thế khi nung ở nhiệt độ thấp (từ $300^\circ C - 700^\circ C$) còn ở nhiệt độ cao (trên $900^\circ C$), pha anatase sẽ chuyển thành pha rutile. Khi chứa các tạp chất, TiO_2 có màu sắc đa dạng, thường là màu nâu đỏ, màu đỏ, màu vàng, màu xanh nhạt hoặc màu tím [3] [15].

Cơ chế xử lý chất ô nhiễm bằng xúc tác quang TiO₂

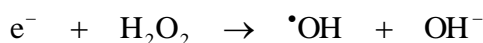
TiO₂ là chất bán dẫn. Vùng dẫn là vùng được tạo thành do các mức năng lượng 3d của titan, còn vùng hóa trị là mức 2p của ôxi. Độ rộng vùng cấm của anatase là E_g = 3,2eV, của rutile là E_g = 3,0eV. Khi hấp thụ ánh sáng có bước sóng thích hợp hay điện tử được cấp một năng lượng đủ lớn (λ ≤ 380nm và E_g ≥ 3,2eV đối với anatase, λ ≤ 410nm và E_g ≥ 3,0eV đối với rutile) thì điện tử sẽ chuyển từ vùng 2p của ôxi lên vùng 3d của titan. Các điện tử (e⁻) và lỗ trống (h⁺) có thể tái hợp lại, hoặc di chuyển và khuếch tán ra bề mặt vật liệu, phản ứng với các chất hữu cơ và có thể phân hủy chúng (hình 1.5). [4] [5]



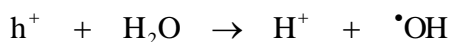
Hình 1.5. Các quá trình diễn ra trong chất bán dẫn khi được chiếu sáng

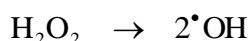
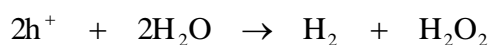
- (1) Quá trình hấp thụ photon: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$
- (2) Sự tái hợp e⁻ và h⁺ bên trong vật liệu
- (3) e⁻ và h⁺ tái hợp trên bề mặt vật liệu
- (4) e⁻ di chuyển bên trong vật liệu
- (5) e⁻ di chuyển ra bề mặt vật liệu và phản ứng với chất nhận e⁻

Các phản ứng cụ thể như sau:



- (6) Các h⁺ di chuyển ra bề mặt vật liệu và phản ứng với chất cho e⁻





Kết quả là các gốc oxi hóa $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ được sinh ra từ O_2 và H_2O . Gốc $^{\bullet}OH$ có khả năng oxi hóa mạnh hơn rất nhiều so với các tác nhân oxi hóa khác như Cl_2 , H_2O_2 và O_3 (bảng 1.4). Chính vì vậy, chúng sẽ oxi hóa các hợp chất hữu cơ, tiêu diệt vi khuẩn, vi nấm khi tiếp xúc.

Bảng 1.4. Thế oxi hóa của một số tác nhân oxi hóa

Tác nhân oxi hóa	Thế oxi hóa (v)	Tác nhân oxi hóa	Thế oxi hóa (v)
Gốc hydroxyl	2,8	Hypocloric axit	1,49
Ôzôn	2,07	Hypoiôdic axit	1,45
Hydro peoxit	1,78	Clo	1,36
Pemanganat	1,68	Brôm	1,09
Hydrobromic axit	1,59	Iôt	0,54
Clo dioxit	1,57		

Ngoài việc sinh ra các gốc oxi hóa mạnh như trên, khi chiếu sáng trên bề mặt TiO_2 còn có một nhiệt lượng chuyển đổi rất lớn. Lượng nhiệt này có thể đốt cháy hoàn toàn hầu hết các hợp chất hữu cơ, phá hủy cấu trúc vi khuẩn, vi nấm và tiêu diệt khi tiếp xúc. Theo Fujishima (1999), điều này là do năng lượng được cung cấp bởi phản ứng quang xúc tác đã được lượng tử hóa. Có nghĩa là, không phụ thuộc vào cường độ của ánh sáng, năng lượng của mỗi photon là như nhau. Năng lượng của photon ánh sáng có bước sóng ngắn dưới 400nm chuyển đổi thành năng lượng nhiệt tương đương với trên 30.000°C (54.000°F). Vì vậy, mặc dù ánh sáng có thể yếu, phản ứng hóa học vẫn có thể xảy ra trên bề mặt của TiO_2 tại 30.000°C. Ở nhiệt độ cao này, chất hữu cơ dễ dàng bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O . Nói cách khác, nó bị đốt cháy hoàn toàn. Tuy nhiên, nhiệt độ bề mặt của TiO_2 đo được không thực sự cao. Bởi vì quá trình đốt cháy chỉ xảy ra tại “vi điểm”, điều này có thể được so sánh với cách ném một dây đang cháy vào một hồ bơi, ngọn lửa sẽ được dập tắt ngay lập tức, và nhiệt độ của nước hầu như không tăng. Tóm lại, cơ chế xử lý chất ô nhiễm của quang xúc tác TiO_2 là quá trình oxi hóa của các gốc $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ và quá trình đốt cháy hoàn toàn của năng lượng chuyển hóa cao [6].

Phương pháp chế tạo vật liệu quang xúc tác TiO₂

- Kích thước hạt vật chất xét theo chiều tăng dần có thể chia thành ba phần: (Nguyên tử, phân tử) $\leq 1\text{nm}$ (Hạt nano) $\leq 100\text{nm}$ (Chất rắn). Theo đặc điểm kích thước nano mét (một phần tỷ mét), phương pháp chế tạo vật liệu nano TiO₂ dựa trên hai nguyên lý cơ bản đó là: đi từ trên xuống (Top-down) nghĩa là chia nhỏ một hệ thống có kích thước lớn để tạo ra được đơn vị có kích thước nano, và đi từ dưới lên (Bottom-up) nghĩa là lắp ghép những hạt cỡ nguyên tử hay phân tử lại để thu được hạt kích thước nano. Nhóm đi từ trên xuống có thể có các phương pháp plasma, thủy nhiệt v.v. Nhóm đi từ dưới lên có các phương pháp sol-gel, vi nhũ v.v. Ngoài ra còn một số phương pháp kết hợp cả hai nguyên lý trên như phương pháp tổng hợp solvothermal, điện hóa v.v. Một số phương pháp cơ bản thường dùng để chế tạo nano TiO₂ được trình bày sau đây:

- *Tổng hợp Plasma*

- Đây là phương pháp phổ biến nhất để sản xuất TiO₂ thương mại. Nguồn nguyên liệu sử dụng nhiều nhất là các khoáng ilmenit, tiếp theo là sa khoáng rutil. Từ quặng thô (có chứa ít nhất 70% TiO₂), người ta khử với cacbon, sau đó ôxy hóa với clo để được titan tetraclorea. Titan tetraclorea tổng hợp trong ngọn lửa plasma tại 1500-2000K thu được sản phẩm titan dioxit nguyên chất, quá trình oxy hóa này cũng tái sinh clo. Phương pháp này có ưu điểm là kinh tế và có thể phủ lên diện tích rộng, số lượng nhiều. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là khó kiểm soát được pha tinh thể TiO₂ vì ngọn lửa plasma có nhiệt độ rất cao.

- *Phương pháp thủy nhiệt*

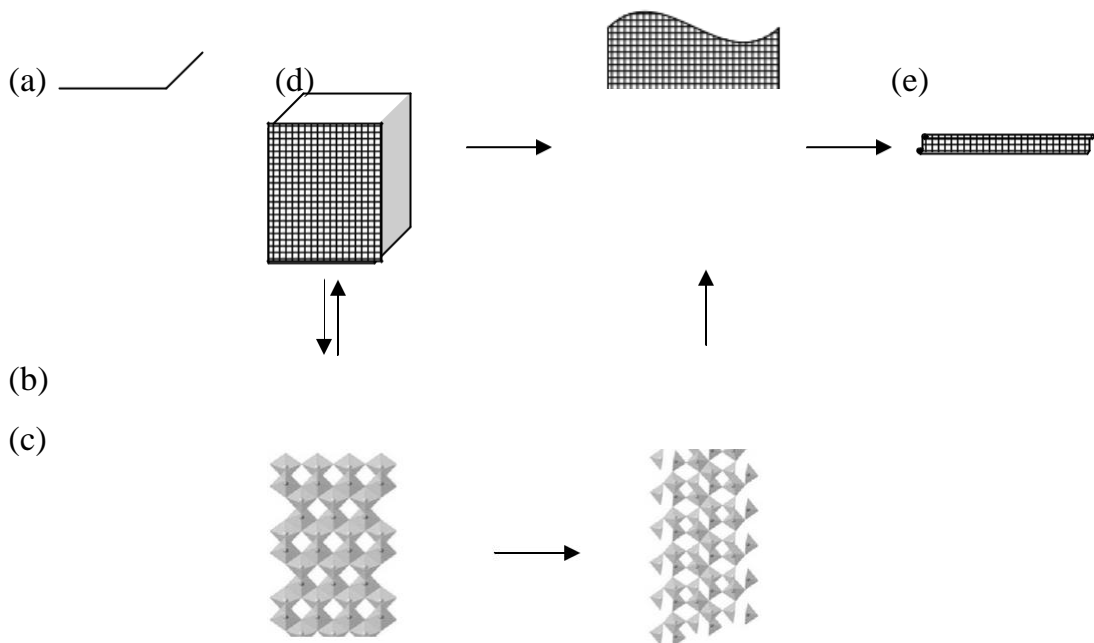
- Thủy nhiệt (Hydrothermal treatment) là phương pháp dùng nước ở nhiệt độ cao hơn điểm sôi bình thường và áp suất cao. Phản ứng được thực hiện trong pha lỏng hoặc có sự tham gia một phần của pha lỏng hoặc pha hơi, trong đó nước thực hiện hai chức năng, đó là dung môi và môi trường truyền áp suất. Theo phương pháp này, người ta tổng hợp vật liệu titan dioxit từ titan tetraclorea. TiCl₄ được chưng cất và bị ôxy hóa trong ôxy tinh khiết thu được nano titan dioxit ở cả hai pha, anatase và rutil.

- Ngoài những ưu điểm như tổng hợp ở nhiệt độ tương đối thấp, không gây hại môi trường, điều khiển được kích thước và hình dáng của TiO₂ bằng cách điều chỉnh nhiệt độ và hóa chất ban đầu, phương pháp thủy nhiệt còn có một ưu điểm nổi trội, đó là có

thể điều khiển được tỷ lệ giữa các pha. Nếu sử dụng axit clohydric thì cấu trúc rutil hình thành, và nếu sử dụng axit nitric thì anatase được hình thành .

- Bằng phương pháp thủy nhiệt, có thể tổng hợp nano TiO_2 dạng ống từ bột TiO_2 thương mại theo quá trình như sau: Bột TiO_2 thương mại được phân tán trong dung dịch NaOH đậm đặc bằng máy khuấy từ trong 1 giờ, huyền phù này sau đó được chuyển sang máy hấp với lớp lót bằng Teflon. Quá trình thủy nhiệt được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ $130 - 180^\circ\text{C}$ với thời gian tổng hợp từ $12 - 36$ giờ. Tỷ lệ mol $\text{TiO}_2:\text{NaOH}$ từ $1:20 - 1:30$. Kết thúc quá trình thủy nhiệt, chất rắn được lọc, rửa sạch bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch axit HCl loãng trong 1 giờ. Sau đó, sản phẩm được rửa lại bằng nước cất cho đến pH trung tính và được sấy khô ở 100°C , nung trong không khí tại nhiệt độ 500°C trong 2h thu được anatase TiO_2 dạng ống kích thước khoảng 7nm. Sự gia tăng bề mặt riêng lên hơn 8 lần và gần như không có lỗ vi xốp.

- Theo Grimes (2009), cơ chế hình thành các ống nano TiO_2 trước hết là do sự phân cắt các liên kết Ti-O-Ti giữa các khối bát diện bằng NaOH hình thành các liên kết mới Ti-O-Ti và Ti-OH, sau đó các bát diện này tự sắp xếp lại với nhau. Khi phát triển theo hướng (100) tạo ra cấu trúc dây dích dắc, khi phát triển theo hướng (001) tạo ra các tấm mỏng, sau đó các tấm mỏng cuộn lại tạo ra cấu trúc ống nano TiO_2 .



Hình 1.6. Cơ chế hình thành ống nano TiO_2 .

- Nếu kết hợp phương pháp siêu âm và phương pháp thủy nhiệt để chế tạo nano TiO_2 có cấu trúc dạng ống thì có thể rút ngắn thời gian chế tạo so với khi chỉ dùng phương pháp thủy nhiệt. Sóng siêu âm có tác dụng phân tán đều bột TiO_2 trong môi trường NaOH , thúc đẩy nhanh quá trình phân cắt các liên kết Ti-O-Ti , hình thành nhóm $\bullet\text{OH}$ góp phần khử các liên kết Ti-O-Na và Ti-OH .

- *Phương pháp sol - gel*

- Phương pháp sol-gel cho phép trộn lẫn các chất ở quy mô nguyên tử. Bằng phương pháp sol-gel, không những tổng hợp được oxit siêu mịn với độ đồng nhất và độ tinh khiết cao, mà còn có thể tổng hợp được các tinh thể có kích thước cỡ nano, các pha thủy tinh, thủy tinh-gốm, mà những phương pháp nóng chảy không thể tổng hợp được. Phương pháp sol-gel gồm hai quá trình cơ bản: Thủy phân hợp chất ban đầu chứa kim loại và polyme hoá ngưng tụ rồi đông đặc lại thành gel rắn. Sau đó gel này được sấy và nung ở nhiệt độ xác định để thu được vật liệu rắn ở trạng thái tinh thể hoặc vô định hình tùy thuộc vào điều kiện chế tạo.

- Phương pháp sol-gel các có ưu điểm là có thể pha tạp ở mức độ nguyên tử, tính đồng nhất của sản phẩm cao, các giai đoạn của phản ứng có thể điều khiển được để tạo ra sản phẩm mong muốn. Nhiệt độ thiêu kết thấp, nên tránh được các quá trình chuyển pha hay phân hủy không mong muốn. Phương pháp này thích hợp với điều kiện chế tạo mẫu ở Việt Nam. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là đòi hỏi độ tinh khiết của vật liệu nguồn rất cao. Mẫu thu được có thể lẫn tạp chất do vật liệu nguồn không sạch, hoặc cũng rất dễ bị lẫn tạp chất do các quá trình phản ứng phụ. Mặt khác, một trong các điều kiện của phương pháp sol-gel là không được kết tủa trong quá trình, tuy vậy thường có sự xuất hiện các kết tủa không mong muốn và dẫn đến sự thay đổi thành phần cũng như tính chất của vật liệu [7].

- *Phương pháp dung nhiệt*

- Dung nhiệt (tổng hợp solvothermal) là một phương pháp sản xuất các hợp chất hóa học rất giống với thủy nhiệt, sự khác biệt duy nhất trong nhiều trường hợp dung môi hầu như không phải là nước. Solvothermal sử dụng được ưu điểm của cả hai phương pháp sol-gel và thủy nhiệt. Như vậy, tổng hợp solvothermal cho phép điều khiển chính xác kích thước, hình dạng và cấu trúc tinh thể của nano TiO_2 . Những đặc điểm này có

thể được thay đổi bằng cách thay đổi các thông số thử nghiệm nhất định, bao gồm nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, loại dung môi, loại bề mặt, và các loại tiền chất.

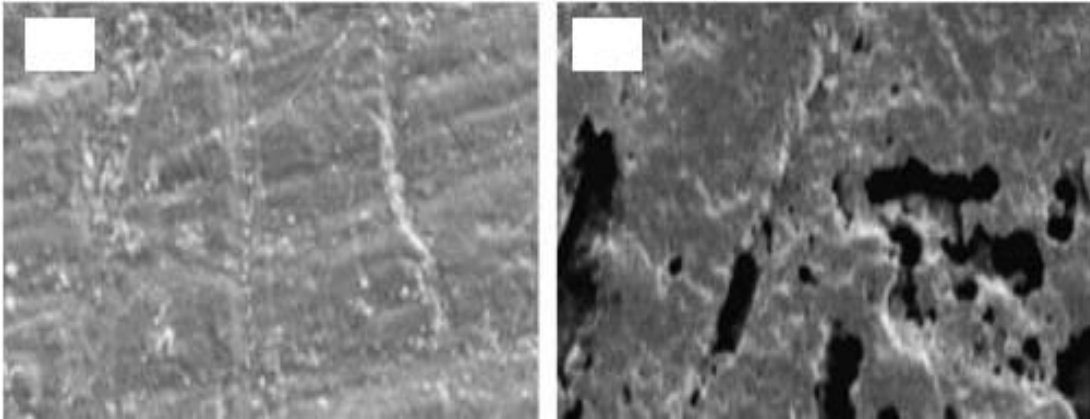
- W. Kongsuechart và cộng sự (2006) tổng hợp bột nano TiO_2 bằng phương pháp solvothermal ở các điều kiện phản ứng khác nhau để có được kích thước tinh thể trung bình 9-15nm. Xie và cộng sự (2007) đã tổng hợp vật liệu nano oxit titan bằng phương pháp solvothermal từ tiền chất tetraisopropoxit titan và etylen glycol, xử lý thủy nhiệt chế tạo được dây nano có đường kính khoảng 40nm, việc bổ sung etylendiamin (EDA) vào hệ thống làm ức chế sự mở rộng xuyên tâm của các dây nano, dẫn đến đường kính của chúng giảm xuống khoảng 2nm.

- Ngoài ra, có thể dùng phương pháp điện phân, với anod Ti, trong các dung môi thích hợp để phủ màng nano TiO_2 dạng ống lên bề mặt vật liệu [5].

1.3.2. Những ưu điểm và hạn chế của nano TiO_2

- Trong vai trò làm chất xúc tác quang cho các ứng dụng xử lý môi trường,
- TiO_2 có các ưu điểm sau:
 - TiO_2 khoáng hóa hoàn toàn chất hữu cơ độc hại thành chất vô cơ không độc hại là CO_2 , H_2O và các muối.
 - Sử dụng ở điều kiện nhiệt độ, áp suất bình thường, không sinh ra chất độc hại. Cách sử dụng đa dạng, thích hợp cả nơi có nồng độ chất ô nhiễm cao như tại nguồn thải, hoặc nơi có nồng độ ô nhiễm thấp hơn như không khí môi trường xung quanh hoặc trong nhà.
 - Nguồn nguyên liệu dồi dào, giá thành rẻ, chế phẩm phong phú.
 - Tuy nhiên, do có dải cảm rộng nên TiO_2 gần như chỉ hấp thụ bức xạ trong vùng tử ngoại. Đây là một hạn chế lớn vì không quá 5% năng lượng bức xạ mặt trời chiếu xuống bề mặt trái đất thuộc vùng tử ngoại. Mặt khác, các cặp điện tử - lỗ trống sinh ra khi TiO_2 được chiếu sáng có khuynh hướng dễ tái hợp trở lại, dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp. Mặt khác, sự không có mặt các lỗ xóp của TiO_2 cho phép sự chiếu sáng lên các hạt là đồng đều, song chính điều này lại làm cho khả năng thu hút các chất ô nhiễm của TiO_2 kém. Ngoài ra, sự hoạt động mạnh của quang xúc tác TiO_2 dẫn tới sự phá hủy các vật liệu khi chúng tiếp xúc với TiO_2 . Mong muốn tạo được các chất xúc tác vừa hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến, vừa có khả năng hấp phụ cao, đồng thời không phá

hủy các vật liệu khác đã trở thành xu thế mới. Vì vậy, ngày nay các vật liệu xúc tác quang trên cơ sở nano TiO_2 hầu hết đều dùng dưới dạng pha tạp [7].



Hình 1.7. Bề mặt nhựa acrylic bị phá hủy bởi .(a) Không có TiO_2 , (b) có TiO_2

1.3.3. Nano TiO_2 pha tạp

- *Pha tạp kim loại*

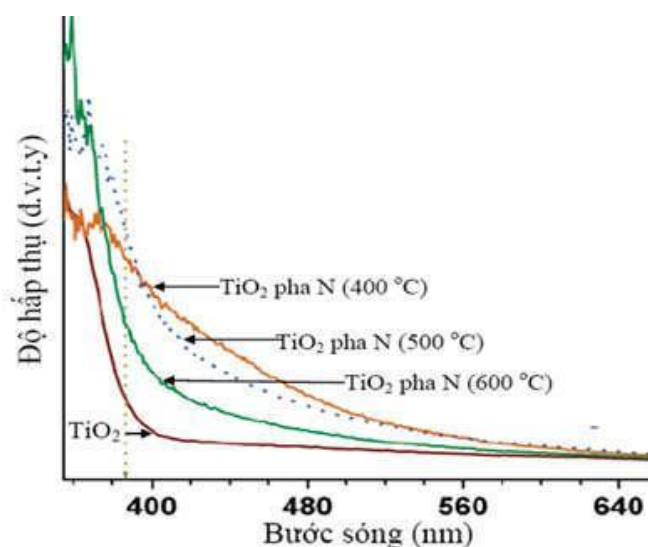
- Vật liệu TiO_2 pha các nguyên tố kim loại đã được nghiên cứu với mục đích làm giảm bề rộng dải cấm. Do đó, rất nhiều nghiên cứu về sự pha tạp các kim loại chuyển tiếp như Au, Ag Pt, Cu, Fe, Co, Ni, Pd, Nb, Zn và cả kim loại phân nhóm chính như Mg, In. Những nghiên cứu này chỉ ra rằng khi pha tạp kim loại chuyển tiếp vào TiO_2 không những làm giảm bề rộng dải cấm mà còn làm tăng khả năng bắt giữ điện tử, ngăn chặn sự tái hợp của điện tử - lỗ trống khi chiếu sáng, điều này làm tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu TiO_2 . Tuy nhiên, vật liệu TiO_2 pha tạp kim loại có thể dẫn tới kém ổn định cấu trúc, khó loại trừ khả năng kết đám tạp chất do đó khó ổn định được quy trình tổng hợp mẫu Mặt khác, pha tạp kim loại thường ảnh hưởng tới tính chất của tâm hoạt động Ti .

- *Pha tạp phi kim*

- Có rất nhiều nguyên tố phi kim đã được nghiên cứu pha tạp như C, F, N, P . Trong đó, TiO_2 pha N có quy trình chế tạo đơn giản, giá thành thấp, không có độc tính nên nó được xem như một sự lựa chọn thân thiện với môi trường và được nghiên cứu nhiều hơn cả.

- Có nhiều cách pha N vào cấu trúc tinh thể TiO_2 . Cách đơn giản nhất trong phương pháp ướt là tạo sol N- TiO_2 từ vật liệu nguồn có chứa nguyên tố N, chẳng hạn như chế

tạo nano N-TiO₂ từ nguồn tetraisopropylorthotitanat và diethanolamine. Bằng phương pháp khô, cách đơn giản nhất là nghiền TiO₂ với ure, sau đó nung ở 400°C trong không khí [16]. Sau khi pha tạp các nguyên tố phi kim vào TiO₂, màu sắc vật liệu sẽ thay đổi từ trắng sang vàng hay nâu, bờ hấp thụ tương ứng dịch chuyển từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến. Hình 1.8 là phổ hấp thụ của vật liệu TiO₂ tinh khiết và TiO₂ pha tạp nitơ [17].



Hình 1.8. Phổ hấp thụ của TiO₂ tinh khiết và TiO₂ pha tạp nitơ.

- Ngoài cách pha tạp kim loại và pha tạp phi kim, người ta có thể pha tạp đồng thời hỗn hợp nhiều kim loại hoặc phi kim khác nhau hoặc các hợp chất oxit kim loại hay oxit phi kim. Để tăng tăng khả năng thu hút các chất, người ta phân tán TiO₂ bằng cách chế tạo hợp chất composit giữa TiO₂ và các chất khác. Ví dụ như phân tán TiO₂ vào các chất có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn như than hoạt tính, zeolit, hoặc polime. Phủ TiO₂ lên bề mặt hạt silicagel SiO₂, bề mặt kính hoặc phủ chất hấp phụ cao lên bề mặt TiO₂ [6].

- Nhờ có hoạt tính quang xúc tác và siêu ưa nước, các vật liệu TiO₂ ngày nay đang nổi lên như một hướng đi mới, rất triển vọng trong các ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường. Hầu hết các sản phẩm nano TiO₂ đều ở dạng pha tạp để sử dụng hiệu quả nguồn ánh sáng thông thường. Trong môi trường nước, các chất ô nhiễm được nghiên cứu xử lý như thuốc diệt cỏ atrazin hoặc paraquat, thuốc trừ sâu dichlorvos, dược phẩm amoxicillin. Trong môi trường không khí, các chất ô nhiễm như H₂S, formaldehyt,

amoni, trimethylamin, methyl hydrosulfit, acetaldehyt, NO_x , SO_x đều có thể bị phân hủy và giảm thiểu bằng phản ứng quang xúc tác của nano TiO_2 .

1.4. Vật liệu Hydroxyl Apatit/ TiO_2 và ứng dụng

Hấp phụ và oxy hóa quang trên bề mặt của hỗn hợp TiO_2 và HA để đo nồng độ NO_x trong không khí môi trường xung quanh. Theo H. Tanaka và cộng sự (1997), bề mặt của các hạt HA tổng hợp chứa 2,6 nhóm P-OH/nm² có tác dụng làm các vị trí hấp phụ CO_2 , CH_3OH , H_2O , pyridin, n-butylamin và axit axetic [18].

Sử dụng hiệu ứng quang xúc tác của nano TiO_2 để phân hủy các chất ô nhiễm trong không khí có ưu điểm hơn nhiều so với phương pháp lọc bằng chất hấp phụ truyền thống. TiO_2 có khả năng oxy hóa khử tốt nhưng có yếu điểm đó là khả năng hấp phụ các phân tử ô nhiễm trong không khí trên bề mặt TiO_2 thấp, chính vì thế, khắc phục những hạn chế cố hữu này, nhiều nhóm nghiên cứu về vật liệu nano TiO_2 đã sử dụng giải pháp tạo ra vật liệu tổ hợp đa chức năng (multifunctional composite material) bằng cách “cấy” lên bề mặt hạt TiO_2 các hạt nhỏ vật liệu có khả năng hấp phụ để bắt giữ các phân tử ô nhiễm trong không khí và vi khuẩn tạo ra vật liệu tổ hợp (composite material) vừa có khả năng hấp phụ cao lại vừa có khả năng phân hủy chất ô nhiễm tốt. Một trong những chất được chọn làm vật liệu tổ hợp với nano TiO_2 là Hydroxyl apatite (gọi là HA). HA có khả năng hấp phụ mạnh các phân tử độc hại như khí thải, vi khuẩn, virus v.v.. nhưng HA lại không thể phân hủy được chúng. HA được lựa chọn làm thành phần hỗn hợp trong vật liệu HA / TiO_2 xuất phát từ những tính chất đặc thù của bản thân HA. Tổ hợp của nano TiO_2 và HA có thể tạo ra loại vật liệu mới, vật liệu nanocomposit có khả năng phân hủy chất ô nhiễm và diệt vi khuẩn trong không khí đã cho hiệu quả cao hơn vật liệu nano TiO_2 đơn thuần [5].

Ưu điểm chính của dung dịch HA/ TiO_2 so với các loại dung dịch TiO_2 thông thường nằm ở lớp HA phủ ngoài hạt TiO_2 nano. Lớp HA bao phủ TiO_2 giúp tăng khả năng hấp phụ vì TiO_2 đơn thuần chỉ có tính quang xúc tác mà không có khả năng hấp phụ. Trong khi đó HA được biết đến là một chất hấp phụ mạnh. Lớp HA bao phủ TiO_2 giúp ngăn cản sự phá hủy dung môi hữu cơ trong sơn. Chỉ cần phun một lớp mỏng dung dịch HA / TiO_2 / lên tường cho tác dụng diệt khuẩn chống nấm mốc, không làm thay đổi màu của công trình và lại ít tốn kém.

Năm 2001, các nhà khoa học Mỹ đã sử dụng TiO₂ dạng sơn phủ trên bề mặt vật liệu để khử hợp chất hexadecan, kết quả nghiên cứu cho thấy 98,2% hợp chất này bị khử trong thời gian 72 giờ.

Năm 2007, đại học Paris, cộng hòa Pháp, đã nghiên cứu ra loại sơn acyclic TiO₂ để xử lý khí NO và NO₂, hiệu quả đạt 19% - 20% với thời gian chiếu sáng trong 5 giờ, tốc độ phản ứng từ 0,05-0,13μg.m⁻².s⁻¹.

Sử dụng HA/TiO₂ để diệt khuẩn, mốc và giữ thức ăn khỏi nấm mốc lâu hơn so với phủ riêng TiO₂. HA/TiO₂ phủ trên thanh chắn tàu hỏa, biển tín hiệu, tường nhà cho hiệu quả chống gỉ tốt và bền hơn khi sử dụng riêng TiO₂. Năm 2004, Nhật Bản đã sử dụng sơn TiO₂ phủ trên các tấm panel hai bên đường giúp giảm tiếng ồn và giảm thiểu ô nhiễm không khí. T.Nonami và cộng sự đã thành công trong chế tạo HA/TiO₂, HA/TiO₂ dạng bột xử lý 75% acetandehyt ở nồng độ 500 ppm. Sơn El-Nonamic xử lý NH₃ và H₂S rất tốt và hiện đã nâng cấp thành thương phẩm. Takeshi Shibata và cộng sự đã nghiên cứu về khả năng tiêu diệt nấm của nhựa acrylic tấm phủ HA/TiO₂. Kết quả cho thấy với loại nhựa acrylic với hàm lượng HA/TiO₂ chiếm 5% về khối lượng, nấm *Candida albicans* bị tiêu diệt nhiều nhất trong khi vẫn giữ được những tính chất của vật liệu cho mục đích lâm sàng. Ứng dụng HA/TiO₂ trên vải đã được Wiyong Kangwansupamonkon và cộng sự (2009) tìm thấy cả 4 loại vi khuẩn được thử nghiệm (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* kháng methicillin và *Micrococcus luteus*) đều bị tiêu diệt ở mức độ nhất định dưới sự kích thích quang hóa của ánh sáng tử ngoại và ngay cả ở điều kiện ánh sáng nhìn thấy.

Viện Vật liệu xây dựng (VIBM) hợp tác với Viện Hàn lâm Khoa học Vật liệu xây dựng Trung Quốc (CBMA) nghiên cứu ứng dụng công nghệ nano xúc tác TiO₂ quang hóa cho sơn xây dựng trong nghiên cứu thử nghiệm các tính chất diệt khuẩn, tự làm sạch và lọc không khí. Tuy nhiên sử dụng theo công nghệ sol-gel để làm vật liệu trong xây dựng thì chi phí rất cao, các thử nghiệm này vẫn chưa có sản phẩm đưa ra thị trường. Năm 2003, Viện Vật lý Ứng dụng và Thiết bị khoa học có cho ra đời loại sơn PSA-01 phủ lên gương, kính cửa sổ, gương chiếu hậu, bề mặt xe ô tô, gạch men kính, gạch lát sàn, gạch lát vỉa hè, cửa sổ bằng gỗ, lều bạt... Đây là loại dung dịch trong suốt, dùng để xịt lên các bề mặt vật liệu ở nhiệt độ phòng, sơn tạo ra màng mỏng TiO₂ trong suốt. Loại sơn này không thích hợp cho phun phủ bám dính trên tường.

Về nguyên lý, hệ vật liệu nanocomposite TiO_2 và HA được chế tạo theo phương án phủ HA lên bề mặt TiO_2 , khi đó HA sẽ làm chức năng hấp phụ các chất độc hữu cơ, vi khuẩn, nấm mốc... còn TiO_2 sẽ đảm nhiệm chức năng phân hủy chúng. Như vậy vật liệu đa chức năng thu được sẽ vừa có khả năng hấp phụ vừa có khả năng xử lý tác nhân gây ô nhiễm. Hai chức năng này bổ sung cho nhau giúp quá trình có thể diễn ra liên tục và lặp đi lặp lại được [7].

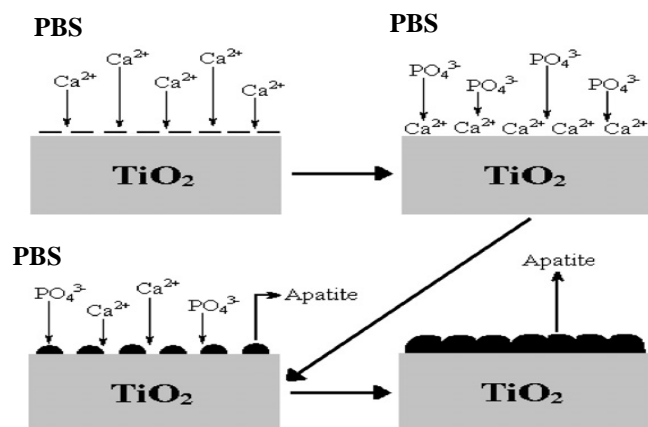
Phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp xuất phát từ ý tưởng về sự hình thành của những nhóm calcium phosphate ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$) trong môi trường dịch thể giả (PBS - Pseudo Body Solution) có chứa các thành phần ion Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} với nồng độ tương tự như trong huyết tương người.

Và HA sẽ được tổng hợp theo phương trình sau:



TiO_2 được ngâm trong PBS với những điều kiện thích hợp như pH, nhiệt độ, thành phần ion, tỷ lệ Ca/P, Sau một thời gian, HA sẽ được hình thành. Quá trình hình thành apatite trên TiO_2 được mô tả trong hình 1.9.

Cơ chế của quá trình hình thành lớp phủ apatite lên trên bề mặt TiO_2 bao gồm 2 giai đoạn. (1) Ion canxi trong PBS bắt đầu gắn vào những vị trí điện tích âm trên bề mặt TiO_2 , và canxi titanat được hình thành. Sau đó canxi titanat kết hợp với các ion photphat để tạo ra các mầm apatite; (2) Sau khi các mầm HA được tạo ra, các ion canxi, photphat và các ion nồng độ thấp khác trong PBS sẽ lắng đọng một cách tự phát xuống bề mặt lớp phủ các mầm HA hình thành ở giai đoạn đầu. Quá trình này tạo ra lớp phủ HA cuối cùng.



Hình 1.9. Quá trình hình thành HA trên TiO_2

Tính chất của dung dịch phức ban đầu của HA

Quá trình tổng hợp HA từ PBS có thể tạo ra lớp phủ HA ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển bằng cách bắt chước quá trình tạo xương trong cơ thể sống. Quá trình tạo thành phần xương tạo nên vật liệu lý tưởng hài hòa với thiên nhiên. Tuy nhiên, tốc độ rất chậm, quá trình lắng đọng của các tinh thể HA cần khoảng 01-02 tuần hay lâu hơn. Đối với các vật liệu cho mục đích sinh học như xương nhân tạo, tốn phí về thời gian cũng như giá cả có thể không phải là vấn đề lớn, do chúng rất đắt. Nhưng ngược lại, đối với vật liệu cho mục đích làm sạch môi trường thì thời gian và giá cả là vấn đề lớn. Trong trường hợp này quá trình tổng hợp HA mong muốn phải tốn ít thời gian và tốt nhất là chỉ trong vài giờ đồng hồ.

TiO₂ được ngâm trong dung dịch PBS với những điều kiện thích hợp (độ pH, nhiệt độ, thành phần ion, tỷ lệ Ca/P, thời gian) khi đó Hydroxylapatite sẽ được hình thành.

Các tính chất của dung dịch phức ban đầu ảnh hưởng đến quá trình hình thành HA trong phương pháp (PBS)

Sự thay đổi thành phần, nồng độ ion, độ pH, nhiệt độ, tỷ lệ Ca/P... của dung dịch phức gốc đều ảnh hưởng đến quá trình hình thành HA, nó làm thay đổi hình dạng, kích thước, độ dày (nếu nó được mọc trên một vật liệu đế) và thời gian lắng đọng. Cũng có thể kết quả hình thành không phải là Hydroxylapatite mà là một dạng thức khác ví dụ là OCP (octacalcium phosphate - Ca₈H₂(PO₄)₆) hoặc TCP (Tricalcium Phosphate - Ca₃(PO₄)₂), ACP (Amorphous calcium phosphate) [7].... Vì vậy dung dịch phức ban đầu dùng để ngâm TiO₂ phải đạt được những tính chất cơ bản sau:

Nồng độ ion:

Trong các nghiên cứu về xương nhân tạo, phương pháp tổng hợp HA là HA được phủ lên bề mặt các vật liệu như kính, Silica và các vật liệu tương tự từ dung dịch PBS siêu bão hòa có chứa các ion với nồng độ tương tự như trong dịch huyết tương người (Bảng 1.4).

Độ pH:

Nồng độ pH trong môi trường là một thông số rất quan trọng cho sự hình thành HA. Độ pH ban đầu trong dung dịch có thể ảnh hưởng đến sự kết tủa bởi sự thay đổi

pha trong dung dịch và ảnh hưởng đến trạng thái của bột HA tạo thành. Sự thay đổi pH của dung dịch có thể thay đổi cấu trúc pha và tính đối xứng của các pha.

Nhiệt độ:

Nhiệt độ cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến độ kết tinh của HA. Sự tăng nhiệt độ làm gia tăng tốc độ của phản ứng, quá trình chuyển đổi OCP thành HA cũng xảy ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao (~70 -> 90°C). Khi mầm OCP tạo ra ở nhiệt độ thấp nó là các tinh thể có kích thước rất nhỏ. Khi nhiệt độ được nâng lên tạo điều kiện cho kích thước tinh thể được nâng lên.

Tỷ lệ Ca/P

Tỷ lệ Ca/P đưa vào có ý nghĩa lớn trong việc tạo thành các dạng thức khác nhau của apatite (bảng 1.5).

Bảng 1.5. Tỷ lệ Ca/P tương ứng với các dạng thức của apatite

Loại apatite	Công thức	Tỷ lệ Ca/P
Octacalcium phosphate (OCP)	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	1.33
Tricalcium phosphate (α or β TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1.5
Hydroxyapatite (HA)	$Ca_2(PO_4)_6(OH)_2$	1.67

1.5. Các công nghệ xử lý formaldehyde hiện nay.

1.5.1. Phương pháp sử dụng màng lọc

Lọc khí bằng màng lọc là một phương pháp rất cổ điển và được con người sử dụng từ thời xa xưa dưới nhiều hình thức khác nhau. Cơ sở của phương pháp này là màng lọc với các lỗ nhỏ có tác dụng chỉ cho các hạt bụi có kích thước nhỏ hơn kích thước lỗ đi qua. Ngày nay, sử dụng các thành tựu khoa học, công nghệ và vật liệu mới đã tạo ra các màng lọc có hiệu quả cao. Màng lọc khí hiệu năng cao (A high efficiency particulate air - HEPA) được chế tạo từ các sợi nhỏ sắp xếp tự do. Các sợi này thông thường là sợi thủy tinh có đường kính 0,5 đến 2µm. Không gian không khí giữa các sợi của màng lọc phải lớn hơn 0,3µm. Trong môi trường bụi bẩn, một bộ lọc HEPA có thể kết hợp với bộ lọc thông thường để loại bỏ các tạp chất thô. Để tăng khả năng bắt các hạt bụi nhỏ hơn, người ta kết hợp sợi thủy tinh trong màng lọc HEPA với than hoạt tính. Bộ lọc HEPA không tạo ra ôzôn hoặc các sản phẩm phụ có hại.

Phương pháp lọc khí bằng màng lọc có ưu điểm là lọc được nhiều loại tác nhân ô nhiễm tương ứng với các loại màng lọc. Tuy nhiên, chúng có nhược điểm là đối với bộ lọc thông thường thì không thể loại bỏ các tác nhân có kích thước nhỏ; đối với màng lọc HEPA thì giá thành cao.

1.5.2. Phương pháp chiếu xạ tia cực tím

Chiếu xạ tia cực tím (Ultraviolet germicidal irradiation – UVGI) là phương pháp sử dụng tia cực tím có bước sóng ngắn. Hệ thống UVGI biệt lập hoạt động bị động, song có thể dùng kết hợp với các hệ thống khác như hệ thống lọc, hệ thống quạt để đẩy không khí qua các tia UV, do đó có thể làm tăng hiệu quả xử lý ô nhiễm không khí. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là bản thân tia cực tím có tác hại đối với mắt, da người, ngoài ra UVGI còn tạo ra ôzôn cũng như khí ôxy hóa khác có hại cho sức khỏe con người.

1.5.3. Phương pháp sử dụng ozon nhân tạo

Khí ôzôn có thể khử khí formaldehyde nên máy tạo ôzôn được sử dụng như thiết bị làm sạch không khí gia đình. Tuy nhiên, bản thân khí ôzôn có mùi rất khó chịu và tiềm ẩn nguy hại cho hô hấp của con người, như gây đau ngực, ho, khó thở và có thể làm hỏng phổi. Chính vì thế, sử dụng máy lọc khí bằng ôzôn không an toàn với con người trong thời gian máy hoạt động, đặc biệt là trong phòng thông gió kém.

1.5.4. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là một quá trình một chất hoặc nhiều chất được giữ lại khi tiếp xúc với bề mặt vật liệu có tính hấp phụ. Theo đó, các phân tử của cùng một chất nằm ở bề mặt và bên trong khối chất đó thường chịu mức độ tương tác khác nhau dẫn đến tính chất của chúng cũng khác nhau.

Phương pháp hấp phụ có khả năng làm sạch cao, công nghệ dễ vận hành, sửa chữa. Chất hấp phụ sau khi sử dụng đều có thể tái sinh; điều này làm hạ giá thành xử lý và đây cũng là ưu điểm lớn nhất của phương pháp này.

Bên cạnh đó phương pháp này cũng có nhiều hạn chế:

Không áp dụng được đối với những dòng khí thải có tải lượng cao. Quá trình xử lý thường phải áp dụng theo phương pháp gián đoạn.

Hơi nước là một trong những nhân tố ảnh hưởng rất lớn đối với hiệu quả của phương pháp hấp phụ. Do hơi nước rất dễ bị hấp phụ vào các vật liệu lọc khí do đó sẽ hình thành một lớp màng nước trên bề mặt vật liệu lọc làm ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ. Do đó, đối với những dòng khí thải chứa nhiều hơi nước, trước khi vào hệ thống thường bố trí thiết bị tách hơi nước.

Nhiệt độ cũng là yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hấp phụ, cụ thể đối với những dòng khí có nhiệt độ cao hơn 100°F (38°C) sẽ làm giảm hiệu suất xử lý [5].

1.5.5. Phương pháp quang xúc tác

Hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu nano, đặc biệt là nano -TiO₂ được coi là cơ sở khoa học đầy triển vọng cho các giải pháp kỹ thuật xử lý ô nhiễm không khí. TiO₂ là chất bột màu trắng, rất bền, không độc, rẻ tiền. TiO₂ với cấu trúc tinh thể nano từ 5 - 50 nanomet có hoạt tính quang xúc tác mạnh, đã được nghiên cứu để ứng dụng trong xử lý các chất độc hại trong môi trường với ưu điểm nổi bật hơn so với các quá trình khác là:

- (1) Sự phân hủy các chất hữu cơ có thể đạt đến mức vô cơ hóa hoàn toàn.
- (2) Chi phí đầu tư và vận hành thấp.
- (3) Quá trình oxy hóa được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường.
- (4) Hầu hết các chất độc hữu cơ đều có thể bị oxy hóa thành sản phẩm cuối cùng là CO₂ và H₂O.

Tuy nhiên, ứng dụng của vật liệu bị hạn chế vì phải sử dụng nguồn sáng UV. Để khắc phục vấn đề này, việc thêm các nguyên tố pha tạp dạng kim loại (Cu, Fe, Ni,...) hay phi kim (N, S,...) để chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến là được áp dụng. Vật liệu TiO₂ kích thước nano có khả năng quang xúc tác, khử các chất độc hại rất tốt nhưng khả năng hấp phụ kém. Trong khi đó, hydroxyl apatit (HA) là vật liệu xốp có diện tích tiếp xúc lớn và có tính hấp phụ rất mạnh. Việc kết hợp vật liệu lai “*composite*” hydroxyl apatit với TiO₂ pha tạp N sẽ tăng khả năng oxy hóa - khử - hấp phụ các chất độc hại trong môi trường và cho hiệu quả kinh tế cao. Những thành công trong nghiên cứu này đã được ứng dụng ở các nước tiên tiến như Nhật Bản, Trung Quốc, v.v. nhưng ở Việt Nam hầu như còn rất mới. Dung dịch HA/TiO₂ pha tạp N khi thêm các thành phần phụ gia đảm bảo tính kết dính và có khả năng xử lý các hóa chất

độc hại rất triển vọng.

⇒ Vậy qua những phương pháp trên, để xử lý được Formaldehyde thì việc sử dụng công nghệ quang xúc tác, sử dụng vật liệu nano TiO_2 là giải pháp an toàn và hiệu quả. Nhất là sử dụng vật liệu kết hợp (composit) có tính oxi hoá khử - hấp phụ các hoá chất độc hại trong môi trường không khí rất tiềm năng. Đây cũng chính là ý tưởng của đề tài. Vì vậy, đề tài “*Ứng dụng vật liệu Hydroxyl Apatit phủ trên TiO_2 pha tạp nito xử lý formaldehyde trong môi trường không khí*” là được thực hiện.

1.6. Các phương pháp xác định Formaldehyde

Để xác định nồng độ formaldehyde ta có các phương pháp sau.

1.6.1. Phương pháp sắc ký

Trong phương pháp sắc kí có phương pháp sử dụng đầu dò GC/HID để xác định nồng độ formaldehyde, nó có khoảng phân tích rộng ppb – ppm. Ngoài ra còn có phương pháp 2,4-dinitrophenylhydrazine tạo dẫn xuất với formaldehyde trong môi trường acid, xác định bằng phương pháp HPLC/UV (360 nm) hoặc đầu dò GC - ECD/MS/FID, có giới hạn phát hiện khoảng 0.2 ppm.

1.6.2. Phương pháp trắc quang

- *Sử dụng thuốc thử acid chromotropic*

Formaldehyde tạo dẫn xuất với acid chromotropic (4,5- disulphonic acid) trong môi trường acid sulphuric để tạo thành hợp chất có màu tím. Đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 580 nm.

1.6.3. Sử dụng thuốc thử parasoaniline

Formaldehyde được hấp thụ trong dung dịch Na_2SO_3 , sau đó thêm sodiumtetrachloromercurate $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$ và pararosaniline để tạo dẫn xuất có màu tía, sau 15 phút đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 560 nm.

1.6.4. Sử dụng thuốc thử Purpald

Thuốc thử Purpald: 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,3-triazole. Các chất này phản ứng với cả aldehyde và ketone nhưng chỉ có aldehyde là phản ứng để tạo hợp chất hai vòng, hấp thụ ở bước sóng 532 nm và 549 nm.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Dụng cụ, thiết bị, và hóa chất dùng trong nghiên cứu

2.1.1. Dụng cụ dùng để tổng hợp vật liệu

- Cốc thủy tinh: 500ml, 1000ml, 2000ml.
- Bình tam giác có nút nhám: 250ml, 500ml.
- Bình hút ẩm: Φ 300.
- Ống đong thủy tinh: 1000ml.
 - Phễu thủy tinh: Φ 15.
 - Bình teflon: 1000ml.
 - Ống đong nhựa: 500ml.
 - Cối mã não: Φ 10
 - Micropipet tự động Nichpet EX-Japan, NICHRYO.
 - Lọ thủy tinh: 5ml.
 - Đèn huỳnh quang (daylight) công suất 10w, 20w.
 - Đèn UV 365nm, công suất 8w.

2.1.2. Thiết bị dùng để tổng hợp vật liệu và đánh giá đặc tính vật liệu

Thiết bị dùng để tổng hợp vật liệu

- Cân phân tích: độ chính xác 10^{-4} mg ADAM, Anh.
- Bếp gia nhiệt: có khuấy từ Hotplate $\square \square$ Stirrer Jenway 1000, Anh.
- Lò nung: nhiệt độ tối đa 1000°C Carbolite, Đức.
- Máy siêu âm: 35 kHz, 225/450W, Bandelin SONOREX Super PR, Đức.
- Tủ sấy: INB 500 Memmert, Đức.
- Bể ổn nhiệt: Jeiotech BW-20G, Hàn Quốc.
- Thiết bị BUCK tốc độ hút 250cc/m dùng để hút HCHO trong các thí nghiệm.

Thiết bị dùng để đánh giá đặc trưng vật liệu

- Nhiễu xạ tia X, X-Ray, Siemens - D5000, Mỹ.
- Phân tích nhiệt Shimazu TGA – 60H, Nhật Bản .
- Quang phổ hấp thụ UV-VIS, Jasco V670, Đức .
- Quang phổ plasma ghép nối phổ ICP-MS Elan 9000, Perkin Elmer, Mỹ.
- Hấp phụ đẳng nhiệt niơ BET Micromeritics 3Flex, Mỹ.

- Hiển vi điện tử quét Hitachi S – 4800 SEM, Nhật Bản.
- Phổ hồng ngoại FTIR IMPACT 410 Nicolet, Mỹ.
- Quang phổ tán sắc năng lượng tia X JED-2300, Nhật Bản.

2.1.3. Hóa chất tổng hợp vật liệu và sử dụng trong nghiên cứu xác định nồng độ HCHO

- TiO_2 - P25 bột anatase và rutil, Degussa, Đức.
- Anatase TiO_2 thương mại của Trung Quốc có kích thước 100 micromet dùng để chế tạo bột TiO_2 (kí hiệu TiO_2 - AT02).
- Các hóa chất dùng để tạo dung dịch hydroxyl apatit bao gồm: NaOH, NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na_2HCO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, là các hóa chất tinh khiết phân tích (P.A.) được mua từ hãng Meck của Đức.
- Dung dịch Formaldehyde nồng độ 30 - 40% dùng để thử nghiệm khả năng xử lý của vật liệu đã được tổng hợp.
- Dung dịch phenyl hydrazin chlohydrat 1% dùng để xác định hàm lượng formaldehyde.
- Keo acrylic 50% \pm 1wt%, BLJ – 961 của Baolijia, Trung Quốc dùng để kết dính vật liệu HA/N- TiO_2 trên bề mặt gạch.
- Sơn lót dùng để phủ trên bề mặt gạch trước khi phủ vật liệu HA/N- TiO_2 .

Dung dịch iod 0,1N 10ml; NaOH tỉ lệ 1/10 và HCl đặc dùng trong quá trình thí nghiệm xác định nồng độ Formaldehyde.

- Nước cất 2 lần.

2.2. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của luận án bao gồm Formaldehyde và HA/N - TiO_2 .

Cách tạo Formaldehyde trong hệ thử nghiệm (testbox):

Dung dịch Formaldehyde dễ dàng bị oxy hóa thành HCOOH nên nồng độ không còn chính xác, do đó cần phải xác định lại nồng độ của dung dịch.

Cách tiến hành: Lấy chính xác 15 mL dung dịch HCHO nồng độ 1000 mg/L cho vào bình tam giác dung tích 250 mL, thêm tiếp 25 mL dung dịch I_2 0,05 mol/L và 10 mL NaOH 1 mol/L. Đậy kín, để trong bóng tối 15 phút. Sau đó cho thêm 10 mL H_2SO_4 1 mol/L. Tiến hành lắc khoảng 5-10 phút. Thêm 2-3 giọt thuốc

thử natri thiosulfate (Na₂S₂O₃) sau đó tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch đến màu vàng rom. Tiếp theo, thêm 2 giọt hồ tinh bột, chờ đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh đen rồi mất màu thì dừng lại. Kết quả chuẩn độ được thể hiện trong bảng 2.1.

Nồng độ HCHO được xác định theo công thức sau:

$$C_{\text{HCHO}} = [(V_0 - V) \times 15 \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 1000] : V_{\text{HCHO}}$$

Trong đó:

C_{HCHO}: nồng độ HCHO (mg/L)

C_{Na₂S₂O₃}: nồng độ dung dịch Na₂S₂O₃ 0,1 (mol/L)

V₀: thể tích Na₂S₂O₃ (mL)

V: thể tích Na₂S₂O₃ tiêu tốn khi chuẩn độ dung dịch (mL)

Ghi chú: 1mL dung dịch Na₂S₂O₃ 0,1 mol/L tương ứng với 1mL dung dịch I₂ 0,05 mol/L và 1,5mg HCHO.

Phương trình phản ứng



Bảng 2.1. Kết quả chuẩn độ

V ₀ (mL)	23.6	23.6	23.6
	0	0	0
V (mL)	12.9	12.8	12.8
V ₀ - V (mL)	10.7	10.8	10.8
V _{tb} (mL)	10.7		

Nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn gốc là 10,76 mg/mL. Dung dịch này được bảo quản trong tối ở 4°C.

Pha chế dung dịch Hydroxylapatit

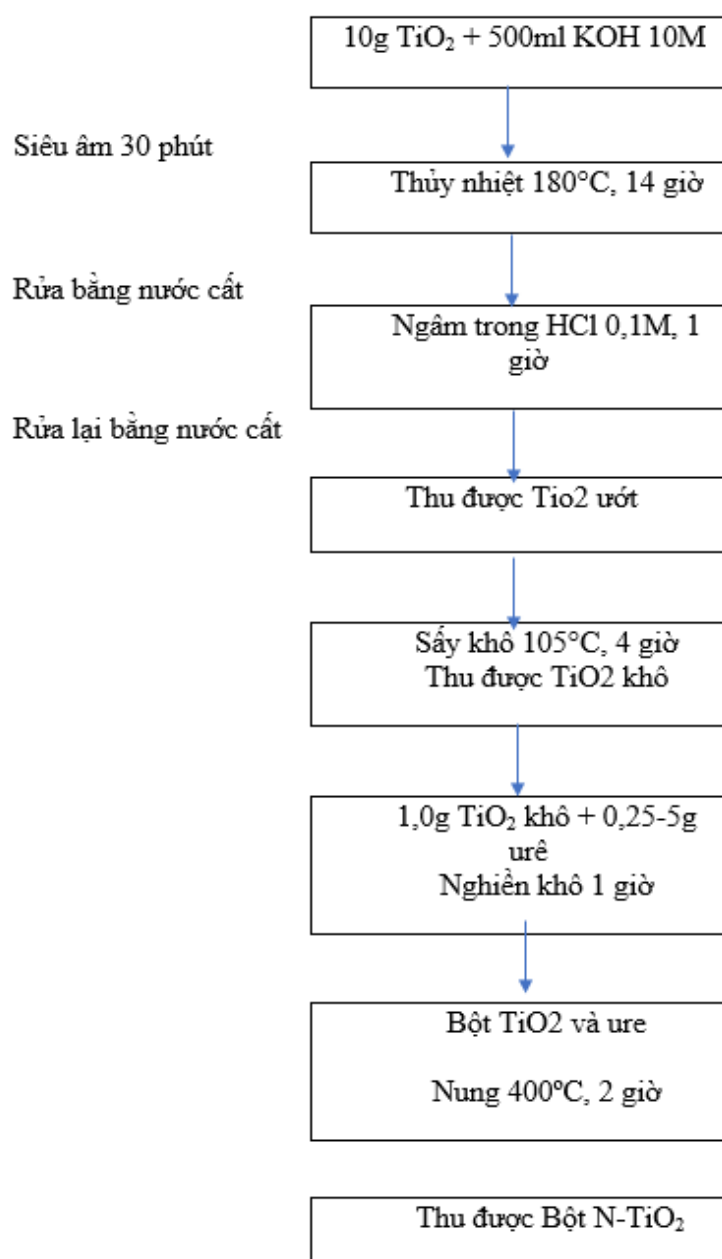
Dung dịch Hydroxylapatit được pha chế từ các hóa chất MgCl₂.6H₂O và CaCl₂.2H₂O NaCl; KCl; KH₂PO₄, Na₂HPO₄.12H₂O, NaHCO₃ và nước cất 2 lần. Thành phần các ion trong dung dịch gốc được thể hiện trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần các ion trong dung dịch chế tạo Hydroxylapatit

Ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄	HCO ₃
Nồng độ (mmol/L)	142,0	5,0	1,5	25,0	103,0	10,0	27

Tổng hợp bột N-TiO₂ và bột HA/N-TiO₂

Bột nano N-TiO₂ được tổng hợp từ TiO₂ thương mại theo hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO₂

Cách tiến hành: 10g Bột TiO₂ thương mại được phân tán trong bình nhựa chứa 500ml dung dịch NaOH 10M. Dung dịch này tiếp tục được xử lý bằng sóng siêu âm (35 kHz, 250/450 W) trong thời gian 30 phút. Dung dịch sau khi siêu âm được đưa vào bình Teflon để thủy nhiệt tại 180°C trong 14 giờ. Hỗn hợp thu được sau quá trình thủy nhiệt được rửa nhiều lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch HCl 0,1N để đạt môi trường trung tính, sau đó rửa lại bằng nước cất cho đến khi nồng độ các ion Na⁺, Cl⁻ trong nước rửa đạt tối thiểu. Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 4 giờ và nung ở nhiệt độ cao trong 1 giờ. 1g Bột TiO₂ sau khi làm khô được nghiền khô với một lượng ure trong 1 giờ, sau đó nung 400°C trong không khí 2 giờ thu được bột N-TiO₂.

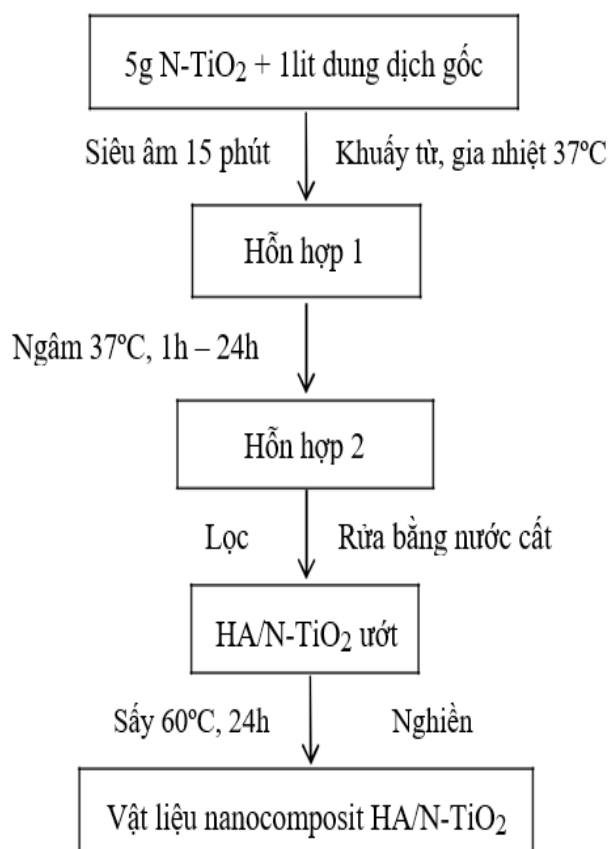
Tổng hợp bột HA/N-TiO₂

Dung dịch gốc được pha chế từ các hóa chất MgCl₂.6H₂O và CaCl₂.2H₂O; NaCl; KCl; KH₂PO₄, Na₂HPO₄.12H₂O, NaHCO₃ và nước cất 2 lần. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu được chỉ ra trong bảng 2.3.

Bảng 2.3. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu chế tạo HA/N-TiO₂

Ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Nồng độ (mmol/l)	142,0	5,0	1,5	25,0	103,0	10,0	27

Từ các thí nghiệm, các nghiên cứu đã xác định được cách tổng hợp bột nano HA/N-TiO₂ như hình 2.2.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO₂

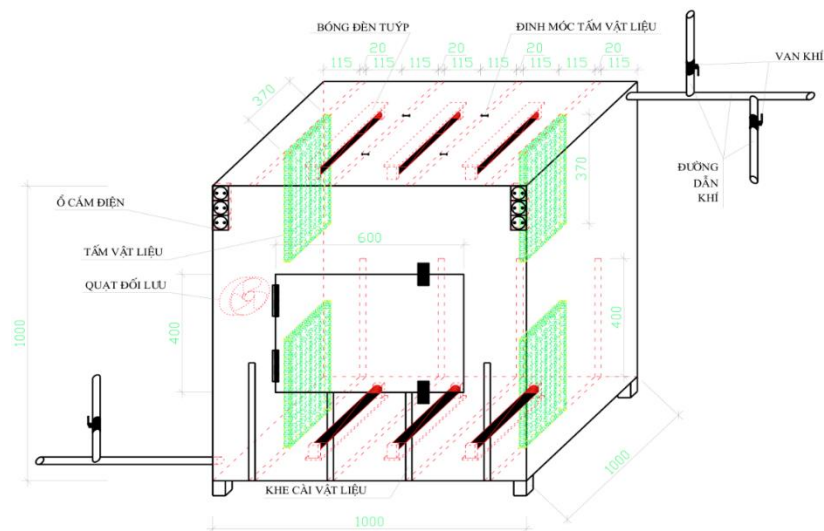
Cho 5 g bột N-TiO₂ vào 1 lít dung dịch gốc, siêu âm 30 phút bằng máy siêu âm tần số 35 kHz để bột N-TiO₂ phân tán đều trong dung dịch. Sau đó, hỗn hợp được khuấy đều bằng máy khuấy từ và gia nhiệt đến 37°C. Sau đó hỗn hợp được chuyển sang tủ điều nhiệt ở 37°C. Sau một thời gian, lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc đạt pH = 7, làm khô bằng tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ thu được bột HA/N-TiO₂.

2.3. Chuẩn bị thí nghiệm để xử lý formaldehyde bằng vật liệu HA/N-TiO₂

Vật liệu HA/N-TiO₂ được tổng hợp qua hai giai đoạn bao gồm: giai đoạn chế tạo bột N-TiO₂ và giai đoạn chế tạo nanocomposit HA/N-TiO₂.

Chuẩn bị thí nghiệm để xử lý formaldehyde bằng vật liệu HA/N-TiO₂.

Buồng thử nghiệm (test box) là một hộp lập phương có dung tích 1m³ được thiết kế chế tạo bởi phòng Phân tích chất lượng môi trường, Viện Công nghệ môi trường. Khung và lớp vỏ ngoài được làm bằng hợp kim i-nốc dạng thanh và dạng tấm. Bên trong có hệ thống ổ điện, đèn, quạt và giá vật liệu. Bên ngoài có dây dẫn khí vào ra gắn khóa và máy hút đẩy đối lưu khí. Sơ đồ cấu tạo hệ thử nghiệm được mô tả trong hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo buồng thử nghiệm.

Các thí nghiệm được thực hiện với các trường hợp sau:

Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng, vận tốc dòng chảy khí HCHO là 4 L/ph, thời gian 30 phút (thời gian vừa đủ để HCHO hóa hơi hoàn toàn trong testbox, hóa hơi 0,2ml dung dịch HCHO nồng độ 1000 mg/mL). Sau khoảng thời gian phản ứng trong testbox, lấy mẫu ra như trong bảng 2.4. Sử dụng máy BUCK để hút mẫu với tốc độ 250 mL/phút. Vật liệu thử nghiệm là các tấm thạch cao có diện tích 20 cm x 95 cm được phủ vật liệu HA/N-TiO₂ (phun dung dịch HA/N-TiO₂ một lớp mỏng kín hết bề mặt của tấm thạch cao).

Các điều kiện thí nghiệm khả năng xử lý HCHO được tiến hành trong các điều kiện:

M1: Thí nghiệm tiến hành với điều kiện không đèn, không vật liệu

M2: Thí nghiệm tiến hành với điều kiện có đèn, không vật liệu

M3: Thí nghiệm tiến hành với điều kiện không đèn, có vật liệu

M4: Thí nghiệm tiến hành với điều kiện có đèn, có vật liệu

Mỗi thí nghiệm được tiến hành trong 16 giờ, sau 1 giờ lấy mẫu ra để kiểm tra nồng độ HCHO còn lại trong testbox.

Các thí nghiệm được kí hiệu trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Các thí nghiệm thử nghiệm khả năng xử lý HCHO của hệ HA/N-TiO₂

Thời gian (giờ)	Ký hiệu mẫu				
	M1a	M1b	M1c	M1d	M1e
1	Lấy mẫu				
2		Lấy mẫu			
3			Lấy mẫu		
4				Lấy mẫu	
16					Lấy mẫu

Các mẫu M1a, M1b, M1c, M1d, M1e được thêm 3ml dung dịch phenyl hydrazin chlohydrat 1%, 1ml dung dịch pericyanid 2% và 1 ml HCl đặc ($d = 1,19$). Sau đó đo quang các mẫu đã chuẩn bị, ghi nhận số liệu và dựng đồ thị số liệu. Các điều kiện thí nghiệm với các mẫu còn lại tiến hành tương tự như mẫu M1

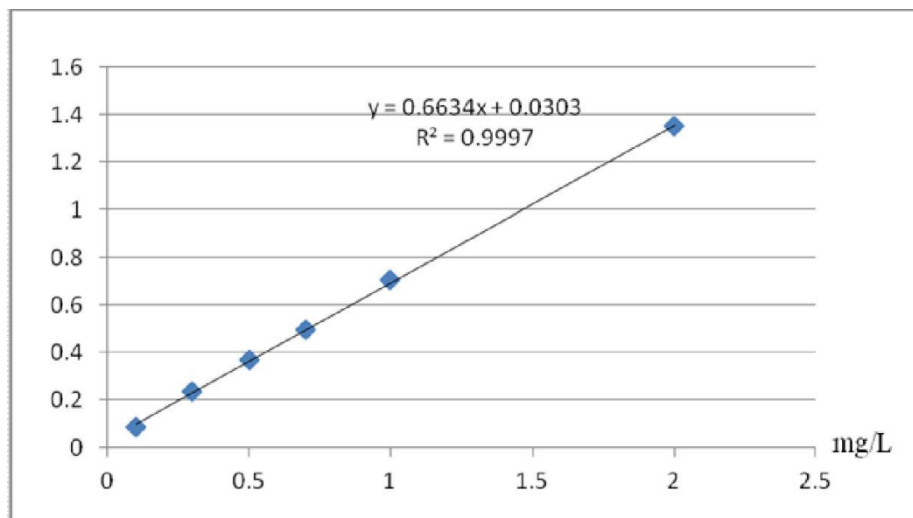
Xây dựng đường chuẩn HCHO

Để xác định nồng độ HCHO bằng phương pháp so màu, các thí nghiệm được tiến hành sử dụng dung dịch phenyl hydrazin chlohydrat 1%, dung dịch pericyanid 2% và 3 mL HCl đặc ($d = 1,19$). Bảng 2.5 là các thông số của các hợp chất đã được sử dụng để xác định nồng độ HCHO trong quá trình thiết lập đường chuẩn HCHO. Dung dịch sẽ nóng lên trong suốt quá trình thêm acid H₂SO₄đ, để dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó tiến hành đo quang ở bước sóng 580 nm. Đường chuẩn tuyến tính với hệ số bình phương $R^2=0,9997$ (Hình 2.4).

Bảng 2.5. Số liệu thiết lập đường chuẩn HCHO

Số lần thí nghiệm	1	2	3	4	5	6
Dung dịch HCHO 10 mg/mL (mL)	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	2,0
Nước cất (mL)	3,9	3,7	3,5	3,3	3,0	2,0
Chromotropic acid (mL)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acid H ₂ SO ₄ đậm đặc	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

(mL)						
Σ thể tích	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1



Hình 2.4. Đồ thị đường chuẩn của Formaldehyde

Thử nghiệm xử lý HCHO bằng vật liệu HA/N-TiO₂:

Các thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý HCHO của vật liệu HA/N-TiO₂ đã được tiến hành trong hệ kín (testbox), các điều kiện chuẩn bị thí nghiệm như đã đề cập ở trên.

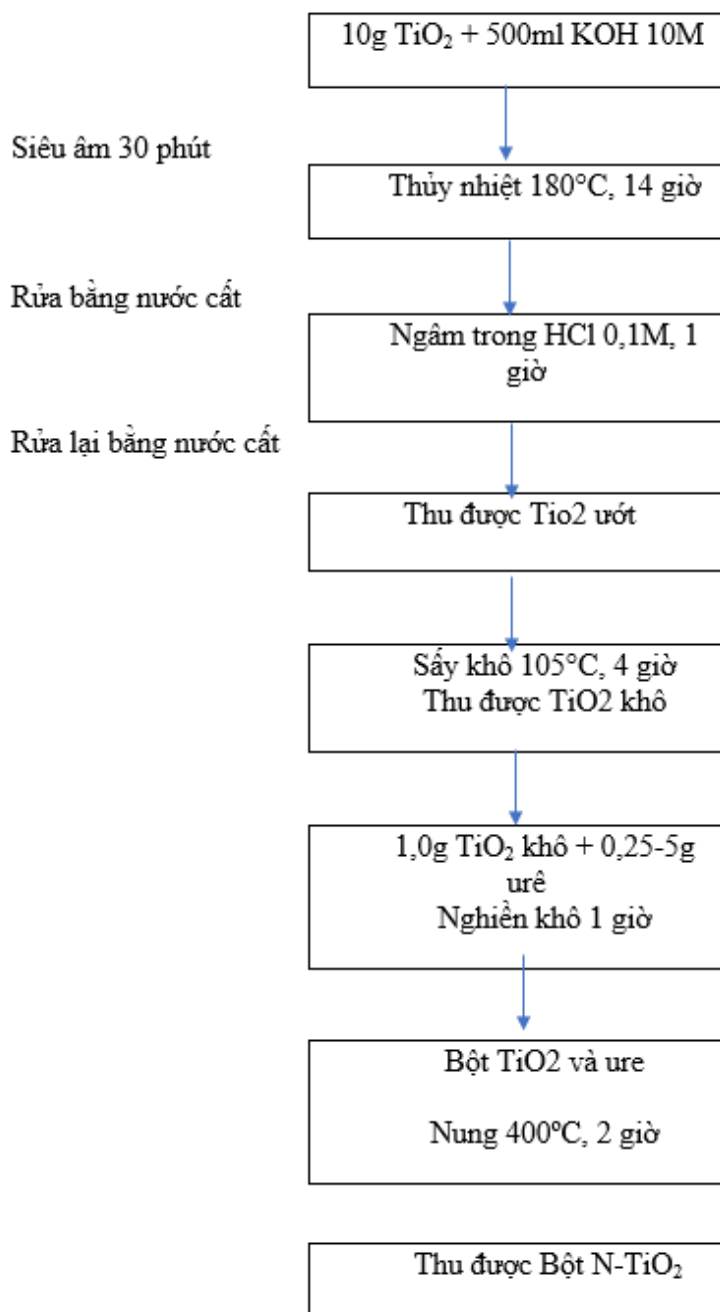
Các thí nghiệm để tối ưu một số điều kiện, bao gồm:

- Thời gian hòa trộn các khí trong testbox đến khi đồng nhất;
- Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với HCHO;
- Đánh giá khả năng phân hủy HCHO của đèn UV;
- Đánh giá khả năng phân hủy HCHO khi sử dụng số tấm vật liệu và cường độ chiếu đèn khác nhau với 2 loại đèn UV có bước sóng 365nm.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp bột N-TiO₂ và bột HA/N-TiO₂

Bột nano N-TiO₂ được tổng hợp từ TiO₂ thương mại theo hình 3.1.



Hình 3.1. Sơ đồ tổng hợp bột N-TiO₂

Cách tiến hành: 10g Bột TiO₂ thương mại được phân tán trong bình nhựa chứa 500ml dung dịch NaOH 10M. Dung dịch này tiếp tục được xử lý bằng sóng siêu âm (35 kHz, 250/450 W) trong thời gian 30 phút. Dung dịch sau khi siêu âm được đưa vào bình

Teflon để thủy nhiệt tại 180°C trong 14 giờ. Hỗn hợp thu được sau quá trình thủy nhiệt được rửa nhiều lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch HCl 0,1N để đạt môi trường trung tính, sau đó rửa lại bằng nước cất cho đến khi nồng độ các ion Na^+ , Cl^- trong nước rửa đạt tối thiểu. Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 4 giờ và nung ở nhiệt độ cao trong 1 giờ. 1g Bột TiO_2 sau khi làm khô được nghiền khô với một lượng ure trong 1 giờ, sau đó nung 400°C trong không khí 2 giờ thu được bột N- TiO_2 .

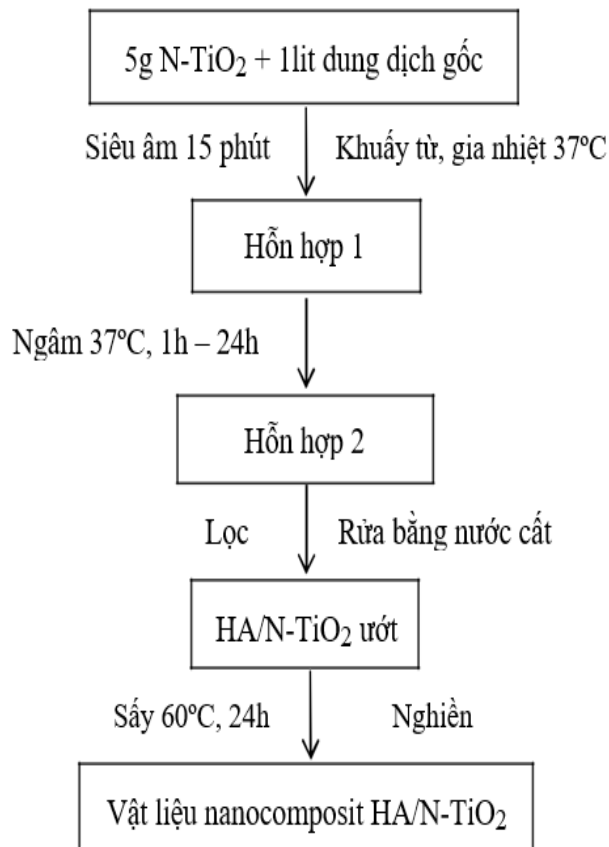
Tổng hợp bột HA/N- TiO_2

Dung dịch gốc được pha chế từ các hóa chất $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaCl ; KCl ; KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 và nước cất 2 lần. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu được chỉ ra trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thành phần các ion trong dung dịch ban đầu chế tạo HA/N- TiO_2

Ion	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HPO_4^{2-}	HCO_3^-
Nồng độ (mmol/l)	142,0	5,0	1,5	25,0	103,0	10,0	27

Từ các thí nghiệm, các nghiên cứu đã xác định được cách tổng hợp bột nano HA/N- TiO_2 như hình 3.2.



Hình 3.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu HA/N-TiO₂

Cho 5 g bột N-TiO₂ vào 1 lít dung dịch gốc, siêu âm 30 phút bằng máy siêu âm tần số 35 kHz để bột N-TiO₂ phân tán đều trong dung dịch. Sau đó, hỗn hợp được khuấy đều bằng máy khuấy từ và gia nhiệt đến 37°C. Sau đó hỗn hợp được chuyển sang tủ điều nhiệt ở 37°C. Sau một thời gian, lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc đạt pH = 7, làm khô bằng tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ thu được bột HA/N-TiO₂.

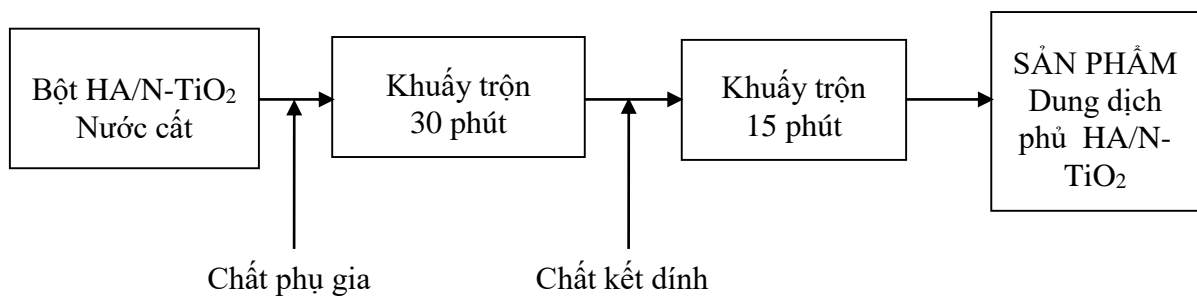
- Khảo sát thời gian ngâm N-TiO₂ trong dung dịch gốc tại các khoảng thời gian 1, 3, 6, 12 và 24 giờ. Các mẫu khảo sát được ký hiệu là HA/N-TiO₂-1h đến HA/TiO₂-24h.

- Khảo sát hàm lượng của HA theo nồng độ của Ca²⁺ và PO₄³⁻ ở các tỷ lệ 0,5; 0,7; 1,0 và 1,5 lần so với chúng trong dung dịch gốc. Các mẫu khảo sát được ký hiệu tương ứng là S₅, S₇, S₁₀ và S₁₅.

Từ HA/N-TiO₂ dạng bột, thêm phụ gia với thành phần dung môi nước và chất kết dính với tỉ lệ phù hợp nhằm tạo dung dịch huyền phù không sa lắng. Thành phần chính của dung dịch HA/N-TiO₂ bao gồm:

Keo acrylic: tạo liên kết, tạo độ kết dính với các thành phần trong dung dịch. Keo chứa 100% nhựa acrylic, có khả năng bám dính tốt trên bề mặt tường nền vữa, gỗ, kim loại, tương thích với rất nhiều loại bột màu và chất độn. Hàm lượng rắn khoảng 49-50%, pH = 9-10, nhiệt độ tạo màng keo tối thiểu là 16°C. Ngoài ra còn có chất trợ tạo màng, chất khử bọt và nước.

Bột HA/N-TiO₂ chiếm từ 4-7% được phân tán trong môi trường nước, khuấy trong khoảng 30 phút, thêm các chất nền, dung môi, phụ gia như chất trợ tạo màng, chất khử bọt, tiếp tục khuấy thêm khoảng 5 phút, bổ sung chất kết dính (3-5 %). Khuấy thêm khoảng 15 phút, thu được dung dịch màu trắng sữa. Sơ đồ tạo dung dịch HA/N-TiO₂ được mô tả trong hình 3.3.

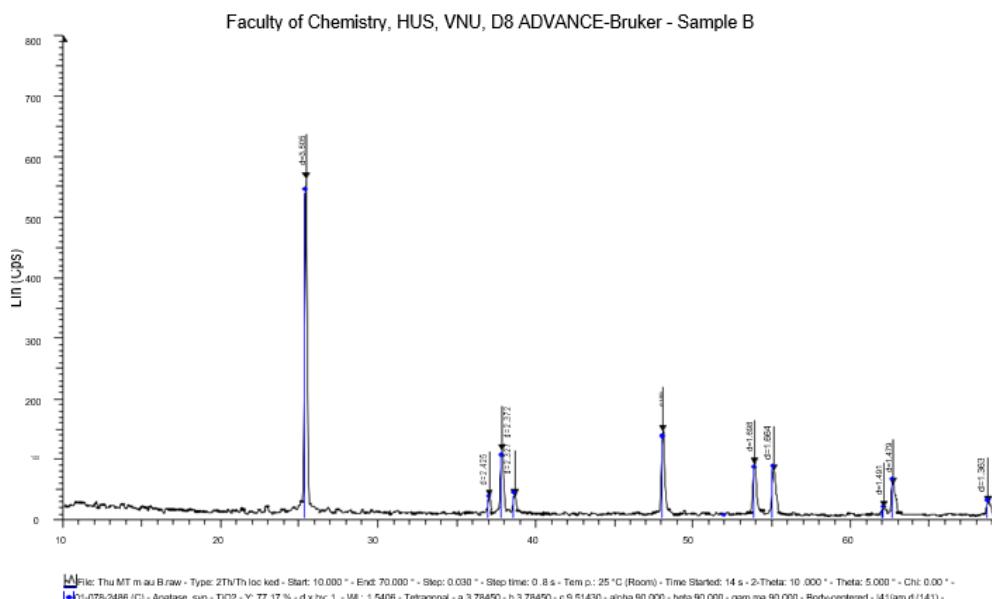


Hình 3.3. Sơ đồ tạo dung dịch HA/N-TiO₂

+ **Đánh giá cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và thành phần của vật liệu TiO₂**

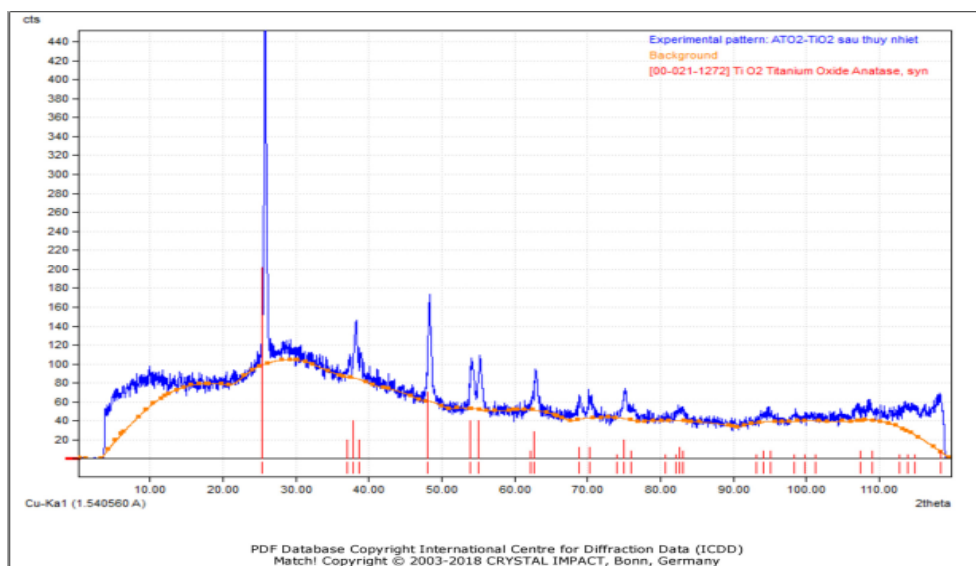
Để giảm chi phí, thay thế TiO₂ degusa bằng TiO₂ Trung Quốc (Meidilin Nanometer Material Development Co., Ltd, Trung Quốc, anatase đơn pha kích thước nhỏ hơn 30 nm), nhóm nghiên cứu đã sử dụng bột TiO₂ - AT02 để tổng hợp HA/TiO₂.

Đặc trưng cấu trúc tinh thể của TiO₂ thương mại ban đầu qua xác định giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (hình 3.4). Kết quả cho thấy bột TiO₂ thương mại ở dạng hạt khá đồng đều, kích thước lớn hơn 100nm, cấu trúc đơn pha anatase, độ tinh khiết cao.



Hình 3.4. Giản đồ XRD của bột TiO₂ trước khi gia nhiệt.

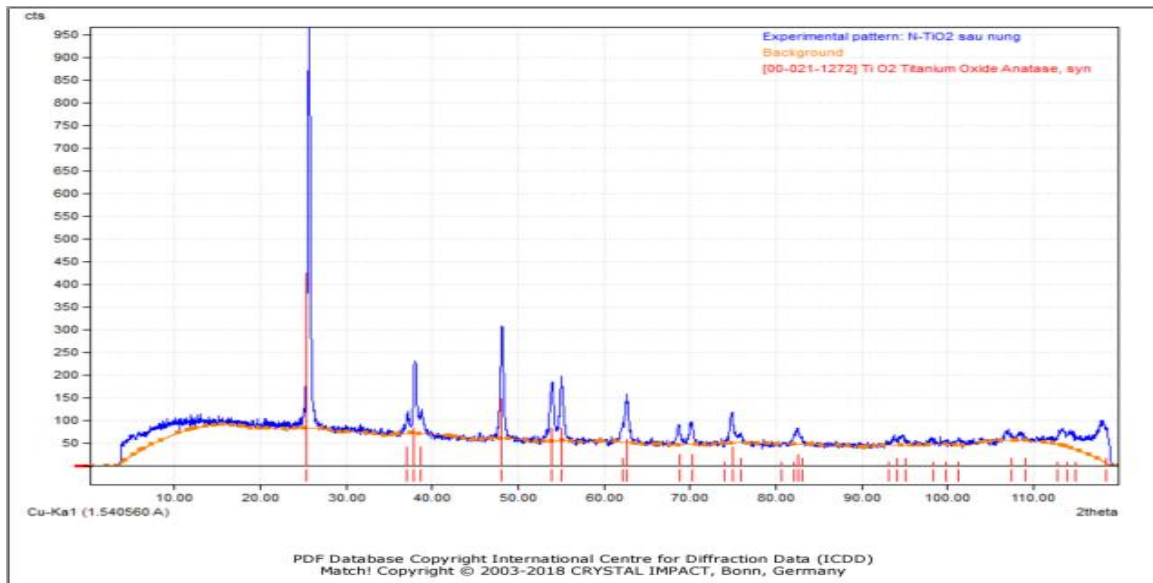
Khi được tác động của sóng siêu âm và thủy nhiệt trong môi trường kiềm đặc, bột TiO₂ thương mại đã bị phá vỡ cấu trúc tinh thể anatase chuyển thành dạng TiO₂ vô định hình. Để đánh giá sự thay đổi tính chất của bột TiO₂ theo nhiệt độ, tiến hành gia nhiệt từ 25°C – 1.100°C. Kết quả phân tích nhiệt được chỉ ra trên hình 3.5.



Hình 3.5. Giản đồ phân tích nhiệt của bột TiO_2 sau khi thủy nhiệt

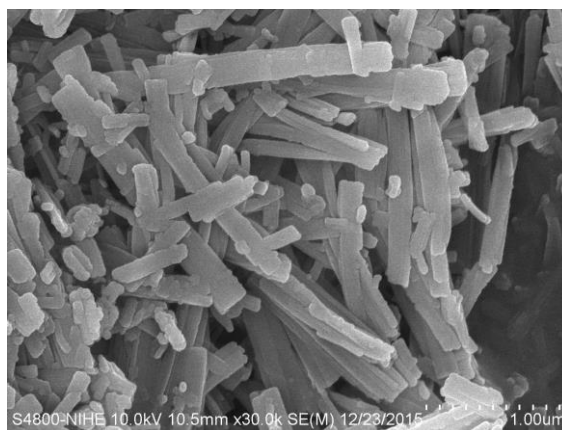
Từ hình 3.5 cho thấy, khi gia nhiệt từ $25^{\circ}C$ - $1100^{\circ}C$ xảy ra sự mất nước. Khối lượng mẫu giảm nhanh trong khoảng nhiệt độ từ $25^{\circ}C$ - $400^{\circ}C$ và chậm dần trong khoảng nhiệt độ từ $400^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$.. Như vậy, bột TiO_2 vô định hình khi được gia nhiệt xảy ra quá trình bay hơi nước và hình thành cấu trúc mới.

Mẫu bột TiO_2 sau khi gia nhiệt từ $400^{\circ}C$ được đánh giá cấu trúc qua phân tích XRD, kết quả chỉ ra trên hình 3.6



Hình 3.6. Giản đồ XRD của bột TiO_2 sau thủy nhiệt và nung ở $400^\circ C$

Sau quá trình thủy nhiệt, bột TiO_2 có dạng thanh kích thước cỡ $5 \times 10 nm$ với các độ dài khác nhau khoảng từ $10 - 500 nm$ (Hình 3.7). Như vậy, quá trình thủy nhiệt trong môi trường kiềm đặc và dưới tác động của sóng siêu âm, các liên kết Ti-O-Ti giữa các khối bát diện đã bị phân cắt và hình thành các liên kết mới Ti-O-Ti và Ti-OH, sau đó các bát diện này tự sắp xếp lại với nhau để tạo ra thanh nano TiO_2 .

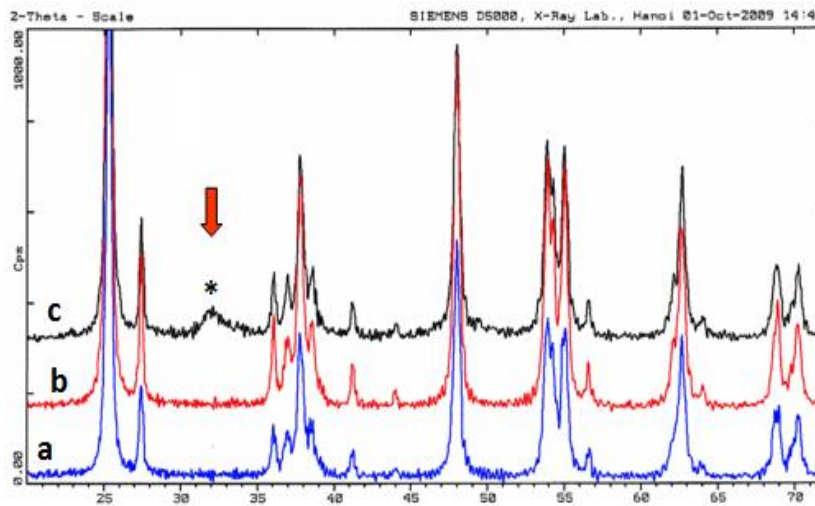


Hình 3.7. Ảnh SEM chụp TiO_2 có kích thước dạng thanh

3.2. Đánh giá cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và thành phần của vật liệu HA/TiO₂ đã tổng hợp

3.2.1. Phân tích XRD, ảnh SEM và phổ FTIR

Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và thành phần của vật liệu HA/TiO₂ đã tổng hợp được đánh giá qua các phép đo XRD, SEM, phổ tán xạ năng lượng EDS, v.v. Việc rút ngắn thời gian trong công nghệ tổng hợp HA/TiO₂ là rất quan trọng, nhóm nghiên cứu đã bổ sung Ca²⁺ và HPO₄²⁻ vào trong thành phần của dung dịch PBS và rút ngắn thời gian tạo mầm kết tinh HA trên bề mặt TiO₂ từ 96 giờ (hình 3.8 a) xuống chỉ còn 5 giờ (hình 3.8 c).



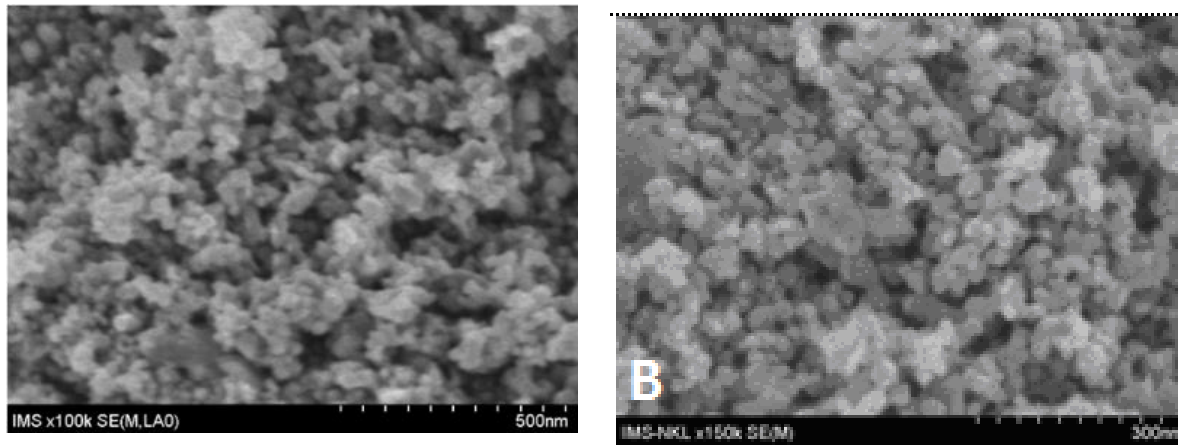
Hình 3.8. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu HA/TiO₂

Trong đó: (*): Vạch phổ của HA

(a): Thời gian ngâm 1 ngày không thêm Ca²⁺ và HPO₄²⁻

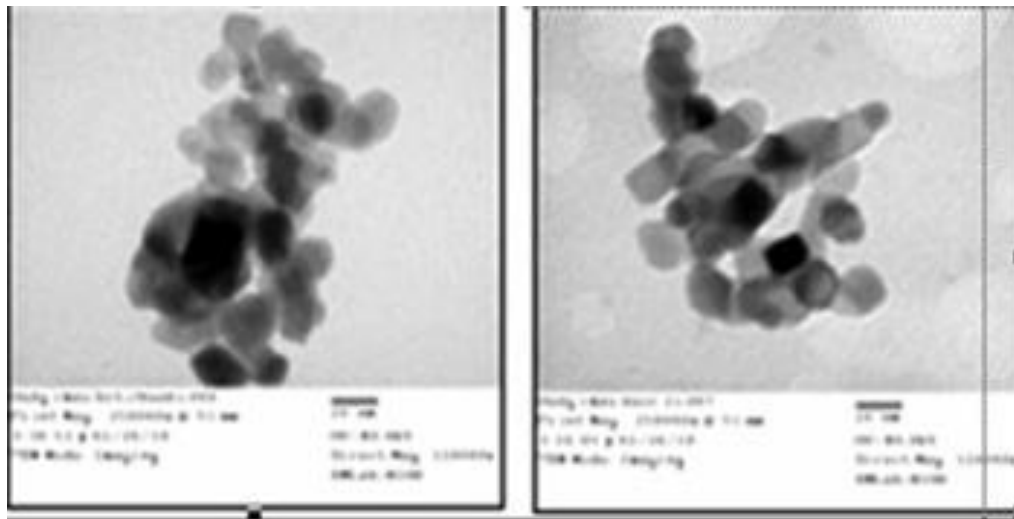
(b): Thời gian ngâm 4 ngày không thêm Ca²⁺ và HPO₄²⁻

(c): Thời gian ngâm 5 giờ và có thêm Ca²⁺ và HPO₄²⁻

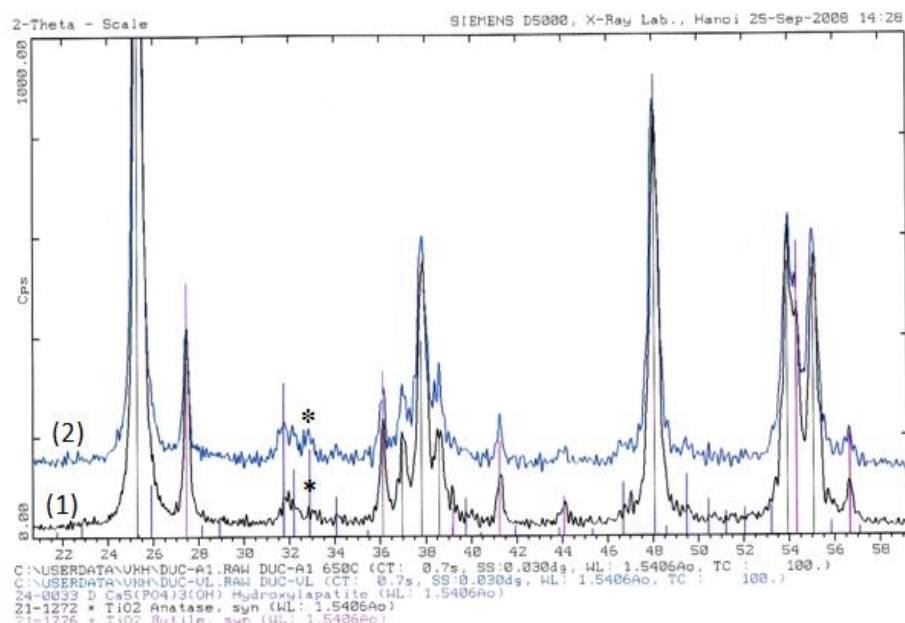


Hình 3.9. Ảnh SEM mẫu HA/TiO₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và của Thái Lan (phải, B)

So sánh mẫu của nhóm nghiên cứu với mẫu của Thái Lan, thấy sự tương đồng của 2 vật liệu. Kích thước hạt TiO₂ tương đương, trung bình khoảng 20 nm - 30 nm, lớp HA hình thành trên các hạt TiO₂ rất đồng đều (hình 3.9). HA trong mẫu của Thái Lan (hình 3.9, B) và mẫu của nhóm nghiên cứu (hình 3.9, trái) có tinh thể kết tinh không rời rạc, các hạt HA/TiO₂ có tính chất co cụm (hình 3.10).



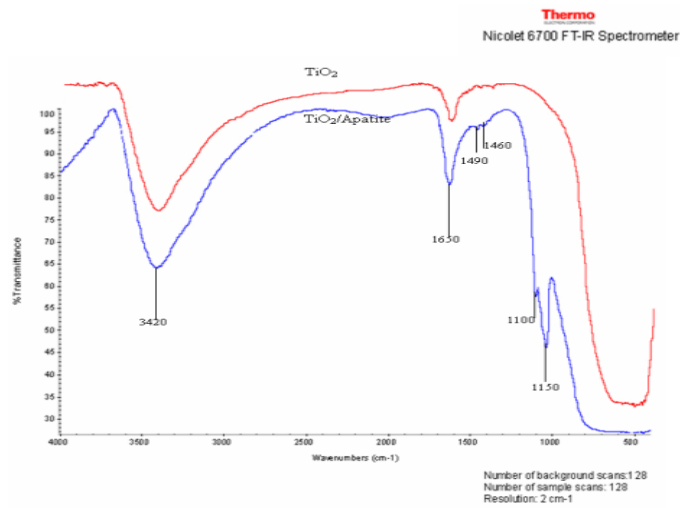
Hình 3.10. Ảnh TEM của mẫu HA/TiO₂ của nhóm nghiên cứu (trái) và mẫu của Thái Lan (phải)



Hình 3.11. So sánh ảnh XRD mẫu HA/TiO₂ của đề tài (1) và của Thái Lan (2)

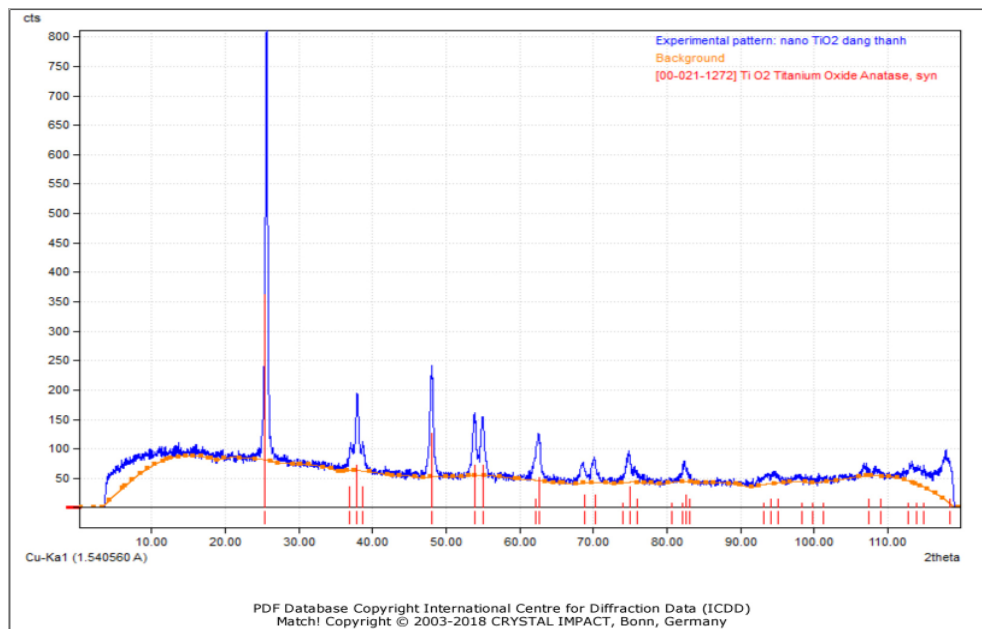
So sánh sản phẩm bột HA/TiO₂ kết tinh trong mẫu nghiên cứu và mẫu của Thái Lan. Kết quả đã chỉ ra trong hình 3.11 cho thấy, mẫu nghiên cứu (Hình 3.11-1) có kết quả khá tương đương với mẫu của Thái Lan (hình 3.11-2).

Hình 3.12 là phổ FTIR của TiO₂ và HA/TiO₂ thấy rằng, các vạch phổ đặc trưng của mẫu nghiên cứu trước và sau khi ngâm trong dung dịch SBF ở các bước sóng 3420 nm và 1650 nm - vạch phổ đặc trưng cho nhóm O-H xuất hiện ở cả hai mẫu TiO₂ và HA/TiO₂ nhưng trên mẫu HA/TiO₂ các vạch này có cường độ và độ rộng vạch lớn hơn so với các vạch phổ đó của mẫu TiO₂. Ngoài ra, còn xuất hiện các vạch phổ của các nhóm CO₃²⁻ tại các bước sóng 1490 nm và 1460 nm và các vạch phổ của các nhóm PO₄³⁻ tại các bước sóng 1100 nm và 1050 nm. Tất cả những vạch phổ đặc trưng này đã chỉ ra rằng trên các hạt nano TiO₂ có thể tạo ra các mầm HA, hoặc HA kết tủa lắng đọng trên TiO₂.



Hình 3.12. Phổ hồng ngoại (FTIR) của TiO_2 và HA/ TiO_2

Tiến hành pha tạp nito bằng phương pháp nghiền khô hỗn hợp TiO_2 dạng thanh và ure trong 1 giờ, sau đó nung hỗn hợp ở $400^\circ C$ trong 4 giờ với tỷ lệ pha tạp 1:0,7. Phân tích đặc trưng của các mẫu pha TiO_2 pha N ở tỷ lệ ure 1:0,7 thu được như hình 3.13 và ảnh SEM chụp hình thái bề mặt của vật liệu N- TiO_2 dạng thanh



Hình 3.13. Giản đồ XRD của mẫu N- TiO_2 dạng thanh

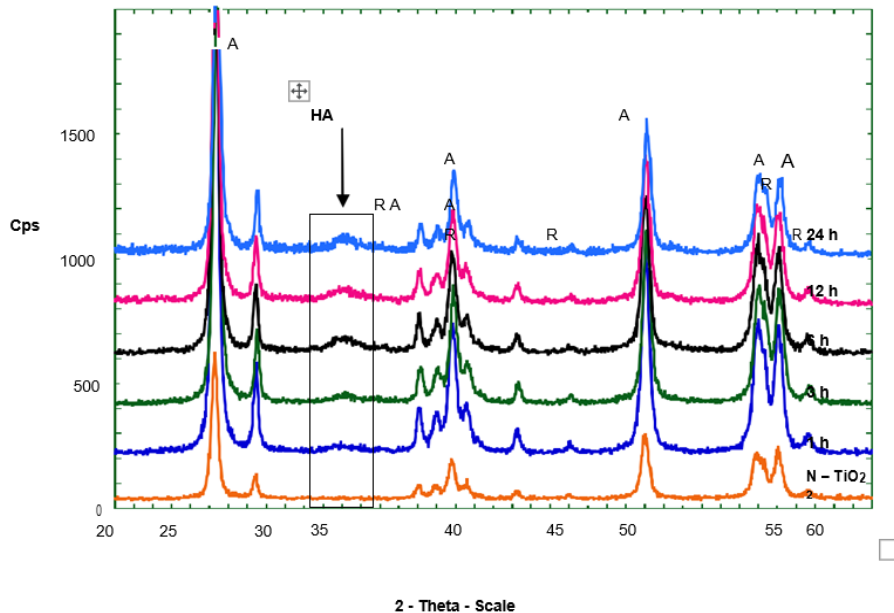


Hình 3.14. Hình thái vật liệu N-TiO₂ cấu trúc tinh thể dạng thanh

Qua phân tích các đặc trưng như trên, ta thấy mẫu N-TiO₂ tốt nhất là sau quá trình thủy nhiệt được nung ở 400°C và pha tạp nitơ với tỷ lệ TiO₂ : ure là 1:0,7. Luận văn lựa chọn mẫu này để tổng hợp vật liệu nano HA với N-TiO₂.

3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian ngâm bột N-TiO₂ trong dung dịch ban đầu

Hình 3.15 là giản đồ XRD của các mẫu HA/N-TiO₂ thu được sau khi ngâm bột N-TiO₂ trong dung dịch ban đầu tại các khoảng thời gian 1, 3, 6, 12 và 24 giờ, lọc rửa bằng nước cất, sấy khô ở 60°C trong 24 giờ.

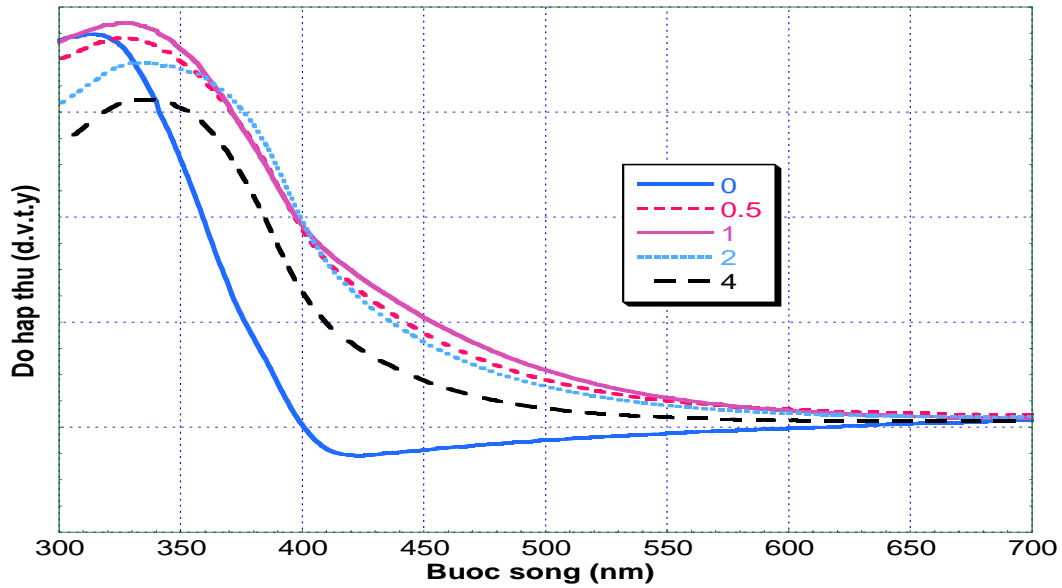


Hình 3.15. Giản đồ XRD các mẫu HA/N- TiO₂ từ 1-24 giờ.

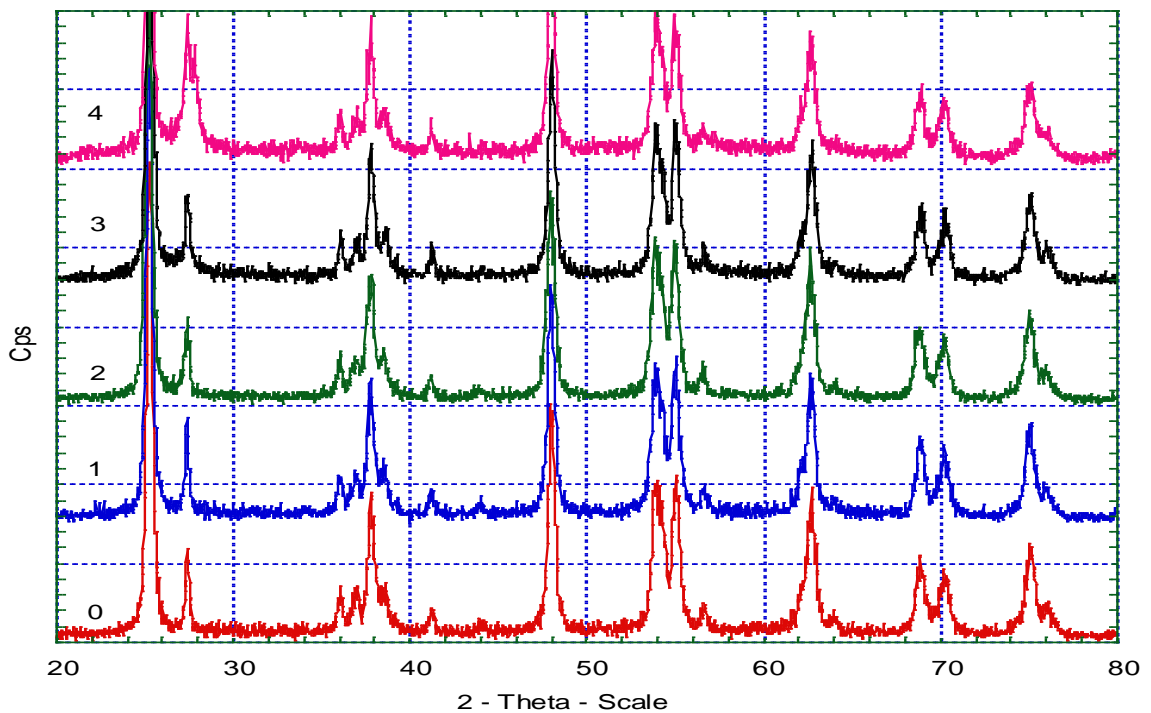
Nhìn trên hình 3.15 ta thấy, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha anatase và rutil của TiO_2 xuất hiện trong tất cả các mẫu. Một đỉnh nhiễu xạ nhỏ nhưng có thể nhìn thấy rõ ràng ở góc $36,1^\circ$ của các tinh thể HA. Đỉnh này thể hiện HA có kích thước tinh thể nhỏ. Cường độ đỉnh nhiễu xạ của HA tăng mạnh từ mẫu 1h đến mẫu 6h, sau đó các mẫu 12h và 24h cường độ hầu như không tăng. Như vậy, quá trình ngâm bột N- TiO_2 trong dung dịch ban đầu với các điều kiện như sơ đồ hình 3.2 đã cho phép thu được sản phẩm nano HA/N- TiO_2 .

Quá trình hình thành các mầm kết tinh trên bề mặt TiO_2 nói chung là do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt tích điện âm của TiO_2 và các pha tích điện dương của HA. Trong đó, OCP là pha động học có tỷ lệ mầm cao hơn nhiều so với HA, nhưng HA ổn định hơn về mặt nhiệt động. Thời gian ngâm 1 giờ có thể là lúc tinh thể HA đang trong quá trình hình thành nên chưa chiếm được phần lớn trong số các vị trí tạo mầm trên bề mặt TiO_2 , kết tủa trên bề mặt TiO_2 lúc này chủ yếu là OCP. Nhưng do tính chất không ổn định, OCP sau khi kết tủa sẽ tan trở lại dung dịch, còn HA vẫn tiếp tục được gắn kết trên bề mặt TiO_2 với số lượng tăng rất nhanh và đột ngột đạt cực đại, người ta thường gọi thời điểm này là “*kết tủa bùng phát*”. Sau đó toàn bộ kết tủa HA lắng đọng trên bề mặt TiO_2 sẽ đi vào hình thành cấu trúc tinh thể, sau khoảng 3 giờ tinh thể được ổn định đến khoảng 6 giờ. Từ 6 giờ trở HA kết tinh kém hơn, điều này có thể do sau khi tạo thành một lượng lớn HA đã làm giảm lượng OH^- trong dung dịch. Các kết tủa HA luôn luôn có xu hướng tan ra và trở lại dung dịch để cân bằng môi trường, kéo theo sự biến đổi điện tích bề mặt TiO_2 , dẫn tới một số liên kết giữa HA và TiO_2 vừa hình thành có thể bị phá vỡ. Như vậy, thời gian HA kết tinh tốt nhất trong khoảng 3 - 6 giờ.

Hình 3.16 là phổ hấp thụ của mẫu TiO_2 pha N được tổng hợp khi nung TiO_2 với ure. Các đường 0, 1, 2, 3, 4 tương ứng với tỉ lệ ure: $\text{TiO}_2 = 0; 0,5; 1; 2$ và 4. Ở các tỉ lệ ure thêm vào khác nhau, các mẫu TiO_2 pha N (các đường 0,5 - 4) đều có bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng dài so với mẫu TiO_2 tinh khiết (đường 0), các mẫu pha tạp đều có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng khả kiến. Bờ hấp thụ trải dài trong khoảng từ 400 nm - 600 nm. Đây chính là nguyên nhân bờ hấp thụ của vật liệu N- TiO_2 dịch về vùng khả kiến.



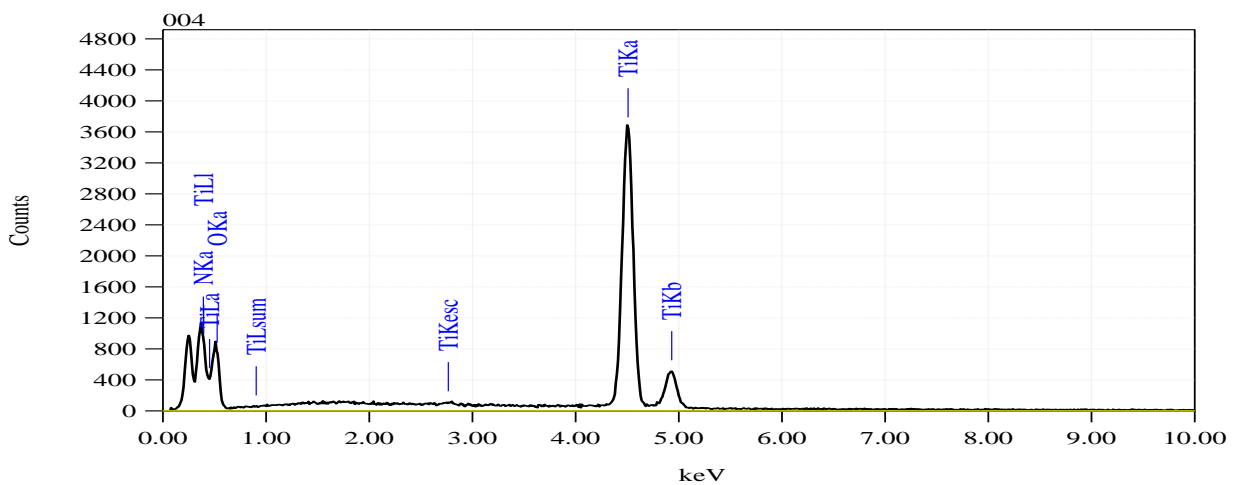
Hình 3.16. Phổ hấp thụ của các mẫu HA/N-TiO₂ ở các tỉ lệ khối lượng khác nhau (các đường tương ứng với tỉ lệ khối lượng ure: TiO₂ = 0; 0,5; 1, 2 và 4)



Hình 3.17. Giản đồ XRD của các mẫu HA/TiO₂ pha N ở các tỉ lệ khác nhau.

Giản đồ XRD của mẫu HA/N-TiO₂ (hình 3.17) được pha N ở các tỉ lệ khác nhau, ngoài các vạch phổ tương ứng với vạch đặc trưng của anatase TiO₂ còn xuất hiện các vạch phổ tại các góc $2\theta = 31,77^\circ; 32,2^\circ$ và $32,9^\circ$ là các vạch phổ đặc trưng của tinh thể HA. Các mẫu N-TiO₂ đều xuất hiện peak của anatase và rutil tương tự như mẫu TiO₂

ting khiết. Điều này chứng tỏ các mẫu pha tạp N vào TiO₂ đã không làm phá vỡ cấu trúc mạng tinh thể TiO₂. Kết hợp với kết quả phân tích thành phần các nguyên tố EDX (hình 3.18) cho thấy, thành phần Ti, O, N có mặt trong mẫu. Điều này cho thấy sự tạo HA trên hạt TiO₂ pha tạp N cũng đã ổn định. Các nguyên tử N khi thay thế O sẽ tạo ra các liên kết Ti-N trong phân tử, hoặc nếu N tồn tại độc lập với vật liệu TiO₂ thì chúng sẽ ở trạng thái NO hay NO₂. Trong các mẫu đã khảo sát, mẫu có tỉ lệ ure/TiO₂ = 1 thể hiện đặc tính quang hóa là tốt nhất. Như vậy, quy trình chế tạo HA/N-TiO₂ dạng bột đã được hoàn thiện hơn bởi quá trình thay đổi một số hóa chất trong quá trình tạo mầm kết tinh hydroxyl apatit, thêm N trong bột TiO₂ đã làm tăng khả năng xúc tác của quá trình quang hóa.



Hình 3.18. Phổ EDX tán xạ năng lượng của mẫu HA/TiO₂ pha nitơ (tỉ lệ TiO₂/N=1:1)

3.3. Đánh độ bám dính và độ bền của dung dịch HA/N-TiO₂

Độ bám dính

Độ bám dính của dung dịch HA/N-TiO₂ được kiểm tra trên nền vữa xi măng cát. Phép đo được thực hiện tại Tổng cục đo lường tiêu chuẩn Việt Nam theo TCVN 2097 : 1993. Tiêu chuẩn này quy định theo 5 điểm từ 1-5, trong đó: đạt điểm 1 là sản phẩm có vết cắt hoàn toàn nhẵn, không có các mảng bong ra; Điểm 2 là các mảng nhỏ bị bong ra ở các điểm cắt nhau, diện tích bong chiếm không quá 5% diện tích bề mặt của mạng lưới;

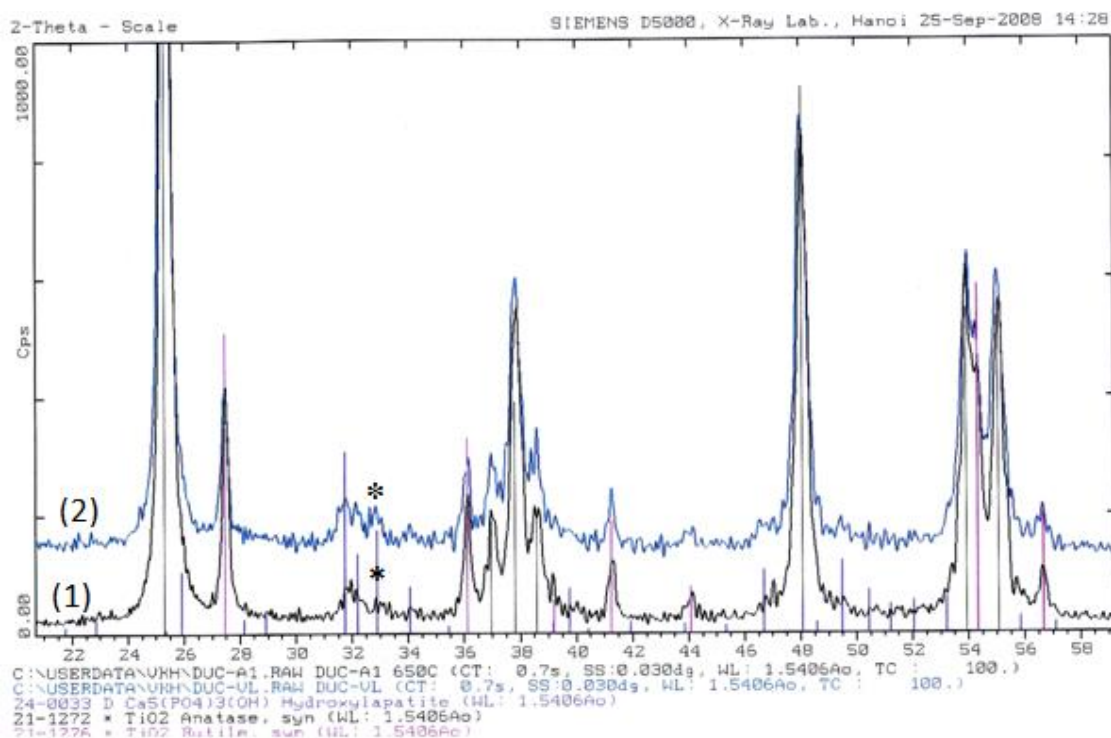
Điểm 3 là các mảng bị bong dọc theo các vết cắt diện tích bị bong từ 5% đến 15% diện tích mạng lưới; Điểm 4 là mảng bị bong dọc theo các vết cắt hay cả mảng hình vuông, diện tích bong từ 15% đến 30% diện tích mạng lưới và điểm 5 là mảng bị bong dọc theo các vết cắt theo các mảng rộng hay cả mảng hình vuông, diện tích bị bong chiếm hơn

35% diện tích mạng lưới.

Kết quả đánh giá sản phẩm của đề tài đạt giá trị: điểm 1.

Đánh giá độ bền

Để khẳng định độ bền của vật liệu trong dung môi và chất kết dính, dung dịch HA/N-TiO₂ sau khi được tạo ra được kiểm tra lại cấu trúc, độ kết dính của sản phẩm thu được. Qua phân tích XRD cho thấy, khi thêm các thành phần phụ gia vào trong dung dịch nghiên cứu, cấu trúc vật liệu không bị thay đổi khi kết hợp với chất kết dính và các phụ gia khác. Hình 3.19 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu HA/N-TiO₂ trước khi bổ sung phụ gia và sau bổ sung phụ gia.



Hình 3.19. Giản đồ XRD của HA/N-TiO₂ trước khi thêm các chất phụ gia (1) và sau khi thêm các chất phụ gia (2)

HA/N-TiO₂ dạng huyền phù sau khi được tổng hợp có thể để hàng năm không bị phân hủy, do hạn chế về thời gian thực hiện, nên luận văn chỉ kiểm chứng qua 2 tháng thí nghiệm thấy rằng dung dịch vẫn có khả năng khử - hấp phụ rất tốt. Hình 3.20 là các mẫu gạch giữa phủ và không phủ HA/N-TiO₂. Gạch có phủ sau thời gian ngâm nước không bị bong tróc (viên tam giác bên trái), 2 mẫu còn lại là mẫu sử dụng dung dịch sơn chống khuẩn bên ngoài thị trường.



Hình 3.20. Mẫu gạch phủ HA/N-TiO₂ (nửa trên) sau quá trình rửa trôi



Hình 3.21. Mẫu gạch không phủ HA/N-TiO₂ (nửa trên) và phủ HA/N-TiO₂ (nửa dưới), được ngâm trong nước sau 3 tháng

Đánh giá khả năng chống chịu ngoài trời, luận văn đã sử dụng gạch phủ một nửa là dung dịch HA/N-TiO₂ và nửa còn lại là phủ sơn lót mua ngoài thị trường. Một mẫu để ngoài trời, một mẫu ngâm trong môi trường nước điều chỉnh pH = 5,0 bằng đệm acetat (tương tự như nước mưa tự nhiên). Sau 10 ngày thay nước một lần. Kết quả thử nghiệm được thể hiện hình 3.21 (trái) cho thấy, dung dịch của đề tài luận văn không bị bay màu so với sơn lót mua tại thị trường bên ngoài. Phần có tấm phủ dung dịch HA/N-TiO₂ vẫn giữ màu trắng sáng trong khi nửa phần còn lại bị sẫm màu và xung quanh chậu rêu đã mọc xanh.

3.4. Thử nghiệm khả năng quang xúc tác của vật liệu HA/N-TiO₂

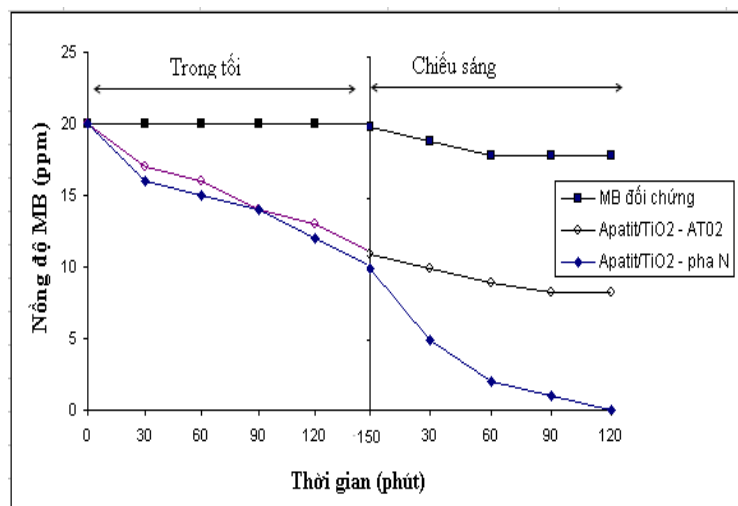
3.4.1. Thử nghiệm khả năng xử lý dung dịch metylen blue (MB)

Nhóm nghiên cứu đã thử nghiệm xử lý metylen xanh (C₁₆H₁₈C₁N₃S.3H₂O) (viết tắt là MB) là chất hữu cơ bền màu. Hình 3.23 là đồ thị biểu thị sự phân hủy MB bằng HA/TiO₂ - AT02; HA/N-TiO₂ tổng hợp được và mẫu MB làm đối chứng. Cho 0,02g HA/TiO₂ hoặc HA/N-TiO₂ khuấy đều trong 20mL MB, nồng độ 20 ppm. Mẫu được để trong tối trước khi chiếu sáng bằng nguồn sáng UV - 365nm (UVA) với năng lượng chiếu sáng 30W.

Dưới tác dụng của ánh sáng, nồng độ MB trong mẫu đối chứng gần như không thay đổi. Sau khi để trong tối 150 phút, nồng độ MB giảm từ 20 ppm xuống 13 ppm đối

với mẫu HA/TiO₂ - AT02, giảm từ 20 ppm đến 10 ppm đối với mẫu HA/N-TiO₂.

Trong điều kiện tối, khả năng hấp phụ MB của mẫu bột HA/TiO₂ - AT02 và mẫu HA/N-TiO₂ là tương đương nhau. Nhưng khi được chiếu sáng, mẫu HA/TiO₂ - AT02 phân huỷ MB rất chậm, sau 120 phút mới xử lý được 18% MB, trong khi đó mẫu HA/N -TiO₂ đã phân huỷ hoàn toàn MB.



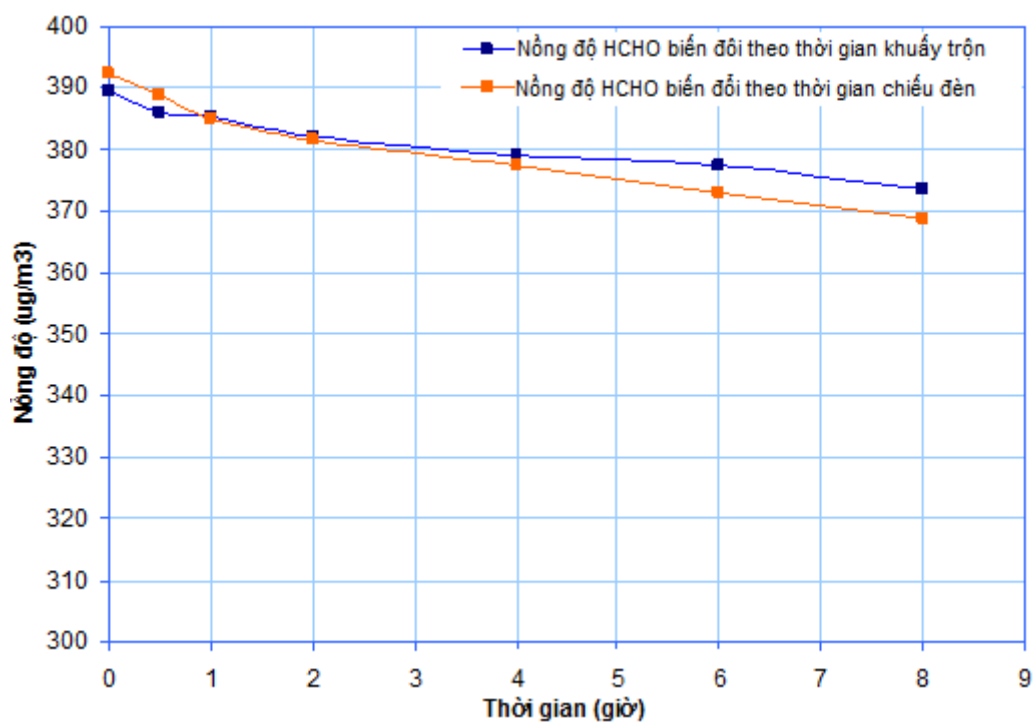
Hình 3.22. Sự hấp phụ và phân huỷ MB theo thời gian.

3.4.2. Kết quả đánh giá khả năng xử lý HCHO của vật liệu HA/N-TiO₂

3.4.2.1. Sự thay đổi nồng độ HCHO theo thời gian khuấy trộn và chiếu đèn

Để kiểm chứng vật liệu gạch không phủ HA/N-TiO₂ có khả năng hấp thụ HCHO hay nồng độ HCHO thay đổi theo thời gian khuấy trộn trong không khí hay không? Các thí nghiệm được tiến hành với đèn UV – 365 nm.

Để đánh giá ảnh hưởng của hai quá trình này lên quá trình xử lý chung, tiến hành các điều kiện thí nghiệm với thời gian lấy mẫu sau 0,5 giờ, 1 giờ, 2 giờ, 4 giờ, 6 giờ và 8 giờ. Tốc độ hút mẫu 100ml/phút và thời gian hút mẫu là 10 phút. Kết quả phân tích nồng độ HCHO được thể hiện trên hình 3.25 cho thấy, nồng độ HCHO giảm đi theo thời gian chiếu sáng. Sau 8 giờ không chiếu sáng, nồng độ HCHO giảm 4% và giảm 6% sau 8 giờ liên tục chiếu sáng. Như vậy, vật liệu có khả năng hấp thụ HCHO và bản thân đèn UV-365 nm có khả năng phân huỷ HCHO trong môi trường không khí, tuy nhiên ở lượng không đáng kể.

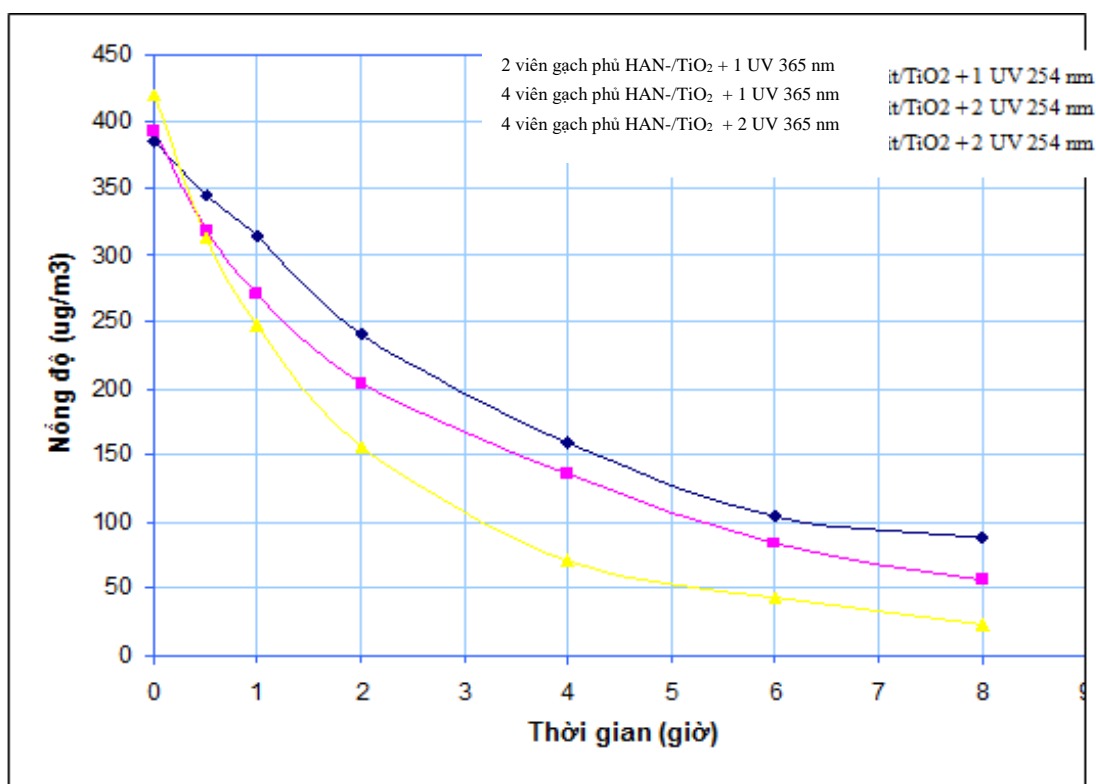


Hình 3.23. Nồng độ HCHO biến thiên theo thời gian khuấy trộn khí và chiếu đèn

3.4.2.2. Khảo sát khả năng phân hủy HCHO khi thay đổi số lượng vật liệu HA/N-TiO₂

Để đánh giá hiệu quả xử lý HCHO trong không khí khi sử dụng lượng vật liệu xúc tác khác nhau với lượng bức xạ tử ngoại giữ 365 nm, tiến hành thí nghiệm với 3 loại khác nhau:

- (1): 1 đèn UV-365 nm có sử dụng 2 viên gạch phủ HA/N-TiO₂;
- (2): 4 viên gạch phủ HA/N-TiO₂ và 1 đèn UV 365 nm;
- (3): 4 viên gạch phủ HA/N-TiO₂ khi chiếu 2 đèn UV-365nm.

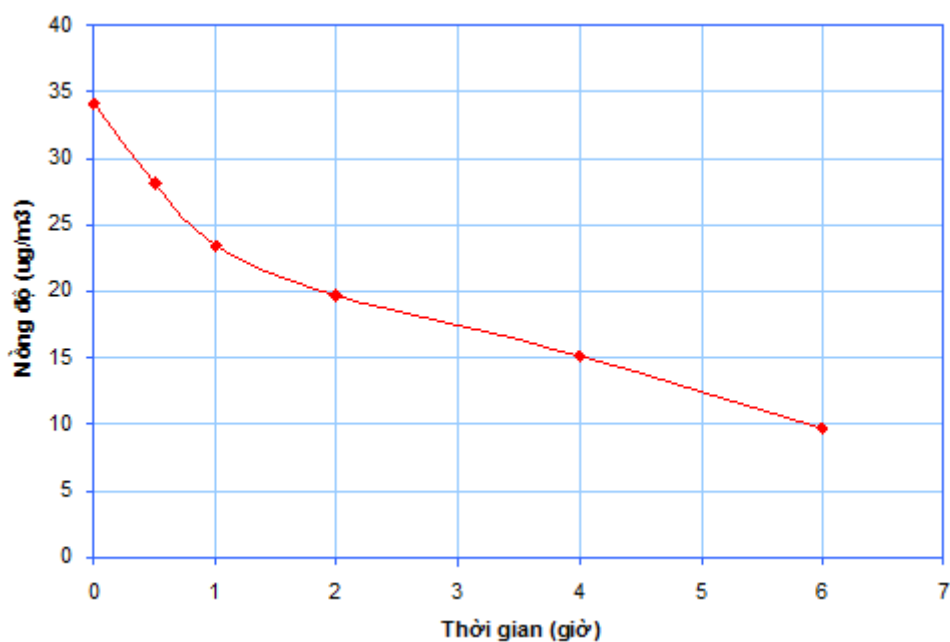


Hình 3.24. Nồng độ HCHO biến thiên theo tỷ lệ vật liệu và bức xạ khác nhau

Kết quả phân tích trong hình 3.24 cho thấy, nồng độ HCHO giảm rõ rệt khi tăng lượng vật liệu xúc tác và đèn UV-365 nm. Sau 8 giờ xử lý, nồng độ HCHO giảm 77,1% khi sử dụng 1 đèn và 2 viên gạch phủ HA/N-TiO₂; giảm 85,7% khi sử dụng 1 đèn và 4 viên gạch phủ HA/N-TiO₂; và 94,5% khi sử dụng 2 đèn và 4 viên gạch phủ HA/N-TiO₂.

Như vậy, khi tăng lượng vật liệu và tăng cường độ chiếu sáng thì nồng độ HCHO bị giảm rõ rệt. Các thí nghiệm trên cho thấy mặc dù đề tài 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 HA/N-TiO₂ dưới ánh sáng huỳnh quang và cho thấy tính khả thi của vật liệu khi xử lý ở môi trường thực tế.

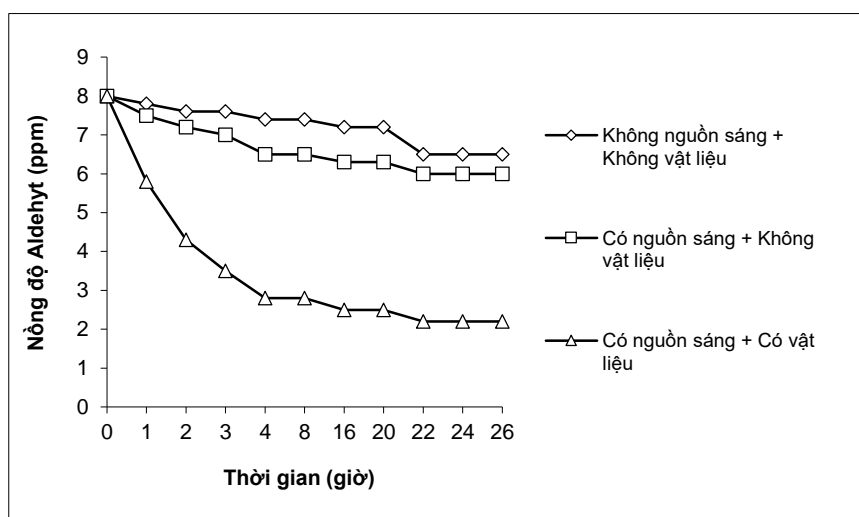
3.4.3. Thử nghiệm xử lý HCHO ở dải nồng độ thấp



Hình 3.25. Hiệu suất xử lý HCHO ở dải nồng độ thấp

Kết quả (hình 3.25) cho thấy, sau 8 giờ liên tục chiếu bằng 1 đèn và sử dụng 4 viên gạch phủ HA/N-TiO₂, nồng độ HCHO giảm từ 341.10⁻⁷ ppm xuống 42.10⁻⁷ ppm (đạt 87,7%). Như vậy, với điều kiện thực tế tại Việt Nam, vật liệu tự chế tạo có thể xử lý ô nhiễm 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 (trung bình 1 giờ là 22.10⁻⁶ ppm và trung bình năm là 10⁻⁶ ppm).

Như vậy, sử dụng đèn UV (20W, 365nm) khoảng cách chiếu sáng 30 cm. Formaldehyde nồng độ ban đầu 8.10⁻³ ppm. Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện khác nhau. Kết quả trong hình 3.26 cho thấy, trong điều kiện thí nghiệm không tạo khí formaldehyde, không có nguồn sáng và chỉ có vật liệu HA/N-TiO₂ cũng như dùng vật liệu HA/N-TiO₂ có nguồn sáng, nồng độ formaldehyde hầu như không thay đổi. Sau khi để trong tối và tự nhiên, vật liệu được chiếu sáng thì formaldehyde có nồng độ 8.10⁻³ ppm bị khử hoàn toàn với hiệu suất 72,5% sau 26 giờ.



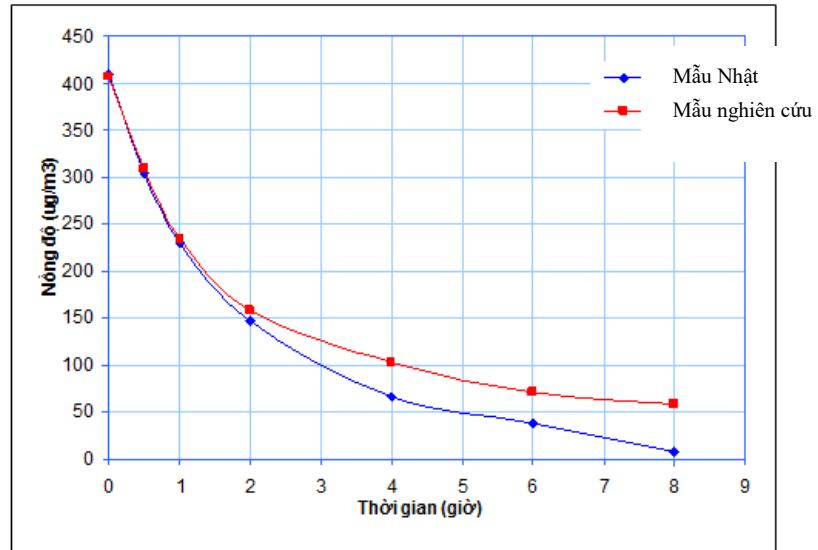
Hình 3.26. Đánh giá khả năng khử Formaldehyde trên vật liệu HA/TiO₂ (không nguồn sáng, không vật liệu; có nguồn sáng, không vật liệu; có nguồn sáng, có HA/N-TiO₂)

3.4.4. So sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu HA/N-TiO₂

Tiến hành đánh giá khả năng xử lý khí HCHO được sục vào nước cất 2 lần của vật liệu HA/N-TiO₂ phủ trên gạch của đề tài với gạch phủ vật liệu HA/N-TiO₂ của Nhật Bản (Lucien Coat Premiun, Công ty Monhi Environment Design) với cùng điều kiện thí nghiệm đã khảo sát. Điều kiện thí nghiệm:

- Bơm 0,5 μ L HCHO vào hệ thử nghiệm.
- Thời gian khuấy trộn: 30 phút.
- Sử dụng 4 tấm vật liệu và chiếu 2 đèn UV-365nm.

Kết quả được thể hiện trong hình 3.28 cho thấy, với gạch phủ HA/N-TiO₂ của đề tài, nồng độ HCHO giảm 85,8% sau 8 giờ chiếu đèn thấp hơn khi sử dụng gạch phủ dung dịch Lucien Coat Premiun của Nhật Bản (đạt 98%).



Hình 3.27. Nồng độ HCHO biến thiên theo vật liệu khác nhau khi chiếu đèn UV-365nm

Từ kết quả trên cho thấy sản phẩm là dung dịch HA/N-TiO₂ của đề tài có khả năng xử lý HCHO gần tương đương với dung dịch HA/N-TiO₂ của Nhật Bản.

CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

Từ những kết quả nghiên cứu, luận văn rút ra một số kết luận chính như sau:

1. Bằng các phương pháp siêu âm – thủy nhiệt và nghiền khô với ure, cấu trúc của TiO_2 được thay đổi từ dạng cầu sang dạng thanh với hai pha anatase và rutile có pha tạp nitơ.
2. Quy trình tổng hợp vật liệu HA/N- TiO_2 ổn định qua 2 giai đoạn bao gồm: giai đoạn tổng hợp bột nano N- TiO_2 và giai đoạn tổng hợp bột nano HA/N- TiO_2 . Tính chất và thành phần của vật liệu HA/N- TiO_2 đã được đánh giá bằng các phương pháp XRD, SEM, UV-Vis.
3. Luận văn đã đưa ra được quy trình tẩm phủ dung dịch hydroxyl apatite lên nano N- TiO_2 và đánh giá được đặc tính quang xúc tác của vật liệu qua xác định cấu trúc, tính hấp phụ và khả năng xử lý HCHO. So sánh với mẫu của Thái Lan thấy các vạch đặc trưng HA hoàn toàn giống nhau. Các tinh thể HA ở trạng thái kết tinh không rời rạc, có lớp HA mỏng mọc ở ngoài lớp N- TiO_2 rất đồng đều.
4. Sử dụng hệ thử nghiệm (testbox) dung tích 1mx1mx1m có chứa hệ thống đèn, quạt thông gió, hệ thống điện,... để thử nghiệm khả năng xử lý HCHO của vật liệu HA/N- TiO_2 đã tổng hợp. Khả năng xử lý HCHO của vật liệu HA/N- TiO_2 là 85,8% sau 8 giờ chiếu sáng. So sánh với sản phẩm của Công ty Monhi Environment Design (Nhật bản) thì hiệu quả xử lý là gần tương đương (nồng độ HCHO giảm 98%).

4.2. Kiến nghị

Từ các kết quả nghiên cứu của đề tài có thể mở rộng cho xử lý các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi khác như toluen, xylen và benzen. Ngoài ra có thể phát triển ở quy mô lớn ra thực tế.

Do thời gian có hạn nên các nghiên cứu sâu hơn về khả năng hấp thụ tự nhiên của vật liệu, khả năng sử dụng vật liệu ngoài trời,... vẫn chưa được thử nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Huệ, Mã Thị Anh Thư, *Quy trình sản xuất vật liệu nano titan dioxit pha tạp nito được phủ hydroxyl apatit*”, bằng độc quyền GPHI số 2319, Quyết định số 4860w/QĐ - SHTT, Cục SHTT - Bộ KH-CN, (2020).
2. Kay Teraoka, Toru Nonami, Yoshiyuki Yokogawa, Tetsuya Kameyama, *Apatite Ceramics Implantation on Titanium Implants Surface*, Archives of Bio Ceramics Research, 3, 284-287, (2003).
Kay Teraoka, Yoshiyuki Yokogawa, Tetsuya Kameyam, *TiO₂ deposition on hydroxyapatite single crystal under a hydrothermal condition*, Phosphorus Research Bulletin, 13, 239-241, (2002).
3. Kay Teraoka, Toru Nonami, Hiroshi Taoda, Katsuyoshi Naganuma, Yoshiyuki Yokogawa, Yutaka Doi, Tetsuya Kameyama, *Carbonate apatite-bearing pure titanium implant*, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 599, 165-168, (2000).
4. K. Soysal, J. Park, S. H. You, D. W. Shin, W. T. Bae, and A. Ozturk, *Preparation and photocatalytic activity of apatite precipitated TiO₂*, J. Ceram. Process. Res., vol. 12, N^o. 2, 176 -182, (2011).
5. Nguyễn Thị Huệ, Mã Thị Anh Thư, , *Nghiên cứu chế tạo và đánh giá hiệu quả diệt nấm của sơn nano apatit/TiO₂ tại bệnh viện*, Hội nghị Công nghệ sinh học toàn quốc, 563-567, (2013).
6. Nguyễn Thị Huệ, Trần Thị Đức, Mã Thị Anh Thư, Đinh Thị Thúy Hằng, *Chế tạo và ứng dụng nano TiO₂ để xử lý các chất độc hại trong môi trường không khí ở Việt Nam*, Hội nghị Khoa học kỷ niệm 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam 1975-2010, tiểu ban Môi trường và Năng lượng, ISBN: 978-604-913-013-7, 220-225, (2010).
7. Nguyen Thi Hue, Ma Thi Anh Thu, *Study on fabrication of apatite/TiO₂ suspension and assessment of its ability of disintegrating toxic substances in the air environment*, *The 3rd International Workshop on Nanotechnology and Application*, November 10-12, Vung Tau, Vietnam, 960-963, (2011).
8. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Formaldehyde:health effects, potential cancer*, (2010).

9. JACK G. CALVERT. Formaldehyde and other aldehydes. *National Academy Press*, 6, (1981).
10. COMMUNITY-COST CONCERTATION COMMITTEE. Indoor Air Pollution by Formaldehyde in European Countries. COST Project 61 3, 2, (1990).
11. SIBEL MENTESE TUNGA SALTHAMMER, AND RAINER MARUTZKY. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chem. Rev.* 2010, 110, 2536–2572, (2008).
12. YANG BAI XIAOJIANG TANG , ANH DUONG , MARTYN T. SMITH , LAIYU LI , LUOPING ZHANG. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. *Environment International*, (2009).
13. SHIYING ZHANGA YANG YOUA, LONG WANB, DIFA XUA. Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol–gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. *Applied Surface Science*, (2011).
14. HOÀNG THANH THÚY. Nghiên cứu biến tính TiO₂ nano bằng Cr(III) làm chất xúc tác quang hóa trong vùng ánh sáng trông thấy. *Trường ĐH Khoa học Tự Nhiên Hà Nội*, (2011).
15. CHIEU-CHEN CHANG AND SHIN-SHOU CHOU PAI-WEN WU. Determination of Formaldehyde in Cosmetics by HPLC Method and Acetylacetone Method. *Journal of Food and Drug Analysis*, Vol. 11, No. 1, 2003, 8-15, (2003).
16. T. Kokubo, H.-M. Kim, and M. Kawashita, “Novel bioactive materials with different mechanical properties,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pp. 2161–2175, (2003).
17. X. B. Chen, “Synthesis and investigation of novel nanomaterials for improved photocatalysis,” Doctor of Philosophy CWRU, Ohio, (2005).
18. H. Tanaka, T. Watanabe, and M. Chikazawa, “FTIR and TPD studies on the adsorption of pyridine, n-butylamine and acetic acid on calcium hydroxyapatite,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 24, pp. 4377–4381, (1997).

