TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE HA/N-TIO₂ Từ Bột TiO₂ Thương Mại

SYNTHETIC HA/N-TIO₂ NANOCOMPOSITE FROM COMMERCIAL TIO₂ POWDER

DOI: https://doi.org/10.57001/huih5804.52

TÓM TẮT

Nano N-TiO₂ và vật liệu tổ hợp nano HA/N-TiO₂ đã được tổng hợp thành công từ bột TiO₂ thương mại. Đặc tính của nanocomposite được đánh giá thông qua XRD, SEM, cường độ hoạt động quang xúc tác, độ bám dính và khả năng chống nước mưa. Kết quả cho thấy vật liệu HA/N-TiO₂ tổng hợp có thể được ứng dụng cho lớp phủ ngoài trời.

Từ khóa: N-TiO₂, HA/N-TiO₂, nanocomposite.

ABSTRACT

 $\rm N-TiO_2$ nanopowder and $\rm HA/N-TiO_2$ nanocomposite material have been successfully synthesized from commercial TiO_ powder. Characterization of the nanocomposite was evaluated through XRD, SEM, photocatalytic activity strength, adhesion, and rainwater resistance. The results show that the synthesized HA/N-TiO_ material can be applied to the outdoor coating.

Keywords: N-TiO, HA/N-TiO, nanocomposite.

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ^{*}Email: nguyentu101295@gmail.com Ngày nhận bài: 26/8/2022 Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 10/10/2022 Ngày chấp nhận đăng: 27/10/2022

1. MỞ ĐẦU

Thuật ngữ "apatit" áp dụng cho một nhóm các hợp chất với một công thức chung $M_{10}(XOy)_6Z_2$, trong đó M là cation kim loại, XOy và Z là các anion [1]. Cấu trúc của hydroxylapatit (HA) đã được xác định bởi Beevers và McIntyre [2] và sau đó được tinh chế bởi Kay và cộng sự [3]. Hầu hết các nhà nghiên cứu cho rằng HA có một cấu trúc tinh thể hình lục giác với một nhóm không gian P63/m [2]. HA có các đặc tính: liên kết với các phân tử hữu cơ, trao đổi ion, hấp phụ, hòa tan trong nước thấp, tính ổn định cao trong cả điều kiện oxy hóa và khử, dễ kiếm và rẻ tiền nên được nhiều quan tâm nghiên cứu và ứng dụng. Trong sinh học đã công nhận sự giống nhau giữa bioceramics phosphat canxi và các thành phần khoáng chất của xương từ thế kỷ 18 [4]. Năm 1920, Albee đã thành công trong việc dùng canxi phosphat để sửa chữa xương [5]. Sau đó, các tác

Nguyễn Văn Tú^{1,*}, Nguyễn Đức Tiến¹, Khúc Năng Hiệu¹, Hoàng Thị Phượng¹

giả ở Mỹ, châu Âu và Nhật Bản đã nghiên cứu phát triển và thương mại hóa HA để cấy ghép nha khoa, điều trị nha chu, chỉnh hình, phẫu thuật hàm mặt, tai mũi họng, cấy HA lên kim loại trong chế tạo xương giả. Trong sắc ký, HA được dùng làm chất hấp phụ. Các nhóm OH- trên bề mặt của HA hấp thu H_2O , CO_2 , hấp phụ NO_2^- trên bề mặt của đồng- canxi hydroxyapatit [6]. Hấp phụ và oxy hóa quang trên bề mặt của hỗn hợp TiO₂ và HA để đo nồng độ NO_x trong không khí môi trường xung quanh [7]. Theo H. Tanaka và cộng sự, bề mặt của các hạt HA tổng hợp chứa 2,6 nhóm POH/nm² có tác dụng làm các vị trí hấp phụ CO₂, CH₃OH, H₂O, pyridin, nobutylamin và axit axetic [8]. Trong phản ứng xúc tác quang, ngoài vai trò chủ yếu là chất hấp phụ các chất ô nhiễm và vi khuẩn, HA cũng đóng vai trò như một chất hoạt động xúc tác quang. Theo Nishikawa [4], bức xạ của tia cực tím gây ra sự hình thành chỗ trống oxy trên bề mặt HA bởi sự thay đổi của nhóm PO43-. Các chỗ trống này trở thành các bẫy điện tử, gốc tự do được hình thành do điện tử kết hợp với khí oxy.

Ứng dụng chủ yếu của HA/TiO₂ trong xử lý môi trường là khử khuẩn, do HA được chế tạo từ dung dịch PBS có đặc tính giống như xương nên vật liệu HA/TiO₂ thu hút vi khuẩn rất tốt. Khả năng kháng nấm của HA/TiO₂ cũng đã được nghiên cứu trong báo cáo của T.Nonami cho thấy nấm mốc có thể phát triển trong các thùng nhựa polystyren để trong nhà khoảng hai ngày ở nhiệt độ phòng, nhưng không có nấm mốc phát triển trong các thùng nhựa phủ HA thậm chí sau một tuần, vi khuẩn có thể được ngăn chặn thông qua việc hấp phụ bởi HA/TiO₂ kể cả khi không có ánh sáng [9]. Ngoài khả năng kháng khuẩn, vật liệu HA/TiO₂ cũng có khả năng xử lý các hóa chất như NO_x [10], hoặc các aldehyt [11]. Huyền phù HA/TiO₂ còn được phủ lên quần áo để ngăn tia tử ngoại, diệt khuẩn, khử mùi hóa chất độc hại. Vật liệu nano TiO₂ nói riêng còn có khả năng phân hủy foocmandehit [12], phân hủy toluen [13] và phân hủy nitric oxi [14].

Từ những ứng dụng của TiO₂ và vật liệu HA/N-TiO₂, nghiên cứu này được thực hiện với mục đích chế tạo ra vật liệu nanocomposite HA/N-TiO₂ từ bột TiO₂ thương mại, từ đó đánh giá được độ bền, độ bám dính và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tetraisopropyl orthotitanat Ti $(OC_3H_7)_4$ 98%, viết tắt TTIP, Meck, Đức. Diethanolamin $C_4H_{11}NO_2$ 98%, viết tắt DEA, Meck, Đức. Ethanol C_2H_6O 99,7%, viết tắt EtOH, Trung Quốc. TiO₂ - P25 bột anatas và rutil, Degussa, Đức. Các hóa chất tinh khiết phân tích (P.A.) được mua từ hãng Meck của Đức, bao gồm: NaOH, NaCl, KCl, CaCl₂.2H₂O, KH₂PO₄, Na₂HPO₄.12H₂O, NaHCO₃, CO(NH₂)₂.

2.2. Quá trình tổng hợp bột nano N-TiO₂ từ TiO₂ thương mại

Quy trình tổng hợp N-TiO $_{\rm 2}$ được thực hiện theo sơ đồ hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp N-TiO₂ [15]

Bột TiO₂ thương mại được phân tán trong bình nhựa chứa dung dịch KOH 10M bằng máy khuấy từ, sau đó siêu âm (35kHz, 250/450W) trong thời gian 30 phút. Hỗn hợp 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. Bột TiO₂ sau khi nung 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.

2.3. Tổng hợp bột nanocomposite HA/N-TiO₂

Quy trình tổng hợp vật liệu nanocomposite $HA/N-TiO_2$ được thực hiện theo sơ đồ hình 2.



Hình 2. Quy trình tổng hợp vật liệu HA/N-TiO₂ [15]

Bột N-TiO₂ vào dung dịch gốc, siêu âm 30 phút bằng máy siêu âm tần số 35kHz để bột N-TiO₂ phân tán đều trong dung dịch. Sau khi siêu âm, hỗn hợp được khuấy đều và gia nhiệt đến 37°C bằng máy khuấy từ trong 15 phút. Tiếp theo hỗn hợp được chuyển sang bể ổn nhiệt để ngâm trong nước ở 37°C. Sau một thời gian, tiến hành lọc rửa hỗn hợp nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc đạt pH = 7, làm khô vật liệu bằng tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ rồi nghiền thành bột. Vật liệu sau khi tổng hợp được ký hiệu HA/N-TiO₂.

2.4. Đặc trưng vật liệu

XRD: Phổ XRD của các mẫu vật liệu được ghi lại bằng máy đo khúc xạ tia X D8-ADVANCE (Bruker, Đức), trong điều kiện 40kV, 30 mA và bức xạ Cu K lọc Ni (λ = 0,15406nm). Mẫu được quét ở điều kiện thường, sử dụng 2 từ 10° đến 70° với tốc độ quét 0,03°/0,7s.

Hình thái, cấu trúc bề mặt vật liệu tổng hợp được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị JSM Jeol 6510 LV (Nhật Bản).

2.5. Xác định độ bền xúc tác quang của vật liệu

Hơi toluen được giải hấp bằng dung môi cacbon disunfua (CS_2). Lấy than đã hấp phụ toluen ra khỏi ống, cho vào lọ thủy tinh 5mL, thêm 2ml CS_2 đậy kín nhanh mẫu và lắc nhẹ để sự giải hấp xảy ra hoàn toàn, để lắng trong 1 giờ. Lấy 1µL mẫu bơm vào sắc kí khí GC-FID.

Các yếu tố hấp phụ cạnh tranh giữa toluen và các hợp chất khác như benzen, xylen đều được khảo sát. Kết quả cho thấy khi tỷ lệ nồng độ toluen lớn hơn rất nhiều so với các hợp chất khác, sự hấp phụ cạnh tranh không đáng kể. Mỗi thí nghiệm tiến hành xử lý toluen trong thời gian 8 giờ, lặp lại thí nghiệm 3 lần, sau đó tính kết quả trung bình. Hiệu suất quá trình hấp phụ và phân hủy toluen được đánh giá qua sự giảm nồng độ toluen theo thời gian thí nghiệm.

Hiệu suất hấp phụ của vật liệu được tính theo phương trình:

$$\eta_{h \, {\rm fap} \, ph \mu}$$
 (%) = (C₀ - C_{hbh})/C₀ ×100

Trong đó: C₀ và C_{hbh} là nồng độ toluen ban đầu và thời điểm hấp phụ bão hòa. Tổng hiệu suất hấp phụ và xúc tác quang hóa của vật liệu được tính theo phương trình:

$$\eta_{t \circ ng}$$
 (%) = (C₀ - C_t)/C₀ ×100

Trong đó: C_t là nồng độ toluen tại thời điểm sau t giờ thí nghiệm.

Hiệu suất xúc tác quang hóa của vật liệu được tính theo phương trình:

 η_{XTQH} (%) = $\eta_{\text{tổng}} - \eta_{\text{hấp phụ}}$

3. KẾT QUẢ

3.1. Tổng hợp bột nano N-TiO₂

Đặc trưng cấu trúc bột TiO₂ thương mại ban đầu được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp TiO₂ pha tạp nitơ được đánh giá qua phân tích SEM và XRD. Từ hình 3 cho thấy bột TiO₂ thương mại phần lớn chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn 0,5µm. Tuy nhiên, vẫn còn các hạt đa tinh thể dính vào nhau, tạo nên các hạt có kích thước lớn hơn 0,5µm, có thể gây ảnh hưởng trong quá trình tổng hợp vật liệu HA/N-TiO₂.



Hình 3. Ảnh SEM của bột TiO, thương mại



Hình 4. Giản đồ XRD của bột TiO, thương mại

Trong hình 4, giản đồ XRD thể hiện các đỉnh nhiễu xạ mạnh ở 25°, 36°, 48° và 55° của mẫu TiO₂ thương mại. Cường độ của các đỉnh nhiễu xạ của TiO₂ thương mại tăng lên khi kích thước hạt tăng lên. Có thể thấy trong cấu trúc của bột TiO₂ thương mại được cấu tạo bởi các cấu trúc đa tinh thể không đều. Do đó, bột TiO₂ thương mại được tiến hành tổng hợp thành bột nano N-TiO₂ để tiếp tục sử dụng trong nghiên cứu này, nhằm mang lại khả năng phân tán tốt cũng như cải thiện các đặc tính của vật liệu tổng hợp.



Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu N-TiO,

Từ hình 5 cho thấy, khi gia nhiệt từ 25° C - 110°C xảy ra sự mất nước. Khối lượng mẫu giảm nhanh trong khoảng nhiệt độ từ 25° C - 400°C và chậm dần trong khoảng nhiệt độ từ 400°C - 500°C. Bột TiO₂ vô định hình khi được gia nhiệt xảy ra quá trình bay hơi nước và hình thành cấu trúc mới.

Sau quá trình thủy nhiệt, bột TiO₂ có dạng thanh kích thước cỡ 5x10nm với các độ dài khác nhau khoảng từ 10 - 500nm. 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 TiO₂.

3.2. Vật liệu HA/N-TiO₂

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu HA/N-TiO₂ được thể hiện trong hình 6. Mẫu thu được sau khi ngâm bột N-TiO₂ trong dung dịch gốc tại các khoảng thời gian 1, 3, 6, 12 và 24 giờ, lọc rửa bằng nước cất, sấy khô 60°C trong 24 giờ.

Kết quả từ hình 6 cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha anatas và rutil của TiO₂ xuất hiện trong tất cả các mẫu. Các đỉnh nhiễu xạ tại 27,4° (101), 39,8° (004) 51° (200) đều là pha anatas của TiO₂. Một đỉnh nhiễu xạ nhỏ nhưng có thể nhìn thấy rõ ràng ở 2 θ tại 31,6° (mặt 211) 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-TiO₂ trong dung dịch gốc với các điều kiện như sơ đồ hình 2 đã cho phép thu được sản phẩm nanocomposite HA/N- TiO₂.



Hình 6. Giản đồ XRD các mẫu HA/N-TiO₂ từ 1 - 24 giờ

Khi chưa phủ HA, mẫu bột N-TiO₂ ban đầu hình thành các khe rộng giữa các thanh, tạo điều kiện cho quá trình vận chuyển, khuếch tán các chất tham gia phản ứng và sản phẩm tạo ra trong quá trình phản ứng. Khi có HA phủ trên bề mặt, kích thước thanh ở các mẫu HA/N-TiO₂ dường như không lớn hơn so với kích thước N-TiO₂ của mẫu ban đầu. Mẫu 1h bắt đầu xuất hiện nhiều tinh thể HA nhỏ nằm ở bên cạnh và trên bề mặt N-TiO₂. Ở các mẫu 3h và 6h bề mặt mẫu bông mịn hơn, HA phủ lên bề mặt N-TiO₂ rất đồng đều. Tuy nhiên, mẫu 6h bắt đầu xuất hiện sự kết khối giữa các thanh N-TiO₂ lại với nhau qua tinh thể HA. Các mẫu 12h và 24h sự kết khối tăng lên nhiều hơn so với mẫu 6h. Đây chính là yếu tố cản trở sự phân tán đồng đều của vật liệu khi pha chế thành dung dịch huyền phù trong dung môi nước.



Hình 7. Ảnh SEM của bột N-TiO₂ và HA/N-TiO₂ khảo sát theo thời gian

Ouá trình hình thành các mầm kết tinh trên bề mặt TiO₂ nói chung là do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt tích điện âm của TiO₂ và các pha tích điện dương của hydroxyl apatit. Trong đó, OCP là pha đông học có tỷ lê mầm cao hơn nhiều so với HA, nhưng HA ổn đinh 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 TiO₂, kết tủa trên bề mặt TiO₂ lúc này chủ yếu là OCP. Nhưng do tính chất không ổn định, OCP sau khi kết tủa sẽ tan trở lai dung dịch, còn HA vẫn tiếp tục được gắn kết trên bề mặt TiO₂ 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 TiO₂ sẽ đi vào hình thành cấu trúc tinh thể, sau khoảng 3h, tinh thể được ổn định đến khoảng 6h. Từ 6h trở lên, 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 TiO₂, dẫn tới một số liên kết giữa HA và TiO₂ vừa hình thành có thể bị phá vỡ. Như vậy, thời gian HA kết tinh tốt nhất trong khoảng 3 - 6h.

3.3. Độ bền hoạt tính xúc tác quang của vật liệu HA/N-TiO $_{\rm 2}$

Độ bền quang xúc tác của vật liệu được khảo sát đánh giá định kỳ sau 5 lần thí nghiệm. Kết quả được trình bày trong bảng 1. Các điều kiện thí nghiệm tối ưu vừa khảo sát trên đây: HA/N-TiO₂-3h, PVC 25/1000g/ml, $\rho = 3,125g/m^2$, C° $\approx 400\mu$ g/m³, ánh sáng huỳnh quang 20W/m², t = 8h. Kết quả cho thấy hiệu quả hấp phụ của vật liệu giảm theo số lần và thời gian sử dụng, đồng thời hiệu quả xúc tác quang hóa cũng giảm. Sau 20 lần sử dụng, hiệu quả giảm từ 93,5% xuống còn 78,6%. Sau 2 năm sử dụng, hiệu quả giảm xuống còn 70,5%. Sự suy giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu HA/N-TiO₂ có thể là do quá trình vận chuyển các sản phẩm của phản ứng ra khỏi bềmặt vật liệu không được hoàn toàn và do tác động của môi trường xung quanh

Thí nghiệm		Nồng độ toluen (µg/m³)		Hiệu suất
		C ₀	۲	xử lý sau 8 giờ (%)
Số lần	1	401,78	26,12	93,5
	5	434,08	66,48	84,7
	10	422,86	63,55	85,0
	15	428,25	78,32	81,7
	20	/12.60	88 15	78.6

Bảng 1. Độ bền xúc tác quang của vật liệu HA/N- TiO₂

3.4. Độ bền, độ bám dính của vật liệu HA/N-TiO₂

Độ bền

 $HA/N-TiO_2$ dạng huyền phù sau khi được tổng hợp có khả năng khử - hấp phụ rất tốt.

Đánh giá khả năng chống chịu nước mưa, sử dụng gạch phủ một nửa là dung dịch HA/N- TiO_2 và nửa còn lại được phủ sơn lót mua ngoài thị trường. Một mẫu để ngoài trời, một mẫu ngâm trong môi trường nước điều chỉnh pH = 5,0

KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

bằng đệm acetat (tương tự như nước mưa tự nhiên). Sau mười ngày thay nước một lần. Kết quả thử nghiệm được thể hiện hình 6 (trái) cho thấy, dung dịch tổng hợp không bị bay màu so với sơn lót mua tại thị trường bên ngoài. Phần có tẩm phủ dung dịch HA/N-TiO₂ vẫn giữ màu trắng sáng trong khi nửa phần cònlại bị sẫm màu.



Hình 8. Mẫu gạch phủ HA/N-TiO2 (nửa trên) sau quá trình rửa trôi

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 màng bị bong dọc theo các vết cắt hay cả màng hình vuông, diện tích bong từ 15% đến 30% diện tích mạng lưới và điểm 5 là màng bị bong dọc theo các vết cắt theo các mảng rộng hay cả màng hình vuông, diện tích bị bong chiếm hơn 35% diện tích mạng lưới. Kết quả đánh giá dung dịch HA/N-TiO₂ đạt giá trị: điểm 1.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã thành công tổng hợp bột nano N-TiO₂ và vật liệu nanocomposite HA-N-TiO₂ từ bột TiO₂ thương mại. Kết quả XRD cho thấy HA kết tinh tốt nhất trong khoảng 3 - 6h. Ngoài ra, khi tăng số mol DEA và TTIP trong hỗn hợp vật liệu thì tốc độ phản ứng càng nhanh, kích thước hạt càng lớn. Bên cạnh đó, mẫu vật liệu HA-N-TiO₂ sau khi tổng hợp được đánh giá độ bền hoạt tính xúc tác quang, độ bám dính và khả năng chống chịu nước mưa. Kết quả cho thấy vật liệu HA-N-TiO₂ sau 20 lần sử dụng, độ bền hoạt tính xúc tác quang giảm từ 93,5% xuống còn 78,6% và giảm xuống còn 70,5% sau 2 năm sử dụng, độ bám dính đạt điểm 1 và dung dịch tổng hợp không bị bay màu khi thử nghiệm khả năng chống chịu nước mưa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. N. Eliaz, N. Metoki, 2017. *Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications*. Materials (Basel), 10(4).

[2]. C. A. Beevers, D. B. McIntyre, 1946. *The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone material. (With Plates XVI-XVIII.).* Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 27(194): p. 254-257.

[3]. M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, 1964. *Crystal Structure of Hydroxyapatite*. Nature. 204(4963): p. 1050-1052.

[4]. Noriyuki Tamai Akira Myoui, Masataka Nishikawa, Nobuhito Araki, Takanobu Nakase, Shosuke Akita, Hideki Yoshikawa, 2003. *Three-Dimensionally Engineered Hydroxyapatite Ceramics with Interconnected Pores as a Bone Substitute and Tissue Engineering Scaffold*. Biomaterials in Orthopedics, Marcel Dekker, New York, 287–300.

[5]. F. H. Albee, 1920. *Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis.* Ann Surg. 71(1): p. 32-9.

[6]. Tatsuo Ishikawa, Masato Wakamura, Seiichi Kondo, 1989. Surface Characterization of Calcium Hydroxyapatite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Langmuir, 5.

[7]. Yuichi Komazaki, Hiroki Shimizu, Shigeru Tanaka, 1999. A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide. Atmospheric Environment. 33: p. 4363-4371.

[8]. Hidekazu Tanaka, Tohru Watanabe, Masatoshi Chikazawa, 1997. *FTIR and TPD studies on the adsorption of pyridine, n-butylamineand acetic acid on calcium hydroxyapatite.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 93(24): p. 4377-4381.

[9]. T. Shibata, N. Hamada, K. Kimoto, T. Sawada, T. Sawada, H. Kumada, T. Umemoto, M. Toyoda, 2007. *Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO*₂ photocatalyst. Dent Mater J. 26(3): p. 437-44.

[10]. Tiverios Vaimakis Anastasios Mitsionis, Christos Trapalis, Nadia Todorova, Detlef Bahnemann, Ralf Dillert, 2011. *Hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental. 106(3): p. 398-404.

[11]. M. Iwasaki, Y. Miyamoto, S. Ito, T. Furuzono, W. K. Park, 2008. *Fabrication of platy apatite nanocrystals loaded with TiO2 nanoparticles by two-step emulsion method and their photocatalytic activity.* J Colloid Interface Sci. 326(2): p. 537-40.

[12]. ISO18.560-1:2014. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials by test chamber method under indoor lighting environment - Part 1: Removal of formaldehyde.

[13]. ISO/DIS 17168-3, 2016. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials under indoor lighting environment - Part 3: Removal of toluene.

[14]. ISO/DIS 17168-1. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials under indoor lighting environment - Part 1: Removal of nitric oxide.

[15]. Nguyen Thi Hue, Ma Thi Anh Thu, 2016. *Quy trinh san xuat vat lieu nano titan dioxit pha tap nito duoc phu hydroxyl apatit*. Intellectual Property Office of Vietnam.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Van Tu, Nguyen Duc Tien, Khuc Nang Hieu, Hoang Thi Phuong

Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology