

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA ỐNG NANO TiO_2 ĐẾN ĐỘ CỨNG VÀ TÍNH CHẤT SINH HỌC CỦA THỦY TINH SINH HỌC 45S5

EVALUATION OF THE EFFECTS OF TiO_2 NANOTUBES ON HARDNESS AND BIOACTIVITY PROPERTIES OF 45S5 BIOGLASS

Võ Thị Thu Hiền¹, Đoàn Văn Dương²,
Trịnh Ngọc Đạt², Dương Thị Hồng Phấn^{1,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.169>

TÓM TẮT

Thủy tinh sinh học 45S5Tix được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel với thành phần % khối lượng 45 SiO_2 - (24,5-x) CaO - 24,5 Na_2O - x TiO_2 - 6 P_2O_5 . Các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán sắc năng lượng (SEM/EDS) và phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) để xác định thành phần pha, hình thái học bề mặt, sự tồn tại và phân bố thành phần nguyên tố của thủy tinh sinh học 45S5Tix. Hoạt tính sinh học của vật liệu tổng hợp được kiểm tra và đánh giá bằng thực nghiệm "in vitro". Khả năng hình thành hydroxyapatite (HA) của thủy tinh 45S5Tix được đánh giá bằng phương pháp XRD, FTIR và SEM sau khi ngâm trong dung dịch giả thể (SBF) trong 7, 14 và 28 ngày. Ngoài ra, khảo sát ảnh hưởng của việc thêm ống nano TiO_2 đến độ cứng của thủy tinh sinh học bằng phương pháp đo độ cứng Vicker. Kết quả cho thấy việc thêm ống nano TiO_2 vào thành phần của thủy tinh 45S5 đã cải thiện hoạt tính sinh học và độ cứng của chúng.

Từ khóa: Thủy tinh sinh học, 45S5, ống nano TiO_2 .

ABSTRACT

Bioactive glass 45S5Tix was successfully synthesized using the sol-gel method with the following weight composition: 45 SiO_2 - (24.5-x) CaO - 24.5 Na_2O - x TiO_2 - 6 P_2O_5 (.wt%). The structural and compositional characteristics of synthesized materials were comprehensively analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The "in vitro" bioactivity of the glasses was evaluated by assessing their ability to induce hydroxyapatite (HA) information after immersion in simulated body fluid (SBF) for 7, 14, 28 days, using XRD, FTIR, and SEM. In addition, the effect of incorporating of TiO_2 nanotubes on the hardness properties of the bioglass was investigated through Vickers hardness measurements. The results showed that the inclusion of TiO_2 nanotubes significantly enhanced both the bioactivity and hardness of the 45S5-based bioactive glasses.

Keywords: Bioglass, 45S5, TiO_2 nanotubes.

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng

²Khoa Lý - Hóa, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng

*Email: dthphan@dut.udn.vn

Ngày nhận bài: 20/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 18/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

Thủy tinh sinh học 45S5 được khám phá vào năm 1969 bởi GS Larry Hench với thành phần 45 SiO_2 - 24,5 CaO - 24,5 Na_2O - 6% P_2O_5 (% theo khối lượng) và được phê duyệt sử dụng trong y tế vào năm 1985 [1]. Thủy tinh

45S5 được đăng ký thương hiệu là Bioglass® và trở thành vật liệu sinh học mô phỏng đầu tiên được xác nhận khoa học có khả năng liên kết với xương [2]. Chính những phát hiện này đã tạo nên một cuộc cách mạng trong lĩnh vực sức khỏe và đặt nền tảng cho việc tái sinh mô nhằm điều

trị các khuyết tật xương, dị dạng răng miệng và các vết thương nhờ vào tính tương thích sinh học xuất sắc này, cũng như đặc tính dẫn truyền xương và kích thích xương. Hoạt tính sinh học của thủy tinh này chính là khả năng hình thành lớp khoáng hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mới trên bề mặt khi chúng được ngâm trong dung dịch mô phỏng sinh lý người hoặc cấy ghép trực tiếp trong cơ thể người [3].

Thủy tinh sinh học được tổng hợp thông qua hai phương pháp chính: nóng chảy và sol-gel. Một số ưu điểm của phương pháp sol-gel so với phương pháp nóng chảy như diện tích bề mặt riêng lớn hơn, do đó mà hoạt tính sinh học cũng cao hơn khi tiếp xúc với dịch cơ thể; nhiệt độ tổng hợp thấp hơn và khả năng thay đổi thành phần của thủy tinh cũng dễ dàng hơn bằng cách bổ sung các thành phần tương ứng. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là sự hình thành NaNO_3 độc hại sau phản ứng giữa ion Na với chất xúc tác axit HNO_3 , chính vì vậy cần xử lý nhiệt trên 600°C để loại bỏ hoàn toàn NaNO_3 [4-6].

Ngoài các đặc tính ưu việt của thủy tinh sinh học thì vẫn tồn tại các yếu điểm chưa khắc phục được như đặc tính cơ học kém của chúng, khiến cho khả năng ứng dụng tại các vùng xương chịu tải còn hạn chế. Bổ sung ion (doping ion) là một trong những phương pháp cải thiện tính chất cơ lý đang được các nhà khoa học hướng đến [7, 8]. Titan oxit được sử dụng nhiều trong các ứng dụng nha khoa và trong y sinh từ lâu. Đây là một loại oxit tương thích sinh học, do một phần hoạt tính sinh học của thủy tinh nhờ sự hình thành của các oxit Titan ngấm nước [9, 10]. Vai trò của TiO_2 trong việc cải thiện tính chất cơ học của thủy tinh đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây. Miyata và cộng sự cho rằng việc thêm TiO_2 vào thủy tinh loại Silicate sản xuất bằng kỹ thuật sol-gel đã cải thiện độ bền kéo, độ bền uốn và độ cứng [9]. Bên cạnh đó, TiO_2 dạng nano ống đã được các nhà khoa học nghiên cứu chứng minh có khả năng gia cường tốt hơn so với dạng hạt ở nhiều lĩnh vực khác nhau [10-12]. Nghiên cứu này nhằm mục đích tổng hợp thủy tinh sinh học 45S5 với 1, 3 và 5% khối lượng TiO_2 thay thế cho CaO bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của việc thêm ống nano TiO_2 lên thuộc tính cấu trúc, hoạt tính sinh học và độ cứng đã được đánh giá.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp thủy tinh sinh học bằng phương pháp sol-gel

Thủy tinh sinh học 45S5 với thành phần $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{CaO} - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 6\text{P}_2\text{O}_5$ (% theo khối lượng) được

tổng hợp bằng quá trình thủy phân và ngưng tụ gel của các tiền chất có độ tinh khiết cao bao gồm tetraethyl orthosilicate (TEOS), triethyl phosphate (TEP), canxi nitrat tetrahydrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), natri nitrat (NaNO_3). Axit nitric (0,1 N) được sử dụng làm chất xúc tác cho TEOS với tỉ lệ mol $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}) / (\text{TEOS} + \text{TEP}) = 8$. Đầu tiên TEOS được trộn với HNO_3 (0,1M) và khuấy trong thời gian 60 phút. Tiếp theo, TEP, CaNO_3 và NaNO_3 lần lượt thêm từ từ vào với tỉ lệ tương ứng cho đến khi hòa tan hoàn toàn. Dung dịch sol được khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, sol thu được tiếp tục cho vào Teflon đáy kín ở nhiệt độ phòng trong 6 ngày để tiếp tục thực hiện quá trình thủy phân ngưng tụ hình thành nên dung dịch dưới dạng gel. Kế tiếp, gel được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C trong 72 giờ ngày và tiếp tục sấy khô ở 120°C trong 48 giờ để làm bay hơi một phần acid nitric còn lại. Cuối cùng, bột thu được tiếp tục nung ở nhiệt độ 700°C tốc độ nâng nhiệt $4^\circ\text{C}/\text{phút}$ và lưu 2 giờ [13].

Tổng hợp thủy tinh sinh học 45S5Tix với thành phần $45\text{SiO}_2 - (24,5-x)\text{CaO} - 24,5\text{Na}_2\text{O} - x\text{TiO}_2 - 6\text{P}_2\text{O}_5$ (% theo khối lượng), trong đó x lần lượt là 0, 1, 3 và 5% tương ứng thay thế Ca bằng Ti. Quá trình tổng hợp được thực hiện tương tự như tổng hợp thủy tinh 45S5, điểm khác biệt là thay thế một phần Canxi nitrat bằng ống nano TiO_2 với tỉ lệ tương ứng trước khi thêm vào dung dịch TEOs, được thể hiện chi tiết ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa của các mẫu thủy tinh sinh học được nghiên cứu

Thành phần (wt.%)	SiO_2	CaO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
45S5	45	24,5	24,5	6	0
45S5Ti1	45	23,5	24,5	6	1
45S5Ti3	45	21,5	24,5	6	3
45S5Ti5	45	19,5	24,5	6	5

Bột thủy tinh 45S5 và 45S5Tix thu được tiến hành xác định các liên kết hóa học, thành phần pha, cấu trúc bề mặt, thành phần nguyên tố và sự phân bố của các nguyên tố lần lượt bằng các phương pháp FTIR, XRD, SEM/EDS. Để so sánh hình thái học, kích thước của ống nano TiO_2 trước khi thêm vào thủy tinh, sử dụng phương pháp TEM.

Bột thủy tinh 45S5, 45S5Ti1, 45S5Ti3 và 45S5Ti5 sau khi tổng hợp được nghiền riêng lẻ trong 10 phút bằng máy nghiền Mixer Mill NM400 với tốc độ 300 vòng/phút, sử dụng bi Zirconia có đường kính 2mm trong ethanol để đạt được kích thước hạt từ 5 - 15 micromet. Tiếp theo, các viên nén thủy tinh sinh học được tạo ra dưới áp lực 50kPa (đường kính mỗi viên là 10 mm, 3mm chiều cao và khối lượng khoảng 1,5g). Cuối cùng các viên được xử lý nhiệt ở 950°C trong 2 giờ. Các mẫu này được chia làm 2 phần,

một phần đo độ cứng Vickers, phần còn lại dùng để khảo sát hoạt tính sinh học khi ngâm trong dung dịch SBF.

2.2. Độ cứng vickers (HV)

Bề mặt của các viên thủy tinh sau khi nung sẽ được đánh bóng bằng giấy nhám SiC 1000. Độ cứng Vickers của các mẫu được đo bằng thiết bị AutoVicky ZHV-WH Series Automatic MacroVickers Hardness Tester đo độ cứng bề mặt đã được đánh bóng dưới tải trọng 500gf bằng mũi kim cương. Đối với mỗi mẫu, 10 vết lõm riêng biệt đã được tạo ra trên bề mặt mẫu, được tính bằng mm². Sau khi tạo vết lõm, bề mặt lõm của mỗi mẫu được đánh giá nhờ kính hiển vi 3D (nikon SMZ 1000, Nhật Bản). Tất cả các dữ liệu đều được biểu diễn dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn (SD) và được phân tích bằng ANOVA.

2.3 Đánh giá hoạt tính sinh học trong dung dịch SBF (In vitro)

Nhiều nghiên cứu đã chứng minh hoạt tính sinh học của thủy tinh sinh học trong vitro thông qua việc đánh giá sự hình thành lớp hydroxyapatite trên bề mặt mẫu khi ngâm trong dung dịch SBF. Ba tổ mẫu của các viên thủy tinh sinh học 45S5, 45S5Ti1, 45S5Ti3 được ngâm trong 30 ml dung dịch SBF có pH = 7,40 ở 37 ± 1°C trong các khoảng thời gian khác nhau, lần lượt 7, 14, 21 và 28 ngày. Dung dịch SBF được chuẩn bị theo phương pháp Kokubo, với nồng độ của các ion trong SBF tương tự thành phần ion có trong huyết tương của người (SBF: Na⁺ 142,0mM; K⁺ 5,0mM; Mg²⁺ 1,5mM; Ca²⁺ 2,5mM; Cl⁻ 147,8mM; HCO₃³⁻ 4,2mM; HPO₄²⁻ 1,0mM và SO₄²⁻ 0,5mM) [14].

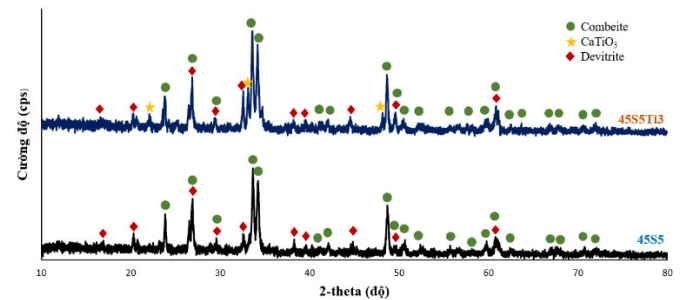
Các mẫu sau khi ngâm, sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 70°C. Để đánh giá hình thái học, thành phần pha và các liên kết hóa học trên bề mặt thủy tinh trước và sau ngâm lần lượt bằng SEM, XRD và FTIR.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

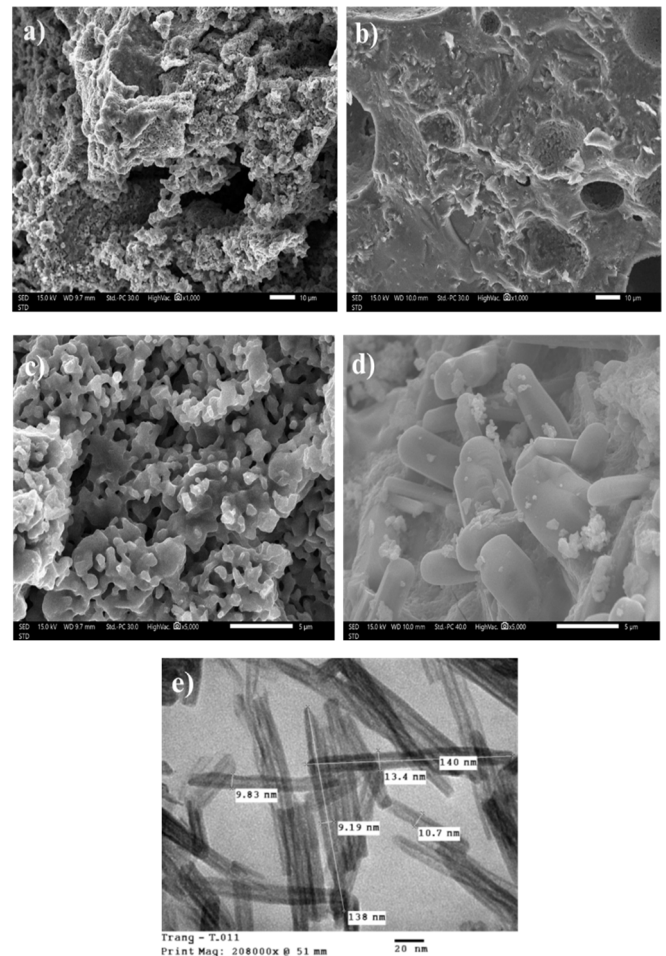
3.1. Tổng hợp thủy tinh sinh học

Hình 1 là giản đồ XRD của 2 mẫu 45S5 và 45S5Ti3 sau khi nung ở nhiệt độ 700°C. Trên giản đồ XRD của mẫu 45S5 xuất hiện các pic ở 2θ = 24; 26,5; 29; 33,9; 34,5; 42,5; 44,1; 48,5; 51; 52,5; 54,5; 56; 57; 59,7; 61,2; 62,9; 63,3; 67; 68; 71,5; 72,5 [3] là những pic đại diện cho pha tinh thể Combeite (Na₂O.2CaO.3SiO₂) và gồm các pic đặc trưng cho pha tinh thể Devitrite (2θ = 17; 20; 26,5; 29; 32,7; 38; 40; 44,8; 49,8; 61,2) [15]. Trong đó, khoáng combite là khoáng đặc trưng của thủy tinh sinh học [16]. Đối với mẫu 45S5Ti3, giản đồ XRD của chúng ngoài xuất hiện các pic đặc trưng của hai khoáng Combeite và Devitrite tương tự như mẫu 45S5 thì còn xuất hiện các pic đặc trưng cho pha Perovskite (CaO.TiO₂) [17]. Từ kết quả XRD, cho thấy khi

thêm ống nano TiO₂ vào thì trong thủy tinh sinh học sẽ tồn tại các khoáng Combeite, Devitrite và Perovskite trên nền thủy tinh khi nung ở nhiệt độ 700°C.



Hình 1. Giản đồ XRD của hai mẫu thủy tinh 45S5 và 45S5Ti3

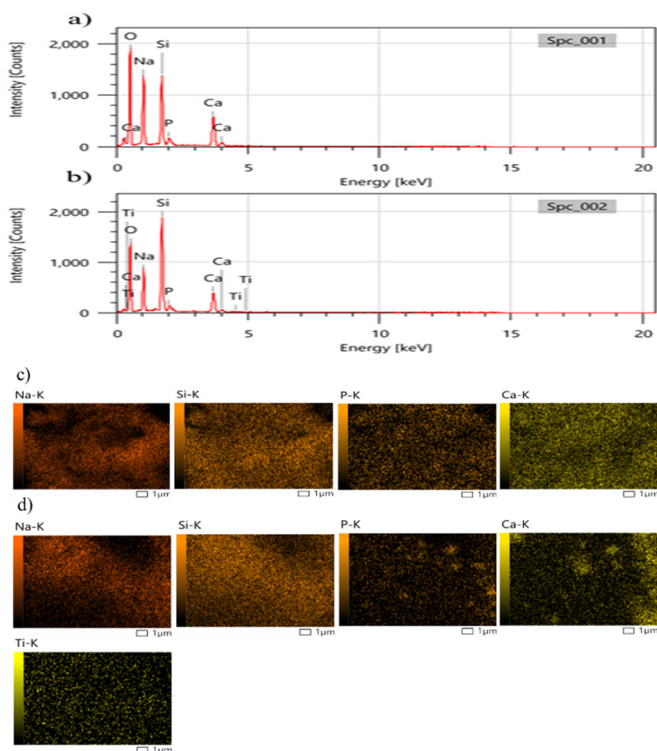


Hình 2. Ảnh SEM của (a, c) mẫu 45S5, (b, d) của mẫu 45S5Ti3 ở các độ phóng đại khác nhau và e) Ảnh TEM của ống nano TiO₂ nguyên liệu

Cấu trúc tế vi và thành phần nguyên tố trên bề mặt mẫu được phân tích trên máy SEM/EDS JSM-IT200 biểu diễn ở hình 2. Hình 2a, b lần lượt là ảnh SEM tổng thể của thủy tinh 45S5 ở độ phân giải 1,0kX và 5,0kX, quan sát thấy bề mặt của mẫu thủy tinh 45S5 có cấu trúc rỗng, không sít chặt. Mặc khác, ở hình 2c, d lần lượt là ảnh SEM tổng thể của thủy tinh 45S5Ti3 ở độ phân giải tương tự là

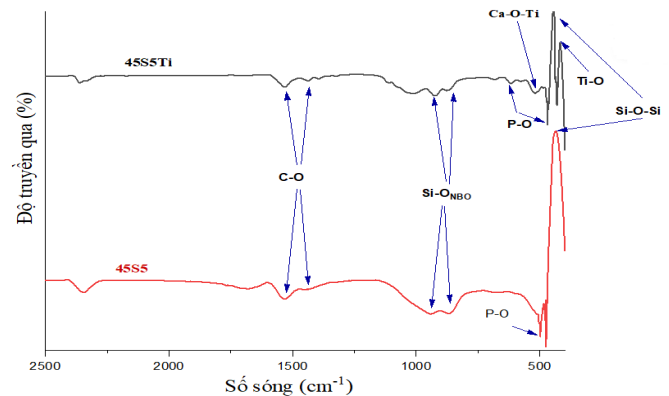
1,0kX và 5,0kX, hình ảnh cho thấy thủy tinh 45S5Ti3 khi thêm 3% ống nano TiO_2 cho cấu trúc sít chặt, ống nano TiO_2 vẫn giữ được cấu trúc ống sau khi nung ở 700°C , tuy nhiên kích thước ống thay đổi, tăng lên đến 1 - 3 μm . Hình ảnh 2e là ảnh TEM của ống nano TiO_2 ban đầu khi chưa tham gia, ống nano TiO_2 có cấu trúc ống với kích thước đường kính đồng đều từ 10nm đến 15nm, chiều dài từ 100nm đến 150nm. Sau khi nung, trúc của thủy tinh 45S5Ti3 trở nên sít chặt hơn, kích thước đường ống thay đổi là do khi bổ sung TiO_2 vào làm giảm nhiệt độ tại thời điểm bắt đầu của quá trình kết tinh [18], đồng thời TiO_2 đóng vai trò như định hướng, tạo khung và tác nhân tạo hạt nhân nên có khả năng cải thiện quá trình kết tinh bằng cách phân tách pha, thúc đẩy quá trình tạo hạt hoặc giảm năng lượng hạt nhân [19].

Theo kết quả EDX (hình 3a, b) thể hiện sự có mặt các nguyên tố Si, Ca, P, Na, O, Ti có trong mẫu 45S5Ti3 và không có nguyên tố Ti đối với mẫu 45S5. Mặc khác, dựa vào hình mapping nguyên tố SEM/EDX cho thấy các nguyên tố phân bố tương đối đồng đều trong cả hai mẫu thể hiện ở hình 3c, d. Từ các kết quả trên cho thấy các nguyên tố được phân bố đồng đều trong cả hai mẫu và khi thêm ống nano TiO_2 vào hệ thủy tinh 45S5 làm cho thay đổi cấu trúc từ rỗng sang sít chặt. Bên cạnh đó, ống nano TiO_2 vẫn giữ nguyên cấu trúc ống, phân bố đều trong hệ thủy tinh.



Hình 3. Phổ EDX và ảnh phân bố nguyên tố SEM/EDS của (a, c) mẫu 45S5 và (b, d) mẫu 45S5Ti3

Sự hình thành các liên kết Ti-O-Ca, Si-O, Si-O_{NBO}, P-O trong thủy tinh được chứng minh qua phép đo FTIR thể hiện ở hình 4. Bảng 2 là bảng tóm tắt các đỉnh thể hiện đặc trưng liên kết của các nhóm của phổ IR của hai mẫu 45S5 và 45S5Ti3. Hai đỉnh ở số sóng 833cm^{-1} , 950cm^{-1} ở cả hai mẫu lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si-O_{NBO} [20]. Còn đỉnh ở số sóng 420cm^{-1} của mẫu 45S5 và ở 450cm^{-1} của mẫu 45S5Ti3 đặc trưng cho dao động biến dạng góc của liên kết Si-O-Si [21]. Đỉnh ở số sóng 498cm^{-1} ở mẫu 45S5 và hai đỉnh số sóng 500cm^{-1} , 700cm^{-1} ở mẫu 45S5Ti3 đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết P-O của nhóm PO_4^{3-} . Đối với phổ IR của mẫu 45S5Ti3 xuất hiện các đỉnh ở số sóng 475cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Ti-O của ống nano TiO_2 . Ngoài ra, liên kết Ti-O-Ca là liên kết hóa trị giữa ống nano TiO_2 với CaO trong khoáng Perovskite (CaTiO_3) được thể hiện đỉnh ở số sóng 580cm^{-1} của mẫu 45S5Ti3 [22].



Hình 4. Phổ IR của hai mẫu 45S5 và 45S5Ti3

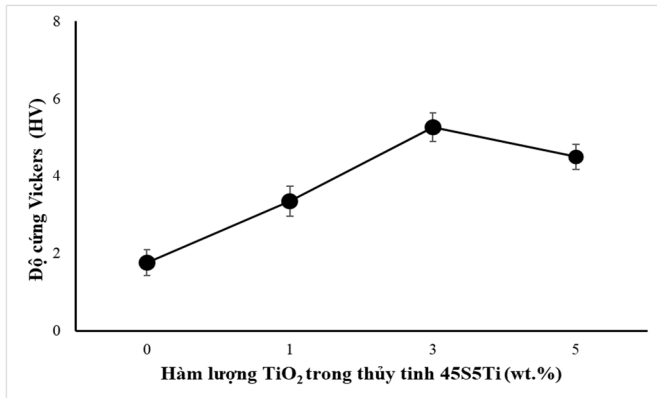
Bảng 2. Bảng tóm tắt các đỉnh đặc trưng của các nhóm liên kết của hai mẫu 45S5 và 45S5Ti3

STT	Số sóng (cm^{-1})		Loại dao động
	45S5	45S5Ti3	
1	833; 950	833; 950	Dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si-O
2	420	450	Dao động biến dạng góc của liên kết Si-O-Si
3	498	550; 700	Dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết P-O
4	-	475	Dao động hóa trị của liên kết Ti-O
5	-	580	Dao động hóa trị của liên kết Ti-O-Si

3.2. Độ cứng Vicker

Kết quả thử nghiệm độ cứng Vickers được biểu diễn trong hình 5, cho thấy rằng độ cứng Vickers của các mẫu tăng khi bổ sung TiO_2 vào thủy tinh 45S5. Mẫu 45S5 có độ cứng thấp nhất ($1,76 \pm 0,33 \text{ HV0,5}$), trong khi các mẫu chứa

TiO₂ thể hiện độ cứng cao hơn, tăng dần khi tăng hàm lượng từ 1 đến 3 wt.% và mẫu 45S5Ti3 (3 wt.% TiO₂) đạt giá trị cao nhất là $5,26 \pm 0,37$ HV0,5. Tuy nhiên, ở mẫu 45S5Ti5, độ cứng giảm xuống $4,5 \pm 0,32$ HV0,5. Cho thấy rằng hàm lượng TiO₂ vượt quá một mức nhất định thì sự gia tăng độ bền cơ học không còn duy trì. Có thể là do tác động phức tạp của việc phân bố không đồng nhất của các ống nano TiO₂ trong ma trận thủy tinh sinh học 45S5 [22, 23].



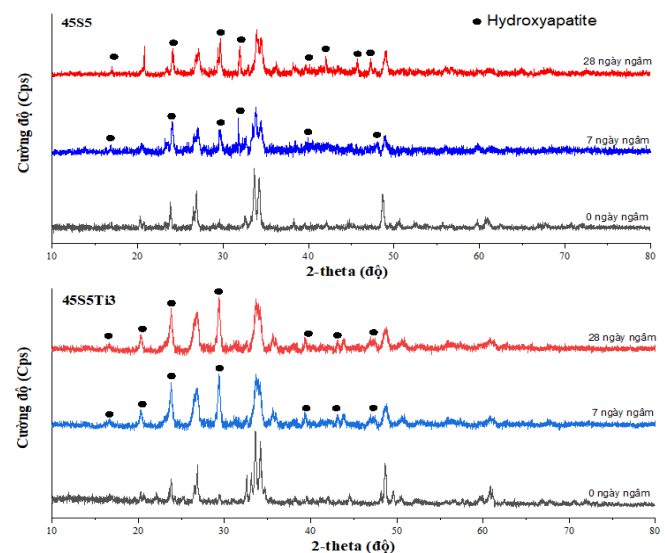
Hình 5. Độ cứng Vicker (HV0,5) của các mẫu thủy tinh 45S5 khi thêm ống nano TiO₂ ở 1,3 và 5 wt.%

3.3. Hoạt tính sinh học trong dung dịch SBF

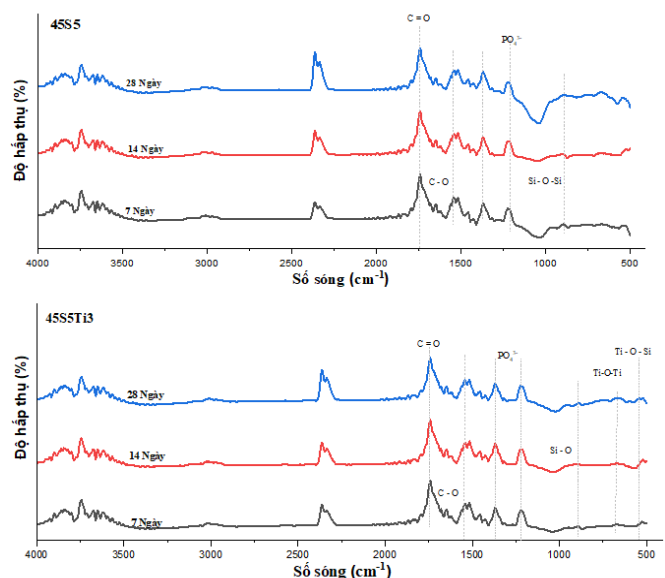
Dựa vào kết quả của phép đo độ cứng Vickers, mẫu 45S5Ti3 với việc pha trộn 3 wt% ống nano TiO₂ đạt độ cứng cao nhất trong các mẫu khảo sát. Chính vì vậy, ở nghiên cứu hoạt tính sinh học khi ngâm trong SBF thực hiện đối với 2 mẫu 45S5 và 45S5Ti3. Lớp hydroxyapatite hình thành trên bề mặt thủy tinh sinh học khi ngâm trong dung dịch SBF đã được phân tích bằng phương pháp XRD để phát hiện pha tinh thể của lớp này (hình 6). Sau 7 ngày ngâm, giản đồ XRD của các mẫu 45S5, 45S5Ti3 đều cho thấy sự hình thành hydroxyapatite (HA) với các đỉnh nhiễu xạ 2-theta đặc trưng (ICDD 9-432). Sau 07 ngày ngâm thì có sự khác biệt của cường độ, mẫu 45S5Ti3 có cường độ đỉnh của tinh thể này cao hơn so với mẫu 45S5. Cường độ của các đỉnh HA tăng lên theo thời gian ngâm trong tất cả các mẫu, tuy nhiên cường độ của các đỉnh của HA tinh thể tương đương cho cả 2 mẫu 45S5, 45S5Ti3 sau 28 ngày ngâm. Điều này có thể được giải thích rằng vai trò của ion Ti⁴⁺ là cải thiện sự liên kết chéo giữa các tứ diện [SiO₄]⁴⁻ so với ion Ca²⁺. Trên thực tế, trái ngược với CaO, TiO₂ được biết đến như một oxit trung gian, có thể hoạt động như một chất tạo thủy tinh (SiO₂) trong một số điều kiện và tăng cường sự kết nối của mạng lưới tinh thể, nên thúc đẩy quá trình tạo khoáng HA trên bề mặt ngay khi ngâm mẫu [23].

Phổ FTIR cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu 45S5, 45S5Ti1 và 45S5Ti3, được biểu diễn ở hình 7. Các

dao động đối xứng đặc trưng của nhóm CO₃²⁻ (tương ứng ở khoảng số sóng 1590 - 1745cm⁻¹, 1360 - 1545cm⁻¹) và dao động đặc trưng của PO₄³⁻ (1212 - 1216cm⁻¹) xác nhận sự hình thành hydroxycarbonate apatite (HCA) hoặc hydroxyapatite (HA) trên bề mặt mẫu khi ngâm trong dung dịch SBF ở cả ba mẫu. Ngoài ra, dao động Ti - O - Si (528cm⁻¹) xuất hiện riêng ở 45S5Ti3, cho thấy sự tương tác giữa TiO₂ với mạng lưới silicate khi hàm lượng TiO₂ tham gia đủ lớn.



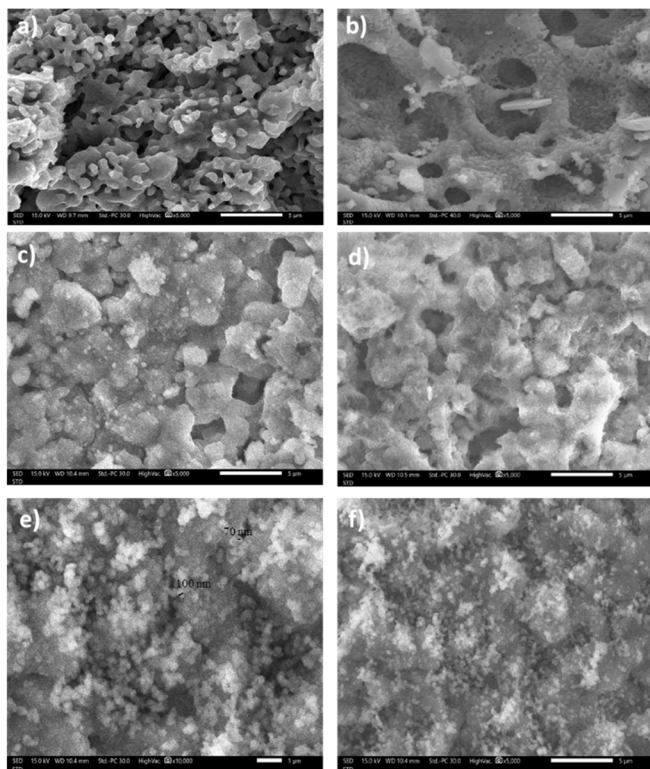
Hình 6. Giản đồ XRD của các mẫu thủy tinh 45S5 và 45S5Ti3 trước và sau khi ngâm dung dịch SBF ở các khoảng thời gian khác nhau



Hình 7. Phổ IR của các mẫu thủy tinh 45S5 và 45S5Ti3 sau khi ngâm dung dịch SBF ở các khoảng thời gian khác nhau

Hình 8 cho thấy sự thay đổi rõ rệt của bề mặt theo thời gian ngâm trong dung dịch SBF. Trước khi ngâm, bề mặt có cấu trúc xốp với nhiều lỗ rỗng thể hiện rõ ở hình a. Sau 14 ngày ngâm, từ kết quả chụp SEM cho thấy có sự lắng

động của các hạt cầu có cấu tạo từ calcium phosphate nằm rải rác trên bề mặt thủy tinh. Sau 28 ngày ngâm, bề mặt mẫu gần như được phủ hoàn toàn bởi một lớp kết tủa HA với dạng cầu đồng nhất. So với mẫu 45S5, độ bao phủ HA trên mẫu 45S5Ti3 lớn hơn trong cùng thời gian ngâm, cho thấy TiO_2 đóng vai trò thúc đẩy quá trình hấp thụ ion Ca^{2+} và PO_4^{3-} . Đối với các loại thủy tinh sinh học chứa Ti, đã có nghiên cứu cho thấy Ti-O có khả năng kích thích sự hình thành tinh thể HA trên bề mặt thủy tinh sinh học tương tự như Si-O [24].



Hình 8. Ảnh SEM lần lượt của các bề mặt của mẫu 45S5 và 45S5Ti3 trước (a,b), sau (c,d) khi ngâm dung dịch SBF 14 ngày và sau (e,f) ngâm dung dịch 28 ngày

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, ống nano TiO_2 được phân bố đồng nhất trong thủy tinh sinh học 45S5 theo kết quả sơ đồ phân bố nguyên tố SEM/EDX. Sự hiện diện của ống nano TiO_2 cho phép thu được các pha tinh thể Combeite, Devitrite và Perovskite trong nền vô định hình, kết quả làm cho thủy tinh 45S5Ti3 có cấu trúc chặt chẽ hơn so với thủy tinh 45S5 sau khi nung ở nhiệt độ 700°C . Tác động của hàm lượng ống nano TiO_2 đến khả năng hình thành apatite trong dung dịch SBF và độ cứng Vicker của thủy tinh sinh học 45S5 đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy việc bổ sung thành phần TiO_2 dẫn đến sự gia tăng tốc độ hình thành apatite, nhưng tất cả các mẫu thêm hay không thêm TiO_2 đều cho thấy hoạt tính sinh học tương

tự sau 28 ngày ngâm trong dung dịch SBF. Bên cạnh đó, độ cứng Vicker của thủy tinh sinh học có chứa ống nano TiO_2 cao hơn so với mẫu thủy tinh 45S5, nhưng độ cứng lại có xu hướng giảm khi tăng 5 wt%, nên mẫu 3 wt% ống nano TiO_2 được xem là lượng tối ưu bổ sung vào thủy tinh 45S5 trong các mẫu khảo sát cải thiện được độ cứng của thủy tinh.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số T2024-02-36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Montazerian, E. Dutra Zanotto, "History and trends of bioactive glass-ceramics," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 104(5), 1231–1249, 2016.
- [2]. R. Catteaux, Grattepanche L. I., "Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system prepared via sol gel processing," *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12), 2420–2426, 2013.
- [3]. S. Heidari, T. Hooshmand, B. E. Yekta, A. Tarlani, N. Noshiri, M. Tahriri, "Effect of addition of titanium on structural, mechanical and biological properties of 45S5 glass-ceramic," *Ceramics International*, 44(10), 11682–11692, 2018.
- [4]. A. M. Deliormanlı, "Investigation of in vitro mineralization of silicate-based 45S5 and 13-93 bioactive glasses in artificial saliva for dental applications," *Ceramics International*, 43(4), 3531–3539, 2017.
- [5]. Hench L.L., Day E.D., Holand W., Rgeinberger V.M., "Glass and Medicine," *International Journal of Applied Glass Science*, 1(1), 104–117, 2010.
- [6]. J. V. Rau, Teghil R., Fosca M., Bonis A. D., "Bioactive glass-ceramic coatings prepared by pulsed laser deposition from RKKP targets (sol-gel vs melt-processing route)," *Materials Research Bulletin*, 47(5), 1130–1137, 2012.
- [7]. Lefebvre L., Chevalier J., Govin, A., "Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments," *Acta Materialia*, 55(10), 3305–3313, 2007.
- [8]. M. Rizwan, M. Hamdi, W. J. Basirun, "Bioglass® 45S5-based composites for bone tissue engineering and functional applications," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105(11), 3197–3223, 2017.
- [9]. N. Miyata, K. Fuke, Q. Chen, M. Kawashita, T. Kokubo, T. Nakamura, "Apatite-forming ability and mechanical properties of PTMO-modified $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ hybrids derived from sol-gel processing," *Biomaterials*, 25(1), 1–7, 2004.
- [10]. P. Raj, N. Singh, S. P. Singh, "Effect of titanium dioxide on fresh and mechanical properties of Mortar: A review," *Materials*, 2024.
- [11]. A. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al-Hussaini, "Review on: Titanium Dioxide Applications," *Energy Procedia*, 157, 17–29, 2019.

- [12]. L. Liu, X. Chen, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications," *Chem. Rev.*, 114(19), 9890–9918, 2014.
- [13]. I. A. Silver, J. Deas, M. Erecińska, "Interactions of bioactive glasses with osteoblasts in vitro: effects of 45S5 Bioglass®, and 58S and 77S bioactive glasses on metabolism, intracellular ion concentrations and cell viability," *Biomaterials*, 22(2), 175–185, 2001.
- [14]. Kokubo T., Kushitani H., Yamamuro T., "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W³," *Journal of Biomedical Materials research*, 24(6), 721–734, 1990.
- [15]. Ha S.R., Ryu S.H., Rhee K.Y., "Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, 448(1-2), 264–268, 2007.
- [16]. A. Zandi Karimi, E. Rezabeigi, R. A. L. Drew, "Crystallization behavior of combeite in 45S5 Bioglass® via controlled heat treatment," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 502, 176–183, 2018.
- [17]. Han C., Liu J., Xue X., "Photocatalytic activity of CaTiO₃ synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81, 806–813, 2017.
- [18]. Asif I.M., Shelton M.R., Martin A.R., "In vitro bioactivity of titanium-doped bioglass," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25, 1865–1873, 2014.
- [19]. M. Guignard, L. Cormier, V. Montouillout, N. Menguy, D. Massiot, "Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(25), 1368–1373, 2010.
- [20]. Li. Z, Hou B., Xu Y., Sun Y., "Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, 178(5), 1395–1405, 2005.
- [21]. Vives S., Meunier C., "Influence of the synthesis route on sol–gel SiO₂–TiO₂ (1:1) xerogels and powders," *Ceramics International*, 34(1), 37–44, 2008.
- [22]. L. Ernawati, Wahyuono A. R., Sitompul V., Rebeka, "Experimental data of CaTiO₃ photocatalyst for degradation of organic pollutants (Brilliant green dye) – Green synthesis, characterization and kinetic study," *Data in Brief*, 32, 106099, 2020.
- [23]. D. S. Brauer, N. Karpukhina, R. V. Law, R. G. Hill, "Effect of TiO₂ addition on structure, solubility and crystallisation of phosphate invert glasses for biomedical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44), 2626–2633, 2010.
- [24]. P. Jiang, H. Lin, R. Xing, J. Jiang, F. Qu, "Synthesis of multifunctional macroporous-mesoporous TiO₂-bioglasses for bone tissue engineering," *J Sol-Gel Sci Technol*, 61(2), 421–428, 2012.

AUTHORS INFORMATION

**Vo Thi Thu Hien¹, Doan Van Duong², Trinh Ngoc Dat²,
Duong Thi Hong Phan¹**

¹Department of Chemical Engineering, DaNang University of Technology,
The University of DaNang, Vietnam

²Faculty of Physics and Chemistry, University of Science and Education,
The University of DaNang, Vietnam