

TỔNG HỢP XÚC TÁC QUANG TiO₂-RUTIL BẰNG TÁC NHÂN KF

Nguyễn Hoàng Lương Ngọc

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Ngày gửi bài: 29/2/2016

Ngày chấp nhận đăng: 09/6/2016

TÓM TẮT

TiO₂ ở dạng thù hình rutil (TiO₂-rutil) được biến tính bằng phương pháp sốc nhiệt với tác nhân KF, có hoạt tính cao gấp 10 lần dưới bức xạ VIS, và gấp 6 lần dưới bức xạ UV so với TiO₂ – rutil chưa biến tính. Vì thế vật liệu này có triển vọng dùng trong xử lý môi trường. Hình thái của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp: XRD và SEM. Hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm được thể hiện qua khả năng phân hủy và hấp phụ metylen xanh.

Từ khóa: TiO₂ rutil, biến tính sốc nhiệt, xúc tác quang, VIS, UV.

USING KF REACTANT FOR SYNTHESIZING TiO₂-RUTILE PHOTOCATALYST**ABSTRACT**

The TiO₂-rutile is modified by shocked thermal treatment using KF reactant. Its activity is ten times and six times higher than that of the non-modified TiO₂ by VIS and UV radiation respectively. Hence, it can be applied for environmental treatment. The morphology is characterized by XRD and SEM analysis. The photocatalytical activity is evaluated by adsorption and degradation of methylene blue.

Keywords: TiO₂ rutil, shocked thermal treatment, photocatalyst, VIS, UV.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhu cầu xử lý các chất thải độc hại trong môi trường là vấn đề luôn được các nhà khoa học quan tâm. TiO₂ là chất xúc tác quang hóa có hoạt tính mạnh dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại được ứng dụng mạnh mẽ trong lĩnh vực làm sạch nước và không khí. Nó có thể phân hủy hầu hết các hợp chất hữu cơ, khí thải độc hại, vi khuẩn, rêu mốc bám trên bề mặt vật liệu thành những chất vô hại [1], [2].

Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của loại TiO₂ thông dụng có tác dụng không đáng kể trong vùng ánh sáng khả kiến. Vì vậy, nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂ đã được nghiên cứu để làm tăng hoạt tính của TiO₂ như phương pháp sol-gel, phương pháp oxy hóa từ pha khí,...[3],[4]. Một hướng nghiên cứu được tập trung nhiều đó là việc doping các ion kim loại và phi kim vào TiO₂ để tăng hoạt tính quang xúc tác và chuyển vùng hoạt động của TiO₂ về vùng ánh sáng khả kiến [5],[6],[10].

Bài báo này trình bày kết quả biến tính TiO₂ ở dạng rutil với tác nhân KF bằng phương pháp sốc nhiệt nhằm tạo ra chất có hoạt tính xúc tác cao và hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến.

2. THỰC NGHIỆM

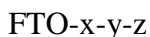
Biến tính TiO₂-rutil lần lượt bằng các tác nhân KF khi thay đổi các yếu tố nhiệt độ nung, thời gian nung và tỉ lệ mol giữa tác nhân biến tính với TiO₂-rutil [9].

Hòa tan hoàn toàn một lượng xác định tác nhân biến tính KF bằng nước cất vừa đủ để đạt dung dịch bão hòa. Cân lượng TiO₂-rutil theo đúng tỉ lệ mol cần khảo sát cho vào dung dịch tác nhân biến tính trên, trộn đều huyền phù trong 10–15 phút.

Huyền phù được sấy khô trong tủ sấy ở 150⁰C. Trong quá trình sấy, khoảng 10 phút trộn đều huyền phù lên để đảm bảo tác nhân biến tính và TiO₂-rutil phân bố đều vào nhau.

Mẫu sau khi sấy khô, đem sốc nhiệt ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian nung cần khảo sát. Lọc rửa kết tủa bằng nước cất đến khi nước rửa có độ dẫn điện tương đương độ dẫn điện của nước cất ($\sim 0,2 \mu\text{S}$). Sau đó sấy khô mẫu ở 110°C trong 2 giờ.

Các mẫu xúc tác biến tính được kí hiệu theo quy ước sau:



trong đó: FTO: TiO_2 -rutil được biến tính bằng florua

x: Tỷ lệ mol của tác nhân biến tính với 1 mol TiO_2 -rutil

y: Thời gian nung mẫu, phút

z: Nhiệt độ sốc nhiệt, $^\circ\text{C}$

Thành phần tinh thể của mẫu được xác định bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị D5005 (Siemens, Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Cấp hạt và hình dạng bên ngoài được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) JSM Jeol 5410LV (Nhật Bản).

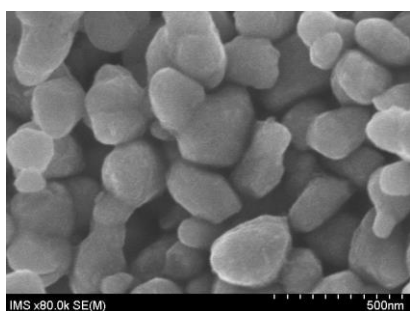
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được nghiên cứu thông qua quá trình phân hủy xanh metylen trong điều kiện có chiếu bức xạ UV và VIS [7],[8].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

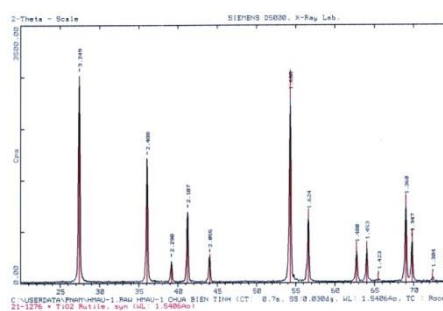
3.1. Thành phần pha và kích thước hạt của bột TiO_2 thương mại

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của bột TiO_2 thương mại (TM), mẫu ký hiệu là T0. Kết quả cho thấy trên giản đồ xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của anatase với cường độ bé ở các góc nhiễu xạ $25,3^\circ$ tương ứng với mặt (101); $37,8^\circ$ (004) và $48,05^\circ$ (200). Ngoài ra, trên giản đồ xuất hiện rất nhiều pic nhiễu xạ có cường độ rất bé. Điều này chứng tỏ phần lớn TiO_2 tồn tại ở dạng vô định hình hoặc vi tinh thể, phần còn lại tồn tại ở dạng tinh thể anatase.

Hình thái và kích thước hạt của bột TiO_2 thương mại được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy hình thái của hạt TiO_2 thương mại có dạng hình cầu, kết tụ thành từng đám, kích thước hạt không đồng đều, dao động trong khoảng từ 100 - 300 nm.



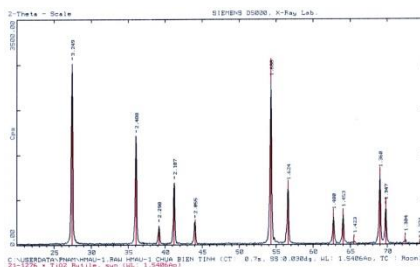
Hình 1. Ảnh SEM của mẫu TiO_2 TM



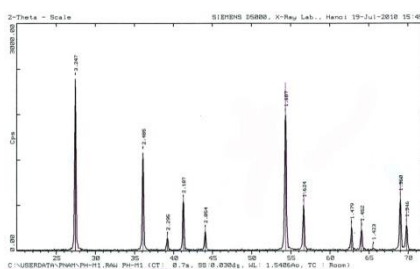
Hình 2. Giản đồ XRD của bột TiO_2 TM

3.2. Biến tính TiO_2 -rutil bằng phương pháp sốc nhiệt với tác nhân KF

Hình thái và cấu trúc của các mẫu chưa biến tính (T0; TO-5-950) và mẫu đã biến tính sẽ cho hiệu suất xúc tác cao nhất dưới bức xạ VIS (FTO-3,0-5-950) được trình bày ở hình 3, 4, 5, 6.



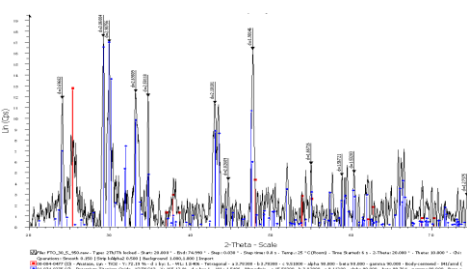
Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TO



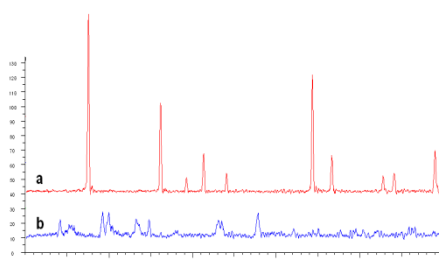
Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TO-5-950

Hình 4 cho thấy mẫu TiO_2 thương mại ban đầu (TO) chủ yếu là pha rutil, không thấy các mũi đặc trưng của anatase. Các mũi đối xứng cao, đường nền phẳng và bề rộng chân hẹp cho thấy tinh thể của TO có cấu trúc ổn định. Bộ các giá trị d và I của mẫu TO-5-950 tương đồng với TO. Ngoài ra, tính đối xứng, đường nền và bề rộng chân mũi phổ cũng tương tự so với mẫu TO ban đầu. Quá trình sốc nhiệt ở 950°C khi không có hiện diện của tác nhân biến tính sẽ không làm thay đổi cấu trúc và hình thái tinh thể của TiO_2 .

Giải đồ XRD của mẫu FTO-3,0-5-950 trong hình 5 cho thấy có sự hình sự biến mất của rutil. Khi sốc nhiệt khi sốc nhiệt với tác nhân KF thì cấu trúc và thành phần pha của TiO_2 thay đổi hoàn toàn, có thể là do TiO_2 đã phản ứng với KF nóng chảy chủ yếu tạo ra titanat $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.



Hình 5. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu FTO-3,0-5-950



Hình 6. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu (a): TO-0-5-950; (b): FTO-3,0-5-950

Giá trị d (khoảng cách mặt mạng) và I (cường độ) các mũi nhiễu xạ của các mẫu TO và TO-5-950 được trình bày trong bảng 1 và bảng 2.

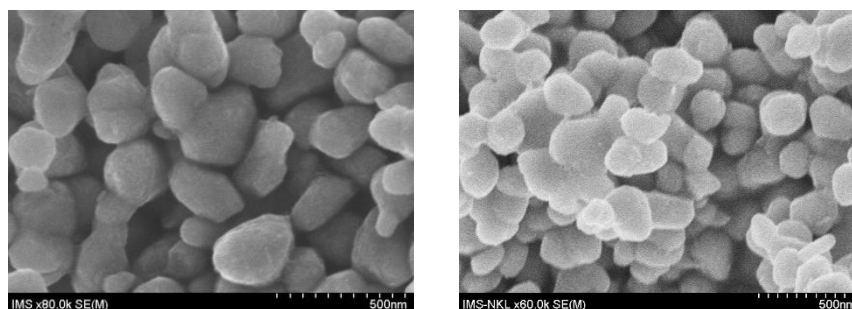
Bảng 1: Bảng giá trị d, I của các mẫu CITO-2,0-5-950, FTO-3,0-5-950 và tham chiếu

Mẫu FTO-3,0-5-950		Giá trị phổ tham chiếu rutil	
d	I	d	I
3,697	67		
		3,247	100
3,060	99		
2,988	100		
2,698	73		
2,581	68		
		2,487	44,3
		2,296	6,5
		2,187	17,9
2,101	67		
		2,054	6,4
2,026	24		
1,901	94		
		1,687	51,5
1,667	34		
		1,623	15,1
1,567	27		
1,532	29		
		1,479	7,0
		1,452	7,0
		1,359	17,2
		1,346	8,4
1,274	17		

Bảng 2: Bảng giá trị d, I của các mẫu TO, TO-5-950 và tham chiếu

Mẫu TO		Mẫu TO-5-950		Giá trị phổ tham chiếu rutil	
D	I	d	I	d	I
3,249	100	3,247	100	3,247	100
2,488	58	2,485	57	2,487	44,3
2,298	10	2,295	7	2,296	6,5
2,187	33	2,187	29	2,187	17,9
2,055	15	2,054	11	2,054	6,4
1,688	98	1,687	79	1,687	51,5
1,624	34	1,624	26	1,623	15,1
1,480	19	1,479	14	1,479	7,0
1,453	18	1,452	12	1,452	7,0
1,360	41	1,360	30	1,359	17,2
1,347	20	1,346	15	1,346	8,4

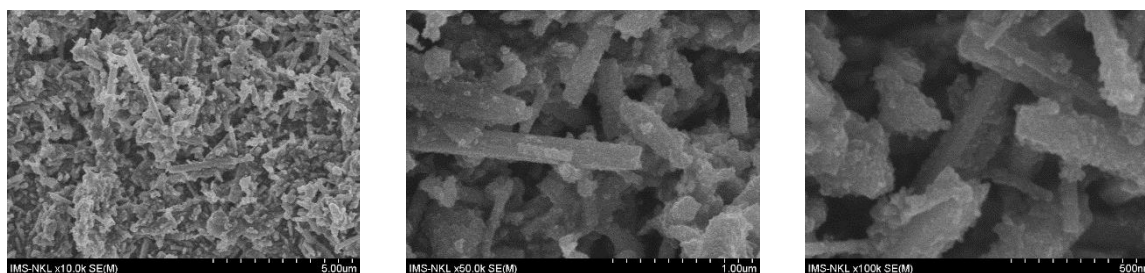
Hình thái của mẫu TO và TO-5-950, mẫu FTO-3,0-5-950 được trình bày ở hình 7 và hình 8.



Hình 7. Ảnh SEM của mẫu TO (trái) và mẫu TO-5-950 (phải)

Ảnh SEM ở hình 7 cho thấy 2 mẫu TO và TO-5-950 đều có dạng hạt với kích thước khoảng 200-300nm, bề mặt tinh thể tương đối nhẵn. Ở mẫu TO-5-950, các hạt ở trạng thái kết tụ mạnh cho thấy việc sốc nhiệt không làm thay đổi nhiều hình thái của các hạt khi không có sự hiện diện của tác nhân biến tính.

Hình 8 cho thấy mẫu FTO-3,0-5-950 có dạng hình trụ với chiều dài khoảng 1 μ m, chiều rộng khoảng 100nm. Bề mặt tinh thể không còn nhẵn bóng và có sự tụ hợp yếu giữa các vi tinh thể. Như vậy, phân tích XRD và SEM của mẫu FTO-3,0-5-950 cho thấy việc biến tính sốc nhiệt TiO₂ với KF đã làm thay đổi hoàn toàn cấu trúc và hình dáng của TiO₂.



Hình 8. Ảnh SEM của mẫu FTO-3,0-5-950

3.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu bằng methylene xanh (MB)

3.3.1. Khả năng phân hủy MB bằng bức xạ VIS và UV khi không có xúc tác

Kết quả đo độ hấp thụ quang A, nồng độ MB và phần trăm phân hủy MB dưới tác dụng của bức xạ VIS và UV khi không có xúc tác được trình bày trong bảng 3 và bảng 4.

Bảng 3: Hiệu suất chuyển hóa MB (H) sau 3 giờ khi không có xúc tác dưới bức xạ VIS

Thời gian, "giờ"	Độ hấp thụ quang A	Nồng độ MB, "10 ⁻⁵ M"	H, "%"
0	0,630	1,071	0,00
1	0,626	1,064	0,66
2	0,623	1,059	1,09
3	0,621	1,055	1,48

Khuấy từ và chiếu bức xạ VIS liên tục trong 3 giờ thì lượng MB bị phân hủy chỉ khoảng 1,48%. Vì thế có thể bỏ qua lượng MB tự hủy trong quá trình xử lý bằng xúc tác.

Bảng 4: Hiệu suất chuyển hóa MB (H) sau 3 giờ khi không có xúc tác dưới bức xạ UV

Thời gian, “giờ”	Độ hấp thu quang A	Nồng độ MB, “ 10^{-5} M”	H, “%”
0	0,630	1,071	0,00
1	0,579	0,981	8,36
2	0,573	0,971	9,35
3	0,560	0,948	11,48

Khi khuấy từ và chiếu bức xạ UV liên tục trong 3 giờ thì lượng MB bị phân hủy khoảng 11,48%. Như vậy bức xạ UV có khả năng phân hủy MB.

3.3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của các mẫu biến tính

Để xác định chính xác khả năng xúc tác của các mẫu FTO, tiến hành giải hấp MB bằng EDTA rồi mới xác định hiệu suất chuyển hóa MB của các mẫu FTO. Nhưng do quá trình giải hấp không xảy ra hoàn toàn nên khi tính hiệu suất chuyển hóa MB cho các mẫu xúc tác phải trừ đi lượng MB đã không giải hấp được.

Công thức tính hiệu suất chuyển hóa MB do khả năng xúc tác của các mẫu FTO như sau:

$$H = H_S - H_K$$

trong đó: H_S hiệu suất chuyển hóa MB sau phản ứng, %

H_K % MB không giải hấp được

Giá trị H_K của các mẫu FTO được trình bày trong bảng 4.

3.3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol các tác nhân biến tính lên hoạt tính xúc tác quang hóa

Kết quả đo độ hấp thu quang, nồng độ MB, hiệu suất chuyển hóa MB của các mẫu FTO-x-5-950 dưới bức xạ VIS VÀ UV được trình bày trong bảng 5, hình 9, bảng 6, hình 10.

Bảng 5: Độ chuyển hóa MB (H) theo tỉ lệ mol tác nhân biến tính dưới bức xạ VIS

Mẫu	0 giờ		1 giờ		2 giờ		3 giờ	
	H, “%”	H_S , “%”	H, “%”	H_S , “%”	H, “%”	H_S , “%”	H, “%”	H_S , “%”
TO	0,00	6,66	5,68	6,69	6,01	7,65	6,68	6,68
TO-5-950	0,00	8,40	7,56	8,55	7,71	8,88	8,04	8,04
FTO-1,0-5-950	0,00	22,14	20,83	37,00	35,70	51,74	50,43	50,43
FTO-2,0-5-950	0,00	24,80	23,16	47,53	45,89	64,21	62,58	62,58
FTO-3,0-5-950	0,00	37,89	36,03	54,25	52,38	68,86	67,00	67,00
FTO-4,0-5-950	0,00	28,54	25,69	49,38	46,53	61,10	58,25	58,25

Sau 3 giờ phản ứng, các mẫu biến tính FTO-x-5-950 vẫn tiếp tục oxy hóa được MB trong khi các mẫu không có tác nhân biến tính TO và TO-5-950 hầu như không còn phản ứng được nữa sau 1 giờ.

Hiệu suất chuyển hóa MB của mẫu TO-5-950 cao gấp 1,2 lần mẫu TO trong vùng VIS và gấp 1,5 lần trong vùng UV bảng 5 và 6. Như vậy, khi sốc nhiệt mà không có tác nhân biến tính vẫn làm tăng hoạt tính xúc tác của TiO_2 -rutil. Điều này có thể được giải thích là do sốc

nhật làm các hạt bị khuyết tật nhiều hơn cũng như làm giảm sự tụ hợp giữa các hạt khiến cho chúng phân tán tốt hơn trong môi trường nước và vì vậy làm tăng hoạt tính xúc tác.

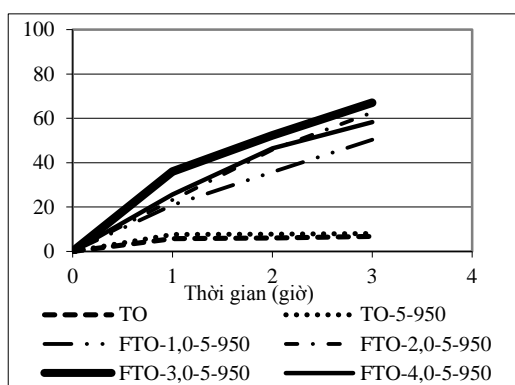
Các mẫu FTO-x-5-950 cho hiệu suất chuyển hóa MB cao nhất (mẫu FTO-3,0-5-950 cao gấp 10,0 lần dưới bức xạ VIS và 6,3 lần dưới bức xạ UV so với mẫu TO).

Khi thay đổi tỉ lệ mol F:TiO₂ từ 1:1 đến 4:1 thì hiệu suất chuyển hóa MB đạt cực đại ở mẫu FTO-3,0-5-950 trong cả vùng VIS lẫn UV. Điều này có thể do ở tỉ lệ thấp 1:1 thì lượng tác nhân biến tính chưa đủ để làm tăng tối đa số tâm hoạt hóa. Khi tỉ lệ cao là 3:1 đối với KF thì sự tái kết tinh mạnh hơn làm trơ bề mặt xúc tác dẫn đến hiệu suất chuyển hóa MB giảm.

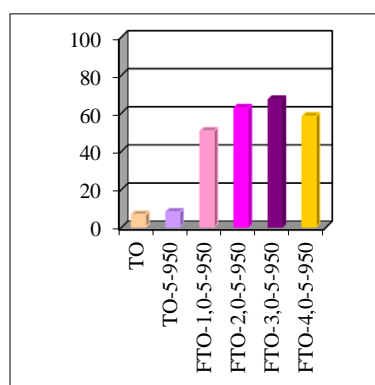
Như vậy, hoạt tính xúc tác quang hóa của các mẫu biến tính tăng so với trước khi biến tính, và đặc biệt là xuất hiện hoạt tính xúc tác tốt trong vùng VIS.

Bảng 6: Độ chuyển hóa MB (H) theo tỉ lệ mol tác nhân biến tính dưới bức xạ UV

Mẫu	0 giờ		1 giờ		2 giờ		3 giờ	
	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”
TO	0,00	9,82	8,85	11,00	10,03	12,18	11,20	
TO-5-950	0,00	7,95	7,11	14,70	13,86	17,92	17,08	
FTO-1,0-5-950	0,00	35,06	33,75	55,01	55,01	63,42	63,42	
FTO-2,0-5-950	0,00	36,39	34,76	57,29	55,65	67,55	65,91	
FTO-3,0-5-950	0,00	37,84	35,98	60,70	58,83	72,45	70,59	
FTO-4,0-5-950	0,00	41,52	38,67	59,64	56,79	71,83	68,98	

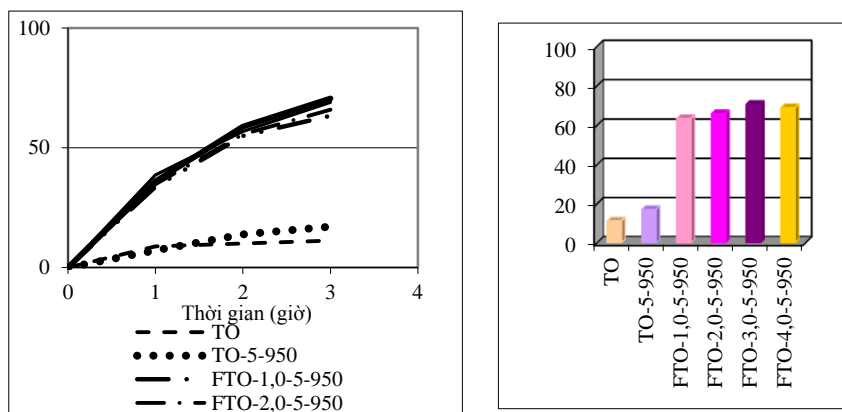


(a) theo thời gian



(b) sau 180 phút

Hình 9. Đồ thị biểu diễn hiệu suất chuyển hóa MB theo tỉ lệ mol A/TiO₂ dưới bức xạ VIS



(a) theo thời gian

(b) sau 180 phút

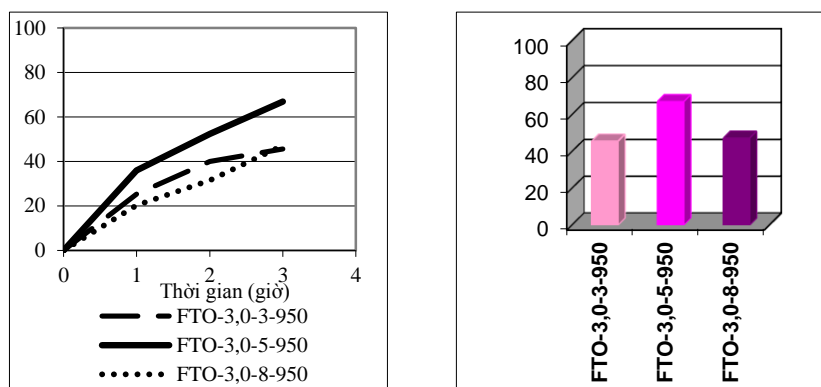
Hình 10. Đồ thị biểu diễn hiệu suất chuyển hóa MB theo tỉ lệ mol A/TiO₂ dưới bức xạ UV

3.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian nung lên hoạt tính xúc tác quang hóa

Kết quả đo độ hấp thu quang, nồng độ MB, hiệu suất chuyển hóa MB của các mẫu FTO-x-y-950 dưới kích thích của bức xạ VIS được trình bày trong bảng 7 và hình 11.

Bảng 7. Giá trị độ chuyển hóa MB theo thời gian nung dưới bức xạ VIS

Mẫu	0 giờ		1 giờ		2 giờ		3 giờ	
	H, %	H _s , %	H, %	H _s , %	H, %	H _s , %	H, %	
FTO-3,0-3-950	0,00	26,36	25,30	41,12	40,06	46,68	45,61	
FTO-3,0-5-950	0,00	37,89	36,03	54,25	52,38	68,86	67,00	
FTO-3,0-8-950	0,00	23,17	20,26	34,44	31,52	50,15	47,23	



(a) theo thời gian

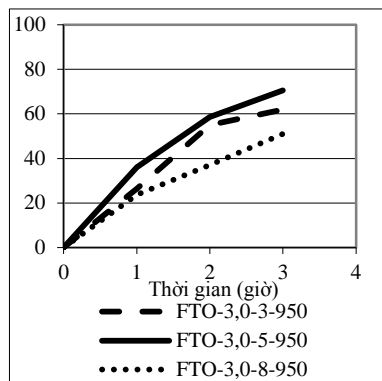
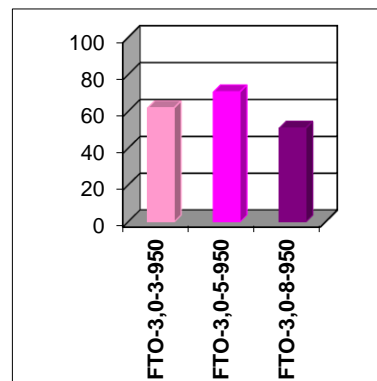
(b) sau 180 phút

Hình 11. Đồ thị biểu diễn hiệu suất chuyển hóa MB theo thời gian nung dưới bức xạ VIS

Kết quả đo độ hấp thu quang, nồng độ MB, hiệu suất chuyển hóa MB của các mẫu FTO-x-y-950 dưới kích thích của bức xạ UV được trình bày trong bảng 8, hình 12.

Bảng 8: Giá trị độ chuyển hóa MB theo thời gian nung dưới bức xạ UV

Mẫu	0 giờ		1 giờ		2 giờ		3 giờ	
	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”	H, “%”	H _s , “%”
FTO-3,0-3-950	0,00	27,50	26,44	56,04	54,98	63,05	61,98	
FTO-3,0-5-950	0,00	37,84	35,98	60,48	58,61	72,45	70,59	
FTO-3,0-8-950	0,00	26,54	23,63	40,00	37,09	53,92	51,00	

**(a) theo thời gian****(b) sau 180 phút****Hình 12. Đồ thị biểu diễn hiệu suất chuyển hóa MB theo thời gian nung dưới bức xạ UV**

Khi thay đổi thời gian nung từ 3 đến 8 phút thì hiệu suất chuyển hóa MB đạt cực đại với tất cả các mẫu nung ở 5 phút dưới cả hai bức xạ VIS và UV. Điều này được giải thích là do thời gian nung 3 phút chưa đủ để các phản ứng xảy ra hoàn toàn nên chưa biến tính hết lượng TiO₂-rutil, khi nung lên 8 phút thì quá trình tái kết tinh diễn ra làm trở bề mặt xúc tác dẫn đến hiệu suất chuyển hóa MB giảm trở lại. Như vậy, thời gian nung mẫu tốt nhất để thực hiện biến tính là 5 phút.

Khi thay đổi thời gian nung từ 3–8 phút thì mẫu FTO-3,0-5-950 cho hiệu suất chuyển hóa cao nhất và chênh nhau tối đa khoảng 20% so với mẫu thấp nhất trong cả hai bức xạ VIS và UV khi thay đổi thời gian nung. Như vậy, thời gian nung ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính của xúc tác khi biến tính bằng KF.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp biến tính sốc nhiệt TiO₂-rutil với tác nhân KF khi thay đổi tỉ lệ mol, thời gian và nhiệt độ sốc nhiệt đã tăng cường hoạt tính quang xúc tác của TiO₂-rutil trong vùng UV và đặc biệt là xuất hiện hoạt tính quang hóa trong vùng VIS. Biến tính sốc nhiệt TiO₂-rutil bằng tác nhân KF cho hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Mẫu FTO-3,0-5-950 có hoạt tính quang xúc tác gấp 6,0 lần trong vùng UV và 10 lần trong vùng VIS so với TiO₂-rutil chưa biến tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hà Phương Uyên (2008), *Nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt đến một số tính chất của TiO₂*, Luận văn Thạc sĩ hóa học, ĐH KHTN-TP.HCM.
- [2]. Nguyễn Văn Dũng (2007), *Nghiên cứu xử lý thành phần thuốc nhuộm azo trong môi trường nước bằng quá trình quang hóa xúc tác trên TiO₂ hoạt hóa*, Luận Án Tiến sĩ - Viện Môi Trường –Tài Nguyên, ĐHQG TP.HCM.
- [3]. A. I. Kontos, I. M Arabatzis, A. G Kontos, M. C Bernard, *Efficient Photocatalysts by Hydrothermal Treatment of TiO₂*, *Catalysis today*, 101, 275-281, 2005.
- [4]. J. A. Wang, R. L. Ballesteros, T. Lopez, A. Moreno, R. Go'mez, O. Navaro, X. Bokhimi, *Quantitative Determination of Titanium Lattice Defects and Solid – State Reaction Mechanism in Iron – Doped TiO₂ Photocatalysts*, *Journal of Phy.Chem. B*, 105 (1), 9692–9698, 2001.
- [5]. J. Tang, H. Quan, J. Ye, *Photocatalytic Properties and Photoinduced Hydrophilicity of Surface-Fluorinated TiO₂*, *Chem. Mater.*, 19, 116-122, 2007.
- [6]. K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yuea, *The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂*, *Journal of Catalysis*, 219, 107–116, 2003.
- [7]. K. Y. Jung, B. P. Seung, S. K. Ihm, *Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size*, *Appl. Catal. A: General*, 224, 229–237, 2002.
- [8]. L. C. Chen, C.M Huang, F.R Tsai, *Characterization and photocatalytic activity of K+-doped TiO₂ photocatalysts*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265, 133-144, 2007.
- [9]. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance*, *Materials Chemistry and Physics*, 104, 454-459, 2007.
- [10]. Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, H. T. Chiu, *The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders*, *Journal of Crystal Growth*, 247, 363-370, 2003.

ẢNH HƯỞNG CỦA SỢI THÉP LÊN SỰ HỒI PHỤC NHỰA ĐƯỜNG BẰNG NHIỆT

ThS. Nguyễn Thị Thanh Hiền

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM

Ngày gửi bài: 23/2/2016

Ngày chấp nhận đăng: 15/6/2016

TÓM TẮT

Nhựa đường (asphalt) là hỗn hợp vật liệu quan trọng trong cuộc sống. Tuy nhiên tuổi thọ của nó lại chịu sự tác động của rất nhiều yếu tố như: tải trọng, thời tiết, thành phần vật liệu, Nghiên cứu công nghệ nhựa đường với phụ gia thép thêm vào dưới 8%, chiều dài 5,8 – 10mm, đường kính 6-12 μ m đã đem lại kết quả khả quan trong việc tự hồi phục của asphalt dưới tác dụng nhiệt. Việc hồi phục về độ cứng, độ bền cơ, độ môi của mẫu có vết nứt nhỏ gần như hoàn toàn sau một chu kì. Điều này là do thép làm tăng cường độ dẫn nhiệt nên nhiệt độ bề mặt asphalt tăng làm bitume chảy mềm lấp đầy các vết nứt. Thời gian hồi phục tỉ lệ thuận với nhiệt độ và thời gian nghỉ nhưng không dưới 40 °C. Tuy nhiên nếu vết nứt quá lớn thì việc hồi phục khó khăn do ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu.

EFFECT OF STEEL FIBERS ON SELF-HEALING OF ASPHALT BY HEATING

ABSTRACT

Asphalt is an important material mixture in living. But its duration is influenced by many factors such as load, weather, ingredients,.... Researching asphalt technology with steel fibers added to 8% or less, the length of 5.8 - 10mm, diameter 6-12 μ m has brought positive results in the self-heating of the asphalt by heating. With small cracks, the recovery of mechanical properties, tensile strength, fatigue almost completely after a cycle. Due to steel fibers enhance thermal conductivity, bitume will fill the cracks. Recovery time is proportional to the temperature and rest period, but not below 40°C. However, if the cracks are too big, self-healing of asphalt is difficult by damage structure of materials.

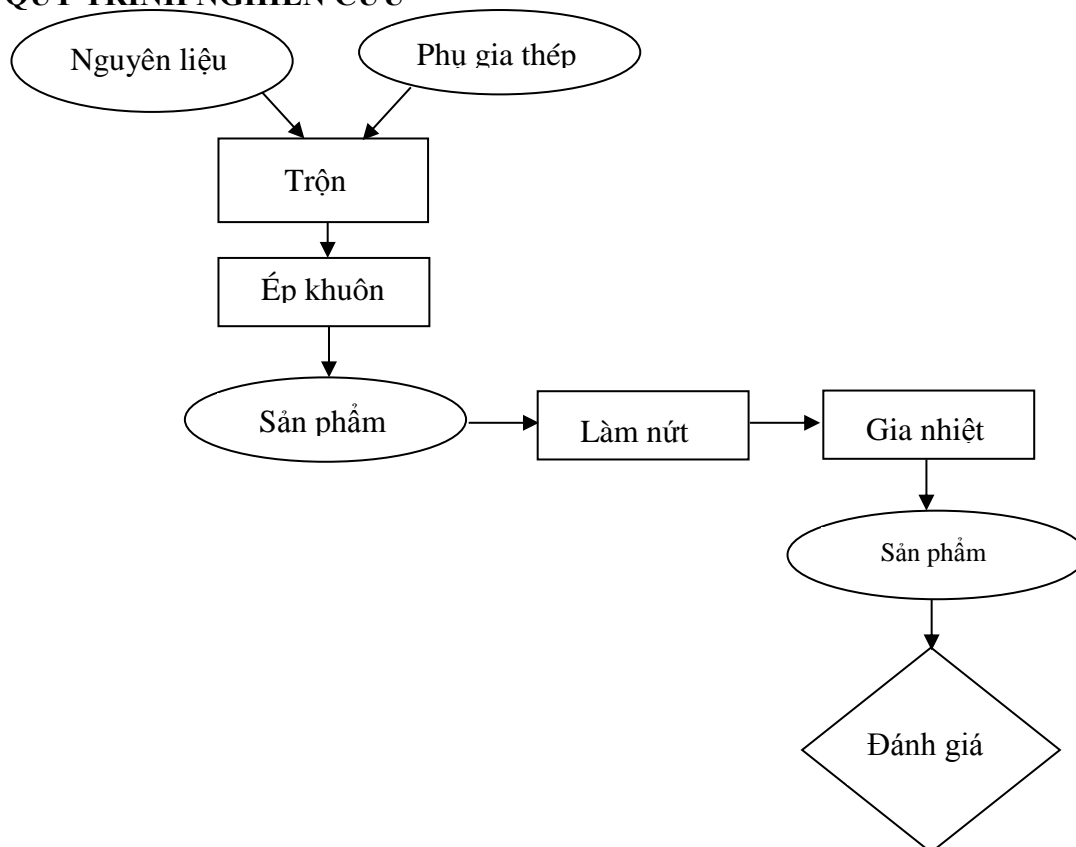
I. LÝ THUYẾT TỔNG QUAN

Asphalt, còn gọi là nhựa rải đường, là một hỗn hợp vật liệu rất quan trọng trong công nghiệp phát triển cơ sở hạ tầng. Thành phần chủ yếu của nó là cát, đá, một số chất tăng cường và bitume. Vai trò chính của bitume là kết dính các thành phần nguyên liệu lại với nhau. Asphalt còn là một loại vật liệu đặc biệt với tính chất thay đổi theo nhiệt độ môi trường. Vào mùa hè, nhiệt độ bề tông trong lớp phủ mặt đường cao, asphalt trở nên dẻo và có thể bị chảy. Về mùa đông, asphalt trở nên đàn hồi thậm chí có thể giòn.

Tuổi thọ trung bình asphalt khoảng 15-20 năm. Tuy nhiên nếu chịu sự tác động lớn của tải trọng sẽ làm mặt đường bị lồi lõm hay thời tiết, nhiệt độ, ánh sáng làm chất kết dính bitume bị lão hóa nên thành phần cốt liệu là cát, đá có thể bị bong róc tạo vết nứt, hư hỏng. asphalt là vật liệu có thể hồi phục khi bị nứt, vỡ. Khả năng tự phục hồi của nó liên quan đến nhiệt độ và thời gian nghỉ. Theo nhiều nhà nghiên cứu thì việc hồi phục là do: bitume bị chảy mềm khi gia nhiệt, do vậy mà nó có thể di chuyển qua các chỗ nứt, kẽ hở và lấp đầy lại khi mặt đường bị hư hỏng nên asphalt gần như trở lại trạng thái ban đầu.

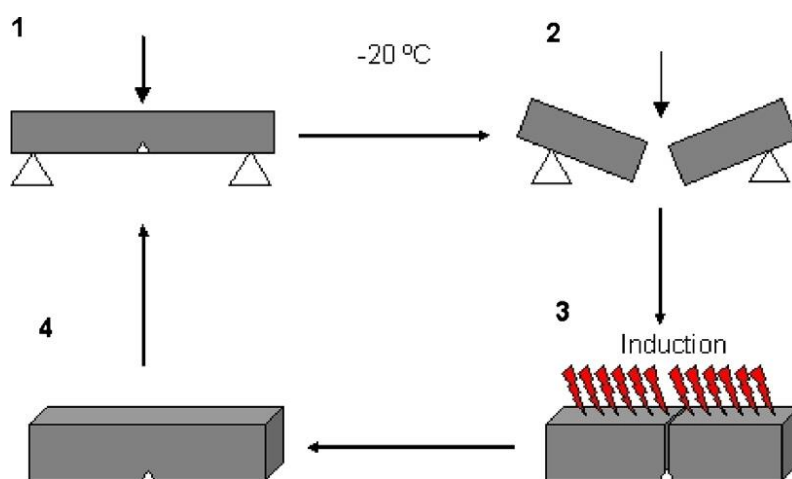
Do đó, sự hiểu biết về đặc điểm hồi phục của chất kết dính trong nhựa đường để tối ưu hóa việc sử dụng các hỗn hợp nhựa đường một cách hiệu quả nhất là cần thiết. Chính vì thế các nghiên cứu gần đây về asphalt chủ yếu quan tâm đến sự ảnh hưởng nhiệt lên sự hồi phục của asphalt và ý tưởng cho thêm phụ gia sợi thép vào thành phần của asphalt để gia tăng thêm sự dẫn nhiệt mà vẫn đảm bảo độ bền cơ của asphalt là một đề tài hấp dẫn. Đây cũng là vấn đề mà tôi muốn chia sẻ trong bài báo này để có cách nhìn tổng quát về công nghệ hồi phục asphalt dựa trên tác động nhiệt được cập nhập từ các tài liệu tham khảo.

II. QUY TRÌNH NGHIÊN CỨU



Quy trình nghiên cứu tổng quát sự hồi phục asphalt dưới tác động nhiệt như sau:

Đầu tiên nguyên liệu và phụ gia thép được trộn với nhau theo tỉ lệ nghiên cứu ở thời gian thích hợp rồi được ép khuôn tạo mẫu asphalt. Tiếp theo mẫu được giữ ở -20°C và chia thành hai phần bằng ba điểm uốn để kiểm tra. Nhiệt độ này được lựa chọn để tạo ra một điểm gãy giòn trong các mẫu. Sau đó, cả hai phần đã được đặt lại với nhau trong khuôn để cảm ứng nhiệt làm nóng trong 2 phút để đạt nhiệt độ 120°C . Cuối cùng, các mẫu được làm lạnh tiếp ở -20°C và được làm nứt lần nữa tại ba điểm uốn kiểm tra. Quá trình này được lặp đi lặp lại nhiều lần để đánh giá độ hồi phục của mẫu theo hình dưới đây.



Hình 1. Quy trình làm nứt mẫu và hàn vết nứt

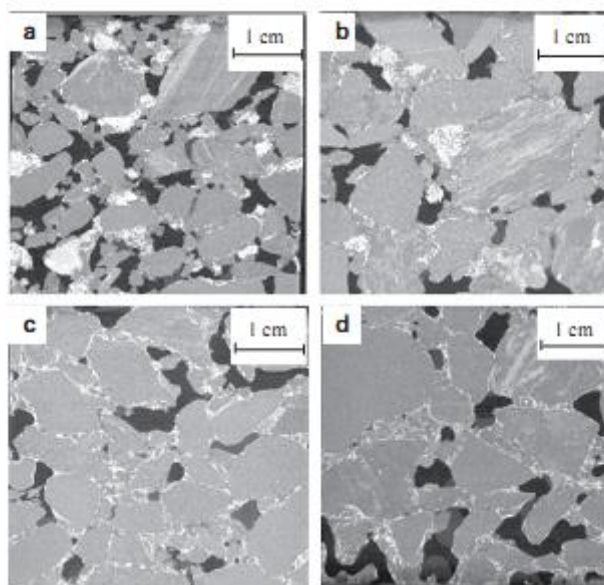
III. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng quá trình trộn hỗn hợp vật liệu asphalt

3.3.1. Quy trình trộn và thời gian trộn

Theo nhóm tác giả [1], nếu các sợi thép được trộn trước với bitume rồi mới trộn với thành phần cốt liệu cát, đá thì hỗn hợp tạo thành sẽ đạt được mức độ đồng nhất cao tại các nhiệt độ trộn khác nhau. Điều này được giải thích là do các sợi thép ít dính chùm lại với nhau. Quy trình này cũng được các nhóm nghiên cứu sau lựa chọn trong quy trình nghiên cứu.

Trong tài liệu [2], nghiên cứu thời gian trộn đạt hỗn hợp đồng nhất với mẫu có sợi thép kích thước trung bình 7mm, đường kính 6,38 – 8,89 μm với tỉ lệ 5,66% thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Mẫu được trộn a) 10 phút, b) 12 phút, c) 15 phút; (d) 20 phút [2]

Qua hình chụp quét cách lớp (CT_Scan) cho thấy hình 2a và 2b còn các chấm trắng thể hiện các cụm thép, có nghĩa là phân phối xấu sợi thép trong asphalt. Các cụm biến mất trong hình 2c và 2d cho nên hỗn hợp vật liệu đã đồng nhất tốt. Việc tạo thành hỗn hợp đồng nhất của thép trong asphalt sẽ tăng cường khả năng dẫn nhiệt tốt, tránh nhiệt cục bộ. Tùy theo loại asphalt và tỉ lệ thép mà thời gian trộn để đạt mức độ đồng nhất có thể khác nhau nhưng đây là yếu tố không thể bỏ qua khi nghiên cứu công nghệ do nó ảnh hưởng rất lớn đến sự hồi phục. Trong các tài liệu tham khảo thì quá trình trộn tối đa là 15 phút cho hiệu quả cao.

3.1.2. Tỉ lệ thép và kích thước sợi thép

Theo [1], [2], [3] tập trung nghiên cứu chiều dài sợi thép khoảng 5,8-10 mm và đường kính trung bình trong khoảng 6-12 μm cho kết quả tối ưu. Cụ thể, tài liệu [1], ban đầu các sợi thép dài trung bình 5,8mm sau khi trộn sẽ bị đứt gãy, ngắn lại còn khoảng 1-1,6mm. Chính vì thế hỗn hợp đồng nhất tốt, nếu sợi thép ban đầu ngắn thì sau khi trộn sẽ tạo thành quá ngắn dễ dàng dính chùm làm cho khả năng dẫn nhiệt asphalt giảm, đồng thời tạo nhiệt cục bộ hay bị lộ trên mặt nên dễ dàng bị oxi hóa, ảnh hưởng đến chất lượng của asphalt. Nếu sợi thép có đường kính lớn thì rất khó để làm đứt sợi thép nên dẫn đến số lượng sợi thép ít, phân phối kém hoặc phải tốn lực nhiều khi trộn để đạt mức độ đồng nhất cao.

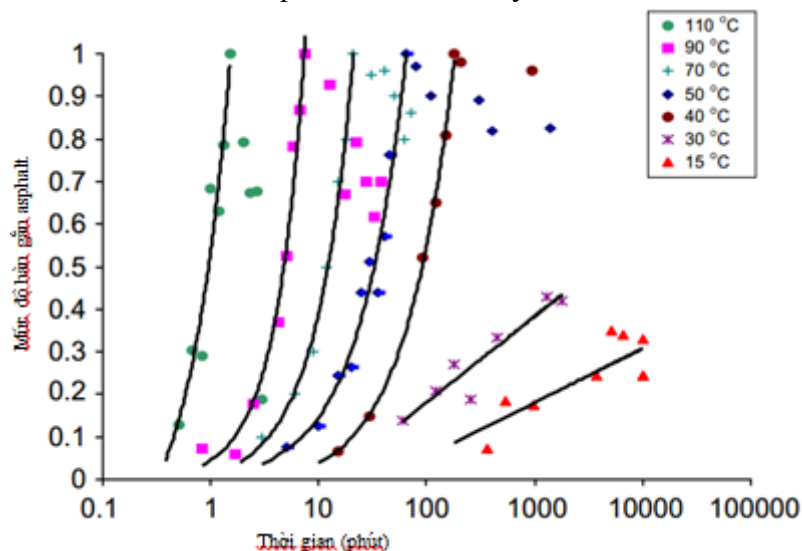
Bên cạnh đó các tác giả cũng khẳng định là với tỉ lệ thép nghiên cứu từ 4% - 10% không ảnh hưởng đến độ bền cơ của asphalt, nhiều hơn tỉ lệ trên độ bền cơ không tốt do không có sự kết dính tốt giữa các thành phần hay các thanh thép sẽ tạo thành chùm không dẫn nhiệt tốt.

Tuy nhiên theo [4], nếu sử dụng nhiệt sóng microwave để hồi phục asphalt thì tỉ lệ thép giảm đi rất nhiều chỉ còn 0,2% mà vẫn đạt được kết quả dẫn nhiệt tương tự kết quả dùng nhiệt cảm ứng từ ở [1]. Đây là hướng mới nhưng cần phải tìm hiểu thêm các tiêu chí thích hợp.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ hàn gắn của asphalt

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ và năng lượng hoạt hóa lên sự hàn gắn mẫu

Mức độ hàn gắn của mẫu tăng theo thời gian và nhiệt độ. Điều này cũng thấy rõ thời gian hồi phục tối ưu theo nhiệt độ qua hình 3 dưới đây.



Hình 3. Mức độ hồi phục của asphalt theo nhiệt độ bề mặt khác nhau [2]

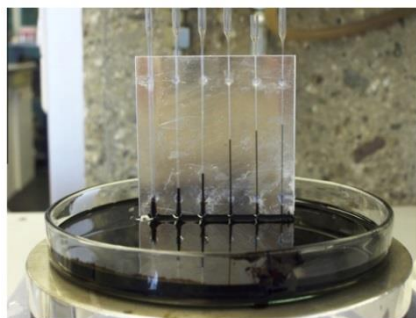
Đồ thị thể hiện độ hồi phục tăng theo nhiệt độ bề mặt của asphalt. Ở 110°C tốc độ hồi phục rất nhanh trong thời gian ngắn, nhiệt độ thấp hơn thì khả năng hồi phục giảm và thời gian dài hơn. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ dưới 40°C thì sự hồi phục của asphalt gần như không diễn ra vì lúc này bitume được xem như là chất lỏng phi Newton.

Tài liệu [3], các tác giả đã chứng minh được khả năng hồi phục tuyến tính theo nhiệt độ và thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ theo thời gian tuân theo phương trình Arrhenius. Năng lượng hoạt hóa E_a của bitumen chảy lỏng được tính toán và thể hiện trong các nghiên cứu riêng khoảng 40 – 90 kJ/mol phục thuộc vào loại asphalt, loại bitumen, hàm lượng các chất trong hỗn hợp, tuổi thọ.

Thời gian hồi phục quy đổi t_0 được tính như sau:

$$t_0 = \sum_0^{t_0} \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \Delta t$$

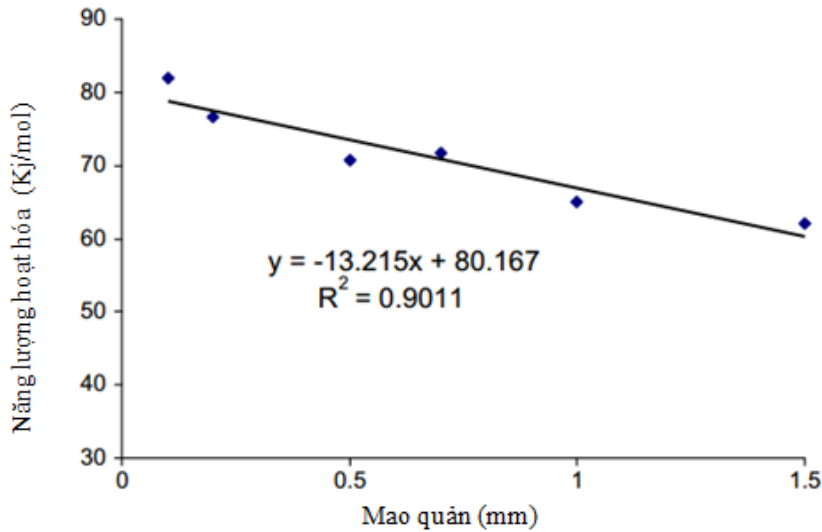
Dựa trên phương trình trên ta có thể tính toán được thời gian hồi phục quy đổi t_0 tại nhiệt độ T_0 nếu biết năng lượng hoạt hóa E_a và thời gian hồi phục tại nhiệt độ T . Điều khó khăn ở đây là tìm giá trị năng lượng hóa E_a khi hàn gắn asphalt của bitume bởi vì các tác giả cũng chứng minh giá trị của nó nhỏ hơn năng lượng hoạt hóa của bitume khi chảy lỏng. Giải pháp được hỗ trợ để tính E_a là tính năng lượng hoạt hóa của bitume chảy trong các ống mao quản có kích thước gần với kích thước vết nứt asphalt cần nghiên cứu.



Hình 4. Thí nghiệm chảy lỏng bitumen trong mao quản [2]

Mặc dù giá trị năng lượng hoạt hóa tính được từ chảy lỏng bitume trong mao quản được xem như tương đương giá trị năng lượng hoạt hóa hàn gắn asphalt của bitume nhưng ở đây

chưa tính đến góc tiếp xúc của bitume với ống mao quản khác với asphalt. Tuy nhiên đây cũng là thông tin đáng giá để có thể dự đoán được thời gian hồi phục. Bên cạnh đó, tài liệu cũng chỉ rõ mối quan hệ của giá trị năng lượng hoạt hóa khi bitume chảy lỏng tỉ lệ tuyến tính với đường kính mao quản, nếu đường kính càng tăng thì giá trị càng giảm.



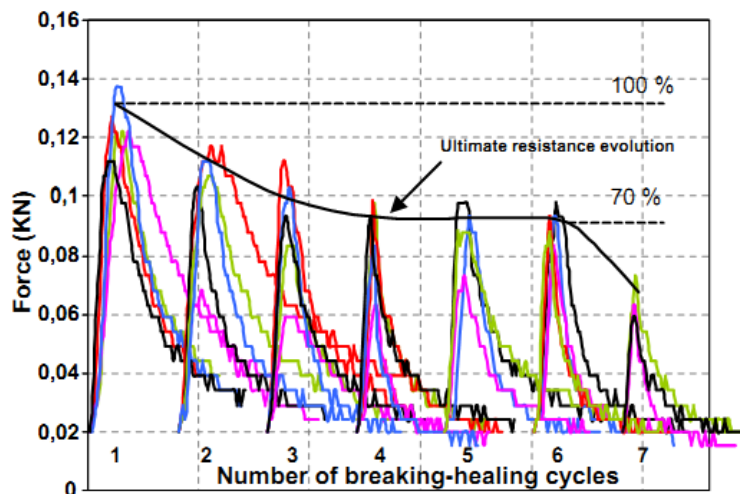
Hình 5. Mối quan hệ năng lượng hoạt hóa và đường kính bao quản [2]

Như vậy bằng cách biết thời gian phục hồi hoàn toàn của nhựa đường ở một nhiệt độ và năng lượng hoạt hóa (theo đường kính ống mao quản thực nghiệm) thì có thể tính toán thời gian hồi phục tương đương ở nhiệt độ khác nhau. Từ điều này sẽ đem lại lợi ích rất nhiều cho kế hoạch bảo trì công trình đường giao thông.

3.3. Đánh giá kết quả hồi phục asphalt

3.3.1. Độ bền cơ

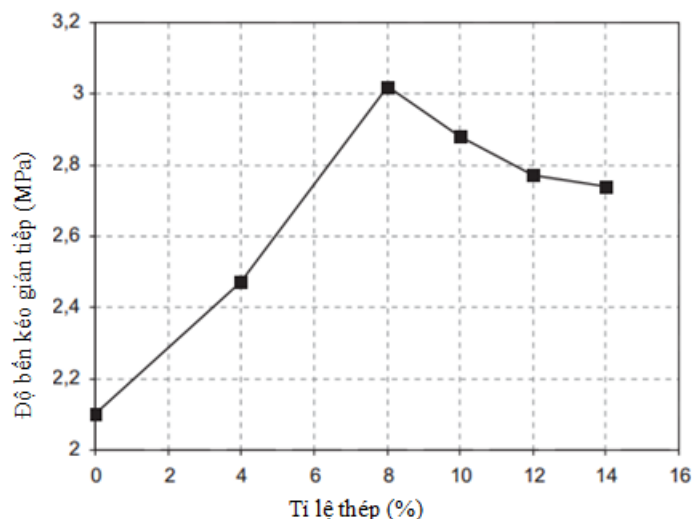
Độ bền cơ của asphalt được thể hiện hình 5. Đồ thị thể hiện thấy hồi phục độ bền của các mẫu lần 1 là khoảng 85% giá trị ban đầu. Trong chu kỳ kế tiếp, nó ổn định ở mức khoảng 70% giá trị ban đầu. Cuối cùng, nó giảm mạnh sau khi hồi phục lần thứ sáu. Trong quá trình cảm ứng nhiệt, người ta thấy rằng các vết nứt biến mất vì dòng chảy của bitume. Độ bền giảm rõ rệt sau 6 lần là do mẫu đã bị một số hư hại về cấu trúc. Như vậy dưới năng lượng cảm ứng thì sự hồi phục của asphalt là đáng kể.



Hình 6. Sự phục hồi của nhựa đường qua các chu kỳ [3]

3.3.2. Độ bền kéo

Hình 7 thể hiện lực kéo gián tiếp của mẫu có thép và không có thép:



Hình 7. Độ bền kéo gián tiếp của asphalt xốp [4]

Qua đây cho thấy mẫu có chứa thép thì lực kéo căng cao so với mẫu không có thép. Cụ thể nếu mẫu không chứa thép thì độ bền kéo gián tiếp chỉ đạt 2,1 MPa trong khi mẫu chứa 8% thép thì giá trị có thể đạt 3MPa. Nếu nhiều quá thép cũng không tốt vì nó có thể làm giảm độ bền của mẫu do sự kết dính kém giữa các thành phần nhựa đường.

3.3.3. Độ mỏi

Độ mỏi được so sánh giữa mẫu có thép và không có thép sau 24 giờ nghỉ được thể hiện ở bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Chỉ số hồi phục của mẫu

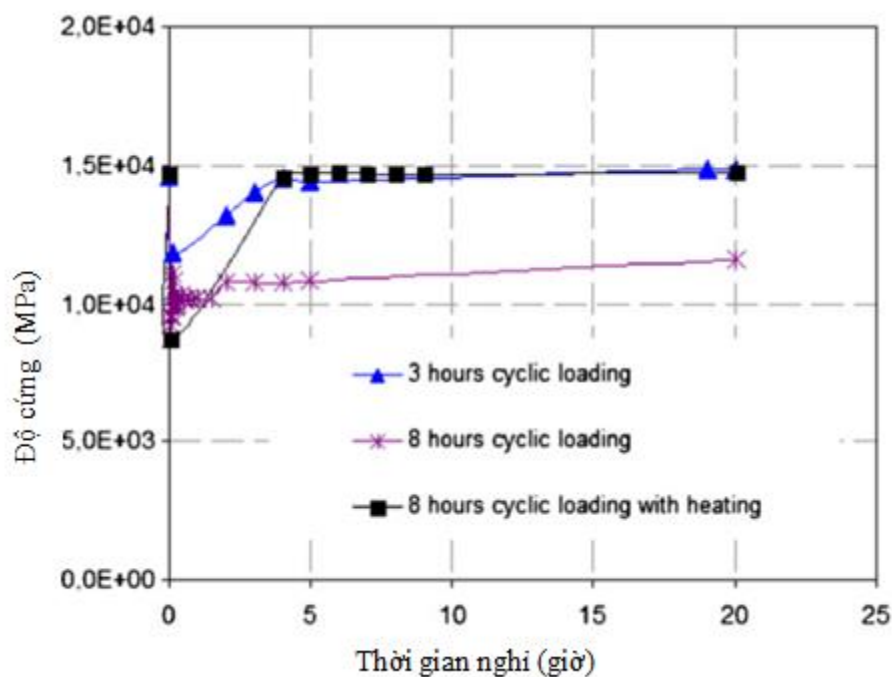
Mẫu	Mẫu không thép (%)	Mẫu có 8% thép	
		không nhiệt (%)	có nhiệt (%)
Mô đun đàn hồi 70%	11,42	17,99	23,05
Mô đun đàn hồi 80%	52,48	83,80	100

Số liệu trên bảng thể hiện mẫu có thép thì khả năng hồi phục tốt hơn nhiều so với mẫu không thép và khi có năng lượng cảm ứng nhiệt hỗ trợ thì kết quả thu được rất tốt. Cụ thể, khi mô đun đàn hồi giảm còn 70% giá trị ban đầu của nó, sau 24 giờ nghỉ, kiểm tra độ mỏi cho thấy chỉ có 11,42% hồi phục đối với mẫu không thép và 17,99% hồi phục đối với mẫu có thép mà không cảm ứng nhiệt. Nhưng khi cảm ứng nhiệt 2 phút thì chỉ 23,05% mẫu được hồi phục trong trường hợp có thép. Trong trường hợp này, sự hồi phục là tương đối thấp có thể do cấu trúc bị biến đổi, chẳng hạn như biến dạng vĩnh viễn hoặc cốt liệu bị hỏng. Như vậy chúng ta cũng kết luận được sự hồi phục với cảm ứng nhiệt chỉ có thể hàn gắn hư hỏng nhỏ, không biến đổi về cấu trúc.

Tuy nhiên khi các mô đun đàn hồi giảm còn 80% so với giá trị ban đầu (để tránh hư hại về cấu trúc trong mẫu), sự hồi phục độ mỏi sau 24 giờ là 52,08% trong các mẫu không có thép và 83,80% trong các mẫu có chứa thép. Đặc biệt mẫu có thép và cảm ứng nhiệt thì hồi phục hoàn toàn 100%. Qua đó cho thấy nếu mẫu có độ biến dạng đàn hồi thấp thì khả năng hồi phục khi có thép là rất cao vì mẫu chưa hư hại về cấu trúc.

3.3.4. Độ cứng

Kết quả định lượng sự phục hồi với thời gian nghỉ khác nhau được thể hiện trong hình 8.



Hình 8. Sự phục hồi theo thời gian nghỉ [3]

Đối với mẫu có 8% thép, độ cứng ban đầu trung bình là 14654 MPa. Trong trường hợp chu kỳ tải trọng 3 giờ, độ cứng giảm xuống 11809 MPa. Độ cứng của mẫu có thể phục hồi giá trị ban đầu của nó sau một thời gian nghỉ ngơi là 4 giờ. Điều này xảy ra bởi vì tổn hại mẫu thấp nên hồi phục tự nhiên. Trong trường hợp tải trọng theo chu kỳ 8 giờ, độ cứng giảm xuống còn 8702 MPa và hồi phục tối đa sau 20 giờ nghỉ là 11544 MPa (78,8% giá trị ban đầu). Lí do là mẫu đã bị hư hại nhiều để được hồi phục tự nhiên.

Đối với mẫu có 8% thép và cảm ứng nhiệt, trong trường hợp mà tải theo chu kỳ 8 giờ thì sau 4 giờ nghỉ độ cứng đã được thu hồi gần như hoàn toàn, với giá trị 14524 MPa (99,1% giá trị ban đầu).

IV. KẾT LUẬN

Công nghệ asphalt (nhựa đường) là quy trình phức tạp từ khâu thiết kế, thi công, phối liệu.. để vẫn đảm bảo tải trọng và các yếu tố thời tiết tác động. Qua các tài liệu trên cũng giúp chúng ta thấy công nghệ phối liệu hỗn hợp asphalt với sự có mặt của sợi thép đã làm thay đổi rất lớn đến công nghệ asphalt. Sự hàn gắn của asphalt do sự dẫn nhiệt của thép khi có năng lượng nhiệt cảm ứng đạt được kết quả rất cao. Với hàm lượng thép nhỏ từ 4-8% đã dẫn nhiệt tạo nhiệt bề mặt asphalt tăng nhanh làm cho bitume chảy lỏng hàn gắn các vết nứt hư hỏng giúp mẫu trở lại trạng thái như ban đầu. Với những vết nứt nhỏ sự hồi phục độ cứng, độ mỏi gần như 100%. Tuy nhiên nếu sự tổn hại của asphalt lớn thì sự hồi phục giảm đáng kể do hư hại cấu trúc vật liệu. Bên cạnh đó với nghiên cứu cách tính năng lượng hoạt hóa của việc hàn gắn vết nứt liên quan đến nhiệt độ là rất quan trọng vì nó giúp chúng ta tính toán được thời gian hay nhiệt độ để bảo trì mặt đường. Bên cạnh đó, với kết quả nghiên cứu tác động nhiệt vi sóng lên hỗn hợp vật liệu asphalt cũng rất khả quan mở ra những hướng đi mới cho công nghệ asphalt vì sẽ tiết kiệm được rất nhiều chi phí do lượng thép cho vào rất ít.

Nếu công nghệ này được áp dụng rộng rãi thì mặt đường giao thông sẽ khôi phục lại tính năng, mặt đường sẽ ít cần bảo dưỡng và ít cản trở giao thông. Sự gia tăng tuổi thọ của mặt đường cũng sẽ dẫn đến giảm phát thải CO₂ và tiêu tốn ít năng lượng

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Álvaro García, Erik Schlangen, Martin van de Ven, Gerbert van Bochove (2012), *Optimization of composition and mixing process of a self-healing porous asphalt*, Construction and Building Materials (30) 59–65.
- [2]. Álvaro García, Self-healing of open cracks in asphalt mastic (2012), Fuel (93) 264–272.
- [3]. Quantao Liu, Álvaro García, Erik Schlangen, Martin van de Ven (2011), *Induction healing of asphalt mastic and porous asphalt concrete*, Construction and Building Materials (25) 3746–3752.
- [4]. Juan Gallego, Miguel A. del Val , Verónica Contreras, Antonio Páez (2013), *Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing*, Construction and Building Materials (42) 1–4.