

# LẮNG ĐỘNG HÓA HỌC CACBON TỪ PHA HƠI (CVD) VÀO VẬT LIỆU GRAPHIT LỖ XỐP NANOMET TẠO PYROGRAPHIT TỶ TRỌNG CAO

Đến Tòa soạn 28-3-2005

NGUYỄN ĐỨC HÙNG, ĐẶNG VĂN ĐƯỜNG, NGUYỄN VĨ HOÀN, LÊ THỊ THOA

Viện Hóa học - Vật liệu, Trung tâm KHKT Quân sự

## SUMMARY

Chemical vapour deposition technology has been used for the system including: spongy graphite, propane-butane and argon at the temperature of 800°C. After the CVD the condensed material: nanopyrographite was well synthesized.

## I - MỞ ĐẦU

Trong vài năm gần đây, công nghệ lắng đọng hóa học từ pha hơi (Chemical Vapour Deposition - CVD) được phát triển rất mạnh để tạo ra nhiều loại vật liệu nano có các đặc tính khác nhau [1, 2] như: vật liệu nano các dạng: lớp mỏng (nanofilm), dạng ống (nanotube), dạng cầu (fullerene)...[3, 4].

Đặc biệt vật liệu nano pyrographit có tỷ trọng cao, đặc sít được tổng hợp theo công nghệ CVD có nhiều ưu điểm nổi bật: chịu nhiệt độ cao, bền xói mòn bởi dòng khí nhiệt độ cao nên được sử dụng trong nhiều chi tiết quan trọng của ngành hàng không vũ trụ [5] chịu được ma sát của khí quyển cũng như tiếp xúc với luồng lửa

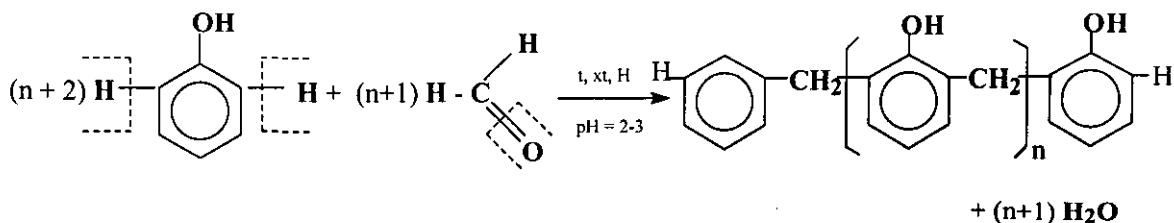
phụt.

Kết quả bước đầu nghiên cứu của chúng tôi về quá trình CVD hạt nano cacbon từ pha hơi vào vật liệu graphit xốp, sẽ góp phần tạo ra vật liệu pyrographit tỷ trọng cao, đặc sít để chế tạo vật liệu đặc chủng chịu được nhiệt độ cao, bền xói mòn nhiệt thường được sử dụng trong kỹ thuật chế tạo các khí cụ bay.

## II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 1. Phối liệu đầu

Bột graphit mịn, được tạo ra từ thỏi điện cực graphit, kết khối bằng nhựa phenolfocmandehit được tổng hợp từ phenol (P), formalin (37%) và axit clohydric (P) theo phương trình phản ứng:



Trong đó,  $n = 4 - 8$ , chất đóng rắn sử dụng là urotropin. Mẫu graphit xốp được gia công trên máy ép thủy lực 40 tấn [6].

## 2. Hệ thống CVD

Quá trình CVD được thực hiện ở nhiệt độ cao (800 ÷ 1000°C) với hệ dị thể rắn - khí: graphit - khí (butan, propan - argon) trong thời gian 7 h. Mẫu graphit được chế tạo ở nhiệt độ 165 ÷ 170°C trong thời gian 40 ph từ bột graphit có kích thước hạt khác nhau và hàm lượng keo kết khối khác nhau. Trước khi CVD mẫu được phân hủy nhiệt (PHN) trong môi trường argon tại 1000°C với thời gian 2 h (xem bảng 2). Khi CVD điều chỉnh lưu lượng khí với tốc độ không đổi: 5m ml/ph [6].

## 3. Xác định tỷ trọng và các dạng độ xốp

Tỷ trọng và các dạng độ xốp như xốp kín, xốp hở được xác định bằng cân thủy tĩnh [7] và tính theo các công thức:

- Thể tích xốp hở (nước chiếm chỗ):

$$V_{\text{nước}} = V_{\text{xốp hở}} = (G_{\text{âm}} - G_0) / \rho_n \text{ cm}^3$$

- Thể tích thực của mẫu cộng xốp kín:

$$V_K = (G_0 - G_{\text{TT}}) / \rho_n \text{ cm}^3$$

- Thể tích tổng của mẫu:

$$V_{\text{Tổng}} = V_{\text{xốp hở}} + V_K \text{ cm}^3$$

- Tỷ trọng biểu kiến của mẫu:

$$\rho_{\text{bk}} = G_0 / V_{\text{Tổng}} \text{ G/cm}^3$$

- Độ xốp hở:  $\epsilon_{\text{hở}} = \frac{V_{\text{xốp hở}}}{V_{\text{Tổng}}} \times 100, \%$

- Độ xốp thực (xốp tổng) của mẫu:

$$\epsilon_{\text{tổng}} = 100 - \frac{\rho_{\text{bk}}}{\rho_{\text{graphit}}} \times 100, \%$$

- Độ xốp kín:

$$\epsilon_{\text{kín}} = \epsilon_{\text{tổng}} - \epsilon_{\text{hở}}, \%$$

Trong đó:

$G_0$  là trọng lượng mẫu khô cân trong không khí;  $G_{\text{âm}}$  là trọng lượng mẫu ẩm (ngâm thấm bão hòa nước cất) cân trong không khí;  $G$  ( $G_{\text{âm}} > G_0$  do có nước thấm vào lỗ xốp hở);  $G_{\text{TT}}$  là trọng lượng mẫu cân trong nước cất;  $G$ ; ( $G_{\text{TT}} < G_0 < G_{\text{âm}}$  do có lực đẩy Acsimét bằng trọng lượng nước mà thể tích mẫu choáng chỗ);  $\rho$  là tỷ trọng thực của mẫu,  $\text{G/cm}^3$  ( $\rho_{\text{graphit}} = 2,265 \text{ G/cm}^3$ );  $\rho_n$  là tỷ trọng nước cất ở nhiệt độ thí nghiệm,  $\text{G/cm}^3$  ( $\rho_n, 15^\circ\text{C} = 0,9991 \text{ G/cm}^3 \approx 1,0 \text{ G/cm}^3$ ).

## 4. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Đã sử dụng tổ hợp thiết bị hiển vi điện tử quét JSM-5410LV Scanning microscope JEOL(Mỹ) của Đại học Quốc gia Hà Nội để chụp SEM phân tích vi cấu trúc của vật liệu theo vết cắt và trên bề mặt (khi không được phép phá huỷ mẫu).

## 5. Phương pháp hấp phụ phân tích cấu trúc vật liệu

Cấu trúc xốp của vật liệu được xác định theo phương pháp hấp phụ bằng hệ thống máy NOVA 2200 (Mỹ) tại Viện Hóa học - Vật liệu với các thông số về bề mặt riêng, đường đẳng nhiệt hấp phụ, kích thước lỗ trung bình của vật liệu.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Tỷ trọng và độ xốp

Ba loại bột graphit sau khi tuyển 30 giây, 15 giây và thô còn lại sau khi tuyển. có kích thước qua khảo sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Kích thước hạt graphit và tỷ trọng của mẫu phối ban đầu trước khi PHN

Mẫu	Thông số	Kích thước hạt trung bình, $\mu\text{m}$	Tỷ trọng, $\text{G/cm}^3$
Mẫu hạt tuyển 30s		76,7	2,035
Mẫu hạt tuyển 15s		92,6	2,019
Mẫu hạt thô		124	1,955

Sau khi ép tạo hình các mẫu từ 3 loại bột graphit nói trên với hàm lượng nhựa (bảng 2) và

áp lực ép tạo phối như nhau ( $2000 \text{ kG/cm}^2$ ), đã tiến hành khảo sát tỷ trọng biểu kiến của mẫu.

Các kết quả được biểu thị trên đồ thị (hình 1) và trong bảng 1 và 2. Từ kết quả trên nhận thấy rằng, kích thước hạt càng nhỏ thì mẫu sau khi ép có tỷ trọng càng cao, điều này là hợp lý bởi vì mẫu hạt nhỏ khi ép sẽ đặc khít hơn.

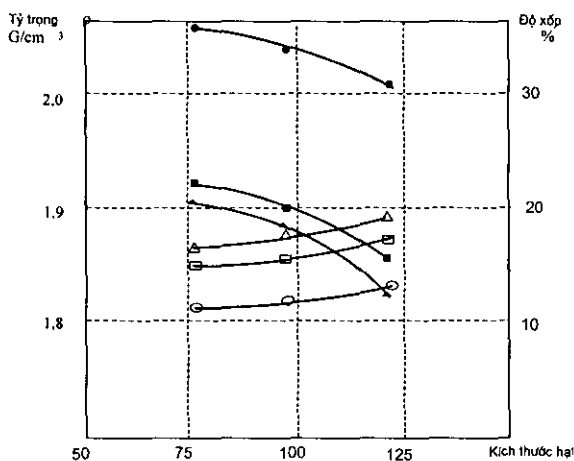
Sau khi ép, phân huỷ nhiệt (PHN) và CVD các đặc tính cơ bản như tỷ trọng, độ xốp hở, độ xốp kín của các mẫu thí nghiệm được trình trong bảng 2 và hình 1.

Từ bảng 2 và hình 1, ta nhận thấy sau khi phân huỷ nhiệt tỷ trọng của các mẫu giảm đáng

kể, do dưới tác dụng của nhiệt độ cao (~ 1000°C), keo kết khối trong mẫu bị phân hủy chỉ còn lại cacbon để tạo ra các lỗ xốp mới. Sau khi CVD, độ xốp hở của các mẫu giảm đi rõ rệt, đồng thời tỷ trọng của mẫu cũng tăng lên do các hạt cacbon được phân hủy từ pha khí lắng đọng vào các lỗ xốp của mẫu và lấp đầy bằng các hạt cacbon kích thước nano do đó độ xốp kín cũng tăng lên. Điều này được kiểm chứng rõ ràng hơn qua kết quả ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét của các mẫu nghiên cứu (hình 2).

Bảng 2: Những đặc tính cơ bản của các mẫu nghiên cứu

Đặc tính	Mẫu số 1		Mẫu số 2		Mẫu số 3		Mẫu số 4	
	PHN	CVD	PHN	CVD	PHN	CVD	PHN	CVD
Kích thước hạt trung bình, $\mu\text{m}$	76,7	76,7	92,6	92,6	124	124	92,6	92,6
Hàm lượng keo kết khối, %KL	9,16	9,16	9,16	9,16	9,16	9,16	4,80	4,80
Tỷ trọng biểu kiến, $\text{G}/\text{cm}^3$	1,895	1,919	1,881	1,906	1,837	1,850	1,801	1,916
Độ xốp hở, %	7,32	1,12	7,17	0,84	11,23	1,58	15,04	4,68
Độ xốp kín, %	9,01	14,16	9,79	15,01	7,66	16,74	5,44	10,73
Độ xốp tổng, %	16,33	15,28	16,96	15,85	18,89	18,32	20,48	15,41



Hình 1: Tỷ trọng (điểm đen), độ xốp (điểm trắng) của các mẫu phụ thuộc vào kích thước hạt phối liệu graphit ban đầu (Lực ép phối: 2000 atm, nhiệt độ đóng rắn: 165 - 170°C, nhiệt độ PHN: 1000°C, thời gian phân huỷ nhiệt: 2h, nhiệt độ CVD: 800°C, thời gian CVD: 7h).

- và ○: Sau khi ép; σ và Δ: Sau khi PHN;
- và □: Sau khi CVD

Kết quả trên bảng 2 cũng cho thấy mẫu số 2 và mẫu số 4 với cùng kích thước trung bình như nhau (92,6  $\mu\text{m}$ ) nhưng thành phần nhựa khác nhau (9,16% và 4,80%) đã tạo ra lượng lỗ xốp hở khác nhau. Mặc dù tỷ trọng sau khi phân huỷ nhiệt của mẫu số 4 (1,801  $\text{G}/\text{cm}^3$ ) nhỏ hơn so với tỷ trọng của mẫu số 2 sau khi PHN (1,881  $\text{G}/\text{cm}^3$ ) nhưng mẫu số 4 sau khi PHN có độ xốp hở (15,04%) cao hơn so với độ xốp hở của mẫu 2 sau khi PHN (7,17%). Do vậy sau khi CVD, mẫu số 4 có tỷ trọng cao hơn so với mẫu số 2 vì lượng hạt cacbon nano lắng đọng vào trong không gian lỗ xốp hở nhiều hơn. Tuy nhiên lượng nhựa kết dính không thể giảm xuống quá thấp, vì như vậy sẽ ảnh hưởng đến độ chắc đặc của mẫu khi ép.

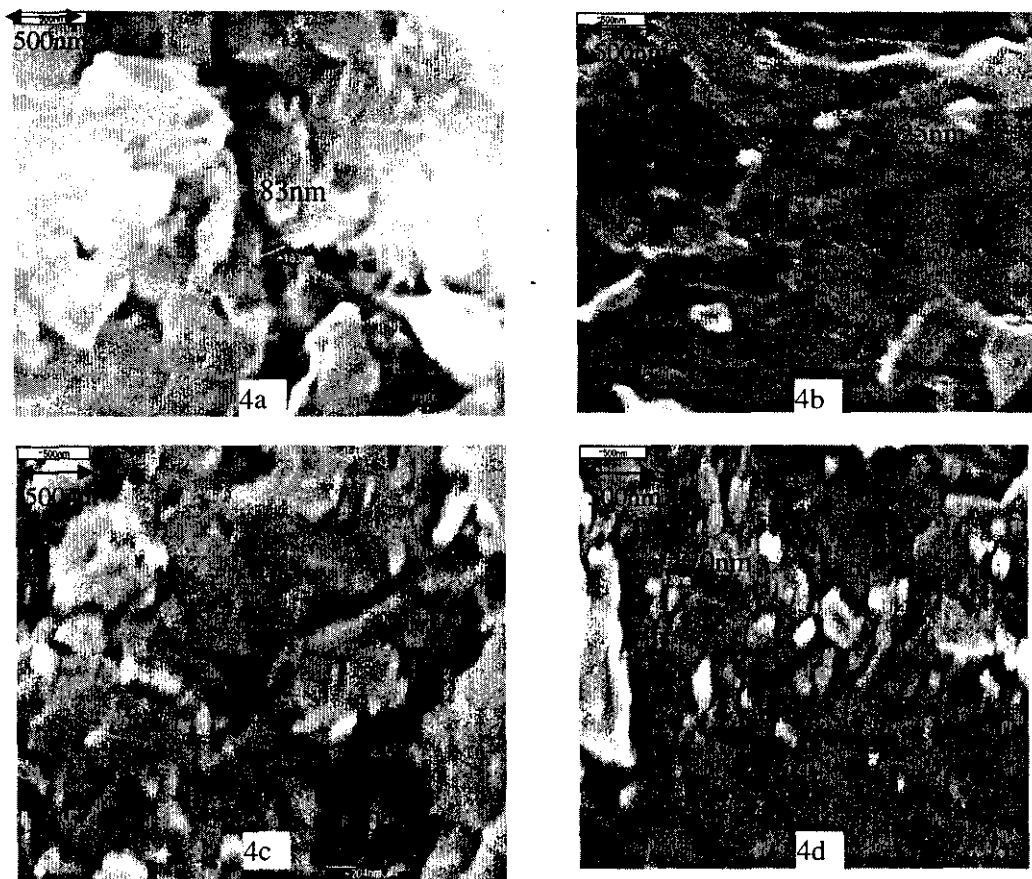
## 2. Xác định kích thước bằng kính hiển vi điện tử quét

Sau khi PHN và qua CVD mẫu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét với ảnh SEM của mẫu số 1 và mẫu số 4 được trình bày trên

hình 2.

Trên hình 2 ta thấy rõ mẫu 1a và 4a sau khi PHN rất xốp, kích thước lỗ xốp rộng khoảng 180 – 200 nm. Ảnh SEM của mẫu qua CVD (hình 1b và 4b) cho thấy rõ các lỗ xốp cơ bản đã

được điền kín bởi các hạt cacbon lắng đọng từ hơi hóa học, các hạt cacbon trên bề mặt có kích thước khoảng 120 – 130 nm. Kết quả này đã minh chứng tính đúng đắn của các kết quả trên bảng 2 và đồ thị trên hình 1.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu số 1 và số 4 (a) sau PHN, (b) sau CVD

### 3. Kết quả phương pháp hấp phụ phân tích cấu trúc mẫu vật liệu

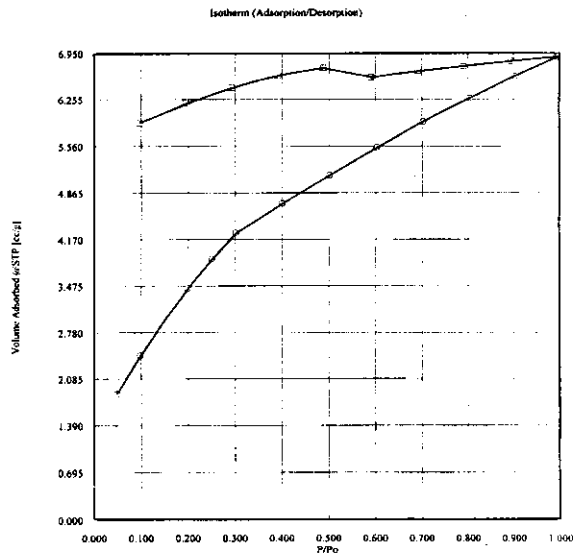
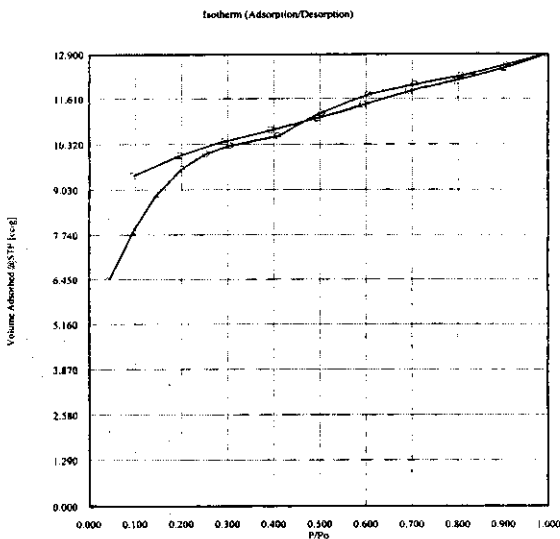
Các thông số như diện tích bề mặt riêng, đường kính lỗ trung bình của mẫu 1 và mẫu 4 được trình bày trên bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích bề mặt bằng phương pháp hấp phụ

Mẫu	$S_{BMR}, m^2/g$	$d_{LX}, nm$
Mẫu số 1 sau khi PHN	34,2756	23,2390
Mẫu số 1 sau khi CVD	14,3722	2,9681
Mẫu số 4 sau khi PHN	28,9772	22,4020
Mẫu số 4 sau khi CVD	8,8827	4,9543

Kết quả bảng 3 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của mẫu sau CVD nhỏ hơn nhiều so với diện tích bề mặt riêng của mẫu sau khi PHN và đường kính lỗ trung bình của mẫu CVD cũng nhỏ hơn đường kính lỗ trung bình của mẫu PHN. Kết quả trên hoàn toàn phù hợp với các kết quả của phương pháp kính hiển vi điện tử

quét, vì các lỗ xốp của mẫu CVD đã bị lấp đầy bởi các hạt cacbon nano lắng đọng từ pha khí. Diện tích bề mặt riêng của mẫu sau CVD chứng minh rằng vật liệu nanopyrographit chế luyện được là vật liệu đặc sít [5]. Điều này được thể hiện rõ thêm trên giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu CVD và mẫu PHN (hình 3).



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu 1: (a) PHN, (b) CVD

So sánh hai giản đồ trên hình 3 ta nhận thấy rằng, mẫu PHN vẫn xốp nên đường hấp phụ đẳng nhiệt có dạng đúng theo các định luật hấp phụ, đường hấp phụ và đường giải hấp phụ gần nhau, trong khi đó, đường hấp phụ đẳng nhiệt của mẫu CVD thì lại có dạng hoàn toàn khác. Sau khi quá trình hấp phụ kết thúc, quá trình giải hấp phụ không diễn ra như trong mẫu PHN, vùng trễ trên đường giải hấp phụ rất dài, chất hấp phụ thoát ra khỏi mẫu rất khó khăn. Điều này có nghĩa là các lỗ mao quản trên mẫu CVD có đường kính rất nhỏ nên áp suất hơi trên mao quản nhỏ, do đó khi giảm giá trị  $P/P_0$  cũng không kéo được chất hấp phụ ra khỏi lỗ mao quản, đường giải hấp phụ có dạng gần như là nằm ngang, chứng tỏ rằng mẫu CVD nanopyrographit sít chặt.

#### IV - KẾT LUẬN

Công nghệ lắng đọng hóa học (CVD)

cacbon phân hủy từ pha hơi được sử dụng để tạo ra vật liệu nanopyrographit có độ đặc sít cao sẽ cho các đặc tính đặc biệt cho vật liệu. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét đã cho thấy rõ kích thước các hạt cacbon trên lỗ xốp, kích thước lỗ xốp của vật liệu phôi graphite ban đầu, sau khi phân hủy nhiệt và sau CVD. Các kết quả thu được từ phương pháp hấp phụ phân tích cấu trúc xốp bằng thiết bị NOVA cũng minh chứng thêm điều này. Các nghiên cứu đã chứng tỏ vật liệu nanopyrographit đặc sít đã được chế tạo và hứa hẹn mở rộng phạm vi ứng dụng trong thực tiễn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. A. Tomalia: Handbook of nanoscience engineering and technology, CRC Press, US (2003).
2. M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos. Nanotechnology Research Directions:

- IWGN Workshop Report, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht – Boston – London (2000).
3. W. Luther. Industrial Application of Nanomaterial–Chances and Risks, VDI Technologiezentrum, Germany, Dusseldorf (2004).
  4. D. Lebeau: *aprecu de la recherche sur les nanotechnologies*, Que'bec (2001).
  5. E. Fitze, L. M. Manocha. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites, Springer, Verlag – Berlin – Heidelberg – New York (1997).
  6. Đặng Văn Đường và cộng sự. Tạp chí Nghiên cứu khoa học và Công nghệ quân sự, số 8, T. 9, Tr. 79 - 83 (2004).
  7. Ladislav Sasek: *Laboratorní metody v oboru silikatů*. SNTL, Nakladatelství technické literatury. Praha (1981).