

Nghiên cứu khả năng chuyển pha của hắc ín than đá và sản phẩm cacbon hóa từ chúng dưới tác dụng của nhiệt, ứng dụng trong chế tạo vật liệu cacbon tổ hợp

Đào Thế Nam^{1*}, Vũ Minh Thành¹, Đoàn Tuấn Anh¹, Vũ Thị Thao²

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

²Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 6/9/2021; ngày chuyển phản biện 10/9/2021; ngày nhận phản biện 11/10/2021; ngày chấp nhận đăng 14/10/2021

Tóm tắt:

Bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trong môi trường khí trơ cho thấy hắc ín chảy mềm ở 107,8°C; quá trình phân hủy chất này chia làm 3 giai đoạn chính tương ứng với 3 pha α , β , γ hiệu suất cacbon hóa đạt 47% ở 800°C. Mẫu hắc ín sau cacbon hóa và xử lý lần lượt ở các nhiệt độ 2.200 và 2.700°C được khảo sát sự chuyển đổi cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Thay đổi trên giản đồ XRD cho thấy, sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphite trật tự cao sau khi xử lý ở 2.200 và 2.700°C. Độ sạch của mẫu hắc ín và cấu trúc vật liệu CCC (compozit cacbon-cacbon) sau khi xử lý nhiệt tại 2.700°C được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng electron (EDX). Sau xử lý nhiệt, thành phần C của mẫu đạt đến hơn 99,5%, cacbon sau quá trình graphite hóa đã liên kết lại với nhau và liên kết với vải cacbon thành khối vật liệu graphite có sự sắp xếp mạng tinh thể một cách có trật tự.

Từ khóa: cacbon hóa, compozit cacbon - cacbon, graphite hóa, hắc ín than đá.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Trong điều kiện nhu cầu năng lượng, nguyên liệu ngày càng tăng của các ngành công nghiệp, việc tích hợp sử dụng than đá và các chế phẩm từ chúng để tạo ra năng lượng nhiệt, điện, các sản phẩm hóa học cùng các vật liệu có giá trị cao ngày càng được chú ý và trở nên quan trọng, trong đó phải kể đến hắc ín than đá [1]. Hắc ín than đá là hệ phức tạp của các hydrocacbon và hợp chất cacbon dị vòng có tính thơm, thành phần, tính chất và cấu trúc phân tử khác nhau [2, 3]. Hắc ín than đá đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: sản xuất điện cực, hàng không vũ trụ, hạt nhân, hóa học... với vai trò là thành phần kết dính, hay chất điền đầy nhờ những đặc tính ưu việt của nó như: độ cacbon hóa cao, sự kết hợp giữa khả năng tạo cacbon và độ nhớt thấp [4-6].

Trong chế tạo vật liệu cacbon tổ hợp nói chung, vật liệu CCC nói riêng, hắc ín phải trải qua các quá trình xử lý nhiệt phức tạp với các giai đoạn từ thấp đến cao: oxy hóa, cacbon hóa, graphite hóa để thu được cacbon ở dạng tinh thể hoàn thiện cấu trúc cao và đảm bảo độ sạch của vật liệu [7, 8]. Quá trình xử lý nhiệt quyết định đến tính chất của vật liệu như khối lượng riêng, độ xốp, độ đồng nhất, độ cứng [9], từ đó quyết định đến khả năng làm việc trong những điều kiện khắc nghiệt mà những ứng dụng của vật liệu yêu cầu: chịu nhiệt độ cao, chịu sốc nhiệt, chịu mài mòn tốt. Trước đây, do hạn chế của trang thiết bị mà những nghiên cứu đi sâu về các quá trình này còn hạn chế, đặc biệt là sự chính xác ở những vùng nhiệt độ cao. Hiện nay, việc chế tạo được những hệ

thống lò lên đến 3.000°C với độ sai lệch không quá 3°C mở ra cơ hội nghiên cứu đầy đủ hơn về các quá trình này. Nghiên cứu này tập trung đến sự chuyển pha từ mesophase của hắc ín trong các khoảng nhiệt độ tương ứng với những quá trình trong chế tạo CCC (cacbon hóa, graphite hóa), nhằm đưa ra quy trình chế tạo thích hợp và ít tốn kém nhất.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm: hắc ín than đá (Trung Quốc), khối lượng riêng 1,15÷1,25 g/cm³; nhiệt độ chảy mềm 108÷115°C, toluene không hòa tan 28÷32%, hàm lượng cacbon hóa ≥45%, hàm lượng chất dễ bay hơi 45÷52%; axeton, toluen loại PA (Xilong, Trung Quốc), độ tinh khiết >99,8%; etanol (Xilong, Trung Quốc), độ tinh khiết >99,7%.

Vải cacbon mô đun đàn hồi cao Culon-500 (Кулон-500) theo CTO 75969440-007-2009 (Nga); nhựa phenolic dạng novolac (Trung Quốc), độ sạch >99%, độ ẩm ≤1%.

Khảo sát tính chất của vật liệu

Hắc ín trước khi mang đi tiến hành các khảo sát được nghiền nhỏ, hòa tan chọn lọc trong dung môi axeton, phần không tan được thu lại và hòa tan tiếp trong toluen. Lọc lấy phần tan cô cạn và sấy khô, sau đó được oxy hóa ở nhiệt độ 350°C trong điều kiện sục không khí 5h liên tục với lưu lượng 2 lít/phút để làm tăng nhiệt độ

*Tác giả liên hệ: Email: namke@mail.ru

Study of the phase transition ability of coal tar pitch and their coke products under the influence of temperature used to synthesise carbon composite materials

The Nam Dao^{1*}, Minh Thanh Vu¹,
Tuan Anh Doan¹, Thi Thao Vu²

¹Institute of Chemical - Material,
Military Institute of Science and Technology

²University of Engineering and Technology,
Vietnam National University, Hanoi

Received 6 September 2021; accepted 14 October 2021

Abstract:

Using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis showed the marking temperature of coal tar pitch is 107.8°C. The thermal decomposition of the pitch is divided into three main stages, corresponding to three phases α , β , γ , with a coke yield of 47% at 800°C. The change in the XRD diagram showed a clear transition from the amorphous state of carbon to the highly ordered crystalline structure of graphite after treatment at 2,200 and 2,700°C. The purity of the pitch sample and the structure of the CCC carbon-carbon composite material after heat treatment at 2,700°C were studied using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy methods. The results showed that after heat treatment, the C content in the sample reached more than 99.5%, and the coke residues after graphitization were bound and connected to the carbon fabric into a mass of graphite material.

Keywords: carbonisation, carbon-carbon composite, coal tar, graphitization.

Classification number: 2.4

chảy mềm của hắc ín. Cuối cùng làm nguội tự nhiên, nghiền nhỏ, cân định lượng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Mẫu CCC được chế tạo từ vải cacbon và nhựa novolac trải qua các quá trình ép nóng tạo hình, cacbon hóa, sau đó được dùng làm phối trung gian để thấm hắc ín và tiến hành các bước xử lý nhiệt. Quá trình thấm hắc ín và xử lý nhiệt được lặp lại không dưới 4 lần.

DSC thực hiện trên máy Setaram (Pháp) tại Viện Khoa học Vật liệu với các điều kiện: chén đựng mẫu platin; mẫu so sánh: oxit nhôm, môi trường nitơ, tốc độ tăng nhiệt 10 K/phút, nhiệt độ khảo sát 25-700°C.

TGA thực hiện trên máy Setaram trong môi trường khí nitơ đến 800°C, tốc độ nâng nhiệt 10 K/phút.

Mẫu hắc ín được xử lý ở nhiệt độ cao (2.200 và 2.700°C) trong 30 phút trên lò graphit hóa chuyên dụng của Hãng Xerion (Đức) với khả năng graphit hóa đến 3.000°C, sai số $\pm 3^\circ\text{C}$ tại Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

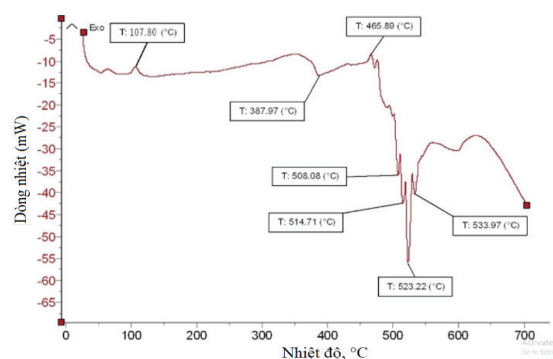
Sự chuyển pha của sản phẩm cacbon hóa thu được từ quá trình cacbon hóa dưới tác dụng của nhiệt độ được nghiên cứu bằng phương pháp XRD chụp trên thiết bị X'Pert (Hà Lan) tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Cấu trúc của vật liệu và thành phần nguyên tố được khảo sát bằng phương pháp SEM-EDX trên thiết bị Jeol 6610A (Nhật Bản) tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu sự chuyển pha của hắc ín than đá dưới tác dụng nhiệt

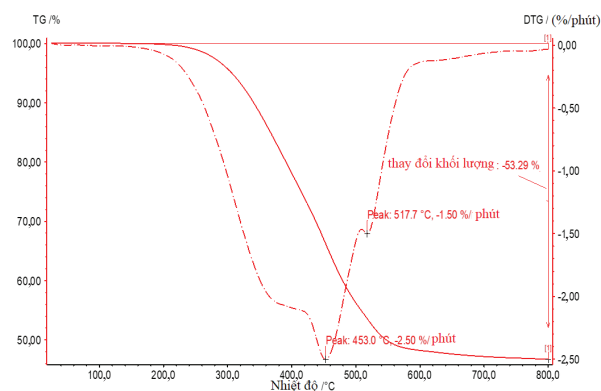
Trong quy trình chế tạo các loại vật liệu tổ hợp với nền hắc ín hay hắc ín với vai trò chất kết dính, việc điều khiển nhiệt độ đóng vai trò vô cùng quan trọng, đặc biệt là trong quá trình thấm hắc ín lỏng và cacbon hóa. Việc xác định chính xác nhiệt độ chuyển pha của hắc ín cho phép thiết lập chế độ nâng nhiệt trong các quá trình trên để tránh hiện tượng hắc ín bị chảy khỏi khối vật liệu, làm giảm hiệu suất nâng tỷ trọng, đồng thời nâng cao độ sạch của vật liệu. Kết quả khảo sát mẫu hắc ín bằng DSC được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ DSC của mẫu hắc ín than đá.

Hiệu suất cacbon hóa của hắc ín đã được khảo sát bằng TGA. Kết quả phân tích nhiệt của mẫu hắc ín đến 800°C, tốc độ nâng nhiệt 20°C/phút trong môi trường khí nitơ được thể hiện ở hình 2.

Quan sát giản đồ DSC nhận thấy, tại 70 và 107,8°C xuất hiện hai peak cực đại, đặc trưng cho quá trình thu nhiệt ở giai đoạn đầu của việc xử lý nhiệt hắc ín, lần lượt tương ứng với nhiệt độ đặc trưng của quá trình thoát hơi nước cùng một số hydrocacbon dễ bay hơi và nhiệt độ bắt đầu xảy ra quá trình chuyển pha của hắc ín từ rắn sang lỏng, hay chính là nhiệt độ chảy mềm của hắc ín. Khi tăng nhiệt độ lên, xuất hiện các peak tại 378,97, 508,08, 514,71, 523,22, 533,97°C xảy ra các quá trình tỏa nhiệt, do các liên kết trong những phân tử lớn của hắc ín bị phá hủy hình thành thành những phân tử nhỏ hơn, đồng thời giải phóng năng lượng, đây cũng là đặc trưng của phản ứng phân hủy nhiệt hắc ín.



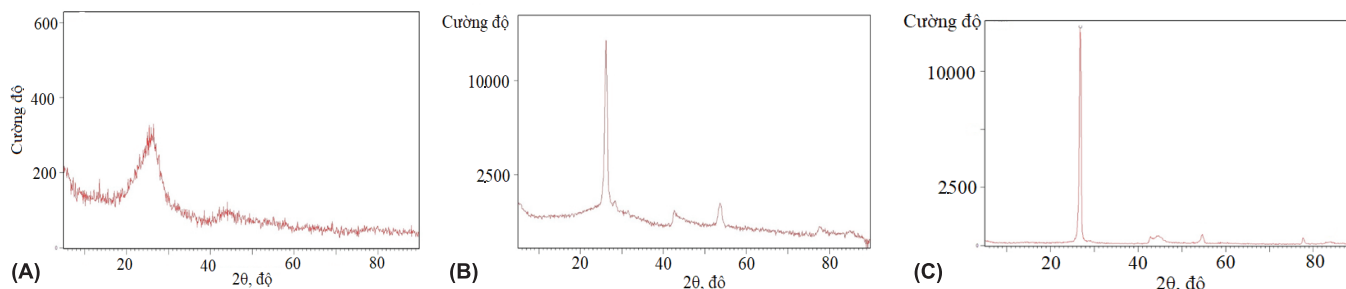
Hình 2. Giản đồ TGA của mẫu hắc ín than đá.

Kết quả hình 2 cho thấy, hiệu suất cacbon hóa của hắc ín tương đối cao (đạt gần 47% ở 800°C). Quá trình phân hủy hắc ín chia làm 3 giai đoạn, khả năng cao tương ứng với sự phân hủy thành phần của chất này theo 3 pha α , β , γ , là thành phần cấu tạo đặc trưng của hắc ín than đá [10]. Sự giảm khối lượng bắt đầu xuất hiện từ khoảng 230°C, tuy nhiên giai đoạn này sự sụt khối còn thấp, chủ yếu là do bay hơi một số thành phần hydrocacbon khối lượng phân tử thấp. Khối lượng mẫu giảm mạnh từ khoảng 260°C và đạt mức cao nhất ở 453°C. Từ 600°C, độ sụt khối của mẫu giảm rõ rệt, khối lượng mẫu gần như không đổi.

Từ kết quả thu được của DSC và TGA cho thấy, hắc ín phân hủy mạnh nhất trong khoảng 350-520°C, vì vậy trong quá trình cacbon hóa cần nâng nhiệt thật chậm ở giai đoạn này để phản ứng phân hủy xảy ra triệt để hơn. Sau 600°C, tốc độ phân hủy giảm rõ rệt, tuy nhiên đây là giai đoạn quan trọng để đạt được vật liệu có hàm lượng cacbon cao (hay độ sạch cao). Do vậy, trong quá trình cacbon hóa cần phải giữ đẳng nhiệt ở giai đoạn nhiệt cao khoảng 800-950°C trong thời gian dài (6-8 giờ) cho các thành phần trong nền hắc ín phân hủy hoàn toàn.

Khảo sát tính chất sản phẩm của quá trình phân hủy nhiệt hắc ín

Mẫu hắc ín sau khi cacbon hóa được tiến hành nghiên cứu cấu trúc và thành phần bằng phương pháp XRD và EDX. Kết quả được thể hiện ở hình 3.



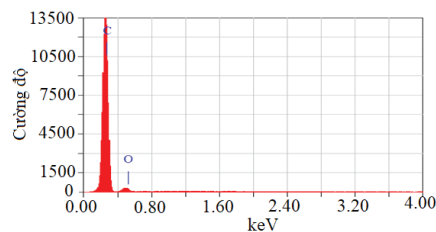
Hình 3. Giản đồ XRD mẫu hắc ín sau khi cacbon hóa ở 950°C (A), 2.200°C (B) và 2.700°C (C).

Kết quả hình 3A cho thấy, peak thu được có dải trùng với dải của cacbon. Tuy nhiên, peak có cường độ thấp, đường peak nhiễu, đỉnh tù và chân peak rộng, chứng tỏ bột cacbon thu được tồn tại ở trạng thái vô định hình, chưa có cấu trúc tinh thể graphit.

Vật liệu composit trên cơ sở graphit và nền cacbon từ hắc ín phải đạt được yêu cầu về cấu trúc có độ trật tự tinh thể cao. Do vậy, bột cacbon sau khi cacbon hóa tiếp tục được trải qua quá trình xử lý nhiệt ở 2.200°C và theo dõi sự thay đổi cấu trúc pha vật liệu (hình 3B). So sánh giản đồ hình 3A và 3B cho thấy, dải peak đặc trưng cho graphit hình thành rõ rệt với cường độ cao, chân peak thu hẹp lại và đỉnh nhọn tương ứng với sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphit trật tự cao.

Khi tăng nhiệt độ lên 2.700°C, trật tự tinh thể graphit hầu như không thay đổi so với tại 2.200°C, thể hiện ở hình dáng và cường độ peak gần như tương tự (hình 3C). Như vậy, xử lý nhiệt sẽ giúp cho nền cacbon thu được dần đạt đến cấu trúc tinh thể hoàn thiện. Tuy nhiên để chuyển hóa cấu trúc của bột cacbon thu được có thể chỉ cần xử lý nhiệt đến 2.200°C giúp tránh lãng phí năng lượng.

Thành phần của hắc ín sau quá trình graphit hóa cũng được xác định lại bằng phương pháp EDX. Độ sạch của vật liệu đạt được đến mức độ rất cao (99,5% C) và gần như không còn các loại tạp chất, cho thấy quá trình cacbon hóa và graphit hóa đã loại bỏ được một cách hiệu quả các nguyên tố khác ngoài C (hình 4).

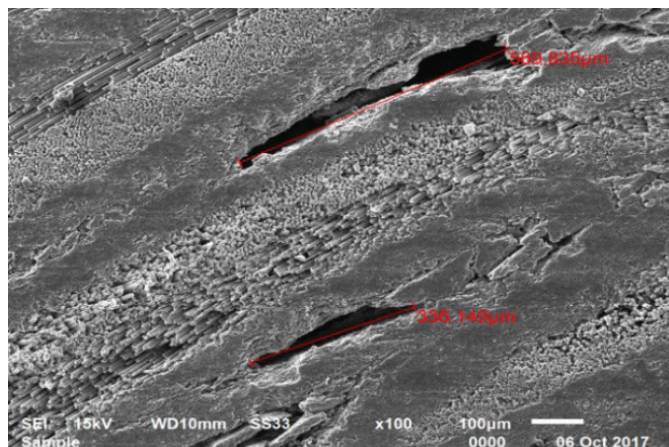


Hình 4. Thành phần mẫu hắc ín sau graphit hóa.

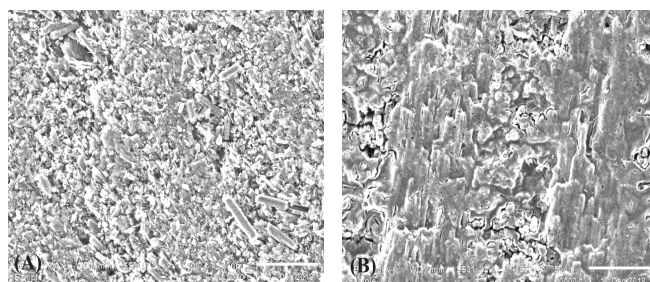
Nghiên cứu, phân tích cấu trúc của vật liệu trước và sau khi xử lý nhiệt

Kết quả phân tích ảnh SEM cấu trúc của các mẫu phôi CCC ban đầu được chế tạo dạng cấu trúc 2D sau quá trình cacbon hóa thể hiện ở hình 5. Ảnh SEM cho thấy, mẫu phôi CCC của dạng cấu trúc 2D có các lỗ xốp lớn, hình thành khi nhựa novolac phân hủy trong quá trình cacbon hóa, độ rộng của các lỗ xốp này dao động từ

300 đến 600 μm . Khối nhựa nền đã bao phủ đều và kín các bó sợi, cho thấy quá trình chế tạo phôi ban đầu đã đạt được cấu trúc 2D ổn định. Cấu trúc mẫu sẽ ảnh hưởng đến khả năng thấm hắc ín và hàm lượng cacbon giữ lại sau cacbon hóa trong khối vật liệu CCC.



Hình 5. Ảnh SEM mẫu phôi CCC vải dạng 2D.



Trước khi xử lý nhiệt

Sau graphit hóa 2.700°C

Hình 6. Ảnh SEM của mẫu composít cacbon-hắc ín qua các giai đoạn.

Kết quả hình 6 cho thấy, mẫu CCC sau các chu kỳ thấm các lỗ xốp hờ đã được điền đầy cacbon từ hắc ín cacbon hóa. Tuy nhiên, với mẫu chưa graphit hóa phần cốt sợi, phần nền chưa có liên kết rõ ràng và vật liệu cũng chưa hình thành kết cấu đồng nhất. Hình 6B cho thấy, cacbon sau quá trình graphit hóa đã liên kết lại với nhau và liên kết với vải cacbon thành khối vật liệu graphit có sự sắp xếp mạng tinh thể một cách có trật tự, vật liệu đã đạt được độ đồng nhất. Phân tích phổ XRD của mẫu hắc ín ở bên trên cũng cho thấy, hắc ín thấm vào vật liệu CCC có khả năng chuyển cấu trúc graphit rất tốt, độ tinh thể graphit cao.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự chuyển pha của hắc ín tương ứng với từng giai đoạn nhiệt độ nhất định: quá trình cacbon hóa diễn ra mạnh nhất trong khoảng 350-550°C, hiệu suất đạt 47%, tạo thành sản phẩm cacbon ở trạng thái vô định hình; khi nâng nhiệt độ xử lý đến 2.200 và 2.700°C nhận thấy, sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphit trật tự cao, đồng thời sản phẩm đạt độ sạch đến trên 99,5%. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu CCC với nền hắc ín cho thấy, hắc ín điền rất tốt vào các lỗ xốp của vật liệu và hình thành liên kết chắc chắn với khung sợi cacbon sau quá trình graphit hóa ở nhiệt độ cao nhờ khả năng chuyển pha cấu trúc sang dạng tinh thể graphit rất tốt. Khả năng chuyển pha linh động như vậy cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của hắc ín trong chế tạo vật liệu CCC nói riêng, vật liệu cacbon tổ hợp nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Granda, et al. (2014), "Chemicals from coal cooking", *Chem. Rev.*, **114**(3), pp.1608-1636.
- [2] V.E. Privalov, M.A. Stepanenko (1981), *Coal Pitch: Production, Processing, and Use*, Metallurgiya.
- [3] M.A. Trofimovich, et al. (2015), "Effect of pressure on carbonization of coal tar pitch of various composition", *Refractories and Industrial Ceramics*, **56**, pp.286-291.
- [4] W. Ciesinska, et al. (2009), "Thermal treatment of pitch-polymer blends", *J. Therm. Anal. Cal.*, **95**, pp.193-196.
- [5] J. Machnikowski, et al. (2002), "Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, pp.147-160.
- [6] E.I. Andreikov (2016), "Raw materials for carbon materials based on coke-chemical products and thermal dissolution of coal", *Chemistry for Sustainable Development*, **24**, pp.317-323.
- [7] N. Soni, et al. (2013), "A study on the effect of heat treatment temperature on mesophase development in coal tar pitch", *AIP Conference Proceedings*, **1538**, pp.141-145.
- [8] Phiciato, Ika Monika, Arie Hardian (2018), "Heat treatment of pitch obtained from atmospheric fixed-bed coal gasification", *Indonesian Journal of Chemistry*, **18**(3), pp.560-565.
- [9] A. Tolbin, et al. (2012), "Pyrolytic sealing of porous carbon-carbon composite materials", *Inorganic Materials*, **48**(12), pp.1331-1339.
- [10] A.V. Nasibulin, et al. (2017), "Effect of pitch modification on the density of carbon-carbon composite materials", *Refractories and Industrial Ceramics*, **58**, pp.74-77.