



Nghiên cứu gốm cacbon từ bã thải vỏ điều và chất kết dính nhựa phenolic

Research Carbon Ceramic from Cashew Nut Shell Waste and Phenolic Resin Binding Agent

Kiều Đỗ Trung Kiên^{1*}, Nguyễn Vũ Uyên Nhi¹, Huỳnh Ngọc Minh¹, Đỗ Quang Minh^{1*}

¹Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: kieudotrungkien@hcmut.edu.vn, mnh_doquang@hcmut.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/4/2021

Accepted: 25/8/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Carbon Ceramic; Woodceramics;
Liquefied wood.

ABSTRACT

In this study, carbon ceramics were fabricated from cashew nut shell waste and phenolic resin. The used phenolic resin in the research was also made from cashew nut shell waste by liquefied wood methods. The sintered degree of carbon ceramics was assessed through physical properties such as bending strength, porosity, and density. The functional groups, phases and microstructure of carbon ceramics were determined by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) methods. The results indicated that it was possible to sinter to form carbon ceramics at a low temperature (900°C). Carbon ceramics which were sintered at 900°C had a bending strength of 65.29 MPa, a porosity of 24.17%, and a density of 1.2 g/cm³. The results of phase composition analysis showed that the main phase component of carbon ceramics was amorphous carbon. In addition, phase also appeared the cristobalite mineral. The results of microstructure analysis showed that the carbon ceramics were sintered. However, pores still appeared in the ceramic structure.

Giới thiệu chung

Gốm cacbon là loại gốm đã được nghiên cứu phát triển từ những năm 1970 [1]. Gốm cacbon thông thường được tổng hợp bằng cách nung kết khối cacbon vô định hình hoặc cacbon graphite ở nhiệt độ cao. Với thành phần chính là nguyên tố cacbon, gốm cacbon thường được ứng dụng làm vật liệu chịu nhiệt độ cao [2], vật liệu gia cường [3], vật liệu làm điện cực [4], vật liệu y sinh [5], ...

Trong các nghiên cứu trước đó, vật liệu gốm cacbon thường được nung kết khối ở nhiệt độ rất cao (trên 1500°C) [6-8]. Nhiệt độ nung cao ảnh hưởng lớn đến

khả năng sản xuất và giá thành của gốm cacbon. Đây cũng là một trong những nguyên nhân làm các ứng dụng của gốm cacbon khó đến rộng rãi người tiêu dùng.

Để giải quyết vấn đề nhiệt độ nung, năm 1994 nhóm nghiên cứu của giáo sư Okabe đã nghiên cứu thành công gốm cacbon ở nhiệt độ thấp [9]. Đặc điểm của loại gốm cacbon này là được sản xuất từ nguồn nguyên liệu gốc gỗ và ông cũng đặt tên cho loại vật liệu này là gốm gỗ (woodceramics). Gốm gỗ là gốm cacbon được chế tạo bằng cách nung kết khối nguồn nguyên liệu gốc gỗ kết hợp với một loại nhựa nhiệt dẻo làm chất kết dính. Trong quá trình nung, nguyên

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.133>

liệu gốc gỗ và nhựa nhiệt dẻo sẽ phân huỷ nhiệt tạo cacbon, cacbon mới hình thành sẽ liên kết với nhau tạo thành sản phẩm gồm cacbon ở nhiệt độ trên 700°C. Nhờ nhiệt độ nung thấp, gồm cacbon sử dụng nguyên liệu gỗ hoàn toàn có thể được chế tạo dễ dàng với chi phí sản xuất thấp. Vì bản chất là vật liệu cacbon nên gồm gỗ cũng có thể được ứng dụng làm vật liệu điện tử [10], vật liệu chịu ma sát [11], vật chắn sóng điện từ [12], vật liệu y sinh [13], cảm biến áp suất [14], ...

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sẽ tiến hành chế tạo vật liệu gồm cacbon từ nguồn nguyên liệu bã thải vỏ điều với chất kết dính là nhựa phenolic. Bã thải vỏ điều là một phế phẩm của ngành sản xuất hạt điều với lượng thải ra hàng năm trên 240.000 tấn. Với mục tiêu xử lý nhiều nhất chất thải bã điều, nhựa phenolic trong nghiên cứu cũng được chế tạo từ chính bã thải vỏ điều theo công nghệ nhựa hoá gỗ [15].

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Bã thải vỏ điều sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ Bình Phước – Việt Nam. Bã thải vỏ điều được loại bỏ chất thải, làm sạch và nghiền thành bột. Kích thước hạt trung bình của bột bã điều sau nghiền được xác định bằng phương pháp laser là 67,6 μm (LA-920 Horiba). Thành phần hoá được xác định bằng phương pháp phổ tỉ lệ khối lượng đồng vị (Flash 2000 Thermo – Cao Đăng Tài Chính Hải Quang) cho thấy bã điều có hàm lượng C chiếm 53,59%, N chiếm 9,54%, H chiếm 8,84% và O chiếm 27,28% (theo khối lượng).

Nhựa phenolic cũng được chế tạo từ bã thải vỏ điều theo công nghệ nhựa hoá gỗ [16]. Theo đó, bột bã thải vỏ điều được trộn với phenol theo tỉ lệ khối lượng là 2/1 và được cho phản ứng ở 150°C trong 180 phút. Ngoài ra, để tạo thành nhựa nhiệt dẻo, quá trình tạo nhựa cũng sử dụng thêm chất xúc tác là axit sulphuric.

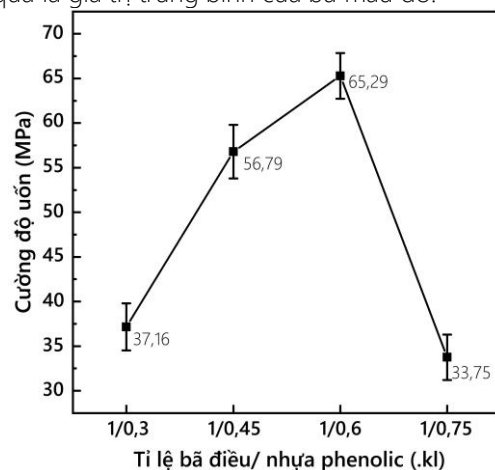
Bã thải vỏ điều và nhựa phenolic được trộn với nhau theo các tỉ lệ khối lượng bã thải/ nhựa phenolic là 1/0,3, 1/0,45, 1/0,6, 1/0,75. Hỗn hợp sau trộn được ép nóng tạo hình ở nhiệt độ 180°C dưới áp lực ép 2MPa. Mẫu sau tạo hình có kích thước 10*20*80mm được nung ở 900°C trong môi trường khí CO₂ với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút [17] để tạo gồm cacbon. Mẫu sau nung được xác định cường độ uốn theo tiêu chuẩn TCVN 6415-4:2016 bằng phương pháp uốn ba điểm trên thiết bị MOR/3ES. Khối lượng thể tích và độ xốp được xác định theo tiêu chuẩn ASTM C830-00 trên thiết bị ARKIS303. Thành phần nhóm chức được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên thiết bị Nicolet 6700 - Thermo. Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X

(XRD) trên thiết bị D2 Phaser - Bruker. Vi cấu trúc được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JSM-IT200 - Jeol.

Kết quả và thảo luận

Cường độ uốn, độ xốp và khối lượng thể tích

Cường độ uốn, độ xốp, khối lượng thể tích của các mẫu gồm cacbon từ bã thải vỏ điều ở các thành phần phối liệu khác nhau được trình bày ở hình 1 và hình 2. Kết quả là giá trị trung bình của ba mẫu đo.

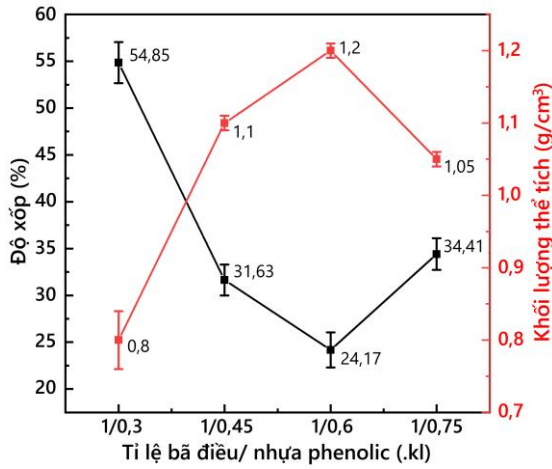


Hình 1: Cường độ uốn các mẫu

Cường độ uốn, độ xốp và khối lượng thể tích là những tính chất vật lý có thể dùng để đánh giá độ kết khối của sản phẩm gồm tạo thành. Khi độ kết khối tăng, độ bền uốn, khối lượng thể tích sẽ tăng và độ xốp sẽ giảm. Kết quả trên hình 1 và hình 2 cho thấy khi tăng hàm lượng nhựa phenolic, cường độ của mẫu gồm cacbon sẽ tăng. Độ kết khối tăng từ tỉ lệ 1/0,3 đến 1/0,6. Khi tăng lượng nhựa phenolic trong phối liệu, nhựa phenolic sẽ hình thành pha lỏng lấp các lỗ xốp giúp tăng cường độ cho mẫu gồm. Tuy nhiên khi tỉ lệ nhựa phenolic sử dụng quá nhiều (1/0,75), pha lỏng hình thành cản trở quá trình thoát khí làm cường độ của mẫu gồm cacbon giảm mạnh.

Trong các nghiên cứu trước, các nhóm nghiên cứu đã chỉ ra rằng nhựa phenolic đóng vai trò quan trọng trong việc kết khối gồm cacbon ở nhiệt độ thấp [18, 19]. Ngoài ra, khi nung, nhựa phenolic sẽ phân huỷ nhiệt tạo cacbon cứng, gỗ phân huỷ nhiệt tạo cacbon mềm [20, 21]. Trong đó, cacbon cứng đóng vai trò là pha nền liên kết các phần tử cacbon lại với nhau tạo nên độ kết khối cho gồm cacbon [20, 21]. Vì vậy, hoàn toàn có thể tạo gồm cacbon ở nhiệt độ thấp hơn 1500°C khi sử dụng nhựa phenolic trong nguyên liệu như là một chất liên kết. Tuy nhiên, nếu nhựa phenolic

sử dụng quá nhiều sẽ cản trở quá trình thoát khí trong giai đoạn phân huỷ nhiệt, độ xốp của mẫu tăng dần đến độ kết khối giảm.

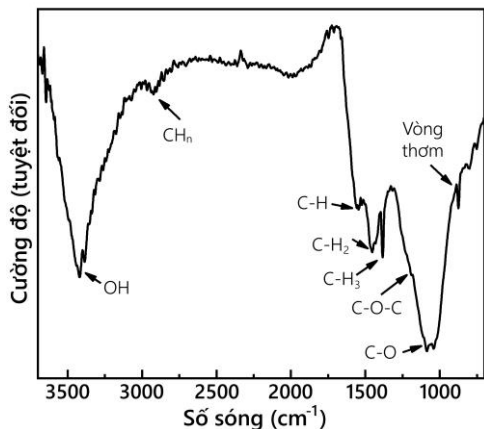


Hình 2: Độ xốp và khối lượng thể tích

Từ kết quả xác định cường độ uốn, khối lượng thể tích, độ xốp các mẫu gồm cacbon từ bã thải vỏ điều cho thấy thành phần tỉ lệ bã điều/ nhựa phenolic là 1/0,6 cho độ kết khối tốt nhất trong các mẫu khảo sát. Mẫu 1/0,6 có cường độ uốn đạt 65,29 MPa, khối lượng thể tích đạt 1,2 g/cm³ và độ xốp đạt 24,17%. Vì vậy, mẫu 1/0,6 sẽ được chọn để khảo sát thành phần nhóm chức, thành phần pha và vi cấu trúc thông qua các phương pháp FTIR, XRD và SEM.

Thành phần nhóm chức

Thành phần nhóm chức của mẫu 1/0,6 được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Phổ FTIR mẫu 1/0,6

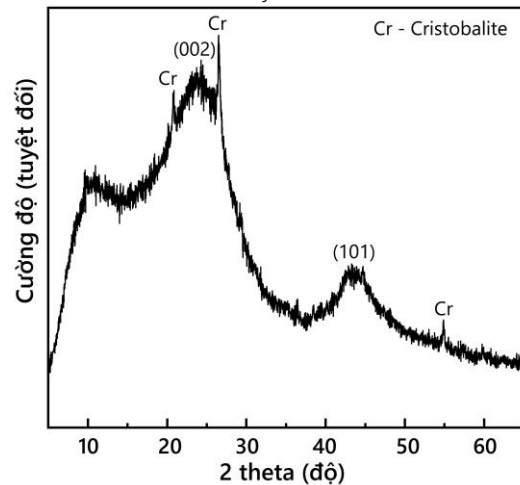
Kết quả phổ FTIR trên hình 3 cho thấy trong mẫu gồm cacbon có tạo thành ở 900°C xuất hiện các nhóm chức -OH tại vị trí 3100 - 3600cm⁻¹ [22], nhóm chức CH_n tại vị trí 2853 - 2925cm⁻¹ [23], nhóm chức C-H tại vị trí 1516cm⁻¹ [23], nhóm chức CH₂ tại vị trí 1468cm⁻¹ [24], nhóm chức CH₃ tại vị trí 1384cm⁻¹ [24], nhóm chức C-

O-C tại vị trí 1279cm⁻¹ [25], nhóm C-O của phenol tại vị trí 1114cm⁻¹ [26] và vòng thơm tại vị trí 874 - 881cm⁻¹ [26]. Các liên kết trên là liên kết đặc trưng của cacbon cứng và cacbon mềm hình thành sau quá trình phân huỷ nhiệt của nhựa phenolic và bã thải vỏ điều [20, 21].

Từ thành phần các nhóm chức cho thấy, trong mẫu gồm cacbon không chỉ có các liên kết cacbon với cacbon mà còn có sự xuất hiện của các liên kết cacbon với hydro, cacbon với oxy. Không như gồm cacbon từ nguyên liệu graphite, gồm cacbon từ nguyên liệu gốc gỗ thành phần vẫn tồn tại các liên kết C-O, C-O-C, C-H. Những liên kết này hình thành do quá trình phân huỷ nhiệt không hoàn toàn các thành phần của gỗ [17] và nhựa phenolic [21]. Trong đó, các liên kết cầu oxy (C-O, C-O-C) góp phần liên kết các phần tử cacbon giúp tạo cường độ cho sản phẩm gồm cacbon được tổng hợp ở nhiệt độ thấp [27].

Thành phần pha

Thành phần pha của mẫu gồm cacbon được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả phân tích giản đồ XRD được trình bày ở hình 4.



Hình 4: Giản đồ XRD mẫu 1/0,6

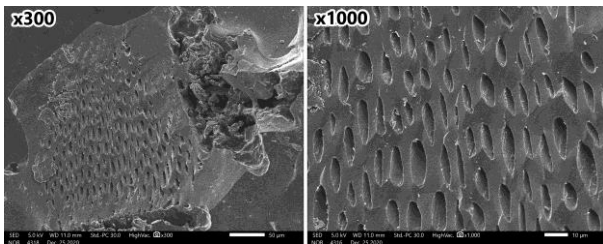
Kết quả phân tích thành phần pha cho thấy pha chủ yếu của gồm cacbon là pha vô định hình. Do nhiệt độ nung kết khối thấp (900°C), các phần tử C hình thành sau quá trình phân huỷ nhiệt chưa thể sắp xếp theo trật tự nên cacbon tồn tại chủ yếu ở dạng vô định hình. Tuy nhiên, trên giản đồ XRD vẫn thấy sự xuất hiện của hai vùng đỉnh đặc trưng cho cấu trúc graphite là (002) và (101). Đỉnh (002) đặc trưng cho khoảng cách của các lớp graphite và đỉnh (101) đặc trưng cho sự phát triển cấu trúc trên một mặt graphite. Với tinh thể graphite hoàn chỉnh, đỉnh (002) tại vị trí 2θ 26,5° và đỉnh (101) tại vị trí 2θ 41° có dạng đỉnh nhọn [28]. Với phổ hình 4 cho thấy đỉnh (002) và (101) ở dạng đỉnh tù,

kết quả cho thấy ở nhiệt độ nung 900°C vẫn hình thành dạng tinh thể graphite nhưng các tinh thể này có kích thước bé. Hay nói cách khác, gồm cacbon tổng hợp từ bã thải vỏ điều có sự tồn tại của các vùng vi tinh thể trên nền vô định hình.

Ngoài sự xuất hiện của cacbon vô định hình, trên giản đồ XRD còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho SiO₂ dạng thù hình cristobalite tại vị trí 2θ là 21,5°, 28,5°, 55° [29]. Do trong quá trình sinh trưởng và phát triển của mình, cây điều sẽ hút các khoáng chất trong đất thông qua rễ. Các khoáng chất này sẽ tồn tại ở những bộ phận khác nhau của cây. Khi nung tạo gồm cacbon, các thành phần khoáng này sẽ không mất đi mà tồn tại trong sản phẩm. Trong trường hợp này, khoáng chất thấy được trên giản đồ là SiO₂. Ở nhiệt độ cao, SiO₂ dưới tác dụng của các chất khoáng hóa trong thành phần bã thải vỏ điều sẽ biến đổi sang dạng tinh thể cristobalite [30]. Đây là nguyên nhân xuất hiện các đỉnh cristobalite trên giản đồ XRD của gồm cacbon.

Vi cấu trúc

Ảnh quan sát vi cấu trúc của mẫu 1/0,6 được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Ảnh vi cấu trúc mẫu 1/0,6

Từ ảnh SEM với độ phóng đại 300 lần với thước đo 50 μm cho thấy không còn xuất hiện các hạt phối liệu rời rạc mà các hạt này đã kết lại thành một khối. Kết quả cho thấy mẫu gồm cacbon từ bã thải vỏ điều đã kết khối tại nhiệt độ nung 900°C. Ảnh SEM với độ phóng đại 300 lần cũng cho thấy các lỗ xốp phân bố trong cấu trúc. Quan sát ảnh SEM ở độ phóng đại 1000 lần cho thấy các lỗ xốp này có dạng cấu trúc tương tự nhau, có đường kính trong khoảng 5 – 20 μm. Các lỗ xốp này chính là các lỗ xốp trong cấu trúc ban đầu của gỗ [31]. Trong giai đoạn đầu của quá trình nung, nhựa phenolic chảy lỏng ra. Tuy nhiên do nhựa nóng chảy có độ nhớt cao nên không thể xen vào các lỗ xốp trong cấu trúc của gỗ. Vì vậy, các lỗ xốp này vẫn còn lại trong cấu trúc sau quá trình nung.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã chế tạo thành công gồm cacbon từ bã thải vỏ điều và nhựa phenolic. Để tối ưu hoá quá trình xử lý bã thải vỏ điều, nhựa phenolic cũng được chế tạo từ bã thải vỏ điều theo công nghệ nhựa hóa gỗ. Nhờ sự có mặt của nhựa phenolic, gồm cacbon đã có thể kết khối ở nhiệt độ 900°C so với trên 1500°C như các loại gồm cacbon thông thường khác. Gồm cacbon tạo thành có cường độ uốn đạt 65,29 MPa, khối lượng riêng đạt 1,2 g/m³ và độ xốp đạt 24,17%. Phân tích vi cấu trúc bằng FTIR, XRD cho thấy ngoài cristobalite thì thành phần pha chính của gồm cacbon là cacbon vô định hình. Cacbon vô định hình tồn tại dưới dạng cacbon cứng và cacbon mềm. Trong đó, cacbon cứng với các liên kết oxy cầu (C-O, C-O-C) liên kết các phần tử cacbon là một trong những nguyên nhân giúp gồm cacbon có thể kết khối ở nhiệt độ thấp. Quan sát vi cấu trúc bằng SEM cho thấy các phần tử đã liên kết lại với nhau tạo nên độ kết khối cho gồm cacbon. Tuy nhiên trong cấu trúc của gồm cacbon vẫn còn tồn tại các lỗ xốp, các lỗ xốp này là các lỗ trong cấu trúc của bã thải vỏ điều còn lại sau quá trình phân huỷ nhiệt.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2019-20-27. Chúng tôi cũng xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ thời gian, phương tiện và cơ sở vật chất cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. D. Phillips, J. Mater. Sci. 9 (1974) 1847-1854. <https://doi.org/10.1007/BF00541756>
2. A. Pirogov, E. Leve, Y. R. Krass, V. Voronin, A. Tkachenko, E. Bulatnikov, L. M. Freidin, V. F. Kosinskii, Refractories 4 (1963) 398-400. <https://doi.org/10.1007/BF01285135>
3. G. Jenkins, C. Grigson, J. Biomed. Mater. Res. 13 (1979) 371-394. <https://doi.org/10.1002/jbm.820130304>
4. W. Blaedel, J. Wang, Anal. Chem. 51 (1979) 799-802. <https://doi.org/10.1021/ac50043a006>
5. G. J. Picha, P. Parks, Y. Nose, Jinko Zoki 3 (1974) 471-478.
6. H. Suzuki, T. Hase, T. Maruyama, J. Ceram. Assoc. 87 (1979) 430-433. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.87.1008_430

7. M. Kuzenkova, P. Kislyi, B. Grabchuk, N. Bodnaruk, J. Less Common Met. 67 (1979) 217-223. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90095-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90095-X)
8. G. Gnesin, A. Raichenko, Sov. Powder Metall+ 12 (1973) 383-389. <https://doi.org/10.1007/BF00791264>
9. T. Suda, N. Kondo, T. Okabe, J. Porous Mat. 6 (1999) 255-258. <https://doi.org/10.1023/A:1009644316468>
10. Y. Xianchun, S. Delin, J. Xiaoqin, H. Xiaofeng, S. Debin, W. Zhangheng, J. Mater. Sci. 55 (2020) 7760-7774.
11. T. X. Huang, Z. Li, Y. Q. Huang, Y. Li, and P. Xiao. 46(3) (2020) 2592-2601. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-020-04565-y>
12. K. Shibata, T. Okabe, K. Saito, T. Okayama, M. Shimada, A. Yamamura, R. Yamamoto, J. Porous Mat. 4 (1997) 269-275. <https://doi.org/10.1023/A:1009625322670>
13. X. C. Yu, D. L. Sun, D. B. Sun, Z. H. Xu, X. S. Li, Wood Sci Technol. 46 (2012) 23-31. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0390-y>
14. Y. Guo, S. Gao, W. Yue, C. Zhang, Y. Li, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 48594-48603. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b17966>
15. T. Hirose, T. Fujino, T. Fan, H. Endo, T. Okabe, M. Yoshimura, Carbon, 40 (2002) 761-765. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00197-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00197-X)
16. Q. M. Do, N. M. Huynh, V. U. N. Nguyen, N. T. H. Nguyen, D. T. K. Kieu, T. K. Pham, H. T. Nguyen, Defect Diffus. Forum 394 (2019) 103-108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.394.103>
17. K. D. T. Kien, P. DinhTuan, T. Okabe, D. Q. Minh, T. Van Khai, J. Ceram. Process. Res. 19 (2018) 472-478. <http://doi.org/10.36410/jcpr.2018.19.6.472>
18. T. Hirose, T. Fan, T. Okabe, M. Yoshimura, J. Mater. Sci. 36 (2001) 4145-4149. <https://doi.org/10.1016/S0008-6223%2801%2900197-X>
19. J. Qian, Z. Jin, J. Wang, Mater. Sci. Eng. A 368 (2004), 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.081>
20. H. M. Cheng, H. Endo, T. Okabe, K. Saito, G. B. Zheng, J. Porous Mat. 6(1999) 233-237. <https://doi.org/10.1023/A:1009684014651>
21. H. Iizuka, G. Kato, K. Igarashi, S. Shikano, J. Soc. Mater. Sci. Jpn 15 (1996) 1770-1772. <https://doi.org/10.2472/jsms.49.625>
22. N. Ahmed, A. Nagaty, O. H. E. Sayed, S. T. Ibrahim, O. Y. Mansour, Walter de Gruyter, 1982, 36(1), 29-35. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1982.36.1.29>
23. M. Aho, P. Kortelainen, J. Rantanen, V. Linna, J. Anal. Appl. Pyrol. 15 (1989) 297-306. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(89\)85042-9](https://doi.org/10.1016/0165-2370(89)85042-9)
24. H. Jiang, J. Wang, S. Wu, Z. Yuan, Z. Hu, R. Wu, Q. Liu, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 1527-1533. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.016>
25. C. Morterra, M. Low, Mater. Lett. 2 (1984) 289-293. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(84\)90134-4](https://doi.org/10.1016/0167-577X(84)90134-4)
26. Y. Huang, E. Ma, G. Zhao, Ind. Crop. Prod. 69 (2015) 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.002>
27. S. H. Jhi, S. G. Louie, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1710-1713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1710>
28. Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, Carbon 45 (2007) 1686 - 1695. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>
29. J. M. Elzea, I. E. Odom, Anal. Chim. Acta. 286 (1994) 107-116. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80182-7](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80182-7)
30. Y. Han, F. Pan, J. Tang, C. Zhou, Mater. Sci. Forum 686 (2011) 692-695. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.692>
31. J. Wang, IOP C. Ser. Earth Env. 769 (2021) 032030. <https://doi.org/10.1088/17551315%2F769%2F3%2F032030>