

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ỐNG NANO CACBON ĐA TƯỜNG HƯỚNG TỚI CẢI THIỆN NĂNG LƯỢNG TRUYỀN NHIỆT

RESEARCH TO USE MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES TO IMPROVE HEAT TRANSFER ENERGY

Nguyễn Tuấn Anh*, Lê Thế Hoài, Trần Thị Hương,
Tạ Minh Phúc, Nguyễn Hữu Đạt, Đỗ Ngọc Linh

TÓM TẮT

Ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) là một loại vật liệu có rất nhiều đặc điểm về cấu trúc cũng như tính chất nổi bật mà không một vật liệu có được. Có thể kể đến như độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt tốt hơn, độ bền cơ cao hơn so với các vật liệu thông thường, vì vậy MWCNTs đã được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực đã được áp dụng trong thực tế, đặc biệt là trong lĩnh vực truyền nhiệt. MWCNTs được sử dụng là một chất tản nhiệt rất tốt vì nó có khả năng hấp thụ nhiệt lượng do động cơ hay CPU tỏa ra. Tuy nhiên, với cấu trúc các ống graphene lồng vào nhau đồng trục đã làm cho vật liệu MWCNTs khá trơ về mặt hóa học nên việc sử dụng ngay vật liệu vào trong thực tế gây khó khăn. Vì vậy, cần phải biến tính MWCNTs, sử dụng axit mạnh như hỗn hợp H_2SO_4/HNO_3 hay bazơ mạnh KOH để gắn nhóm chức lên bề mặt của MWCNTs. Khi đó, độ hoạt động của vật liệu sẽ cao hơn và dễ dàng sử dụng trong các ứng dụng thực tiễn, từ đó chế tạo ra chất lỏng tản nhiệt có chứa mặt ống nano cacbon đa tường.

Từ khóa: Ống nano cacbon đa tường, nhiệt độ.

ABSTRACT

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are a type of material that has a lot of structural features as well as outstanding properties that no material is available. These include higher conductivity, better thermal conductivity, higher mechanical strength than conventional materials, so MWCNTs have been used in many fields that have been applied in practice, in particular, is in the field of heat transfer. The MWCNTs used are a very good heat sink because they are capable of absorbing the heat generated by the engine or CPU. However, with the structure of coaxial interlocking graphene tubes making the MWCNTs material quite chemically inert, the immediate use of the material actually makes it difficult. Therefore, it is necessary to denaturation of MWCNTs, use strong acids such as a mixture of H_2SO_4/HNO_3 or a strong KOH base to bind functional groups to the surface of MWCNTs. Then, the activity of the material will be higher and easy to use in practical applications, thereby creating heat dissipation fluid containing multi-walled carbon nanotubes.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, temperatures.

Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: anhnt@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 11/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 27/4/2019

Ngày chấp nhận đăng: 24/4/2020

1. MỞ ĐẦU

MWCNTs gồm nhiều lớp graphit cuộn lên nhau để tạo dạng ống. Có thể mô tả cấu trúc MWCNTs theo Russian doll: gồm những tấm graphit được xếp theo hình trụ đồng tâm và

theo Parchment: một tấm graphit đơn được cuộn quanh chính nó, tương tự cuộn da dê hoặc cuộn một tờ báo. Khoảng cách giữa các lớp MWCNTs gần bằng khoảng cách giữa các lớp graphene của graphit, xấp xỉ 0,33 nm, MWCNTs có độ dẫn nhiệt, điện và độ bền cơ cao [1]. Tuy nhiên do bề mặt MWCNTs khá trơ về mặt hóa học nên để sử dụng một cách hiệu quả một số công trình đã tiến hành biến tính bề mặt sử dụng các hóa chất như: HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH, Mo... [2-3]. MWCNTs được sử dụng rất rộng rãi trong chế tạo vật liệu nano bởi có nhiều tính chất quý, trong đó có các công trình nghiên cứu chế tạo chất lỏng nano có khả năng tản nhiệt lớn. Trước khi chế tạo chất lỏng nano có khả năng tản nhiệt, MWCNTs sẽ được biến tính hóa học hoặc hóa lý, gắn các nhóm -OH, -COOH lên bề mặt là phổ biến [4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng NaOH và H_2SO_4/HNO_3 để biến tính bề mặt MWCNTs với mục đích gắn nhóm chức -OH và -COOH lên. Sau đó MWCNTs đã biến tính được phân tán đồng đều vào hỗn hợp ethylene glycol/nước cất (EG/DW) bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt Las và phương pháp rung siêu âm trong 6 giờ ở 65°C.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Ống nano cacbon đa tường (Multi Wall Carbon Nanotubes-MWCNTs) của hãng Showa Denko (Nhật Bản). Được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa hơi chất xúc tác. MWCNTs có đường kính trung bình 40 - 45nm, chiều dài trung bình 3 và khối lượng riêng 0,08g/cm³. H₂O, ethylene glycol (C₂H₆O₂) (Trung Quốc). Kali hydroxit (Trung Quốc). Axit nitric (Trung Quốc). Axit sunfuric (Trung Quốc). Chất hoạt động bề mặt: Las (Linear alkyl benzen sulfonic acid) (Hoa Kỳ).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp biến tính MWCNTs bằng kali hydroxit (KOH)

1g MWCNTs được trộn với 200ml H₂O và dung dịch KOH 10M. Sau đó, hỗn hợp được rung siêu âm trong bể 1 giờ ở 65°C. Dung dịch sau xử lý được làm nguội đến nhiệt độ phòng và lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho tới khi pH = 7. MWCNTs đã xử lý bằng dung dịch KOH được sấy khô trong tủ sấy ở 50°C trong 12 giờ và sau đó cho trong hộp kín bảo quản trong bình hút ẩm để thu được vật liệu MWCNT biến tính gắn nhóm chức - OH

2.2.2. Phương pháp biến tính nano cacbon bằng axit nitric và axit sunfuric

MWCNTs cho vào bình cầu (250ml) dung dịch H₂SO₄/HNO₃ (tỉ lệ 3/1). Hỗn hợp khuấy trộn đều bằng máy khuấy cơ học ở 80°C trong 3 (giờ). Sau đó rung siêu âm trong 6 (giờ) ở 65°C. Sản phẩm ở dạng huyền phù thu được sau quá trình rung siêu âm sẽ được lọc, rửa để loại bỏ thành phần axit dư (đánh giá qua việc xác định pH). MWCNTs biến tính được sấy khô ở 80°C trong 24(h) để thu được MWCNTs - COOH.

Vật liệu MWCNTs được biến tính gắn nhóm chức -OH và -COOH sau đó MWCNTs biến tính được phân tán đồng đều vào hỗn hợp ethylene glycol/nước cất (Tỷ lệ EG/H₂O = 1/2) bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt Las và phương pháp rung siêu âm trong 6 giờ.

2.2.3. Các phương pháp phân tích vật liệu

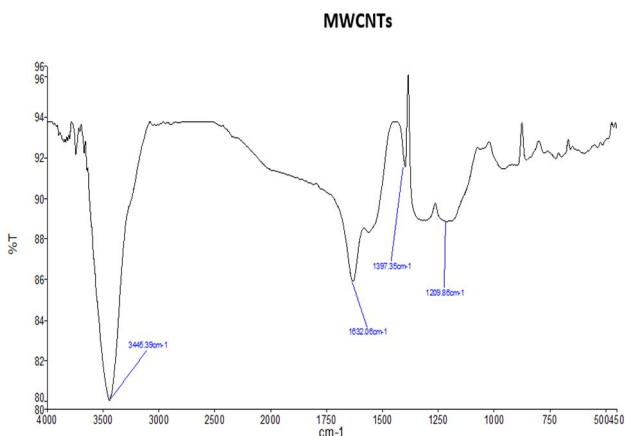
Máy hiển vi điện tử quét JSM - 6490 (JEOL - Nhật Bản) tại Hình SEM được chụp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ hồng ngoại IR của các mẫu được chụp trên máy Spectrum GX, độ phân giải 0,3cm⁻¹, dải phổ 370cm⁻¹ đến 10.000cm⁻¹ tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến tính MWCNTs bằng kali hidroxit (KOH)

Để xác định được ảnh hưởng của các dung dịch đến ống nano cacbon ta tiến hành nghiên cứu phổ đồ hồng ngoại của mẫu tổng hợp được.



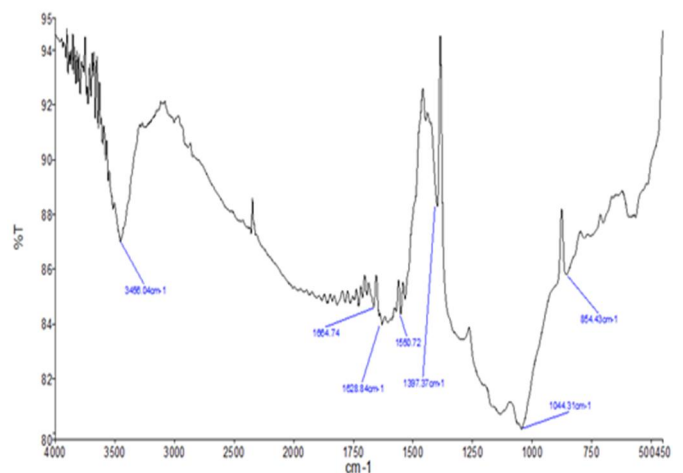
Hình 1. Phổ FTIR của vật liệu MWCNTs chưa được biến tính

Từ kết quả phổ FTIR, nhận thấy phân tích ghi nhận được từ phổ hồng ngoại (hình 1) của ống nano cacbon với dải sóng từ 400 - 4000cm⁻¹ cũng cho thấy trên hình ảnh phổ IR xuất hiện vạch phổ pic tại số sóng 3446cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết -OH tự do không tạo liên kết.

Trên phổ đồ hồng ngoại, băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1632cm⁻¹. Bên cạnh đó, băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O ở 1209cm⁻¹. Đối chiếu phổ đồ hồng ngoại của ống nano cacbon biến tính trong KOH (hình 2) với phổ đồ

hồng ngoại của ống nano cacbon ban đầu (hình 1) ta thấy trên phổ đồ hồng ngoại của ống nano cacbon biến tính bằng KOH đã thấy các pic đặc trưng của nhóm OH, CO có sự thay đổi rõ rệt. Có thể thấy, băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH ở 3466cm⁻¹ (độ dịch chuyển là 20cm⁻¹). Tương tự, băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O ở 1664cm⁻¹, còn trong vật liệu chưa biến tính, pic này tương ứng ở 1632cm⁻¹. Băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1628cm⁻¹. Băng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O ở 1044cm⁻¹.

MWCNTs-OH

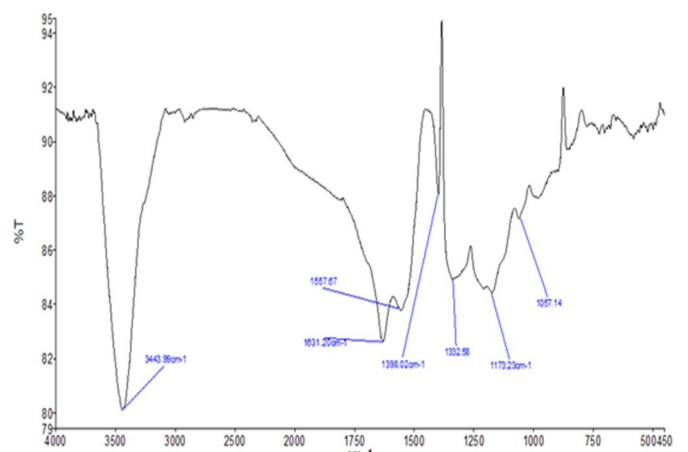


Hình 2. Phổ FTIR truyền qua của vật liệu CNTs biến tính trong KOH

Bên cạnh đó băng sóng nằm ở 854cm⁻¹ đặc trưng cho các liên kết của oxit kim loại hoặc nhóm halogen. KOH có ảnh hưởng đến ống nano cacbon, nhóm OH thể hiện rất đặc trưng trên phổ đồ hồng ngoại. Như vậy chứng tỏ đã hình thành các liên kết của nhóm -OH với MWCNTs.

3.2. Biến tính MWCNTs bằng dung dịch H₂SO₄/HNO₃ (tỉ lệ 3/1)

MWCNTs - COOH

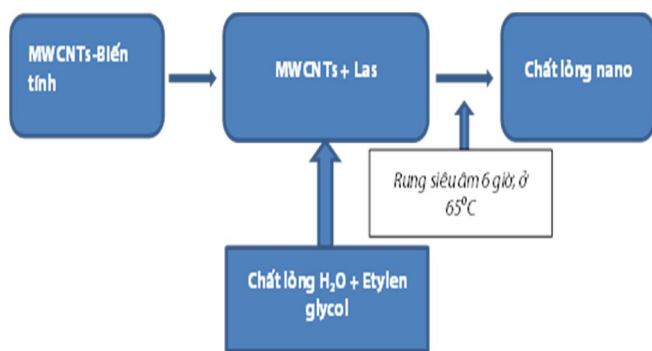


Hình 3. Phổ FTIR truyền qua của vật liệu CNTs biến tính trong H₂SO₄/ HNO₃

Đối chiếu phổ đồ hồng ngoại của ống nano cacbon biến tính trong axit (hình 3) với phổ đồ hồng ngoại của ống

nano cacbon ban đầu (hình 1) ta thấy trên phổ đồ hồng ngoại của ống nano cacbon biến tính bằng axit đã có sự thay đổi không nhiều nhưng cường độ pic đặc trưng cho nhóm CO thay đổi rõ nhất. Bảng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH của axit ở 3443cm^{-1} . Bảng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O ở 1631cm^{-1} . Bảng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1557cm^{-1} . Bảng sóng hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O ở 1173cm^{-1} . Điều này cho thấy việc sử dụng $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ đã có sự ảnh hưởng đến vật liệu ban đầu, cụ thể là gắn được nhóm chức -COOH. Dựa vào hình ảnh phổ đồ pic OH (chân rộng, xấu) và các tín hiệu rõ nét của C=O và C-O nên thấy rõ được rằng nhóm OH của gốc -COOH.

3.3. Phân tán MWCNTs trong chất lỏng tản nhiệt



Hình 4. Chế tạo chất lỏng nano

MWCNTs có kích thước nano, khi phân tán vào các dung môi thường kết tụ cục bộ đám nhỏ do tương tác Vandervan, vì vậy ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu. Việc biến tính ống nano cacbon đa tường là rất quan trọng để phân tán tốt trong các dung môi và vật liệu nhằm nâng cao tính chất của vật liệu chế tạo được.

Gắn nhóm chức -OH và -COOH lên bề mặt ống nano cacbon đa tường làm tăng khả năng tương tác điện, tương tác điện bề mặt với các điện tích, nhóm phân cực. Hơn nữa chất hoạt động bề mặt giữa chất lỏng với MWCNTs làm tăng mức độ phân tán vào chất lỏng, giảm các hiện tượng kết tụ cục bộ.

4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu gắn nhóm chức -OH, -COOH lên bề mặt ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) bằng phương pháp khuấy cơ học kết hợp rung siêu. Phương pháp phân tích FTIR đã chứng minh nhóm chức -OH; -COOH được gắn kết trên bề mặt của MWCNTs.

- Đã chế tạo dung dịch nano trên cơ sở: MWCNTs - OH; MWCNTs - COOH và hỗn hợp EG/DW bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt Las, với phương pháp rung siêu âm thời gian 6 giờ ở 65°C . Định hướng ứng dụng làm chất lỏng nano tản nhiệt trong công nghiệp điện tử.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi để hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Sameer S. Rahatekar, Mauro Zammarano, Szabolcs Matko, Krzysztof K. Koziol, Alan H. Windle, Marc Nyden, Takashi Kashiwagi, Jeffrey W. Gilman, 2010. *Effect of carbon nanotubes and montmorillonite on the flammability of epoxy nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, pp. 870-879.

[2]. Xiuping Wang, Zilin Zhou and Fangfang Chen, 2017. *Surface Modification of Carbon Nanotubes with an Enhanced Antifungal Activity for the Control of Plant Fungal Pathogen*. Materials (Basel) 10(12): 1375.

[3]. Mohd Junaedy Osman, Wan Md Zin Wan Yunus, Keat Khim Ong, Noor Azilah Mohd Kasim, Siti Hasnawati Jamal, Mansor Ahmad, Nor Azowa Ibrahim, 2016. *Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotube Using Double-Chained Quaternary Ammonium Bromide*. Key Engineering Materials, Vol. 701, pp. 18-22.

[4]. Nguyễn Thị Hương, 2015. *Nghiên cứu ứng dụng ống nano cacbon trong chất lỏng tản nhiệt cho linh kiện điện tử công suất lớn*. Luận văn thạc sỹ khoa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Tuan Anh, Le The Hoai, Tran Thi Huong, Ta Minh Phuc, Nguyen Huu Dat, Do Ngoc Linh
Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry