

TỔNG HỢP CACBON NANO ỐNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỤ HÓA HỌC TRONG PHA HƠI SỬ DỤNG ETHANE LÀM NGUỒN CACBON

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD FROM ETHANE

Trương Hữu Trì

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; Email: thtri@dut.udn.vn

Tóm tắt - Cacbon nano ống (CNTs) đã được quan tâm bởi cộng đồng khoa học kể từ thời điểm công bố kết quả của hai nhóm nghiên cứu S. Iijima và D.S. Bethune vào năm 1993. Nhờ vào những tính chất ưu việt của CNTs mà chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD) là phương pháp thường được sử dụng trong tổng hợp CNTs vì có nhiều ưu điểm. Ở nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng phương pháp CVD với nguồn cacbon là ethane và xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃ để tổng hợp CNTs. Đánh giá tính chất của sản phẩm thu được bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như hấp phụ đẳng nhiệt nitơ lỏng và tính toán bề mặt riêng theo phương pháp BET, XPS, SEM và TEM. Ảnh hưởng của việc sử dụng khí mang lên tính chất sản phẩm cũng đã được khảo sát.

Từ khóa - CNTs; Phương pháp CVD; xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃; phổ quang điện tử tia X (XPS); BET; kính hiển vi điện tử quét (SEM); kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

1. Giới thiệu chung

Cacbon nano ống (CNTs) được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1991 bởi S. Iijima [1], nhưng đến 1993 thì chúng mới được tổng hợp bởi hai nhóm nghiên cứu của S. Iijima [2] và D.S. Bethune cùng các cộng sự [3]. Từ thời điểm đó đến nay, loại vật liệu này đã thu hút mạnh mẽ sự đầu tư nghiên cứu và ứng dụng của các nhà khoa học cũng như sản xuất công nghiệp nhờ vào những tính chất hóa lý ưu việt của CNTs [4]. Trong thực tế, đã có nhiều nghiên cứu được công bố về việc sử dụng CNTs trong vật liệu composite [5], thiết bị điện tử, làm chất mang xúc tác, lưu trữ năng lượng, làm sạch nước [6, 7]. Cacbon nano ống có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như sử dụng hồ quang điện [8], cắt bằng tia laser [9] hay kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD : Chemical Vapor Deposition) các hợp chất có chứa cacbon với sự có mặt của xúc tác kim loại [10]. Trong những phương pháp trên thì phương pháp CVD thường được sử dụng vì có nhiều ưu điểm như nhiệt độ tiến hành của quá trình thấp hơn so với hai phương pháp pháp còn lại, dễ triển khai ở quy mô lớn và giá thành thấp hơn [4].

Phương pháp CVD có thể sử dụng nhiều nguồn cacbon khác nhau. Các nguồn này có thể tồn tại ở cả 3 trạng thái khí, lỏng và rắn [11-13]. Quá trình thực hiện có thể tiến hành với chất xúc tác là các kim loại chuyển tiếp như sắt (Fe), coban (Co). Các chất xúc tác có thể được dùng trực tiếp hoặc đưa lên trên các chất mang khác nhau như oxide nhôm, oxide silic [14-16]. Với sự đa dạng về nguồn cacbon sử dụng, chất xúc tác, chất mang cùng với nhiệt độ và cách tiến hành tổng hợp thì tính chất của sản phẩm thu được cũng thay đổi trong phạm vi rất rộng [17, 18].

Trong khuôn khổ của bài báo này, các kết quả về tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD, sử dụng ethane (C₂H₆) như nguồn cacbon và sắt (Fe) trên chất mang

Abstract - Carbon nano tubes (CNTs) have been attracted by the scientific community since the time of publications of two research groups S. Iijima and D.S. Bethune in 1993. Due to their novel properties, CNTs have been applied in many different areas during the last decades. The chemical vapor deposition (CVD) is one of the methods often used to synthesize CNTs thanks to its advantages. In this present work, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized from ethane with Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. The morphology and properties of the final CNTs were characterised by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, the results also show the influence of the carrier gas on the quality of CNTs products.

Key words - CNTs; CVD method; Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst; XPS; BET; SEM; TEM.

gamma oxide nhôm (γ -Al₂O₃) làm chất xúc tác sẽ được trình bày cùng với các kết quả của một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như xác định bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ nitơ, xử lý số liệu theo lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller), quang phổ điện tử tia X (XPS: X - ray photoelectron spectroscopy), kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscopy), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM : Transmission Electron Microscopy). Qua đó, có thể khảo sát tính chất, hình thái bề mặt và vi cấu trúc của CNTs thu được.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp xúc tác

2.1.1. Nguyên vật liệu ban đầu

Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối nitrat sắt (Fe(NO₃)₂·9H₂O) có độ tinh khiết trên 98%; chất mang được sử dụng là γ -Al₂O₃ (CK 300B Ketjen) có bề mặt riêng 220 m².g⁻¹, chất mang có dạng ép đùn có đường kính 1 mm và chiều dài 3 mm sẽ được nghiền nhỏ nhằm thu được các hạt có kích thước nằm trong khoảng 40-80µm.

2.1.2. Quá trình tổng hợp xúc tác

Xúc tác được chuẩn bị bằng phương pháp tẩm ướt theo bốn công đoạn sau:

- Đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang;
- Sấy khô nhằm mục đích đuổi dung môi;
- Nung nhằm mục đích chuyển muối sang dạng ôxít tương ứng;
- Khử ôxít về kim loại tương ứng. Giai đoạn này được thực hiện ngay trong thiết bị tổng hợp CNTs nhằm tránh cho Fe bị ôxy hóa trở lại nếu bị tiếp xúc với không khí.

Chi tiết của quá trình tổng hợp xúc tác được trình bày ở công bố trước đây của chúng tôi [19].

2.2. Tổng hợp cacbon nano ống bằng phương pháp CVD

2.2.1. Quá trình tổng hợp

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là các khí ethane, hydro và argon được không chế trước khi đi vào hệ thống phản ứng. Chất xúc tác Fe/ γ - Al_2O_3 (20% khối lượng) đặt trong chiếc thuyền làm bằng gốm rồi đặt vào trong ống quartz đã được đặt trong lò gia nhiệt. Khí argon (với lưu lượng 60ml/phút) được sử dụng để đuổi không khí trong hệ thống, sau đó khí argon được thay bằng khí hydro (với lưu lượng 100ml/phút) và tiến hành nâng nhiệt độ của hệ thống lên nhiệt độ khử xúc tác ở 400°C. Quá trình khử được thực hiện trong 2 giờ. Sau khi kết thúc, nhiệt độ của hệ thống được nâng lên đến nhiệt độ của quá trình tổng hợp (750°C), và khi đã đạt nhiệt độ mong muốn thì hỗn hợp khí tổng hợp (C_2H_6 , Ar, H_2) sẽ được đưa vào theo một tỷ lệ mong muốn. Quá trình tổng hợp được tiến hành trong 2 giờ, sau đó hỗn hợp khí tổng hợp sẽ được thay bằng khí argon và hệ thống sẽ được làm lạnh đến nhiệt độ môi trường.

2.2.2. Giai đoạn làm sạch sản phẩm

Sau quá trình tổng hợp, xúc tác Fe/ γ - Al_2O_3 nằm lại trong sản phẩm thu được, do đó cần phải loại bỏ chúng nhằm tăng độ tinh khiết cho sản phẩm. Quá trình này được tiến hành theo hai giai đoạn, đầu tiên là loại bỏ Al_2O_3 bằng dung dịch NaOH (5M) ở 110°C trong thời gian 24 giờ. Sản phẩm được rửa bằng nước cất cho đến khi trung hòa rồi chuyển sang giai đoạn loại bỏ Fe bằng dung dịch nước cường thủy ở 110°C trong thời gian 17 giờ. Cuối cùng, sản phẩm được rửa bằng nước cất rồi sấy khô ở 110°C.

2.3. Đánh giá tính chất và vi cấu trúc của CNTs

Sử dụng quang phổ điện tử tia X (XPS) để phân tích thành phần nguyên tố trong sản phẩm thu được, đồng thời qua đó cho phép xác định mức độ loại bỏ chất mang và xúc tác trong sản phẩm sau các quá trình xử lý làm sạch. Bề mặt riêng cùng sự phân bố kích thước của mao quản được xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt Nitơ lỏng ở nhiệt độ âm 196°C, trên thiết bị Tristar 3000. Hình thái bề mặt CNTs được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JEOL 6700-FEG, còn vi cấu trúc của sản phẩm sẽ được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị TOPCON 022-B UHR.

3. Kết quả và thảo luận

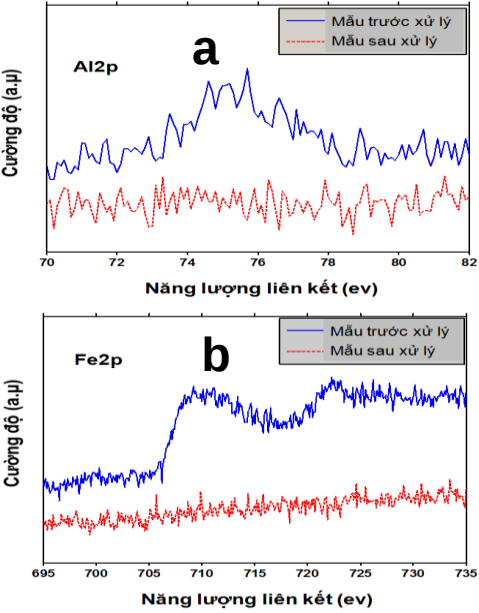
Trước hết chúng tôi tiến hành quá trình tổng hợp CNTs ở 750°C với tỷ lệ khí H_2 và C_2H_6 là 2 : 1 (ký hiệu là M1) với lưu lượng cụ thể được trình bày ở bảng 1. Sản phẩm thu được sẽ đưa đi làm xử lý bằng NaOH và nước cường thủy như đã trình bày ở trên (mục 2.2.2). Kết quả phân tích nguyên tố Al và Fe bằng XPS của M1 trước và sau khi xử lý làm sạch CNTs được trình bày trên hình 1.

Bảng 1. Điều kiện tiến hành phản ứng và giá trị bề mặt riêng thu được

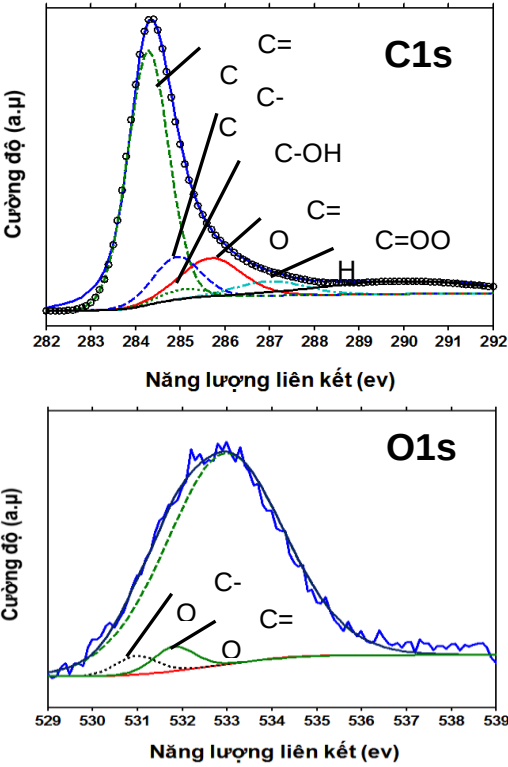
Mẫu thí nghiệm	M1	M2	M3
Lưu lượng khí (ml/phút)			
C_2H_6	50	50	50

H_2	100	0	100
Ar	0	100	100
Bề mặt riêng BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	148	198	206

Từ kết quả này cho thấy Al_2O_3 và Fe hầu như đã bị loại hoàn toàn khỏi sản phẩm CNTs thu được sau quá trình làm sạch.



Hình 1. Giản đồ XPS thu được khi phân tích thành phần Al (a) và Fe (b)



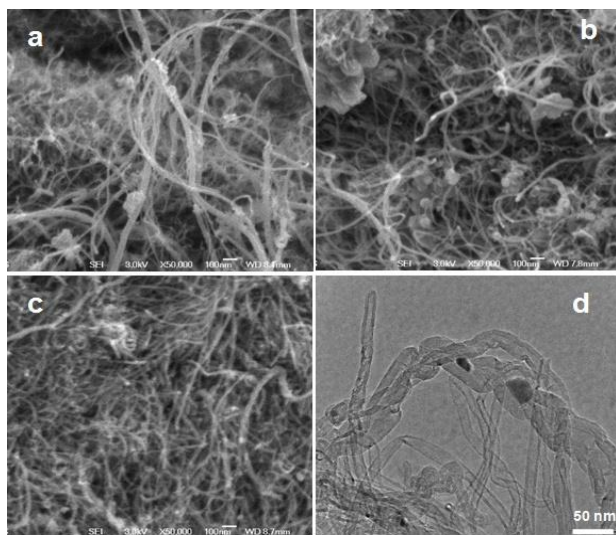
Hình 2. Giản đồ XPS thu được khi tiến hành tách pic đối với C1s và O1s

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cacbon và

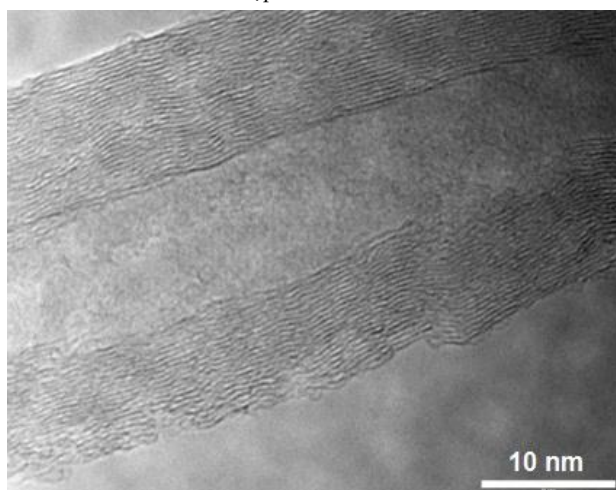
oxy trong mẫu cho thấy có một hàm lượng oxy (3,71% khối lượng) nằm trong CNTs thu được. Sự có mặt của oxy trong cấu trúc của CNTs có thể do sự có mặt của chúng trong các nguồn khí tổng hợp hoặc có thể do quá trình xử lý làm sạch sau khi tổng hợp mà đặc biệt là trong quá trình xử lý bằng nước cường thủy.

Ở hình 2 trình bày chi tiết về quá trình tách phổ XPS của cacbon (C1s) và oxy (O1s). Kết quả này cho thấy cấu trúc của CNTs được tạo thành từ một phần lớn là các liên kết C=C trong lai hóa sp^2 và một phần còn lại là liên kết C-C trong lai hóa sp^3 và các liên kết C-'O' như C=O, C-O. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã được công bố [20].

Nhằm xem xét sự ảnh hưởng của khí mang cũng như tỉ lệ của C_2H_6 trong dòng khí tổng hợp, 02 thí nghiệm M2 và M3 ở cùng nhiệt độ (750°C) với thành phần khí như trình bày trong bảng 1 đã được tiến hành.



Hình 3. Ảnh chụp SEM của các mẫu (a, b, c) ;
d ảnh chụp TEM của mẫu M3



Hình 4. Ảnh chụp TEM của mẫu M3

Kết quả đo bề mặt riêng cho thấy khi thay dòng H_2 bằng dòng Ar (mẫu M2) thì bề mặt riêng tăng lên một cách đáng kể còn khi sử dụng đồng thời cả 2 dòng khí này (mẫu M3) thì giá trị của bề mặt riêng tiếp tục tăng lên. Ảnh chụp SEM của 3 mẫu được trình bày trên hình 3 (a,

b, c theo thứ tự của các mẫu M1, M2 M3). Quan sát những ảnh chụp dễ dàng nhận thấy mẫu M2 cho kích thước đồng đều hơn mẫu M1, tuy nhiên ở mẫu này có một lượng đáng kể cacbon ở dạng vô định hình. Trong trường hợp mẫu M3, CNTs thu được có kích thước đồng đều hơn 2 mẫu còn lại và cacbon vô định hình hầu như rất ít. Kết quả này được quan sát rõ hơn trên ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua ở hình 3 d. Kết quả này cho thấy trong tổng hợp CNTs việc sử dụng khí mang làm giảm nồng độ cacbon trong môi trường tổng hợp có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng của sản phẩm thu được. Kết quả này cũng tương tự như kết quả được công bố bởi một số tác giả [21 - 23] khi tổng hợp CNTs với hỗn hợp có chứa H_2 hoặc N_2 .

Vì cấu trúc của mẫu M3 được quan sát rất rõ trên ảnh TEM với độ phóng đại lớn (Hình 4). Điều này cho thấy đường kính của ống CNTs vào khoảng 25-40 nm bao gồm 25-30 lớp khác nhau.

4. Kết luận

Ở nghiên cứu này tác giả đã thành công trong việc tổng hợp CNTs từ nguồn cacbon là C_2H_6 với xúc tác Fe/ γ - Al_2O_3 và đánh giá một số tính chất cũng như hình thái bề mặt và vi cấu trúc của sản phẩm thu được. Kết quả cũng cho thấy việc sử dụng khí mang để làm giảm nồng độ cacbon trong môi trường tổng hợp có ảnh hưởng lớn đến tính chất của sản phẩm thu được. Tuy nhiên đây mới là kết quả ban đầu vì vậy cần có thêm nhiều nghiên cứu để có thể giải thích được sự ảnh hưởng của dòng khí mang. Kết quả XPS cũng khẳng định phương pháp làm sạch đã loại bỏ được xúc tác Fe/ γ - Al_2O_3 ra khỏi sản phẩm CNTs.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphic carbon", *Nature*, Vol 354, (1991), pp. 56-58.
- [2] S. Iijima et al., "Single - shell carbon nanotubes of 1- nm diameter", *Nature*, Vol 363, (1993), pp. 603-605.
- [3] D.S. Bethune et al., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, Vol 363, (1993), pp. 605-607.
- [4] Takashi Onoe, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT", *Catalysis Communications*, Vol 8, Issue 4, (2007), pp. 701-706.
- [5] Chan Luo, Xiaolei Zuo, Lei Wang, Ergang Wang, Shiping Song, Jing Wang, Jian Wang, Chunhai Fan and Yong Cao, "Flexible Carbon Nanotube-Polymer Composite Films with High Conductivity and Superhydrophobicity Made by Solution Process", *Nano Lett.*, Vol 8, (2008), pp. 4454-4458.
- [6] S.G. Louie, in: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds.), "Carbon Nano-tubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", *Springer, New York*, 2001.
- [7] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 30, (2005), pp. 225.
- [8] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature*, Vol 358, (1992), pp. 220.
- [9] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett*, Vol 243, (1995), pp. 49.
- [10] S. Cui, C.Z. Lu, Y.L. Qiao, L. Cui, *Carbon*, Vol 37, (1999), pp. 2070.
- [11] W. Kim, H.C. Choi, M. Shim, Y.Li, D. Wang and H. Dai, "Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes", *Nano letters*, Vol 2, (2002), pp.703-708.
- [12] S.R.C. Vivekchand, L.M. Cele, F.L. Deepark, A.R. Raju and A. Govindaraj, "Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis", *Chemical Physics Letters*, Vol 386, (2004), pp. 313-318.
- [13] Q.Li, H.Yan, J. Zhang and Z. Lui, "Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor

- deposition”, *Carbon*, Vol 42, (2004), pp. 829-835.
- [14] Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, K.S. Nahm, “The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina”, *Synthetic Metals*, vol 122, (2001), pp. 443–447.
- [15] C. Klinke, J.M. Bonard and K.Kern, “Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotubes films”, *Surface Science*, Vol 492, (2001), pp. 195-201.
- [16] N.Su, B ; Zheng and J.Liu, “A scalable CVD method for the synthesis of single – walled carbon nanotubes with high catalyst productivity”, *Chemical Physics Letters*, Vol 322, (2000), pp. 321-326.
- [17] Y.T. Lee, N.S. Kim, J. Park, J.H. Han, Y.S. Choi, H. Ryu, H.J. Lee, *Chem. Phys. Lett*, Vol 372, (2003), pp. 853-859.
- [18] N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J.B. Nagy, *J. Mol. Catal. A: Chem*, Vol 181, (2002), pp. 57-62.
- [19] Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm, “Tổng hợp cacbon nano ống biến tính bằng nitơ sử dụng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi”, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, số 8(69)/2013, năm 2013, trang 106-111.
- [20] P.G. Savva, K. Polychronopoulou, V.A. Ryzkov, A.M. Efsthathiou, “Low-temperature catalytic decomposition of ethylene into H₂ and secondary carbon nanotubes over Ni/CNTs”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 93, (2010), pp. 314–324.
- [21] N.Q. Zhao, C.N. He, X.W. Du, C.S. Shi, “Amorphous carbon nanotubes fabricated by low-temperature chemical vapor deposition”, *Carbon*, Vol 44, (2006), pp. 1845–1869.
- [22] Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, K.S. Nahm, “The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina”, *Synthetic Metals*, Vol 122, (2001), pp. 443–447.
- [23] Xiaoshu Zeng, Xiaogang Sun, Guoan Cheng, Xiaosong Yan, Xianliang Xu, “Production of multi-wall carbon nanotubes on a large scale”, *Physica B*, Vol 323, (2002), pp. 330-332.

(BBT nhận bài: 20/03/2014, phản biện xong: 12/04/2014)