

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP LÊN ĐẶC TÍNH SẢN PHẨM CARBON NANO ỐNG BIẾN TÍNH BẰNG NITƠ

THE EFFECT OF SYNTHETIC CONDITIONS ON CHARACTERISTICS OF NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES

Lê Đức Nguu¹, Nguyễn Đình Lâm², Trương Hữu Tri^{2*}

¹Nghiên cứu sinh, Viện Công nghệ Công nghiệp Hàn Quốc, Hàn Quốc

²Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: thtri@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 03/3/2024; Sửa bài / Revised: 04/4/2024; Chấp nhận đăng / Accepted: 08/4/2024)

Tóm tắt - Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát sự thay đổi về hiệu suất và các đặc tính của N-CNTs như hình thái bề mặt, giá trị BET, độ ổn định oxy hóa theo nhiệt độ tổng hợp và thể tích NH₄OH. Trong khoảng nhiệt độ từ 600°C đến 750°C, hiệu suất thu sản phẩm đạt giá trị lớn nhất là 1015% khối lượng tại 710°C. Trong khi đó, kết quả ảnh chụp hiển vi điện tử quét và truyền qua đã khẳng định, vật liệu thu được là N-CNTs và đường kính N-CNTs có xu hướng tăng và ổn định khi nhiệt độ tổng hợp tăng. Giá trị diện tích bề mặt riêng có xu hướng giảm và ổn định dần khi nhiệt độ tổng hợp tăng. Độ ổn định oxy hóa của vật liệu tăng theo nhiệt độ tổng hợp. Bên cạnh đó, hiệu suất sản phẩm và giá trị BET khi được khảo sát theo thể tích NH₄OH có cùng xu hướng thay đổi, tăng dần khi lượng NH₄OH tăng từ 5 đến 10 ml, sau đó có xu hướng giảm xuống khi lượng NH₄OH tăng đến 20 ml.

Từ khóa - CVD; N-CNTs; SEM; TEM; TGA; BET.

1. Giới thiệu chung

Carbon nano ống (CNTs) là loại vật liệu carbon có nhiều tính chất ưu việt như tính chất quang học, cơ học, điện tử và nhiệt [1-3]. Vì vậy, chúng đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Khi CNTs sử dụng làm chất mang xúc tác thì chúng có ưu điểm là bề mặt riêng lớn, trở về mặt hóa học và gần như không có các vi mao quản nên hạn chế được các phản ứng phụ. Do vậy, CNTs đã được sử dụng làm chất mang xúc tác trong nhiều phản ứng hóa học [1]. Tuy nhiên, sau khi tổng hợp, bề mặt của CNTs nhẵn và không phân cực, đây là những tính chất không thuận lợi trong việc phân tán đồng đều pha hoạt tính xúc tác trên bề mặt chất mang. Nhằm khắc phục những nhược điểm vừa nêu, CNTs cần phải được xử lý để tạo ra nhiều nhóm chức có cực hay các khuyết tật trên bề mặt bằng cách sử dụng các chất oxy hóa tác dụng với CNTs [4] hoặc tiến hành đưa thêm các nguyên tố như nitơ, boron vào trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của vật liệu carbon ngay trong quá trình tổng hợp CNTs [5]. Trong đó, việc đưa các dị nguyên tố như nitơ, boron vào cấu trúc carbon nano là một trong những cách hiệu quả nhất để giải quyết các nhược điểm trên. Nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu nhằm đưa các nguyên tử nitơ vào mạng ống nano carbon như phương pháp sử dụng laser, hồ quang điện hoặc kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD) [5-7]. Kết quả

Abstract - In this study, the authors investigated the changes in the yield and properties such as morphology, BET values, oxidation stability of N-CNTs according to synthesis temperature and NH₄OH volume. In the temperature range from 600°C to 750°C, the product yield reached the maximum value of 1015 wt.% at 710°C. Meanwhile, the results of scanning and transmission electron microscopy confirmed that the obtained material was N-CNTs and the diameter of N-CNTs tended to increase and stabilize with increasing the synthetic temperature. The value of specific surface area tended to decrease and gradually stabilize as the synthetic temperature increased. The oxidation stability of the material increased with synthetic temperature. Besides, the yield and BET value of the product when investigated according to NH₄OH volumes had the same changing trend, increasing when the amount of NH₄OH increased from 5 to 10 ml, then tending to decrease when NH₄OH volume increased to 20 ml.

Key words - CVD; N-CNTs; SEM; TEM; TGA; BET.

cho thấy, tính chất điện tử, bề mặt được cải thiện và có khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là lĩnh vực xúc tác và pin nhiên liệu [8, 9].

Tính chất của vật liệu carbon nano ống được biến tính bằng nguyên tố nitơ (N-CNTs) phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp như nhiệt độ tiến hành quá trình, nguồn nguyên liệu ban đầu cũng như nồng độ carbon và nitơ trong môi trường phản ứng, chất xúc tác và thời gian tổng hợp [10-13]. Vì vậy, trong thực tế đã có một số kết quả nghiên cứu được công bố về sự thay đổi đặc tính của N-CNTs khi thay đổi điều kiện tổng hợp hay nguồn nguyên liệu ban đầu được sử dụng. Trong nghiên cứu của mình, tác giả Ram Manohar Yadav và cộng sự đã đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp trong khoảng từ 850°C đến 950°C lên quá trình tổng hợp N-CNTs khi sử dụng ferrocene và acetonitrile lần lượt là nguồn carbon và nitơ [11]. Kết quả cho thấy, đường kính của N-CNTs tăng lên khi nhiệt độ tổng hợp tăng. Trong khi đó, hàm lượng nguyên tố nitơ trong sản phẩm giảm khi tăng nhiệt độ phản ứng. Trong một thí nghiệm khác, nhóm tác giả Abdouelilah Hachimi [12] cũng sử dụng ferrocene và acetonitrile trong tổng hợp N-CNTs, nhóm tác giả đã chỉ ra rằng, hàm lượng nitơ trong CNTs tăng khi nhiệt độ tổng hợp tăng từ 700°C đến 800°C, sau đó sẽ giảm trong khoảng 800°C - 1000°C. Ở một nghiên cứu khác, tác giả Changduk Kim và cộng sự đã khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ NH₃

¹ Ph.D student, Korea Institute of Industrial Technology, Korea (Nguu Le Duc)

² The University of Danang - University of Science and Technology, Vietnam (Lam Nguyen Dinh, Tri Truong Huu)

đến sự hình thành N-CNTs [13]. Kết quả cho thấy, khi tỷ lệ khí NH₃ tăng từ 0 đến 30% thì tốc độ phát triển của N-CNTs giảm từ 50 nm/s xuống 5 nm/s. Ngoài ra, đường kính gần như đồng đều trong khoảng từ 10 nm đến 17 nm. Phân tích XPS và Raman sản phẩm N-CNTs thu được cho thấy, khi tỷ lệ NH₃ thấp, liên kết nitơ trong N-CNTs chủ yếu là pyrrolic và pyridin, dẫn đến tăng mức độ khuyết tật trong cấu trúc của sản phẩm. Tuy nhiên, khi tỷ lệ NH₃ tăng lên 30%, liên kết bậc bốn xuất hiện, nồng độ liên kết pyrrolic và pyridin đạt đến trạng thái bão hòa. Trong giới hạn của nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp là nhiệt độ và hàm lượng tiền chất nitơ đến đặc tính sản phẩm thu được. Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt nitơ bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng trường (TGA) được sử dụng nhằm đánh giá đặc tính sản phẩm N-CNTs.

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị xúc tác

2.1.1. Nguồn nguyên vật liệu

Trong nghiên cứu này, N-CNTs được tổng hợp từ khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) là nguồn carbon được cung cấp bởi Tổng công ty PVGas, đạt tiêu chuẩn TCVN 6486:2008, có thành phần chủ yếu là propane và butane, các hợp chất hydrocarbon được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-2163 (tương ứng với tiêu chuẩn TCVN 8360). Amoni hydroxit (NH₄OH) của Công ty hóa chất Đức Giang với hàm lượng NH₃ khoảng 23-25% khối lượng được sử dụng nhằm cung cấp nguồn nitơ cho phản ứng. Muối nitrat sắt (Fe(NO₃)₃.9H₂O, độ tinh khiết > 98%) được sử dụng làm tiền chất xúc tác trên chất mang γ -Al₂O₃ (CK 300B Kejen). Diện tích bề mặt riêng của chất mang γ -Al₂O₃ khoảng 220 m²/g ở dạng ép đùn có đường kính 1 mm, dài 3 mm, được nghiền và sàng để thu được bột mịn (kích thước khoảng 40-80 μ m). Khí H₂ (của hãng Cryotech) được sử dụng để khử tiền chất xúc tác ở dạng oxide thành kim loại tương ứng và pha loãng nồng độ LPG. Khí Ar được sử dụng để loại bỏ không khí khỏi lò phản ứng do Công ty DAGASCO cung cấp.

2.1.2. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt dung dịch Fe(NO₃)₃.9H₂O trên chất mang γ -Al₂O₃, hàm lượng của pha hoạt tính Fe bằng 20% khối lượng chất mang. Sau đó, tiền chất xúc tác được sấy khô ở 110°C trong 12 h để loại bỏ dung môi. Tiếp theo, mẫu được nung ở 350°C với thời gian 4h trong không khí nhằm chuyển muối sắt về dạng oxide. Quá trình khử oxide sắt được thực hiện trong hệ thống phản ứng CVD bằng dòng khí H₂ ở 400°C trong 2h để thu được sắt kim loại trên chất mang γ -Al₂O₃.

2.2. Tổng hợp N-CNTs

Hệ thống CVD được sử dụng để tổng hợp bao gồm một ống thạch anh (đường kính 42 mm và chiều dài 1600 mm) trong thiết bị gia nhiệt hình trụ. Khí Ar được sử dụng để loại bỏ không khí trong thiết bị phản ứng với lưu lượng 100 ml/phút trong 1 h, sau đó khí Ar được thay thế bằng khí H₂ (lưu lượng 100 ml/phút) và nâng nhiệt độ lên 400°C trong vòng 2 h nhằm khử tiền chất xúc tác ở dạng oxide về

dạng kim loại. Sau khi khử, khí Ar tiếp tục được đưa vào lò phản ứng để thay thế khí H₂ và hệ thống được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Khi hệ thống phản ứng đạt đến nhiệt độ mong muốn, khí Ar được thay thế bằng hỗn hợp LPG và H₂ (tỷ lệ % LPG/H₂=30/70) với lưu lượng 100 ml/phút, dòng khí hỗn hợp này được sạc vào bình đựng 100 ml dung dịch với hàm lượng thể tích NH₄OH xác định trước khi đi vào hệ thống tổng hợp, mục đích của quá trình sạc nhằm lôi kéo NH₄OH vào trong môi trường phản ứng. Ở nghiên cứu này, lưu lượng của các dòng khí được kiểm soát bằng lưu lượng kế. Quá trình tổng hợp kéo dài trong 2 h, sau khi tổng hợp xong, dòng khí Ar được dẫn vào hệ thống nhằm làm nguội thiết bị, đồng thời ngừng cung cấp nguồn khí tổng hợp. Sản phẩm tổng hợp được lấy ra khỏi hệ thống và tính toán hiệu suất thu sản phẩm. Hiệu suất sản phẩm được tính theo phương trình:

$$\%H = \frac{w_1 - w_2}{w_2} * 100 \quad (1)$$

Trong đó:

- H: Hiệu suất sản phẩm thu được;
- w₁: lượng mẫu sau tổng hợp (gam);
- w₂: lượng xúc tác trước khi tổng hợp (gam).

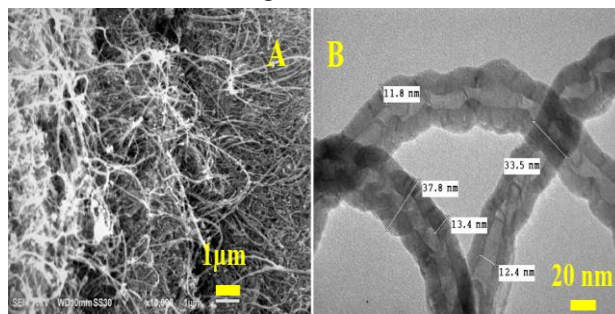
2.3. Đánh giá đặc tính sản phẩm

Diện tích bề mặt riêng của mẫu được xác định bằng quá trình hấp phụ-giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ lỏng và tính toán bằng phương pháp BET (Brunauer-Emmett-Teller) thông qua thiết bị ASAP 2020. Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning electron microscopy) 6010-PLUS/LV được sử dụng để đánh giá hình thái của vật liệu. Vi cấu trúc của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electron Microscope) 1010-JEOL. Nhằm xác định độ ổn định oxy hóa của vật liệu, các mẫu tổng hợp được phân tích nhiệt trọng trường TGA (Thermogravimetric Analysis) bằng thiết bị STA 6000 PerkinElmer với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút và lưu lượng dòng không khí là 20 ml/phút.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự hình thành của N-CNTs

Trước hết, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp mẫu ở nhiệt độ 650°C với nguồn nitơ là dung dịch được tạo ra từ 5 ml dung dịch NH₄OH với 95 ml nước cất. Sau quá trình tổng hợp vật liệu, sản phẩm được lấy ra, cân khối lượng và đánh giá đặc tính bằng các phương pháp hóa lý. Đầu tiên, sản phẩm được chụp ảnh SEM nhằm quan sát hình thái bề mặt và ảnh TEM để nghiên cứu vi cấu trúc. Ảnh chụp SEM và TEM được thể hiện trong Hình 1.



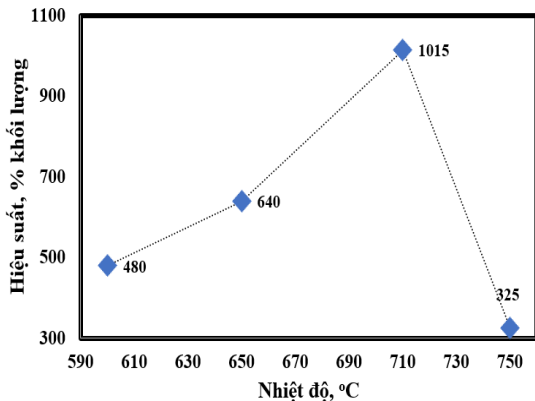
Hình 1. Ảnh SEM (A), TEM (B) của N-CNTs

Từ ảnh SEM ở Hình 1A có thể thấy, vật liệu tổng hợp có hình dạng như các sản phẩm tổng hợp CNTs trong công bố trước đây [13]. Ảnh TEM ở Hình 1B thể hiện vi cấu trúc của sản phẩm, quan sát ảnh chụp cho thấy sản phẩm được tạo thành từ các ống carbon nano nối lại có hình dạng như những đốt tre, đặc trưng vi cấu trúc của vật liệu CNTs được biến tính bằng nitơ. Ảnh chụp TEM cũng cho phép khẳng định đường kính ngoài của sản phẩm tương đối đồng đều và nằm trong khoảng từ 30 đến 40 nm. Ngoài ra, khi tiến hành phân tích bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) trên máy Multilab 200 (Thermo Electron) đối với sản phẩm thu được cho thấy, ngoài thành phần chính là carbon (96,86% khối lượng), oxy (2,13% khối lượng) thì nitơ cũng xuất hiện với một hàm lượng nhỏ (1,01% khối lượng). Kết quả này cho phép khẳng định sự thành công trong việc biến tính carbon nano ống bằng nitơ và được công bố trong nghiên cứu của cùng nhóm tác giả [14].

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến đặc tính của N-CNTs

Nhiệt độ là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến sự thay đổi các đặc tính sản phẩm. Vì vậy, nhóm tác giả đã tiến hành tổng hợp 04 mẫu tại các nhiệt độ lần lượt là 600°C, 650°C, 710°C, 750°C với cùng một lượng thể tích NH₄OH (5ml) và các điều kiện khác không thay đổi. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là M1, M2, M3, M4.

Hiệu suất thu sản phẩm tính theo công thức (1) được thể hiện trên Hình 2. Từ đồ thị cho thấy, hiệu suất tăng hơn gấp 2 lần khi nhiệt độ tăng từ 600°C đến 710°C. Tuy nhiên sau đó, hiệu suất lại giảm sâu khi tiếp tục gia nhiệt đến 750°C. Theo Kambiz Chizari [15], ở nhiệt độ cao, quá trình phân hủy nguồn carbon, tiền chất nitơ và sự hình thành N-CNTs diễn ra tốt hơn do thu được nhiều năng lượng hơn. Vì vậy, khối lượng sản phẩm được tăng lên. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ quá cao, khối lượng sản phẩm thu được thấp hơn. Điều đó có thể là do ở nhiệt độ cao, các pha hoạt tính xúc tác bị thiêu kết lại, dẫn đến sự hình thành dạng carbide kim loại không đóng vai trò của chất xúc tác, do đó làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

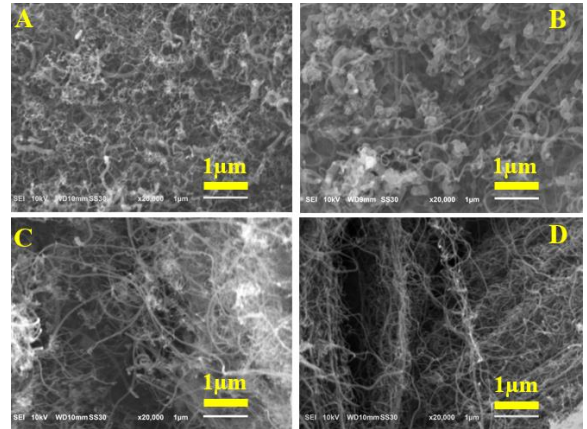


Hình 2. Sự thay đổi hiệu suất thu sản phẩm theo nhiệt độ phản ứng

Hình thái bên ngoài của N-CNTs đối với các mẫu khảo sát được đánh giá thông qua ảnh SEM với cùng mức độ phóng đại là 1 μ m. Kết quả được trình bày trong Hình 3.

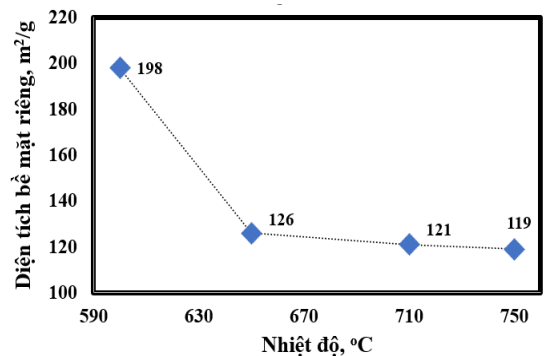
Quan sát ảnh SEM có thể thấy, kích thước của N-CNTs ở 600°C (Hình 3A) nhỏ hơn và độ dài ống carbon nano

cũng ngắn hơn so với kích thước ở các nhiệt độ còn lại được khảo sát. Nhiệt độ càng tăng, sự hình thành các ống carbon càng rõ nét hơn. Theo nghiên cứu [16] và [17], khi nhiệt độ phản ứng tăng, sự kết tụ của các hạt kim loại trở nên rõ ràng, do đó kích thước hạt kim loại tăng lên, dẫn đến đường kính của ống carbon nano càng trở nên lớn hơn.



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu M1 (A), M2 (B), M3 (C), M4 (D)

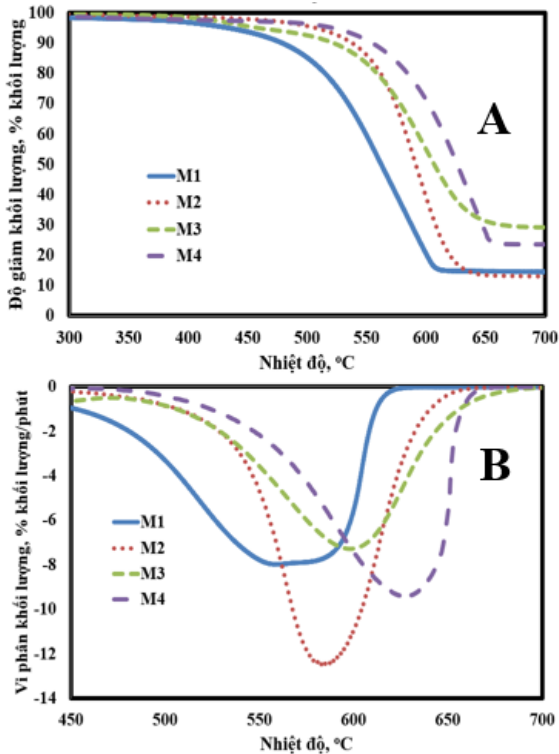
Ảnh hưởng của nhiệt độ lên giá trị bề mặt riêng BET đối với các mẫu được thể hiện ở giản đồ Hình 4. Từ kết quả ở Hình 4 có thể thấy, giá trị BET của vật liệu giảm dần từ 198 m²/g xuống 126 m²/g khi tăng nhiệt độ tổng hợp từ 600°C lên 650°C và sau đó có xu hướng ổn định dần. Theo công bố của Z.N. Tetana [18], có nhiều yếu tố để giải thích sự thay đổi về giá trị bề mặt riêng; Đó có thể là do sự thay đổi đường kính của N-CNTs thu được, sự hình thành các sản phẩm khác như N-CSs (nitrogen-doped carbon spheres) có bề mặt riêng thấp.



Hình 4. Sự thay đổi diện tích bề mặt riêng theo nhiệt độ

Để đánh giá tính ổn định oxy hóa của vật liệu thu được, nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích nhiệt trọng trường TGA. Sự thay đổi khối lượng mẫu theo nhiệt độ và vi phân khối lượng được thể hiện ở Hình 5. Từ giản đồ cho thấy, trong khoảng nhiệt độ được khảo sát, độ ổn định oxy hóa của vật liệu N-CNTs tăng dần theo nhiệt độ (Hình 5A). Từ Hình 5B có thể thấy, giá trị nhiệt độ mà tại đó, khối lượng vật liệu phân hủy cực đại (gọi tắt là giá trị nhiệt độ phân hủy cực đại) tăng dần từ 567°C đến 628°C khi nhiệt độ tổng hợp tăng từ 600°C đến 750°C. Kết quả về xu hướng thay đổi này tương tự với một kết quả đã được công bố trước đây của cùng nhóm tác giả [19] về sự thay đổi các đặc tính của C-CNFs theo nhiệt độ cũng như kết quả của nhóm tác giả Kambiz Chizari [15]. Việc tăng nhiệt độ tổng hợp sẽ làm tăng khả năng graphite hóa N-CNTs, làm giảm mức độ khuyết tật của vật

liệu. Do vậy, khả năng bền oxy hóa của vật liệu trong môi trường làm việc ở nhiệt độ cao cũng tăng lên.

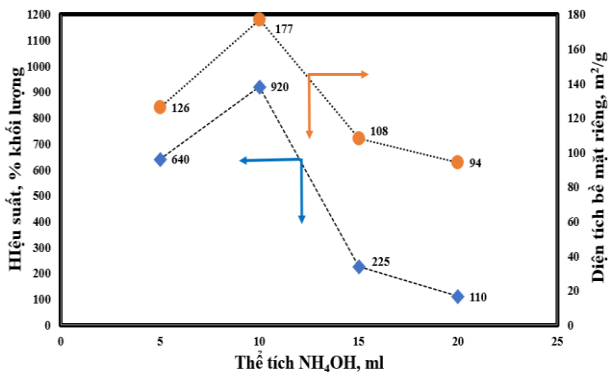


Hình 5. Giản đồ TGA của các mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch NH_4OH đến đặc tính của N-CNTs

Để tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng thể tích NH_4OH được sử dụng lên đặc tính sản phẩm, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp thêm 03 mẫu với lượng thể tích của NH_4OH trong 100 ml dung dịch tăng từ 5 ml lên 10 ml, 15 ml và 20 ml và mẫu thu được lần lượt được ký hiệu là M5, M6, M7. Nhiệt độ tổng hợp ở 650°C và các điều kiện khác không thay đổi.

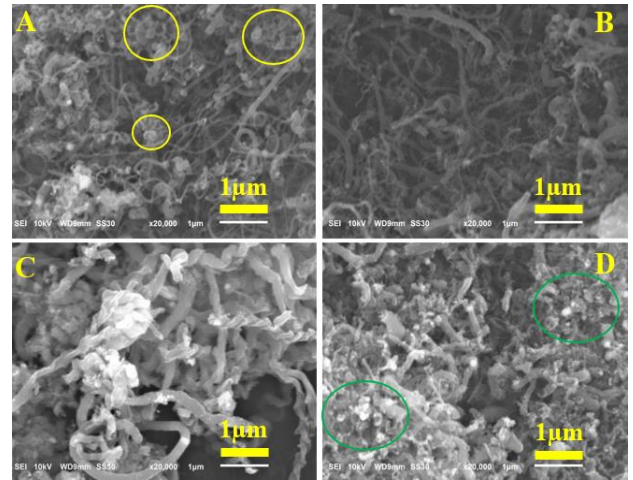
Sau khi tiến hành tổng hợp, các mẫu được thu lại và tính toán hiệu suất của sản phẩm. Hiệu suất thu sản phẩm và giá trị BET của N-CNTs theo thể tích nguồn nitơ được thể hiện trên Hình 6.



Hình 6. Sự thay đổi hiệu suất và giá trị BET của sản phẩm theo thể tích NH_4OH sử dụng

Quan sát đồ thị cho thấy, hiệu suất thu sản phẩm và giá trị bề mặt riêng BET thay đổi cùng xu hướng. Ban đầu, khi

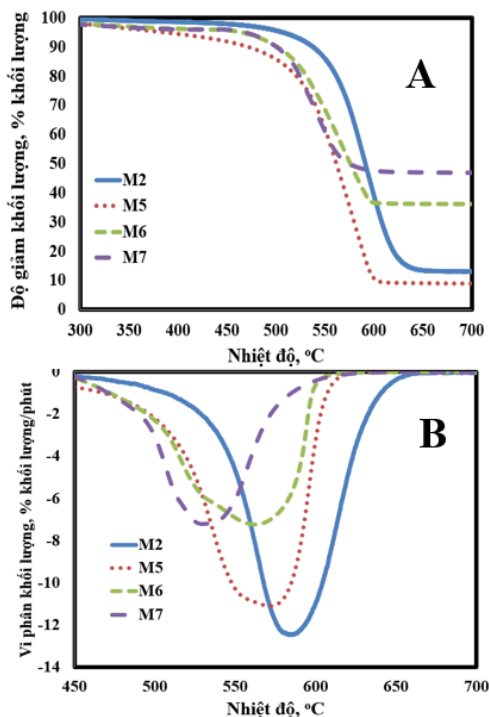
nồng độ thể tích NH_4OH tăng từ 5 ml đến 10 ml thì hiệu suất sản phẩm tăng lên rõ rệt, từ 640% khối lượng lên đến 920% khối lượng, bề mặt riêng cũng tăng tương ứng từ $126 \text{ m}^2/\text{g}$ lên $177 \text{ m}^2/\text{g}$. Khi tiếp tục tăng thể tích của dung dịch NH_4OH từ 10 ml đến 15 ml và 20 ml thì cả hiệu suất thu sản phẩm và giá trị bề mặt riêng BET của sản phẩm giảm mạnh. Để có thể hiểu rõ hơn, nhóm nghiên cứu đã tiến hành quan sát các sản phẩm thu được bằng ảnh chụp SEM. Kết quả thể hiện trên Hình 7.



Hình 7. Ảnh SEM của các mẫu M2 (A), M5 (B), M6 (C), M7 (D)

Từ ảnh SEM Hình 7A và 7B có thể thấy, đối với mẫu M2, bên cạnh N-CNTs còn có loại vật liệu carbon khác có hình thái như dạng hình cầu, đặc trưng cho thành phần N-CSs (nitrogen-doped carbon spheres) và các dạng khác có thể là dạng carbon vô định hình có bề mặt riêng thấp (Hình 7A) nên giá trị BET đối với mẫu M2 thấp hơn mẫu M5. Khi thể tích NH_4OH sử dụng tăng lên 15 ml và 20 ml thì kích thước N-CNTs tổng hợp lớn hơn nhiều so với khi tổng hợp ở 5 ml và 10 ml, do đó giá trị BET cũng giảm xuống. Bên cạnh đó, so sánh giữa mẫu M6 và M7 có thể thấy, khi lượng NH_4OH tăng lên đến 20 ml, sản phẩm thu được có thêm những dạng vật liệu khác với N-CNTs, đó có thể là các dạng carbon vô định hình (Hình 7D), nên giá trị BET của mẫu M7 thấp hơn M6. Kết quả thu được có xu hướng thay đổi tương tự như trong công bố của tác giả Edwin T. Mombeshora và cộng sự [20].

Đặc tính ổn định nhiệt cũng được khảo sát và kết quả phân tích nhiệt trọng trường được hiển thị ở Hình 8. Có thể thấy, khi thể tích NH_4OH sử dụng để tổng hợp vật liệu càng tăng thì độ ổn định nhiệt có xu hướng giảm dần. Từ Hình 8B có thể thấy, nhiệt độ phân hủy cực đại của mẫu M2 là 581°C , cao nhất trong 4 mẫu được khảo sát. Khi lượng NH_4OH tăng lên đến 20 ml thì giá trị nhiệt độ này giảm còn 531°C . Kết quả này có thể được giải thích thông qua sự phân tích mức độ khuyết tật của vật liệu bằng phương pháp Raman. Trong một số công bố trước đây [21, 22], việc tăng lượng tiền chất nitơ là nguyên nhân khiến mức độ khuyết tật cấu trúc của vật liệu tăng lên. Các kết quả khảo sát Raman cho thấy, tỷ lệ I_D/I_G tăng lên khi tăng hàm lượng tiền chất nitơ (tỷ lệ I_D/I_G đặc trưng cho mức độ graphite hóa của vật liệu, tỷ lệ càng tăng thì mức độ graphite hóa càng thấp). Do đó, khả năng ổn định của vật liệu trở nên thấp hơn. Vì vậy, độ bền oxy hóa của N-CNTs sẽ giảm xuống.



Hình 8. Giảm đồ TGA của các mẫu tổng hợp ở các thể tích NH_4OH khác nhau

4. Kết luận

Kết quả ở nghiên cứu cho thấy, điều kiện tiến hành tổng hợp như nhiệt độ, nồng độ nitơ trong môi trường phản ứng không những ảnh hưởng đến hiệu suất thu sản phẩm mà còn ảnh hưởng rất lớn đến các đặc tính như đường kính ống nano, giá trị bề mặt riêng BET và độ bền oxy hóa của N-CNTs. Tuy nhiên, để hiểu sâu hơn về ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp lên đặc tính sản phẩm, nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung vào phân tích sâu về cấu trúc của sản phẩm bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại như TEM để có thể khẳng định sự thay đổi về kích thước và cấu trúc của ống nano, hay phân tích phổ quang điện tử tia X (XPS) nhằm xác định thành phần và hàm lượng các nguyên tố, các nhóm chất có mặt trong sản phẩm, tạo tiền đề cho các nghiên cứu và ứng dụng của vật liệu trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. P. D. Jong and J. W. Geus, "Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications", *Catalysis Reviews*, vol. 42, no. 4, pp. 481-510, 2000.

[2] J. S. Im, S. J. Kim, P. H. Kang, and Y. S. Lee, "The improved electrical conductivity of carbon nanofibers by fluorinated MWCNTs", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 5, pp. 699-702, 2009.

[3] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 3739-3758, 2010.

[4] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1345-1367, 2010.

[5] C. P. Ewels, and M. Glerup, "Nitrogen doping in carbon nanotubes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no. 9, pp. 1345-1363, 2005.

[6] C. J. Lee, S. C. Lyu, H. W. Kim, and J. H. Lee, "Synthesis of bamboo-shaped carbon-nitrogen nanotubes using $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-Fe}(\text{CO})_5$ system", *Chemical physics letters*, vol. 359, no. 1-2, pp. 115-120, 2002.

[7] T. Onoe, S. Iwamoto, and M. Inoue, "Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT", *Catalysis Communications*, vol. 8, no. 4, pp. 701-706, 2007.

[8] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, and M. Antonietti, "Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@ carbon nitride catalyst in aqueous media", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 8, pp. 2362-2365, 2011.

[9] R. B. Sharma, D. J. Late, D. S. Joag, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes", *Chemical physics letters*, vol. 428, no. 1-3, pp. 102-108, 2006.

[10] A. Öztürk, and A. B. Yurtcan, "Synthesis of polypyrrole (PPy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 40, pp. 18559-18571, 2018.

[11] R. Yadav, P. Dobai, T. Shripathi, R. Katiyar, and O. Srivastava, "Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor", *Nanoscale research letters*, vol. 4, no. 3, pp. 197-203, 2009.

[12] A. Hachimi, et al., "Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes using injection-vertical chemical vapor deposition: effects of synthesis parameters on the nitrogen content", *Journal of Nanomaterials*, vol. 16, no. 1, pp. 425-433, 2015.

[13] C. D. Kim, H. R. Lee, and H. T. Kim, "Effect of NH_3 gas ratio on the formation of nitrogen-doped carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 183, pp. 315-319, 2016.

[14] T. H. Tri, "Using ammonium hydroxide in synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes", *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, vol. 62, no. 8, pp. 55-58, 2020.

[15] K. Chizari, A. Vena, L. Laurentius, and U. Sundararaj, "The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 68, pp. 369-379, 2014.

[16] H. Ming, D. Peiling, Z. Yunlong, G. Jing, and R. Xiaoxue, "Effect of Reaction Temperature on Carbon Yield and Morphology of CNTs on Copper Loaded Nickel Nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, pp. 1-5, 2016.

[17] W.Z.Li, J.G. Wen and Z.F. Ren, "Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Applied Physics A*, vol. 74, no. 3, pp.397-402, 2002.

[18] Z. N. Tetana, S. D. Mhlanga, G. Bepete, R. W. M. Krause, and N.J. Coville, "The Synthesis of Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Using an Fe-Co/ CaCO_3 Catalyst", *South African Journal of Chemistry*, vol. 65, pp. 39-49, 2012.

[19] T. H. Tri, "The effect of synthesis temperature on the carbon yield and characteristics of nanocomposite C-CNFs", *The University of Danang – Journal of Science and Technology*, vol. 18, no. 6, pp. 57-61, 2020.

[20] E. T. Mombeshora, A. L. L. Jarvis, P. G. Ndungu, B. P. Doyle, E. Carleschi, and V. O. Nyamori, "Some perspectives on nitrogen-doped carbon nanotube synthesis from acetonitrile and N, N-dimethylformamide mixtures", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 199, pp. 435-453, 2017.

[21] E. N. Nxumalo, V. O. Nyamori, and N. J. Coville, "CVD synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures", *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 693, no.17, pp. 2942-2948, 2008.

[22] E. M. M. Ibrahim et al., "Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content", *Diamond & Related Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 1199-1206, 2010.