

Nghiên cứu cơ chế phát triển ống nano cacbon đa thành từ nguồn acetylene trên hệ xúc tác Fe/Ni/Al₂O₃

- Nguyễn Thị Minh Nguyệt
- Cao Duy Vinh
- Lưu Tuấn Anh
- Vương Vĩnh Đạt
- Lê Văn Thăng

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 3 tháng 1 năm 2014)

TÓM TẮT

Công trình nghiên cứu này mô tả các kết quả nghiên cứu về cơ chế phát triển của ống nano cacbon đa thành (MWNTs) trên hệ xúc tác Fe/Ni/Al₂O₃ bằng phương pháp T-CVD từ nguồn khí acetylene và nhiệt độ tối ưu cho quá trình tổng hợp. Kết quả phân tích bằng phổ Raman đã được sử dụng để so sánh mức độ tinh thể hóa (graphit hóa) các mẫu MWNTs tổng hợp được trong khoảng nhiệt độ từ 400-750°C. Phương pháp đánh giá

TEM được sử dụng để xác định cơ chế phát triển MWNTs trên hệ xúc tác sử dụng. Sản phẩm ống nano cacbon đạt mức độ tinh thể hóa cao nhất tại nhiệt độ 650°C và có đường kính trong khoảng 10-20 nm. Sản phẩm sau khi tổng hợp được làm sạch bằng quy trình đơn giản gồm 2 bước: oxy hóa nhiệt và xử lý acid và được đánh giá chi tiết bằng các pháp phân tích TEM, SEM, TGA và Raman.

Từ khóa: Ống nano cacbon đa thành, khí acetylene, xúc tác, chất mang.

MỞ ĐẦU

Kể từ lần công bố đầu tiên vào năm 1991 bởi nhà khoa học người Nhật – GS Sumio Iijima [1], ống nano cacbon (CNTs) đã thu hút sự quan tâm to lớn của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới do các tính chất đặc biệt kỳ diệu của chúng như: độ cứng cao, dẫn nhiệt, dẫn điện cực tốt, phát xạ electron cao, có kích thước và khối lượng vô cùng bé [2, 3]. Với những tính chất hiếm có này, ống nano cacbon có tiềm năng ứng dụng to lớn trong các ngành công nghệ mũi nhọn, trong đó có các ứng dụng trong các ngành công nghệ vũ trụ, công nghệ vi xử lý, công nghệ sinh học, vi điện tử... Sau hơn 20 năm nghiên cứu và phát triển, phương pháp tổng hợp CNTs đang được xem như

là tiềm năng nhất để tổng hợp CNTs với khối lượng lớn là phương pháp ngưng tụ hơi hoá học (CVD) sử dụng chất xúc tác [4-10].

Phần lớn phương pháp ngưng tụ hơi hoá học bằng nhiệt đều sử dụng nguồn khí là methane, ethylene, acetylene... như là nguồn cung cấp cacbon và các hạt nano Fe, Ni, Co là các hạt xúc tác. Nhiệt độ tổng hợp trong khoảng 500 - 1200°C. Tại nhiệt độ này, nguyên tử cacbon “hoạt tan” trong các hạt xúc tác kim loại cho đến khi hạt xúc tác trở nên bão hoà. Các nguyên tử cacbon sau đó kết hợp lại với nhau để hình thành ống cacbon nano, đường kính ống phụ thuộc vào kích thước hạt xúc tác kim loại. Khi sử dụng các

nguyên tố khác làm xúc tác (Cu, Cr, Mn...), hiệu quả không cao, chỉ có một lượng nhỏ ống nano cacbon được tạo thành

Klinke cùng các đồng sự đã tiến hành thử nghiệm khả năng xúc tác của sắt, coban và nickel đến quá trình phát triển CNTs. Nhóm tác giả đã sử dụng chất mang là SiO₂ và nguồn khí là C₂H₂. Kết quả thu được cho thấy với việc sử dụng sắt làm xúc tác, mật độ ống nano cacbon thu được sẽ cao nhất tại nhiệt độ trong khoảng từ 580 đến 1000°C [5]. Trong khi đó, N. Nagaraju công bố Al₂O₃ với vai trò chất mang trong xúc tác cho kết quả sản phẩm tổng hợp CNTs sẽ tốt hơn khi sử dụng SiO₂ [6]. Tuy nhiên, một trong những vấn đề quan trọng đóng vai trò tiên quyết đối với quá trình tổng hợp CNTs là cơ chế phát triển ống nano cacbon vẫn chưa được làm rõ. Hiện nay, hai cơ chế phát triển CNTs chính đang được chấp nhận sử dụng là: cơ chế hơi-lỏng-rắn (VLS: vapor-liquid-solid) [7, 8] và cơ chế Yarmulke [9].

Với mục tiêu nghiên cứu cơ chế phát triển CNTs trên hệ xúc tác Fe/Ni/Al₂O₃, bài báo sẽ trình bày một cách hệ thống các nghiên cứu và đánh giá về quá trình hình thành và phát triển ống nano cacbon đa thành từ hỗn hợp xúc tác bằng phương pháp T-CVD, đồng thời đánh giá ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ đến chất lượng ống cacbon đa thành tạo ra.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Đề tài sử dụng các loại nguyên liệu và hóa chất ở cấp độ nghiên cứu được cung cấp bởi các hãng như: sắt (III) nitrat [Fe(NO₃)₃.9H₂O] và niken (II) nitrat [Ni(NO₃)₂.6H₂O] được cung cấp bởi hãng Sigma Aldrich, nhôm oxit C từ Degussa, Methanol từ Merck...

Phương pháp

Hỗn hợp Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O và Al₂O₃ với tỷ lệ khối lượng (2:1:3 tương ứng 30 mg: 15mg: 45 mg) được phân tán vào trong 30 ml methanol và đánh siêu âm trong 30 phút.

Dung dịch xúc tác được phủ lên bề mặt đế Si bằng micropipette và hoạt hóa tại nhiệt độ 300°C trong 10 phút. Sau khi hoạt hóa, mẫu xúc tác/đế được đưa vào lò T-CVD để tiến hành tổng hợp ống nano cacbon đa thành. Nhiệt độ quá trình tổng hợp được khảo sát trong khoảng từ 400-750°C với bước nhảy 50°C và lưu lượng khí cung cấp cho quá trình tổng hợp duy trì không đổi 200:500:750 sccm C₂H₂/H₂/Ar. Sản phẩm tạo thành được ký hiệu là M_T với T là nhiệt độ tổng hợp MWCNTs.

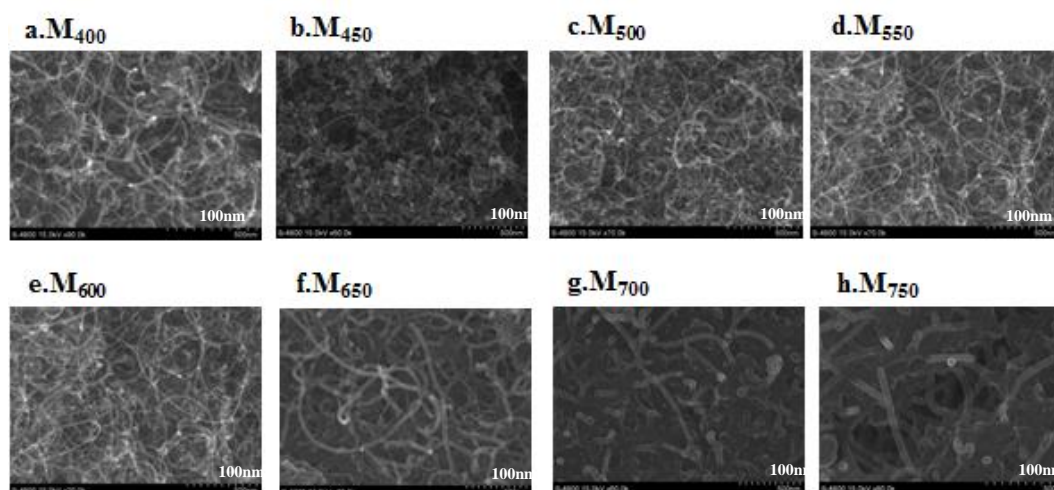
Trong nghiên cứu này, các phương pháp phân tích TEM (JEOL-JEM-1400), SEM (JEOL-JSM-7401F) và Raman được sử dụng để tìm hiểu cơ chế và đánh giá tính chất của sản phẩm.

Sản phẩm MWCNTs tạo thành ở nhiệt độ tối ưu được tiến hành làm sạch bằng quy trình 2 bước: oxy hóa nhiệt và xử lý acid. Hiệu quả quá trình làm sạch được kiểm chứng bằng các kết quả phân tích khác nhau.

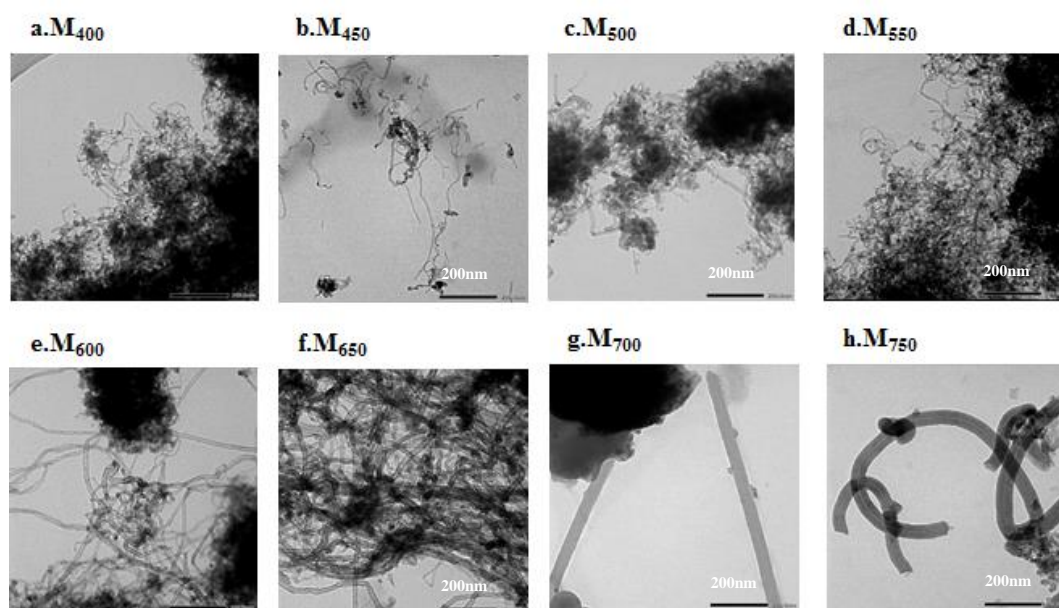
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình tổng hợp ống nano cacbon đa thành

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp ống nano cacbon đa thành được thảo luận một cách chi tiết thông qua các kết quả phân tích TEM, SEM và Raman. Các mẫu sản phẩm ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau đều cho kết quả quan sát bước đầu là có sự xuất hiện của ống nano cacbon với mật độ dày đặc. Bên cạnh đó, kết quả so sánh ảnh SEM (Hình 1) còn cho thấy khi tăng dần nhiệt độ tổng hợp đường kính ống nano cacbon thu được cũng có khuynh hướng tăng dần. Nhận định trên được khẳng định hơn khi kết hợp với kết quả chụp ảnh TEM (Hình 2): sản phẩm MWCNTs thu được tồn tại ở dạng mạng lưới với đường kính trong khoảng 10 -20 nm. Khi tăng nhiệt độ quá trình tổng hợp lên trên 700°C, các sản phẩm dạng sợi với lớp lõi bên trong là MWCNTs xuất hiện (Hình 2g, 2h).



Hình 1. Ảnh SEM của mẫu tại các nhiệt độ tổng hợp khác nhau



Hình 2. Ảnh TEM của mẫu tại các nhiệt độ tổng hợp khác nhau

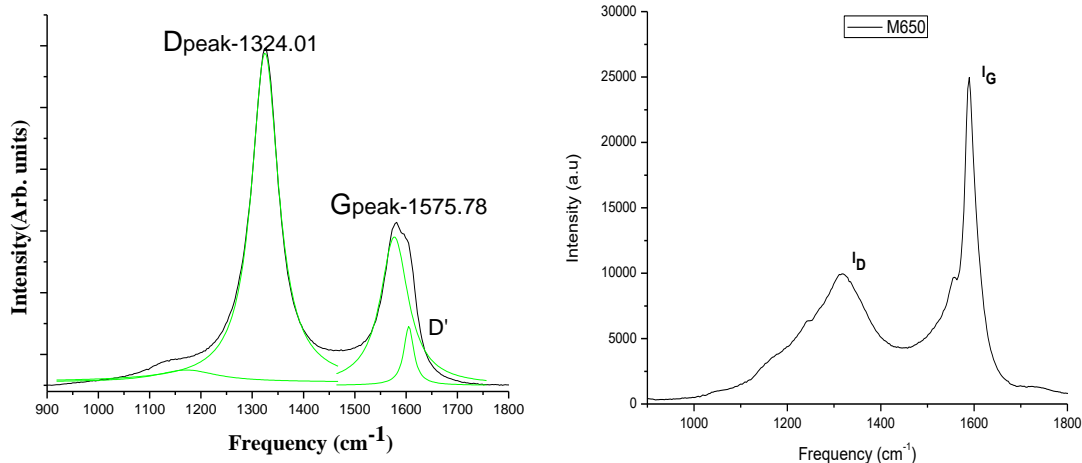
Tính chất của ống nano carbon thường được đánh giá bằng phổ Raman. Ứng với sản phẩm ống nano carbon đa thành, phổ Raman sẽ cho các đỉnh phổ vùng có tần số cao gồm thuộc dãy G-band ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) và dãy D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) (Hình 3). Mũi phổ G liên quan đến cấu trúc hoàn thiện theo lai hóa sp^2 , vì vậy cường độ mũi G tương ứng với cấu trúc graphite chứa trong mẫu. Mũi phổ D tương ứng với các dao động của carbon vô

định hình hoặc những cấu trúc không hoàn hảo (không phải lai hóa sp^2). Do đó để đánh giá mức độ tinh thể hóa của sản phẩm trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng tỷ lệ I_G/I_D như một thông số đánh giá. Việc xác định chính xác vị trí của các đỉnh phổ và tính chất của sản phẩm thu được là rất quan trọng trong phương pháp dùng phổ Raman, đường cong Lorentzian được sử dụng để

phân tích. Phương trình Lorentzian được mô tả như sau:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2} \quad (1)$$

Trong đó, y là cường độ đỉnh phổ tại năng lượng x , y_0 là hằng số chuyển vị và x_0 , A , ω lần lượt là tâm, diện tích và bề rộng giữa đỉnh phổ (half maximum (FWHM) of the peak).



Hình 3. Phổ Raman đặc trưng của MWNTs tại nhiệt độ 400°C (a) và tại nhiệt độ 650°C (b)

Bảng 1. Bảng so sánh tỉ số giữa I_G/I_D

Mẫu	I_G (a.u)	I_D (a.u)	I_G/I_D
M_{400}	13332	12176	1,09
M_{450}	7842	7423	1,06
M_{500}	9715	6940	1,40
M_{550}	13884	7724	1,80
M_{600}	25900	12476	2,08
M_{650}	24960	9957	2,51
M_{700}	11876	9652	1,23
M_{750}	10096	9500	1,06

Kết quả tính toán tỷ lệ I_G/I_D cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng mức độ hình thành cấu trúc tinh thể cũng tăng lên. Tỷ lệ cường độ I_G/I_D đạt giá trị cao nhất tại nhiệt độ phản ứng 650°C tương ứng với mẫu M_{650} đạt mức độ tinh thể hóa tốt nhất (cấu trúc ống nano cacbon hoàn thiện nhất). Khi qua khỏi vùng nhiệt độ này, mức độ tinh thể hóa giảm dần do nhiệt độ cao cũng đồng thời gây ra hiện tượng phá hủy cấu trúc ống và gia tăng quá trình hình thành sản phẩm phụ

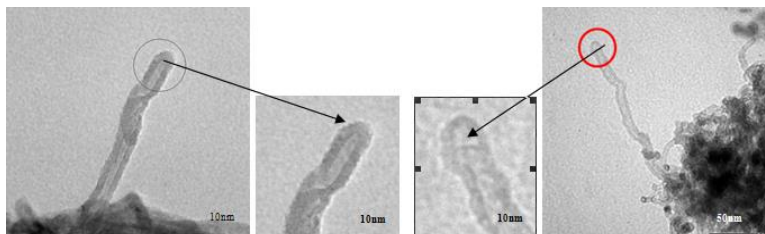
không mong muốn. Như vậy, quy trình tổng hợp ống nano cacbon trên hệ xúc tác Fe/Ni/Al₂O₃ đạt hiệu quả tối ưu về cấu trúc tinh thể MWCNTs tại nhiệt độ 650°C.

Nghiên cứu cơ chế hình thành và phát triển ống nano cacbon

Ảnh TEM trong Hình 4 mô tả cơ chế phát triển “base – growth” của CNTs: trên đỉnh của mỗi ống nano cacbon không tồn tại các hạt xúc tác. Như đã trình bày ở phần thực nghiệm, chất

mang được sử dụng trong quá trình này là Al_2O_3 . Trên bề mặt chất mang này luôn tồn tại những nhóm $-\text{OH}$, khi $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ phân ly thành Fe^{3+} , Ni^{2+} và NO_3^- , các ion Fe^{3+} và Ni^{2+} có xu hướng tạo liên kết hóa học bền vững với những nhóm $-\text{OH}$ này. Liên kết tạo thành này sẽ giữ chặt các hạt xúc tác trên bề mặt chất mang và

đảm bảo các hạt này tồn tại ở trạng thái riêng lẻ khi thực hiện quá trình tổng hợp MWCNTs ở nhiệt độ cao. Vì vậy mầm CNTs có xu hướng phát triển theo cơ chế “*base – growth*” từ hạt xúc tác nằm trên bề mặt chất mang vào trong không khí.



Hình 4. Ảnh TEM của MWCNTs phát triển theo cơ chế “*base-growth*”

Cơ chế hình thành và phát triển CNTs hoàn toàn tương thích với cơ chế VLS đã được công bố. Trong nghiên cứu này, C_2H_2 bị phân ly ở nhiệt độ cao trong buồng phản ứng và trên bề mặt các hạt xúc tác kim loại hình thành các gốc cacbon tự do, các gốc cacbon tự do này sẽ lắng đọng trên các hạt xúc tác kim loại (oxit kim loại). Các hạt cacbon sẽ phân tán sâu vào trong cấu trúc các hạt xúc tác để hình thành nên các dung dịch rắn. Quá trình hấp thụ các nguyên tử cacbon tự do trên các hạt xúc tác kim loại dẫn tới 2 cơ chế hình thành sản phẩm chứa cacbon: các lớp cacbon bao bọc quanh hạt xúc tác, làm thụ động hóa hoạt tính của xúc tác (Hình 5b) và ống nano cacbon (Hình 5c, d, e, f).

Khi nhiệt độ tổng hợp tăng cao, quá trình hình thành gốc cacbon tự do diễn ra dễ dàng hơn và mãnh liệt hơn. Các nguyên tử cacbon được hình thành trong quá trình này sẽ:

- Liên kết với nhau tạo nên các “vây” cacbon hay “bông” cacbon (cacbon flakes). Quá trình này diễn ra ngay trong quá trình hình thành ống nanocarbon làm xuất hiện các thành phần tạp chất cacbon vô định hình hoặc cacbon graphit, hoặc bao phủ quanh bề mặt các hạt xúc tác làm

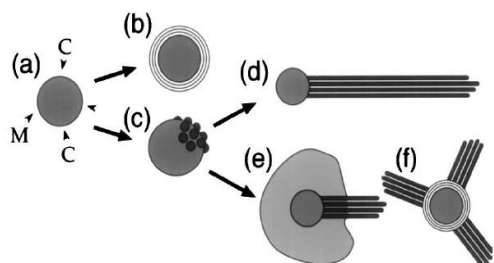
thụ động hóa các hạt xúc tác này (quá trình đầu độc xúc tác).

- Một phần khác hòa tan vào trong cấu trúc các hạt xúc tác để góp phần hình thành nên cấu trúc CNTs.

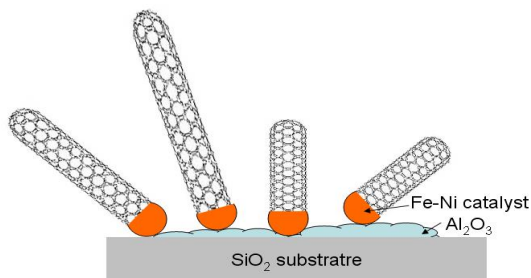
Tại vùng nhiệt độ thấp, quá trình phân hủy C_2H_2 diễn ra chủ yếu tại bề mặt các hạt xúc tác, cacbon nguyên tử được hình thành sẽ nhanh chóng được hấp thụ vào trong cấu trúc các hạt xúc tác. Tuy nhiên, tại vùng nhiệt độ thấp, hàm lượng gốc cacbon tự do sinh ra không cao, đồng thời các hạt xúc tác không được cung cấp đủ năng lượng để đạt độ linh động cần thiết, do đó quá trình khuếch tán của các gốc cacbon này gặp nhiều khó khăn dẫn đến hiệu quả phát triển và chất lượng MWCNTs tạo thành không cao. Khi tăng dần nhiệt độ (400°C - 650°C), hàm lượng gốc tự do cacbon hình thành nhiều hơn và các hạt xúc tác trở nên mềm dẻo hơn làm cho quá trình phân tán sâu vào cấu trúc diễn ra thuận lợi. MWCNTs tạo thành có chất lượng tốt hơn với hàm lượng tạp chất và sai hỏng thấp. Kết quả là tỷ lệ I_G/I_D tăng dần từ mẫu M_{400} đến M_{650} .

Tiếp tục tăng nhiệt độ tổng hợp MWCNTs lên trên 650°C , tỷ lệ I_G/I_D của các mẫu này giảm mạnh. Điều này xảy ra là do khi tăng nhiệt độ

tổng hợp lên quá cao (700°C - 750°C), quá trình phân hủy C_2H_2 diễn ra mãnh liệt cả trong pha khí lẫn tại bề mặt các hạt xúc tác dẫn đến tốc độ sinh gốc cacbon tự do tăng lên vượt qua tốc độ phân tán và hình thành ống nano cacbon. Hệ quả của quá trình này là hình thành các tinh thể MWCNTs không hoàn thiện (không đủ thời gian sắp xếp) dẫn đến mức độ sai hỏng lớn, và hình thành nên lớp cacbon bao phủ quanh bề mặt các hạt xúc tác làm thụ động hóa các hạt xúc tác này (quá trình đầu độc xúc tác). Ngoài ra, vì mật độ các gốc tự do cacbon là rất lớn nên các gốc này dễ dàng hình thành liên kết với nhau tạo nên các “vây” cacbon hoặc kết tụ trực tiếp trên các thành ống nano cacbon từ đó tạo nên lớp vỏ cacbon bao bọc xung quanh ống nano cacbon và hình thành nên sợi cacbon với lõi là CNTs (Hình 2h).



Hình 5. Mô hình cơ chế VLS



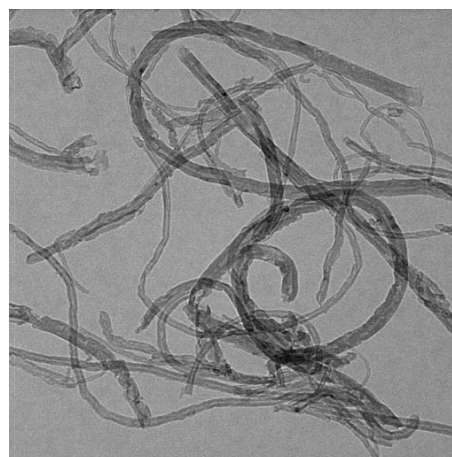
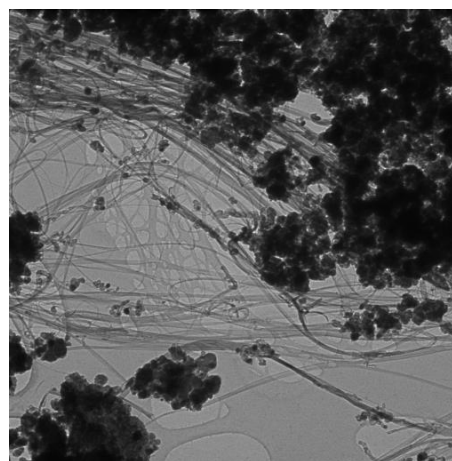
Hình 6. Cơ chế phát triển CNTs từ hạt xúc tác

Quá trình làm sạch

Quá trình làm sạch sử dụng các tác nhân oxy hóa mạnh, vì vậy sản phẩm CNTs trước và sau khi làm sạch sẽ được đánh giá chi tiết cấu trúc và độ tinh khiết.

Hình 7 giới thiệu kết quả phân tích mẫu trước và sau làm sạch bằng phương pháp TEM:

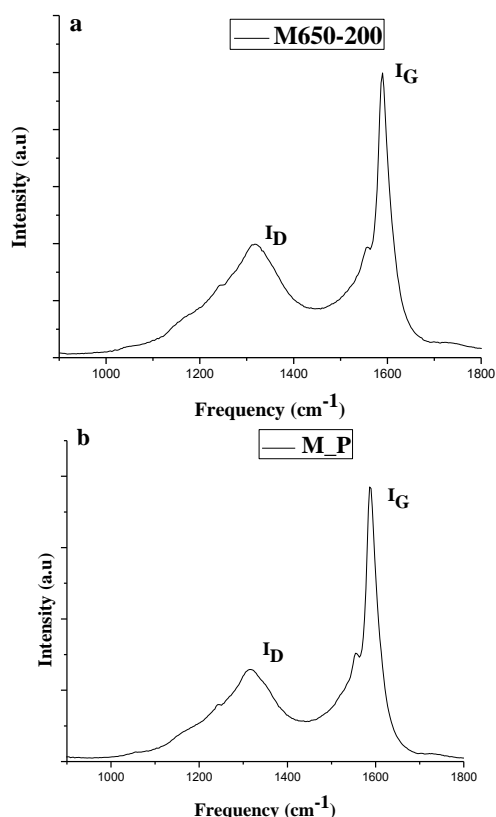
kết quả cho thấy cấu trúc của MWCNTs sau quá trình làm sạch vẫn bảo toàn cấu trúc dạng ống. Các thành phần tạp xúc tác kim loại là những vết đen ở mẫu M_{raw} (Hình 7a) đã gần như không còn xuất hiện trong mẫu M_{P} (Hình 7b). Kết quả chứng tỏ quá trình làm sạch sản phẩm đã đạt hiệu quả tốt và loại bỏ được hầu hết các hạt xúc tác kim loại trên mẫu.



Hình 7. Ảnh TEM của a. M_{raw} , b. M_{P}

Bên cạnh kết quả đánh giá bằng TEM, phổ Raman cũng được sử dụng để đánh giá hiệu quả của quá trình làm sạch. Kết quả Raman (Hình 8, Bảng 2) cho ta thấy tỷ lệ I_G/I_D tăng từ 2,51 (mẫu M_{raw}) đến 2,86 (mẫu M_{P}) chứng tỏ quá trình làm sạch đã loại bỏ một lượng lớn cacbon vô định hình (có độ ổn định nhiệt thấp hơn ống nano

cacbon đa thành) trong khi MWNTs vẫn duy trì được cấu trúc (Hình 7), từ đó làm giảm cường độ peak I_D dẫn tới làm tăng tỷ lệ I_G/I_D

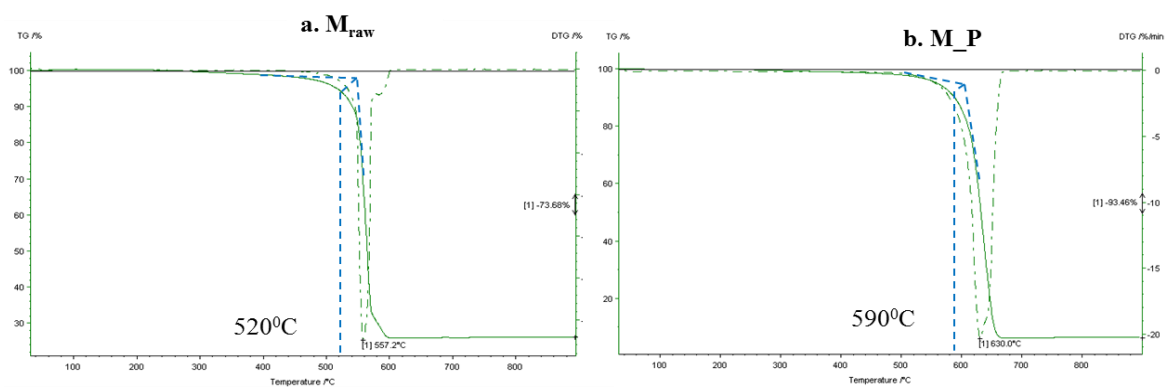


Hình 8. Phổ Raman của mẫu a) M_{raw} hay $M_{650-200}$ và b) M_P

Bảng 2. Tỷ số I_G/I_D của mẫu M_{raw} hay $M_{650-200}$ và M_P

Mẫu	I_G (a.u)	I_D (a.u)	I_G/I_D
M_{raw}	24960	9957	2,51
M_P	39369	13780	2,86

Sản phẩm sau khi làm sạch đã loại bỏ được hầu hết các tạp chất cacbon và xúc tác kim loại, kết quả TGA của mẫu cho thấy khối lượng còn lại của mẫu MWCNTs ban đầu xấp xỉ 25% đã giảm xuống còn gần 5,5% sau khi làm sạch. Kết quả này cho thấy một phần lớn tạp xúc tác kim loại đã bị loại bỏ khỏi mẫu. Hơn nữa, nhiệt độ oxy hóa của mẫu MWCNTs ban đầu ($520^{\circ}C$) thấp hơn so với mẫu MWCNTs sau khi làm sạch ($590^{\circ}C$), nguyên nhân là do sự giảm thiểu của các thành phần cacbon vô định hình có trong cấu trúc CNTs.



Hình 9. Kết quả TGA của mẫu a) M_{raw} and b) M_P

KẾT LUẬN

Qua các kết quả thực nghiệm, MWCNTs đã được tổng hợp với mức độ graphit hóa cao tại nhiệt độ tối ưu là $650^{\circ}C$. Ngoài ra, cơ chế phát

triển “base-growth” của MWNTs đã được minh họa và giải thích rõ ràng. Quá trình làm sạch đạt hiệu quả cao với các bước xử lý nhiệt và tác

dụng với acid mạnh, nguồn MWCNTs ban đầu với độ tinh khiết là 73,68% đã được nâng lên gần 95% khối lượng sau khi đã loại bỏ được phần lớn

các thành phần tạp chất, tương ứng là nhiệt độ cháy tăng từ 520°C (M_{raw}) đến 590°C (M_P).

Study the multiwalled nanotubes growth mechanism over Fe/Ni/Al₂O₃ from acetylene source

• Nguyen Thi Minh Nguyet

• Cao Duy Vinh

• Luu Tuan Anh

• Vuong Vinh Dat

• Le Van Thang

University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

Multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized by Thermal - Chemical Vapor Deposition (T-CVD) technique using Fe/Ni/Al₂O₃. Acetylene was used as the source of carbon and Argon as the carrier gas. The pyrolysis of hydrocarbon was investigated in the range of 400 – 750°C to find out the optimal temperature and the growth mechanism of MWNTs would be discussed. By comparing the degree of

crystallization (or graphitic level) of synthesized MWNTs, it was observed that at 650°C, the tube diameter obtained about 10-20 nm and reaching the highest crystallization level. MWNTs getting at 650°C were then purified through two-step process: air oxidation and acid treatment. The results showed that purification process could produce high purity MWNTs (~95%).

Keywords: MWNTs, acetylene, catalysts, catalyst supports.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 56, 354 (1991).
- [2]. J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, *Composites: Part A: Applied science and manufacturing*, 38, 1331–1336 (2007).
- [3]. M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *NanoLetter*, 9, 1872-1876 (2009).
- [4]. A.A. Puretzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M.J. Lance, L.F. Allard, Jr., D.B. Geohegan, Investigations of single wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization, *Phys. Rev.*, 65, 245425 (2002).
- [5]. C. Klinke, J.M. Bonard, Handbook of Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films (2005).

- [6]. N. Nagaraju, A. Fonseca, Z.Konya, J.B. Nagy, Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181, 57–62 (2002).
- [7]. R.T.K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments, *Carbon*, 27, 315–323 (1989).
- [8]. A.M. Cassel, A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes, *J Phys Chem B*, 103, 6484–6492 (1999).
- [9]. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 471–475 (1996).
- [10]. H.G. Chae, T.V. Sreekumar, T. Uchida, S. Kumar, A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber, *Polymer*, 46, 10925–10935 (2005).