TỔNG HỢP ỐNG NANO CACBON BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG PHA HƠI SỬ DỤNG XÚC TÁC FERROCENE($C_{10}H_{10}Fe$)/NHÔM (Al) VÀ NGUỒN CACBON KHÍ AXETYLEN (C_2H_2)

Phạm Công Minh*, Nguyễn Đình Chinh, Trần Phương Chiến

Tóm tắt: *Trong những năm gần đây, ống nano cacbon (CNTs) đã được các nhà khoa học quan tâm rất nhiều nhờ vào những tính chất đặc biệt như: diện tích bề mặt lớn, cấu trúc rỗng, độ dẫn điện cao, nhẹ và bền. Nhờ vào những tính chất này mà CNTs được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực khác nhau, nhất là trong lĩnh vực môi trường được sử dụng như chất hấp phụ. Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp CTNs bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (CVD-Chemical Vapor Deposition) sử dụng khí Axetylen (C_2H_2) làm nguồn cacbon trên nền xúc tác Ferrocene ($C_{10}H_{10}Fe$)/Nhôm (Al). Ảnh thu được bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy, sản phẩm CNTs có đường kính ống khá đồng nhất, kích thước ống trung bình 30nm. Diện tích bề mặt riêng BET của sản phẩm đạt tương đối lớn 240m^2/g.*

Từ khóa: CNTs; BET; Hấp phụ/giải hấp; Kích thước lỗ xốp.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Graphene, một lớp đơn nguyên tử carbon liên kết sp^2 trong mạng lục giác hai chiều, trong mỗi mặt này, một nguyên tử C chia ra 3 liên kết cộng hóa trị để nối với 3 nguyên tử C gần nhất ở xung quanh. Góc của các mỗi liên kết là 120˚, do đó, các nguyên tử nằm trong một lớp tạo thành một mạng lưới hình 6 cạnh khá bền vững. Ống nano cacbon (CNTs) có thể coi như được tạo thành bằng cách cắt tấm graphen ra, sau đó, cuộn tròn lại thành ống. Có hai loại CNTs là: CNTs đơn tường (SWCNTs), được cấu tạo bởi một tường duy nhất các nguyên tử cacbon và CNTs đa tường (MWCNTs), được cấu tạo như thể bao gồm nhiều ống đơn tường lồng vào nhau. CNTs với những tính chất đặc biệt như: độ dẫn điện thay đổi theo kích thước và cấu trúc của ống, nhẹ hơn thép nhiều lần nhưng lại bền hơn thép rất nhiều lần, chịu được nhiệt độ cao, có tính đàn hồi tốt, độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng lớn, có khả năng phát xạ điện từ ở từ trường thấp [1], vì thế, CNTs hiện được ứng dụng rộng rãi trên nhiều lĩnh vực: Transistor hiệu ứng trường, pin tích trữ năng lượng, ứng dụng phát xạ trường,… Đặc biệt, CNTs có cấu trúc như các lớp mạng Graphene cuộn lại thành dạng ống trụ rỗng đồng trục, đặc trưng nổi bật của nó là loại vật liệu siêu xốp và có bề mặt riêng lớn nên CNTs còn được sử dụng thay thế than hoạt tính làm vật liệu xử lý môi trường nước và khí [2].

Hiện nay, có ba phương pháp phổ biến được nhiều phòng nghiên cứu sử dụng để tổng hợp CNTs là: phương pháp hồ quang điện, phương pháp bắn phá bằng laser và phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi (Chemical Vapour Deposition – CVD). Mỗi phương pháp đều có đặc điểm riêng, nguyên lý của thiết bị và cách thức để tiến hành chế tạo CNTs cũng có sự khác nhau, trong đó, phương pháp CVD được sử dụng phổ biến hơn cả bởi nhiệt độ tổng hợp thấp (dưới 1.000ºC), thiết bị sử dụng đơn giản, dễ kiểm soát quá trình tổng hợp và hiệu suất tạo sản phẩm cao [3].

Tại phương pháp CVD, nguồn cacbon được sử dụng có thể từ nhiều loại khác nhau như: cacbon monoxit, metan, axetylen, benzen, toluen và xylen [4]. Nếu nguồn cacbon là một hydrocacbon mạch thẳng như metan hoặc acetylen, chúng thường bị phân hủy thành các chất mạch thẳng của nguyên tử cacbon hoặc cacbon ở nhiệt độ cao và quá trình tổng hợp bằng CVD có thể tạo ra các ống nano cacbon thẳng. Và nếu là benzen, toluen và xyclohexene thì có thể tạo ra các ống nano carbon tương đối cong [5].

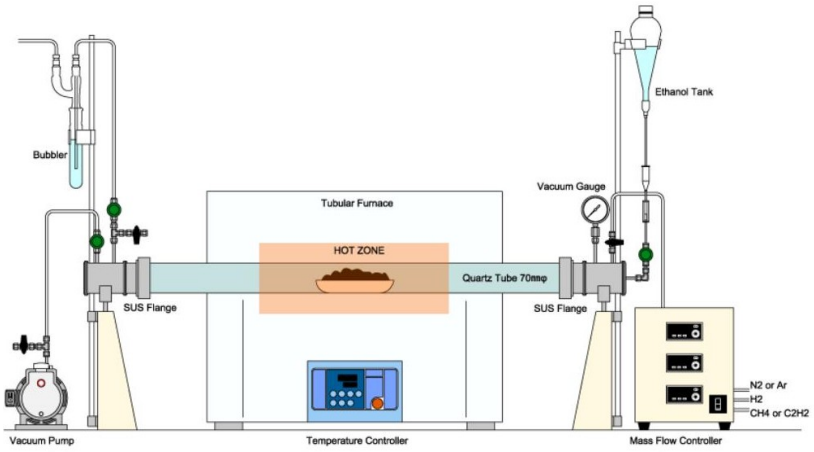
Xúc tác thường sử dụng cho quá trình tổng hợp là các kim loại chuyển tiếp như silic (Si), sắt (Fe), coban (Co), các xúc tác có thể được dùng trực tiếp hoặc đưa lên trên các chất mang khác nhau như nhôm, silic [6]. Cả ba kim loại này đều có khả năng hòa tan cacbon từ 0,5 –1%, để hình thành các dung dịch rắn trong khoảng nhiệt độ từ 600 – 900°C [7]. Trong đó, với khả năng dễ dàng đạt trạng thái bão hoà giữa nồng độ của cacbon trong dung dịch rắn với sắt, kim loại sắt được đánh giá là dễ dàng hình thành cấu trúc CNTs.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD trên xúc tác Ferrocene/Nhôm, với nguồn carbon được sử dụng là khí axetylen. Sản phẩm CNTs được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, xử lý số liệu theo lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller), kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscopy) và XRD nhằm khảo sát tính chất, hình thái bề mặt và vi cấu trúc cũng như thành phần nguyên tố của CNTs.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hầu hết phương pháp CVD thường được dùng để chế tạo CNTs đa tường, diện tích bề mặt riêng lớn với nguồn hydrocacbon thường dùng là axetylen, sử dụng chất xúc tác là kim loại chuyển tiếp Fe kích thước nano. Nhiệt độ hình thành CNTs thông thường nằm trong dải nhiệt độ 500 - 900 ºC. Ở dải nhiệt độ này các hydrocacbon phân tách thành cacbon và hydro. Cacbon lắng đọng trên các hạt nano kim loại và khuếch tán vào trong các hạt nano này. Khi lượng cacbon đạt đến giá trị bão hoà thì bắt đầu quá trình hình thành ống nano cacbon. Đường kính của các ống nano cacbon phụ thuộc vào kích thước của các hạt xúc tác kim loại, nhiệt độ tổng hợp hay loại xúc tác được dùng.

Nguyên vật liệu: Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là Ferrocene ($C_{10}H_{10}Fe$) kích thước nano; chất mang được sử dụng là bột nhôm (kích thước 180 µm). Nguồn carbon được sử dụng trong nghiên cứu này là khí axetylen, độ tinh khiết 99,99% (hãng Messer - Đức); Khí dẫn Nitơ (N_2), độ tinh khiết 99,99% (hãng Messer - Đức).



Hình 1. *Thiết bị tổng hợp CNTs.*

Tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD: Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là axetylen, nitơ. Trước khi đi vào hệ thống, các khí được đưa qua lưu lượng kế để đo lưu lượng. Chất xúc tác $C_{10}H_{10}Fe$/Al được phân tán đều trên bề mặt của thuyền bằng sứ, rồi đặt vào trong ống phản ứng bằng thạch anh có đường kính 42 mm và chiều dài 2000 mm đã được đặt trong lò gia nhiệt. Khí nitơ được sử dụng (với lưu lượng 100 ml/phút) để đuổi không khí trong hệ thống trong thời gian 0,25 h với nhiệt độ nâng lên khoảng 400°C, sau đó được thay bằng khí axetylen (với lưu lượng 100 ml/ phút) và tiến hành nâng nhiệt độ của hệ

thống lên nhiệt độ ở 700°C, quá trình khử được thực hiện trong 2 h. Sau đó, hệ thống được làm lạnh đến nhiệt độ môi trường dưới dòng khí nitơ, rồi tiến hành thu gom sản phẩm. Phương pháp này thao tác máy đơn giản, hiệu quả cao, tạo ra sản phẩm có diện tích bề mặt lớn và đặc biệt là không tạo ra khí độc hay sản phẩm phụ ảnh hưởng tới môi trường.

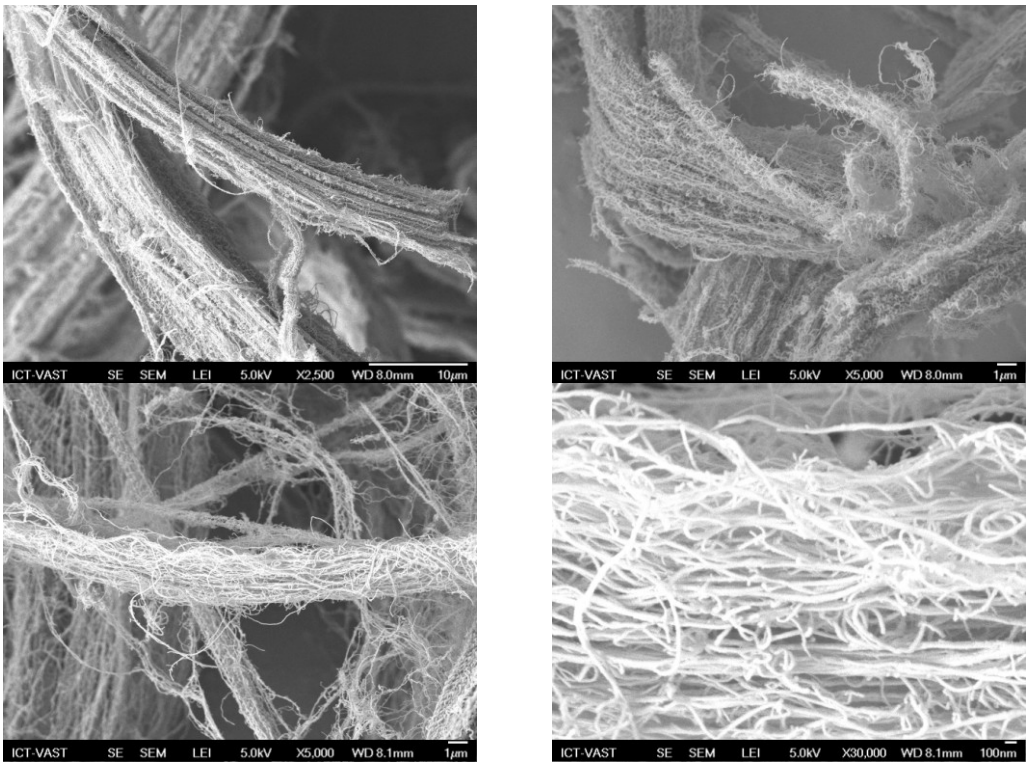
Hình thái và cấu trúc của sản phẩm CNTs tổng hợp được phân tích đặc trưng bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM 7401F, Viện Công nghệ Hóa học, máy đo hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt ở nhiệt độ Nitơ lỏng 77ºK Surface Area & Pore size Nova 1000^{E} của Phòng Vật liệu Xúc tác, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Theo lý thuyết, trong phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi, nguồn hydrocarbon bị phân hủy (nhờ nhiệt độ) và hình thành trên các hạt xúc tác kim loại. Chính vì vậy, các đặc tính như kích thước hạt của chất xúc tác sẽ quyết định đến đường kính của ống nano cacbon, và sản phẩm chế tạo ra sẽ là ống nano cacbon đơn tường hay đa tường.

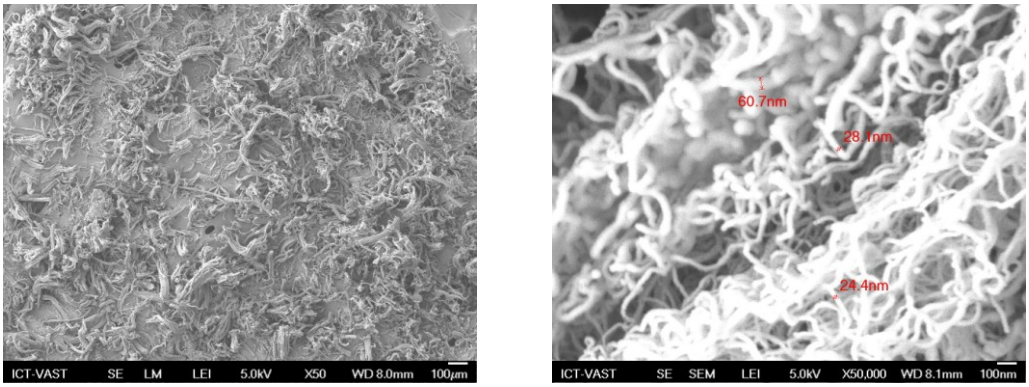
Cơ chế hình thành ống nano cacbon: khí axetylen dưới tác động của chất xúc tác Ferrocene phân huỷ ở nhiệt độ 700 ºC, cacbon sau đó khuếch tán và lắng đọng trên các hạt trợ xúc tác nano nhôm ở đĩa thạch anh, hình thành ống nano cacbon. Do liên kết giữa bột nhôm và đế là ống thạch anh không lớn nên khi hình thành các ống nano cacbon, nó dễ dàng bị nâng lên khỏi bề mặt (cơ chế mọc đỉnh – tip growth) [3] và kích thước của các hạt nhôm tương đối lớn (180 nm) nên sẽ hình thành cấu trúc ống nano cacbon đa tường với nhiều lớp graphen cuộn lại thành những hình trụ đồng tâm.

Thực thực tế, hình ảnh chụp SEM bề mặt vật liệu ở hình 2 cho thấy cấu trúc dạng ống rất rõ ràng của sản phẩm ống nano cacbon thu được, trong đó, có các ống và bó ống nano cacbon với hàng trăm ống nano cacbon đa tường nằm song song với nhau.



Hình 2. *Cấu trúc dạng ống của CTNs.*

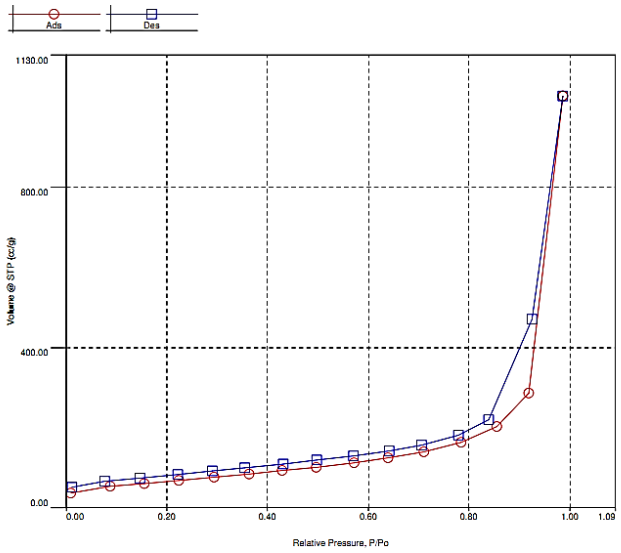
Chiều dài và kích thước sản phẩm thu được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. *Kích thước ống của CTNs.*

Từ độ phân giải 100µm có thể thấy, chiều dài của các ống và bó ống nano cacbon đạt được tương đối lớn, có thể lên đến cả vài trăm nm (hình 3a). Với độ phân giải lớn hơn, cỡ 100 nm ta có thể xác định được đường kính trung bình của ống khá nhỏ, chỉ khoảng trên dưới 30nm (hình 3b).

Đi sâu vào phân tích cấu trúc vật liệu, ta xác định diện tích bề mặt của vật liệu CNTs bằng phương pháp đo hấp phụ - giải phụ đẳng nhiệt ở điều kiện nhiệt độ nitơ lỏng 77ºK, kết quả như sau:



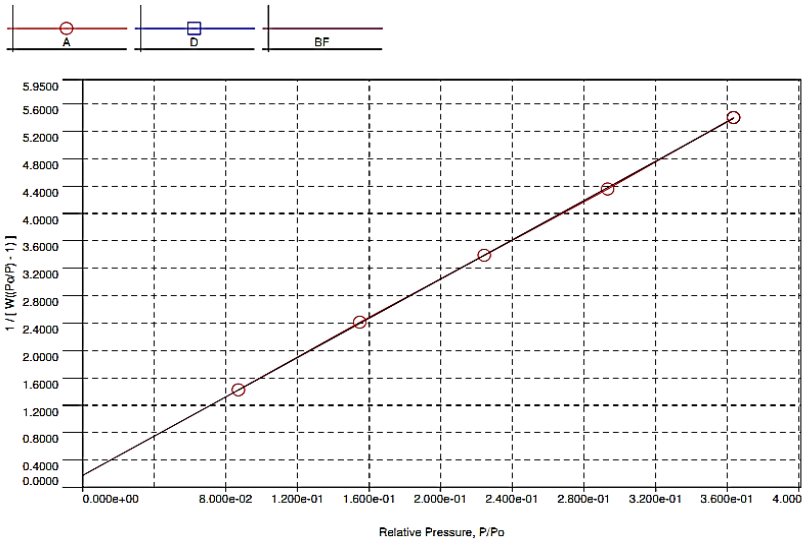
Hình 4. *Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N_2 trên vật liệu CNTs.*

Đồ thị hình 4 là đường hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt khí N_2 đối với mẫu CNTs đo được, trong đồ thị này, mẫu được đo với áp suất tỷ đối P/Po từ 0,04 đến 0,96.

Theo tiêu chuẩn phân loại IUPAC, từ đồ thị ta thấy rõ, đường hấp phụ đẳng nhiệt (Ads) của CNTs là lai giữa loại II và loại III, đây là quá trình hấp phụ đặc trưng của vật liệu rắn có lỗ xốp meso và marco xuất phát thông qua sự hình thành cấu trúc đa lớp. Thực tế, trong khoảng áp suất tỷ đối từ 0,04 đến 0,86 đường hấp phụ ít, bão hòa, cho thấy lỗ xốp khá ít, nhưng tỷ đối tiệm cận 1 thì thể tích hấp phụ tăng đột ngột chứng tỏ hàm lượng lỗ xốp meso và marco tương đối lớn trong cấu trúc vật liệu CNTs

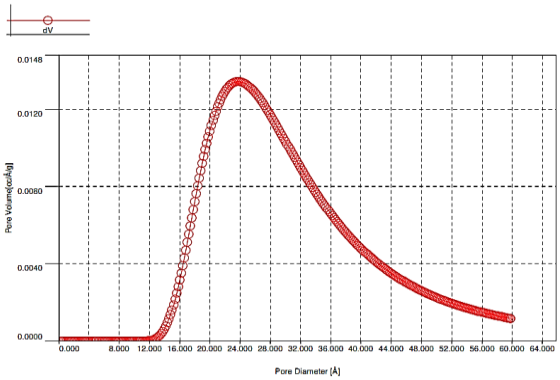
Ngoài ra, nhánh giải hấp trễ (Des) ở đây đối với mẫu tương đồng loại C theo tiêu chuẩn IUPAC, thể hiện các lỗ xốp này đa phần có hình dạng phễu hoặc các khe nứt.

Kết quả đồ thị tuyến tính BET của mẫu cho như hình:



Hình 5. *Đồ thị biểu diễn theo tọa độ BET của N_2 trên vật liệu CNTs.*

Từ công thức tính tổng diện tích bề mặt mẫu và công thức tính diện tích bề mặt riêng của chất rắn. Kết qua đo được từ đồ thị hình 5, sau khi tính toán cho ra diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu ống nano cacbon là 240 m^2/g.



Hình 6. *Đường đặc trưng Dubinin – Astakhov của vật liệu CNTs.*

Căn cứ đường đặc trưng Dubinin-Astakhov đo được của CNTs, ta có một số nhận xét sau: lỗ xốp kích thước micro và nhỏ hơn 1,2nm là gần như không có trên mẫu vật liệu, bắt đầu từ kích thước 1,3nm tăng dần cho đến kích thước 2,4 nm là mật độ lỗ xốp đạt cực đại, sau đó, mật độ giảm dần đối với kích thước lỗ xốp tăng dần từ 2,4nm đến 6,0nm. So với các CNTs được tạo ra từ các phương pháp trước đây, CNTs của phương pháp trên có diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, phù hợp làm vật liệu hấp phụ.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả bước đầu đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu carbon nano ống CNTs trên xúc tác là $C_{10}H_{10}Fe/Al$ từ nguồn nguyên liệu acetylen. CNTs thu được đã được đánh giá các đặc trưng quan trọng: có cấu trúc ống và bó ống dài vài trăm nm, đường kính ống tương đối nhỏ, tương đối đồng đều, trung bình 30nm. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu lớn (240 m^2/g), có nhiều lỗ xốp meso và marco, đặc biệt là lỗ xốp tại kích thước 2,4nm có hàm lượng rất lớn, rất phù hợp trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.

Bài báo này đã được báo cáo tại Hội thảo Quốc gia *"Ứng dụng Công nghệ cao vào thực tiễn – 60 năm phát triển Viện KH-CN quân sự"*.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. M. Daenen(N), R.D. de Fouw (ST), B. Hamers (ST, Treasurer), P.G.A. Janssen(ST), K. Schouteder (N), M.A.J. Veld (ST, Project Manager), 2003. *"The Wondrous Warld of Carbon Nanotubes"*.

[2]. Trương Hữu Trí, Nguyễn Đình Lâm, *"Nghiên cứu sử dụng ống than nano biến tính bằng Nito làm chất mang cho xúc tác trong phản ứng Hydro hóa chọn lọc Cinnamaldehyde",* Science & Technology development, Vol.20, No.K1-2017.

[3]. Meyyappan. M, (2005). *"Carbon nanotubes Science and Applications"*, NASA Ames Research Center, 2005.

[4]. Kumar M, Ando Y, (2010). *"Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology"*. 2010;10(6):3739-3758.

[5]. Nerushev OA, Dittmar S, Morjan RE, et al, (2003). *"Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition"*. Journal of Applied Physics. 2003;93(7):4185-4190.

[6]. Phan Hồng Khôi, (2005), *"Nghiên cứu công nghệ chế tạo màng mỏng giả kim cương và ống nano carbon bằng phương pháp lắng đọng hóa học (CVD) và phương pháp lắng đọng hóa học kết hợp sóng micromet (MWCVD)",* Báo cáo tổng kết đề tài NCKH&CN cấp Viện KH&CN Việt Nam.

[7]. Christian P. Deck., Kenneth V., (2006), *"Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase 129 diagrams",* Carbon, vol. 44, pp. 267–275.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION METHOD OF ACETYLENE OVER FERROCENE/ALUMINUM CATALYST

In recent years, carbon nanotubes (CNTs) have been greatly appreciated by scientists thanks to their outstanding properties such as large surface area, porous structure, high electrical conductivity, light and durability. With these properties, CNTs are widely used in different fields, especially in the field of environment used as adsorbents. In this research, CNTs were synthesized on Ferrocene ($C_{10}H_{10}Fe$)/Aluminum (Al) catalyst by the chemical vapor deposition method (CVD) using acetylene (C_2H_2) gas as a carbon source. The images obtained by the scanning electron microscopy (SEM) showed that CNTs products have a resonably uniform tube diameter, the average tube size of 30nm. The BET specific surface area of the product reaches a relatively large 240m^2/g.

Keywords: CNTs; BET; Adsorption/desorption; Size of porous hole.

Nhận bài ngày 29 tháng 7 năm 2020
Hoàn thiện ngày 05 tháng 10 năm 2020
Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 10 năm 2020

Địa chỉ: Viện Nhiệt đới môi trường/Viện KH-CN quân sự.
*Email: minhmt0810@gmail.com.