NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ THỜI GIAN PHẢN ỨNG ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH CỦA ỐNG NANO CARBON TỪ LPG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY XÚC TÁC

Nguyễn ĐìnhThành(1), Nguyễn Văn Hoài(1), La Vũ Thùy Linh(2)
1 - Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng
2 - Trường ĐH Tôn Đức Thắng

Abstract

In our studies, we found that the morphology of carbon deposits over $Fe/Mo/Al_2O_3$ catalyst during catalytic chemical vapor deposition (CCVD) process was closely related to the reaction temperature and reaction time of liquefied petroleum gas (LPG). The catalyst that was produced by the co-precipitation method from the solution of $Fe(NO_3)_3$ and $Al(NO_3)_3$ is precipitated from the base solution containing $(NH_4)_2CO_3$ and molybdenum ions at room temperature. The weight ratio of iron to molybdenum alumina is 9:1:5 in the catalyst. The influence of the reaction temperature was investigated at 650, 700, and 750^{o}C. And the reaction time was investigated at 1, 2, and 3hr with respect to the carbon yield, and structure of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). The structure of MWNTs was characterized by X-ray diffraction (XRD), RAMAN spectroscopy, and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results demonstrated by FESEM indicated that the diameter and length of MWNTs were in ranging from 20 to 30 nms and a few μms, respectively. We also found that the graphitization of obtained MWNTs was high by XRD and RAMAN.

1. GIỚI THIỆU

Kể từ khi được Iijima phát hiện ra [1], ống nano carbon đã gây được sự chú ý và quan tâm của nhiều nhà Khoa học trên thế giới do chúng có các tính chất cơ lý hóa đặc biệt và có nhiều ứng dụng có giá trị cao trong nhiều lĩnh vực khác nhau [2 - 4]. Ống nano carbon có thể được phân loại chủ yếu gồm ống nano carbon đơn tường (single-walled carbon nanotubes: SWNTs) và ống nano carbon đa tường (multi-walled carbon nanotubes: MWNTs) có các tính chất đặc biệt do cấu trúc nguyên tử khác nhau của chúng. Do đó cần hiểu được cơ chế phát triển của chúng để có thể kiểm soát chất lượng và cấu trúc của sản phẩm. Cho đến ngày nay, ống nano carbon có thể được tổng hợp chủ yếu bằng ba phương pháp như hồ quang, cắt laser, phân hủy xúc tác (CCVD) [5]. Hai phương pháp hồ quang và cắt laser [6] có thể tạo ra sản phẩm có chất lượng cao nhưng nó rất khó để có thể tiến hành sản xuất với khối lượng lớn trong công nghiệp. Ngược lại, phương pháp CCVD đã trở nên thông dụng hơn và hiện nay được coi là phương pháp tốt nhất để tổng hợp ống nano carbon có chất lượng cao với chi phí thấp trong công nghiệp.

Cơ chế phát triển của ống nano carbon trong quá trình CCVD nói chung bao gồm sự phân ly của các tiền chất carbon thành các nguyên tử carbon, quá trình hòa tan và bão hòa của các nguyên tử này vào trong các hạt kim loại xúc tác và sau đó là quá trình kết tinh thành carbon dạng ống. Rõ ràng loại tiền chất carbon, loại và kích thước hạt xúc tác, vật liệu chất mang, nhiệt độ và thời gian của quá trình carbon hóa có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình phát triển của các ống nano carbon. Trong các điều kiện phát triển đó, thời gian và nhiệt độ phản ứng đóng một vai trò quan trọng ảnh hưởng đến tính chất và cấu trúc của ống nano carbon. Nhiệt độ phản ứng của quá trình CCVD thường nằm trong khoảng 600 đến 1000^{o}C và thời gian phản ứng của một quá trình gián đoạn chỉ khoảng vài giờ [7]. Tuy nhiên, cho đến nay thì ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng mà đặc biệt là thời gian phản ứng trong khi các điều kiện khác không đổi chưa được nghiên cứu kỷ ở Việt Nam.

Vì vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng lên sự hình thành của ống nano carbon là cần thiết.

2. THỰC NGHIỆM

Ống nano carbon được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy xúc tác từ nguồn khí hóa lỏng trên hệ xúc tác $Fe/Mo/Al_2O_3$ được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Dung dịch của $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $Al(NO_3)_3.9H_2O$ được kết tủa từ dung dịch base chứa $(NH_4)_2CO_3.4H_2O$ và các ion molybden ở nhiệt độ phòng. Sau khi lọc, sấy ở 110^{o}C trong 20 giờ và nung ở 400^{o}C trong 5 giờ, xúc tác thu được gồm có các oxide sắt và molybden được mang trên oxide nhôm. Tỉ lệ khối lượng của $Fe:Mo:Al_2O_3$ là 9:1:5. Xúc tác thu được (100mg) được đưa vào một ống thạch anh có đường kính 40mm, dài 400mm và đặt trong lò gia nhiệt làm việc theo chương trình nhiệt độ với tốc độ tăng nhiệt là 10^{o}C/phút đến 550^{o}C và cho dòng khí hydro tinh khiết đi vào với lưu lượng 2lít/h trong vòng 2h để khử các oxide kim loại. Sau đó nâng nhiệt độ của lò đến nhiệt độ mong muốn (650, 700 hoặc 750^{o}C để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc của ống carbon) rồi đưa dòng LPG vào với lưu lượng 1,2lít/h để tạo ra ống carbon trong thiết bị phản ứng. Thời gian phản ứng được thay đổi trong các thí nghiệm là 1, 2 và 3h. Sau đó toàn bộ hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Ống carbon thu được sẽ được hòa tan trong dung dịch HCl và HF đậm đặc để loại bỏ xúc tác.

Ống carbon sau khi đã loại bỏ xúc tác được đặc trưng bằng các phân tích XRD, phổ RAMAN và FESEM.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

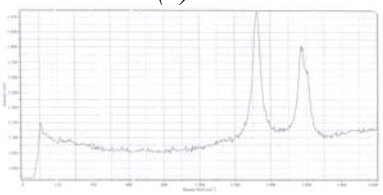
Các hydrocarbon dạng khí thường được sử dụng để tổng hợp ống nano carbon, LPG là một hỗn hợp của các hydrocarbon chứa chủ yếu là C_3 và C_4 nên điều kiện nhiệt độ phát triển ống carbon là khá thấp [8]. Hơn nữa, các cấu tử C_3 và C_4 là nguồn carbon thích hợp cho quá trình tổng hợp MWNTs do chúng không bền ở nhiệt độ cao và có cấu trúc phân tử khá đơn giản. Ngoài ra, sự phát triển của MWNTs còn phụ thuộc vào chất xúc tác và phương pháp điều chế xúc tác [9]. Do sự liên kết mạnh giữa các cấu tử Fe và chất mang Al_2O_3 nên các hạt xúc tác có thể giữ ở trạng thái phân tán đều ở nhiệt độ cao, vì vậy giữ được hoạt tính của chúng và giảm thiểu carbon vô định hình.

(a) *(b)*

Hình 1. Phân tích XRD của MWNTs ở (a): 700^{o}C-1, 2, 3h; và (b): 1h-650, 700, 750^{o}C.

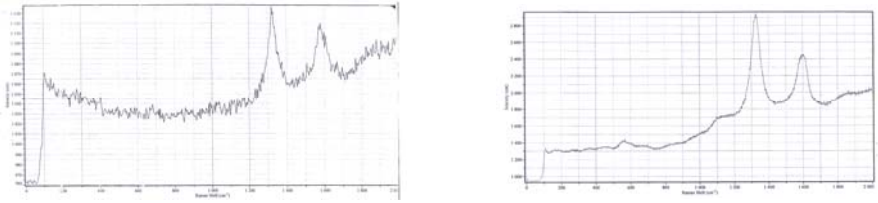
Hình 1 phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy sản phẩm thu được trong các điều kiện nghiên cứu sau khi loại bỏ xúc tác có độ graphite cao. Trong phổ RAMAN (hình 2 và 3), peak D ở khoảng 1330 cm^{-1} và peak G ở 1570 cm^{-1} có cường độ thay đổi tùy theo các điều kiện tổng hợp. Tỉ lệ cường độ I_G/I_D đều nhỏ (< 1) cho thấy sản phẩm thu được phải là ống nano carbon đa tường (MWNTs) [10]. Ngoài ra không nhận được peak ở bước sóng từ 100 - 300 cm^{-1} cho thấy không có sự xuất hiện của SWNTs [11]. Ở cùng điều kiện thời gian phản ứng (1h) nhưng phổ RAMAN ở nhiệt độ tổng hợp 700^{o}C cho thấy MWNTs thu được có chất lượng cao hơn so với ở hai nhiệt độ còn lại. Và khi ở cùng một nhiệt phản ứng (700^{o}C), hình 2 cho thấy độ graphite trong điều kiện thời gian phản ứng 1h là tốt nhất.

(a) *(b)*



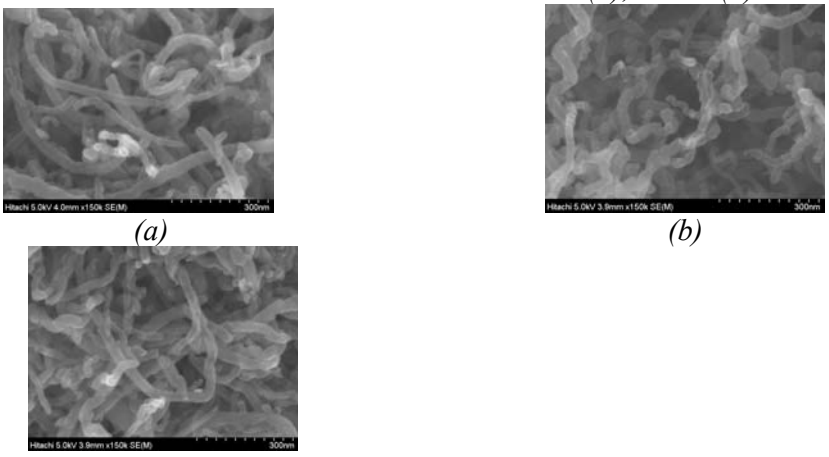
(c)

Hình 2. Phổ RAMAN của MWNTs ở 700^{o}C và 1h (a), 2h (b), 3h (c).



(a) *(b)*

Hình 3. Phổ RAMAN của MWNTs ở 1h và 650 (a), 750^{o}C (b).

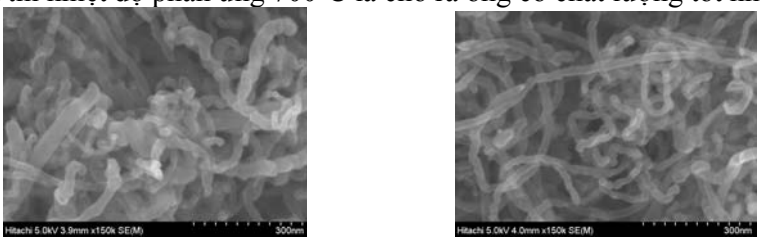


(a) *(b)*

(c)

Hình 4. Hình ảnh FESEM của MWNTs ở 700^{o}C và 1h (a), 2h (b), 3h (c).

Kết hợp với hình ảnh FESEM trên hình 4 cho thấy ở cùng điều kiện nhiệt độ tổng hợp là 700^{o}C thì với thời gian phản ứng 1h cho thấy MWNTs thu được có kích thước và mật độ ống đồng đều hơn so với ở hai thời gian phản ứng còn lại (đường kính nằm trong khoảng từ 20 - 30nm, chiều dài đến vài µm). Và từ hình 5 cho thấy ở cùng điều kiện thời gian phản ứng 1h thì nhiệt độ phản ứng 700^{o}C là cho ra ống có chất lượng tốt nhất.



(a) *(b)*

Hình 5. Hình ảnh FESEM của MWNTs ở 1h và 650 (a), 750^{o}C (b).

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, từ kết quả nghiên cứu cho thấy sự phụ thuộc của quá trình hình thành ống nano carbon vào các điều kiện nhiệt độ và thời gian phản ứng. Có thể dung LPG làm nguồn khí chứa carbon để tổng hợp MWNTs trên hệ xúc tác $Fe/Mo/Al_2O_3$ theo phương pháp CCVD trong các điều kiện đã được nghiên cứu trên đây. Nhiệt độ tổng hợp tương đối thấp (700^oC) và thời gian phản ứng ngắn (1h) cũng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp MWNTs do hạn chế sự hình thành của carbon vô định hình. Độ lựa chọn của MWNTs được tổng hợp trong nghiên cứu này là khá cao do đó giảm được tiêu tốn cho giai đoạn tinh chế để loại bỏ các sản phẩm phụ khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon, Nature 354 (1991) 56-58.
2. M. Terrones, Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, Annual review of materials research 33 (2003) 419-509.
3. J. Tersoff and R.S. Ruoff, Structural properties of a carbon-nanotube crystal, Phy. Rev. Lett. 73 (1994) 676-679.
4. P.G. Collins and P. Avouris, Nanotubes for electronics, Sci. Am. 283 (2000) 38-45.
5. B. Bhushan et al., Springer handbook of nanotechnology, Bhushan editor, 2003, 39-98.
6. M. Yudasaka, Komatsu, T. Ichihashi and S. Iijima, Single wall carbon nanotube formation by laser ablation using bouble targets of carbon and metal, Chem. Phys. Lett. 278 (1997) 102-106.
7. W. Q ion, H. Yu, F. Wei, Q. Zhang and Z. Wang, Synthesis of carbon nanotubes from liquefied petroleum gas containing sulfur, Carbon 40 (2002) 2968-2970.
8. Q. Li, H. Yan, J. Zhang and Z. Liu, Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes on chemical vapor deposition, Carbon 42 (2004) 829-835.
9. A.-C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - A review, Prog. in Mater. Sci. 50 (2005) 929-961.
10. G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi and C. Pham-Huu, C_2H_6 as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition, Appl. Catal. A 279 (2005) 89-97.
11. Y. Soneda, L. Duclaux and F. Beguin, Synthesis of high quality multi-walled carbon nanotubes from the decomposition of acetylene on iron-group metal catalysts supported on MgO, Carbon 40 (2002) 965-969.