

Sử dụng amoni hydroxit trong tổng hợp cacbon nano ống biến tính bằng nitơ

Trương Hữu Tri*

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Ngày nhận bài 27/3/2020; ngày chuyển phản biện 30/3/2020; ngày nhận phản biện 21/4/2020; ngày chấp nhận đăng 28/4/2020

Tóm tắt:

Tổng hợp và biến tính đồng thời cacbon nano ống từ nguồn nguyên liệu cacbon là khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) và tác nhân biến tính là dung dịch NH_4OH đã được nghiên cứu thành công. Quá trình được thực hiện bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD) với chất xúc tác có pha hoạt tính là sắt trên chất mang gamma oxit nhôm ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Kết quả phân tích bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) đã chứng minh được sự có mặt của nitơ trong mạng lưới cấu trúc của sản phẩm. Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) ở các mức độ phóng đại khác nhau cho thấy, sản phẩm thu được có độ sạch cao, đường kính ngoài thay đổi trong khoảng hẹp, từ 35 đến 45 nm. Ở mức độ phóng đại lớn hơn cho thấy vi cấu trúc đặc trưng của cacbon nano ống biến tính bằng nitơ (N-CNTs).

Từ khóa: BET, N-CNTs, phương pháp CVD, SEM, TEM, XPS.

Chỉ số phân loại: 2.9

Giới thiệu chung

Vật liệu cacbon nano ống (CNTs: Carbon Nano Tubes) đã thực sự thu hút cộng đồng khoa học trong những thập niên vừa qua nhờ vào các tính chất ưu việt và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của nó [1, 2]. Tuy nhiên, đối với vật liệu cacbon, cấu trúc nano nói chung và CNTs nói riêng, khi thu nhận từ quá trình tổng hợp, chúng thường không chứa nhiều những khiếm khuyết trong cấu trúc mạng lưới tinh thể (structural defects). Khi đó, bề mặt của chúng rất nhẵn và là hợp chất không phân cực. Những tính chất này sẽ không thuận lợi cho việc phân tán đồng đều CNTs trong polyme khi được sử dụng nhằm tăng cường một số tính năng cho sản phẩm compozit [3]. Khi CNTs được sử dụng làm chất mang cho xúc tác thì khả năng phân tán pha hoạt tính lên bề mặt của chúng là một trong những yêu cầu quan trọng nhằm đảm bảo hiệu quả của xúc tác. Đối với CNTs có những đặc tính vừa nêu trên thì sẽ không thuận lợi cho quá trình phân tán của pha hoạt tính. Hơn nữa pha hoạt tính sẽ không liên kết tốt với bề mặt chất mang, trong trường hợp đó, do lực liên kết giữa pha hoạt tính với chất mang không lớn nên trong quá trình làm việc, các tâm hoạt tính có thể bị rửa trôi hoặc kết tụ lại, kết quả là làm giảm hoạt tính và độ ổn định của xúc tác [4]. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà khoa học đã tiến hành biến tính CNTs. Quá trình biến tính có thể thực hiện bằng cách sử dụng các chất oxy hóa tác dụng với CNTs nhằm gắn các nhóm chức lên bề mặt vật liệu [3]. Quá trình biến tính cũng có thể được tiến hành bằng cách đưa thêm các nguyên tố khác như nitơ, boron vào trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của vật liệu cacbon ngay trong quá trình tổng hợp CNTs [5]. Các kết quả công bố cho thấy, khi

đưa nguyên tử nitơ vào trong mạng lưới cấu trúc của CNTs thì sản phẩm thu được N-CNTs có tính chất bề mặt, tính chất hóa học và điện được cải thiện hơn so với CNTs không biến tính, nhờ đó mà N-CNTs có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là chất mang xúc tác [6, 7].

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để tổng hợp CNTs biến tính như phương pháp hồ quang điện [5], phương pháp cắt bằng tia laser [8] hay phương pháp CVD [9]. Trong các phương pháp đó, CVD thường được sử dụng hơn cả vì có nhiều ưu điểm như nhiệt độ tiến hành của quá trình thấp hơn so với hai phương pháp còn lại, dễ triển khai ở quy mô lớn và chi phí thấp hơn [9]. Phương pháp CVD có thể sử dụng nhiều nguồn cacbon, nitơ khác nhau và quá trình có thể tiến hành với xúc tác là các kim loại chuyển tiếp như sắt (Fe), coban (Co), niken (Ni) [9, 10].

Ở nghiên cứu này, phương pháp CVD được sử dụng để tổng hợp N-CNTs từ nguồn nguyên liệu là LPG và dung dịch amoni hydroxit - NH_4OH , với xúc tác cho quá trình là sắt (Fe) được phân tán trên chất mang gamma oxit nhôm ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sản phẩm thu được được đánh giá đặc tính bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như XPS, SEM, TEM và bề mặt riêng được xác định bằng lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller) từ kết quả đo bằng hấp phụ và giải hấp phụ nitơ lỏng.

Thực nghiệm

Tổng hợp xúc tác

Nguyên vật liệu ban đầu: nguồn cacbon được sử dụng trong nghiên cứu này là LPG được cung cấp bởi Tổng công ty

*Email: thtri@dut.udn.vn

Using ammonium hydroxide in the synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes

Huu Tri Truong*

University of Science and Technology, University of Danang

Received 27 March 2020; accepted 28 April 2020

Abstract:

Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes (N-CNTs) from liquefied petroleum gas (LPG) and NH_4OH solution was successfully studied. The synthetic process was carried out by chemical vapor decomposition (CVD) method over gamma alumina-supported iron ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) catalyst. According to the results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, nitrogen was successfully incorporated into the carbon nanotube network. Pictures taken by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) at different magnification levels showed that the product obtained had high purity, the outer diameters varied in a narrow range, from 35 to 45 nm. The higher magnification of transmission electron microscopy (TEM) showed the typical nitrogen-doped carbon nanotubes microstructure.

Keywords: BET, CVD method, N-CNTs, SEM, TEM, XPS.

Classification number: 2.9

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 (NH_4OH) của Công ty hóa chất Đức Giang với hàm lượng NH_3 khoảng 23-25%; khí H_2 cung cấp bởi Công ty Cryotech được sử dụng để khử xúc tác và pha loãng nồng độ LPG trong môi trường phản ứng; khí Ar sử dụng cho quá trình đuổi không khí được cung cấp bởi Công ty DAGASCO. Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối nitrat sắt ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) có độ tinh khiết trên 98%; chất mang được sử dụng là $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CK 300B Ketjen) có bề mặt riêng 220 m^2/g , chất mang ở 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 40-80 μm .

Quá trình tổng hợp xúc tác: xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt qua bốn giai đoạn:

- 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 oxit tương ứng;
- Khử oxit về kim loại tương ứng, giai đoạn này được thực hiện ngay trong thiết bị tổng hợp N-CNTs nhằm tránh cho Fe bị oxy 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 [11].

Tổng hợp N-CNTs bằng phương pháp CVD

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là NH_4OH , LPG, H_2 và Ar. Trước khi đi vào hệ thống, khí được đưa qua lưu lượng kế để xác định lưu lượng. Chất xúc tác $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hàm lượng của pha hoạt tính bằng 20% khối lượng) được phân tán đều trên bề mặt của thuyền bằng sứ, rồi đặt vào trong ống phản ứng bằng thạch anh (quartz) có đường kính 42 mm và chiều dài 1600 mm đã được đặt trong lò gia nhiệt. Khí Ar được sử dụng (với lưu lượng 100 ml/phút) để đuổi không khí trong hệ thống trong thời gian 1 h, sau đó được thay bằng khí H_2 (với lưu lượng 100 ml/phút) và tiến hành nâng nhiệt độ của hệ thống lên 400°C để thực hiện quá trình khử xúc tác, quá trình này được thực hiện trong 2 h. Sau đó, khí H_2 được thay bằng Ar, tiếp tục gia nhiệt hệ thống với tốc độ 10°C/phút đến nhiệt độ tổng hợp N-CNTs. Khi đã đạt nhiệt độ mong muốn, khí Ar được thay thế bằng hỗn hợp khí gồm LPG và H_2 với tỷ lệ $\text{LPG}:\text{H}_2 = 3:7$ (ứng với dòng LPG là 30 ml/phút, dòng H_2 là 70 ml/phút), đồng thời thực hiện chuyển van nhằm dẫn dòng khí tổng hợp sục qua bình đựng NH_4OH , khi đó dòng khí này sẽ kéo theo NH_4OH đi vào thiết bị tổng hợp, quá trình tổng hợp được tiến hành trong 2 h. Sau khi kết thúc giai đoạn tổng hợp, khóa các van dẫn khí tổng hợp và van dẫn khí sục vào bình đựng dung dịch NH_4OH , sử dụng khí Ar để làm lạnh hệ phản ứng đến nhiệt độ phòng. Bình đựng NH_4OH sử dụng ở nghiên cứu này là bình 2 cổ, một cổ có ống dẫn nhằm đảm bảo cho hỗn hợp khí được sục vào trong dung dịch, cổ còn lại để dẫn hỗn hợp khí có chứa NH_4OH đi vào trong hệ thống thiết bị tổng hợp. Bình này đặt trong phòng thí nghiệm nên nhiệt độ của dung dịch trong bình được xem là bằng với nhiệt độ môi trường. Sau quá trình tổng hợp, tiến hành thu hồi sản phẩm và cân khối lượng thu được. Phần trăm lượng sản phẩm tạo thành được tính theo công thức sau:

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

Trong đó, %CNTs là tỷ lệ sản phẩm tổng hợp được (% khối lượng); w_1 là tổng khối lượng của mẫu thu được (g); w_2 là khối lượng của xúc tác đã sử dụng (g).

Đánh giá đặc tính của sản phẩm thu được

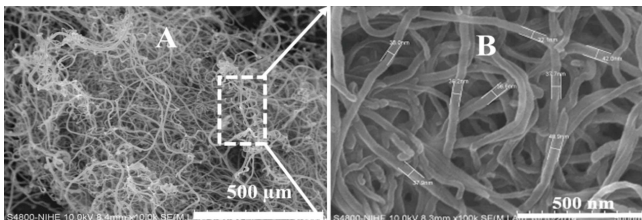
Trước hết sản phẩm tổng hợp được phân tích bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) trên máy Multilab 200 (Thermo Electron) tại Viện Hóa học và các quá trình năng lượng, môi trường và sức khỏe (ICPEES) - Đại học Strasbourg - Cộng hòa Pháp, với điện cực Al K α ($h\nu=1486,6 \text{ eV}$) để phân tích thành

phần nguyên tố của sản phẩm và đánh giá sự có mặt của nito cũng như hàm lượng của chúng trong sản phẩm. Hình thái bề mặt sản phẩm được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét trên máy FE-SEM Hitachi-S-4800, còn vi cấu trúc của sản phẩm sẽ được chụp ảnh bằng kính hiển vi TEM trên thiết bị TEM 1010-JEOL nhằm xem xét vi cấu trúc của sản phẩm tạo thành (ảnh FE-SEM và TEM được chụp tại Viện Vệ sinh dịch tễ trung ương). Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng được xác định bằng quá trình hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nito lỏng trên máy ASAP 2020 tại phòng thí nghiệm lọc hóa dầu, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng.

Kết quả và thảo luận

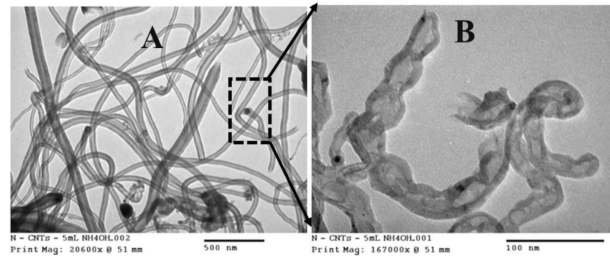
Trong nghiên cứu này, tác giả đã tiến hành quá trình tổng hợp ở 650°C với thành phần mol của các khí LPG:H₂ là 3:7 và nồng độ NH₄OH trong dung dịch 5% mol. Sau khi dừng thí nghiệm, sản phẩm được thu hồi, cân khối lượng và tính hiệu suất tạo thành theo công thức (1) nêu trên. Kết quả tính toán hiệu suất sản phẩm tạo thành bằng 640% khối lượng so với lượng xúc tác đã sử dụng.

Để đánh giá tính chất sản phẩm, trước hết sản phẩm được quan sát hình thái bề mặt bằng ảnh chụp SEM, kết quả ảnh chụp được trình bày ở hình 1. Từ ảnh thu được ở độ phân giải thấp (hình 1A) cho thấy, hình thái bề mặt của sản phẩm tương tự như các sản phẩm CNTs đã được công bố [12]. Ở độ phân giải cao hơn (hình 1B) dễ dàng nhận thấy, sản phẩm có kích thước khá đồng đều với đường kính ngoài nằm trong khoảng 35-45 nm.



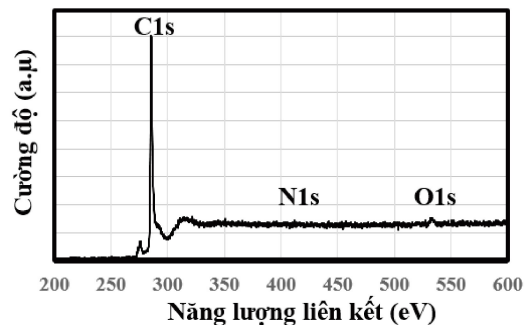
Hình 1. Ảnh chụp SEM của sản phẩm.

Để xem xét rõ hơn về sản phẩm, phương pháp phân tích ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua đã được sử dụng nhằm đánh giá vi cấu trúc cũng như hình dạng, kích thước của sản phẩm, ảnh chụp TEM được trình bày ở hình 2. Từ ảnh thu được ở độ phân giải không cao (hình 2A) có thể khẳng định, sản phẩm có dạng hình ống và kích thước tương đối đồng đều như kết quả thu được từ ảnh chụp SEM ở hình 1. Ở độ phân giải cao hơn (hình 2B) có thể thấy một cách rõ ràng rằng, sản phẩm được hình thành từ những đoạn thẳng gắn liền với nhau để tạo thành ống có hình dạng như những đốt tre, đặc trưng của vật liệu CNTs biến tính bằng nito [13]. Quan sát các ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua cũng cho thấy sản phẩm thu được hầu như chỉ chứa CNTs, như vậy có thể khẳng định sản phẩm có độ sạch cao.



Hình 2. Ảnh chụp TEM của sản phẩm.

Để khẳng định sản phẩm thu được là CNTs biến tính bằng nito, mẫu được phân tích bằng phổ quang điện tử tia X, giản đồ của sản phẩm được trình bày ở hình 3.



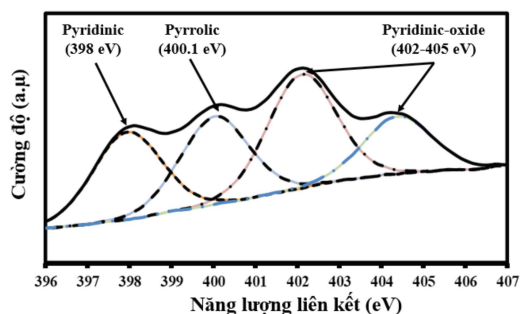
Hình 3. Giản đồ phân tích XPS của sản phẩm.

Từ giản đồ cho thấy, peak C1s thu được ứng với năng lượng liên kết là 285,43 eV có cường độ rất lớn, chứng tỏ lượng cacbon trong thành phần của mẫu chiếm phần chủ yếu. Peak O1s ứng với 533,72 eV có cường độ nhỏ, peak N1s tại 402,74 eV có cường độ tương đối nhỏ. Nhằm khẳng định sự hiện diện của nito trong thành phần sản phẩm, quá trình phân tích định lượng thành phần nguyên tố cacbon, oxy và nito đã được tiến hành trên máy Multilab 200 (Thermo Electron) với điện cực Al K α (h ν =1486,6 eV); pic C1s tại mức năng lượng 284,4 (+/-0,2) eV sẽ được sử dụng làm chuẩn để hiệu chỉnh các peak còn lại. Quá trình tách peak được tiến hành dựa vào phương pháp Donjach-Sunjic với cách tạo đường nền theo phương pháp Shirley, kết quả phân tích được trình bày ở bảng 1. Từ kết quả bảng 1 cho thấy, bên cạnh thành phần chính là cacbon, thì nito, oxy cũng xuất hiện với một hàm lượng nhỏ. Sự có mặt của oxy trong cấu trúc của sản phẩm có thể do sự có mặt của vết oxy trong những nguồn khí nguyên liệu ban đầu hay từ nguồn dung dịch NH₄OH bị cuốn theo trong dòng khí nguyên liệu được đưa vào thiết bị phản ứng.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của sản phẩm N-CNTs xác định bằng phương pháp XPS.

Thành phần nguyên tố (% khối lượng)		
Cacbon	Oxy	Nito
96,86	2,13	1,01

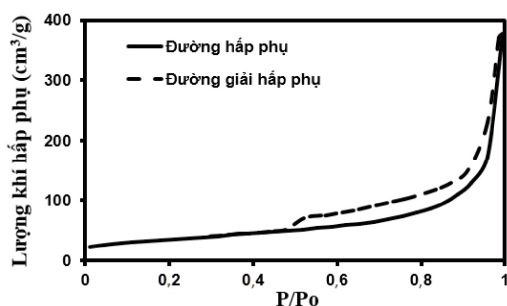
Để hiểu rõ hơn về bản chất liên kết của nitơ trong sản phẩm, tác giả đã tiến hành tách peak phổ XPS của nitơ (N1s), kết quả được trình bày ở hình 4. Kết quả này cho thấy, nitơ trong mạng lưới cấu trúc của CNTs biến tính tồn tại dưới ba dạng liên kết khác nhau: nitơ pyridinic (398 eV), nitơ pyrrolic (400,1 eV) và nitơ pyridinic-oxide (402-405 eV). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả công bố bởi các nhóm nghiên cứu khác [10, 14].



Hình 4. Phổ XPS của nitơ N1s.

Với các kết quả vừa trình bày có thể khẳng định, sản phẩm của quá trình tổng hợp là N-CNTs. Như vậy, quá trình tổng hợp và biến tính đồng thời CNTs bằng dung dịch NH_4OH đã được nghiên cứu thành công.

Ngoài những đặc tính vừa nêu, diện tích bề mặt riêng của sản phẩm thu được ở nghiên cứu này cũng được xác định bằng phương pháp đo hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở -196°C và xử lý số liệu thực nghiệm theo lý thuyết BET. Kết quả thu được cho thấy, diện tích bề mặt riêng BET của sản phẩm bằng $126 \text{ m}^2/\text{g}$. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ được trình bày trên hình 5 cho thấy sự xuất hiện một vòng trễ kiểu IV theo phân loại của IUPAC. Vì vậy, có thể khẳng định rằng N-CNTs thu được là loại vật liệu mao quản.



Hình 5. Đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của N-CNTs ở nhiệt độ -196°C .

Kết luận

Ở nghiên cứu này, quá trình tổng hợp và biến tính đồng thời CNTs từ nguồn khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) và dung dịch NH_4OH đã được thực hiện thành công. Ảnh thu được ở nhiều mức độ phóng đại khác nhau đều cho thấy sản phẩm có kích

thước khá đồng đều, không xuất hiện nhiều cacbon tồn tại ở các dạng khác ngoài dạng ống, hay có thể khẳng định độ sạch của sản phẩm thu được lớn. Thành công ban đầu ở nghiên cứu này cho phép mở ra các nghiên cứu tiếp theo trong quá trình tổng hợp vật liệu CNTs biến tính từ những nguồn vật liệu rất rẻ tiền và phổ biến, cũng như các nghiên cứu ứng dụng của nhóm vật liệu cacbon nano vào thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Motta, Y.L. Li, I. Kinloch, A. Windle (2005), "Mechanical properties of continuously spun fibers of carbon nanotubes", *Nano Letters*, **5**(8), pp.1529-1533.
- [2] Tri Truong Huu, Kambiz Chizai, Izabela Janowska, Simona Moldovan, Ovidiu Ersen, Lam D. Nguyen, Marc Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu, Dominique Begin (2012), "Few-Layer-Graphene supporting Palladiumnanoparticles with a full accessible effective surface for liquid-phase hydrogenation reaction", *Catalysis Today*, **189**, pp.294-299.
- [3] Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, Jang-Kyo Kim (2010) "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**(10), pp.1345-1367.
- [4] Atul S. Nagpure, Lakshmi Prasad Gurrall, Pranjal Gogoi and Satyanarayana V. Chilukuri (2016), "Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped mesoporous carbon", *RSC Adv.*, **6**, pp.44333-44340.
- [5] C.P. Ewels, M. Glerup (2005), "Nitrogen doping in carbon nanotubes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, pp.1345-1363.
- [6] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, M. Antonietti (2011), "Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@carbon nitride catalyst in aqueous media", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(8), pp.2362-2365.
- [7] R.B. Sharma, D.J. Late, D.S. Joag, A. Govindaraj, C.N.R. Rao (2006), "Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, **428**, pp.102-108.
- [8] C.J. Lee, S.C. Lyu, H.W. Kim, J.H. Lee, K.I. Cho (2002), "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*, **359**, pp.115-120.
- [9] Takashi Onoe, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue (2007) "Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT", *Catalysis Communications*, **8**(4), pp.701-706.
- [10] F.R. Garcia-Garcia, J. Alvarez-Rodriguez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz (2010), "The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction", *Carbon*, **48**, pp.267-276.
- [11] Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm (2013), "Tổng hợp CNTs 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*, **8**(69), tr.106-111.
- [12] Maciej Szelag (2019), "Properties of cracking patterns of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement matrix", *Materials*, **12**, DOI: 10.3390/ma12182942.
- [13] Duong-Viet Cuong, Lai Truong-Phuoc, Tung Tran-Thanh, Jean-Mario Nhut, Lam Nguyen-Dinh, Izabela Janowska, Dominique Begin, Cuong Pham-Huu (2014), "Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated silicon carbide as a metal-free catalyst for partial oxidation of H_2S ", *Applied Catalysis A: General*, **482**, pp.397-406.
- [14] Zhu Chen, Drew Higgins, Zhongwei Chen (2010), "Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells", *Carbon*, **48**, pp.3057-3065.