



## Xúc tác bản mỏng cho tổng hợp carbon nanotube đa tường từ nguyên liệu khí methane Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst

Huỳnh Minh Thuận<sup>1\*</sup>, Nguyễn Sura<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Kim Ngân<sup>1</sup>, Nguyễn Mạnh Huấn<sup>1</sup>, Đỗ Phạm Noa Uy<sup>1</sup>, Nguyễn Ánh Thu Hằng<sup>1</sup>, Nguyễn Công Danh<sup>2</sup>, Nguyễn Hữu Lương<sup>1</sup>, Nguyễn Cát Tiên<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Viện Dầu Khí Việt Nam, Lô E2b-5, Khu Công nghệ Cao, P. Tân Phú, Quận 9, TP. Hồ Chí Minh

<sup>2</sup> Phòng Thí nghiệm Nanotechnology, Trung tâm Nghiên cứu - Triển khai Khu Công nghệ cao TP.HCM, Lô I3, Đường N2, Khu Công nghệ Cao, Quận 9, TP. Hồ Chí Minh.

<sup>3</sup> NTherma Corporation, 458 S Hillview Dr, Milpitas, CA 95035, USA

\*Email: [thuanhm.pvpro@vpi.pvn.vn](mailto:thuanhm.pvpro@vpi.pvn.vn)

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

### ARTICLE INFO

Received: 08/9/2020

Accepted: 20/12/2020

### Keywords:

CNTs, Stainless-steel foil, Pretreatment, Methane, CVD

### ABSTRACT

In this study, a thin stainless-steel foil was used as a catalyst for carbon nanotubes (CNTs) using methane as a carbon source via the chemical vapor deposition (CVD) method. Our results revealed that pre-treatment step of the catalyst plays an important role in CNT formation. In our experiments, a catalyst pre-treatment temperature of 850 °C have been found to facilitate the surface roughness and provide more active nucleation sites for CNTs formation. Multiwalled CNTs with 6 layers, their diameters of 10 – 20 nm and their length of app. 300 nm were grown. This finding might lead to a process for improving the quality of MWCNTs grown on steel foil as catalyst.

### Giới thiệu chung

Carbon nanotubes (CNTs) and graphene là hai vật liệu tiềm năng của thế kỷ 21 do sở hữu nhiều tính năng đặc trưng vượt trội của chúng về tính chất dẫn điện, dẫn nhiệt, hấp thụ quang và độ bền cơ học. Việc nghiên cứu và phát triển sản phẩm CNTs và graphene và đặc biệt là các ứng dụng tiềm năng từ vật liệu này đang được quan tâm rộng rãi.

Hydrocarbon được xem là một nguồn nguyên liệu thuận lợi để sản xuất CNT và phương pháp lắng đọng hơi hóa học (chemical vapor deposition - CVD) sử dụng xúc tác được đánh giá là phương pháp thuận lợi khi triển khai ở quy mô sản xuất công nghiệp và là

phương pháp chủ đạo để sản xuất CNTs trong giai đoạn 2017-2022. Bản chất của phương pháp CVD là nguyên liệu được hóa hơi ở nhiệt độ cao, hơi nguyên liệu khi tiếp xúc với xúc tác ở pha rắn sẽ xảy ra quá trình nhiệt phân để tạo ra sản phẩm carbon hình thành trên các tâm hoạt động của xúc tác [1]. Theo phương pháp này, có thể sử dụng xúc tác dạng bột hoặc dạng đế kim loại (màng mỏng). Khi sử dụng nguyên liệu methane, do liên kết C-H trong phân tử methane bền nên quá trình nhiệt phân cần nhiệt độ cao từ 800-1000 °C [2,3].

Hiện nay, phương pháp CVD sử dụng xúc tác dạng bột đang được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu và cả sản xuất CNT ở quy mô công nghiệp do xúc tác dễ chế

tạo [4]. Tuy nhiên, độ tinh khiết sản phẩm CNT thu được theo phương pháp này chỉ đạt khoảng 70 – 80% và sản phẩm sau phản ứng cần được tinh chế để đạt độ tinh khiết >95%, dẫn tới tạo ra một lượng chất thải cần được xử lý [5, 6]. Các kim loại Ni, Fe và Co được sử dụng phổ biến để làm xúc tác cho quá trình nhiệt phân methane để thu CNTs [7]. Xúc tác Ni cho phép thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 600°C, nhưng Fe và Co cần nhiệt độ cao hơn (900°C) [8, 9].

Một giải pháp để khắc phục nhược điểm của công nghệ dùng xúc tác bột xuất hiện vào năm 1998 khi người ta dùng đế silicon để tổng hợp CNTs. Kể từ đó, các nghiên cứu đã phát triển các loại vật liệu đế dạng bản mỏng khác nhau như Si, Quartz, Fe, Al hay tấm hợp kim. Ưu điểm của phương pháp này là có thể thu trực tiếp CNTs mà không phải hòa tan xúc tác. CNTs hình thành trên đế có độ đồng đều cao và có hướng thẳng góc với bề mặt đế xúc tác.

Một số kết quả nghiên cứu liên quan đến việc tổng hợp CNT từ methane và nguyên liệu khác bằng phương pháp CVD trên xúc tác để kim loại mỏng tiêu biểu theo sau.

Yahyazadeh và Khoshandam [10] đã tổng hợp CNTs từ methane sử dụng phương pháp CVD trong khoảng nhiệt độ 750-830 °C với các loại xúc tác trên cơ sở Fe, Mo và hợp kim Fe-Mo được mang trên các loại đế thạch anh và silicon. Kết quả nghiên cứu cho thấy sản phẩm thu được là CNT đa tường (MWCNT) có đường kính khoảng 16-55 nm, điều kiện phản ứng phù hợp là 750°C, 1 atm và xúc tác trên cơ sở Fe được mang trên đế thạch anh. Lepro và cộng sự [11] cũng đã khảo sát quá trình hình thành CNT từ các nguyên liệu acetylene và ethylene sử dụng phương pháp CVD thực hiện trong khoảng nhiệt độ 700-760°C, 1 atm với xúc tác trên cơ sở Fe mang trên đế thép không gỉ. Nhóm tác giả này đã khảo sát ba dạng xúc tác bao gồm: (1) chỉ sử dụng đế thép không gỉ; (2) đế thép không gỉ được phủ lớp xúc tác chứa Fe; và (3) đế thép không gỉ được phủ lớp đệm Si hoặc Al, sau đó được phủ lớp xúc tác chứa Fe. Kết quả nghiên cứu cho thấy CNT chỉ được hình thành khi sử dụng xúc tác là đế thép không gỉ được phủ lớp đệm Si hoặc Al, sau đó được phủ lớp xúc tác chứa Fe. Các yếu tố như bề dày và thành phần của lớp đệm trong thiết kế của xúc tác, điều kiện hoạt hóa xúc tác và loại nguyên liệu hydrocarbon sử dụng có ảnh hưởng đến sự hình thành CNT. Sản phẩm thu được là CNT đa tường (MWCNT) có đường kính khoảng 6-16 nm và điều kiện phản ứng phù hợp là 760°C cho nguyên liệu ethylene hoặc 700°C cho nguyên liệu acetylene.

Tại Việt Nam, nhóm tác giả từ Viện Khoa học Vật liệu thuộc Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ đã thực hiện khảo sát quá trình tổng hợp CNT từ nguyên liệu acetylene sử dụng tấm thép CT3 làm xúc tác [12]. Kết quả nghiên cứu cho thấy CNT được hình thành trên tấm thép trong khoảng nhiệt độ 600-900°C, trong đó, chất lượng CNT tốt nhất đạt được ở điều kiện nhiệt độ 800 °C và thời gian phản ứng 30 phút. Ngoài ra, xúc tác có thể tái sử dụng vài lần mà không cần xử lý, nhưng hiệu suất và chất lượng CNT tạo ra giảm dần. Tuy nhiên, nhóm tác giả đã không khảo sát sự thay đổi hình thái bề mặt và tính chất của xúc tác sau mỗi lần tái sử dụng.

Cho đến hiện nay, chúng tôi chưa tìm thấy bất kỳ kết quả nghiên cứu nào được công bố về việc tổng hợp CNTs từ methane sử dụng xúc tác kim loại dạng bản mỏng.

Với phân tích nêu trên, mục tiêu của nghiên cứu này là xem xét sự hình thành CNTs trên xúc tác bản mỏng sử dụng methane làm nguyên liệu và ảnh hưởng của nhiệt độ của quá trình tiền xử lý xúc tác được trình bày

### Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Trong khuôn khổ nghiên cứu, xúc tác dạng bản mỏng thương mại với độ dày khoảng 40  $\mu\text{m}$  được cung cấp bởi Công ty NTherma. Xúc tác được sử dụng trực tiếp không qua giai đoạn xử lý.

Quy trình tổng hợp CNTs được thực hiện ở hệ thống thiết bị CVD thương mại (CN-CVD-200 TH của ULVAC Nhật Bản). Hệ thiết bị vận hành hoàn toàn tự động và bao gồm hai bộ phận chính: (1) thiết bị phản ứng dạng ống (thạch anh); (2) bộ thiết bị lưu lượng số và bộ điều khiển điện tử và được vận hành hoàn toàn tự động sau khi cài đặt các thông số. Xúc tác bản mỏng được cắt thành miếng nhỏ có kích thước khoảng 2,5 x 2,5 cm và được đưa vào trong thiết bị phản ứng.

Quy trình tổng hợp tổng quát như sau, Argon (Ar) được sử dụng để làm sạch thiết bị phản ứng và sau đó nâng nhiệt độ lên 850 °C. Thiết bị phản ứng được giữ ở nhiệt độ này trong khí Ar với tốc độ 1000 sccm khoảng 2 phút hoặc 10 phút để thực hiện quá trình tiền xử lý xúc tác. Sau khi thực hiện quá trình tiền xử lý, khí methane (Messer, 99,99%) được đưa vào với tốc độ 100 sccm khoảng 30 phút để cho CNTs hình thành. Sau phản ứng, khí methane được ngắt và thiết bị phản ứng được làm mát đến nhiệt độ phòng. CNTs hình thành trên xúc tác bản mỏng được thu và phân tích.

Xúc tác và CNTs hình thành được phân tích tính chất lý hóa sử dụng các phương pháp tiên tiến như sau: (i)

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.009>

Energy-dispersive X-ray spectrum (EDX) (H-7593 Horiba, UK) at 15kV; (ii) Raman spectroscopy (HORIBA XploraOne 532 nm, Japan); (iii) Scanning electron microscopy (SEM) (FE SEM S4800 Hitachi, Japan) và (iv) High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) (JEOL JEM- 2100).

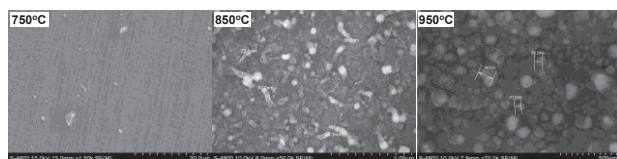
## Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của xúc tác dựa trên EDX được thể hiện ở Bảng 1 theo sau. Kết quả cho thấy Fe và Cr là hai thành phần chính của xúc tác dạng bản mỏng. Fe và Cr được biết là thành phần xúc tác cho phản ứng phân hủy methane [13, 14].

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của xúc tác theo phương pháp EDX

Nguyên tố	%kl
C	2,4
O	6,1
Al	6,1
Cr	18,7
Fe	66,7

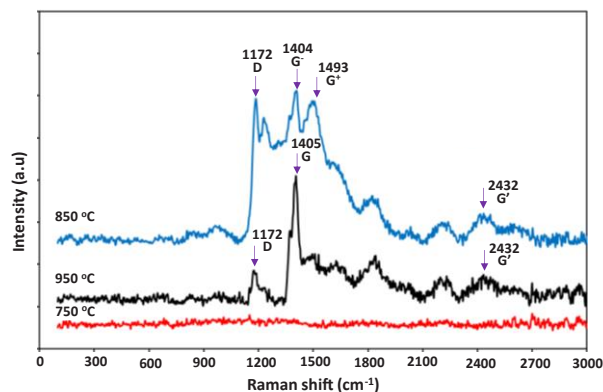
Ba nhiệt độ được lựa chọn để tiền xử lý và thực hiện tổng hợp CNTs là 750 °C, 850 °C, và 950 °C. Sau khi tiền xử lý và thực hiện phản ứng trong 30 phút, xúc tác bản mỏng được phân tích bằng SEM và Raman. Kết quả SEM được trình bày ở Hình 1 cho thấy ở nhiệt độ 750 °C, CNTs chưa hình thành, trong khi đó ở nhiệt độ 850 °C, và 950 °C có sự hình thành CNTs. Mật độ hình thành CNTs nhiều hơn ở nhiệt độ 850 °C.



Hình 1: Hình ảnh SEM của xúc tác bản mỏng ở các nhiệt độ tiền xử lý khác nhau

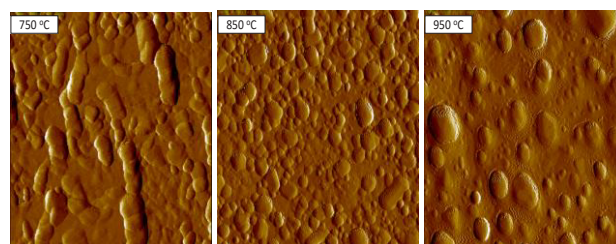
Kết quả phân tích trên cũng phù hợp với kết quả phân tích Raman được trình bày ở Hình 2. Cụ thể, với việc tiền xử lý ở nhiệt độ 750 °C, không có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của CNTs. Trong khi đó, ở nhiệt độ tiền xử lý cao hơn, đã có sự hình thành các đỉnh đặc trưng quan trọng của CNTs, cụ thể D band ở 1173  $\text{cm}^{-1}$ , G<sup>-</sup> band ở 1404  $\text{cm}^{-1}$ , and G<sup>+</sup> band ở 1493  $\text{cm}^{-1}$  và G' band ở 2432  $\text{cm}^{-1}$ . Trong đó, hai đỉnh đặc trưng ở G và G' ở 1405  $\text{cm}^{-1}$  và 2432  $\text{cm}^{-1}$  là tương ứng với carbon sp<sup>2</sup>

trong cấu trúc graphene. Đỉnh đặc trưng ở 1493  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến giao động dọc theo ống CNT [15]. Đặc biệt hơn, sự dịch chuyển của đỉnh đặc trưng G<sup>+</sup> đến tần số thấp hơn là 1493  $\text{cm}^{-1}$  có thể do sự kéo dài của mạng tinh thể graphene [16]. Ở nhiệt độ tiền xử lý 950 °C, đỉnh đặc trưng G<sup>+</sup> biến mất, có thể do hiện tượng nóng chảy dựa trên kết quả AFM sẽ trình bày sau.



Hình 2: Phổ Raman của CNTs thu được ở các nhiệt độ tiền xử lý

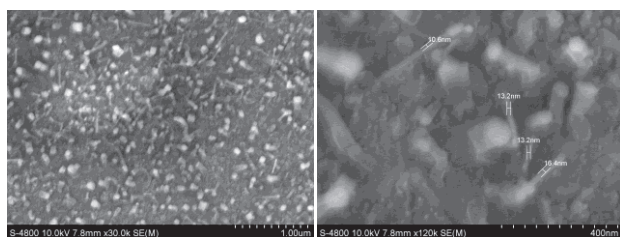
Để tìm hiểu về hình thái của xúc tác bản mỏng sử dụng ở nghiên cứu này, phương pháp AFM được sử dụng. Kết quả phân tích sau khi tiền xử lý ở ba nhiệt độ khác nhau được thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy, bề mặt xúc tác khi tiền xử lý ở nhiệt độ cao 950 °C xuất hiện các điểm nóng chảy (melting point), trong khi đó, khi xử lý ở nhiệt độ 750 °C, trên bề mặt xúc tác bản mỏng, các hạt hình thành nhưng kích thước hạt phân bố không đồng đều. Khi xử lý ở nhiệt độ 850 °C, kích thước hạt hình thành sau tiền xử lý phân bố đồng đều hơn khi so sánh với kết quả tiền xử lý ở nhiệt độ 750 °C, 950 °C. Kích thước hạt được phân bố trong giới hạn từ 10-25 nm. Kết quả thu được từ phương pháp AFM cũng tương đồng với kết quả thu được từ phân tích SEM.



Hình 3: Kết quả phân tích AFM của xúc tác bản mỏng ở các nhiệt độ xử lý khác nhau

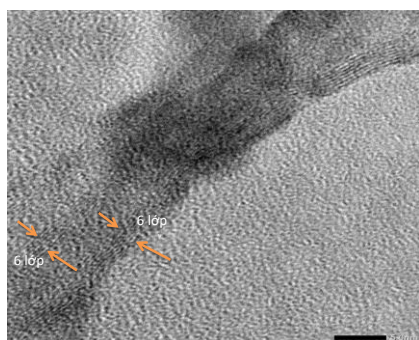
Để xem xét tính chất của CNTs hình thành trên xúc tác bản mỏng, SEM được thực hiện và kết quả trình bày ở Hình 4. Kết quả SEM cho thấy CNT được hình thành có đường kính trong khoảng từ 10-20 nm và chiều dài ống khoảng 300 nm. Kết quả cho thấy đường kính của

CNT cũng tương đương với kích thước hạt sau tiền xử lý (kết quả phân tích từ AFM).



Hình 4: Kết quả SEM xúc tác bản mỏng ở nhiệt độ tiền xử lý 850 °C

Để đánh giá chất lượng của CNTs, HR-TEM được sử dụng cho việc xem xét số lớp (layer) của CNTs. Kết quả ở Hình 5 cho thấy CNTs tổng hợp là loại đa tường và có số lớp khoảng 6 lớp.



Hình 5: Kết quả TEM của CNTs được tổng hợp ở nhiệt độ tiền xử lý 850 °C

## Kết luận

Ở nghiên cứu này, CNTs được tổng hợp thành công từ khí methane bằng phương pháp CVD sử dụng xúc tác bản mỏng. MWCNTs có 6 lớp, đường kính 10-25 nm và chiều dài 300 nm được hình thành. Qua đó, việc tiền xử lý ở nhiệt độ thích hợp giúp tăng độ nhám và hình thành nhiều tâm hoạt động trên bề mặt, tạo điều kiện thuận lợi cho CNTs hình thành.

Ở giai đoạn tiếp theo, việc sử dụng hỗn hợp methane và CO<sub>2</sub> làm nguyên liệu cho tổng hợp CNTs sẽ được nghiên cứu và đánh giá, từ đó có thể áp dụng cho nguồn khí thiên nhiên giàu CO<sub>2</sub> ở Việt Nam.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Dầu Khí Việt Nam theo Quyết định số 2582/QĐ-VĐKVN ký ngày 11/06/2019.

## Tài liệu tham khảo

1. Jeon, H., J. Park, M. Shon, J. Indus. Eng. Chem., 19 (2013), 849-853  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.030>
2. Y. Chen, X. Li, K. Park, J. Song, J. Hong, L. Zhou, Y.Ư. Mai, H. Huang, J.B. Goodenough J. Am. Chem. Soc. , 135 (2013) 16280-16283.  
<https://doi.org/10.1021/ja408421n>
3. U.S. Graphene Market size, by End-user, 2013 – 2024
4. J.A. Isaacs, A. Tanwani, M.L. Healy, L.J. Dahlben, J. Nano. Res., 12 (2010) 551-562,  
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9673-3>
5. Barbara Pieters, JEC Magazine, 34 (2007) 1-7,
6. A.F. Murphy, S. Kataria, B.A. Patel, J. Solid State Electrochem., 20 (2016), 785-792.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-3111-5>
7. J.L. Killian, N.B. Zuckerman, D.L. Niemann, B.P. Ribaya, M. Rahman, R. Espinosa, M. Meyyappan, C.V. Nguyen, J. Appl. Phys. 103 (2008) 064312.  
<https://doi.org/10.1063/1.2870931>
8. W. Qian , T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Lu, Carbon 41 (2003) 2487-2493.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00324-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00324-5)
9. I.T. Han, B.K. Kim, H.J. Kim, M. Yang, Y. W. Jin, S. Jung, N. Lee, S. K. Kim, J. M. Kim, Chem. Phys. Let. 400 (2004) 139-144.  
[10.1016/j.cplett.2004.10.123](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.123)
10. A. Yahyazadeh, B. Khoshandam, Results Phys. 7 (2017), 3826-3837,  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.10.001>.
11. X. Lepro, M. Lima, R.H. Baughman, Carbon 48 (2010), 3621-3627,  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.016>
12. N.V. Chuc, N.D. Dung, P.N. Hong, L.D. Quang, P. H. Khoi, P.N. Minh, J. Korean Phy. Soc., 52 (2008) 1368-1371.  
<https://doi.org/10.3938/jkps.52.1368>
13. S. Talapatra, S. Kar, S. K. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. M. Shajjumon, S. Kaur, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, Nature nanotechnol., 1 (2006), 112-116,  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2006.56>.

14. L. Yuan, K Saito, C. Pan, F.A. William, A.S. Gordon, *Chem. phys. Let.*, 340 (2001), 237-241. [10.1016/S0009-2614\(01\)00435-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00435-3)
15. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, 60 (2011), 413-550.  
<https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>
16. D.Y. Usachov, V.Y. Davydov, V.S. Levitskii, V.O. Shevelev, D. Marchenko, B.V. Senkovskiy, O.Y. Vilkov, A.G. Rybkin, L.V. Yashina, E.V. Chulkov, I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.P. Bohnen, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, *ACS Nano*, 11 (2017), 6336-6345  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02686>