

Ảnh hưởng của kim loại xúc tác khi tổng hợp ống nano cacbon bằng phương pháp CVD nhiệt

The Role of Catalyst Metal in Synthesis of Carbon Nanotubes by Thermal CVD Method

Nguyễn Công Tú*, Nguyễn Hữu Lâm

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 20-6-2016; chấp nhận đăng: 20-12-2016

Tóm tắt

Ống nano cacbon được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng nhiệt hóa học từ pha hơi với khí nguồn cacbon là axêilen (C_2H_2), kim loại xúc tác là hợp kim permalloy ($Fe_{19}Ni_{81}$). Sự hình thành, kích thước và hình thái của ống nano cacbon phụ thuộc vào lớp kim loại xúc tác và nhiệt độ ủ. Ở $750^\circ C$, với màng kim loại xúc tác dày 10 nm, ống nano cacbon thu được có định hướng thẳng đứng, tuy nhiên nếu bề dày màng kim loại xúc tác lớn hơn 20 nm, ống nano cacbon không thể hình thành. Trong vùng nhiệt độ $650^\circ C - 850^\circ C$, nhiệt độ ủ kim loại xúc tác càng cao, đường kính của ống nano cacbon thu được càng lớn và mật độ giảm.

Từ khóa: ống nano cacbon, cơ chế VLS, CVD nhiệt, kim loại xúc tác

Abstract

Carbon nanotubes were synthesized by thermal chemical vapor deposition method using acetylene (C_2H_2) as carbon precursor, permalloy ($Fe_{19}Ni_{81}$) as catalyst. The formation, dimension and morphology of nanotubes were strongly depended on the parameters of catalyst thin film and sintering temperature. At $750^\circ C$, with 10-nm thickness catalyst film, carbon nanotubes were aligned vertically, but when catalyst film was thicker than 20 nm, no CNT was observed. In the range from $650^\circ C$ to $850^\circ C$, at higher sintering temperature, the obtained carbon nanotubes had larger diameter.

Keywords: carbon nanotubes, VLS mechanism, thermal CVD, catalyst metal.

1. Giới thiệu

Ống nano cacbon (Carbon Nanotube - CNT), với những tính chất nổi trội về cơ, điện, đã thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Các nghiên cứu về tổng hợp CNT cũng như các nghiên cứu về phát triển ứng dụng của CNT vẫn đang là các chủ đề hấp dẫn [1-5]. Trong các phương pháp tổng hợp CNT phổ biến như nghiền bi, bốc bay bằng chùm laser, phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi (Chemical Vapor Deposition – CVD), thì phương pháp lắng đọng nhiệt hóa học từ pha hơi (Thermal CVD) hay CVD nhiệt là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất. Ưu điểm của phương pháp này là dễ dàng điều khiển được hình thái của CNT thông qua việc điều khiển các thông số của quá trình tổng hợp như thời gian phản ứng, bề dày màng xúc tác, nhiệt độ phản ứng, và có thể mọc CNT tại vị trí chọn lọc [6-11].

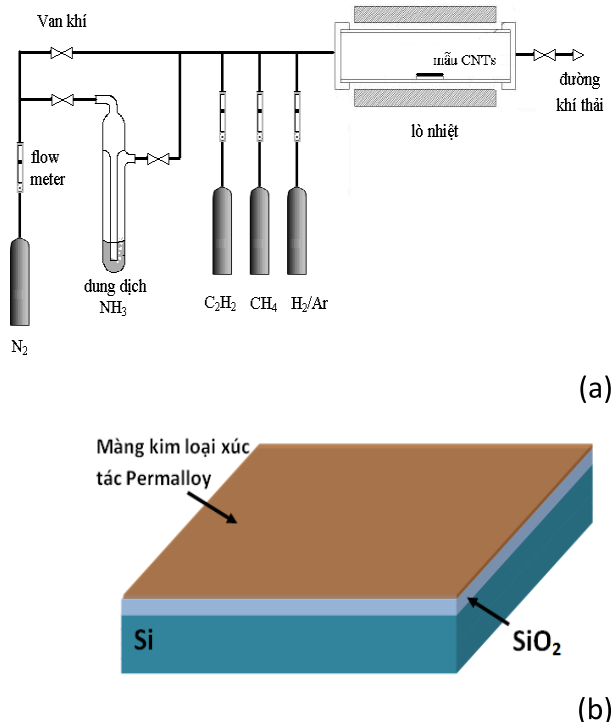
Để giải thích cho sự hình thành của CNT tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt, các nhà khoa học sử dụng cơ chế Hơi-Lỏng-Rắn (Vapor-Liquid-Solid - VLS) - cơ chế phổ biến để giải thích cho quá trình hình thành các cấu trúc một chiều. Trong cơ chế

VLS, hạt kim loại xúc tác đóng vai trò cốt lõi. Để mọc CNT, các kim loại xúc tác được sử dụng đa phần là kim loại chuyên tiếp và phải thỏa mãn một số yêu cầu sau: có khả năng hòa tan cacbon tạo thành hợp chất cacbit; ở dạng lỏng có khả năng hòa tan cacbon lớn hơn so với ở dạng rắn; áp suất hơi bão hòa của kim loại hay hợp kim xúc tác thấp để không bị bay hơi trong quá trình mọc CNT; trợ với phản ứng phản ứng hóa học nếu không tính xúc tác của nó sẽ bị thụ động hóa do phản ứng; không tức thời tạo thành pha rắn làm vô hiệu tính xúc tác của kim loại; và có thể là kim loại xúc tác cho phản ứng phân hủy nhiệt của khí nguồn cacbon [12-14]. Các kim loại xúc tác được sử dụng phổ biến là Fe, Ni, Co hay hợp kim permalloy (Fe, Ni), Co-Mo... Các thông số kỹ thuật của kim loại xúc tác như bề dày màng kim loại xúc tác, độ thấm thấu cacbon không những ảnh hưởng lớn tới tốc độ phản ứng phân hủy nhiệt, tốc độ mọc mà còn ảnh hưởng tới khả năng mọc định hướng thẳng đứng của cấu trúc nano một chiều [12-18].

Trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày ảnh hưởng của kim loại xúc tác tới hình thái, tính định hướng... của CNT tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt với khí nguồn là C_2H_2 . Kim loại xúc tác được sử dụng là permalloy ($Fe_{19}Ni_{81}$). Các kết quả thu được sẽ được đánh giá và so sánh với các kết quả của các nhóm

¹ Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 985.450.355
Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

ngiên cứu khác để đưa ra đánh giá về ảnh hưởng và vai trò của kim loại xúc tác. Hình thái của CNT sẽ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy - SEM).



Hình 1. Sơ đồ tổng quát của hệ CVD nhiệt chế tạo CNT (a) và mô hình màng kim loại xúc tác trên đế SiO₂/Si (b)

2. Thục nghiệm

CNT được tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt với hệ lò ngang (Hình 1.a). Đế sử dụng là đế Si(100) đã được oxy hóa để tạo một lớp SiO₂ dày 1µm. Trên đế SiO₂/Si phủ một màng mỏng kim loại xúc tác permalloy (Hình 1.b) bằng hệ bốc bay chùm điện tử (BOC Edwards Auto 500 Electron Beam Evaporation System). Bề dày màng kim loại xúc tác được đo chính xác tới 0,1 nm bằng bộ vi cân tinh thể thạch anh (Quart Crystal Microbalance - QCM) tích hợp trong hệ bốc bay chùm điện tử. Khí N₂ được sử dụng để tạo môi trường trơ cho quá trình nâng nhiệt, quá trình phản ứng cũng như quá trình hạ nhiệt độ sau phản ứng. Khí N₂ cũng đồng thời để tạo áp suất dương để đẩy các sản phẩm của phản ứng phân hủy nhiệt đi ra ngoài. Khí NH₃ được sử dụng để khử các hạt kim loại xúc tác trong 30 phút – quá trình ủ nhiệt - trước khi đưa khí nguồn cacbon C₂H₂ vào phản ứng. Khí C₂H₂ đưa vào buồng phản ứng với lưu lượng 50 mL/phút cùng với 400 mL/phút khí N₂ đóng vai trò khí mang. Chi tiết của qui trình phản ứng có thể tìm thấy trong các công bố khác của nhóm [10,11].

3. Kết quả và thảo luận

Trong quá trình hình thành CNT theo cơ chế VLS, đường kính ngoài của CNT được xác định bởi kích thước của hạt kim loại xúc tác, và do đó nó ảnh hưởng tới hình thái cũng như tính chất của CNT. CNT đơn vách hay hai vách sẽ ưu tiên mọc từ các hạt kim loại xúc tác có kích thước nhỏ cỡ một vài nano mét hoặc nhỏ hơn [14,16]. Với các hạt xúc tác có kích thước lớn, CNT đa vách sẽ hình thành [14,18]. Tuy nhiên không phải kích thước nào của hạt kim loại xúc tác cũng hỗ trợ cho CNT hình thành. Để hình thành CNT, kích thước hạt kim loại xúc tác phải nhỏ hơn chiều dài khuếch tán của phân tử cacbon [6,19]. Như vậy kích thước của hạt kim loại xúc tác là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới việc hình thành và tới hình thái của CNT.

Việc điều khiển kích thước hạt kim loại xúc tác là rất phức tạp, nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bề dày màng kim loại xúc tác, bản chất kim loại, nhiệt độ, áp suất... Bán kính nhỏ nhất của hạt kim loại xúc tác ở thể lỏng được xác định theo công thức sau:

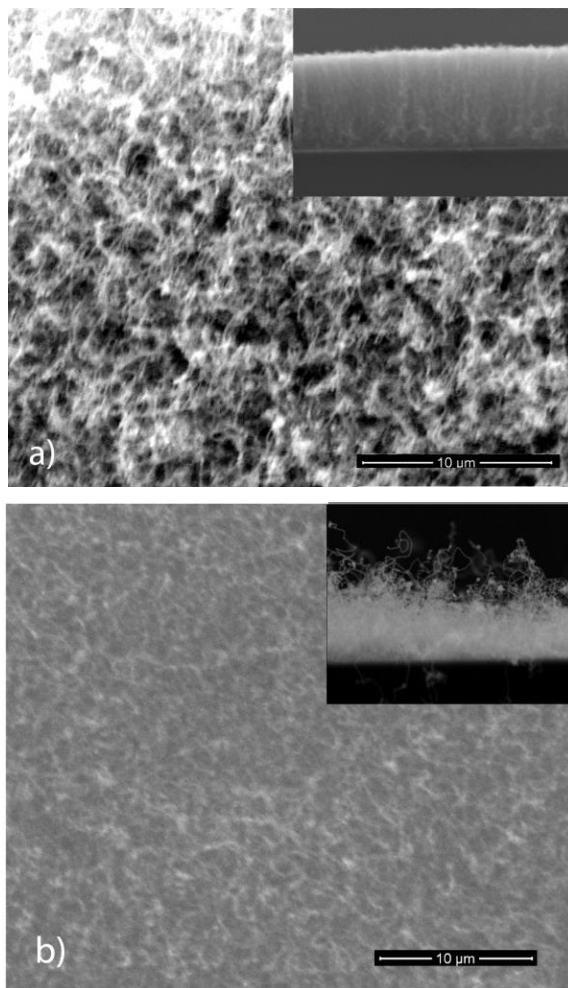
$$R_{\min} = \frac{2V_l}{RT \ln(s)} \sigma_{lv} \quad (1)$$

Trong đó: R_{\min} là bán kính nhỏ nhất có thể; V_l là thể tích của 1 mol chất lỏng kim loại xúc tác, R là hằng số khí, T nhiệt độ tuyệt đối của đế, s là độ quá bão hòa ở pha hơi, σ_{lv} là năng lượng bề mặt giữa hai pha lỏng-khí của kim loại [13]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của bề dày lớp xúc tác và nhiệt độ xử lý đế (T) tới việc hình thành các hạt kim loại xúc tác và tới hình thái của CNT.

3.1. Bề dày màng

Chúng tôi tiến hành tổng hợp CNTs với các màng xúc tác permalloy có bề dày khác nhau từ 1 nm đến 30 nm ở 750 °C. Với các màng xúc tác có bề dày nhỏ hơn 20 nm, CNT thu được trong tất cả các thí nghiệm. Trên hình 2 là ảnh SEM của CNT mọc từ màng permalloy dày 10 nm (Hình 2.a) và 15 nm (Hình 2.b) ở 750 °C. CNT thu được có đường kính cỡ vài chục nm, có lẫn với cacbon vô định hình trên bề mặt và là CNT đa vách như các kết quả đã công bố [10]. Với màng kim loại xúc tác có bề dày lớn hơn 20 nm, chúng tôi không thu được CNT mà chỉ thu được các sợi cacbon có kích thước lớn ~ 300 nm trên lớp cacbon vô định hình (hình ảnh không thể hiện trong bài báo này). Như vậy ở 750 °C, bề dày tối hạn của màng permalloy để hỗ trợ cho sự hình thành CNT trên đế SiO₂/Si là 20 nm. Chiều dày tối hạn của màng xúc tác cho quá trình tổng hợp CNT được lí giải là do kích thước tối hạn của các hạt kim loại xúc tác. Khi xử lý nhiệt màng kim loại xúc tác trước khi đưa khí nguồn cacbon vào phản ứng, do sức căng bề mặt, màng kim loại sẽ trở thành các đảo, các đám kim loại

hay các hạt kim loại. Ở cùng một nhiệt độ xử lý, kích thước các hạt kim loại xúc tác tăng tuyến tính với bề dày màng [16,20]. Vì vậy khi bề dày đủ lớn, các hạt kim loại xúc tác có kích thước lớn hơn độ dài khuếch tán của cacbon và do đó nó không hỗ trợ cho sự hình thành của CNT [6,19].

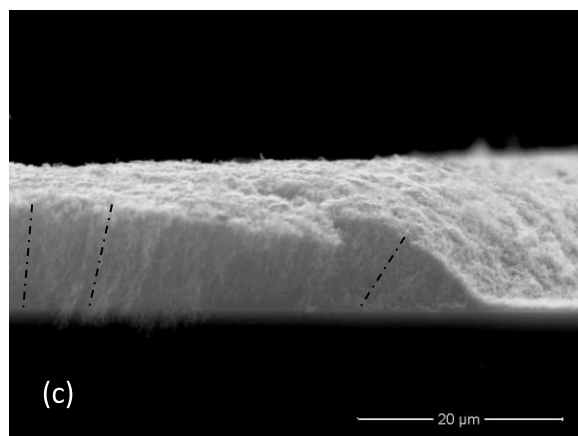
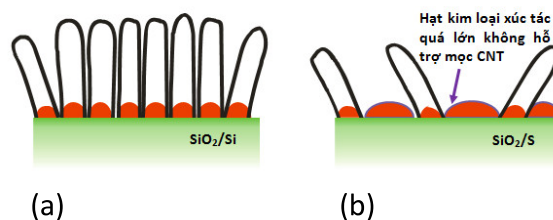


Hình 2. Ảnh SEM của màng CNT mọc với lớp kim loại xúc tác permalloy dày 10 nm (a) và 15 nm (b). Hình nhỏ tương ứng với ảnh SEM chụp cắt ngang mẫu.

Các ảnh nhỏ trên các góc của hình 2.a và 2.b là ảnh chụp cắt lớp tương ứng của các mẫu. Ta thấy rằng với CNT mọc trên màng dày 10 nm (Hình 2.a) có định hướng thẳng đứng. Các kết quả tương tự cũng thu được với các màng xúc tác dày 5 nm và 7 nm [10]. Trong khi với màng dày 15 nm (Hình 2.b), CNT định hướng ngẫu nhiên và kích thước không đồng đều. Như vậy bề dày màng xúc tác không chỉ ảnh hưởng tới khả năng hình thành CNT mà còn ảnh hưởng tới tính định hướng của CNT thu được. Khác với các cấu trúc một chiều khác như sợi hay thanh nano mọc định hướng do tính tương thích giữa cấu trúc tinh thể của vật liệu như ZnO, Si với vật liệu đế

[13]. Tính định hướng của các CNT là do tương tác vật lý giữa các CNT – lực Van der Waals [11]. Khi các CNT càng đồng đều và càng sát nhau (màng kim loại xúc tác mỏng ~ 10 nm) – mật độ CNT cao – lực tương tác càng lớn, và trong quá trình mọc các CNT tựa vào nhau để mọc thẳng đứng (Hình 3.a).

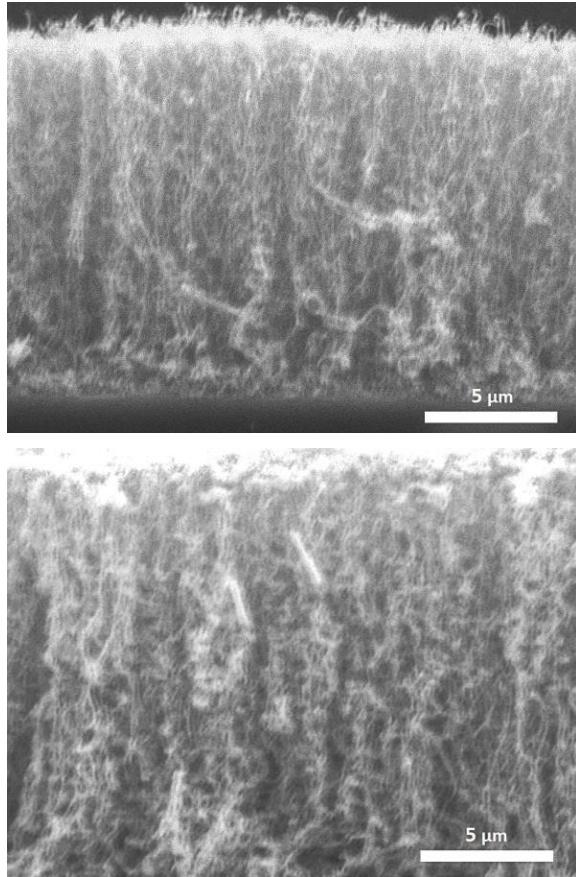
Với màng kim loại xúc tác có bề dày lớn, các hạt kim loại xúc tác tạo ra có kích thước trung bình lớn hơn. Tuy nhiên các hạt tạo ra có kích thước không đồng đều, nó gồm các hạt to nằm xen kẽ với các hạt nhỏ. Các hạt có kích thước lớn hơn chiều dài khuếch tán của cacbon sẽ không hỗ trợ CNT hình thành, chỉ các hạt có kích thước nhỏ hơn chiều dài khuếch tán của cacbon mới phù hợp làm mầm cho sự hình thành của CNT. Các CNT hình thành từ các hạt kim loại xúc tác đó nằm xen kẽ giữa các đảo kim loại lớn, và cách xa nhau, do đó chúng gần như không tương tác với nhau để mọc định hướng (Hình 3.b).



Hình 3. Mô hình giải thích cho sự hình thành của rừng CNT định hướng thẳng đứng (a); sự hình thành của mạng CNT định hướng thấp (b); Hình SEM chụp cắt lớp của mẫu CNT mọc nghiêng (c). Các đường nét đứt trong hình c để chỉ rõ hơn hướng nghiêng của CNT trong từng khu vực.

Lực tương tác Van der Waals giữa các CNT còn dẫn tới hệ quả là các CNT mọc ở phía ngoài của màng có tính định hướng thấp hơn hay bị nghiêng nhiều hơn do chỉ có tương tác với các CNT ở bên trong màng. Suy đoán này được khẳng định khi chúng tôi quan sát ảnh SEM chụp cắt lớp phần mép của màng CNT mọc ở 750 °C (Hình 3.c). Ảnh SEM

cho thấy xu hướng giảm độ nghiêng hay sự tăng của định hướng thẳng đứng của các CNT khi đi từ mép của màng CNT (phía bên phải) vào trong màng CNT (phía bên trái). Hirose và các cộng sự đã sử dụng sự thay đổi lực tương tác Van der Waals theo vị trí này để điều khiển định hướng của màng CNT [21].



Hình 4. Ảnh SEM chụp cắt ngang của rừng CNT mọc định hướng thẳng đứng với màng kim loại xúc tác permalloy dày 10 nm, tổng hợp ở nhiệt độ 750 °C (a) và 850 °C (b).

3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ

Ảnh hưởng của nhiệt độ là rất phức tạp, có hai thông số nhiệt độ ảnh hưởng tới quá trình mọc CNT là: nhiệt độ phản ứng hay nhiệt độ mọc CNT và nhiệt độ hình thành hạt kim loại xúc tác. Khi nghiên cứu tách biệt ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và nhiệt độ để tới việc hình thành CNT, các nhóm nghiên cứu trên thế giới cho thấy nhiệt độ phản ứng không ảnh hưởng nhiều tới kích thước của CNT. Kích thước của CNT chỉ bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ xử lý màng kim loại xúc tác hay nhiệt độ ủ [19,20]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới kích thước của CNT. Từ công thức (1) ta thấy rằng khi tăng nhiệt độ ủ càng cao, kích thước nhỏ nhất của hạt kim loại xúc tác càng giảm. Tuy nhiên, trong giai đoạn nhiệt độ từ 650 °C đến 850 °C được nghiên cứu,

khi tăng nhiệt độ xử lý màng kim loại xúc tác, chúng tôi thu được CNT có đường kính lớn hơn, và mật độ xếp khít thấp hơn. Ở trên 900 °C, chúng tôi chỉ thu được sợi cacbon có kích thước lớn. Hình 4 là ảnh SEM chụp cắt lớp của CNTs mọc ở 750 °C (Hình 4.a) và 850 °C (Hình 4.b). Từ ảnh SEM có thể cho thấy rằng ở nhiệt độ 750 °C, ống CNT hình thành có đường kính nhỏ hơn và mật độ xếp khít cao hơn so với CNT nhận được ở nhiệt độ 850 °C. Như vậy, khi tăng nhiệt độ ủ, đường kính của CNT tăng và độ xếp khít của các CNT thẳng đứng giảm. Kết quả này của chúng tôi phù hợp với kết quả mà Siegel và cộng sự thu được [8].

Sự tăng kích thước theo nhiệt độ ủ được lí giải là do, khi tăng nhiệt độ ủ, kích thước trung bình của hạt kim loại xúc tác tăng dần, khi tăng đến kích thước tới hạn (lớn hơn chiều dài khuếch tán tương ứng của cacbon) thì các sợi cacbon hình thành thay cho CNT. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ ủ, kích thước trung bình tiếp tục tăng, nhưng lúc này xuất hiện đồng thời các hạt kim loại xúc tác rất nhỏ ($R_{min} \sim$ một vài nano mét) nằm xen kẽ giữa các hạt kim loại rất lớn, các hạt này có kích thước đủ nhỏ để hỗ trợ sự hình thành của CNT đơn vách [14,15,18]. Vì vậy để tổng hợp CNT đơn vách từ các màng kim loại xúc tác, các nhóm thường tổng hợp ở nhiệt độ cao.

4. Kết luận

Chúng tôi đã trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của màng kim loại xúc tác tới quá trình tổng hợp CNT bằng phương pháp CVD nhiệt. Bề dày tới hạn của màng xúc tác permalloy trên đế SiO₂/Si để mọc CNT ở 750 °C là 20 nm. Với bề dày trong khoảng từ 5 – 10 nm, CNT được có định hướng thẳng đứng. Nhiệt độ ủ ảnh hưởng phức tạp tới sự hình thành CNT. Trong dải nhiệt độ từ 650 °C đến 850 °C, khi tăng nhiệt độ, đường kính của CNT tăng và mật độ CNT giảm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2015.05.

Tài liệu tham khảo

- [1] E. Shawat, V. Mor, L. Oakes, Y. Fleger, C.L. Pint, G. D. Nessim, *Nanoscale*, 6 (2014) 1545-1551.
- [2] Haider Almkhelfe, Jennifer Carpena-Núñez, Tyson C. Back and Placidus B. Amama, *Nanoscale*, 8 (2016) 13476-13487.
- [3] J. Lee, I.Y. Stein, S.S. Kessler, B.L. Wardle, *Applied Materials and Interfaces*, 7(16), (2015) 8900-8905.
- [4] J.P. Giraldo, M. P. Landry, S.M. Faltermeier, T.P. Mc Nicholas, N.M. Iverson, A.A. Boghossian, N.F. Reuel, A.J. Hilmer, F. Sen, J.A. Brew, M.S. Strano, *Nature Materials*, 13 (2014) 400-408.

- [5] A. Lenert, D.M. Bierman, Y. Nam, W.R. Chan, I. Celanovic, M. Soljagic, E. N. Wang, *Nature Nanotechnology*, 9 (2014) 400-408.
- [6] Y. Y. Wei, G. Eres, V. I Merkulov, D. H. Lowndes, *Applied Physics Letters*, 78(2001) 1394-1396.
- [7] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai, *Science*, 283 (1999) 512-514.
- [8] M. P. Siegel, D. L. Overmyer, P. P. Provencio, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 2171.
- [9] K.-H. Lee, J.-M. Cho, W. Sigmund, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 448.
- [10] N C Tu, L D Huy, L H Bac, P Q Pho, N D Chien, T X Thang, N N Trung, N H Lam, Synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by thermal CVD method, Proceedings of the Eleventh Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering, Nha Trang City, from March 31st to April 5th (2008) 85-88.
- [11] N H Lam, N C Tu, L D Huy, L H Bac, T X Thang, P Q Pho, N D Chien, *Advances in Natural Sciences*, 10 (2), (2009) 215-218.
- [12] X. Z. Liao, A. Serquis, Q. X. Jia, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, H. F. Xu, *Applied Physics Letters*, 82(16), (2003) 2694-2696.
- [13] Heon-Jin Choi, Chapter 1: VLS growth of semiconductor nanowires, Book: Semiconductor nanostructures for optoelectronic devices processing characterization and applications, Yi Guy-Chun (Editor), ISBN: 978-3-642-22479-9 (2012) 9.
- [14] H. U. Rashid, K. Yu, M. N. Umar, M. N. Anjum, K. Khan, N. Ahmar, M. T. Jan, *Reviews on Advanced Materials Science*, 40 (2015) 235-248.
- [15] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, J-M Bonard, *Physical review B*, 64 (2001) 235401-235407.
- [16] Q.A. Nerushev, S. Dittmar, R.E. Morjan, F. Rohmund, E. E.B. Campbell, *Journal of Applied Physics*, 93 (7), (2003) 4185-4190.
- [17] Wei-Wen Liu, Azizan Aziz, Sian-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, U. Hashim, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013) ID 592464.
- [18] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. quian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, *Chemical Physics Letters*, 315 (1999) 25-30.
- [19] O. A. Nerushev, R. E. Morjan, D. I. Ostrovskii, M. Sveningsson, M. Jonsson, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, *Physica B*, 323 (2002) 51-59.
- [20] Eric R. Meshot, Desirée L. Plata, Sameh Tawfick, Yongyi Zhang, Eric A. Verploegen and A. John Hart, *ACS Nano*, 3(9) (2009) 2477-2486.
- [21] Q. Yang, C. Xiao, W. Chen, A. K. Singh, T. Asai, A. Hirose, *Diamond and related materials*, 12 (2003) 1482-1487.