



NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU LAI GIỮA ỐNG NANÔ CÁC BỐN VÀ CÁC HẠT NANÔ Cu ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO CHẤT LỎNG NANÔ

Phạm Văn Trình¹, Nguyễn Ngọc Anh¹, Nguyễn Trọng Tâm², Tô Anh Đức^{2,3},
Nguyễn Văn Chúc^{1,2}, Phan Ngọc Hồng^{1,2}, Phan Ngọc Minh^{1,2}, Bùi Hùng Thắng^{1*}

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

² Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

³ Trung tâm Vệ tinh Quốc gia, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt: Trong bài báo này chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo vật liệu lai giữa ống nanô cacbon và các hạt nanô Cu (Cu/CNT) định hướng ứng dụng cho chất lỏng nano. Vật liệu lai được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học. Một số phương pháp nghiên cứu cấu trúc, hình thái học hiện đại đã được sử dụng để nghiên cứu đánh giá vật liệu chế tạo như kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy các hạt nanô Cu đã đính trên bề mặt của ống nanô cacbon (CNT) với kích thước hạt trung bình là 25,6 nm và phân bố trong khoảng từ 6 nm đến 35 nm. Các hạt nanô Cu được chế tạo có độ sạch cao, không có lẫn các pha oxit. Vật liệu lai Cu/CNT được chế tạo thành công bằng phương pháp đơn giản có các tính chất lý hóa độc đáo có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng khác nhau như chất lỏng nano, xúc tác, cảm biến khí, và cảm biến sinh học, v.v...

Từ khóa: CNT, nanô Cu, vật liệu lai, chất lỏng nanô

1 Giới thiệu

Gần đây, vật liệu lai giữa vật liệu ống nanô cacbon (CNT) và hạt nanô kim loại được nghiên cứu và phát triển bởi cấu trúc lai không những giúp cải thiện các tính chất như độ dẫn nhiệt, độ dẫn điện mà còn làm tăng diện tích bề mặt so với vật liệu riêng lẻ [1-3]. Vì những tính chất ưu việt trên mà vật liệu lai được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như pin nhiên liệu, pin mặt trời, tích trữ hydro và làm vật liệu xúc tác [4-8]. Đặc biệt, một số nhóm nghiên cứu tập trung nghiên cứu ứng dụng vật liệu lai CNT và hạt nano kim loại như Ag, Cu trong các chất lỏng nano bên cạnh các vật liệu lai khác như kim loại-graphene, oxit kim loại-CNTs, oxit kim loại-graphene, graphene-CNTs... [9-15]. Thực tế cho thấy hướng nghiên cứu liên quan đến chất lỏng nano chứa vật liệu lai CNTs và nano kim loại là rất tiềm năng, mới mẻ

* Liên hệ: thangbh@ims.vast.ac.vn

và có khả năng ứng dụng cao. Tuy nhiên, cho đến nay, các kết quả nghiên cứu thực nghiệm vẫn chưa đạt được như kỳ vọng. Một trong những nguyên nhân chính có thể là do chưa tìm được phương pháp chế tạo vật liệu lai có cấu trúc tối ưu. Chính vì vậy, các kỹ thuật, phương pháp chế tạo mới cần được nghiên cứu và phát triển để phát tối đa những tính chất ưu việt của cấu trúc tổ hợp và qua đó cải thiện tính chất nhiệt cũng như hấp thụ năng lượng nhiệt mặt trời của chất lỏng nano. Khó khăn đặt ra là làm thế nào để gắn được các hạt nano kim loại có kích thước đồng đều trên bề mặt của các CNT khi bề mặt CNT có tính trơ về mặt hóa học [2]. Một số phương pháp được đưa ra và phân loại thành các nhóm như i) phương pháp gián tiếp bao gồm tạo liên kết thông qua các liên kết hóa trị, liên kết hydro và liên kết tĩnh điện; ii) phương pháp hóa-lý trực tiếp bao gồm mọc hạt kim loại in-situ, khử hóa học và kỹ thuật điện hóa; và iii) phương pháp vật lý bao gồm phun xạ và bốc bay nhiệt và bốc bay chùm tia điện tử. So sánh các phương pháp trên ta thấy rằng phương pháp khử hóa học trong nhóm các phương pháp hóa lý trực tiếp có nhiều ưu điểm như đơn giản, rẻ tiền và có khả năng tạo hạt kim loại có kích thước đồng đều ở cấp độ nano mét. Về mặt các chất kim loại thì khi so sánh về độ dẫn nhiệt thì Ag có độ dẫn nhiệt cao nhất (407 mW.K^{-1}), nhưng lại có giá thành tương đối cao do đó khó có khả năng sử dụng trong các ứng dụng thực tiễn. Trong khi đó, Cu có độ dẫn nhiệt tương đối cao khoảng 386 mW.K^{-1} , tuy thấp hơn Ag nhưng giá thành thì rẻ hơn rất nhiều do đó có khả năng sử dụng cao nhất là trong các ứng dụng tản nhiệt như kem tản nhiệt, chất lỏng nano tản nhiệt.

Vì vậy, nhằm mục đích tạo ra vật liệu lai có tính chất tốt và giá thành thấp cho các ứng dụng tản nhiệt, trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp khử hóa học để chế tạo vật liệu lai giữa ống nanô cacbon và các hạt nanô Cu. Các kết quả đánh giá cấu trúc, hình thái học của vật liệu chế tạo được nghiên cứu bằng các kỹ thuật như SEM, TEM, nhiễu xạ tia X và được trình bày trong bài báo này.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu sử dụng

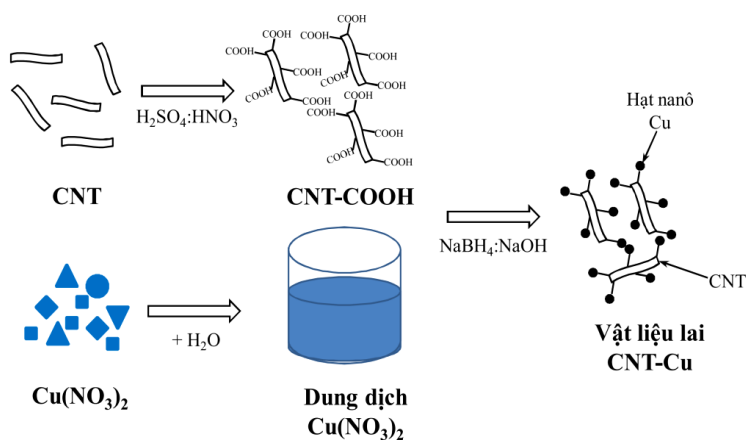
Ống nanô cacbon chế tạo bằng phương pháp bốc bay hóa học (Chemical Vapour Deposition-CVD) nhiệt, có độ sạch 98% được cung cấp từ phòng Vật liệu Cacbon Nanô, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [16]. H_2SO_4 (98%), HNO_3 (68%), ethylene glycol (EG) và NaOH được mua từ Công ty hóa chất Xilong, Trung Quốc. Đồng nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và bohidrua natri (NaBH_4) được mua từ Công ty hóa chất Aladdin, Trung Quốc.

2.2 Phương pháp chế tạo

Thực nghiệm chế tạo vật liệu lai giữa ống nanô cacbon và các hạt nanô Cu với các hạt nanô Cu dính trên bề mặt của vật liệu CNT được mô tả như trên hình 1.

Vật liệu CNT được chức năng hóa với nhóm chức cacboxyl ($-\text{COOH}$) bằng cách trộn 100 mg CNT với 200 ml hỗn hợp hai axit $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (tỉ lệ thể tích tương ứng 1:3), khuấy trong vòng 5 giờ ở 70°C . Sản phẩm thu được sau quá trình chức năng hóa được rửa sạch bằng nước cất rồi sau đó

được phân tán trong EG bằng phương pháp rung siêu âm để chế tạo dung dịch chất lỏng chứa CNT-COOH với nồng độ là 1 g/l. Để đính hạt nano Cu lên trên bề mặt của vật liệu CNT, 2 ml dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 M) được đưa vào 20 ml dung dịch chất lỏng chứa CNT-COOH vào rồi khuấy trong vòng 30 phút. Quá trình khử hóa học được thực hiện khi nhỏ 20 ml hỗn hợp gồm dung dịch khử NaBH_4 (0,05 M) và dung dịch NaOH (0,02 M) vào dung dịch trên. Quá trình khử thực hiện ở điều kiện nhiệt độ thấp được điều khiển trong môi trường nước đá. Sau khi quá trình khử xảy ra hoàn toàn, kết tủa được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô.



Hình 1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu lai giữa ống nano cacbon và các hạt nano Cu với các hạt nano Cu đính trên bề mặt của vật liệu CNT

2.3 Các phép đo phân tích

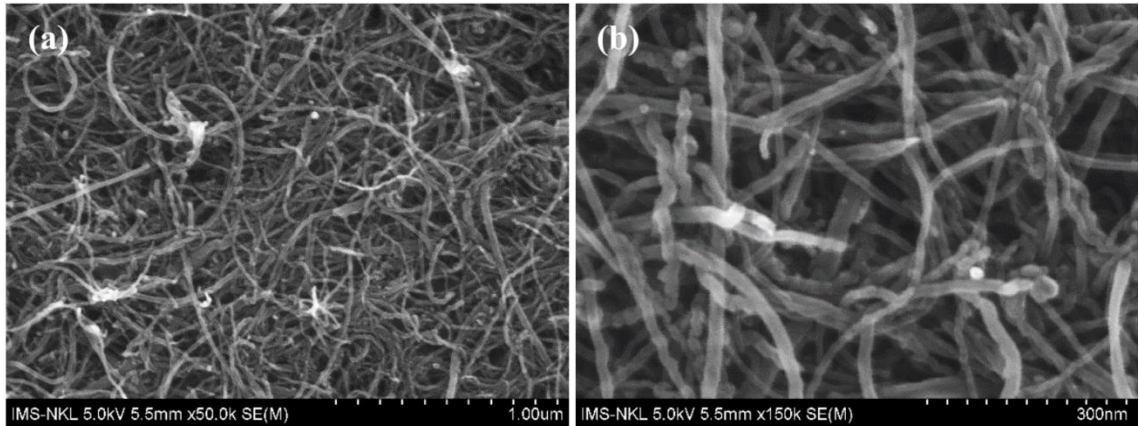
Hình thái học của các mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM, Hitachi S4800) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JOEL JEM 2100 microscope). Phân bố kích thước hạt nano Cu được xác định bằng phần mềm ImageJ. Các nhóm chức được phân tích bằng phổ hồng ngoại (FTIR) trên thiết bị Prestige 21-SHIMADZU FTIR spectrometer trong dải số sóng 500 – 4000 cm^{-1} . Phổ XRD được đo bởi XRD Bruker D8 Endeavor.

3 Kết quả và thảo luận

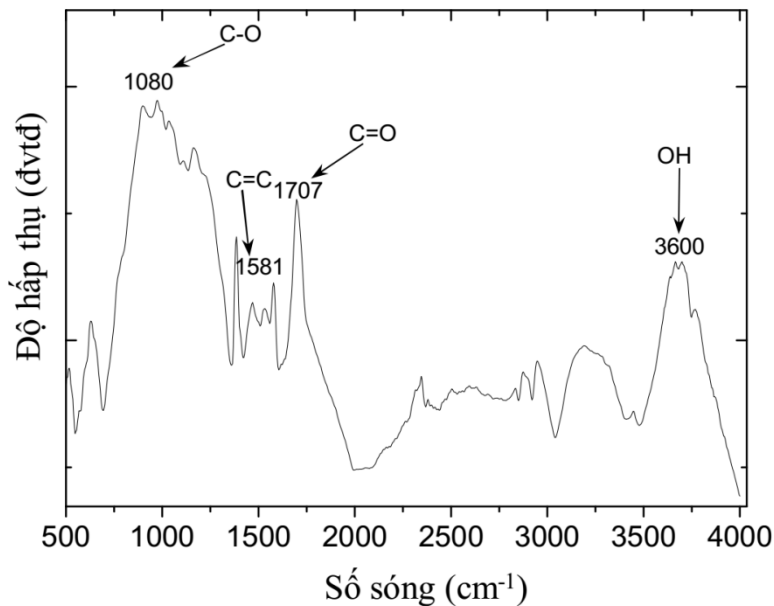
Hình 2 là ảnh SEM của vật liệu CNT được chế tạo bằng phương pháp CVD nhiệt. Từ hình trên ta thấy kích thước sợi CNT trung bình khoảng 20 nm và có độ sạch cao.

Vật liệu CNT sau đó được chức năng hóa bề mặt với nhóm chức COOH bằng hỗn hợp axit. Sau quá trình chức năng hóa, phương pháp phân tích phổ FTIR được sử dụng để xác định các nhóm chức hoá học của vật liệu. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích phổ FTIR để xác định các nhóm chức -COOH trong CNT được chức năng hóa. Hình 3 là phổ FTIR của CNT-COOH với một số đỉnh đặc trưng như đỉnh 3600 cm^{-1} , đây là đỉnh ứng với dao động của liên kết O-H trong nhóm cacboxylic. Đỉnh 1707 cm^{-1} ứng với dao động của

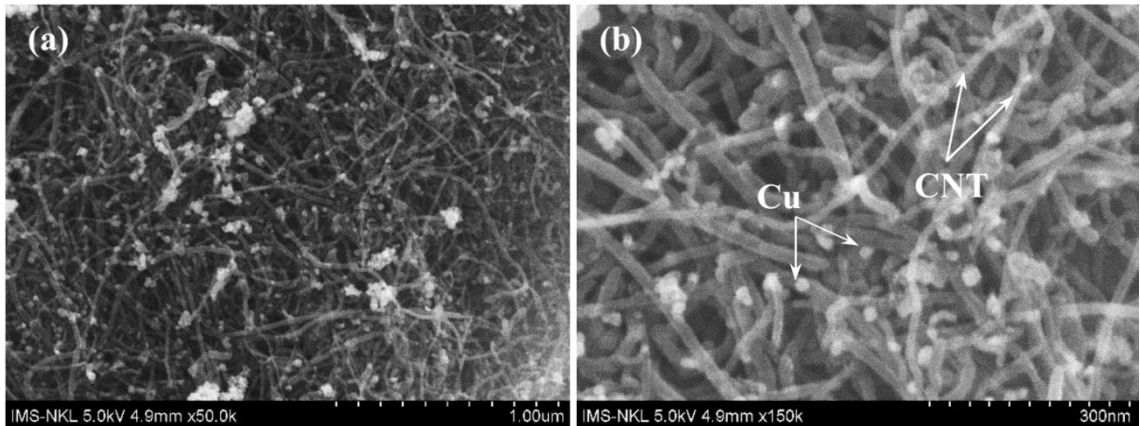
nhóm C=O trong nhóm -COOH. Đây là một bằng chứng quan trọng thể hiện sự xuất hiện của nhóm cacboxylic (-COOH) [17]. Trong khi đó, các đỉnh của liên kết C=C (1581 cm^{-1}) trong cấu trúc của CNT vẫn xuất hiện. Ngoài ra trên phổ còn xuất hiện đỉnh đặc trưng ở 1080 cm^{-1} , đây là đỉnh đặc trưng cho liên kết C-O trong nhóm COOH [18]. Như vậy, phép phân tích phổ FTIR trên đây đã khẳng định quá trình xử lý CNTs với hỗn hợp axit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ đã gắn các nhóm -COOH lên bề mặt của CNT.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu ống nano cacbon với độ phân giải khác nhau (a) độ phóng đại thấp, (b) độ phóng đại cao

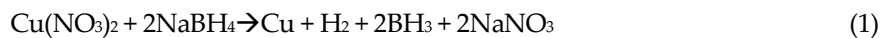


Hình 3. Phổ FTIR của vật liệu CNT sau khi chức năng hóa bằng hỗn hợp axit $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu lai giữa ống nano carbon và các hạt nano Cu (a) độ phóng đại thấp, (b) độ phóng đại cao

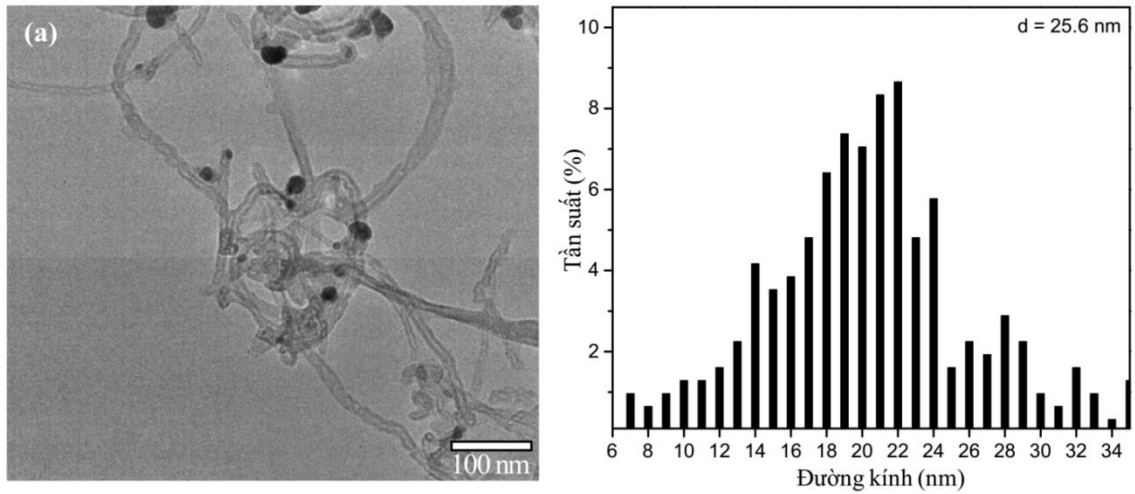
Hình 4 là ảnh SEM của vật liệu lai giữa ống nano carbon và các hạt nano Cu. Từ những hình ảnh ta thấy sự xuất hiện của các hạt nano Cu được gắn trên bề mặt của các sợi CNT. Sự gắn kết của các hạt nano Cu trên bề mặt của các sợi CNT được giải thích bởi Jha và các cộng sự [10]. Theo Jha thì sự tồn tại của các nhóm chức hữu cơ như $-COOH$ trên bề mặt của các sợi CNT được cho là có vai trò quan trọng trong việc tạo ra liên kết giữa các hạt nano Cu [10]. Sự hình thành của các hạt nano Cu trong dung dịch được mô tả bởi phương trình phản ứng sau:



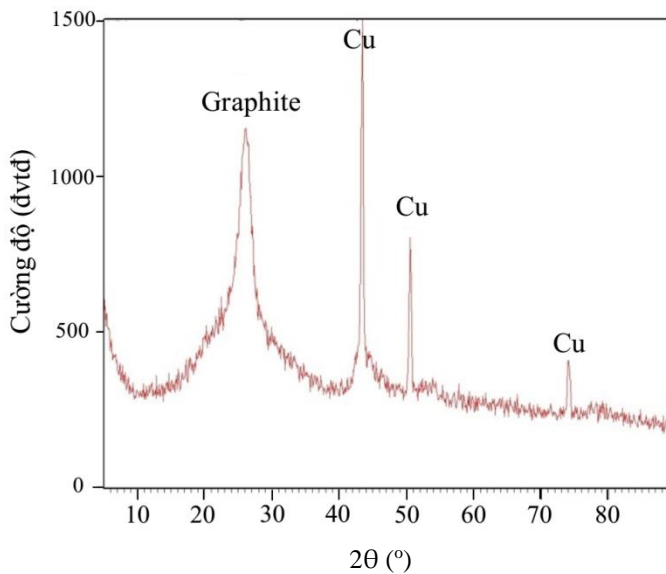
Để nghiên cứu chi tiết hơn về cấu trúc vật liệu lai giữa ống nano carbon và các hạt nano Cu, kỹ thuật TEM đã được sử dụng. Hình 5a thể hiện ảnh TEM của mẫu vật liệu lai. Từ trên hình ta thấy các hạt nano Cu được gắn trên bề mặt các sợi CNT tương tự như được quan sát trên các ảnh SEM ở hình 4. Phân bố kích thước hạt Cu được xác định từ 200 hạt nano Cu phân bố trên các ảnh SEM và TEM bằng phần mềm ImageJ. Phương pháp này được sử dụng trong nhiều các công bố liên quan đến việc đánh giá kích thước hạt bởi các nhóm nghiên cứu trên thế giới [19, 20]. Hình 5b thể hiện phân bố kích thước hạt nano Cu, ta thấy rằng kích thước hạt phân bố trong khoảng 6–35 nm và có kích thước trung bình khoảng 25,6 nm.

Hình 6 là kết quả phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu lai giữa CNT và hạt nano Cu. Kết quả cho thấy các đỉnh đặc trưng xuất hiện ở góc $2\theta = 26,2^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (002) của graphit. Kết quả XRD của mẫu CNT-Cu ngoài các đỉnh đặc trưng của graphit, xuất hiện thêm các đỉnh ở $2\theta = 43,192^\circ, 50,300^\circ$ và $73,888^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220) của hạt nano Cu. Kích thước trung bình của hạt nano Cu tính theo phương trình Scherer đối với đỉnh ở $43,192^\circ$ là 20 nm. Như vậy, kết quả tính toán kích thước hạt từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho kích thước nhỏ hơn so với kết quả thu được từ các đánh giá hình thái học (25,6 nm). Điều này phù hợp với một số báo cáo về so sánh kích thước hạt được xác định bằng các phương pháp khác nhau như SEM, TEM và XRD, trong đó các kết quả thu giống nhau khi kích thước hạt xác định nhỏ hơn 10 nm [21, 22]. Từ kết quả chụp hình thái bề mặt và phân tích phổ XRD, có thể kết luận rằng hạt nano Cu đã được hình thành

và đính lên CNT bằng phương pháp khử hóa học. Ngoài ra, trên giản đồ nhiễu xạ ta thấy không có sự xuất hiện của các pha oxit Cu, chứng tỏ rằng quá trình khử hóa học không làm phát sinh các pha oxit. Điều này sẽ góp phần tăng cường độ dẫn nhiệt của chất lỏng nano chứa vật liệu lai và sẽ được chúng tôi trình bày trong những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5. (a) Ảnh HRTEM của vật liệu lai giữa ống nano cacbon và các hạt nano Cu (b) phân bố kích thước hạt nano Cu



Hình 6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu lai giữa ống nano cacbon và các hạt nano Cu

4 Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu thành công quy trình chế tạo vật liệu lai giữa ống nanô cacbon và các hạt nanô Cu bằng phương pháp khử hóa học. Nghiên cứu hình thái học cho thấy các hạt nanô Cu được gắn trên bề mặt các sợi CNT thông qua các nhóm chức –COOH. Kích thước hạt nanô Cu được xác định trong khoảng 6 nm đến 35 nm và có kích thước trung bình khoảng 25,6 nm. Các hạt nanô Cu được chế tạo có độ sạch cao không có lẫn các pha oxit chứng tỏ rằng quá trình khử hóa học không làm phát sinh các pha oxit. Vật liệu lai Cu/CNT các tính chất lý hóa độc đáo có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng khác nhau như chất lỏng nano, xúc tác, cảm biến khí, và cảm biến sinh học, v.v...

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính từ đề tài nghiên cứu cơ bản Nafosted mã số 103.99–2015.70, Một phần kinh phí được hỗ trợ từ đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam mã số VAST.03.02/14–16.

Tài liệu tham khảo

1. V.T. Dang, D.D. Nguyen, T. T. Cao, P.H. Le, D. L. Tran, N.M. Phan and V. C. Nguyen (2016) Recent trends in preparation and application of carbon nanotube–graphene hybrid thin films, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 033002.
2. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldie and M. Pratod (2007) Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, *J. Mater. Chem.* **17**, 2679–2694.
3. Y. Lin, K. A. Watson, M. J. Fallbach, S. Ghose, J. G. Smith Jr, D. M. Delozier, W. Cao, R. E. Crooks and J. W. Connell (2009) Rapid, Solventless, Bulk Preparation of Metal Nanoparticle–Decorated Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **3** (4), 871–884.
4. S. Zhang, Y. Shao, G. Yin and Y. Lin (2010) Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic self-assembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst, *J. Mater. Chem.* **20**, 2826–2830.
5. M. Baghayeri, H. Veisi, H. Veisi, B. Maleki, H. K. Maleh and H. Beitollahi (2014) Multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles as a novel platform for electrocatalytic sensing applications, *RSC Adv.* **4**, 49595–49604.
6. E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda and E. Soriano (2016) Metal-supported carbon-based materials: opportunities and challenges in the synthesis of valuable products, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 1265–1291.
7. H. Huang and X. Wang (2014) Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A* **2**, 6266–6291.
8. L. Cui, Z. Du, W. Zou, H. Li and C. Zhang (2014) The in situ growth of silver nanowires on multi-walled carbon nanotubes and their application in transparent conductive thin films, *RSC Adv.* **4**, 27591–27596.

9. S. Jana, A. S. Khojin, W.H. Zhong (2007) Enhancement of fluid thermal conductivity by the addition of single and hybrid nano-additives, *Thermochim Acta* **462**, 45–55.
10. N. Jha, S. Ramaprabhu (2008) Synthesis and Thermal Conductivity of Copper Nanoparticle Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanofluids, *J. Phys. Chem. C* **112**, 9315–9319.
11. T.T. Baby, R. Sundara (2011) Synthesis and nanofluid application of silver nanoparticles decorated graphene, *J. Mater. Chem.* **21**, 9702–9709.
12. L. Sun, W. Kong, Y. Jiang, H. Wu, K. Jiang, J. Wang and S. Fan (2015) Super-aligned carbon nanotube/graphene hybrid materials as a framework for sulfur cathodes in high performance lithium sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A* **3**, 5305–5312.
13. P.V. Trinh, N.N. Anh, B.H. Thang, L.D. Quang, N.T. Hong, N.M. Hong, P.H. Khoi, P.N. Minh and P.N. Hong (2017) Enhanced thermal conductivity of nanofluid-based ethylene glycol containing Cu nanoparticles decorated on a Gr–MWCNT hybrid material, *RSC Adv.* **7**, 318–326.
14. Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan (2012) A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material, *Nat. Commun.* **3**, 1225
15. S. J. Aravind, S. J. Ramaprabhu (2013) Graphene–multiwalled carbon nanotube-based nanofluids for improved heat dissipation, *RSC Adv.* **3**, 4199.
16. N.D. Dung, N. V. Chuc, N. T. T Tam, N. H Quang, P. H Khoi, P. N Minh (2008) Carbon nanotube growth over iron nanoparticles formed on CaCO₃ support by hydrogen reduction, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 372–377.
17. J. Jang, J. Bae, S. Yoon (2003) A study on the effect of surface treatment of carbon nanotubes for liquid crystalline epoxide–carbon nanotube composites, *J. Mater. Chem.* **13**, 676–681.
18. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du (2003) Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3712–3718.
19. C. Ighathinathane, L.O. Pordesimo, E.P. Columbus, W.D. Batchelor, S.R. Methuku (2008) Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ, *Comp. Electro. Agriculture.* **63**, 168–182.
20. A. Mazzoli, O. Favoni (2012) Particle size, size distribution and morphological evaluation of airborne dust particles of diverse woods by Scanning Electron Microscopy and image processing program, *Powder Technol.* **225**, 65–71
21. Y. Zhong, D. Ping, X. Song, F. Yin (2009) Determination of grain size by XRD profile analysis and TEM counting in nano-structured Cu, *J. Alloys Compd.* **476**, 113–117.
22. H. B. Elena V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis et. al. (2005) Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles, *Langmuir* **21**, 1931–1936.

PREPARATION OF CARBON NANOTUBE AND Cu NANOPARTICLE HYBRID MATERIAL FOR NANOFUIDS

Pham Van Trinh¹, Nguyen Ngoc Anh¹, Nguyen Trong Tam², To Anh Duc^{2,3}, Nguyen Van Chuc¹, Phan Ngoc Hong¹, Phan Ngoc Minh^{1,2}, Bui Hùng Thang^{1*}

¹ Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

² Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³ Vietnam National Satellite Center, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Abstract: In this paper, we present a method for the preparation of carbon nanotube (CNT) and Cu nanoparticle hybrid materials for nanofluids using a chemical reduction process. The morphology and microstructure of the hybrid materials were investigated using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the Cu nanoparticles were well bonded on the surface of CNT with an average diameter of 25.6 nm and in the range from 6 nm to 35 nm. Cu nanoparticles have high purity without any oxide phase formation during the chemical reduction process. The hybrid material successfully prepared using a simple method and with unique properties has a high potential of application in various fields such as nanofluids, catalysis, gas sensing and biosensing, etc.

Keywords: CNT, Cu nanoparticle, hybrid material, nanofluids