

Катализаторт CVD аргаар гарган авсан нүүрстөрөгчийн нанохоолойн гарцад урвалын температур нөлөөлөх нь

С.Энхтөр¹, Р.Галбадрах¹, Ц.Цог-Очир², С.Мөнхцэцэг¹, Д.Рэнцэнмядаг³,
Г.Эрдэнэ-Очир^{1*}

¹Физикийн тэнхим, Байгалийн Ухааны Салбар, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль,

²Материал судлалын салбар, Физик Технологийн хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи,

³Химийн тэнхим, Байгалийн Ухааны Салбар, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль,

Энэхүү судалгааны ажлаар CVD аргаар Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторыг ашиглан аргон хийн орчинд бутан хийн урвалын хугацаа тогтмол 3 мин хугацаанд 590°C, 640°C, 690°C, 740°C, 790°C температурын утгуудад НТНХ -г гарган авч, гарцын хэмжээ температураас хамаарч хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг туршилтаар олж тогтоов. Катализаторын бүтэц найрлагын шинж чанарыг EDX анализын үр дүнгээр, морфологи гадаргуун шинж чанарыг SEM, TEM зургаас ажиглаж, дундаж диаметрийг тодорхойлоход 7 нм орчим байв. НТНХ –н морфологи, бүтэц гадаргуун шинж чанарыг SEM, TEM зургаас ажиглаж, дундаж диаметрийг тодорхойлоход ойролцоогоор 14 нм байлаа.

Түлхүүр үгс: Олон ханат нүүрстөрөгчийн нанохоолой (ОХНТНХ), Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализатор, CVD.

ОРШИЛ

Нүүрстөрөгчийн нанохоолой (НТНХ) нь 1D хэмжээтэй, урт диаметрийн харьцаа харьцангуй их (>1000), уян харимхай чанар өндөртэй, бага нягттай (~1.9 г/см³), цахилгааны, механикийн болон дулааны онцгой шинж чанартай нүүрстөрөгчид суурилсан наноматериал юм. [1, 2]. НТНХ нь графены нэг үе давхаргыг хуйлж цилиндр бүтцээс тогтсон гэж үзвэл дан ханатай нүүрстөрөгчийн нанохоолой (ДХНТНХ), харин графены олон үе давхаргуудаас тогтсон байвал олон ханатай нүүрстөрөгчийн нанохоолой (ОХНТНХ) гэх ба тэдгээрийн хана хоорондын зай 0.34 нм байна [3]. НТНХ нь нанотехнологи, анагаах ухаан, барилга, үйлдвэрлэл, электроник, техник хангамж, програм хангамж зэрэг төрөл бүрийн олон салбаруудад ашиглагддаг [4]. НТНХ -г гарган авахад лазерын аблеци [5], химийн уураас суулгах (CVD-Chemical Vapor Deposition) [5,6], нуман ниргэлэг [7] гэх аргуудыг өргөн хэрэглэдэг. Эдгээр аргуудаас CVD арга нь нүүрстөрөгчийн нано хэмжээтэй бүтээгдэхүүнүүдийг масс үйлдвэрлэх боломжтой шалгарсан арга юм [8]. CVD арга нь урвалын явцад анхдагч хий (инертийн хий) болон нүүрсустөрөгч агуулсан хийн урсгалын хурд, урвалын хугацаа, температур, катализаторын найрлага зэрэг параметруудээс хамаарч урвалыг удирдаж явуулах боломжтой

[9]. CVD аргаар НТНХ гарган авахад катализаторын хувьд шилжилтийн металлуудыг дангаар нь эсвэл давхар байдлаар ашигладаг (Fe, Co, Ni, Mo гэх мэт), нүүрс устөрөгч хийн хувьд (метан, этан, ацителин, СО гэх мэт) эдгээрийг өргөн ашигладаг [10-16]. Өөр нэг гол параметр нь суурь материалыг сонгох, энэ нь НТНХ бүтээгдэхүүний ургалтанд гол нөлөө үзүүлж, түүний цэвэршилт, бүтцийн шинж чанар тодорхойлоход гол үүрэг гүйцэтгэдэг. Сүүлийн үеийн судалгаануудад суурь материалд (Al₂O₃, SiO₂, MgO, Цеолит гэх мэт) эдгээрийг ажиглаж байна [17, 18, 19]. Энэхүү судалгааны ажлын зорилго өмнөх судалгааны ажилд [19] гарган авсан Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторыг ашиглан CVD аргаар ОХНТНХ синтезлэх, мөн гарцын хэмжээнд урвалын температур хэрхэн нөлөөлж буйг тогтооход чиглэнэ.

ТУРШИЛТЫН АРГА ЗҮЙ

А. Катализатор гарган авах

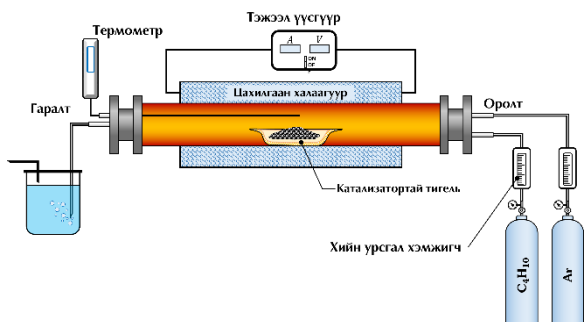
Сол-гел аргаар Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторыг гарган авсан судалгаа өмнөх ажилд дэлгэрэнгүй нийтлэгдсэн [19].

Б. ОХНТНХ гарган авах

Fe-Co/Al₂O₃ катализаторыг ашиглан CVD аргаар НТНХ гарган авах туршилыг гүйцэтгэв. CVD төхөөрөгийн схемийг Зураг 1-д үзүүлэв. Нанокатализаторыг тус тус $m = 5$ мг жинлэн

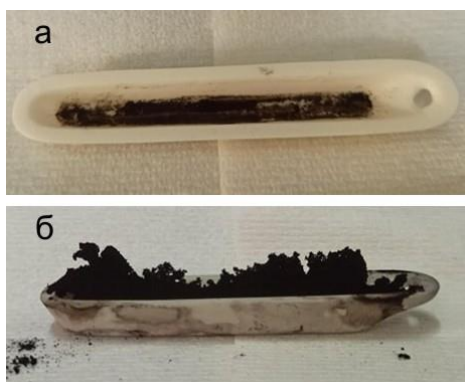
*erdeneochir_g@num.edu.mn

авч завь хэлбэртэй керамик тигльд хийн, кварцан хоолойн дунд хэсэгт байрлуулна.



1-р зураг. Олон ханат НТНХ-г гарган авахад ашигласан CVD төхөөрөгчийн схем.

Кварцан хоолойн урт $l = 50$ см, дотор болон гадаад диаметр харгалзан $d_{\text{дотор}} = 21$ мм, $d_{\text{гадна}} = 27$ мм [19]. Туршилт эхлэхээс өмнө кварц хоолойгоор аргон хийн урсгалыг 150 мл/мин хурдтайгаар 15 минутын турш үлээлгэж инертийн хийн орчинг бүрдүүлнэ. Энэ нь бутаны хийн задралаас үүсэх нүүрстөрөгч агаарын хүчилтөрөгчтэй урвалд орж исэлдэхээс сэргийлнэ. Кварц хоолой доторх температур урвалын температурт хүрсэний дараа аргон болон бутаны (C_4H_{10}) хийн 2:1 холимогийг 3 минутын турш явуулж НТНХ-г гарган авсан.



2-р зураг. 790°C температурт аргон болон бутаны хийн орчинд CVD аргаар а) процесс явагдахаас өмнөх $Fe-Co/Al_2O_3$ катализатор $m=5$ мг б) процесс явагдсаны дараах гарган авсан эцсийн бүтээгдэхүүн НТНХ+нанокатализатор $m=50.2$ мг завин тигльд байгаа байдал.

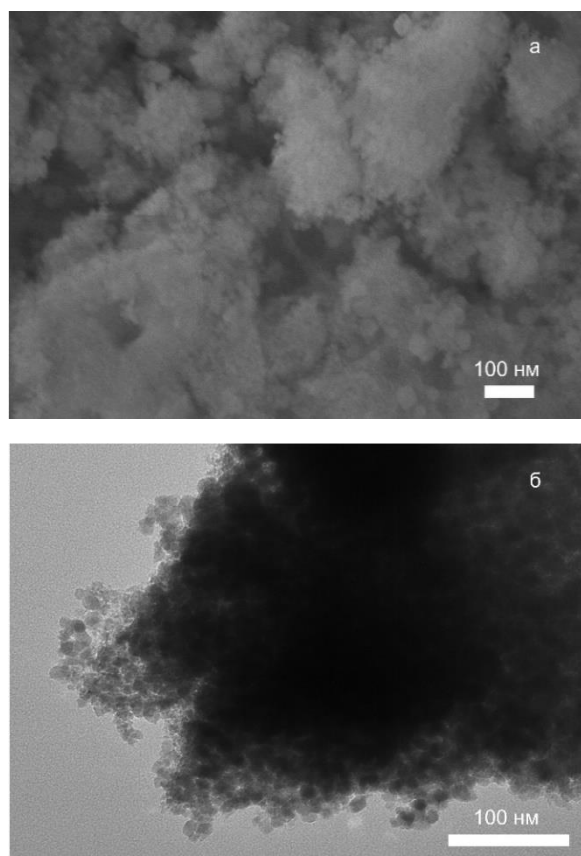
В. ТЕМ ба SEM-EDX хэмжилт

ТЕМ ба SEM-EDX хэмжилтийг Япон улсын Киото Их Сургуулийн Химийн судалгааны институт дэх JEOL JEM-2200FS ба JEOL JEM-ARM200F электрон микроскопууд дээр хийж гүйцэтгэсэн.

ТЕМ зургийг авахад 51-65 мкПа даралттай орчинд 120 кВ хүчдэлээр хурдассан электроны цацраг ашигласан. SEM-EDX хэмжилтэнд 5 кВ хүчдэл, 12,9-15,2 мкА гүйдлээр хурдассан электроны цацраг ашиглан дээжийн гадаргуугийн зураг авч, элементийн агуулгыг тодорхойлсон.

ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

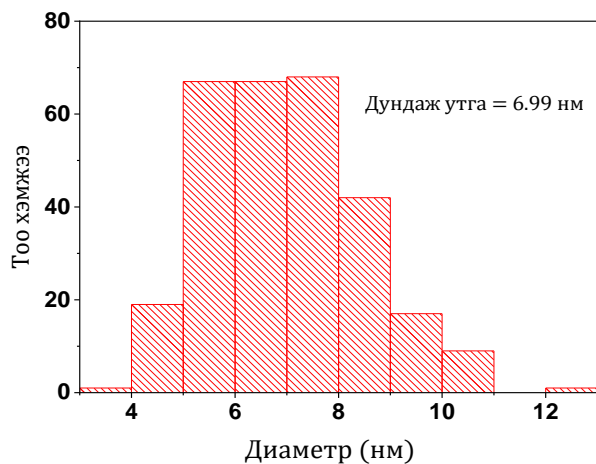
Зураг 3 дээр $Fe-Co/Al_2O_3$ катализаторын SEM ба ТЕМ зургийг үзүүлэв. Зургаас харахад бидний гарган авсан нанокатализатор диаметрийн хувьд 10 нм-ээс бага хэмжээтэй, квази-сфер хэлбэртэй байна. Мөн нанокатализатор бөөгнөрөн агломерацид орсон байгаа нь зураг дээр тод харагдаж байна. Энэ нь электрон микроскопоор дээжийн зургийг авахдаа дээжийг этанол зэрэг түргэн ууршигч шингэнд уусган метал грид ялтас дээр хатаадаг аргачлалтай холбоотой юм.



3-р зураг. $Fe-Co/Al_2O_3$ биметалл катализаторийн а) SEM ба б) ТЕМ зураг.

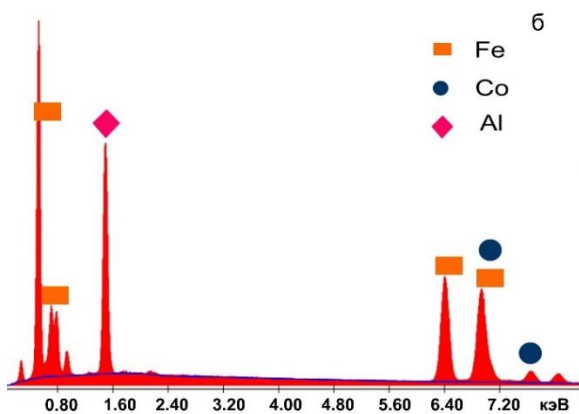
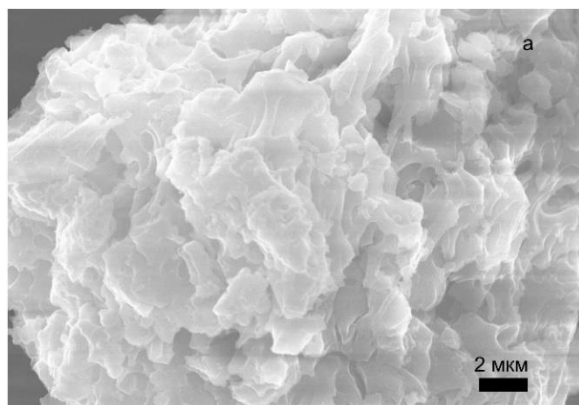
Катализаторын дундаж хэмжээг тодорхойлохын тулд бид ImageJ программыг ашиглан 300 орчим нано бөөмийн диаметрийг электроны микроскопийн зургаас хэмжсэн. Хэмжилтийн үр

дүнгээс харахад Fe-Co/Al₂O₃ катализаторын дундаж диаметр 6,99 нм байгаа нь CCVD аргаар ОХНТХ гарган авахад тохиромжтой хэмжээ юм (Зураг 4).



4-р зураг. Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторын хэмжээний түгэлт.

Гарган авсан нанокатализаторын элементийн агуулгыг тодорхойлох зорилгоор EDX буюу рентген туяаны энергийн дисперсийн хэмжилтийг хийсэн (Зураг 5).



5-р зураг. Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторийн а) EDX хэмжилт хийсэн SEM зураг ба б) EDX хэмжилтийн үр дүн.

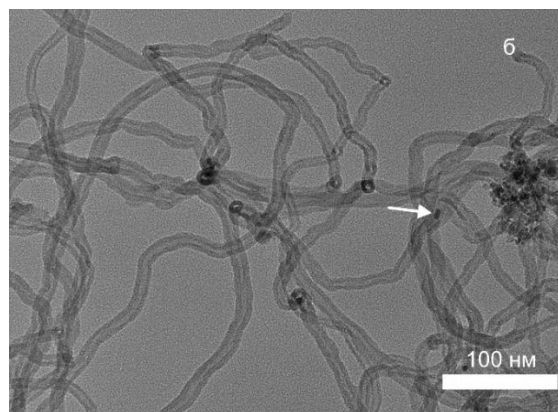
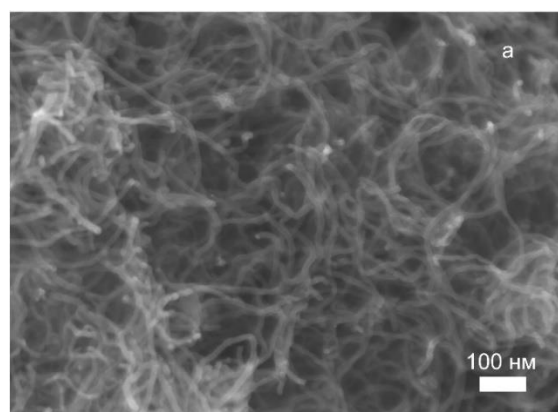
EDX спектр дээр төмөр, кобальт болон хөнгөн цагааны характеристик пикүүдийг харгалзан тэгш өнцөгт, дугуй, ромбо дүрсүүдээр тэмдэглэсэн. Мөн нанокатализаторт эдгээр элементийн эзлэх агуулгыг жин болон атом массын хувиар харьцуулан Хүснэгт 1-д нэгтгэн үзүүлээ.

1-р хүснэгт. Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторын элементийн агуулга.

Элемент	жин %	атом %
Al	43.56	61.81
Fe	27.73	19.26
Co	28.7	19.26

Хүснэгт 1-ээс харвал хөнгөн цагаан, төмөр, кобальтын эзлэх хувь атомын массын хувьд ойролцоогоор 3:1:1 байгаа нь туршилтанд хэрэглэсэн эдгээр бодисын молийн концентрацитай ижил байгаа юм. Эдгээр үр дүн бид Fe-Co/Al₂O₃ биметалл нанокатализаторыг амжилттай гарган авсаныг илтгэж байна.

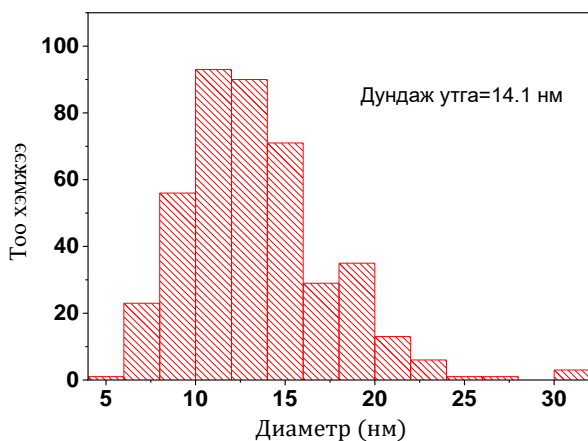
Fe-Co/Al₂O₃ нанокатализаторыг ашиглан CCVD аргаар гарган авсан ОХНТХ-н SEM ба TEM зургуудыг Зураг 6-д нэгтгэн үзүүлээ.



6-р зураг. Fe-Co/Al₂O₃ нанокатализаторыг ашиглан CCVD аргаар 790 °C температурт гарган авсан ОХНТХ-н а) SEM ба б) TEM зураг.

Электрон микроскопийн зургаас гарган авсан НТНХ нь 14 нм орчим диаметртэй, уртаараа хэдэн микрометр хүрэх бөгөөд өөр хоорондоо орооцолдсон байгаа нь харагдаж байна. Мөн ТЕМ зургаас НТНХ-н доторх хөндий хэсэг болон хана нь хэд хэдэн давхар үетэй болох нь тод ажиглагдсан. SEM зураг дээрх НТНХ-н төгсгөл дээр цайран харагдаж буй мөн ТЕМ зураг дээрх хар бараан толбууд нь (Зураг 6(б) дээр сумаар тэмдэглэсэн) нанокатализаторын үлдэгдэл юм.

Бид ImageJ программыг ашиглан НТНХ-н гадна диаметрийн дундаж хэмжээг тоог тодорхойлсон. Энд нийт 400 орчим НТНХ-н диаметрийг хэмжсэн ба үр дүнг нэгтгэн Зураг 7 дээр харууллаа. Хэмжилтийн үр дүнгээс бидний гарган авсан ОХНТНХ-н дундаж диаметр 14,1 нм байлаа.



7-р зураг. НТНХ бүтээгдэхүүний SEM зургаас ImageJ программ ашиглаж диаметрийн тархалтыг гистограмаар илэрхийлж харуулав.

ОХНТНХ-н хана хоорондын зай ойролцоогоор 3Å байдаг. Бид ImageJ программыг ашиглан НТНХ-н гадна болон дотор диаметрийг хэмжиж, (1) томъёогоор ханын тоог ойролцоогоор тодорхойлсон.

$$N_{\text{хана}} = \frac{d_{\text{гадна}} - d_{\text{дотор}}}{2l_{\text{зай}}} \quad (1)$$

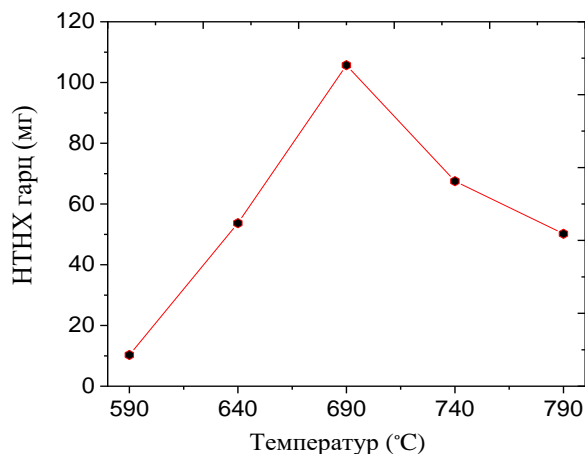
Энд, $d_{\text{гадна}}$ ба $d_{\text{дотор}}$ нь НТНХ-н гадна болон дотор диаметр, $l_{\text{зай}}$ нь хана хоорондын зай бөгөөд 0.34 нм гэж авсан. Дотор диаметр нь дундажаар 6 нм гэж хэмжигдсэн. Эдгээр утгууд болон гадна диаметрт дээрх хэмжилтийн дундаж утгыг авч ОХНТНХ-н ханын тоог ойролцоогоор тооцоход 12 гарч байгаа нь бусад судлаачдын үр дүнтэй тохирч байна. Эдгээр үр дүн Fe-Co/Al₂O₃

биметалл нанокатализаторыг ашиглан CCVD аргаар ОХНТНХ-г амжилттай гарган авсныг илтгэж байна.

CCVD аргаар ОХНТНХ-г гарган авах аргад урвалын гарц, чанар, бүтцэд нөлөөлөх олон хүчин зүйл байдаг. Эдгээрийн нэг нь урвалын температур юм. Бид НТНХ бүтээгдэхүүний гарцад урвалын температурын нөлөөг судлах зорилгоор ижил нөхцөлд 590°C, 640°C, 690°C, 740°C, 790°C температурт урвалыг явуулж тус бүрт үүсч буй бүтээгдэхүүнийг гарцын хэмжээг (2) томъёогоор тооцоолсон.

$$НТНХ_{\text{гарц}} = m_{\text{нийт}} - m_{\text{катализатор}} \quad (2)$$

Энд, $m_{\text{нийт}}$ – урвалын дүнд үүссэн нийт бүтээгдэхүүний масс (мг), $m_{\text{катализатор}}$ – ашигласан катализаторын масс (мг).



8-р зураг. CCVD аргаар авсан НТНХ-н гарцын хэмжээ урвалын температураас хамаарах хамаарал.

Хэдийгээр үр дүнг энд нэгтгэн үзүүлээгүй боловч бид урвалыг 540°C-т мөн явуулсан бөгөөд НТНХ ямар нэг байдлаар ургаагүй болно. Энэ нь туршилтын температур бутаны хийн задралын температурт хүрэхгүй байгаатай холбоотой юм. Туршилтын үр дүнгээс харвал урвалын температур өсөхөд гарцын хэмжээ өсч байснаа температур 690°C-г давахад эргэн буурч байна. Иймд Fe-Co/Al₂O₃ биметалл нанокатализатор ашиглан CCVD аргаар гарган авч буй ОХНТНХ-н гарцын хэмжээ 690°C температурт хамгийн их байгаа нь туршилтаас харагдаж байна. Гэвч урвалын температур НТНХ-н бусад шинж чанарт, тухайлбал, гадаргуугийн морфологи, цахилгаан багтаамж болон цахилгаан дамжуулал зэрэгт хэрхэн

нөлөөлж буйг цаашид зайлшгүй судлах шаардлагатай.

ДҮГНЭЛТ

Сол-гель аргаар гарган авсан Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторыг ашиглан CCVD аргаар ОХНТНХ-г амжилттай гарган авлаа. Энэ нь SEM, ТЕМ хэмжилтээс тодорхой харагдаж байна. Энд ашигласан Fe-Co/Al₂O₃ биметалл нанокатализаторын дундаж диаметр 7 нм байсан НТНХ-г гарган авахад тохиромжтой хэмжээ юм. ImageJ программыг ашиглан НТНХ-н дундаж диаметрийг тодорхойлоход дунджаар 14 нм орчим байсан ба энэ утгаар ханын тоог тооцоолоход 12 байв. НТНХ гарцад урвалын температур хэрхэн нөлөөлж буйг тодорхойлох зорилгоор бид 590°C, 640°C, 690°C, 740°C, 790°C температурт урвалыг явуулж гарцын хэмжээг харьцуулан үзсэн. Ингэхэд 690°C-т урвалын гарц хамгийн их буюу 105.7 мг байв. Урвалын температур НТНХ-н бусад шинж чанарт, тухайлбал, гадаргуугийн морфологи, цахилгаан багтаамж болон цахилгаан дамжуулал зэрэгт хэрхэн нөлөөлж буйг цаашид зайлшгүй судлах шаардлагатай.

ТАЛАРХАЛ

Тус судалгааны ажил нь Азийн Судалгааны Төвийн (ARC) –ийн #P2019-3719 дугаартай “Металл оксид болон металл карбид нанокатализатор ашиглан CVD аргаар нүүрстөрөгчит нанохоолой гарган авах судалгаа” төслөөр санхүүжигдсэн болно.

НОМЗҮЙ

[1] Ali Eatemadi, Daraee H, Karimkhanloo H, Kouhi M, Zarghami N, Akbarzadeh A, Abasi M, Hanifehpour Y, Joo S.Y, Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res.Lett.* (2014), 9, 393.
 [2] Ana M. Diez-Pascual, Mohammed Naffakh, Carlos Marco, Gary Ellis, Marian A.Gomez-Fatou, High-performance nanocomposites based on polyetherketones, *Progress in Materials Science*, 57, Issue 7, (2012), 1106-1190.
 [3] Iijima, S., (1991). “Helical microtubules of graphitic carbon”, *nature*, 354: 56-58.
 [4] Rao CNR, Cheetham AK. *The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. 1st ed. John Wiley & Sons: Oxford University; 2006.

[5] T.Gou, P.Nikolaev, A. Then, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49-54.
 [6] J.M. Ting, N.Z. Huang, Thickening of chemical vapor deposited carbon fiber, *Carbon* 39 (2001) 835-839.
 [7] T. W, Ebbesen, P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358 (1992) 220-222.
 [8] Ahmed E. Awadallah, Sohair M. Adbel-hamed, Doaa S. EI-Desouki, Ateyya A. Aboul-Enein, Ahmed K. Aboul-Gheit, Synthesis of carbon nanotube by CCVD of natural gas using hydrotreating catalyst, *Egyptain Journal of Petroleum* (2012) 21, 101-107.
 [9] A. R. Biris, D. Lupu, S.Trigwell, E. Dervishi, Z. Rahman, P. Marginean, Catalyst excitation by radio frequency for improved carbon nanotubes synthesis, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 204-208.
 [10] M.Corrias, B. Caussat, A. Ayrat, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4475-4482.
 [11] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, F. Wei, Z. Li, G. Luo, Y. Li *Appl. Catal. A*, 260 (2004), pp. 223-228
 [12] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, *Chem. Phys. Lett.*, 364 (2002), pp. 568-572.
 [13] D. Venegoni, P. Serp, R. Feurerb, Y. Kihnc, C. Vahlas, P. Kalck Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor *Carbon*, 40 (2002), pp. 1799-1807.
 [14] G.Luo, Z. Li, F. Wei, L. Xiang, X. Deng, Y. Ji n, Catalysts effect on morphology of carbon nanotubes prepared by catalytic chemical vapor deposition in a nano-agglomerate bed, *Physica B*, 323 (2002), pp. 314-317.
 [15] H. Yu, Q. Zhang, F. Wei, W. Qian, G. Luo, *Carbon*, 41 (2003), pp. 2855-2863.
 [16] W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, Y. Li, Enhanced production of carbon nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition, *Appl. Catal. A*, 258 (2004), pp. 121-124.
 [17] J. P Cheng, X.B. Zhang, Z.Q. Luo, F. Liu, Y. Ye, W.Z. Yin, W. Liu, Y.X. Han *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006), pp. 5-11.
 [18] Mariya A. Kazakova, Validimir L, Kuznetsov, Sofia N. Bokova-Sirosh, Dmitry V. Krasnikov, Georgy V. Colubstov, Anatoliy, I. Romanenko, Igor

P. Prosvirin, Arcadiy V. Ishchenko, Andrey S. Orekhov, Andrey L. Fe-Mo and Co-Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth, *Physica status solidi (b)*, 255 (2018), pp. 1700260.

[19] С.Энхтөр, Ц.Цог-Очир, Б.Номин-Эрдэнэ, Р.Галбадрах, Рэнцэнмядаг, Г.Эрдэнэ-Очир “Печининигийн аргаар гарган авсан Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторын судалгаа” МУИС-ийн эрдэм шинжилгээний бичиг, ФИЗИК сэтгүүл 32(553), 2021,17-23.

[20] Is'haq A. Mohammed, Mercy T. Bankole, Ambali S. Abdulkareem, Stephen S. Ochigbo, Ayo S. Afolabi, Oladiran K. Abubakre, Full factorial design approach to carbon nanotubes synthesis by CVD method in argon environment, *South African Journal of Chemical Engineering*, Volume 24, 2017, 17-42.

[21] Afolabi A.S, Abdulkareem A.S, Mhlanga S.D, Iyuke S.E, Synthesis and purification of bimetallic catalysed carbon nanotubes in a horizontal CVD reactor, *J. Exp. Nanosci.* 6(3), 2011, 248-262.

[22] Dung N. D, Chuc N. V, Tam N.T. T, Quang N. H, Khoi P. H, Minh P. N, Carbon-nanotube growth over iron nanoparticle formed on CaCO₃ support by using hydrogen reduction, *J. Korean Phys. Soc.*, 52(5), 2008, 1372-1377.