

ปัจจัยสำคัญในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจาก กระบวนการเผาไหม้

สายฝน เครือหงส์ อภิชาติ อัจฉริยะ และ ชัยภัทร เครือหงส์*

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากกระบวนการเผาไหม้เป็นวิธีการที่น่าสนใจเนื่องจากมีค่าใช้จ่ายต่ำ และง่ายต่อการดำเนินการผลิตในระดับอุตสาหกรรม บทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลสำคัญเกี่ยวกับปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เช่น เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งกำเนิดคาร์บอน เป็นต้น อีกทั้งอธิบายถึงกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในปัจจุบัน ซึ่งปัจจัยที่ได้นำมารวบรวมนี้เป็นสิ่งสำคัญต่อการพัฒนาเทคนิคและวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ

คำสำคัญ : กลไกการเกิดวัสดุคาร์บอน, เส้นใยคาร์บอน, แกรไฟต์, ท่อนาโนคาร์บอน, ตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น

* ผู้ติดต่อ, อีเมล: chaikr@kku.ac.th รับเมื่อ 15 มีนาคม 2556 ตอบรับเมื่อ 25 กรกฎาคม 2556

Important Factors on the Flame Synthesis of Carbon Nanotubes

Saifon Kruehong, Apichart Artnaseaw and Chaiyaput Kruehong^{*}

Abstract

Flame synthesis of carbon nanotubes (CNTs) is an interesting method due to low cost and straightforward operation for large scale production of CNTs. The important information about remarkable factors in synthesis of CNTs e.g. time, temperature, catalyst, carbon source etc. were collected in this review. In addition, growth mechanisms of CNTs are presented. The investigation of these factors is essential to develop the technique and synthesis method for the suitable CNTs in various applications.

Keywords : Growth mechanism of CNTs, Carbon fiber, Graphite, CNTs, Catalyst

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University.

^{*} Corresponding author, E-mail: chaikr@kku.ac.th Received 15 March 2013, Accepted 25 July 2013

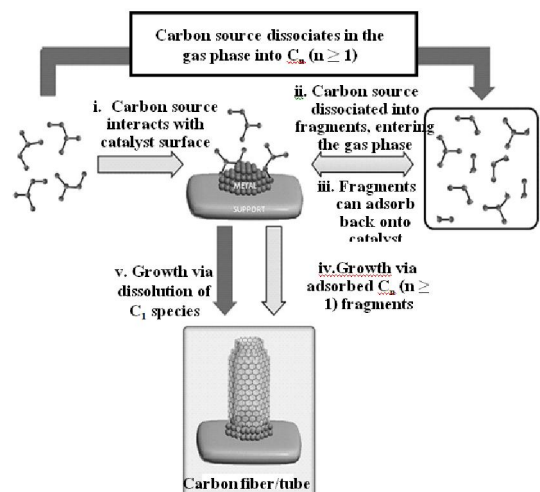
1. บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอนจัดเป็นวัสดุนาโนที่มีสมบัติที่โดดเด่นในหลายด้าน เช่น การนำไฟฟ้า การนำความร้อน สมบัติเชิงกล และสมบัติทางเคมี ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูกนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างหลากหลาย เช่น อิเล็กโทรดในตัวเก็บประจุทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical capacitors) [1] ส่วนประกอบในแบตเตอรี่ [2] เซลล์เชื้อเพลิง [3–5] วัสดุสำหรับเพิ่มเซลล์กระดูก [6] เซลล์แสงอาทิตย์ [7] เป็นต้น จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้เป็นที่ต้องการในวงการอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามท่อนาโนคาร์บอนยังเป็นวัสดุนาโนที่มีราคาสูงเนื่องจากกระบวนการผลิตที่ซับซ้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูง อีกทั้งความยุ่งยากในการกำจัดสารมลทิน โดยการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในระดับอุตสาหกรรมนิยมผลิตด้วยวิธีการสะสมไอ (CVD) ในปัจจุบันการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้เป็นอีกวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นวิธีที่ประหยัด เรียบง่าย และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้น ทำให้การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการดำเนินการ อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังไม่มีนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ มีปัจจัยหลายปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน โดยปัจจัยที่สำคัญ คือ เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งของคาร์บอน [8] ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลต่อความบริสุทธิ์ และความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น ในบทความจะแบ่งประเด็นในการอธิบายเป็น 2 ประเด็น คือ กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งกำเนิดคาร์บอน

2. กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน และการสังเคราะห์ ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้

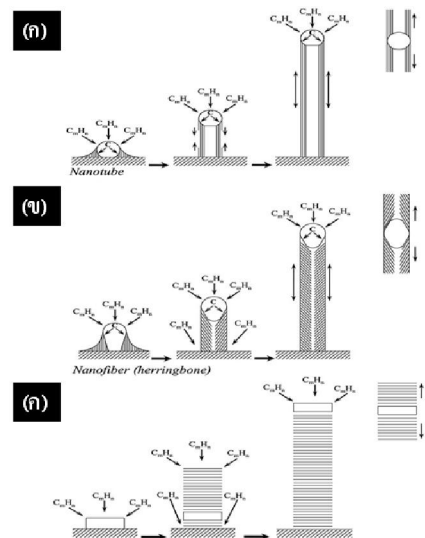
กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนนับว่ามีความสำคัญในการอธิบายการเกิดและเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยคาร์บอนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิยมอธิบายโดยแบบจำลองของ Baker ขั้นตอนการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยคาร์บอนเริ่มจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสัมผัสกับอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวเป็นแรดิคัลหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีโมเลกุลเล็กลงจากเดิมในสถานะก๊าซ ซึ่งจะกลับมาทำปฏิกิริยากับอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งอยู่ในรูปไอของคาร์บอน จากนั้นไอของคาร์บอนจะถูกดูดซับกลับเข้าไปในพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเติบโตเป็นท่อนาโนคาร์บอนหรือเส้นใยคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 1 [9]



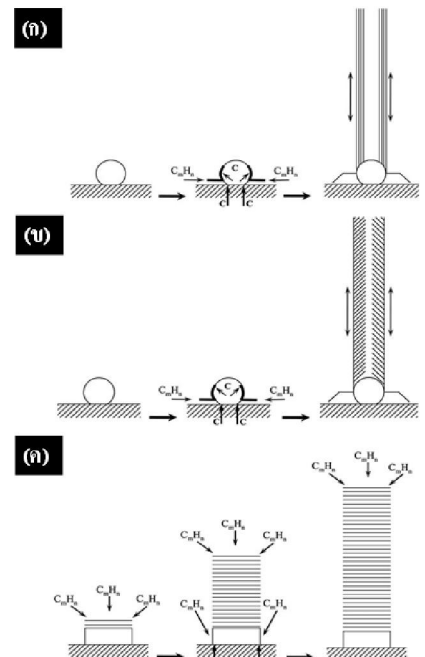
รูปที่ 1 แบบจำลองของ Baker แสดงกลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน และเส้นใยคาร์บอน [9]

โดยทั่วไปรูปร่างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนหรือเส้นใยคาร์บอนซึ่งสามารถอธิบายได้โดย Tip growth model และ Base growth model ซึ่งเป็นแบบจำลองการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนหรือเส้นใยคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ติดแน่นบนตัวรองรับ และติดแน่นบนตัวรองรับ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2 และ 3 [10] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างกลมจะเกิดการสะสมไอของคาร์บอนในลักษณะเป็นท่อกลวงเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแบนจะเกิดการสะสมไอของคาร์บอนในลักษณะเป็นชั้นเกิดเป็นเส้นใยคาร์บอน

สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้มีกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบเดียวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอื่น แต่วิธีนี้จะสังเคราะห์ในสภาวะที่มีออกซิเจนจึงมีผลทำให้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนกลายเป็นไอน้ำ ซึ่งปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมีผลต่อชนิดของวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้น [11] ดังนั้นหากสามารถควบคุมปริมาณออกซิเจนได้จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้



รูปที่ 2 Tip growth model แสดงอิทธิพลของรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยคาร์บอน [10]



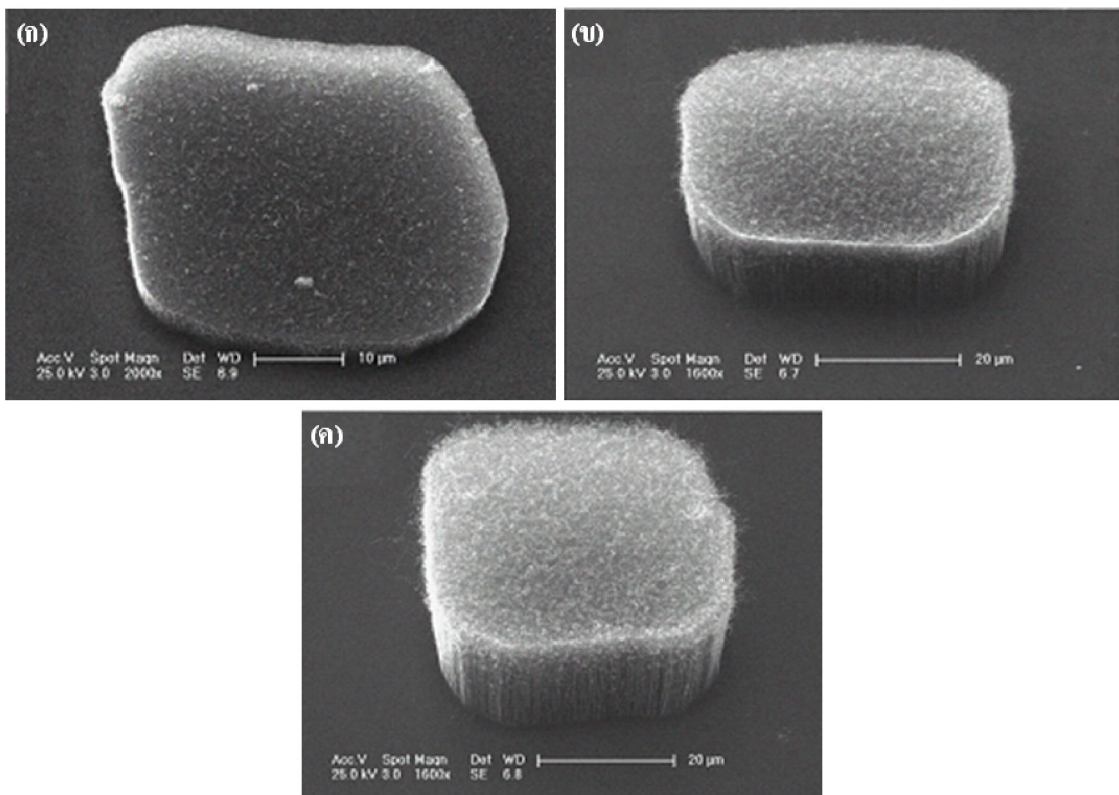
รูปที่ 3 Base growth model แสดงอิทธิพลของรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยคาร์บอน [10]

3. ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้

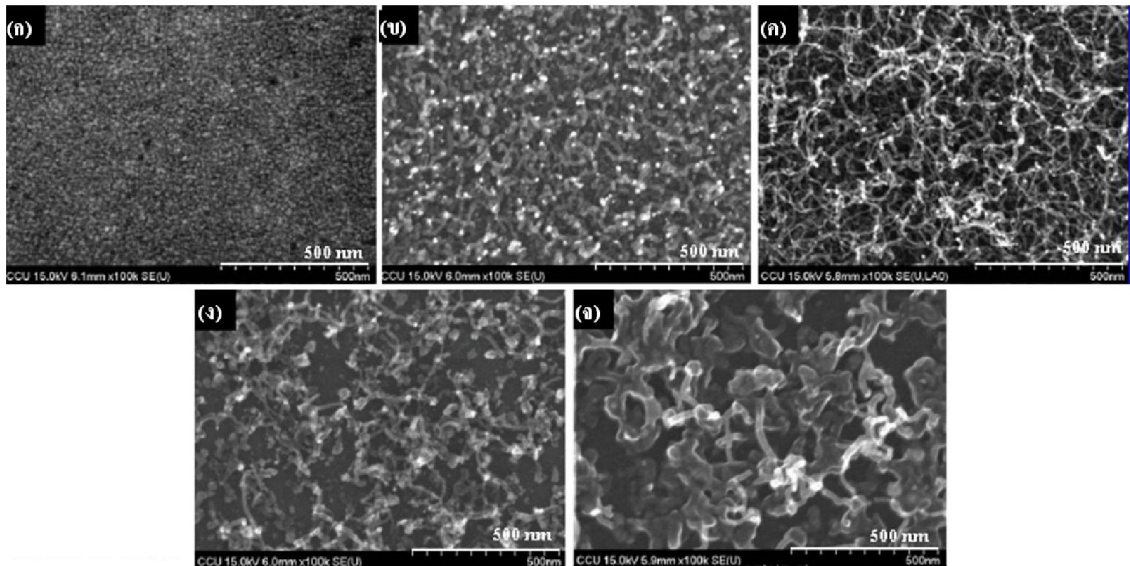
ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้มีหลายปัจจัยแต่ที่สำคัญคือ เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งกำเนิดคาร์บอน ปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลกับการเติบโต และความสมบูรณ์ของโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

3.1 เวลา

เวลานับเป็นปัจจัยที่สำคัญในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยเวลาที่มีผลต่อการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นด้วย [12-14] ดังแสดงในรูปที่ 4 และ 5



รูปที่ 4 การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวรองรับ Si ที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา Sn/Ni ด้วยวิธีการเผาไหม้ของเปลวไฟจากเอทานอล ที่อุณหภูมิประมาณ 750 ถึง 820°C โดยการแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ (ก) 1 นาที (ข) 3 นาที (ค) 5 นาที [12]



รูปที่ 5 ภาพถ่าย FESEM แสดงการเกิด CNTs บนพื้นผิวตัวรองรับ Si ที่มี $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เปลวไฟของ บิวเทน (butane) ที่อุณหภูมิ 880°C และแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ (ก) 3 วินาที (ข) 5 วินาที (ค) 10 วินาที (ง) 20 วินาที (จ) 40 วินาที [14]

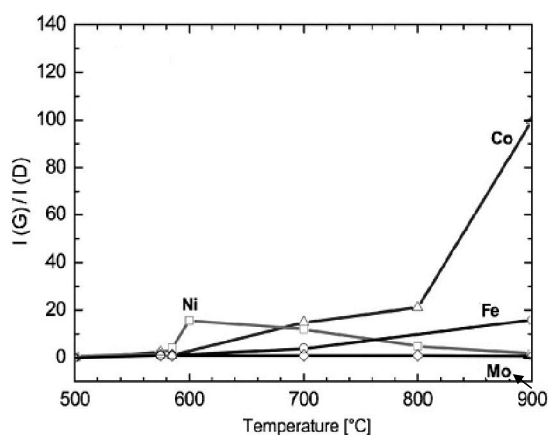
อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาในการสังเคราะห์มากขึ้นไปปลายของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากปลายของท่อนาโนคาร์บอนเกิดการพันกันและเกิดการขงอได้ง่ายเมื่อมีความยาวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 (ค) นอกจากนี้การสังเคราะห์ท่อนาโนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้เป็นการสังเคราะห์ในอากาศซึ่งเป็นสภาวะที่มีออกซิเจนจากสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ในอากาศได้ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 500°C โดยเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 850°C [15] ดังนั้นหากทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงจึงจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสมเพื่อป้องกันโครงสร้างของแกรไฟีนหรือแกรไฟต์ที่ผนังก่อนนาโนคาร์บอนเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ทำให้โครงสร้างของ

ท่อนาโนคาร์บอนถูกทำลาย หรือเกิดความบกพร่อง อีกทั้งการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้นิวเคลียสของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 5 (ง) และ (จ)

3.2 อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยทั่วไปอยู่ที่ 600°C ถึง 1200°C สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้จะทำในอุณหภูมิต่ำถึงอุณหภูมิปานกลาง โดยอยู่ในช่วง 600°C ถึง 900°C เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้สามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ดังที่ได้

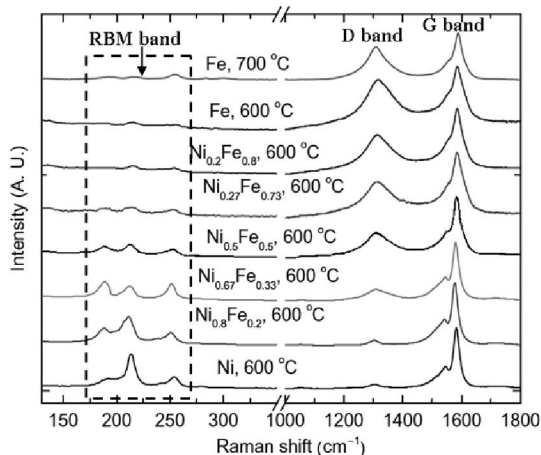
กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้การเลือกอุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนควรเลือกให้เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน คือ Co, Ni และ Fe จากการศึกษาผลความสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co, Ni, Fe และ Mo กับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD พบว่า Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ (600°C) สำหรับที่อุณหภูมิสูง Co จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีดังแสดงในรูปที่ 6 [16] อย่างไรก็ตาม Co นับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ดังนั้น Ni กับ Fe จึงยังเป็นตัวเร่งที่นิยมใช้ในปัจจุบัน



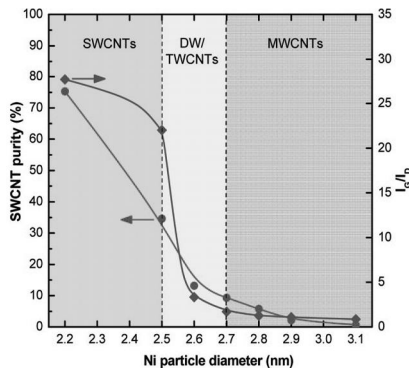
รูปที่ 6 เปรียบเทียบสัดส่วนของ G และ D bands (I_G/I_D) ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co, Ni, Fe และ Mo ที่อุณหภูมิ 500°C ถึง 900°C [16]

นอกจากนี้จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสม Fe และ Ni ที่อัตราส่วนต่างๆ ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 600°C ในเตาปฏิกรณ์แบบพลาสมาโดยควบคุมอัตราการไหลของ C_2H_2 และ H_2 ที่ 0.5 sccm และ 50 sccm ตามลำดับ เป็นเวลา 30 วินาที [17–19] พบว่า ผลรวมของท่อนาโนคาร์บอนที่

สังเคราะห์ได้ใกล้เคียงกัน แต่การเพิ่มสัดส่วนของ Ni ทำให้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวได้ในสัดส่วนที่มากขึ้นในขณะที่ Fe ทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 7 [19] นอกจากนี้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอนและชนิดของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น จากการศึกษาผลของขนาดอนุภาคของ Ni ในช่วง 2.2 ถึง 3.1 นาโนเมตร พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาค Ni เพิ่มขึ้น พีคของ Raman ในช่วง radial breathing mode (RBM) ลดลงแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวจะลดลง แต่สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังสองชั้น และผนังหลายชั้นได้เพิ่มขึ้น นอกจากนี้สัดส่วนของ I_G/I_D จะลดลงเมื่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าความบกพร่องในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 8 [17]



รูปที่ 7 เปรียบเทียบท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman โดยการแปรค่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni กับ Fe ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$) ที่ 600°C และ Fe ที่ 700°C [19]

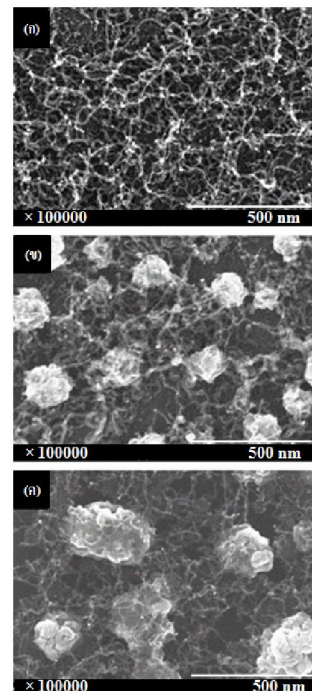


รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆ และสัดส่วนของ G กับ D bands (I_G/I_D) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่ใช้ในการทดลอง [17]

สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเช่นเดียวกัน การสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ จากการศึกษาค้นคว้าของ ความหนาของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni(NO_3)_2$ บนตัวรองรับซิลิกอนชนิด p ขนาด 5×5 มิลลิเมตร ด้วยวิธี sputtering ที่ความหนา 3, 20 และ 40 นาโนเมตร ทำให้ได้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่ 10, 150 และ 300 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อนำตัวรองรับที่เคลือบตัวเร่งนี้มาสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ของบิวเทน (butane) ที่อุณหภูมิ $880^\circ C$ เวลา 10 วินาที พบว่า การเกิดท่อนาโนคาร์บอนลดลงเมื่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยการเคลือบ $Ni(NO_3)_2$ ที่ความหนา 3 นาโนเมตร ($d_{Ni} = 10$ nm) สามารถเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นได้ดีกว่าสภาวะอื่นๆ ดังรูปที่ 9 [14] นอกจากนี้ งานวิจัยของชัยภัทร [20] พบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni หนา 1 ถึง 5 ไมโครเมตร บนเส้นใยคาร์บอนทำให้การสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมระดับนาโน แสดงให้เห็นว่าความหนาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบบนตัว

รองรับมีผลต่อการกระจายความร้อน และขนาดนิวเคลียสบนพื้นผิว โดยนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่ จะมีปริมาณมาก แต่มีพื้นที่ผิวสัมผัสต่ำ และหลุดออกจากตัวรองรับได้ง่าย จึงส่งผลต่อชนิดของวัสดุนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น

ดังนั้นขนาด และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อการเกิด ชนิด และสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาในระดับนาโนเมตร เนื่องจากความหนาของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อการกระจายความร้อน ขนาดและรูปร่างนิวเคลียส ทำให้เกิดวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนดังที่กล่าวมาก่อนหน้านี้

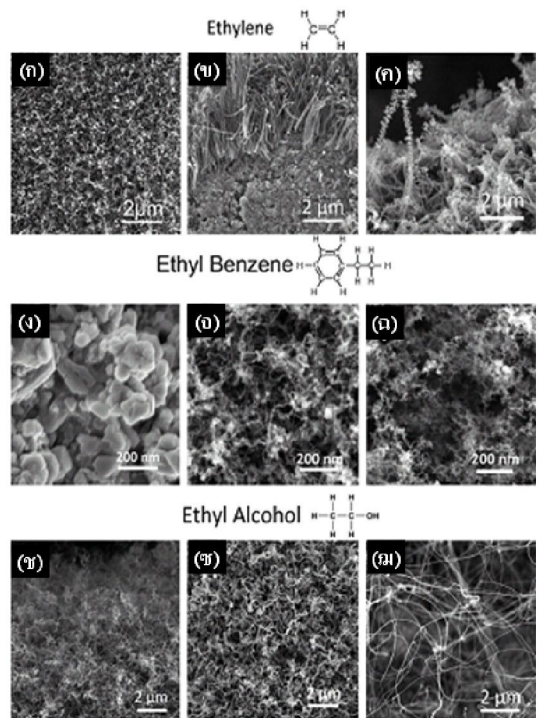


รูปที่ 9 ภาพถ่าย FESEM แสดงการเติบโตของ CNTs บนพื้นผิวดักรองรับ Si โดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ของ บิวเทน (butane) ที่อุณหภูมิ $880^\circ C$ ใช้ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแปรค่าความหนาของ Ni (ก) 3 นาโนเมตร (ข) 20 นาโนเมตร (ค) 40 นาโนเมตร [14]

3.3 แหล่งกำเนิดคาร์บอน

เชื้อเพลิงนับเป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและแหล่งกำเนิดความร้อนสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากกระบวนการเผาไหม้ นอกจากนี้หากเชื้อเพลิงมีสารมลทินเจือปนก็จะส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ดังเช่นงานวิจัยของ Y.Y. Li and C.C. Hsieh [13] ที่ใช้เทียนไขเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำและมีความบกพร่องของโครงสร้างสูง ซึ่งสาเหตุหนึ่งเกิดจากสารเติมแต่ง เช่น สี กลิ่น ในเทียนไข ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน สารเติมแต่งเหล่านี้มีผลต่ออุณหภูมิ การไหลเวียนของอากาศ และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาอิทธิพลของแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD โดยเปรียบเทียบแหล่งกำเนิดคาร์บอนประเภทสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลของไฮโดรคาร์บอนชนิด sp^3 ชนิด sp^2 และชนิด sp พบว่าหมู่ฟังก์ชันนัลมีผลต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอนโดยอัตราผลได้ของท่อนาโนคาร์บอนเรียงตามลำดับดังนี้ $sp \leq sp^3 \ll sp^2$ [21] สำหรับการศึกษาอิทธิพลของแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่ส่งผลต่อการเกิดและการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ยังมีอยู่อย่างจำกัด จากงานวิจัยของ Brendan Hall et al. [22] ได้ศึกษาอิทธิพลของเชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างต่างๆ คือ เอทิลีน (C_2H_4) เอทิลเบนซีน ($C_6H_5CH_2CH_3$) และเอทิลแอลกอฮอล์ (C_2H_5OH) ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟบนตัวรองรับที่เป็นตะแกรงสแตนเลส 304 เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวด 60 มิลลิเมตร เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni หนา 4 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิประมาณ

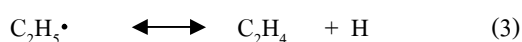
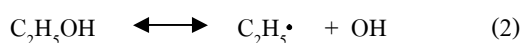
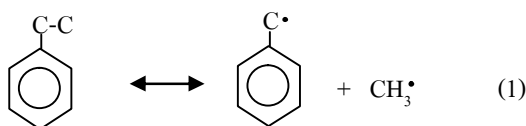
$1000^\circ C$ เป็นเวลา 12 นาที ที่ค่า Equivalence ration (ϕ) ต่างๆ พบว่า การใช้เอทิลีน และเอทิลแอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนได้ดีกว่าการใช้เอทิลเบนซีนเป็นเชื้อเพลิง และการเพิ่มค่าอัตราส่วนสมมูลจะทำให้สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนได้เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 10 [22]



รูปที่ 10 ภาพถ่าย SEM แสดงการเติบโตของวัสดุนาโนคาร์บอนบนเปลวไฟของเอทิลีนที่ (ก) $\phi = 1.46$ (ข) $\phi = 1.54$ และ (ค) $\phi = 1.62$ บนเปลวไฟของเอทิลเบนซีนที่ (ง) $\phi = 1.65$ (จ) $\phi = 1.74$ และ (ฉ) $\phi = 1.83$ บนเปลวไฟของเอทิลแอลกอฮอล์ที่ (ข) $\phi = 2.05$ (ช) $\phi = 2.14$ และ (ด) $\phi = 2.25$ [22]

การใช้เอทิลเบนซีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนได้น้อยกว่าการใช้เอทิลีนและเอทิลแอลกอฮอล์เนื่องจากเอทิลเบนซีนเกิดการแตกตัวได้ methyl radical (sp^3) ซึ่งยากต่อการ

เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน ได้ด้วยตนเอง สมการการเกิด sp^3 ของเอทิลเบนซีนแสดงดังสมการที่ (1) [21] สำหรับเอทิลีนและเอทิลแอลกอฮอล์สามารถแตกตัวได้ vinyl radical (sp^2) ดังสมการที่ (2) ถึง (4) ซึ่งมีความสามารถในการเกิดท่อนาโนคาร์บอนได้ด้วยตัวเองมากกว่า sp^3 [21], [23-24] ทำให้การใช้เอทิลีนและเอทิลแอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้มากกว่าการใช้เอทิลเบนซีนเป็นเชื้อเพลิง



ดังนั้นแหล่งกำเนิดคาร์บอนนับเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน การเลือกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนต้องเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อนและมีพันธะที่ไม่ยาวเกินไปสามารถแตกตัวเป็นคาร์บอนชนิด sp^2 ได้ง่าย ไม่มีสารมลทิน และไม่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แหล่งกำเนิดคาร์บอนที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนทำให้ได้โครงสร้างและคุณสมบัติที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามการควบคุมการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้ได้โครงสร้างและคุณสมบัติตรงตามความต้องการก็ต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นๆ เช่น เวลา อุณหภูมิ และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย อีกทั้งการเข้าใจถึงกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนก็นับเป็นสิ่งสำคัญ

4. สรุปผลข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ ต้องทำความเข้าใจถึงกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน และคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เช่น เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งกำเนิดคาร์บอน ที่เหมาะสมกับโครงสร้างและคุณสมบัติในการนำไปประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกัน ซึ่งข้อมูลดังกล่าวได้รวบรวมไว้ในบทความนี้ซึ่งสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยเปลวไฟจากการเผาไหม้ควรใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้นและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำถึงปานกลางเพื่อป้องกันการเกิด การสลายตัวของท่อนาโนคาร์บอน โดยนิยมใช้ Ni หรือ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความหนาในระดับนาโนเมตร เนื่องจากรูปร่างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นซึ่งอธิบายได้จากแบบจำลองของ tip growth model และ base growth model แหล่งกำเนิดคาร์บอนที่ดีต้องมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน แตกตัวเป็นคาร์บอนชนิด sp^2 ได้ง่าย ไม่มีสารมลทิน และไม่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ปริญญ์ จินดาประเสริฐ ผู้อำนวยการศูนย์วิจัยและพัฒนาโครงสร้างมูลฐานอย่างยั่งยืน และ รองศาสตราจารย์ ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง ผู้อำนวยการศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัย-ขอนแก่น ที่ให้คำแนะนำและสนับสนุน

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] V.V.N. Obreja, "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 40, 2008, pp. 2596–2605.
- [2] J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi and X. Huang, "Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications* 8, 2006, pp. 51–54.
- [3] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng and M.S. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science* 286, 1999, pp. 1127–1129.
- [4] S.J. Yang, J.Y. Choi, H.K. Chae, J.H. Cho, K.S. Nahm and C.R. Park, "Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite", *Chemistry of Materials* 21, 2009, pp. 1893–1897.
- [5] M. Lebert, M. Kaempgen, M. Soehn, T. Wirth, S. Roth and N. Nicoloso, "Fuel cell electrodes using carbon nanostructures", *Catalysis Today* 143, 2009, pp. 64–68.
- [6] L.P. Zanello, B. Zhao, H. Hu and R.C. Haddon, "Bone cell proliferation on carbon nanotubes", *Nano Letters* 6, 2006, pp. 562–567.
- [7] J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao and D. Wu, "Double-walled carbon nanotube solar cells", *Nano Letters* 7, 2007, pp. 2317–2321.
- [8] L. Yuan, T. Li and K. Saito, "Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames", *Carbon* 41, 2003, pp. 1889–1896.
- [9] A. Shaikjee and N.J. Coville, "The role of the hydrocarbon source on the growth of carbon materials", *Carbon* 50, 2012, pp. 3376–3398.
- [10] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, L. Kennedy and W.C. Jimenez, "Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures", *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 2010, pp. 696–727.
- [11] W. Wasel, K. Kuwana, P.T.A. Reilly and K. Saito, "Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs". *Carbon* 45, 2007, pp. 833–838.
- [12] N. Liu, G. Fang, X. Yang, W. Zeng, C. Li, M. Wang, J. Li and X. Zhao, "Synthesis of patterned carbon nanotube arrays for field emission using a two layer Sn/Ni catalyst in an ethanol flame", *Diamond and Related Materials* 18, 2009, pp. 1375–1380.
- [13] Y.Y. Li and C.C. Hsieh, "Synthesis of carbon nanotubes by combustion of a paraffin wax candle", *IET Micro and Nano Letters* 2, 2007, pp. 63–66.
- [14] C.C. Hsieh, M.J. Youh, H.C. Wu, L.C. Hsu, J.C. Guo and Y.Y. Li, "Synthesis of carbon nanotubes using a butane-air bunsen burner and the resulting field emission characteristics", *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 2008, pp. 19224–19230.

- [15] L. Xiaowei, R. Jean-Charles and Y. Suyuan, "Effect of temperature on graphite oxidation behavior". Nuclear Engineering and Design 227, 2004, pp. 273–280.
- [16] A. Ansaldo, M. Haluška, J. Čech, J.C. Meyer, D. Ricci, F. Gatti, E. Di Zitti, S. Cincotti and S. Roth, "A study of the effect of different catalysts for the efficient CVD growth of carbon nanotubes on silicon substrates", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 37, 2007, pp. 6–10.
- [17] W.H. Chiang and R.M. Sankaran, "In-flight dimensional tuning of metal nanoparticles by microplasma synthesis for selective production of diameter-controlled carbon nanotubes", The Journal of Physical Chemistry C 112, 2008, pp. 17920–17925.
- [18] W.H. Chiang and R.M. Sankaran, "Synergistic effects in bimetallic nanoparticles for low temperature carbon nanotube growth", Advanced Materials 20, 2008, pp. 4857–4861.
- [19] W.H. Chiang and R.M. Sankaran, "The influence of bimetallic catalyst composition on single-walled carbon nanotube yield", Carbon 50, 2012, pp. 1044–1050.
- [20] C. Kruehong, "Synthesis of carbon nanospheres on carbon fiber using paraffin candle flame". KKU Engineering Journal 40, 2013, accepted (in Thai)
- [21] B. Shukla, T. Saito, M. Yumura and S. Iijima, "An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs," Chemical Communications, 2009, pp. 3422–3424.
- [22] B. Hall, C. Zhuo, Y.A. Levendis, and H. Richter, "Influence of the fuel structure on the flame synthesis of carbon nanomaterials", Carbon 49, 2011, pp. 3412–3423.
- [23] B. Shukla, T. Saito, S. Ohmori, M. Koshi, M. Yumura and S. Iijima, "Interdependency of gas phase intermediates and chemical vapor deposition growth of single wall carbon nanotubes", Chemistry of Materials 22, 2010, pp. 6035–6043.
- [24] Y. Feng, J.T. Niiranen, A. Bencsura, V.D. Knyazev, D. Gutman and W. Tsang, "Weak collision effects in the reaction $C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$," The Journal of Physical Chemistry 97, 1993, pp. 871–880.