

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอน

Synthesis of Carbon Nanotubes on Carbon Fibers.

ลลิตา เพ็ชรราชกุล พนมกร ขวาชอง อภิชาติ อัจฉนาเสียว
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

บทความนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนด้วยวิธีการต่าง ๆ ได้แก่ วิธีตกตะกอนไอเคมี วิธีตกตะกอนไอเคมีด้วยความร้อน วิธีตกตะกอนอิเล็กโตรโฟรีติก เทคนิคการใช้เปลวไฟจากการเผาไหม้ การทาบนท่อนาโนคาร์บอนลงบนเส้นใยคาร์บอนด้วยเทคนิคอื่นร่วมเช่น การใช้เดนไดรเมอร์ เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่กล่าวมานั้นแสดงผลของการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดบนเส้นใยที่ต่างกันออกไป ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณที่เกิดท่อนาโน ลักษณะ และความยาวของท่อนาโนคาร์บอน

คำสำคัญ : เส้นใยคาร์บอนเสริมแรง นาโนคอมโพสิต วัสดุนาโน การสังเคราะห์

Abstract

This article aims to review the literature on the synthesis of carbon nanotubes on carbon fibers (CNTs/CF) by various methods such as chemical vapor deposition, thermal chemical vapor deposition, electrophoretic deposition, flame synthesis, grafting carbon nanotube onto carbon fiber by use of dendrimer etc. Each method used in the synthesis of the above, it shows the effect of the growth of carbon nanotubes on carbon fiber. For example, formation, characteristics, and the length of the carbon nanotubes.

Keywords : Carbon fiber reinforced composites, Nano composite, Nano material, Synthesis

1. บทนำ

เส้นใยนาโนคาร์บอนเสริมแรง (Carbon fiber reinforced polymer composites; CFRPs) เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพสูง นำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านยานอวกาศ เครื่องบิน อุปกรณ์กีฬา และอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นต้น [1] อย่างไรก็ตามความต้านทานต่อความเสียหายของบริเวณรอยต่อระหว่างเส้นใยกับพลาสติกเรซินนั้น มีข้อจำกัด เพื่อแก้จุดด้อยจึงมองหาวัสดุคอมโพสิตที่มีน้ำหนักเบาและมีคุณสมบัติที่ดี [2] ซึ่งท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) ถือเป็นตัวเลือกที่ดีเหมาะที่จะนำมาเป็นวัสดุเสริมแรง เนื่องจากมีความต้านทานแรงดึงและค่ามอดูลัสสูง [3-7]

เส้นใยคาร์บอนคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube hybridized carbon fiber; CNTs/CF) เป็นวัสดุประสิทธิภาพสูง ที่มีคุณสมบัติที่ดีในด้านต่าง ๆ เช่น เชิงกล ไฟฟ้า และความร้อน [8] ซึ่งเส้นใยคาร์บอนคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนได้มีการศึกษาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านวัสดุผสมในอากาศยานหรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [9] การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีหลายวิธีการ แต่ละวิธีมีปัจจัยในการใช้ที่ต่างกัน ทำให้ผลที่ได้ออกมาต่างกัน ไม่ว่าจะเป็นความบริสุทธิ์และปริมาณในการเกิดของท่อนาโนคาร์บอน รูปร่าง ลักษณะและขนาดของท่อนาโนคาร์บอน รวมไปถึงคุณสมบัติด้านต่าง ๆ

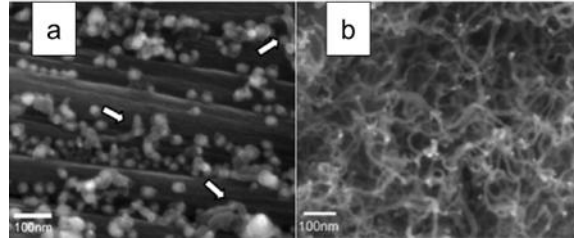
ในบทความนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยกระบวนการในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนด้วยวิธีต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลในการพัฒนาคาร์บอน และทราบถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนในปัจจุบันอีกด้วย

2. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอน

กระบวนการในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition) วิธีการตกสะสมไอเคมีด้วยความร้อน (Thermal chemical vapor deposition) วิธีการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition) วิธีการใช้เปลวไฟจากการเผาไหม้ (Flame synthesis) และวิธีการทาบท่อนานาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอน โดยใช้เทคนิคอื่นร่วม เป็นต้น

2.1 การใช้เปลวไฟจากการเผาไหม้ (Flame Synthesis)

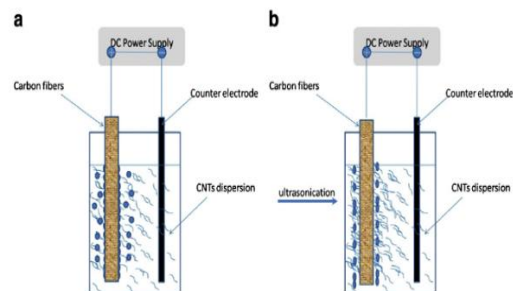
วิธีการสังเคราะห์โดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้เป็นอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นวิธีที่ประหยัด เรียบง่าย และใช้เวลาสั้น ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีปัจจัยที่มีอิทธิพลหลายปัจจัย ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และแหล่งของคาร์บอน เช่น งานวิจัยของ Xusheng Du และคณะ [10] ทำการศึกษาสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอน โดยทำการจุ่มเส้นใยคาร์บอนในสารละลายนิกเกิลคลอไรด์ (NiCl_2) นาน 60 วินาที แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ก่อนไปเผาไฟที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 วินาที และ 300 วินาที ภาพ SEM จากในรูปที่ 1 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ซึ่งจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของปัจจัยด้านเวลาส่งผลต่อการเติบโตและขนาดของท่อนาโนคาร์บอน



รูปที่ 1 ภาพ SEM ของ CNT/CF ที่เวลา 30 วินาที (a) และ 300 วินาที (b) [10]

2.2 การตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition)

กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (EPD) เป็นหนึ่งในกระบวนการเกี่ยวกับคอลลอยด์ มีหลักการคือทำให้อนุภาคที่มีประจุกระจายหรือแขวนลอยในตัวกลางของของเหลว จากนั้นทำการตกสะสมอนุภาคดังกล่าวโดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสตรงบนฐานรองตัวนำซึ่งมีประจุตรงข้ามกับประจุของอนุภาคนั้น งานวิจัยของ Jinhai Guo และคณะ [6] ได้ทำการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนด้วยวิธีตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก โดยใช้อัลตราโซนิคร่วมด้วย

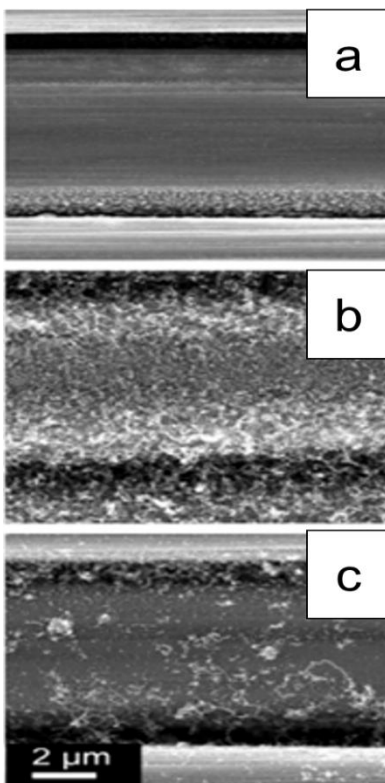


รูปที่ 2 แผนภาพกระบวนการ EPD ของ CNTs/CF โดยไม่ใช้ (a) และใช้อัลตราโซนิค (b) [6]

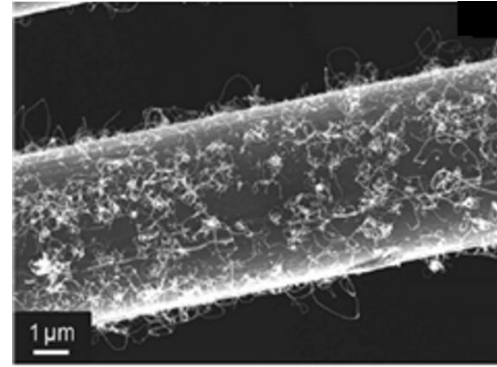
แผนภาพกระบวนการ EPD จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าการใช้อัลตราโซนิคร่วมในกระบวนการ EPD นั้นส่งผลต่อปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน โดยรูปที่ 2 (a) เกิดการสะสมอย่างเบาบาง เมื่อเทียบกับรูปที่ 2 (b) ที่มีการสะสมของท่อนาโนคาร์บอนอย่างแน่นหนา

2.3 การตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition)

วิธีการตกสะสมไอเคมีเป็นกระบวนการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอนที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ด้วยหลักการของ การทำให้สารไอของสารตั้งต้นเกิดการแตกตัวด้วยความ ร้อน และตกสะสมบนฐานรองรับ เมื่อไอของสารตั้งต้น ไหลผ่านท่อที่มีความร้อนสูงในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ที่ อุณหภูมิหนึ่งจะทำให้ไอของสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งกำเนิด คาร์บอนเกิดการแตกตัว และตกสะสมลงบนฐานรองรับ เพื่อ สร้างท่อ นาโนคาร์บอน งานวิจัยของ Niels de Greef และคณะ [2] ทำการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอนบนเส้น ใยคาร์บอนที่อุณหภูมิต่างกัน (650 – 750 องศาเซลเซียส) ซึ่งจากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 700 องศา เซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้เกิดท่อ นาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนได้หนาแน่นที่สุด และ งานวิจัยของ Hui Qian และคณะ [3] ศึกษาท่อ นาโนคาร์บอนเส้นใยคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ท่อ นาโนคาร์บอนที่เกิดบน เส้นใยคาร์บอนมีลักษณะโค้งงอ (รูปที่ 4)



รูปที่ 3 ภาพ SEM ของ CNTs/CF ที่อุณหภูมิ (a) 650°C (b) 700°C และ (c) 750°C [2]

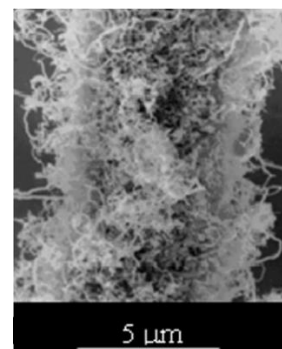


รูปที่ 4 ภาพ SEM ของ CNTs ที่เกิดบนเส้นใยคาร์บอน ด้วยวิธี CVD [3]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ S. Rahmanian และคณะ [8] ทำการปรับสภาพของเส้นใยคาร์บอนด้วยเอทานอลและ อะซิโตน พบว่าเกิดท่อ นาโนคาร์บอนเป็นลักษณะกลุ่ม และมีลักษณะพันกันยุ่ง

2.4 การตกสะสมไอเคมีด้วยความร้อน (Thermal chemical vapor deposition)

วิธีการนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิด Fe, Ni, Co หรือโลหะผสมทั้งสามชนิด ให้ตกลงบนฐานรองรับ หลังจากนั้นนำไปกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก แล้วนำไป ปลุกท่อ นาโนคาร์บอน ซึ่งวิธีนี้จะใช้อุณหภูมิในการ เผาประมาณ 750 – 1050 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยของ S.P. Sharma และคณะ [4] ทำการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดท่อ นาโนคาร์บอนปกคลุมเส้นใยคาร์บอนอย่าง หนาแน่น (รูปที่ 5)



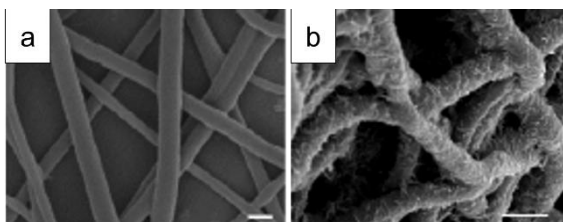
รูปที่ 5 ภาพ SEM ของ ท่อ นาโนคาร์บอนบน เส้นใยคาร์บอน [4]

และมีงานวิจัยของ Hu Zhi-hui และคณะ [5] ที่ทำการศึกษาอัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้ชนิดของสารละลาย ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ ซึ่งอัตราการเติบโตที่ดีที่สุดนั้นคือ ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเข้มข้น 100 มิลลิโมลลาร์ ที่อุณหภูมิ 1023 องศาเซลเซียส และใช้เวลา 30 นาที นอกจากนี้งานวิจัยของ Nilay Kumar Dey และคณะ [11] ทำการศึกษาการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนที่สังเคราะห์จากวิธี Thermal CVD โดยมีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณ รูปร่าง ความยาวและความกว้างของท่อนาโนคาร์บอนนั้นขึ้นกับอุณหภูมิในการเติบโต เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดคือ ใส่ก๊าซไฮโดรเจน(200 sccm) เป็นเวลา 20 นาที และ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ใส่ก๊าซผสมระหว่างอะเซทิลีน (10 sccm) ไฮโดรเจน (150 sccm) อาร์กอน (50 sccm) และไนโตรเจน (50 sccm) เป็นเวลา 5 นาที

2.5 การทาบท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนด้วยวิธีอื่น ๆ (Chemical grafting)

2.5.1 การทาบ CNTs บนเส้นใยนาโนอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้เครื่องต้นความถี่สูง

จากงานวิจัยของ Jiefeng Gao และคณะ [7] ได้ทำการทาบท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยนาโน อิเล็กทรอนิกส์ โดยนำท่อนาโนคาร์บอนเติมลงในน้ำกลั่นและเขย่าด้วยเครื่องต้นความถี่สูง เติมตัวทำละลาย แล้วจุ่มเส้นใยนาโน อิเล็กทรอนิกส์ในสารละลายที่มีท่อนาโนคาร์บอนละลายอยู่ เขย่าด้วยเครื่องต้นความถี่สูง ล้างน้ำสะอาด อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลักษณะของเส้นใยนาโนคอมโพสิต แสดงในรูปที่ 6

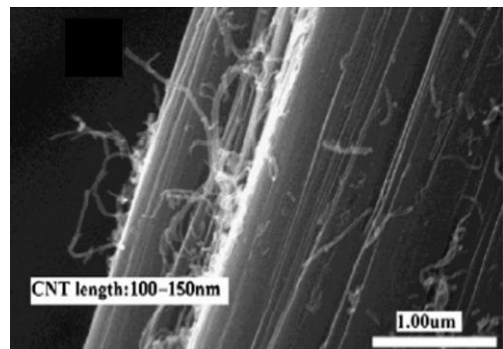


รูปที่ 6 ภาพ SEM (a) ก่อนทาบ และ (b) หลังทาบท่อ นาโนคาร์บอน [7]

พบว่าเส้นใยนาโนอิเล็กทรอนิกส์นั้นถูกปกคลุมด้วยท่อนาโนคาร์บอน มีลักษณะผิวขรุขระและพันกันอยู่รอบพื้นผิวของเส้นใยนาโน

2.5.2 การทาบ CNTs บนเส้นใยนาโนคาร์บอน โดยใช้ เคนไดรเมอร์

จากงานวิจัยของ Lei Mei และคณะ [12] ทาบท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนโดยนำเส้นใยคาร์บอนลงในสารละลาย Polyamidoamine (PAMAM) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ล้างแล้วอบให้แห้ง 1 ชั่วโมง จากนั้นละลายท่อ นาโนคาร์บอนในอะซิโตนเขย่าด้วยเครื่องต้นความถี่สูง นำเส้นใยมาจุ่มในสารละลายเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ล้างแล้ว เป่าให้แห้งท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นยาว ออกมาจากก้อนกลมที่ติดกับเส้นใยคาร์บอน ตามรูปที่ 7



รูปที่ 7 ภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนทาบบนเส้นใย คาร์บอนด้วยวิธีเคนไดรเมอร์[12]

3. สรุป

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนมีกระบวนการสังเคราะห์หลายวิธี โดยต้องทำความเข้าใจถึงกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นใย คำนึงถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น เวลา อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย เป็นต้น เพื่อให้ได้โครงสร้างและคุณสมบัติในการนำไปประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกัน ซึ่งข้อมูลดังกล่าวได้รวบรวมในบทความนี้แล้ว สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณ รูปร่างและขนาดของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอนนั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญอย่าง เวลา

อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวทำละลาย นอกจากนี้แต่ละวิธีก็มีจุดเด่นหรือข้อจำกัดในการใช้งานที่ต่างกัน เช่น วิธีการใช้เปลวไฟจากการเผาไหม้ เป็นวิธีที่ประหยัดและใช้เวลาน้อย วิธีตกตะกอนไอเคมีเป็นวิธีที่ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีตกตะกอนไอเคมีด้วยความร้อนจะใช้อุณหภูมิสูงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

4. เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Feng, L. Chunxiang, L. Yonghong, G. Jinhai, L. Xiaoxuan, L. Huibin, H. Shuqing, Y. Yu, "Preparation and characterization of carbon nanotube- hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite," *Materials and Design*, Vol.33, pp.197-202, July, 2011.
- [2] N. De Greef, Z. Luman, M. Arnaud, F. László, L. Jean-Pierre, V. Ignaas, S. Jin Won, "Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameter on the degradation of mechanical properties of carbon fibers," *Diamond & Related Materials*, Vol. 51, pp. 39-48, November, 2014.
- [3] H. Qian, B. Alexander, S.G. Emile, S. Milo S.P, "Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation," *Composites: Part A*, Vol. 41, pp.1107-1114, April, 2010.
- [4] S.P. Sharma, S.C. Lakkad, "Effect of CNTs growth on carbon fibers on the tensile strength of CNTs grown carbon fiber-reinforced polymer matrix composites," *Composites: Part A*, Vol. 42, pp.8-15, September, 2010.
- [5] H. Zhi-hui, D. Shao-ming, H. Jian-bao, W. Zhen, L. Bo, Y. Jin-shan, L. Qing-gang, W. Bin, G. Le, Z. Xiang-yu, "Synthesis of carbon nanotubes on carbon fibers by modified chemical vapor deposition," *New Carbon Materials*, Vol. 27, pp. 352-361, October, 2012.
- [6] G. Jinhai, L. Chunxiang, A. Feng, H. Shuqing, "Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition," *Materials Letters*, Vol. 66, pp. 382-384, November, 2011.
- [7] G. Jiefeng, L. Wan, S. Hengchong, H. Mingjun, L. Robert K.Y, "Preparation, morphology, and mechanical properties of carbon nanotube anchored polymer nanofiber composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 92, pp. 95-102, December, 2013.
- [8] S. Rahmanian, A.R. Suraya, R. Zahari, E.S. Zainudin, "Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber," *Applied Surface Science*, Vol. 271, pp. 424-428, February, 2013.
- [9] M.S. Islam, Y. Deng, L. Tong, S. N. Faisal, A. K. Roy, A. I. Minett, V. G. Gomes, " Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage application," *Carbon*, Vol. 96, pp. 701-710, October, 2015.
- [10] D. Xusheng, L. Hong-Yuan, Z. Cuifeng, M. Steven, M. Yiu-Wing, "On the flame synthesis of carbon nanotubes grafted onto carbon fibers and the bonding force between them," *Carbon*, Vol. 50, pp. 2347-2374, January, 2012.
- [11] D. Nilay Kumar, H. Eun Mi, C. Kang Ho, K. Young Dok, L. Jae-Hong, L. Kyu Hwan, L. Dong Chan, "Growth of Carbon Nanotubes on Carbon Fiber by Thermal CVD Using Ni Nanoparticles as Catalysts," *Procedia Engineering*, Vol. 36, pp. 556-561, 2012.
- [12] M. Lei, H. Xiaodong, L. Yibin, W. Rongguo, W. Chao, P. Qingyu, "Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers," *Materials Letters*, Vol. 64, pp.2505-2508, July, 2010.