



## KKU Engineering Journal

<http://www.en.kku.ac.th/enjournal/th/>

## การสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนบนเส้นใยคาร์บอนโดยอาศัยเปลวเทียน Synthesis of carbon nanospheres on carbon fiber using paraffin candle flame

ชัยภัทร เครือหงส์\*

Chaiyaput Kruehong\*

ศูนย์วิจัยและพัฒนาโครงสร้างพื้นฐานอย่างยั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Sustainable Infrastructure Research and Development Center (SIRDC), Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002

Received October 2012

Accepted February 2013

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนโดยอาศัยเปลวเทียนจากการเผาไหม้ พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนได้ โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหนา 1 ถึง 5 ไมโครเมตร บนตัวรองรับเส้นใยคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 ถึง 180 วินาที โดยปริมาณของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้แปรตามระยะเวลาในการสังเคราะห์ ซึ่งอนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตรที่เวลา 180 วินาที

**คำสำคัญ :** วัสดุคาร์บอน อนุภาคทรงกลมคาร์บอน ซึ่ผึ้งพาราฟิน แกรไฟต์

### Abstract

This research is aimed to study the feasibility of growing carbon nanospheres using a paraffin candle flame synthesis. Carbon fiber, coated with Ni catalyst of 1 to 5 micrometer thick, can be used as a support material. Carbon nanospheres can be grown on the support at 600°C for 30 to 180 sec. The amount of carbon nanospheres increased when increased combustion times. The diameter of the resulting carbon nanospheres using the candle flame synthesis at 180 sec was 50 nm.

**Keywords :** Carbon nanomaterial, Carbon spheres, Paraffin wax, Graphite

\*Corresponding author. Tel.: +66-4336-2240 ext. 40; fax: +66-4336-2240

Email address: chaikr@kku.ac.th, c.kruehong@gmail.com

## 1. บทนำ

อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับไมโครและนาโนเป็นวัสดุคาร์บอนประเภทหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ความหนาแน่นต่ำ ทนความร้อนได้ดี มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น และมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ [1] จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้อนุภาคทรงกลมคาร์บอนถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างหลากหลาย เช่น แบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุ (capacitors) เป็นส่วนผสมในตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา [2] เป็นต้น อย่างไรก็ตามการนำอนุภาคทรงกลมคาร์บอนไปใช้ในทางเคมีไฟฟ้าโดยตรงยังเป็นไปได้ยาก จึงนิยมนำมาใช้ร่วมกับวัสดุอื่น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ และพื้นที่ผิว ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เส้นใยคาร์บอนเป็นตัวรองรับเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของเส้นใยคาร์บอนซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางเคมีไฟฟ้าได้

การสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับไมโครและนาโนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีอาร์คดิสชาร์จ (arc-discharge)[3] วิธีการสะสมไอ (CVD)[4,5] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis)[6] เป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวมีความซับซ้อน ต้องทำภายใต้สภาวะที่ต้องควบคุม เช่น ความดันสูง หรือในสภาวะสุญญากาศ เป็นต้น [7] สำหรับวิธีการสังเคราะห์โดยอาศัยเปลวไฟและผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้เป็นวิธีที่กำลังได้รับความสนใจในการสังเคราะห์ที่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากเป็นวิธีที่ประหยัด ไม่ซับซ้อน และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้น เป็นที่สังเกตว่าการเกิดอนุภาคทรงกลมคาร์บอนมีกลไกที่คล้ายคลึงกับการเกิดที่อนาโนคาร์บอน [1,8,9] ดังนั้นวิธีการนี้จึงมีความเป็นไปได้ในการนำมาสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโน งานวิจัยนี้จึงศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนโดยอาศัยเปลวไฟจากการเผาไหม้ โดยใช้เทียนไขเป็นแหล่งกำเนิดความร้อนและแหล่งกำเนิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และใช้

เส้นใยคาร์บอนเป็นตัวรองรับโดยมีนิเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2. วิธีการวิจัย

### 2.1. การเตรียมตัวรองรับและเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

นำเส้นใยคาร์บอน (บริษัท เซลเลนเนียม (ประเทศไทย) จำกัด มาทำการรีฟลักซ์ (reflux) ในกรดไนตริก 69.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Ajax Finechem Pty Ltd.) และกรดซัลฟิวริก 96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ACI Labscan Ltd.) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรของกรดไนตริกและซัลฟิวริก 3 ต่อ 1 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำล้างมีค่า pH เป็นกลาง ล้างครบน้ำมันด้วยเอทานอล (บริษัท ซีนิช ไฮแอนซ์ จำกัด) และล้างน้ำกลั่นอีกครั้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเส้นใยคาร์บอนโดยการแช่ในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ไนเตรต (Ajax Finechem Pty Ltd.) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

### 2.2. การสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอน

นำเส้นใยคาร์บอนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมาให้ความร้อนผ่านเปลวไฟของเทียนไขสีขาว (บริษัทแสงเทียนประทีป) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของเทียนไข และได้เทียนขนาด 5 และ 0.7 เซนติเมตร ตามลำดับที่ระยะห่างจากไส้เทียน 3 เซนติเมตร ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30, 60 และ 180 วินาที ในการควบคุมอุณหภูมิที่ 600 องศาเซลเซียส ทำได้โดยอาศัยแท่นควบคุมความสูงภายในกล่องเหล็กเพื่อการป้องกันผลกระทบจากสิ่งแวดล้อมที่อาจส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ อีกทั้งได้วัดอุณหภูมิทั้งก่อนและหลังการทดลองโดยเทอร์มิสเตอร์แบบเปิดชนิด K (Fluke รุ่น 80PK-22)

รูปร่าง ขนาด และโครงสร้างของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้สามารถวิเคราะห์ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM, Hitachi รุ่น S-3400N) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEOL รุ่น JEM-2010) และเครื่อง dispersive raman spectroscopy (Raman, NT-MDT รุ่น NTEGRA Spectra)

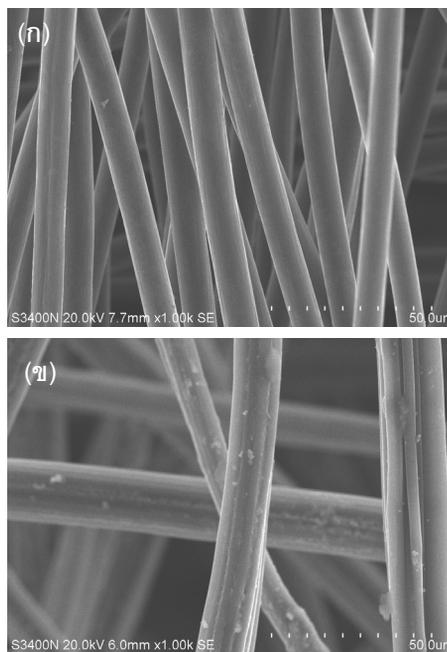
### 3. ผลการวิจัยและอภิปราย

#### 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยคาร์บอน

เส้นใยคาร์บอนก่อนและหลังการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่าเส้นใยคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8 ถึง 10 ไมโครเมตร เมื่อเคลือบนิกเกิลแล้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นเป็น 10 ถึง 18 ไมโครเมตร แสดงให้เห็นว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมาเคลือบบนเส้นใยคาร์บอนหนาประมาณ 1 ถึง 5 ไมโครเมตร ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะช่วยให้การดูดซับไฮโดรคาร์บอนและสะสมคาร์บอนทำให้เกิดโครงสร้างต่างๆ ของคาร์บอน เช่น ฟูลเลอร์รีน (Fullerenes) เส้นใยคาร์บอน หรืออนุภาคทรงกลมคาร์บอน เป็นต้น โดยโครงสร้างคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับรูปร่าง และความหนาของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนโดยอาศัยเปลวเทียนจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 ถึง 180 วินาที และวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง SEM ดังรูปที่ 2 พบว่ามีวัสดุคาร์บอนเกิดขึ้นบนพื้นผิวของเส้นใยคาร์บอนตั้งแต่วเวลา 30 วินาที ซึ่งเกิดจากไฮโดรคาร์บอน (alkanes, C<sub>18</sub> ถึง C<sub>40</sub>) ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนหลักในเทียนไข [10] เกิดการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแล้วแตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอน และไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับไฮโดร

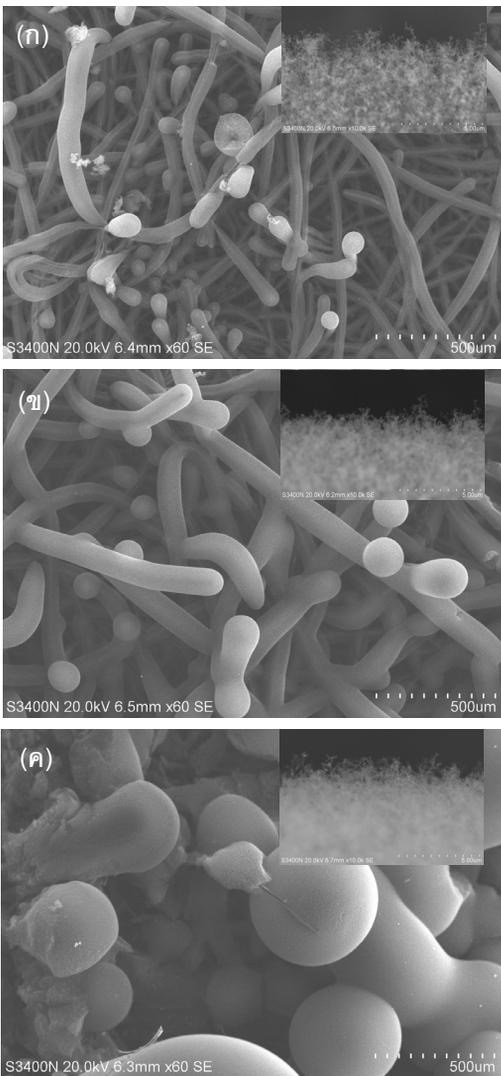
คาร์บอนและเกิดเป็นวัสดุคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นน้ำซึ่งเป็นกลไกที่ช่วยควบคุมปริมาณออกซิเจนบริเวณใกล้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การที่มีไฮโดรเจนในระบบจะช่วยให้การเกิดโครงสร้างของแกรไฟต์สมบูรณ์มากขึ้น [11] และจากการศึกษาผลของเวลาที่มีต่อการเกิดวัสดุคาร์บอน พบว่าเมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของวัสดุที่เพิ่มขึ้น โดยวัสดุคาร์บอนจะเติบโตบนเส้นใยคาร์บอนทำให้เส้นใยคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 55, 85 และ 425 ไมโครเมตร ที่ระยะเวลา 30, 60 และ 120 วินาที ตามลำดับ จากงานวิจัยบ่งชี้ว่าระยะเวลาในการสังเคราะห์มีผลต่อปริมาณ และการเติบโตของวัสดุคาร์บอน



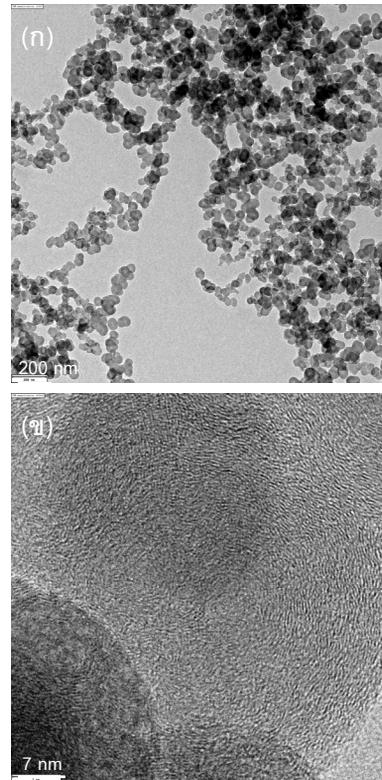
รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของเส้นใยคาร์บอนก่อนและหลังการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (ก) เส้นใยคาร์บอน และ (ข) เส้นใยคาร์บอนเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ยังไม่สามารถระบุโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นได้ สำหรับในงานวิจัยนี้ทำในสภาวะที่มีออกซิเจนแต่วัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แสดงว่าวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้นความร้อนในสภาวะที่มีออกซิเจนได้มากกว่า 600 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความสอดคล้องกับโครงสร้างของแกรไฟต์ที่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ในอากาศที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส [12-13]

ซึ่งการทดสอบด้วยเครื่อง TEM และ Raman จะสามารถยืนยันลักษณะและโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นได้ การวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอน ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 180 วินาที ด้วยเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 3 พบว่าวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอนมีลักษณะเป็นทรงกลมตันขนาดสม่ำเสมอ ต่อกันลักษณะคล้ายโซ่ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มกำลังขยายที่ 400,000 เท่า พบว่าวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นนี้มี d-space เท่ากับ 0.33 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของแกรไฟต์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอนเป็นอนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโน

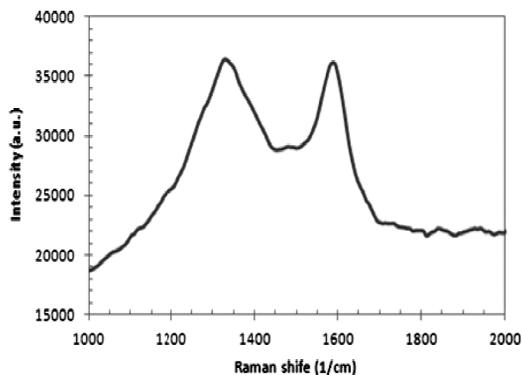


**รูปที่ 2** ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 60 เท่าและ 10,000 เท่า ของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนบนเส้นใยคาร์บอนที่เวลาต่างๆ (ก) 30 วินาที (ข) 60 วินาที และ (ค) 180 วินาที



**รูปที่ 3** ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอน ที่ระยะเวลา 180 วินาทีที่ กำลังขยายต่างๆ (ก) 10,000 เท่า (ข) 400,000 เท่า

นอกจากนี้เมื่อนำอนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอน ที่ระยะเวลา 180 วินาที มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman พบว่าเกิดพีคที่  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D band) และ  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G band) โดยมีค่าอัตราส่วนของ  $I_G$  กับ  $I_D$  เท่ากับ 1.0 ดังแสดงในรูปที่ 4 ผลจากเครื่อง Raman สามารถยืนยันอีกครั้งว่าวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นอนุภาคทรงกลมคาร์บอน เนื่องจากเกิดพีคที่ G band ซึ่งเป็นพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของแกรไฟต์ อย่างไรก็ตาม พีค D band ที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของแกรไฟต์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะไม่เป็นระเบียบ (disorder) และมีสิ่งเจือปน ซึ่งสิ่งเจือปนนี้เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา สารเติมแต่งในเทียนไขซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และเขม่าของคาร์บอนที่ไม่ได้ก่อตัวเป็นอนุภาคทรงกลมคาร์บอน เป็นต้น



**รูปที่ 4** ผลวิเคราะห์จากเครื่อง Raman ของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนเส้นใยคาร์บอน ที่ระยะเวลา 180 วินาที 600 องศาเซลเซียส

#### 4. สรุป

อนุภาคทรงกลมคาร์บอนระดับนาโนสามารถสังเคราะห์บนตัวรองรับเส้นใยคาร์บอนได้โดยอาศัยการเผาไหม้ของเปลวเทียน และใช้никเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ปริมาณของอนุภาค

ทรงกลมคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้แปรตามระยะเวลาในการสังเคราะห์ โดยระยะเวลาที่สังเคราะห์ได้ดีที่สุดอยู่ที่ 180 วินาที มีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตร อัตราส่วนของ  $I_G$  กับ  $I_D$  เท่ากับ 1.0

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจาก ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ รศ.ดร.กันยรัตน์ โหละสุด และคณะบริษัทเซลเลนเนียม (ประเทศไทย) จำกัด (Cellennium (Thailand)) ที่ให้ความอนุเคราะห์เส้นใยไมโครคาร์บอน รวมถึง ผศ.ดร.อภิชาติ อัจฉนาเสียว และคณะ (สายฝน เครื่องหงส์ และ ญัฐริรา สายแผ้ว) ที่มีส่วนสนับสนุนงานวิจัยนี้ให้สำเร็จสมบูรณ์

#### 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Deshmukh AA, Mhlanga SD, Coville NJ. Carbon spheres. Mater Sci Eng R Rep. 2010; 70(1-2): 1-28.
- [2] Yu J-S, Kang S, Yoon SB, Chai G. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter. J Am Chem Soc. 2002; 124(32): 9382-3.
- [3] Sano N, Wang H, Alexandrou I, Chhowalla M, Teo KBK, Amaratunga GAJ, et al. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. J Appl Phys. 2002; 92(5): 2783-2788.

- [4] Tian F, He CN. Fabrication and growth mechanism of carbon nanospheres by chemical vapor deposition. *Mater Chem Phys*. 2010; 123(2–3): 351–5.
- [5] Kang JL, Li JJ, Du XW, Shi CS, Zhao NQ, Cui L, et al. Synthesis and growth mechanism of metal filled carbon nanostructures by CVD using Ni/Y catalyst supported on copper. *J Alloy Compd*. 2008; 456(1–2): 290–6.
- [6] Mi Y, Hu W, Dan Y, Liu Y. Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Mater Lett*. 2008; 62(8–9): 1194–6.
- (7) Xu S, Yan X, Wang X, Yang S, Xue Q. Synthesis of carbon nanospheres from carbon-based network polymers. *J Mater Sci*. 2010; 45(10): 2619–24.
- [8] Merchan-Merchan W, Saveliev AV, Kennedy L, Jimenez WC. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Prog Energy Combust Sci*. 2010; 36(6): 696–727.
- [9] Shaikjee A, Coville NJ. The role of the hydrocarbon source on the growth of carbon materials. *Carbon*. 2012; 50(10): 3376–98.
- [10] Fine PM, Cass GR, Simoneit BRT. Characterization of fine particle emissions from burning church candles. *Environ Sci Technol*. 1999; 33(14): 2352–62.
- [11] Wasel W, Kuwana K, Reilly PTA, Saito K. Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs. *Carbon*. 2007; 45(4): 833–8.
- [12] Thostenson ET, Li C, Chou T-W. Nanocomposites in context. *Compos Sci Technol*. 2005; 65(3–4): 491–516.
- [13] Xiaowei L, Jean-Charles R, Suyuan Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. *Nucl Eng Des*. 2004; 227(3): 273–80.