

การเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

และแนวทางการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา



**Preparation of Carbon Nanotubes and
Application as Catalyst Supporter**

โดย

นายปรัชชัย แพรกรัทธิธาเวศน์

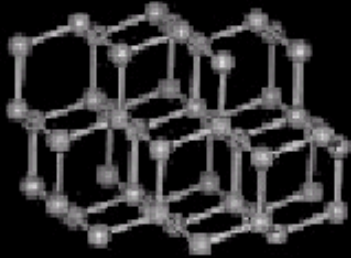
สารบัญ (Contents)

1. บทนำ (Introduction)
2. วัตถุประสงค์ (Objectives)
3. การทดลอง (Experiments)
4. ผลการทดลองและวิจารณ์
(Result and Discussions)
5. สรุปผลการทดลอง (Conclusions)

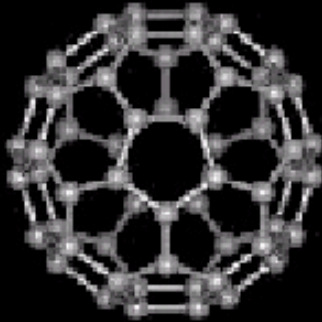


บทนำ (Introduction)

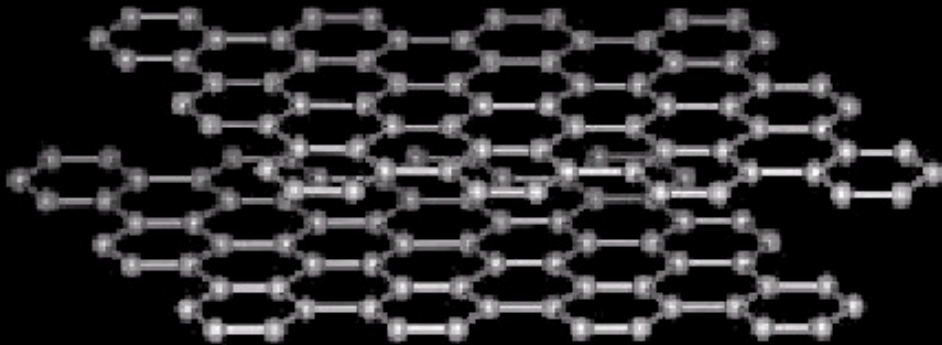
อัญรูปของคาร์บอน



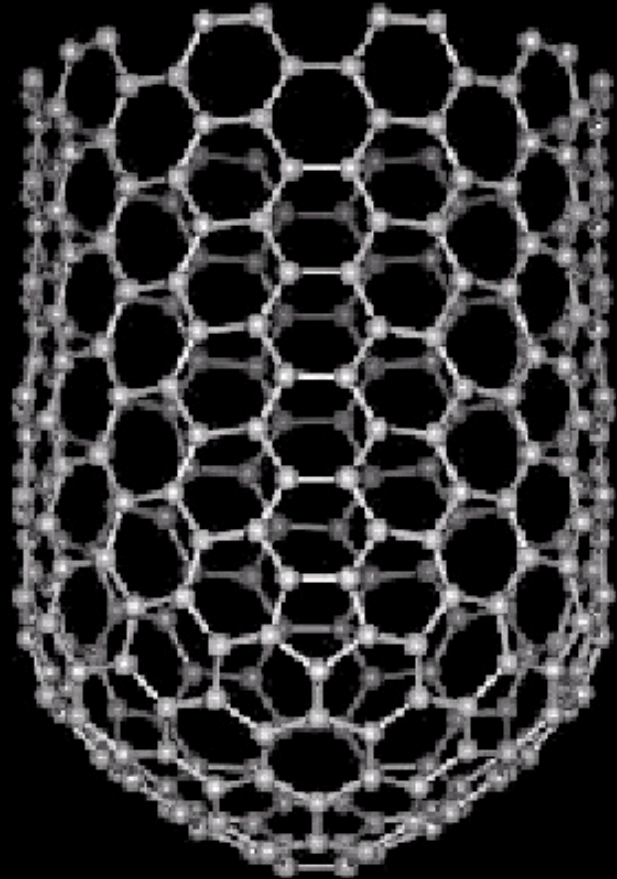
Diamond



C_{60}
Buckyball

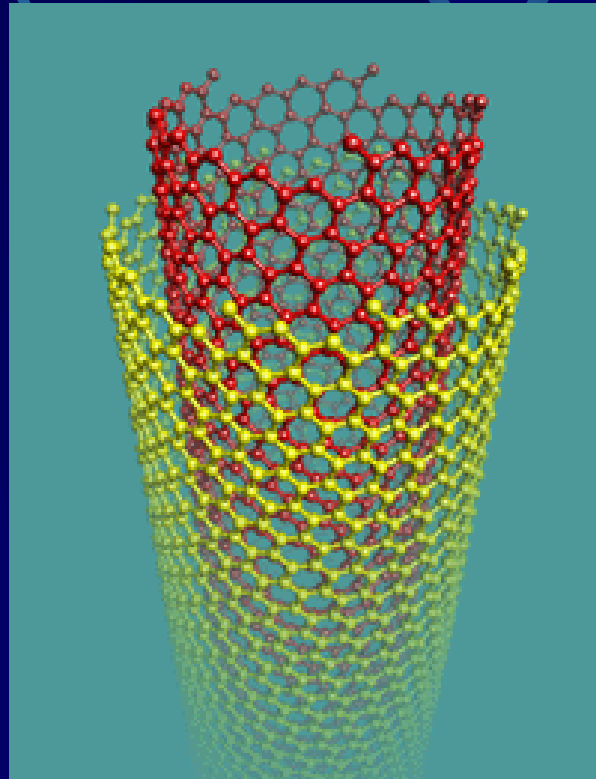


Graphite

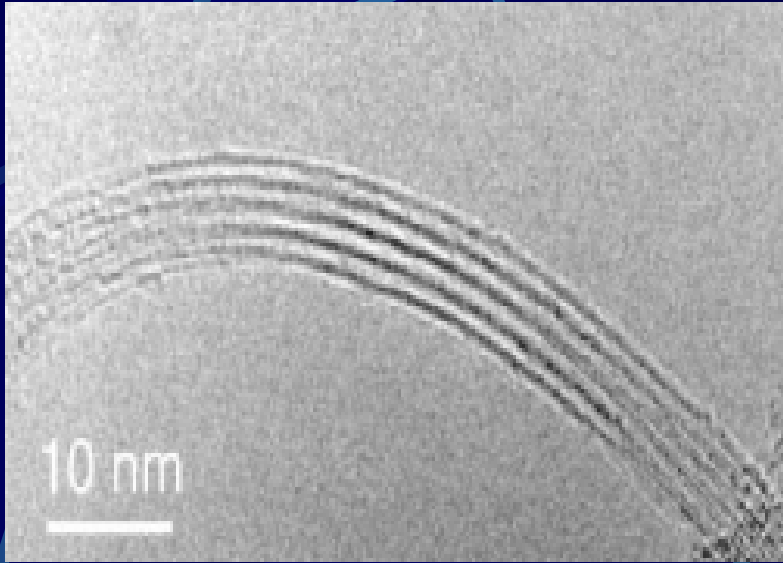


Nanotube

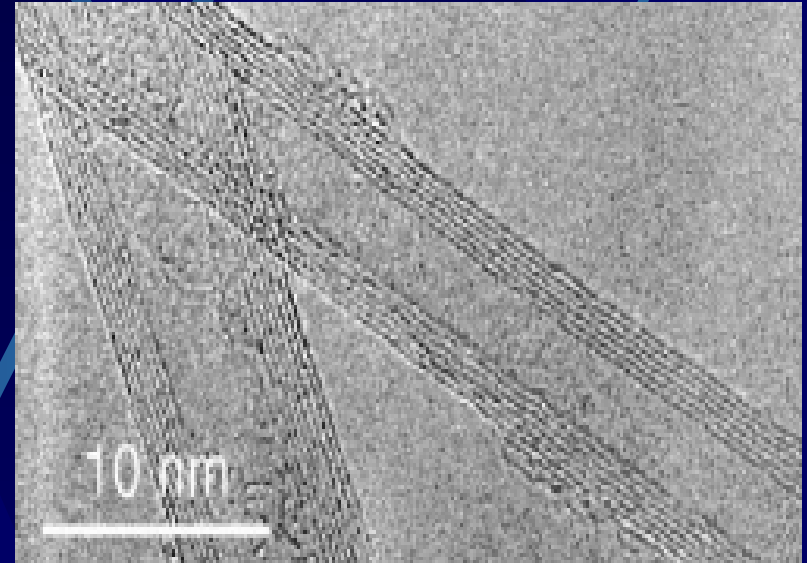
โครงสร้างของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร



(Carbon nanotube)



Single-wall carbon nanotube,
SWNT

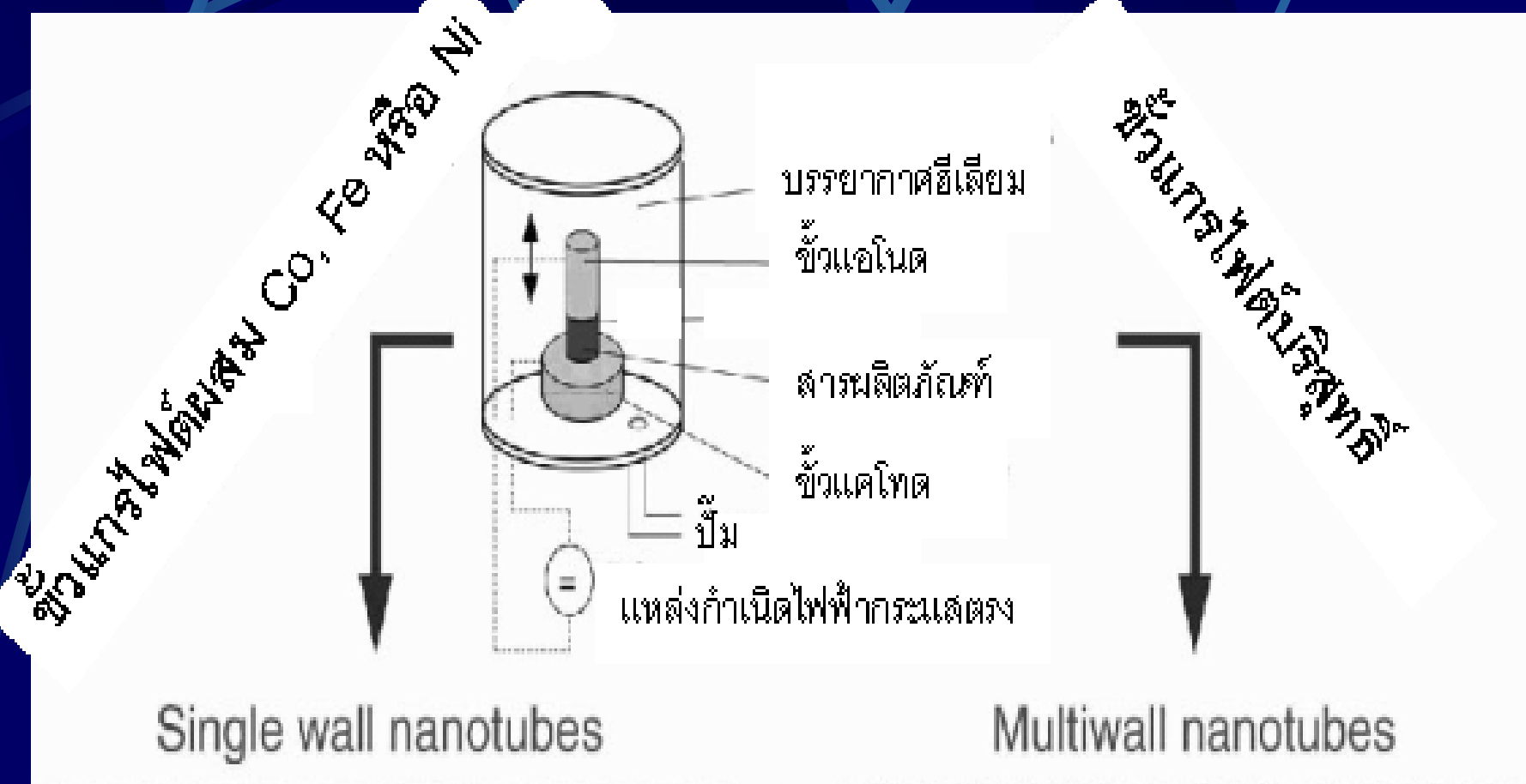


Multiwall carbon nanotube,
MWNT

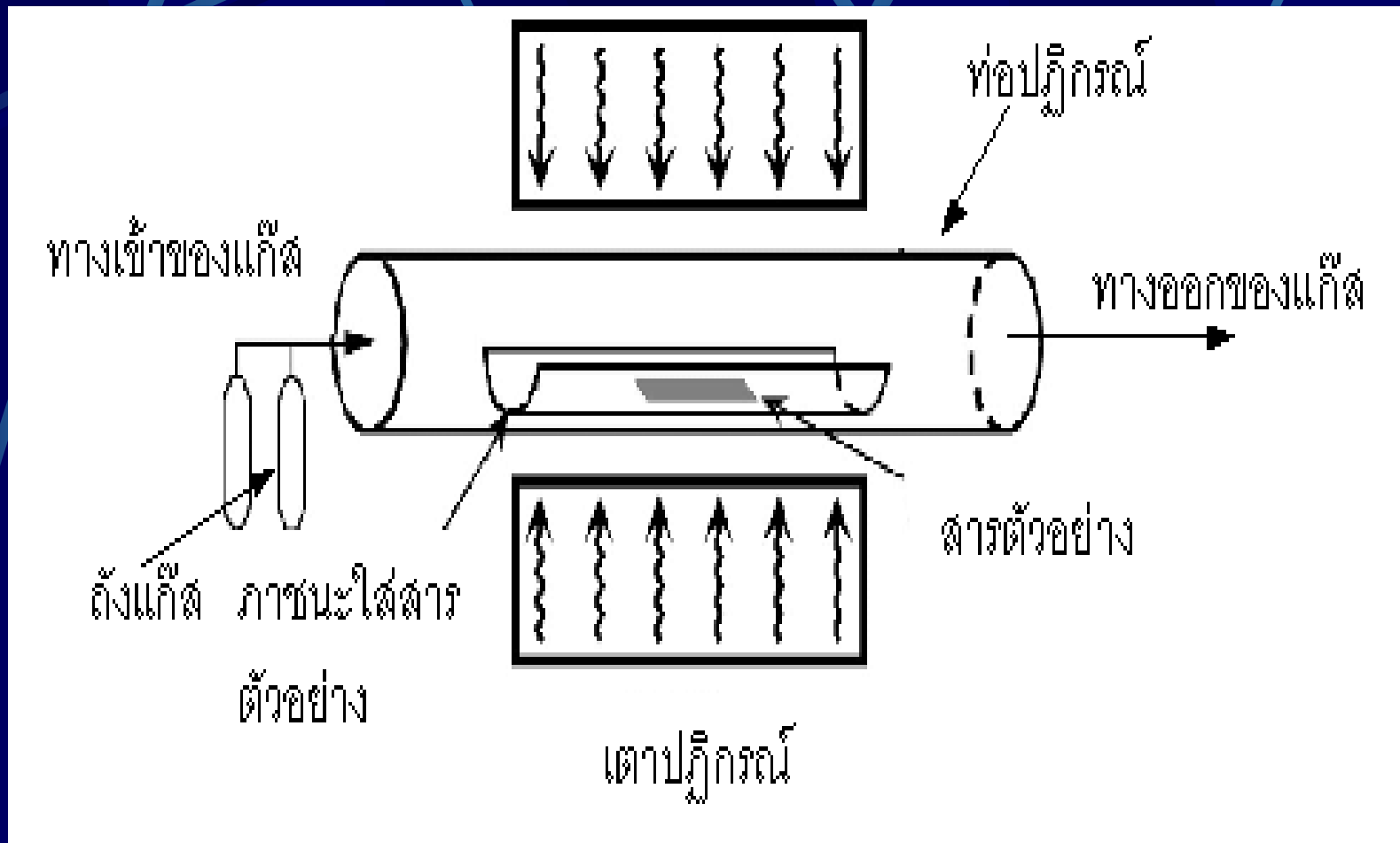
วิธีการเตรียมหลอดคาร์บอน ขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

- การปล่อยกระแสไฟฟ้า
(Arc discharge)
- การสลายตัวด้วยความร้อนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน
(Thermal decomposition of hydrocarbon)
- การยิงด้วยเลเซอร์
(Laser ablation)

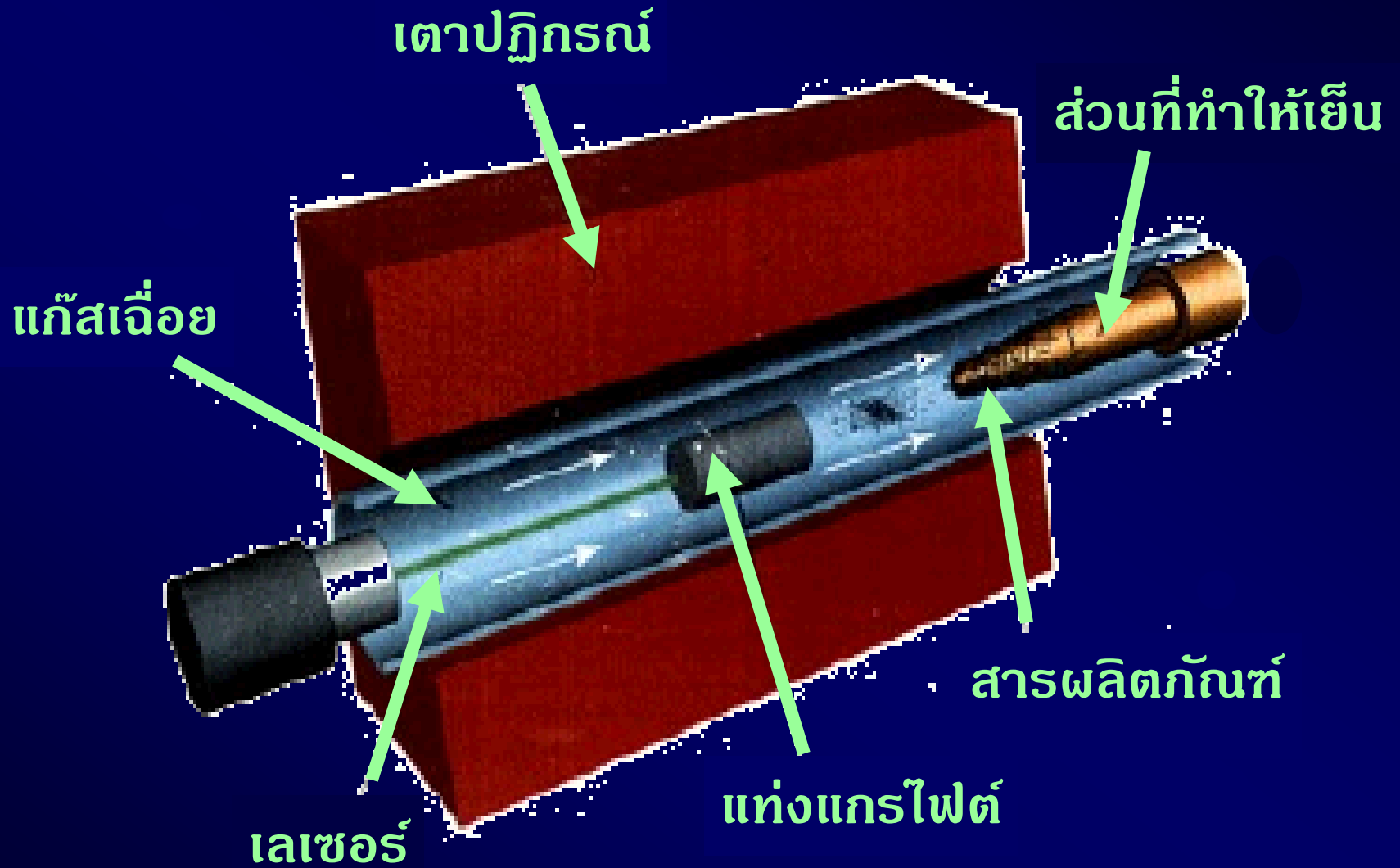
การปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge)



● การสลายตัวด้วยความร้อนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Thermal decomposition of hydrocarbon)



การยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation)



ประโยชน์

1. ชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
2. วัสดุผสม (Composite material)
3. ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst supporter)



วัตถุประสงค์ (Objectives)

1. เพื่อสร้างเตาปฏิกรณ์ราคาถูกในการเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร
2. เพื่อศึกษาการเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สหุงต้มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีซีโอไลต์เป็นตัวรองรับ
3. เพื่อศึกษาแนวทางการในการนำหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการศึกษาการดูดซับแพลตทินัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรในสารละลาย $Pt(IV)$

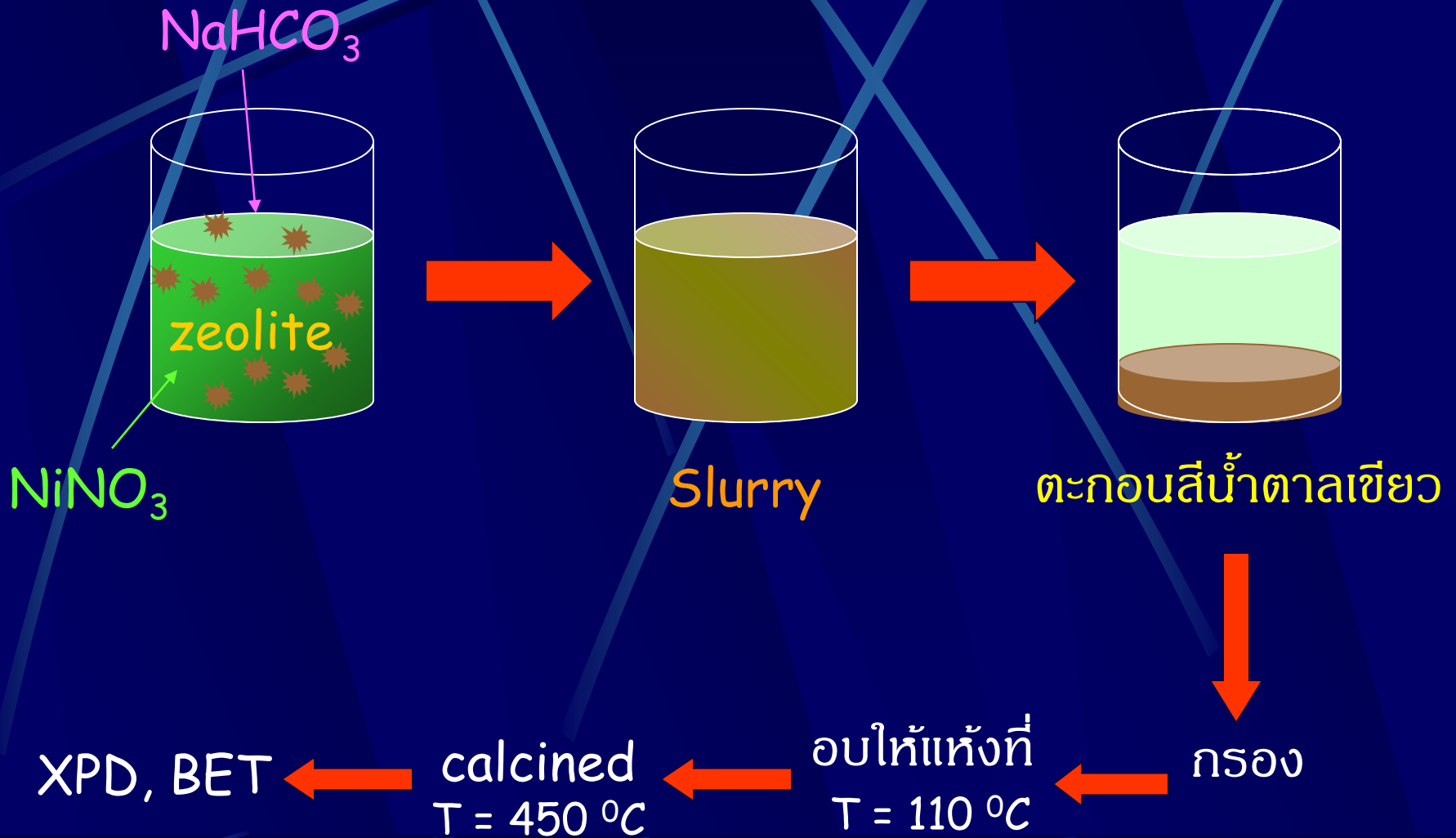


การทดลอง (Experiments)

เครื่องมือ

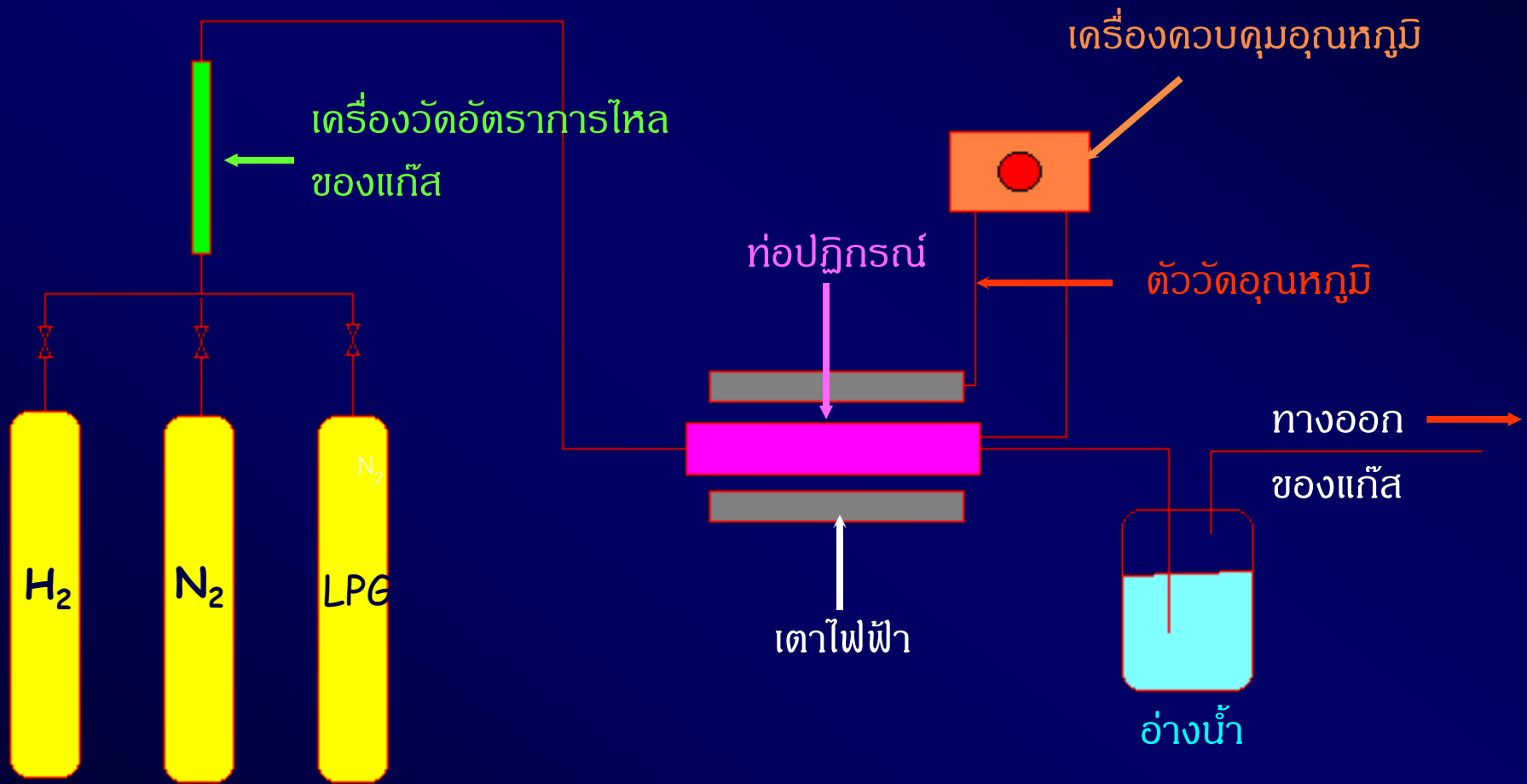
1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
(Transmission electron microscope, TEM)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
(Scanning electron microscope, SEM)
3. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์
(Raman Spectrometer)
4. เครื่องเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์
(X-ray Powder Diffractometer, XPD)
5. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
(UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS)
6. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโตรมิเตอร์
(Atomic Absorption Spectrometer)
7. เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล



การเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

แผนภาพของชุดเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเตรียม หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร



ชุดเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมหลอดคาร์บอน
ขนาดเล็กระดับนาโนเมตร



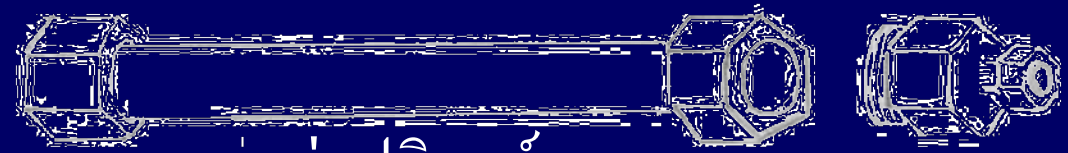
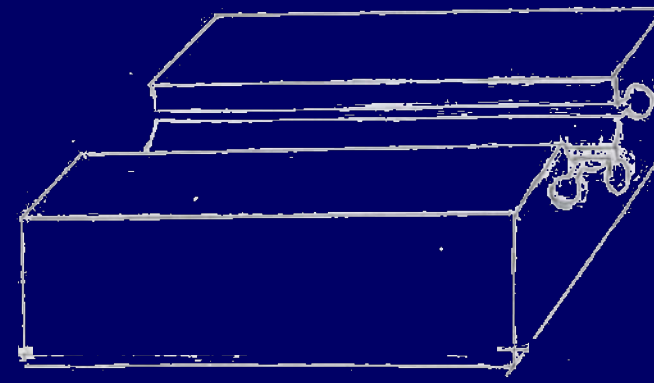
ชุดเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมหลอดคาร์บอน ขนาดเล็กระดับนาโนเมตร



อิฐทนไฟ



ลวดความร้อน

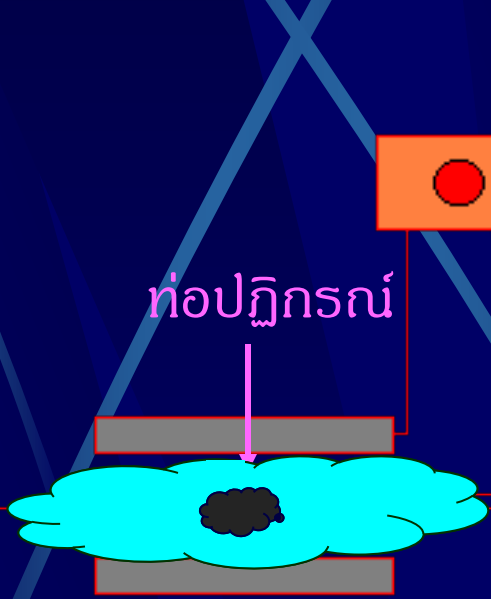
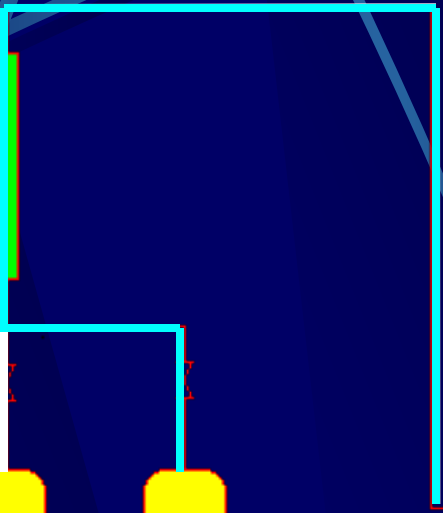
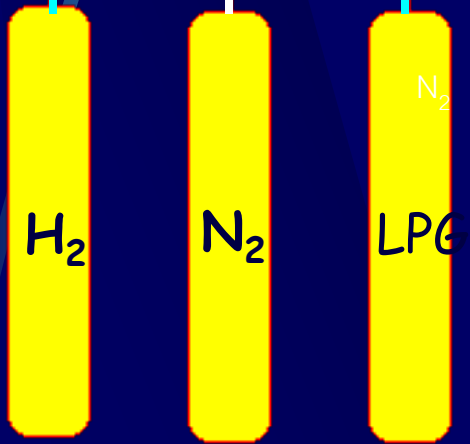


ท่อปฏิกิริยา

การเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโน

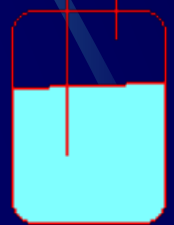
เมตร

เครื่องวัด
อัตรา
การไหลของ
แก๊ส



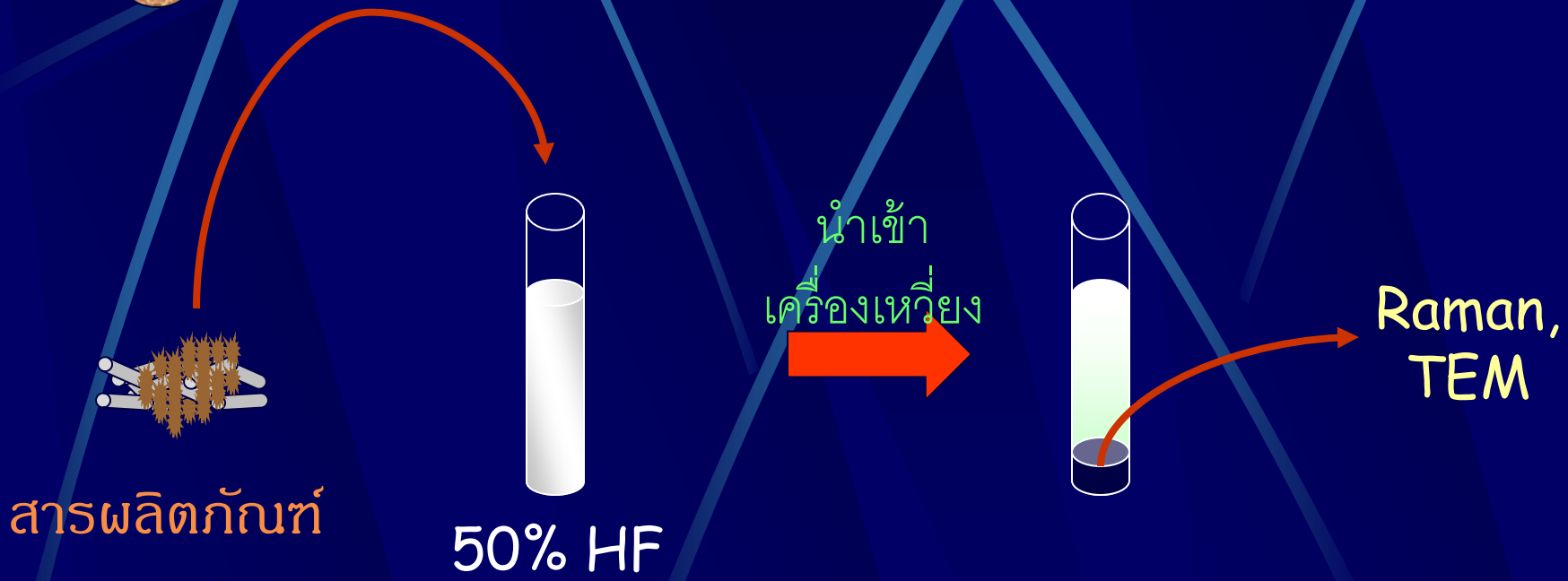
เตาไฟฟ้า

เครื่องควบคุมอุณหภูมิ



อ่างน้ำ

การแยกหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

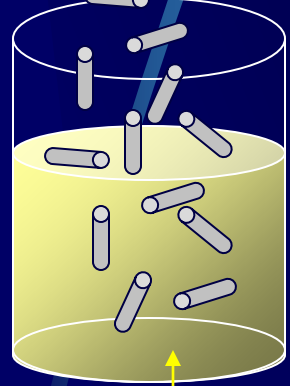


การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเตรียม หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

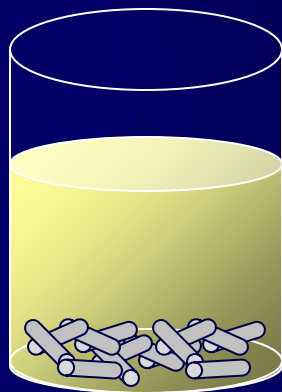
1. อุณหภูมิ
2. อัตราส่วนของแก๊สพุ่งต้มต่อแก๊สไฮโดรเจน
3. เวลา
4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

การดูดซับแพลตทินัมบนหลอด คาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

Carbon nanotube



กวน
12 ชม.



แยกโดยเข้า
เครื่องเหวี่ยง

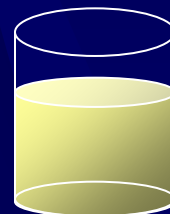


ล้าง
น้ำ

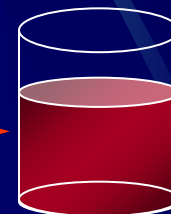
SEM, EDX

อบ 110 °C

สารละลาย Pt(IV)



KI



สารเชิงซ้อน

UV-Vis

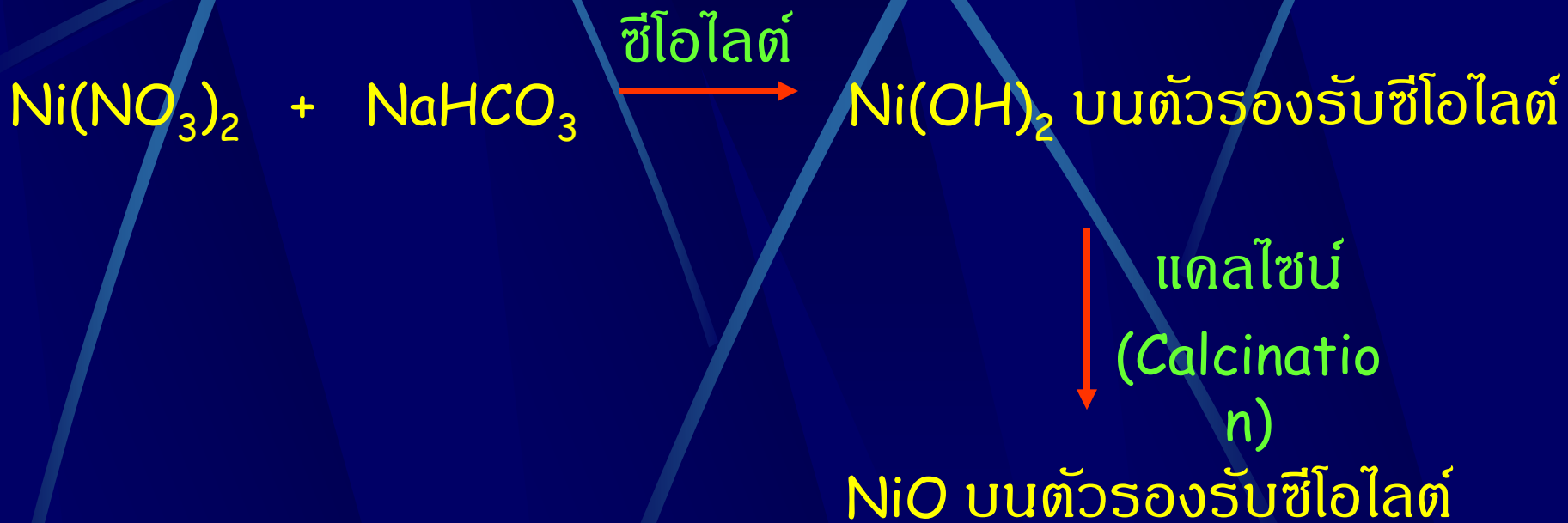
สีแดงเข้ม



ผลการทดลองและวิจารณ์ (Result and Discussions)

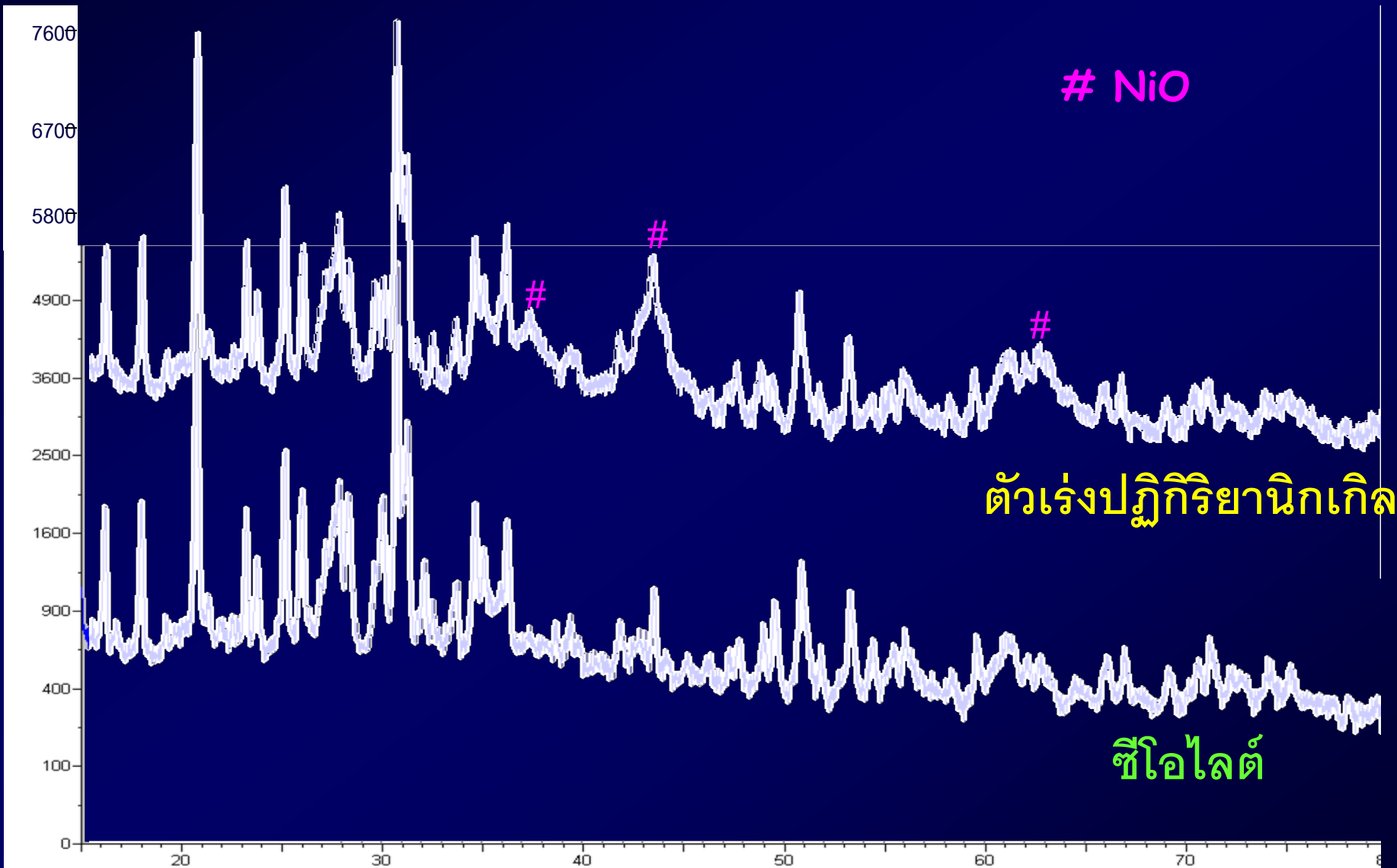
**การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา
นิกเกิล**

แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล



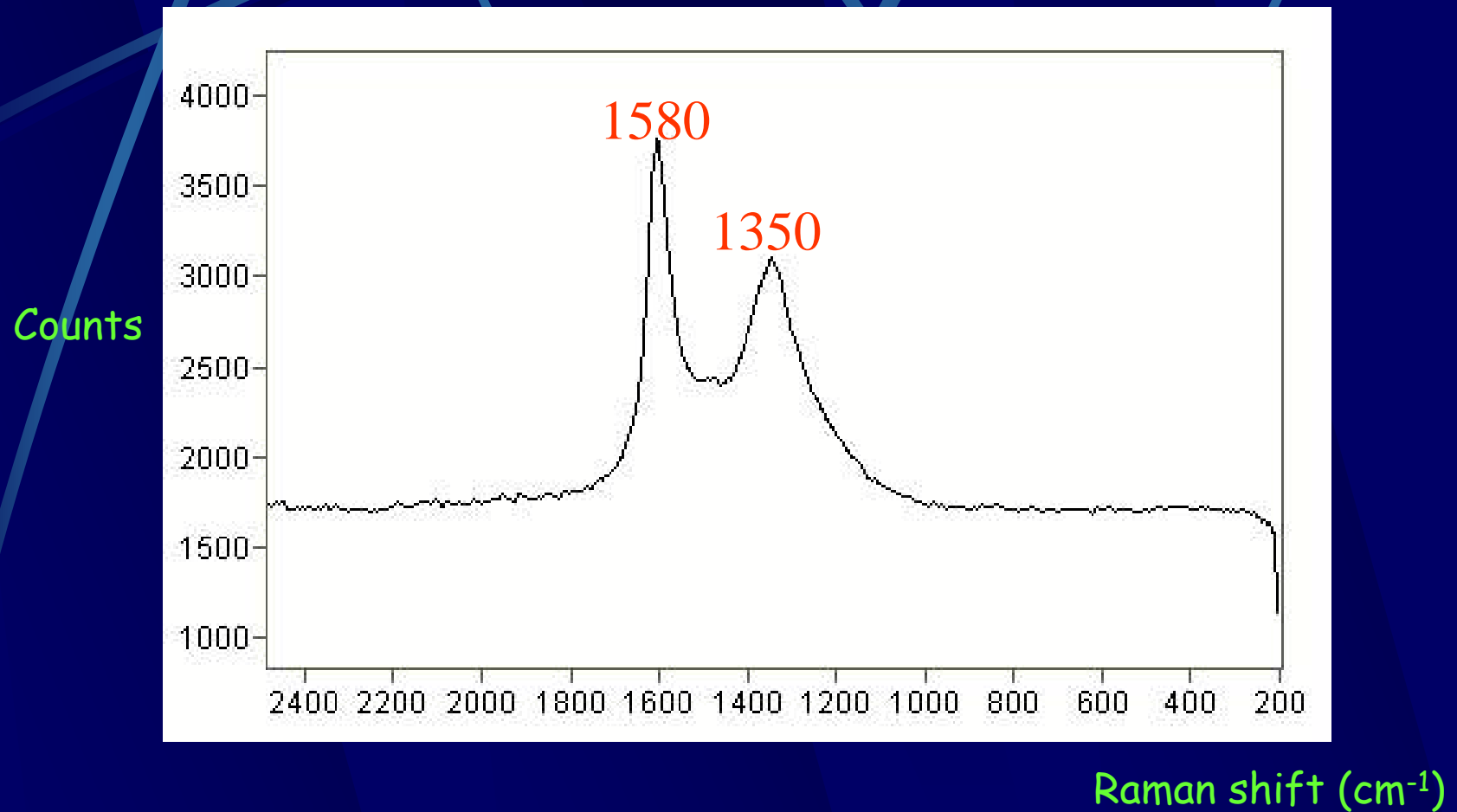
XPD Spectrum ของซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

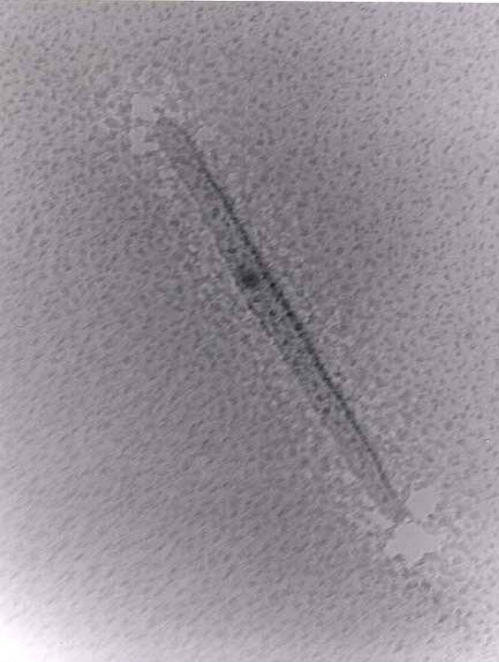
Counts/s



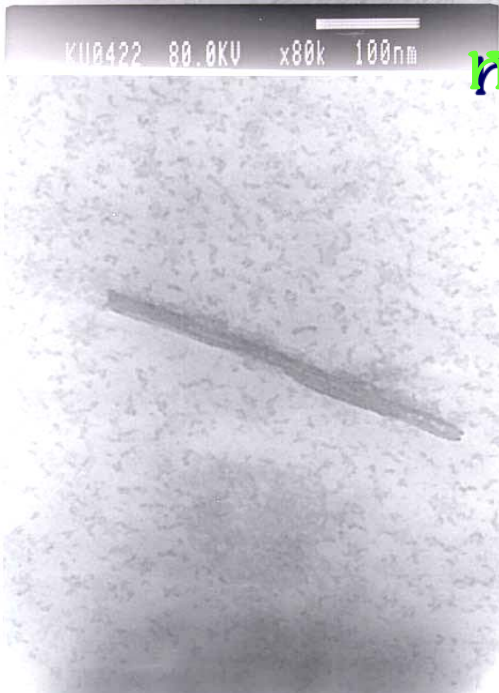
การวิเคราะห์หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโน เมตร

รามานสเปกตรัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

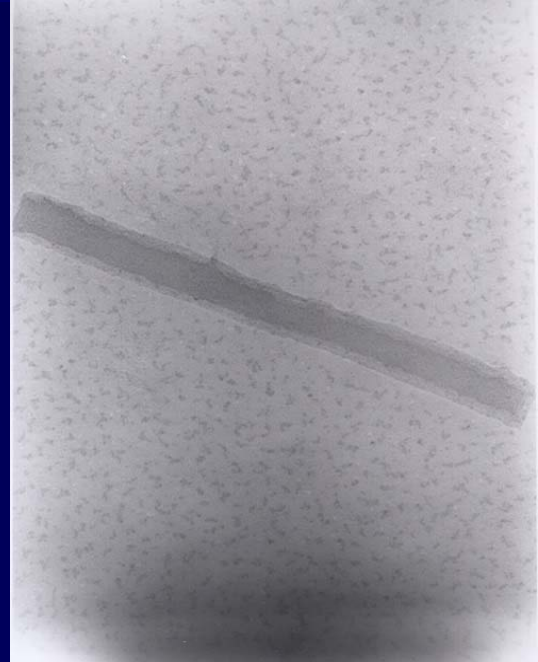




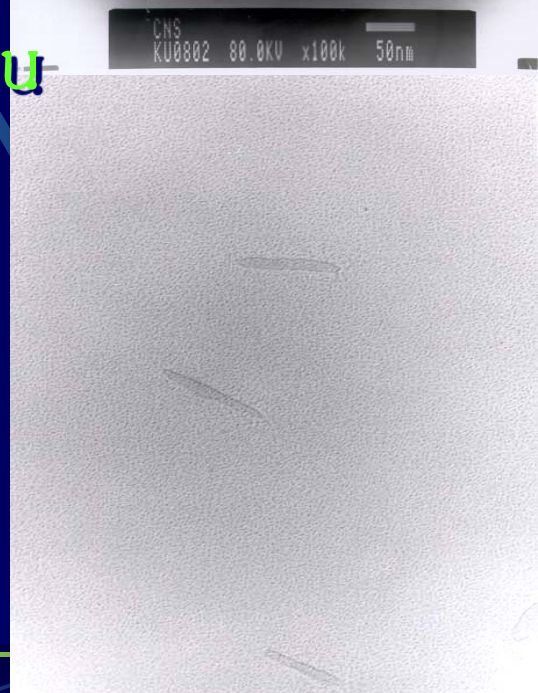
KU0422 80.0KV x80k 100nm



CNS3
KU0805 80.0KV x100k 50nm



CNS
KU0802 80.0KV x100k 50nm

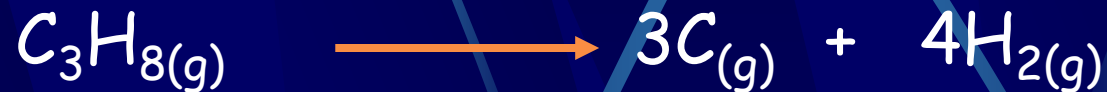


KU0424 80.0KV x25k 200nm

ภาพโครงสร้างของ
หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโน-
เมตรที่ได้จาก TEM

กลไกการก่อตัว (Growth mechanism)

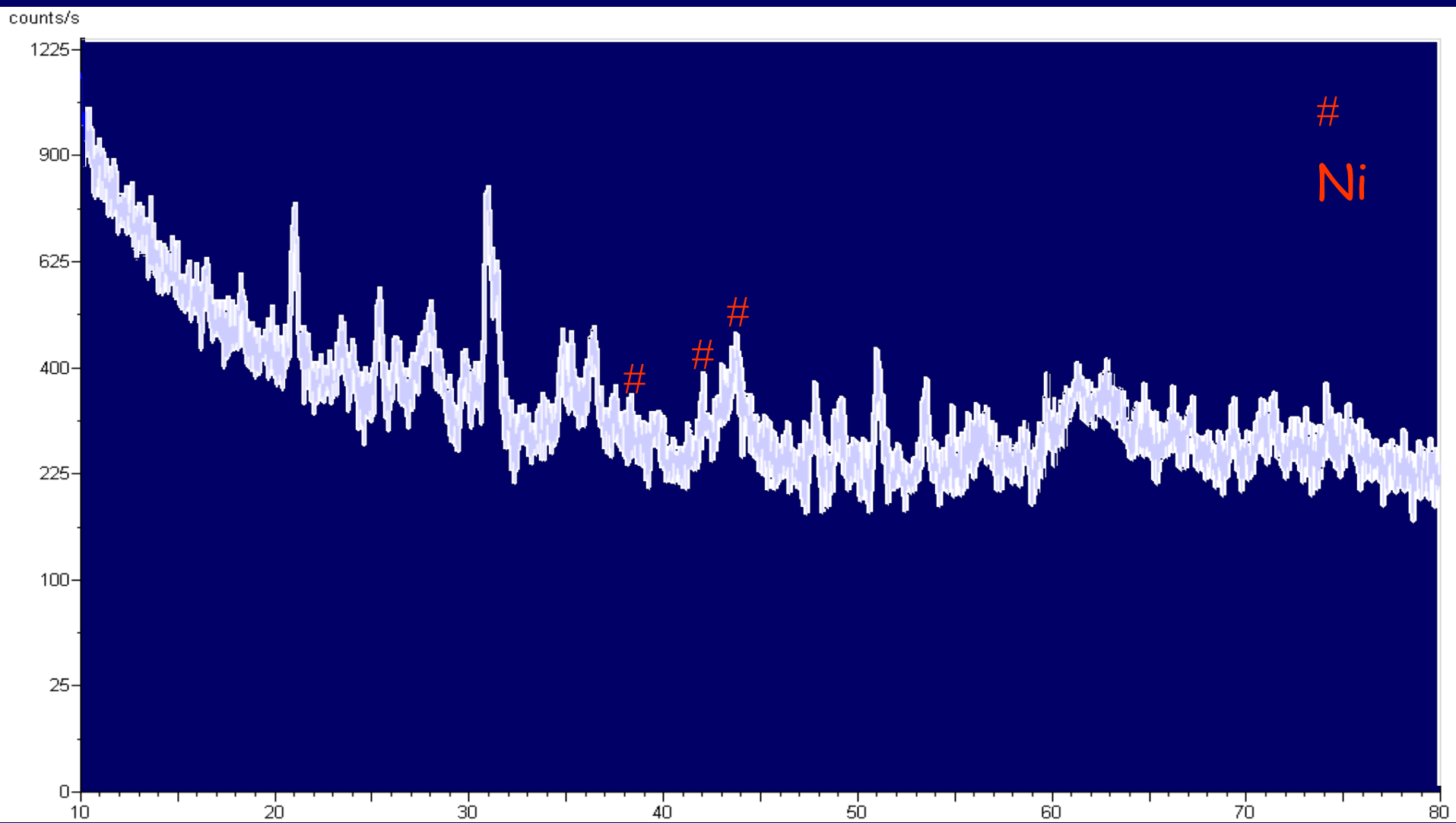
ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สหุงต้มโดยความร้อน



ขั้นที่ 2 การรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยแก๊สไฮโดรเจน

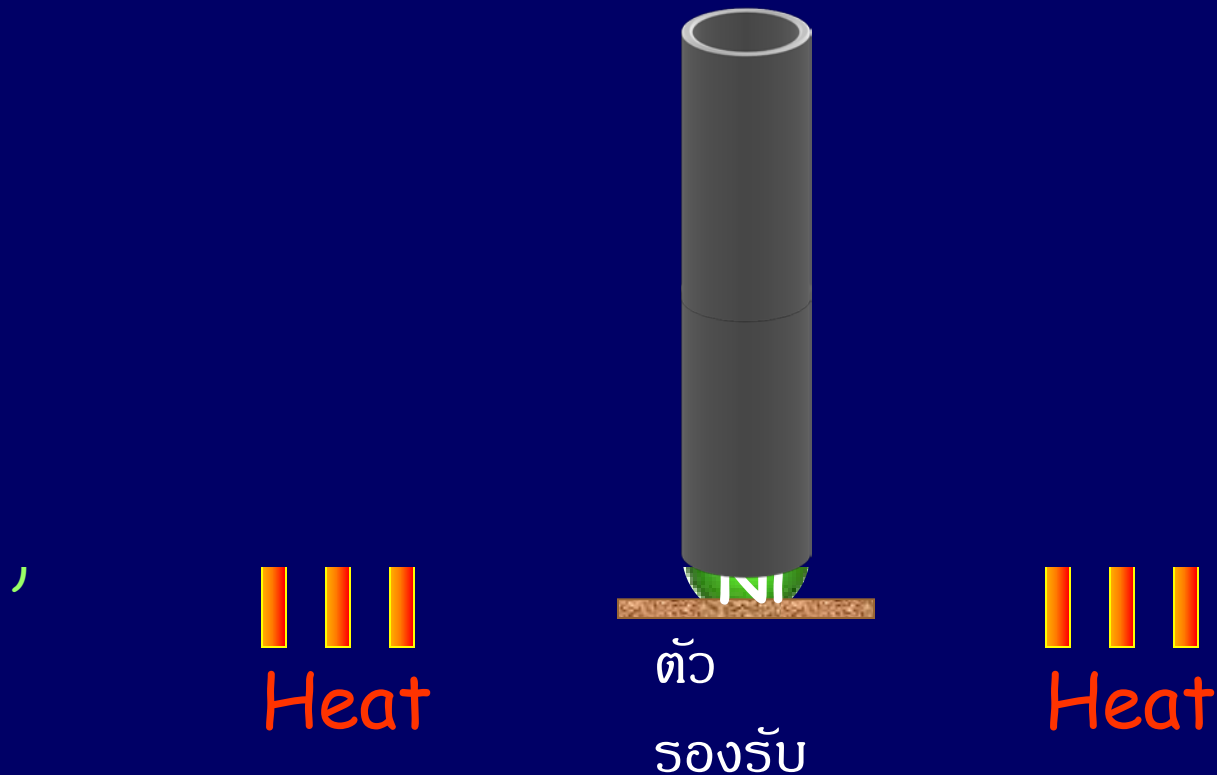


XPD Spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลภายใต้รีดิวส์ด้วย H_2



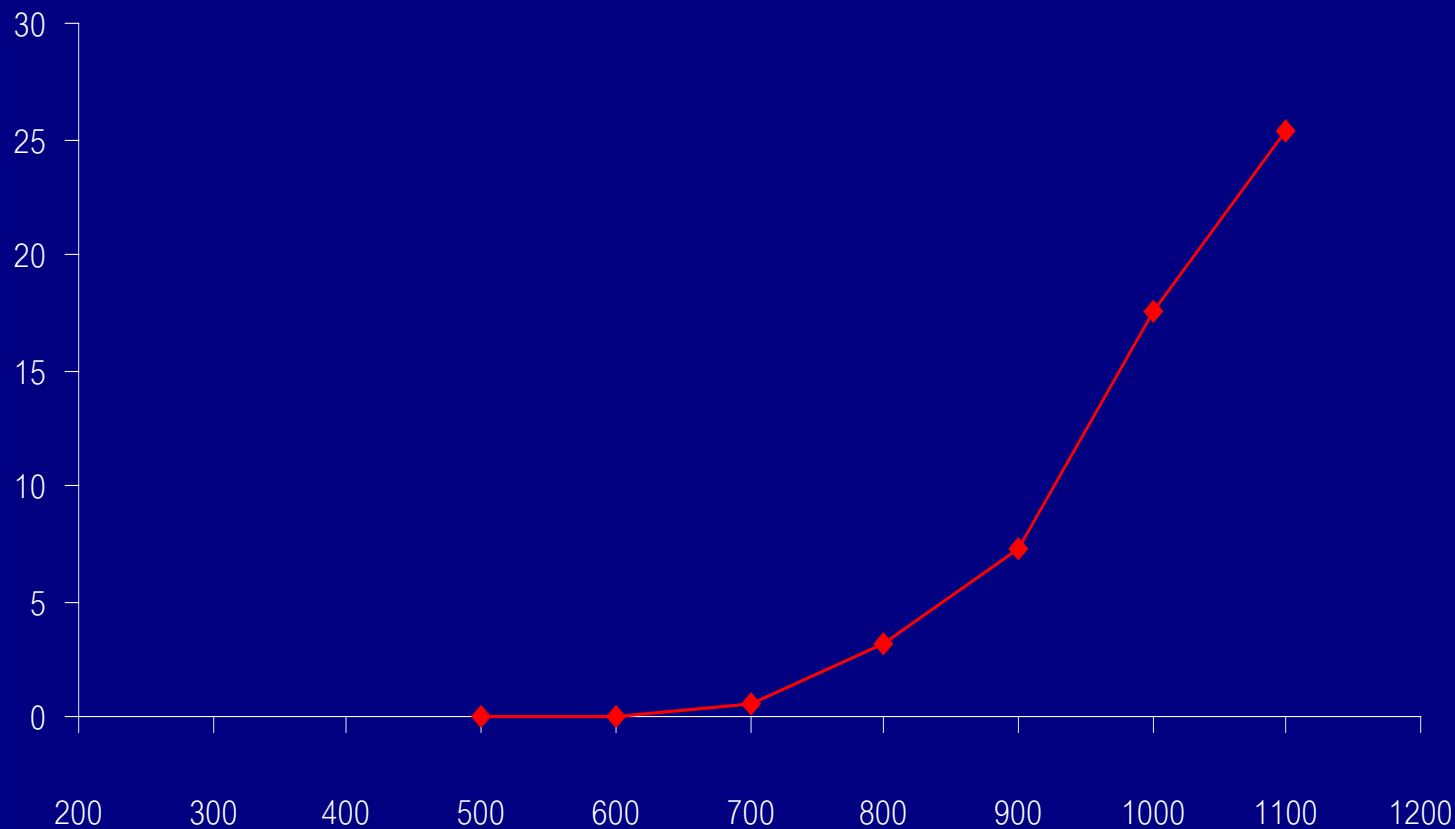
ขั้นที่ 3 การก่อตัวของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรแบบ
กลไก Vapor-liquid-solid (VLS mechanism)

Carbon nanotube



ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณการเกิดหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

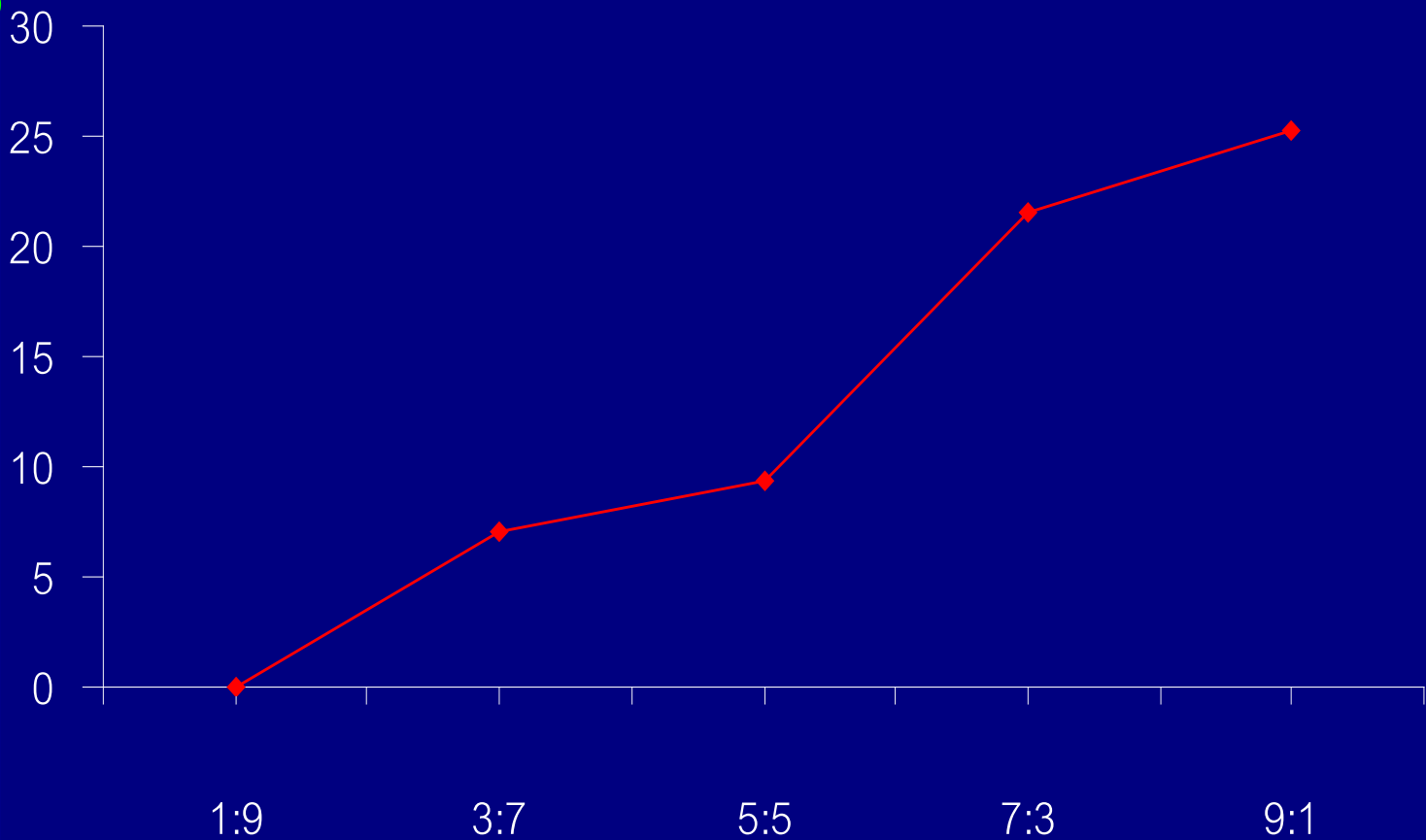
ปริมาณหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้ (มิลลิกรัม)



อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)

ผลของอัตราส่วนของแก๊สหุงต้มต่อแก๊สไฮโดรเจนที่มีต่อ ปริมาณการเกิดหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

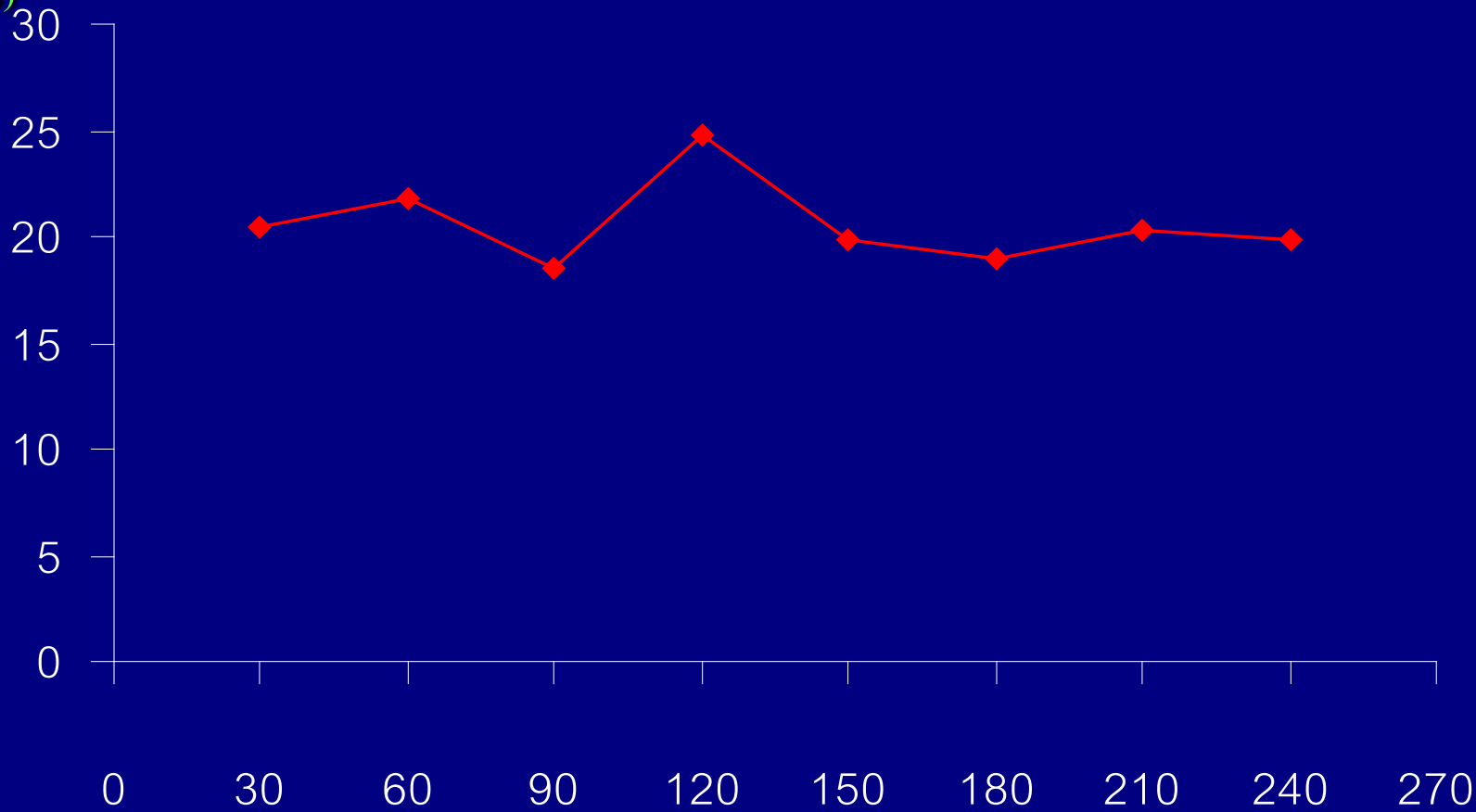
ปริมาณหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้
(มิลลิกรัม)



อัตราส่วนของแก๊สหุงต้มต่อแก๊ส
ไฮโดรเจน

ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณการเกิด หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

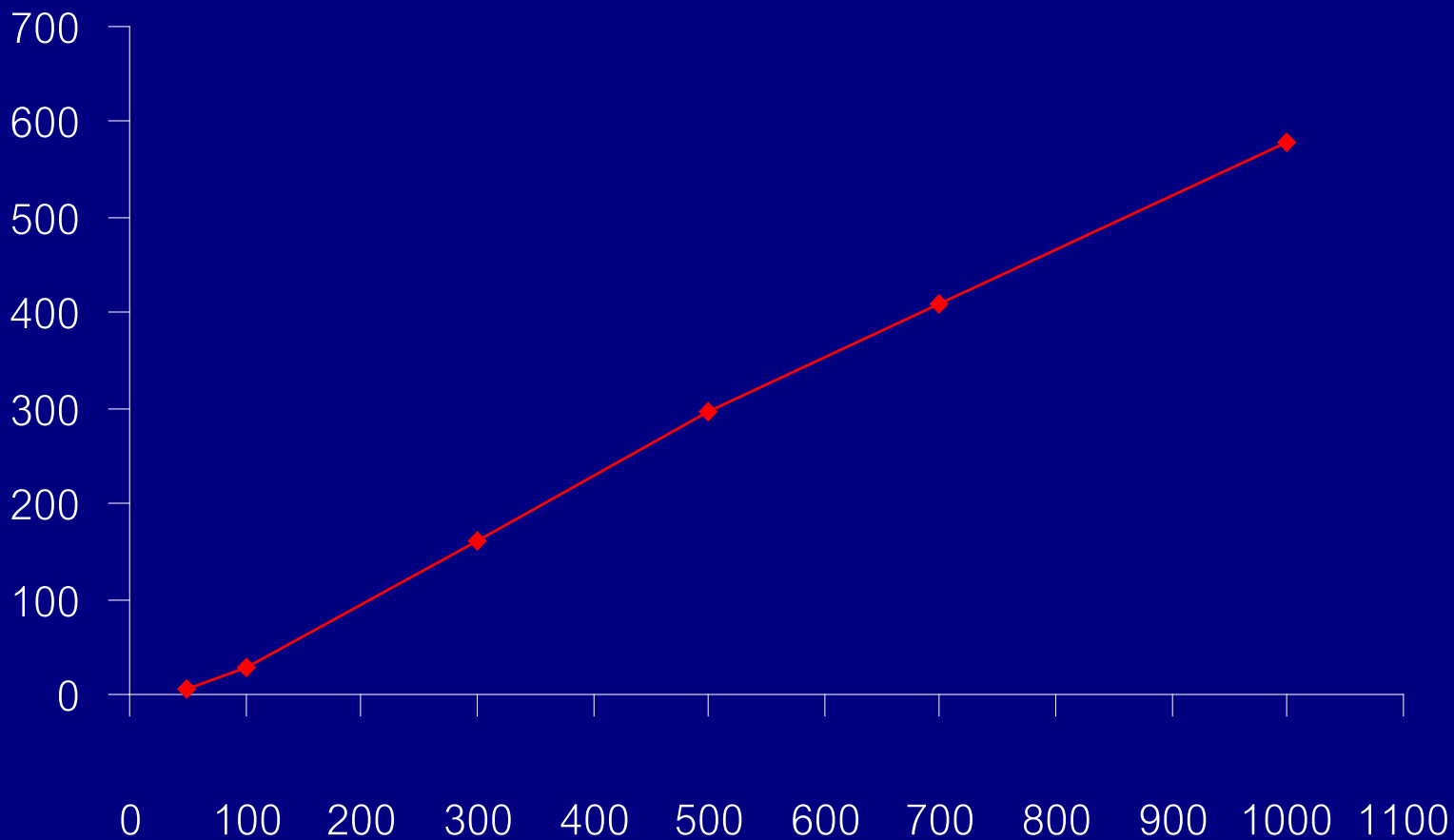
ปริมาณหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้
(มิลลิกรัม)



เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาท)

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีต่อปริมาณการเกิดหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

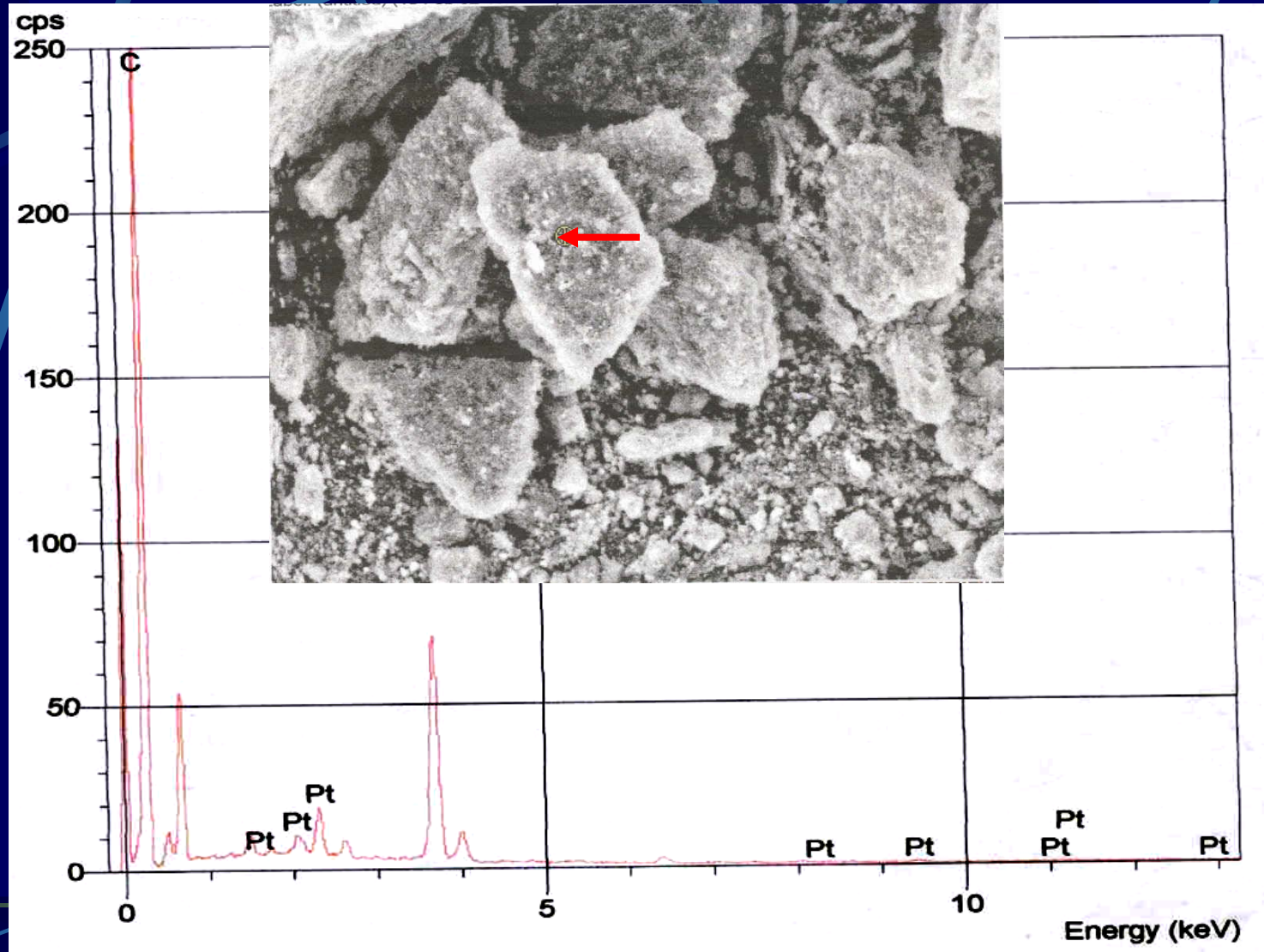
ปริมาณหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้
(มิลลิกรัม)



ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (มิลลิกรัม)

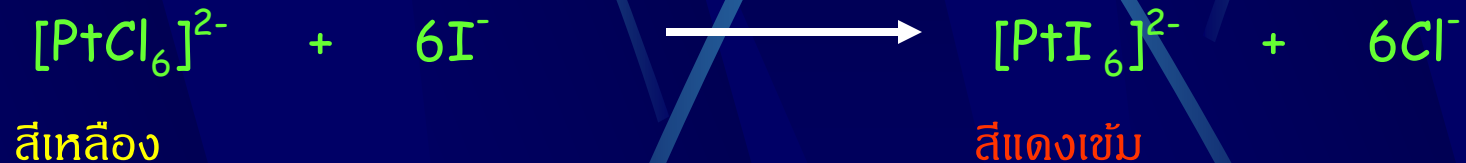
**การวิเคราะห์การดูดซับแสงที่นับบน
หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโน
เมตร**

สเปกตรัม Energy Dispersive X-ray Diffraction ของหลอดคาร์บอน ขนาดเล็กระดับนาโนเมตรภายหลังการดูดซับสารละลาย Pt(IV)



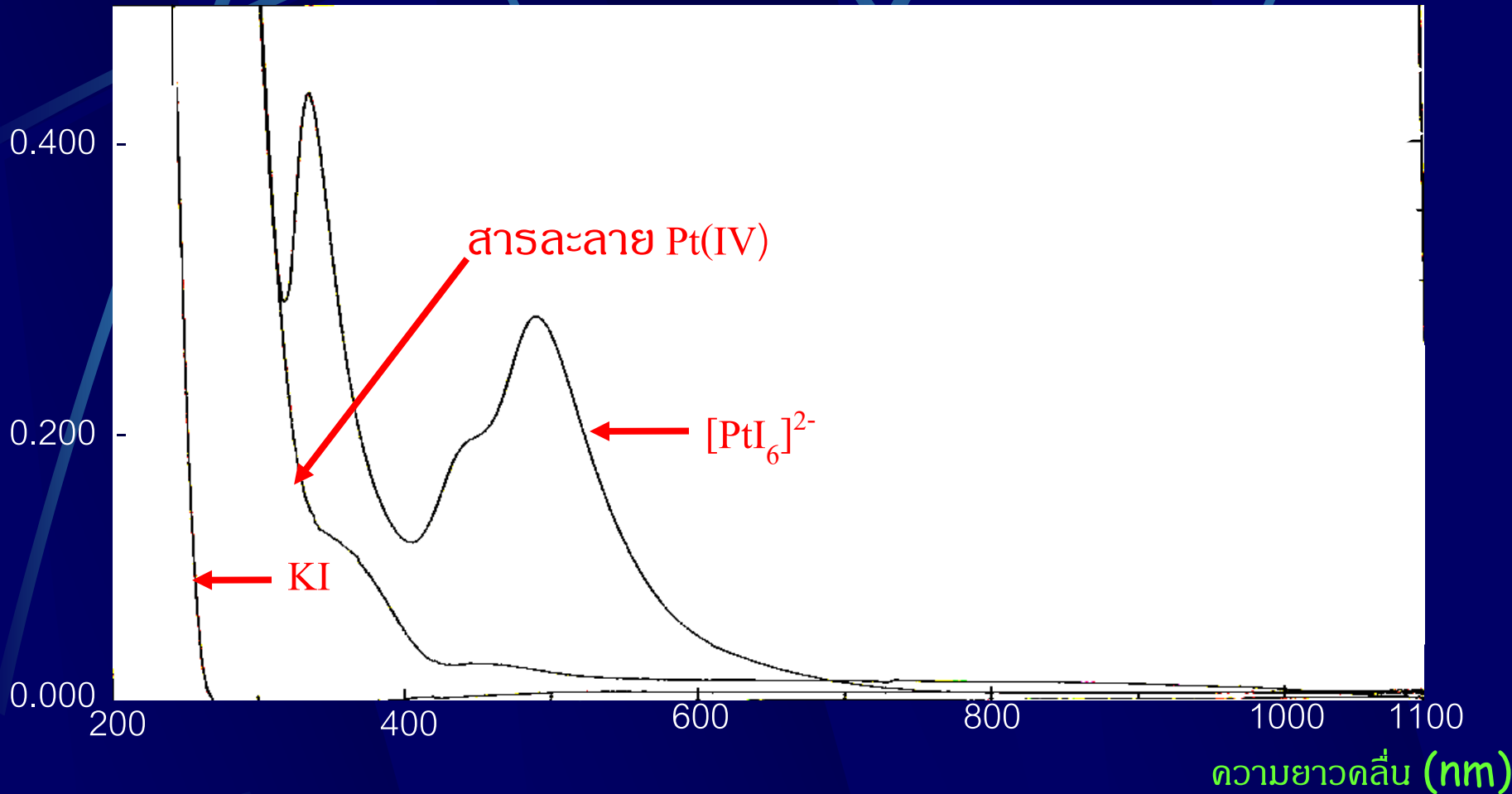
การวิเคราะห์สารละลาย Pt(IV) ภายหลังจากการดูดซับกับ
หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

ปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย Pt(IV) และ KI



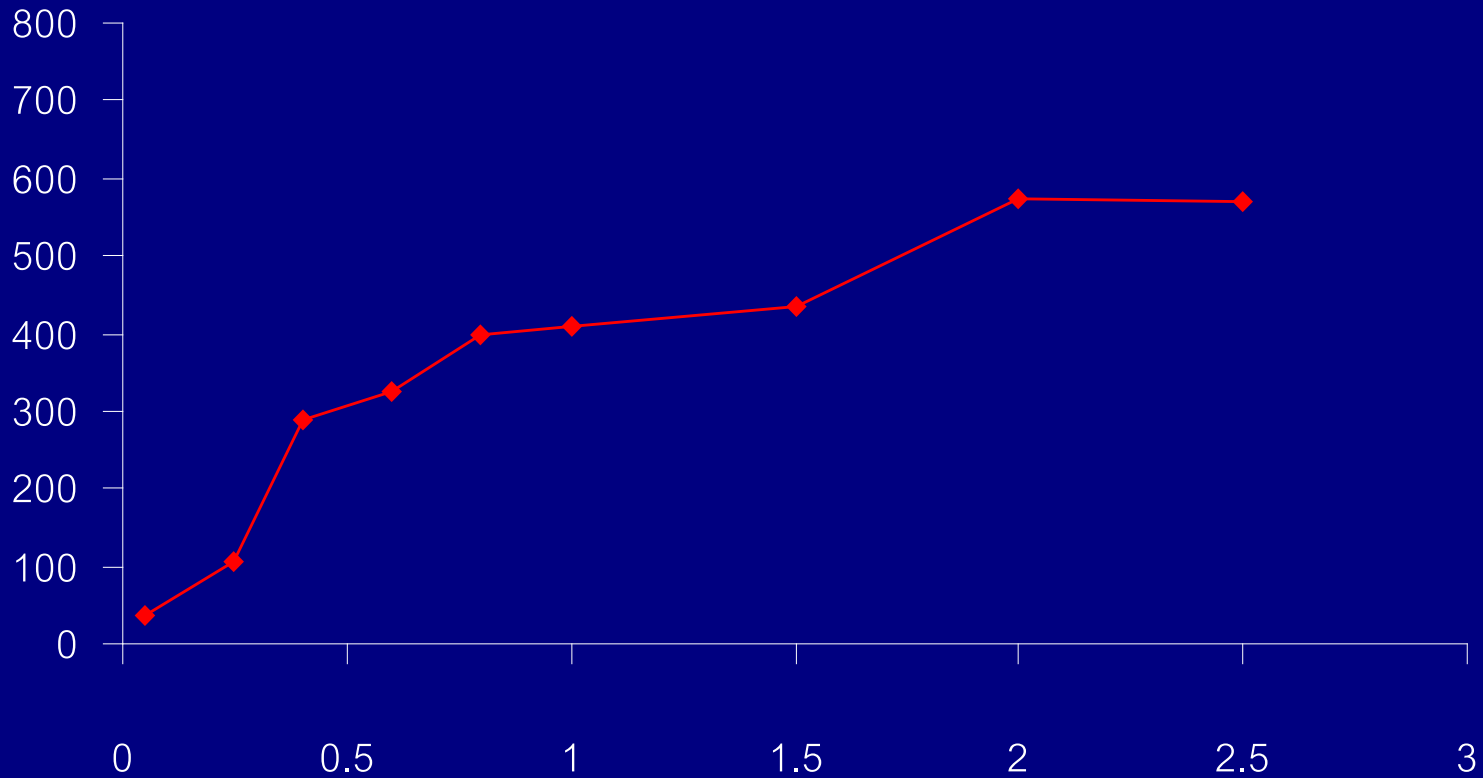
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายต่างๆ

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)



ความสามารถในการดูดซับแพลตทินัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

ปริมาณแพลตทินัมที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งกรัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (มิลลิกรัม)



อัตราส่วนของแพลตทินัมต่อหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร



สรุปผลการทดลอง (Conclusions)

1. สามารถเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สหุงต้มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซึ่งมีซีโอไลต์เป็นตัวรองรับ หลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้สามารถยืนยันได้จากรามานสเปกตรัมและภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

2. ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงให้เห็นว่าหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกตรงและเป็นแบบผนังชั้นเดียว มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-50 นาโนเมตรและมีความยาวประมาณ 200-600 นาโนเมตร

3. จากเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชันสเปกตรัมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมได้จากการทดลองจะอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์แต่เมื่อถูกรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนในขั้นตอนการเตรียมหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะอยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล (Ni(0))

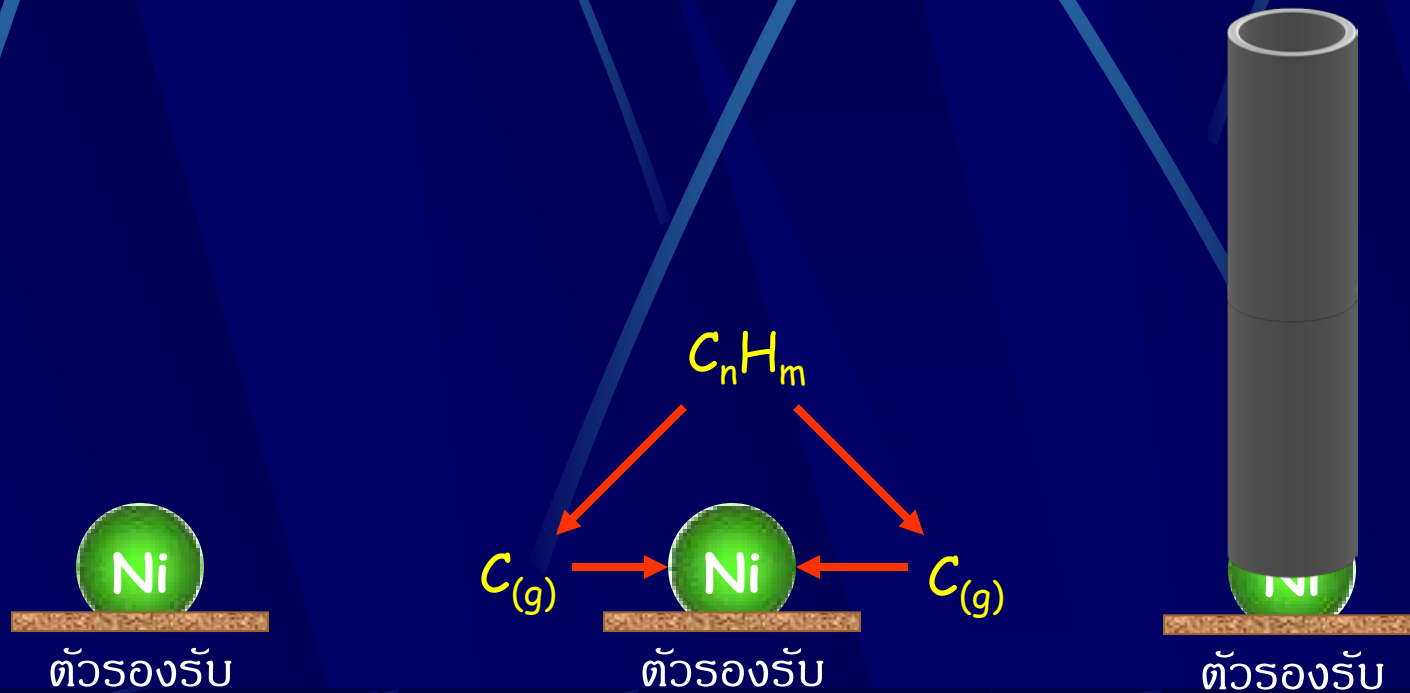
4. จากการทดลองพบว่าปริมาณหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้และร้อยละของผลผลิต (%yield) ของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนของแก๊สพุ่งต้มต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยสภาวะที่ดีที่สุดจากการเตรียมโดยใช้เตาปฏิกรณ์ที่ได้พัฒนาขึ้นในห้องปฏิบัติการคือใช้อัตราส่วนของแก๊สพุ่งต้มต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 9:1 และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส

5. จากการศึกษาการดูดซับแพลตทินัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรในสารละลาย Pt(IV) พบว่าเมื่ออัตราส่วนแพลตทินัมต่อหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรเพิ่มขึ้น แพลตทินัมจะถูกดูดซับได้มากขึ้น โดยหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรดูดซับแพลตทินัมได้สูงสุดประมาณ 500 มิลลิกรัมต่อหนึ่งกรัมของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

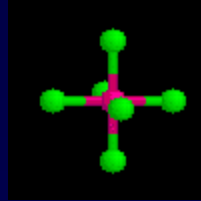
ขอขอบพระคุณ

- ประธานกรรมการที่ปรึกษา กรรมการวิชาเอก กรรมการวิชาการและผู้แทนบัณฑิต
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเคมีเชิงฟิสิกส์
- ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- ฝ่ายเครื่องมือวิทยาศาสตร์กลาง บางเขน สถาบันวิจัยและพัฒนา
แห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ขั้นที่ 3 การก่อตัวของหลอดคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรแบบ
กลไก Vapor-liquid-solid (VLS mechanism)



Material	Young's modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Density (g/cm ³)
Single wall nanotube	1054	150	-
Multi wall nanotube	1200	150	2.6
Steel	208	0.4	7.8
Epoxy	3.5	0.005	1.25
Wood	16	0.008	0.6



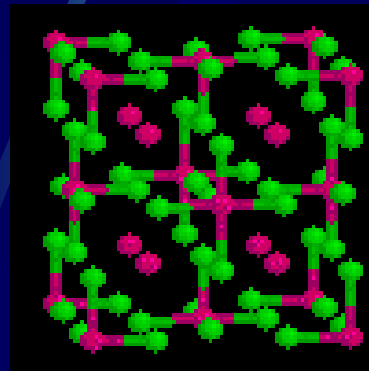
The chlorine atoms form an octahedral coordination sphere around the platinum. [Download PDB file.](#)

The coordination sphere.

[Download PDB file.](#)

8 unit cells showing the positions of atoms in the crystal structure.

Space group $Fm\bar{3}m$ (225) $a=969$ pm

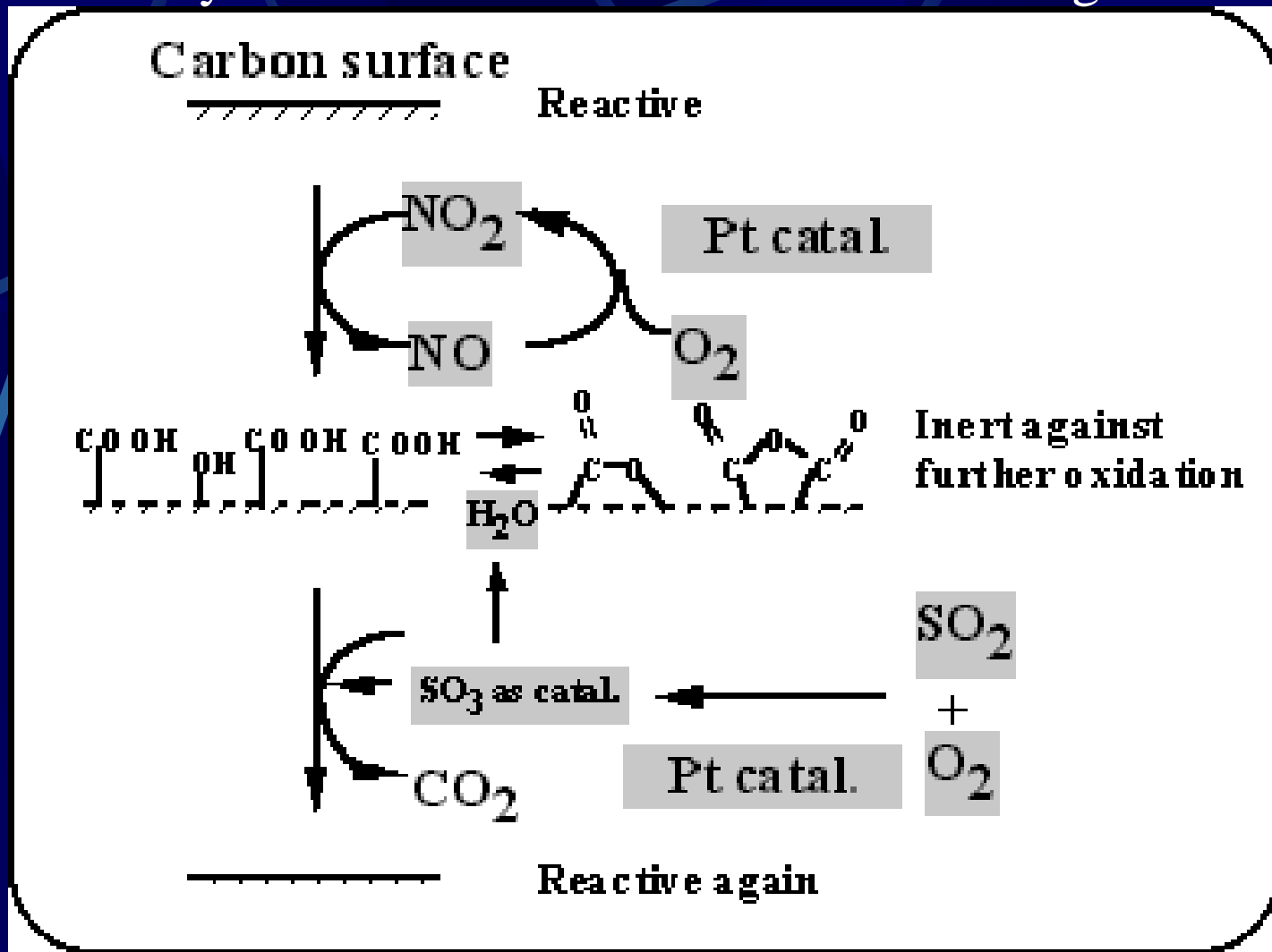


Ion	Coordination type	Radius / pm
Pt(II)	4-coordinate, square-planar	74
Pt(II)	6-coordinate, octahedral	94
Pt(III)	6-coordinate, octahedral	76.5
Pt(IV)	6-coordinate, octahedral	71

Ion	Coordination type	Radius / pm
Cl(VII)	4-coordinate, tetrahedral	22
Cl(-II)	6-coordinate, octahedral	no information
Cl(-I)	6-coordinate, octahedral	167
Cl(VII)	6-coordinate, octahedral	41

$K_{sp} 5.47 \times 10^{-16}$

Catalytic Oxidation of Soot from Diesel Engines



shows the speculated reaction scheme. NO_2 , which is formed by the oxidation of NO over Pt, is regarded as an oxidizer that directly attacks the carbon and turns itself to NO . The effect of SO_2 suggests that SO_3 , produced from SO_2 over Pt, plays a role as a catalyst that accelerates the oxidation of carbon by NO_2 .

Automobile Catalytic Converters

