การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ขนาดเล็กจากแอลกอฮอล์

The Synthesis of Carbon Nanotubes with a Small Diameter Using Alcohol

สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์ [1] และ จิติ หนูแก้ว [2]

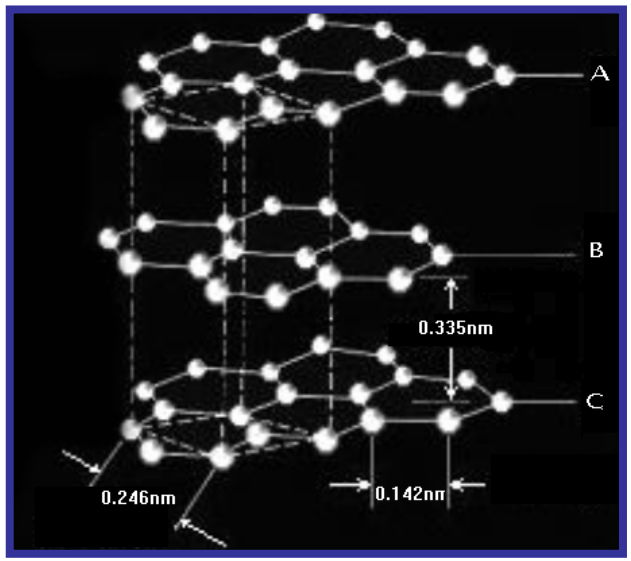
[1] ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุและอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์
ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์

[2] ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

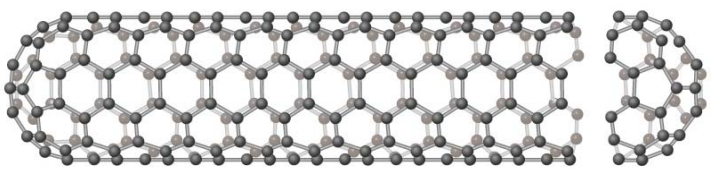
Carbons

Diamond

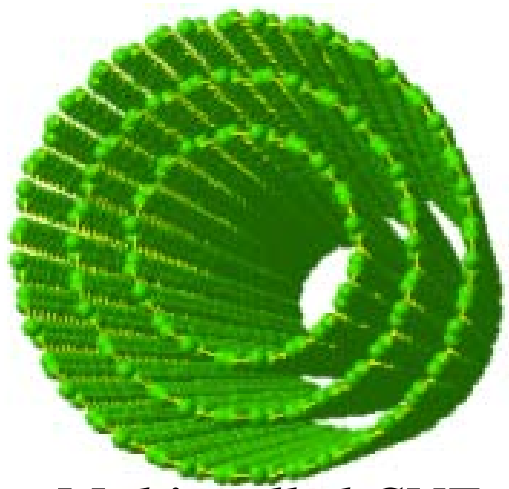


Graphite

Fullerene (C70)

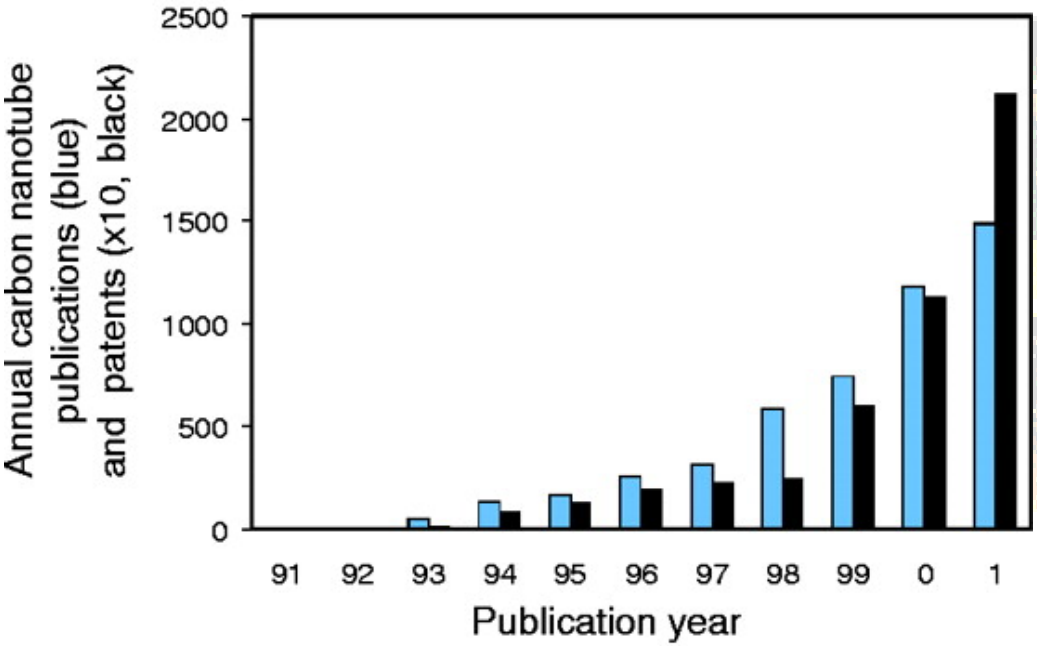


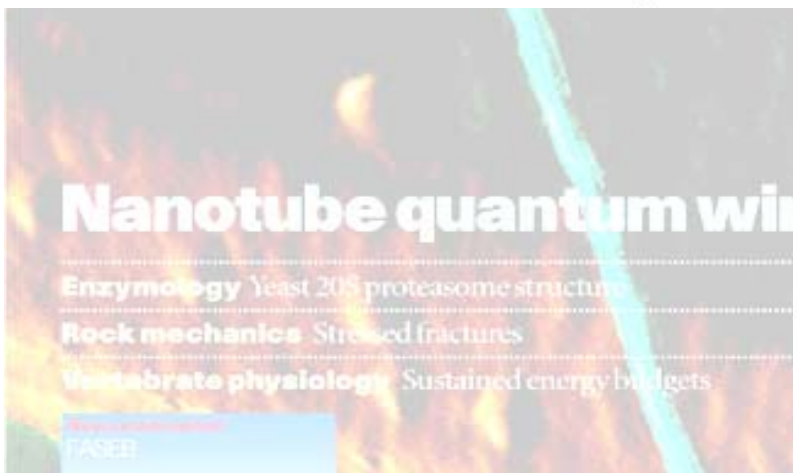
Carbon nanotubes (CNTs)

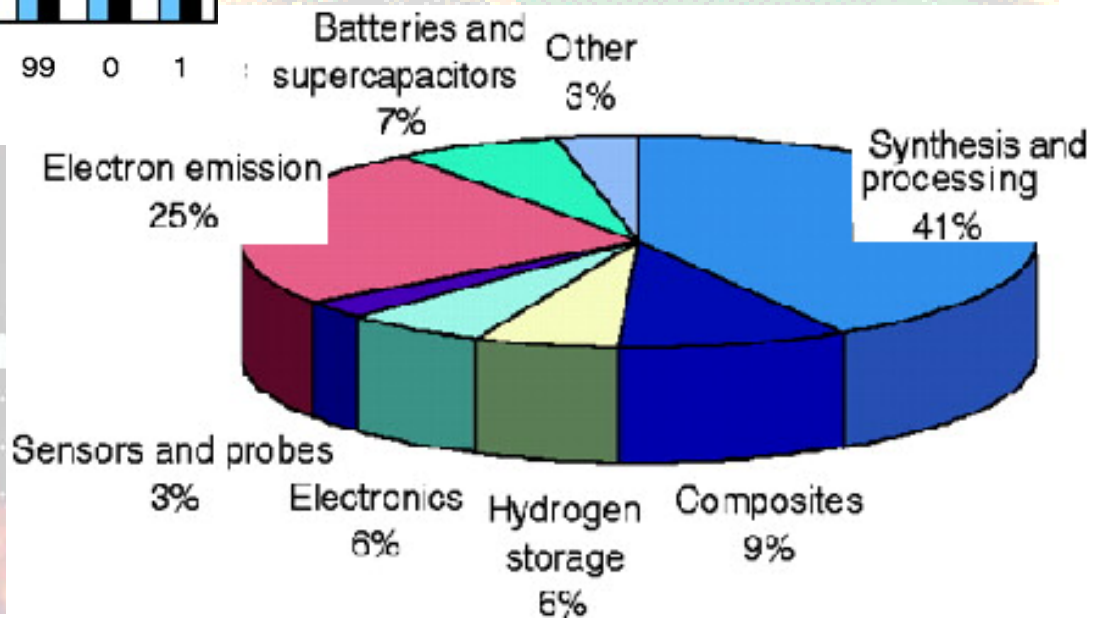


Multi-walled CNTs

Scientific publications/patents for the CNT area



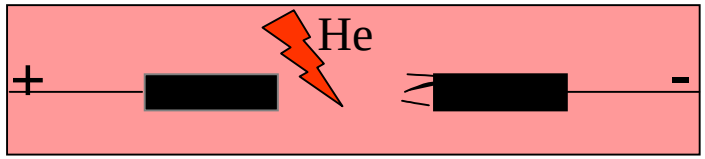




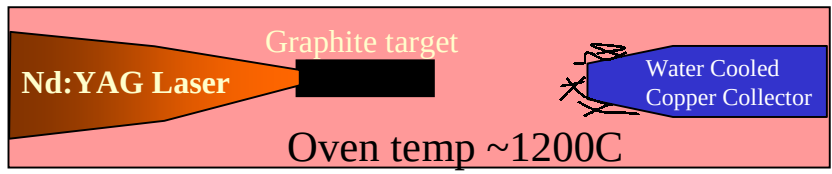
Source from Science**297**(2002)

Synthesis

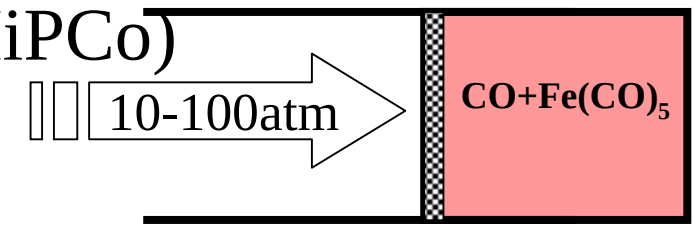
- Arc discharge evaporation (SWCNT/MWCNT)



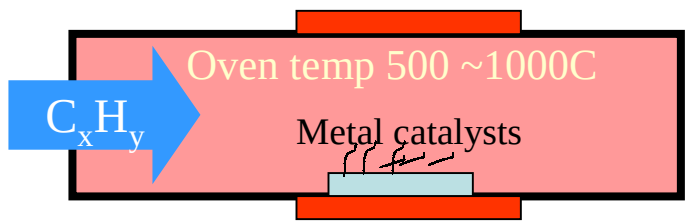
- Laser vaporization (SWCNT purity of 70%-90%)



- High -pressure carbon monoxide (HiPCo) (high purity SWCNT)



- Chemical vapor deposition (CVD) (decomposition with thermal, plasma, hot-filament)



Objective

We report the fabrications of carbon nanotubes by hot filament CVD using alcohol as a carbon source.

The effect of synthesis conditions

- Growth temperature
- Type of catalyst material
  (Fe-Co with/without zeolite)
- Type of alcohol
  (**C2**H5OH and **C**H3OH)
- Operate at 1 atm ?

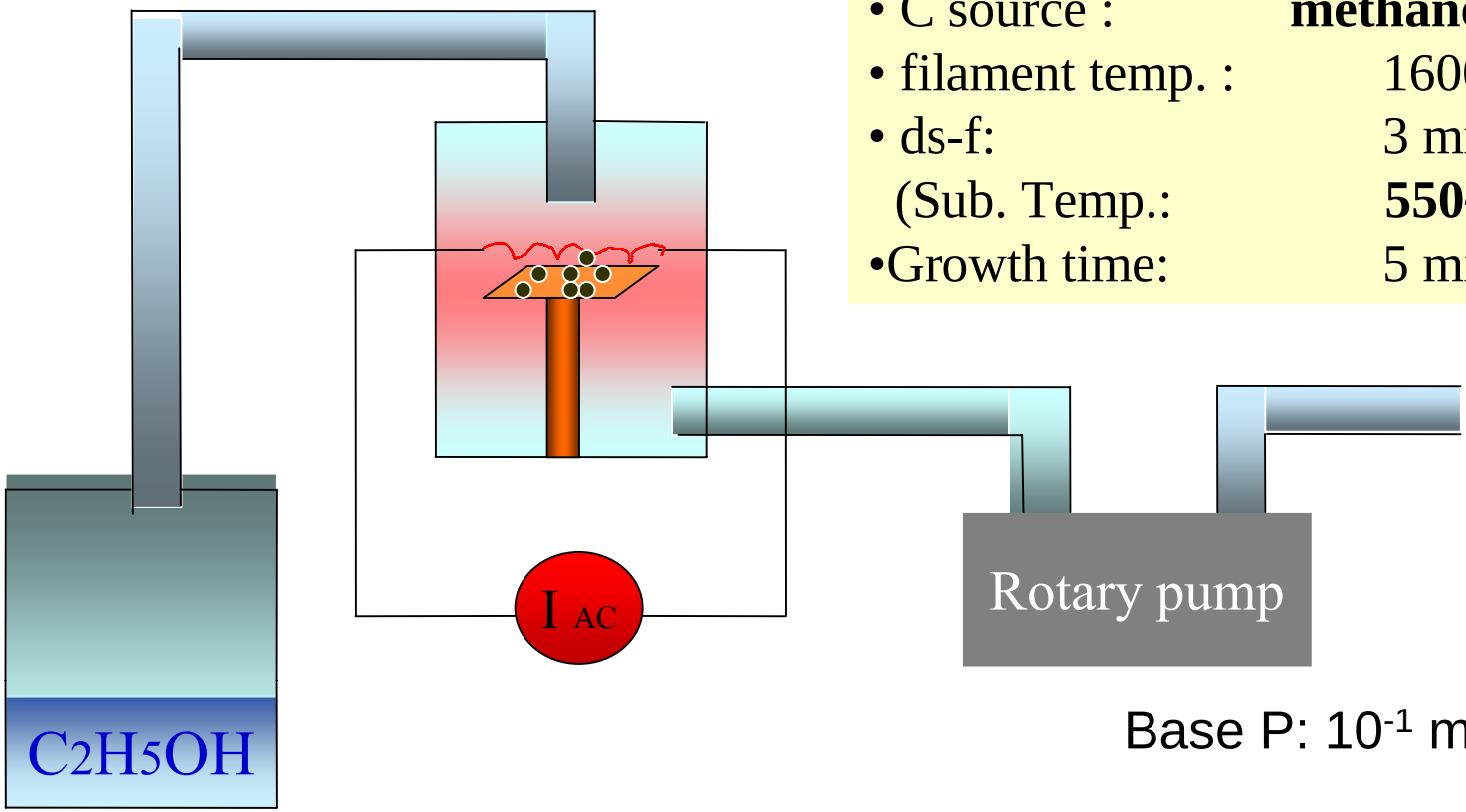
<Characterization: SEM TEM and Raman spectroscopy>

Synthesis methods for SWCNTs

Methods	Growth temperature
CVD	400•1200•

Thermal CVD	•MWCNT• Temp.• 600•800• •SWCNT• Temp. •700•1200•
Plasma enhanced CVD (PE-CVD)	•Low temp.•<400• • •(Only) MWCNT •Vertically aligned tubes
Hot-filament CVD (HF-CVD)	•Simplified apparatuses •Possible for Low temp. growth

HF-CVD system.



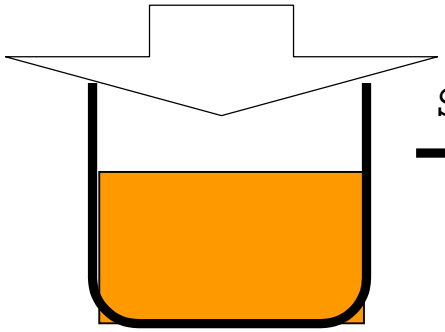
@room temp.

- C source : **methanol or Ethanol**
- filament temp. : 1600~1800°C
- ds-f: 3 mm
  (Sub. Temp.: **550~650 °C**)
- Growth time: 5 min

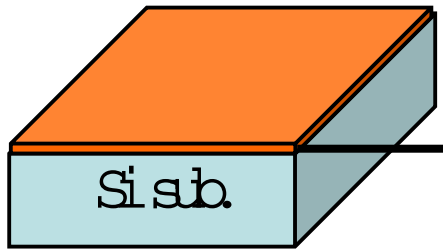
Base P: 10^{-1} mbar

- Substrates : Si (10x10mm)
- Catalysts : • **1) Fe/Co**
  2) Fe/Co+Zeolite

Fe(CH3COO)2, +
Co(CH3COO)2*4H2O +
Ethanol



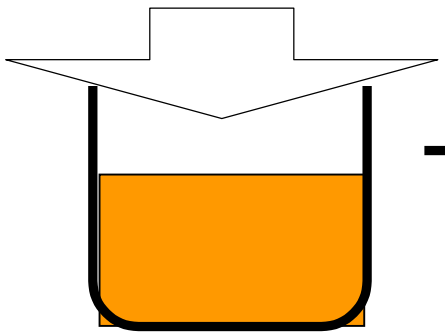
Spin-coat



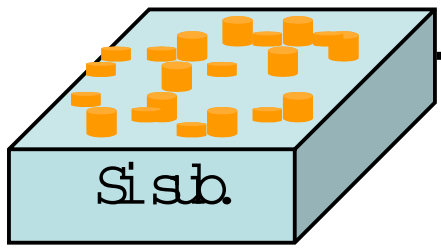
Fe-Co catalysts

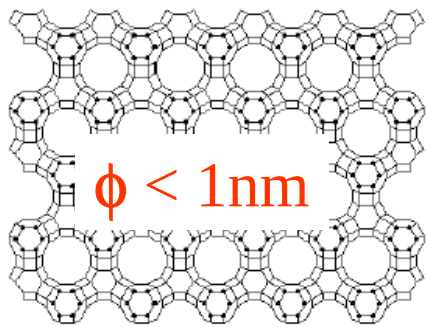
Dry@80°C
18-20 hrs.

Fe(CH3COO)2, +
Co(CH3COO)2*4H2O +
Zeolite +
Ethanol



Spin-coat





Fe-Co with Zeolite (Y-type)

Objective

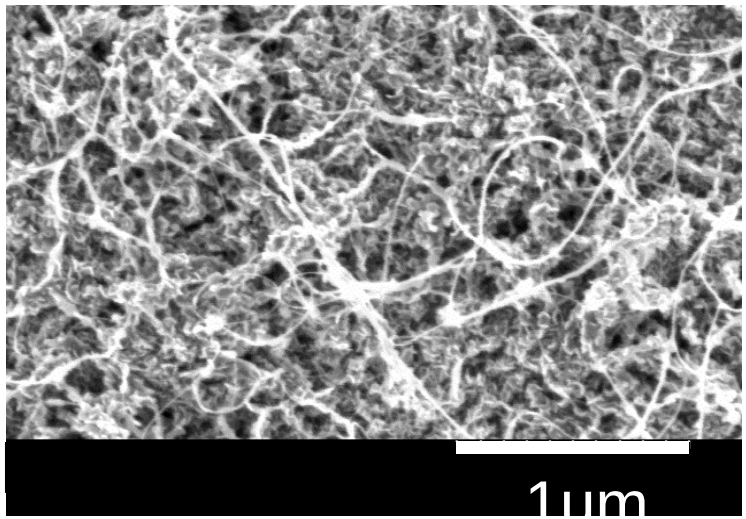
We report the fabrications of carbon nanotubes by hot filament CVD using alcohol as a carbon source.

The effect of synthesis conditions

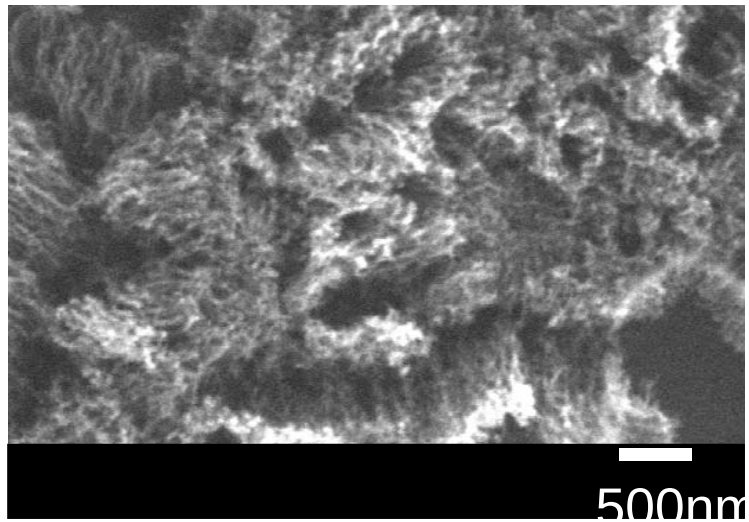
- Growth temperature
- Type of catalyst material
  (Fe-Co with/without zeolite)
- Type of alcohol
  ($\mathbf{C}_2H_5OH$ and $\mathbf{C}H_3OH$)
- Operate at 1 atm ?

<Characterization: SEM TEM and Raman spectroscopy>

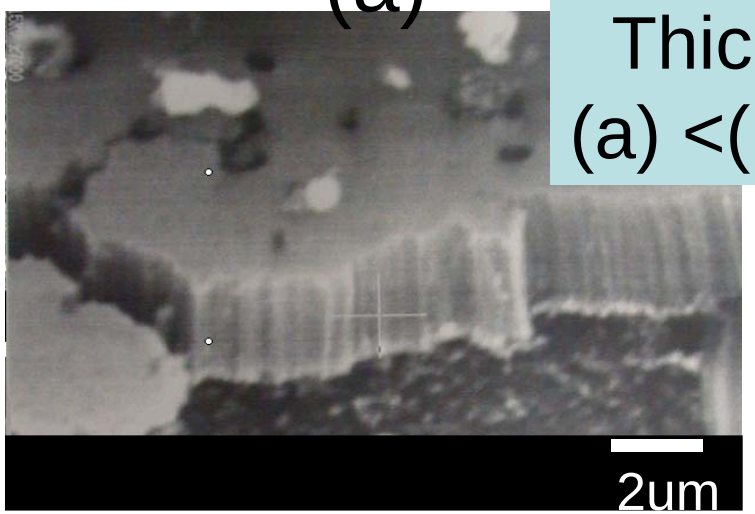
Morphologies of CNTs from different thickness of Fe-Co (without zeolite).



(a)

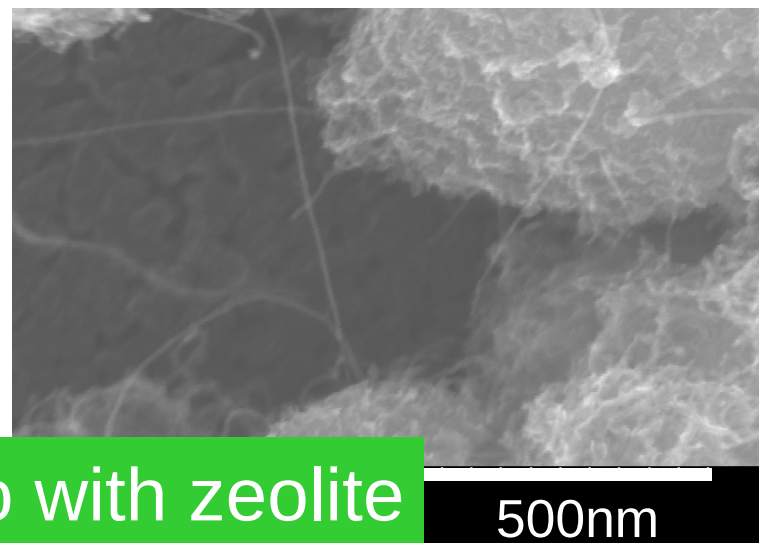


(b)



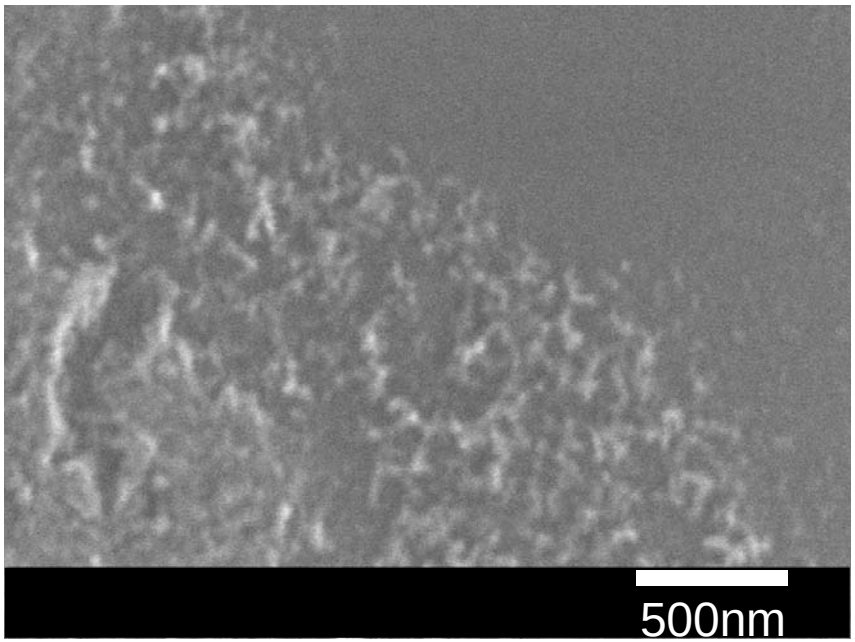
(c)

Thickness
(a) <(b) < (c)

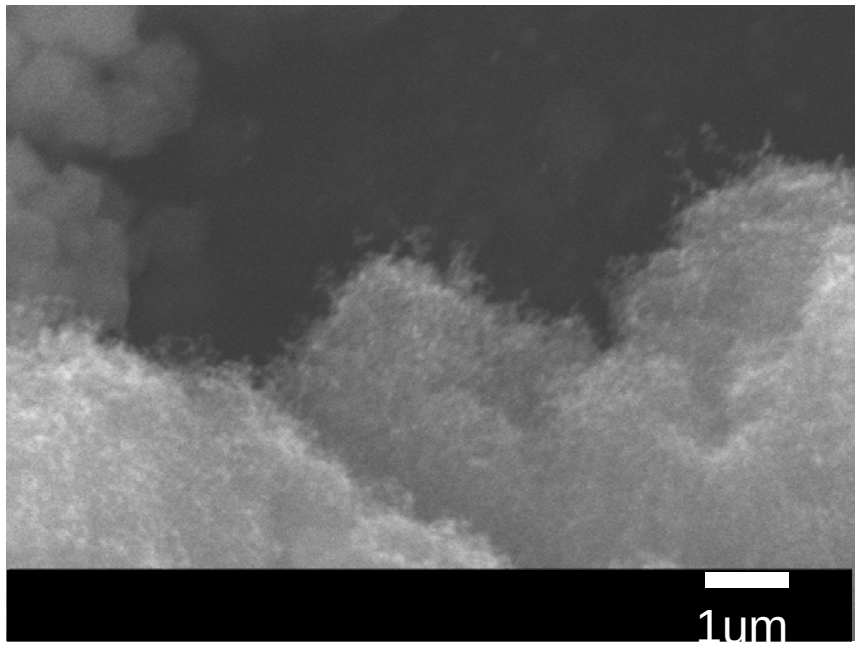


Fe-Co with zeolite

CNTs synthesized **from** **ethanol** at Tsub. **550°C**

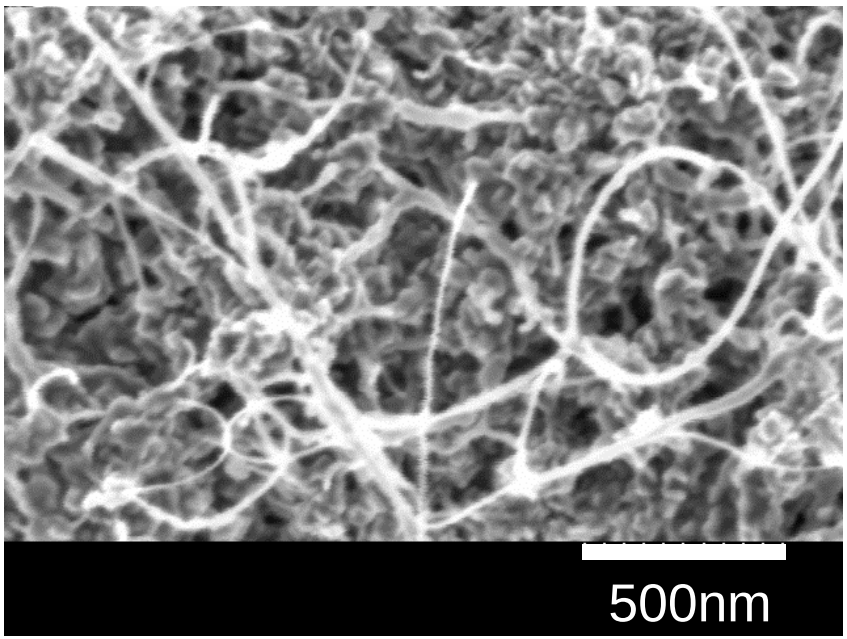


(without zeolite)

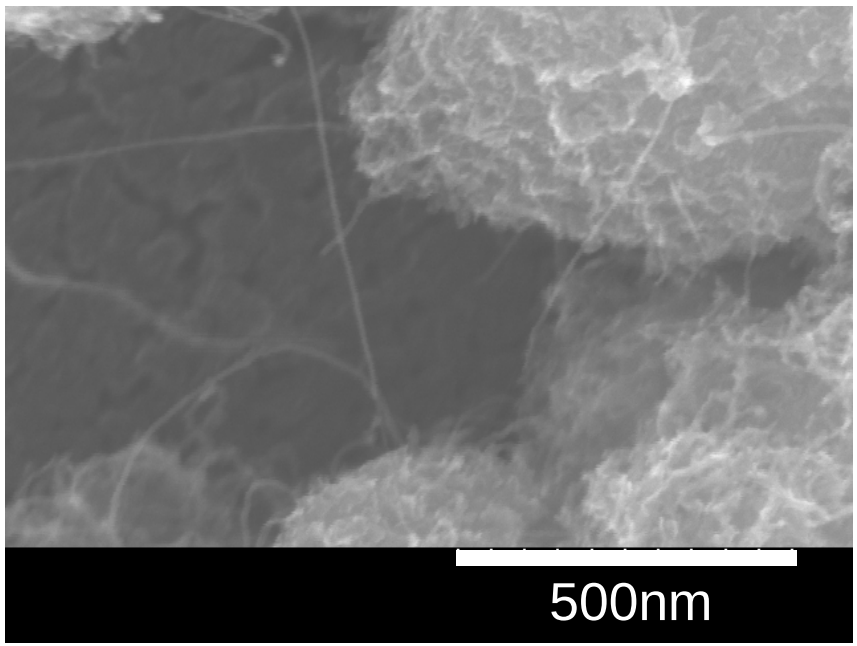


(with zeolite)

CNTs synthesized **from** **ethanol** at Tsub. **650°C**

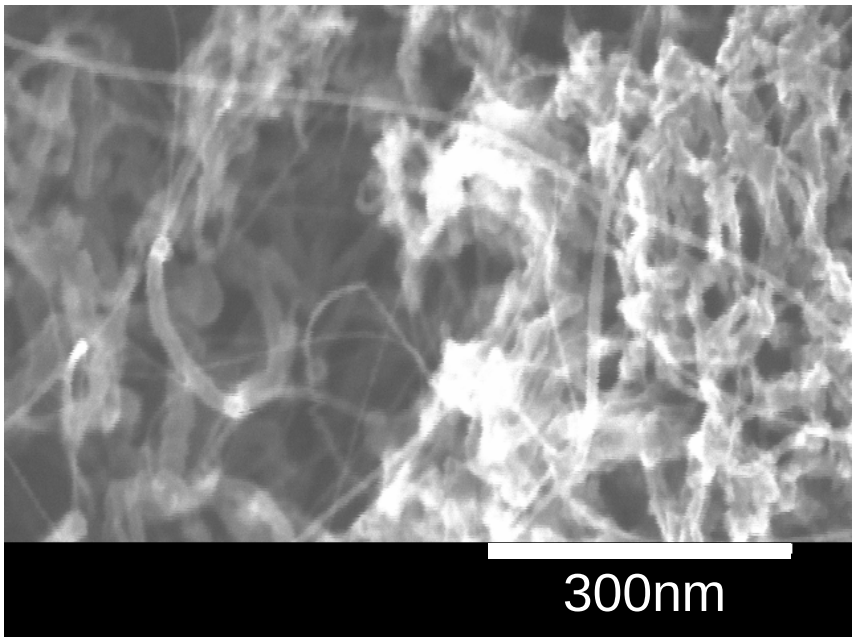


(without zeolite)

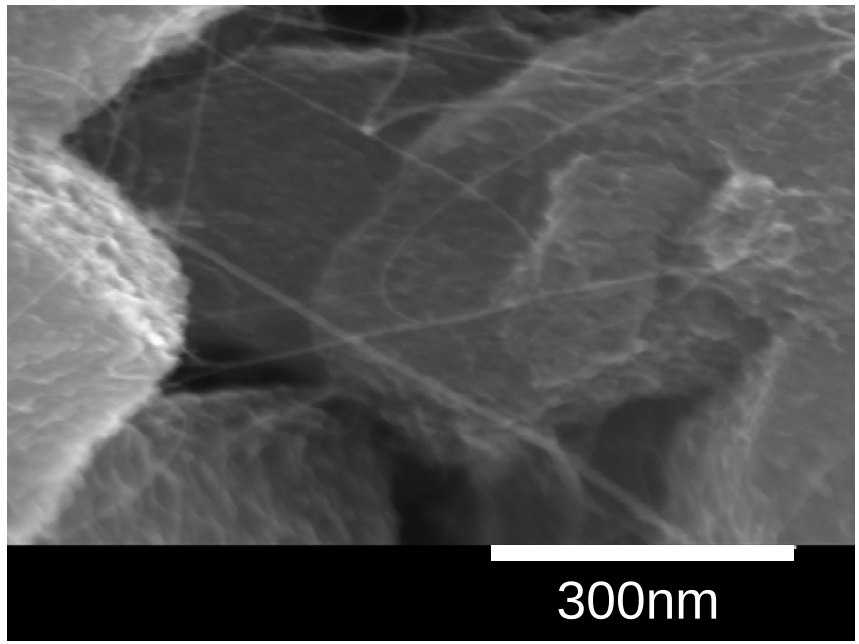


(with zeolite)

CNTs synthesized **from** **methanol** at Tsub. **650°C**

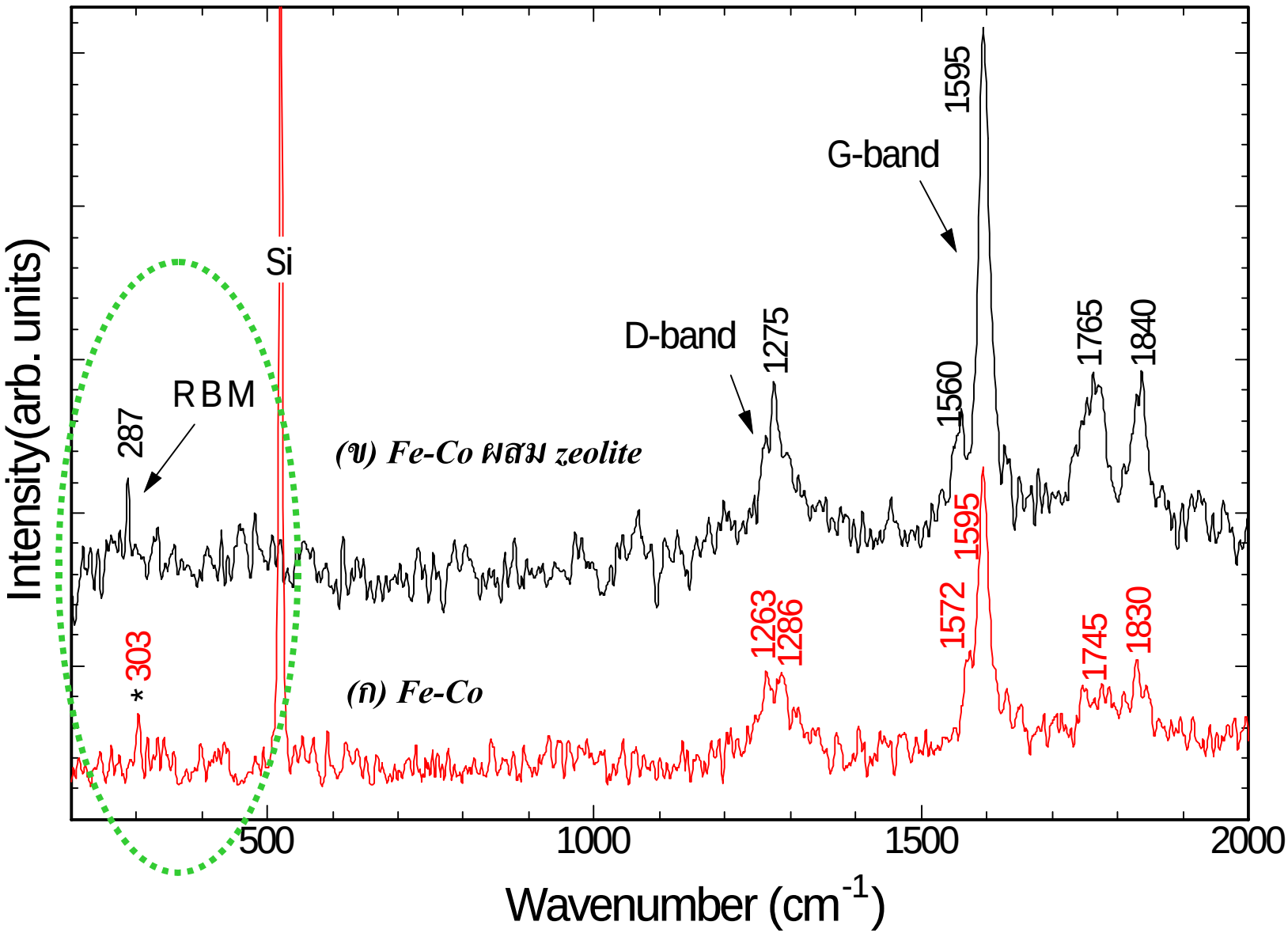


(without zeolite)

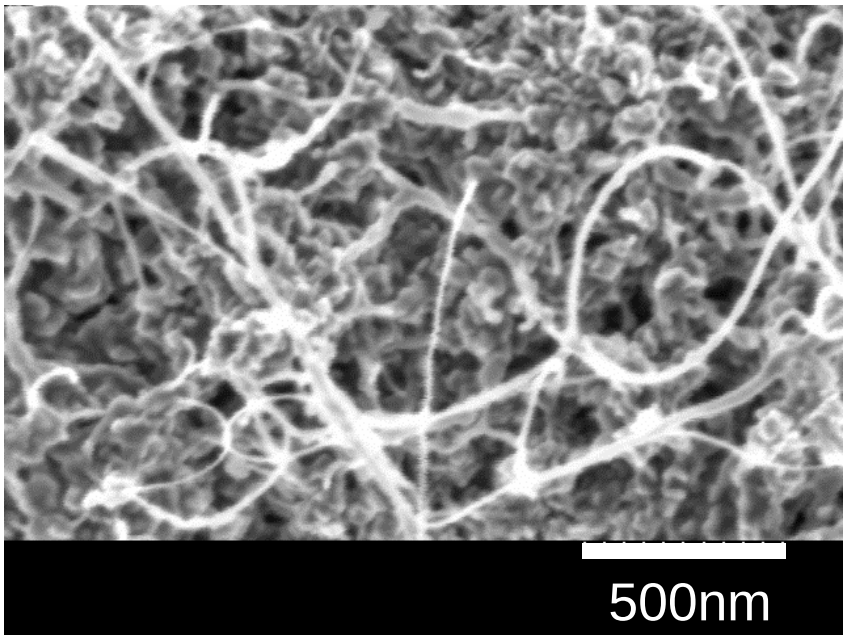


(with zeolite)

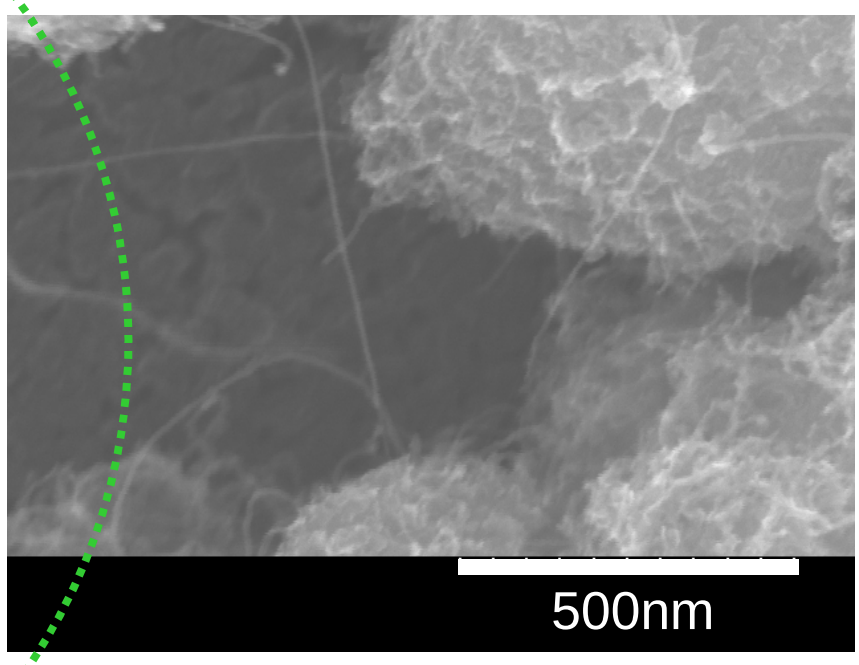
Raman scattering spectra for the CNTs obtained from **methanol at 650°C**



CNTs synthesized **from** **ethanol** at Tsub. **650°C**

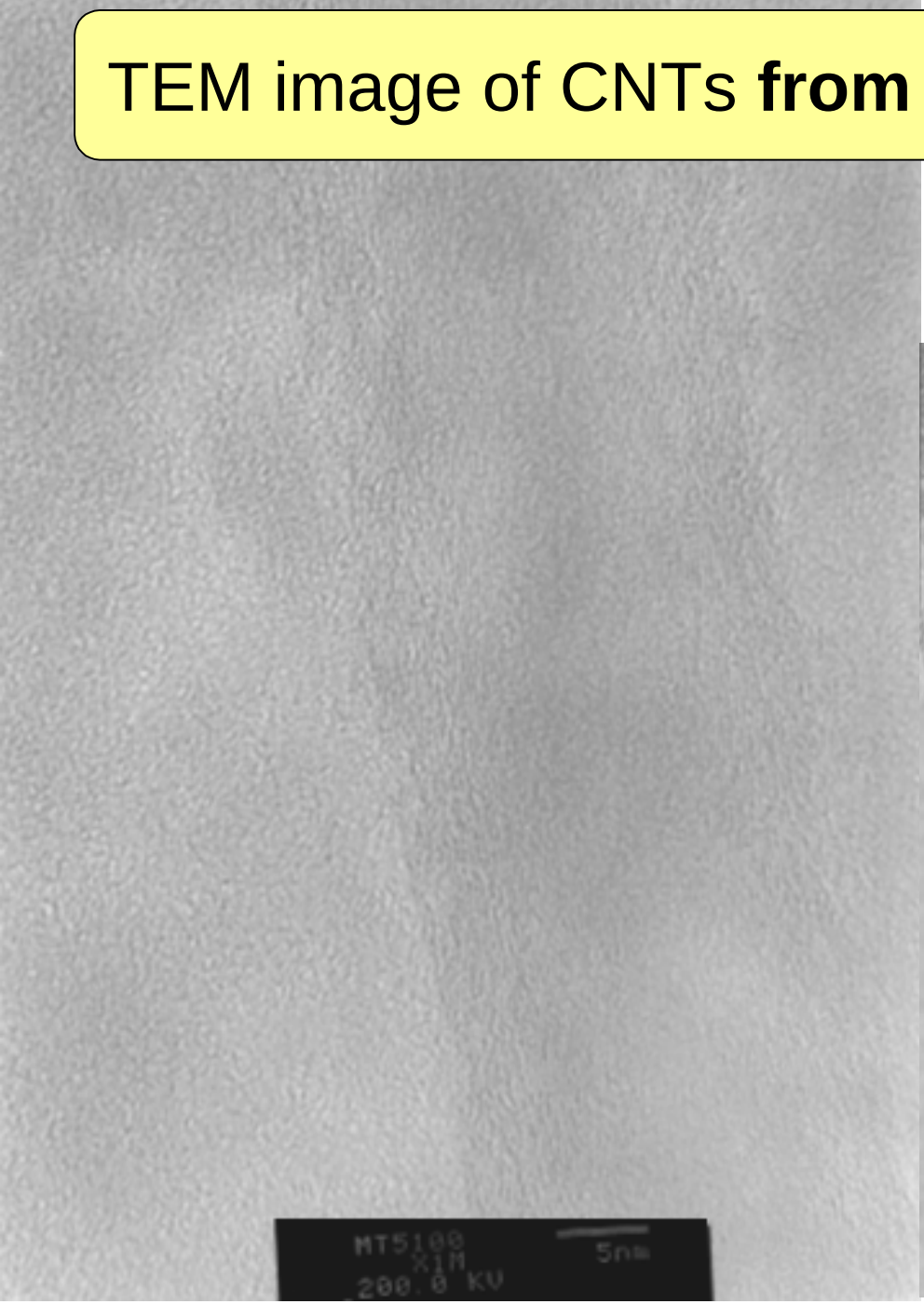


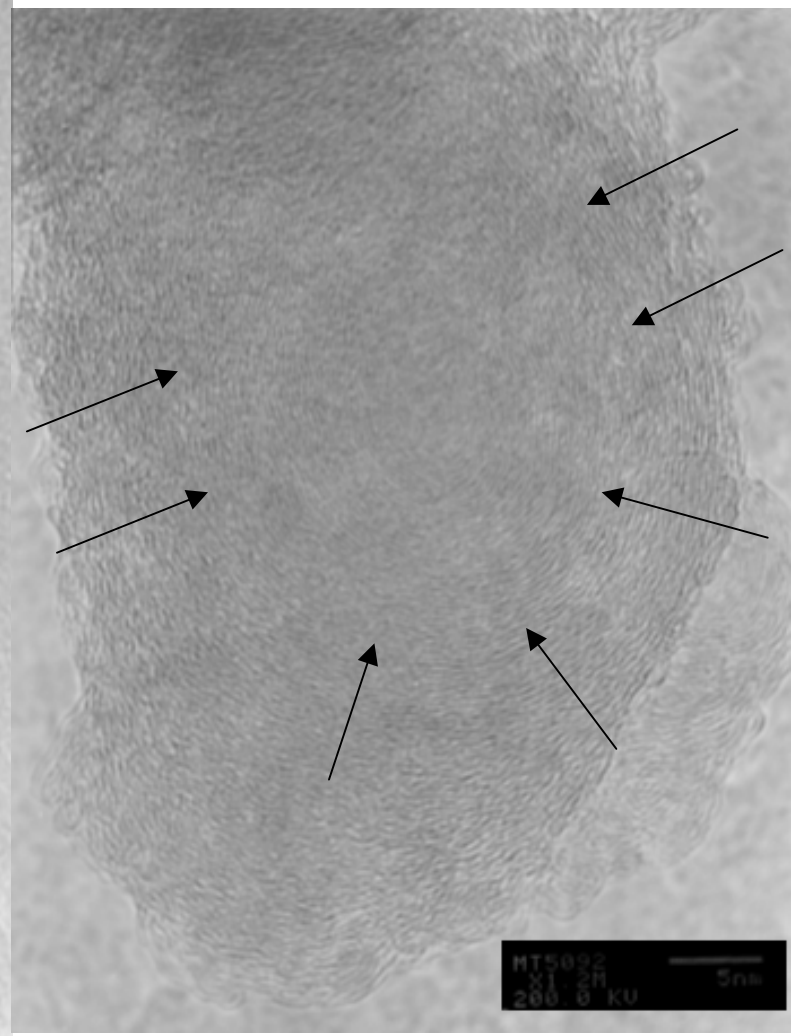
(without zeolite)



(with zeolite)

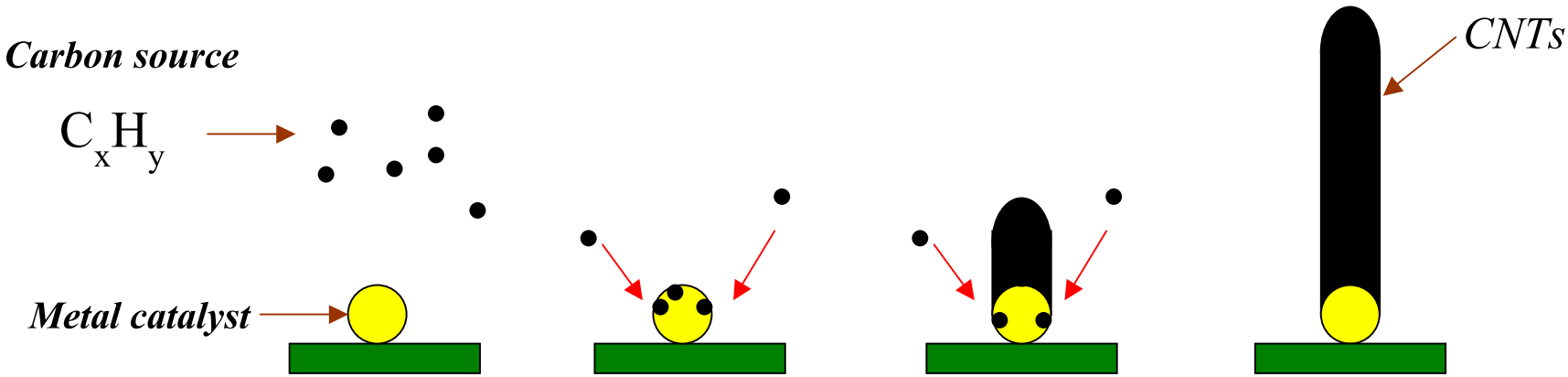
TEM image of CNTs **from** **ethanol** at Tsub. **650°C**



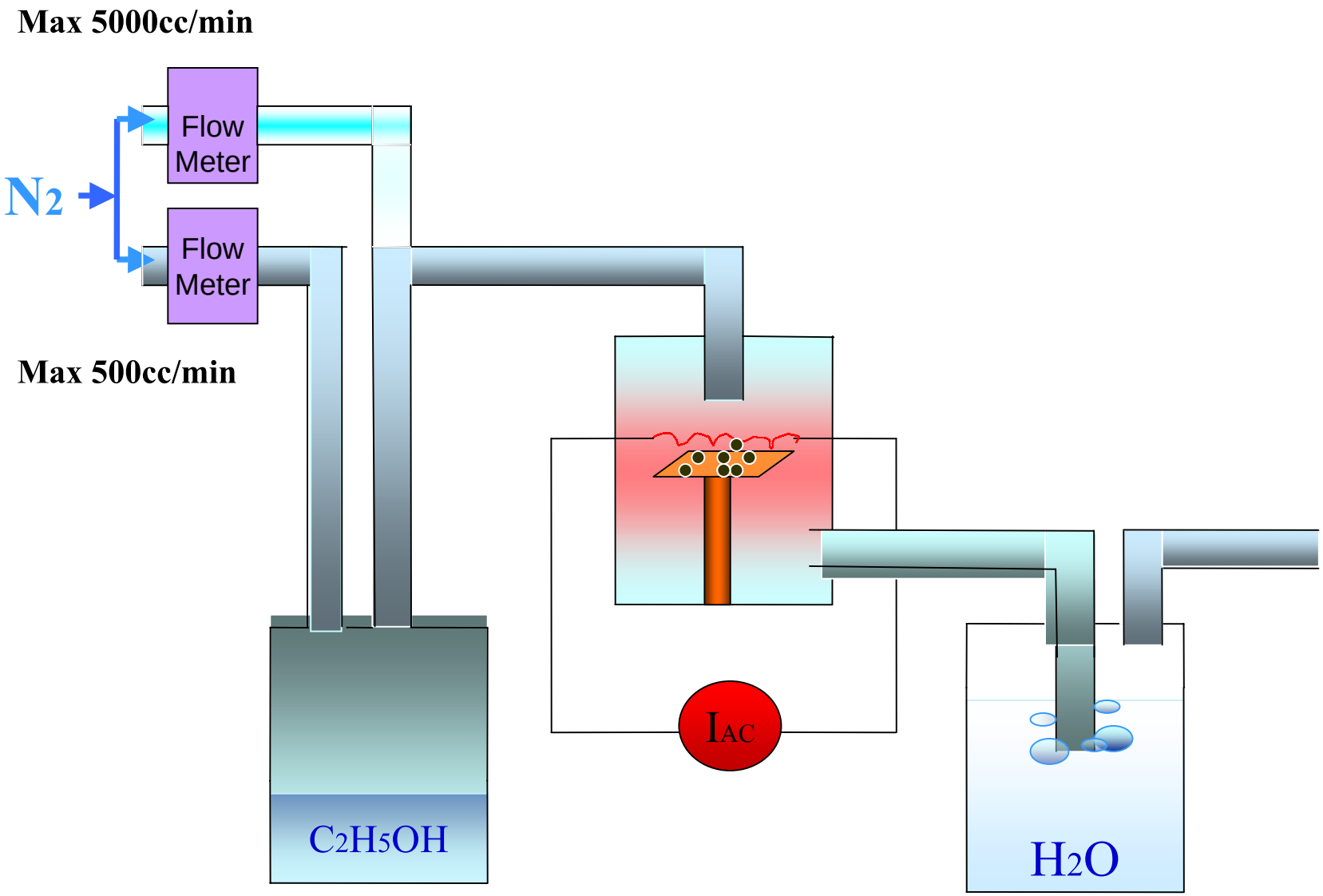


การเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์

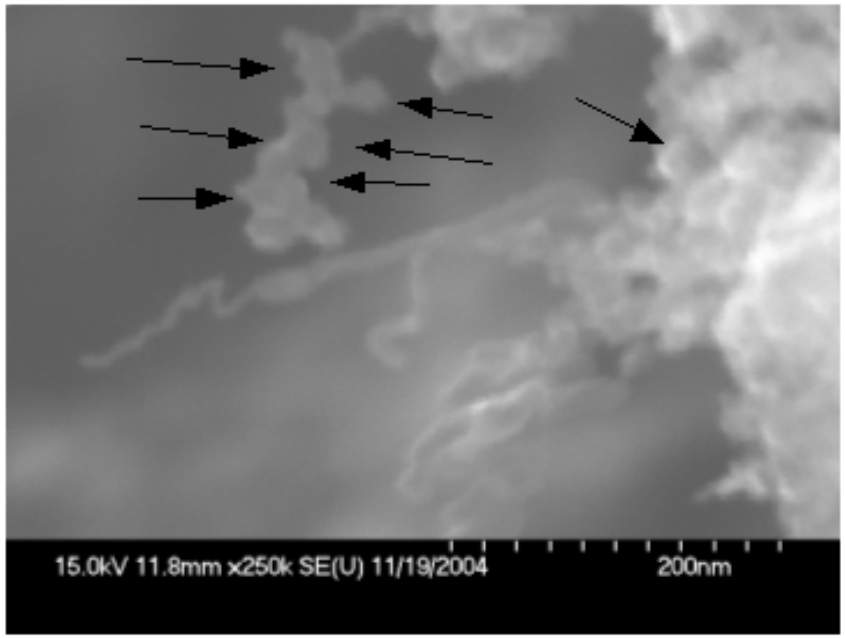
Base Growth



One Atmosphere HF-CVD System

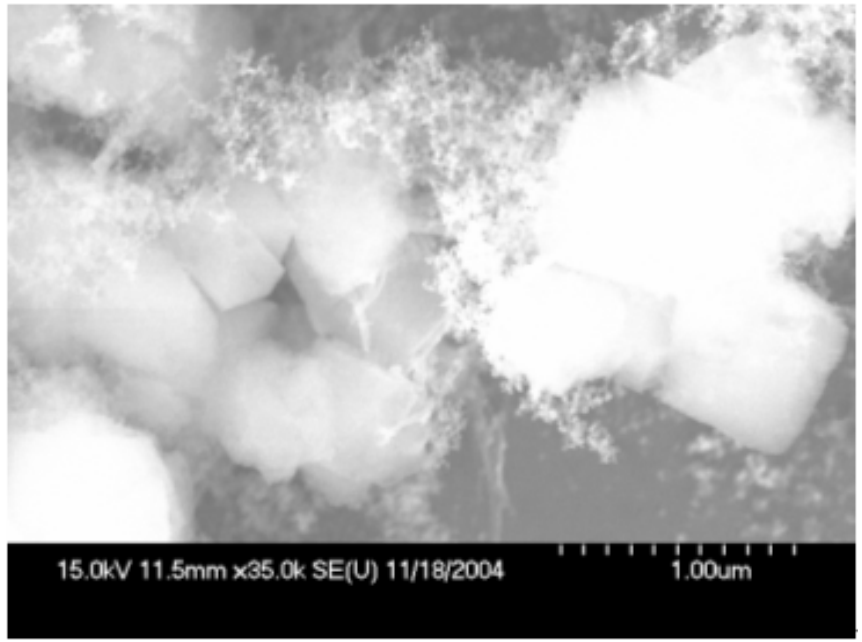


The influence of Tsub on the formation of CNTs



(a). Tsub : 500-700 ◦C

CNTs with nano particles.



(b). Tsub : > 700 ◦C

Diamond with nano particles.

Conclusions

การทดลองนี้ทำการสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) โดยวิธี HF-CVD ภายใต้ความดันต่ำ โดยใช้แอลกอฮอล์ 2 ชนิด คือเอทานอล และเมทานอล เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและใช้ Fe-Co เป็นโลหะตัวเร่ง จากผลการทดลองพบว่า ชนิดของวัสดุที่นำมาเป็นโลหะตัวเร่ง อุณหภูมิที่ฐานรอง และชนิดของแหล่งจ่ายคาร์บอน มีผลต่อการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ตัวเร่งผสม Zeolite (Fe-Co ผสม Zeolite) สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าและทิวบ์ที่ได้มีขนาดที่เล็กกว่า ตัวเร่งที่ไม่ผสม Zeolite (Fe-Co) นอกจากนี้ยังพบว่าเมทานอลสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีขนาดเล็กได้ดีกว่าเอทานอล ด้วยเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสม สามารถสังเคราะห์ทิวบ์ที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.9 nm ซึ่งได้จากการประมาณจากข้อมูลของ Raman spectroscopy ได้ งานวิจัยนี้อาจใช้เป็นแนวทางในพัฒนาวิธีที่ง่ายและราคาถูกสำหรับการสังเคราะห์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณมากๆ

กิตติกรรมประกาศ

งานนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยภายใต้การสนับสนุนจาก ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (nectec) (NT-B-22-E3-23) ขอขอบคุณนักวิจัยที่ TMEC ดร. อัมพร ดร. เอกลักษณ์ นายนิธิ และนาย วิน สำหรับการใช้ FE-SEM และนักวิจัยที่ศูนย์เทคโนโลยีวัสดุแห่งชาติ (mtec) สำหรับการใช้ Raman spectroscopy