

**SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES AND CARBON NANOFIBERS
FROM CO/H₂ MIXED GASES OVER Fe/Al₂O₃ CATALYST**



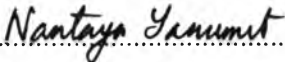
Ms. Achariya Nutaman

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2008

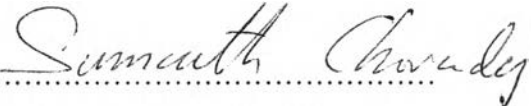
512008

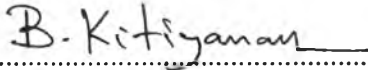
Thesis Title: Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers
from CO/H₂ Mixed Gases over Fe/Al₂O₃ Catalyst
By: Achariya Nutaman
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Sorapong Pavasupree)

บทคัดย่อ

อัจฉริยา นุตะมาน : การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนจากก๊าซผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ อะลูมินา (Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers from CO/H₂ Mixed Gases over Fe/Al₂O₃ Catalyst) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ ผศ.ดร. บุญยรัชต์ กิตติยานนท์ 51 หน้า

กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนโดยวิธีสลายตัวของก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการยอมรับว่าเป็นกระบวนการที่สามารถพัฒนาไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ดีที่สุดเนื่องจากมีข้อดีหลายประการเช่น ต้นทุนต่อหน่วยต่ำสามารถสังเคราะห์ลงบนวัสดุที่ต้องการได้และยังสามารถควบคุมการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนให้มีขนาดตามที่ต้องการได้โดยการปรับองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวแปรกระบวนการ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนจากก๊าซผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับอะลูมินาโดยมีตัวแปรที่สนใจคืออุณหภูมิในการสังเคราะห์สัดส่วนของเหล็กบนอะลูมินาและสัดส่วนของไฮโดรเจนในก๊าซผสม การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกันมีผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะและปริมาณที่ต่างกัน การสังเคราะห์ที่ 400°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนเลย ที่อุณหภูมิ 500°C ผลิตภัณฑ์เป็นเส้นใยนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะโค้งเป็นเกลียวและภายในตันที่ 600°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนคาร์บอนชนิดก้างปลาและภายในกลวง ต่างจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก 700°C ซึ่งเป็นท่อนาโนคาร์บอนโดยปริมาณคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600°C มีปริมาณมากที่สุด การเพิ่มสัดส่วนของเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาที่ 700°C เป็นผลให้ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ขึ้นและมีปริมาณคาร์บอนมากขึ้น นอกจากนี้การใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างเดียวในการทำปฏิกิริยานั้นไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนเลย เมื่อเพิ่มสัดส่วนของไฮโดรเจนทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนเกิดมากขึ้นเป็นลำดับ นอก ากนี้ยังทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนใหญ่ขึ้นด้วย

ABSTRACT

4971001063: Petrochemical Technology Program
Achariya Nutaman: Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers from CO/H₂ Mixed Gases over Fe/Al₂O₃ Catalyst
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 51 pp.
Keywords: Carbon nanotubes/ Carbon nanofibers/ Carbon monoxide/ Fe

The production of carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) by catalytic decomposition of carbon-containing compounds is the most potential technique for mass production. This technique possesses many advantages such as low cost per unit, ability to grow on specified substrate, and capability to control the size by manipulating the catalyst formulation and operating condition. In this research, carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) are synthesized by using CO/H₂ mixed gases and Fe/Al₂O₃ catalyst. The effect of reaction temperature, Fe loading and CO/H₂ feed ratio are investigated in this study. Different forms of carbon are obtained at different temperature. No carbon nanotubes (CNTs) or carbon nanofibers (CNFs) are observed for the reaction at 400°C. Carbon nanofibers are synthesized at 500 and 600°C and carbon nanotubes are synthesized at 700°C. The maximum carbon yield is obtained at 600°C. Furthermore, at 700°C, as the Fe loading increases, both CNTs' diameter and carbon yield are also increased as well. Moreover, CNFs or CNTs cannot be observed when using only CO. The carbon yield is increased as the fraction of H₂ in the feed increases, however, the optimum is reached at CO:H₂ of 2:1. It is also observed that diameter of the CNTs increases with the increasing fraction of H₂ in feed gas.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been possible without one of the assistance of following individuals.

First of all, I would like to express my gratefully thanks to all of my advisors, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for giving me the useful recommendations, invaluable guidance, and constant encouragement throughout this work. I also would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Sorapong Pavasupree for serving in my thesis committee.

My gratitude is absolutely extended to all professors who taught and helped me to establish the knowledge, and the Petroleum and Petrochemical College's faculty and staffs for all kind assistance, cooperation and providing me an opportunity to pursue MS degree study.

I also greatly appreciate the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and the Research Unit of Petrochemical and Environmental Catalysis, Chulalongkorn University for the financial support from.

Moreover, I would like to thank Mr. Pisan Chungchamroenkit and Mr. Nattapong Lertrojanchusit who is the previous student in this thesis for providing much useful information. Especially, I deeply appreciate Ms. Supak Trakamroek, Postdoctoral, for her truly kindness and support.

Unforgettable, I am also thankful to all of my friends for their unforgettable friendship, warm support and cheerfulness throughout this research work.

Finally, I would like to extend the most important thank to my lovely family for providing me their love, endless encouragement and forever love during my studies and thesis work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS	2
2.1 Allotropes of Carbon	2
2.2 Structures and Properties of Carbon Nanotubes	2
2.3 Structures and Properties of Carbon Nanofibers	3
2.4 Productions of Carbon Nanotubes	5
2.4.1 Electric-Arc Discharge	5
2.4.2 Laser Ablation	6
2.4.3 Catalytic Decomposition of Carbon Containing Compounds	7
2.5 Characterization of Carbon Nanotubes	11
2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)	11
2.5.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	12
2.5.3 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	12

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	13
	3.1 Materials and Equipments	13
	3.2 Methodology	14
	3.2.1 Catalysts Preparation	14
	3.2.2 CNTs and CNFs growth	14
	3.2.3 Characterizations	15
IV	RESULTS AND DISCUSSION	16
	4.4.1 Effect of Reaction Temperature	18
	4.4.2 Effect of Amount of Iron Loading	29
	4.4.3 Effect of Reaction Gases	36
V	CONCLUSIONS	42
	REFERENCES	43
	APPENDIX	49
	Calculation of deposited carbon from TPO	

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Crystallize size of iron from different iron loading catalysts calculated by Scherrer equation	18
4.2	Carbon yield, structure and average diameter of CNTs and CNFs grown at different reaction temperatures	28
4.3	Carbon yield and average diameter of CNTs grown over different Fe loading catalysts	34
4.4	Carbon yield and average diameter of CNTs grown from different CO:H ₂ ratios	41

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Allotropes of carbon.	2
2.2	Structures of carbon nanotubes.	3
2.3	Structures of carbon nanofibers	4
2.4	Schematic diagram of the arc discharge apparatus employed for fullerene and carbon nanotube production.	6
2.5	Schematic drawings of a laser ablation apparatus.	7
2.6	Reactor setup for catalytic decomposition of carbon-containing compound.	8
2.7	A simplified model of the CNF/CNT growth process.	8
2.8	Schematic diagram of the root growth and tip growth mechanisms.	9
2.9	Schematic view of the nucleation of a cap of SWNT.	10
3.1	Schematic diagram of the reaction system.	13
3.2	Photograph of the reaction system.	14
4.1	TPR profiles of calcined Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.	17
4.2	XRD spectra of reduced catalysts.	17
4.3	TEM images of CNTs and CNFs grown at 500°C, 600°C and 700°C from 4:1 CO:H ₂ over 20%Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	19
4.4	XRD spectra of deposited carbon at different reaction temperatures from 4:1 CO:H ₂ on 20% Fe/Al ₂ O ₃ .	20
4.5	SEM images of deposited carbon obtained from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst at 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C and 900°C.	21
4.6	Diameter distribution of CNFs grown at 500°C from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	22

4.7	Diameter distribution of CNFs grown at 600°C from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	23
4.8	Diameter distribution of CNTs grown at 700°C from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	24
4.9	Diameter distribution of CNTs grown at 800°C from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	25
4.10	Average diameter of CNTs and CNFs grown at various reaction temperatures from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	26
4.11	TPO profiles of deposited carbon from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst at different reaction temperatures.	27
4.12	Carbon yield of products grown from 4:1 CO:H ₂ over 20% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst at different reaction temperatures.	27
4.13	TEM images of CNTs grown from 4:1 CO:H ₂ at 700°C over 1, 20 and 30%Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.	29
4.14	SEM images of CNTs grown from 4:1 CO:H ₂ at 700°C over 1, 10, 20 and 30% Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.	30
4.15	Diameter distribution of CNTs synthesized at 700°C from 4:1 CO:H ₂ over 1, 10, 20 and 30% Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.	31
4.16	Average diameter of CNTs at grown at 700°C from CO:H ₂ over 1, 10, 20 and 30% Fe/Al ₂ O ₃ catalysts.	32
4.17	TPO profiles of deposited carbon over different iron loading from 4:1 CO:H ₂ at 700°C.	32
4.18	XRD spectra of deposited carbon synthesized from 4:1 CO:H ₂ at 700°C over different iron loading catalysts.	33
4.19	Schematic view of the nucleation of a cap of SWNT	34
4.20	Percent deposited carbon calculated from TPO area from 1, 10, 20 and 30% Fe/Al ₂ O ₃ catalysts using 4:1 CO:H ₂ at 700°C.	35

4.21	XRD spectra of CNTs grown from different CO: H ₂ ratios on 10% Fe/Al ₂ O ₃ at 700°C.	36
4.22	TPO profiles of the deposited carbon on 10% Fe/Al ₂ O ₃ from different CO:H ₂ ratios at 700°C.	37
4.23	SEM images of deposited carbon produced from different CO:H ₂ ratios at 700°C over 10% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	38
4.24	Diameter distribution of CNTs from different CO:H ₂ ratios at 700°C over 10% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	39
4.25	Average diameter of CNTs grown at 700°C from different CO:H ₂ ratios over 10% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	40
4.26	Percent deposited carbon of the product produced at 700°C from different CO:H ₂ ratios over 10% Fe/Al ₂ O ₃ catalyst.	40