

การสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรโดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวที่ใช้แท่งคาโทดโลหะและนำมาประยุกต์ใช้เป็นฟิลเตอร์สำหรับวัสดุประกอบแต่งระดับนาโนเมตรของโพลิเมอร์



นายเอกพงศ์ ภัทรพงศ์สันต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2548  
ISBN 974-14-1758-6  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๒๒๔๑๑๘๒๘

๑๗ ม.ค. ๒๕๕๐

SYNTHESIS OF CARBON NANOPARTICLES BY ARC DISCHARGE IN LIQUID  
USING METALLIC CATHODE AND THEIR APPLICATIONS AS FILLER FOR  
POLYMER NANOCOMPOSITE

Mr. Ekapong Phattarapongsant

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic year 2005

ISBN 974-14-1758-6



นายเอกพงศ์ ภัทรพงศ์สันต์ : การสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรโดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวที่ใช้แท่งโลหะคาโทดและนำมาประยุกต์ใช้เป็นฟิลเลอร์สำหรับวัสดุประกอบแต่งระดับนาโนเมตรของพอลิเมอร์ (SYNTHESIS OF CARBON NANOPARTICLES BY ARC DISCHARGE IN LIQUID USING METALLIC CATHODE AND THEIR APPLICATIONS AS FILLER FOR POLYMER NANOCOMPOSITE) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร จำนวนหน้า 82 หน้า. ISBN 974-14-1758-6

อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรเช่น ท่อนาโนคาร์บอน คาร์บอนนาโนฮอว์น และคาร์บอนนาโนแคปซูล ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในไนโตรเจนเหลว โดยใช้คาร์บอนกับคาร์บอน หรือเป็นเหล็กกับคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าที่มีผลกระทบต่อโครงสร้าง และค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ จากการใช้เครื่องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านอิเล็กตรอน ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ด้วยวิธีการปล่อยอาร์คในไนโตรเจนเหลวโดยใช้เหล็กกับคาร์บอนเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่าผลผลิตที่เป็นคาร์บอนนาโนแคปซูลมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 50-400 นาโนเมตร ในลักษณะเดียวกันก็ค้นพบว่าภายใต้การสังเคราะห์ด้วยวิธีการปล่อยอาร์คในไนโตรเจนเหลวโดยมีคาร์บอน-คาร์บอนเป็นขั้วอิเล็กโทรดจะได้ผลผลิตท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 8-25 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ย 150-250 นาโนเมตร

เมื่อได้นำอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ได้ไปทดสอบประยุกต์ใช้งานโดยเป็นสารเติมแต่ง เพื่อเตรียมวัสดุประกอบแต่งของอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรกับไอโซพอลิโพรพิรีน ด้วยวิธีการหลอมรวม ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกลและโครงสร้างของพอลิโพรพิรีนกับอัตราส่วนของอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวัสดุประกอบแต่งพอลิเมอร์จะมีจุดหลอมเหลวลดลงเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของอนุภาคนาโนคาร์บอน

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....เอกพงศ์ ภัทรพงศ์สันต์  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2548.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4770548921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ARC DISCHARGE / RON ELECTRODE / CARCON

NANOPARTICLES / POLYMER NANOCOMPOSITE

EKAPONG PHATTARAPONGSANT : SYNTHESIS OF CARBON

NANOPARTICLES BY ARC DISCHARGE IN LIQUID USING

METALLIC CATHODE AND THEIR APPLICATIONS AS FILLER FOR

POLYMER NANOCOMPOSITE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.

TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., THESIS CO-ADVISOR :

ASSISTANT PROFESSOR BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 82 pp.

ISBN 974-14-1758-6

Carbon nanoparticles (CNPs) such as nanotubes, nanohorns, and nanocapsules were generated by arc discharge in liquid nitrogen with either graphite-graphite or iron-graphite electrodes. This work is focusing on investigation of the effects of various discharge current on the structure and the characteristics as well as yield of the synthesized carbon nanoparticles. Transmission electron microscopy revealed that under a condition of discharge in liquid nitrogen with the iron-graphite electrodes. The synthesized products consist of carbon nanocapsule particles with mean diameter of 50-400 nm. Meanwhile, carbon nanotube with diameter of 8-25 nm and length 150-250 nm could be obtained from the condition of discharge in liquid nitrogen with the graphite-graphite electrodes.

Furthermore, the obtained carbon nanoparticles were also used as fillers for producing iso-polypropylene (i-PP) nanocomposite using direct melt mixing method. The mechanical properties and structure of i-PP fibers with different concentrations of carbon nanoparticles (CNPs) such as nanotubes, nanohorns, and nanocapsules is also analyzed. The differential scanning calorimetry (DSC) results showed that the presence carbon nanostructures results in a shift of the onset and peak temperatures towards lower values with further increase in carbon nanostructures concentrations.

Department.....Chemical Engineering...Student's signature.....*Ekapong Phattarapongsant* per ysun<sup>†</sup>  
 Field of study.....Chemical Engineering...Advisor's signature.....*T. Charinpanitkul*  
 Academic year...2005.....Co-advisor's signature.....*Bunjerd Jongsomjit*

## ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I sincerely wish to thank Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul, thesis advisor and Dr. Bunjerd Jongsomjit, thesis co-advisor for their advising many interesting subject, deep discussion, and encouragement to pass by the problem and obstacle throughout this project including the training for developing the self-learning. Secondly, I sincerely wish to thank Prof. Wiwut Tanthapanichakoon, leader of lab particle and National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency for their useful suggestions, kindly helping and encouragement. In addition, I am also grateful to Assoc. Noriaki Sano of Himeji Institute of technology, University, Hyogo, Japan for providing necessities (the pure graphite rods, basic data, and suggestions) and New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) for financial support.

Moreover, I would like to acknowledge Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Lecture Nattaporn Tonanon, and Assoc. Seerung Prechanon for their useful comments and participation as the thesis committee.

Next, I am very grateful to Dr. Pratarn Wongsarivej, Mr. Poonlasak Muthakarn and Mr. Pramote Puengjinda for their useful suggestions, kindly helping and encouragement. Moreover, Mr. Kijchai Kanjanapaparkul is also acknowledged due to his hospitality and encouragement to set up the experimental apparatus. As well, I thank research assistants and helpmate in Particle Technology and Material Processing Laboratory of Chulalongkorn University for their helpful all of things.

Finally, I would like to thank the appreciation to my parents for their love and total supports in my life throughout the course of education.

# CONTENTS

|                                                             | Page |
|-------------------------------------------------------------|------|
| <b>ABSTRACT IN THAI</b> .....                               | iv   |
| <b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....                            | v    |
| <b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....                               | vi   |
| <b>CONTENTS</b> .....                                       | vii  |
| <b>LIST OF TABLES</b> .....                                 | x    |
| <b>LIST OF FIGURES</b> .....                                | xiii |
| <b>NOMENCLATURE</b> .....                                   | xiv  |
| <br><b>CHAPTER</b>                                          |      |
| <b>I INTRODUCTION</b> .....                                 | 1    |
| 1.1 Background .....                                        | 1    |
| 1.2 Objectives of the research .....                        | 3    |
| 1.3 Scopes of the research .....                            | 3    |
| 1.4 Expected benefits .....                                 | 4    |
| <b>II FUNDAMENTAL KNOWLEDGE AND LITERATURE REVIEW</b> ..... | 5    |
| 2.1 Carbon nanoparticles .....                              | 5    |
| 2.2 Mechanism of carbon nanoparticles .....                 | 12   |
| 2.2.1 Gas bubble formation .....                            | 14   |
| 2.2.2 Nanoparticle formation .....                          | 14   |
| 2.2.3 Floatation of carbon nanoparticles .....              | 16   |
| 2.3 Polymer nanocomposite .....                             | 17   |
| 2.3.1 Nanoscale fillers .....                               | 18   |
| 2.3.2 Processing of polymer nanocomposite .....             | 20   |

| <b>CHAPTER</b>                                                   | <b>Page</b> |
|------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2.3.3 Nanoparticle/Polymer composite processing .....            | 26          |
| 2.4 Literature review .....                                      | 29          |
| <b>III EXPERIMENTAL</b> .....                                    | <b>33</b>   |
| 3.1 Experiment procedure .....                                   | 33          |
| 3.2 Experiment method of arc discharge of synthesized CNPs ..... | 34          |
| 3.2.1 Materials and instruments .....                            | 34          |
| 3.2.2 Arc discharge by C-C electrodes .....                      | 34          |
| 3.2.3 Arc discharge by Fe-C electrodes .....                     | 35          |
| 3.3 Experiment method of mixed Polymer nanocomposite .....       | 37          |
| 3.3.1 Materials and instruments .....                            | 37          |
| 3.3.2 Melt mixing by direct melting .....                        | 37          |
| 3.4 Preparation the samples for analysis .....                   | 37          |
| 3.4.1 Transmission Electron Microscopy (TEM).....                | 37          |
| 3.4.2 Field Emission Electron Microscopy (FSEM) .....            | 38          |
| 3.4.3 Dynamic Light Scattering (DLS) .....                       | 39          |
| 3.4.4 Raman Spectroscopy .....                                   | 40          |
| 3.4.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....              | 41          |
| 3.5 Characterization .....                                       | 42          |
| 3.4.1 Carbon nanoparticles produce .....                         | 42          |
| 3.4.2 Polymer nanocomposite .....                                | 43          |
| <b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b> .....                           | <b>45</b>   |
| 4.1 Influence of current of arc discharge C-C electrodes .....   | 45          |
| 4.1.1 Microscopic analyses of the obtained products .....        | 45          |
| 4.1.2 The yield of carbon nanoparticles .....                    | 49          |



| <b>CHAPTER</b>                                                                          | <b>Page</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 4.1.3 Particle size distribution .....                                                  | 50          |
| 4.1.4 Raman Spectroscopic analysis .....                                                | 51          |
| 4.2 Influence of current of arc discharge Fe-C electrodes .....                         | 52          |
| 4.1.1 Microscopic analyses of the obtained products .....                               | 52          |
| 4.1.2 The yield of carbon nanoparticles .....                                           | 56          |
| 4.1.3 Particle size distribution .....                                                  | 57          |
| 4.1.4 Raman Spectroscopic analysis .....                                                | 58          |
| 4.2 Influence of concentration CNPs in polypropylene .....                              | 59          |
| By differential Scanning Calorimetric analyses .....                                    | 59          |
| <b>V CONCLUSION AND FUTURE WORK .....</b>                                               | <b>60</b>   |
| 5.1 Synthesis of CNPs by arc discharge in liquid nitrogen with<br>C-C electrodes .....  | 60          |
| 5.2 Synthesis of CNPs by arc discharge in liquid nitrogen with<br>Fe-C electrodes ..... | 61          |
| 5.3 The effect of concentration of CNPs on nanoparticles properties .....               | 61          |
| 5.4 Recommendation for future work .....                                                | 62          |
| <b>REFERENCES .....</b>                                                                 | <b>63</b>   |
| <b>APPENDICES .....</b>                                                                 | <b>65</b>   |
| APPENDIX A The application of carbon nanoparticles .....                                | 66          |
| APPENDIX B Experiment result .....                                                      | 76          |
| <b>VITA .....</b>                                                                       | <b>82</b>   |

## LIST OF TABLES

|                                                                                                                                             | Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Table B.1</b> Type of carbon nanoparticles were arcing in liquid nitrogen,<br>pure graphite anode and cathode electrodes,.....           | 77   |
| <b>Table B.2</b> Type of carbon nanoparticles were arcing in liquid nitrogen,<br>pure graphite anode and pure iron cathode electrodes ..... | 78   |
| <b>Table B.3</b> The yield of arc discharge, liquid nitrogen and the calculations of<br>yield .....                                         | 79   |
| <b>Table B.4</b> DLS peak diameter of arc discharge, liquid nitrogen .....                                                                  | 80   |
| <b>Table B.5</b> G/D ratio of arc discharge, liquid nitrogen .....                                                                          | 80   |
| <b>Table B.6</b> DSC data for i-PP/CNPs nanocomposites, as a function of concentrations<br>CNPs .....                                       | 81   |

## LIST OF FIGURES

|                    |                                                                                                                                      | Page |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Figure 2.1</b>  | $C_{60}$ Buckminsterfullerene .....                                                                                                  | 5    |
| <b>Figure 2.2</b>  | The structure of single-wall carbon nanotubes (SW-CNTs) and<br>multi-wall carbon anotubes (MW-CTs) .....                             | 7    |
| <b>Figure 2.3</b>  | Model and TEM image of Caron nanohorns (CNHs) .....                                                                                  | 9    |
| <b>Figure 2.4</b>  | TEM image of Caron nanocapsules (CNCs).....                                                                                          | 10   |
| <b>Figure 2.5</b>  | Two view of five-shell carbon onion structure .....                                                                                  | 11   |
| <b>Figure 2.6</b>  | The terrenes model of carbon onion structure .....                                                                                   | 12   |
| <b>Figure 2.7</b>  | Formation mechanism of nanoparticles in water arc .....                                                                              | 13   |
| <b>Figure 2.8</b>  | Schematic of nano scale fillers .....                                                                                                | 17   |
| <b>Figure 2.9</b>  | HRTEM image showing the SW-CNTs in undles .....                                                                                      | 19   |
| <b>Figure 2.10</b> | A schematic illustrating the difference between dispersion and<br>distribution, and giving exsamples of good and poor for each ..... | 21   |
| <b>Figure 2.11</b> | TEM image of aligned SW-CNTs ropes bridging and<br>Elliptical hole in polymer film .....                                             | 23   |
| <b>Figure 2.12</b> | TEM image of MW-CNTs film is homogeneous distributer<br>in the polypropylene matrix.....                                             | 24   |
| <b>Figure 3.1</b>  | Experiment procedure .....                                                                                                           | 33   |
| <b>Figure 3.2</b>  | Electrodes arrangement for arc discharge I liquid nitrogen .....                                                                     | 36   |
| <b>Figure 3.3</b>  | Transmission Electron Microscopy (TEM) .....                                                                                         | 38   |
| <b>Figure 3.4</b>  | Field Emission Electron Microscopy (FSEM) .....                                                                                      | 39   |
| <b>Figure 3.5</b>  | Dynamic Light Scattering (DLS) .....                                                                                                 | 40   |

|                    |                                                                                                                 |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 3.6</b>  | Raman Spectroscopy .....                                                                                        | 41 |
| <b>Figure 3.7</b>  | Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....                                                                   | 42 |
| <b>Figure 4.1</b>  | TEM image from arcing in liquid nitrogen of sedimentary particles,<br>current discharge range 50-100A .....     | 45 |
| <b>Figure 4.2</b>  | TEM image from arcing in liquid nitrogen of sedimentary particles,<br>current discharge 125A .....              | 46 |
| <b>Figure 4.3</b>  | TEM image from arcing in liquid nitrogen of cathode deposit particles,<br>current discharge range 50-100A ..... | 47 |
| <b>Figure 4.4</b>  | TEM image from arcing in liquid nitrogen of cathode deposit particles,<br>current discharge 125A .....          | 48 |
| <b>Figure 4.5</b>  | The yield of carbon-carbon electrodes of cathode deposit particles .....                                        | 48 |
| <b>Figure 4.6</b>  | The particle size distribution of carbon-carbon electrodes of<br>cathode deposit particles .....                | 49 |
| <b>Figure 4.7</b>  | The particle size distribution of carbon-carbon electrodes of<br>sedimentary particles .....                    | 49 |
| <b>Figure 4.8</b>  | G/D ratio of carbon-carbon electrodes of cathode deposit particles .....                                        | 50 |
| <b>Figure 4.9</b>  | G/D ratio of carbon-carbon electrodes of sedimentary particles .....                                            | 50 |
| <b>Figure 4.10</b> | TEM image from arcing in liquid nitrogen of anode with diameter 3mm,<br>current discharge range 100-125A .....  | 52 |
| <b>Figure 4.11</b> | TEM image from arcing in liquid nitrogen of anode with diameter 3mm,<br>current discharge range 150-200A .....  | 52 |

|                    |                                                                                                                    |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 4.12</b> | TEM image from arcing in liquid nitrogen of anode with diameter 6mm,<br>current discharge range 175-250A .....     | 54 |
| <b>Figure 4.13</b> | The yield of iron-carbon electrodes of anode with diameter 3mm .....                                               | 55 |
| <b>Figure 4.14</b> | The yield of iron-carbon electrodes of anode with diameter 6mm .....                                               | 55 |
| <b>Figure 4.15</b> | The particle size distribution of iron-carbon electrodes of<br>anode with diameter 3mm .....                       | 56 |
| <b>Figure 4.16</b> | The particle size distribution of iron-carbon electrodes of<br>anode with diameter 6mm .....                       | 56 |
| <b>Figure 4.17</b> | G/D ratio of carbon-carbon electrodes of anode with diameter 3mm ....                                              | 57 |
| <b>Figure 4.18</b> | G/D ratio of carbon-carbon electrodes of anode with diameter 6mm ....                                              | 57 |
| <b>Figure 4.19</b> | DSC peaks recorded crystallization for i-PP blended with<br>CNPs (5, 10 and 15%weight i-PP) .....                  | 58 |
| <b>Figure 4.20</b> | The peak melting temperature ( $T_m$ ) for i-PP/CNPs nanocomposites, as a<br>function of concentrations CNPs ..... | 59 |
| <b>Figure A.1</b>  | Some SWNTs with different chiralities .....                                                                        | 67 |
| <b>Figure A.2</b>  | The structure of SWNTs is composed a cylinder symmetric .....                                                      | 68 |
| <b>Figure A.3</b>  | The direction of the nanotube axis .....                                                                           | 69 |
| <b>Figure A.4</b>  | Differential structure of MWNTs .....                                                                              | 70 |

## NOMENCLATURE

|                 |   |                                      |
|-----------------|---|--------------------------------------|
| C               | = | Carbon material                      |
| C <sub>60</sub> | = | Buckminsterfullerence                |
| CNCs            | = | Carbon nano capsules                 |
| CNHs            | = | Single-walled Carbon Nanohorns       |
| CNPs            | = | Carbon nanoparticles                 |
| CNTs            | = | carbon nanotubes                     |
| DC              | = | This experiment of Discharge Current |
| MCNPs           | = | Multi-shelled Carbon Nanocluster     |
| MW-CNTs         | = | Multi-walled Carbon Nanotubes        |
| Fe              | = | Iron material                        |
| I               | = | Current (A)                          |
| i-PP            | = | Iso-polypropylene                    |
| t               | = | Time (sec)                           |