ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	**ภาควิชา**

เรื่อง การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

Synthesis and Fabrication of Carbon Nanotubes as Carbon Monoxide Sensor

นามผู้วิจัย นางสาวนิธิวดี เอกศิลป์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

(รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

(ศาสตราจารย์จำรัส ลิ้มตระกูล, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา .....

(รองศาสตราจารย์ผึ่งผาย พรรณวดี, D.Sc.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

.....

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... **เดือน** ..... **พ.ศ.** .....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

Synthesis and Fabrication of Carbon Nanotubes as Carbon Monoxide Sensor

โดย

นางสาวนิธิวดี เอกศิลป์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
พ.ศ. 2552

นิธิวดี เอกศิลป์ 2552: การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng. 61 หน้า

งานวิจัยนี้ เป็นการนำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใช้สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอเคมี (chemical vapor deposition, CVD) และใช้แผ่นฟิล์มอะลูมินัมออกไซด์ (anodic aluminum oxide film, AAO) เป็นแม่แบบ โดยมีก๊าซอะเซทิลีน เป็นแหล่งให้อะตอมคาร์บอน คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้มีจำนวนชั้นแกรไฟต์ 110 ชั้น เมื่อใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ 750 องศาเซลเซียส เพื่อเพิ่มความว่องไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์จึงได้ทำการเติมโลหะชนิด ลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งได้แก่ โลหะแพลทินัม (Pt) โลหะรูทิเนียม (Ru) และโลหะนิกเกิล (Ni) พบว่าโลหะแพลทินัมให้ผลดีที่สุดในด้านการกระจายตัวของอนุภาค โดยทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ และศึกษาผลของการเติมโลหะแต่ละชนิด โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) จากนั้นทำการทดสอบคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่มีการเติมโลหะ และที่เติมโลหะต่างชนิดกันคือ แพลทินัม รูทีเนียมและนิกเกิล พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีที่สุด และรองลงมาคือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบปริมาณนิกเกิลที่น้อยกว่าแพลทินัมประมาณ 1,000 เท่า จะเห็นได้ว่านิกเกิลมีความว่องไวต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์มากกว่า เมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ความเข้มข้น ร้อยละ 1 ร้อยละ 4 ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 ตามลำดับ พบว่าที่ค่าความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลร้อยละ 15 สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีที่สุด

_____ _____ ___ / ___ / ___

ลายมือชื่อนิสิต ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Nitiwadee Akasil 2009: Synthesis and Fabrication of Carbon Nanotubes as Carbon Monoxide Sensor. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Metta Chareonpanich, D.Eng. 61 pages.

In this research, the CO sensor was fabricated using multiwall carbon nanotubes/anodic aluminum oxide (MWNTs/AAO) composites as the key material. Carbon nanotubes were synthesized via chemical vapor deposition (CVD) technique using an anodic aluminum oxide film. Acetylene gas was used as the carbon source. The layers of obtained MWNTs/AAO were 110 with the growth temperature of 750^{o}C. After that, the obtained multi-walled carbon nanotubes were modified by loading reactive metals including platinum (Pt), ruthenium (Ru) and Nickel (Ni) into their framework structures for the CO detection. Platinum gave the highest amount of metal particles. The textural properties of the resulting Ni-MWNTs/AAO composites were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effect of CO on an electrical property of metal-loaded carbon nanotubes-based gas sensor was investigated using electrical resistance measurement technique. The Pt-CNTs/AAO revealed the highest performance for CO detection as a significant change of electrical resistance was observed. With Ni-CNTs/AAO sensor, the result in the electrical resistance change was quite similar to that of Pt-CNTs/AAO whereas the amount of nickel loaded was approximately 1,000 times less than that of platinum. Therefore, the effect of concentration of nickel loaded of 1%, 4%, 10%, and 15% were investigated. The concentration of nickel loaded of 15% provided the highest electrical resistance change during CO adsorption.

_____ _____ ___ / ___ / ___

Student's signature Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ไพศาล คงคาฉุยฉาย และ ศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณปริญญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ และคุณยงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ศูนย์นาโนเทคโนโลยี สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนทำการวิจัย และอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับเครื่องมือ และอุปกรณ์การทำวิจัย

ท้ายสุดขอขอบคุณ คุณพ่อพีระและคุณแม่องุ่น เอกศิลป์ ที่ให้ความรักและกำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

นิธิวดี เอกศิลป์

ตุลาคม 2551

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	25
อุปกรณ์	25
วิธีการวิจัย	27
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล	32
สรุปและข้อเสนอแนะ	55
สรุป	55
ข้อเสนอแนะ	56
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	57

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

1 ปริมาณของโลหะแต่ละชนิดที่ทำการเติมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) 42

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ภาพ TEM ของท่อคาร์บอนของ Endo ซึ่งพบว่ามีลักษณะคล้ายกับ คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs)	5
2	โครงสร้างของ C_{60} หรือ Buckminsterfullerene	6
3	ภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ค้นพบโดย Iijima โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้เป็นแบบผนังหลายชั้น (ก) ผนัง 5 ชั้น (ข) ผนัง 2 ชั้น และ(ค) ผนัง 7 ชั้น	6
4	ภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ค้นพบโดย Iijima	7
5	ลักษณะของแผ่นแกรไฟต์และทิศทางการม้วนของแผ่นแกรไฟต์เพื่อทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์โครงสร้างต่างๆ	9
6	ลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบต่างๆ ก) Armchair ข) Zigzag และค) Chiral	10
7	โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีผนังหลายชั้น (MWNTs)	10
8	ภาพแสดงกลไกการเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism) (ก) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Tip growth) และ(ข) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Extrusion or root growth)	12
9	ภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge)	14
10	แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation)	15
11	แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยเทคนิค CVD บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นสมการการสลายตัวผล	17

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
12	การเติมโลหะแพลทินัมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี (ก) อิมเพรคเนชัน (Impregnation method) (ข) พรีซิพทิเทชัน (Precipitation method) และ (ค) เซอร์แฟคแตนท์-สเตบิไลซ์ (Surfactant-stabilized method) ส่วนภาพ (ง) เป็นการเติมโลหะแพลทินัมเข้าไปในคาร์บอนแบล็คโดยใช้วิธีเซอร์แฟคแตนท์-สเตบิไลซ์ (Surfactant-stabilized method)	20
13	ภาพแสดงเซมิคอนดักเตอร์คาร์บอนนาโนทิวบ์สำหรับวัดก๊าซ หรือสารโมเลกุลอื่นๆ	21
14	ระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะ (ข) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมโลหะอะลูมิเนียม (Al)	23
15	แผนภาพวัฏจักรการอัดไฟและการจ่ายไฟของการวิเคราะห์ความจุในการเก็บก๊าซไฮโดรเจน	24
16	เครื่องสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ CVD	28
17	แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) (ก) ขนาดของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ข) ภาพจากเทคนิค SEM	29
18	ชุดเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) (ก) แผนภาพเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) (ข) ภาพจริงเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO)	31
19	แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) (ก) ขนาดของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ข) ภาพจากเทคนิค SEM	32
20	ภาพแสดงคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ซึ่งจะถูกเรียกว่า สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite)	33

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
21	ภาพจำลองการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ก) ภาพจำลองรูพรุนของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ข) ภาพจำลองการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูพรุน (ค) ภาพจำลองเมื่อนำแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มออกไปแล้ว	33
22	สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) จากเทคนิค SEM (ก) เป็นภาพถ่ายจากด้านบน และ(ข) เป็นภาพถ่ายจากด้านข้าง	34
23	ภาพ TEM ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที	35
24	ความหนาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที	36
25	ภาพคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับ ด้วยกระบวนการ Chemical vapor deposition (CVD) ใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที (ก) ภาพ SEM และ(ข) ภาพ TEM	37
26	ภาพ TEM ของโลหะแพลทินัมที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม	38
27	ภาพ TEM ของโลหะรูทิเนียมที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียม (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียม	39
28	ภาพ TEM ของโลหะนิกเกิลที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล	40
29	ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที	43
30	ระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะ (ข) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมโลหะอะลูมิเนียม (Al)	43

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
31	ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที	45
32	ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียม สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที	46
33	ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที	47
34	ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ	49
35	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 4 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ	50
36	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ	52
37	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 15 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ	53

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AAO	= Anodic Aluminium Oxide
C_2H_2	= Acetylene
CNTs	= Carbon Nanotubes
CO	= Carbon monoxide
CVD	= Chemical Vapor Deposition
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	= Hexachloroplatinic acid hexahydrate
ICP-AES	= Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
MWNTs	= Multiwall Carbon Nanotubes
N_2	= Nitrogen
$NaBH_4$	= Sodium borohydride
Ni	= Nickel
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	= Nickel nitrate hexahydrate
Pt	= Platinium
Ru	= Ruthenium
$RuCl_3 \cdot xH_2O$	= Ruthenium chloride
SWNTs	= Single-Wall Carbon Nanotubes
SEM	= Scanning Electron Microscope
TEM	= Transmission Electron Microscope

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

Synthesis and Fabrication of Carbon Nanotubes as Carbon Monoxide Sensor

คำนำ

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ มีคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นได้ทั้งสารกึ่งตัวนำคล้ายกับซิลิกอน และนำไฟฟ้าได้ดีกว่าตัวนำไฟฟ้าทุกชนิด โดยขึ้นอยู่กับกรรมวิธีการสังเคราะห์และลักษณะโครงสร้างของท่อ จากคุณสมบัตินี้ ทำให้มีการประยุกต์ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในลักษณะสิ่งประดิษฐ์ทางนาโนอิเล็กทรอนิกส์ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีคุณสมบัติพิเศษอย่างอื่น เช่น มีความแข็งแรงสูงมากกว่าเหล็กกล้าถึงร้อยเท่า น้ำหนักเบา มีความทนทานแรงดึง มีความสามารถในการยึดจับโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ดังนั้นคาร์บอนนาโนทิวบ์จึงถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมแขนงต่างๆ อย่างกว้างขวาง

การที่คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถทำให้อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) โดยที่สารกึ่งตัวนำนี้สามารถตอบสนองต่อสารพวกอัลคาไลน์ ฮาโลเจน และก๊าซต่างๆ ได้ โดยการเปลี่ยนแปลงความค่าต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำนาโนคาร์บอน จะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าได้ดีขึ้นอย่างมาก ทำให้เซนเซอร์ที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ นี้มีความไวมากขึ้น ซึ่งก็มีการพัฒนาเป็นเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซ เช่น ก๊าซแอมโมเนีย ก๊าซมีเทน เป็นต้น

ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์มีรูปแบบที่เกิดจากการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ ซึ่งจะได้โครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะด้วยกัน 3 แบบ คือ แบบ Zigzag แบบ Armchair และแบบ Chiral เทคนิควิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถจำแนกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 3 กลุ่ม คือ วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge) เทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) และเทคนิค Chemical vapor deposition (CVD) โดยสองเทคนิคแรกจะใช้แกรไฟต์เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ส่วนการใช้เทคนิค CVD จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค CVD โดยมีอะลูมินัมออกไซด์ (Anodic luminum oxide template หรือ AAO) เป็นตัวรองรับ และใช้ก๊าซอะเซทิลีน (acetylene) เป็นแหล่งคาร์บอนในการสังเคราะห์

คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยจะทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสให้กับโมเลกุลของก๊าซอะเซทิลีนทำให้เกิดการแตกตัวกลายเป็นอะตอมของคาร์บอน จากนั้นอะตอมของคาร์บอนนี้จะเกิดการแพร่ไปยังAAO ซึ่งเป็นตัวรองรับ ที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่มีรูพรุน ซึ่งคาร์บอนที่แพร่มานี้จะมาเกาะบริเวณรูพรุนของตัวรองรับ และกลายเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ เทคนิคนี้ทำให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ และเนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นก๊าซที่ไร้กลิ่น สี และรส เป็นอันตรายต่อร่างกายเมื่อสูดดมเข้าไป ก๊าซนี้เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะรวมตัวกับฮีโมโกลบิน (haemoglobin) ในเม็ดเลือดแดงได้เร็วกว่าออกซิเจนถึง 200-250 เท่า ส่งผลให้ลดความสามารถของเลือดในการนำออกซิเจนจากปอดไปยังเนื้อเยื่อต่างๆ เพื่อเพิ่มความว่องไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์จึงได้ทำการเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งได้แก่ โลหะแพลทินัม (Pt) โลหะรูทิเนียม (Ru) และโลหะนิกเกิล (Ni) และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ และศึกษาผลของการเติมโลหะแต่ละชนิด โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) และศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ โดยการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ผลการทดสอบที่ได้จะนำไปใช้ในการพัฒนาอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซต่อไป

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาวิธีการในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes, CNTs) โดยวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD)

2. เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งเรียกว่า สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) โดยเติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา คือ แพลทินัม (Pt) รูทีเนียม (Ru) และนิกเกิล (Ni) ลงในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

3. เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะแต่ละชนิด ในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

4. เพื่อศึกษาผลของการเติมโลหะต่างชนิดกัน คือ แพลทินัม (Pt) รูทีเนียม (Ru) และนิกเกิล (Ni) ต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

ขอบเขตงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของการเติมโลหะแพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิลลงในคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (MWNTs) ต่อผลการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

2. เปรียบเทียบคุณสมบัติการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นที่มีการเติมโลหะต่างชนิดกันเมื่อดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์

การตรวจเอกสาร

คาร์บอนนาโนทิวบ์

1. การค้นพบคาร์บอนนาโนทิวบ์

Oberlin *et al.* (1976) ได้ทำการเตรียมเส้นใยคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 นาโนเมตร โดยวิธีการทำให้กลายเป็นไอ (Chemical vapor deposition: CVD) แต่เส้นใยคาร์บอนเหล่านี้ยังไม่ถูกยอมรับว่าเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์และยังไม่มีการศึกษากันอย่างเป็นระบบ ท่อคาร์บอนที่ได้แสดงดังภาพที่ 1

Abrahamson *et al.* (1979) ได้แสดงผลงานการศึกษาคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยเส้นใยคาร์บอนที่ได้เตรียมโดยวิธีการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยเลเซอร์ในบรรยากาศของไนโตรเจน ภายใต้ความดันต่ำ

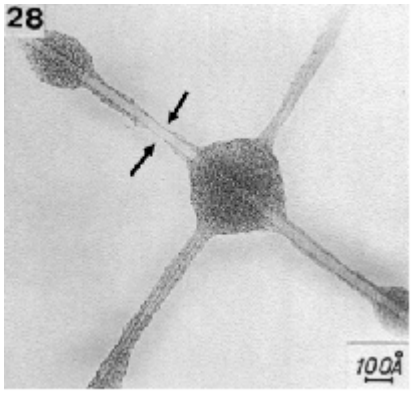
Kroto *et al.* (1985) ได้ทำการสังเคราะห์อัญรูป (Allotrope) ของคาร์บอนชนิดใหม่นอกเหนือไปจากเพชรและแกรไฟต์ โดยพัฒนาเทคนิคการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยเลเซอร์ในบรรยากาศของก๊าซฮีเลียม ทำให้ได้คลัสเตอร์ (Cluster) ของคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม หรือ C_{60} (หรือ Buckminsterfullerene) ซึ่งมีลักษณะคล้ายลูกฟุตบอล โดยมีอะตอมของคาร์บอนเรียงรายที่ผิว จับตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมด้านเท่า ห้าเหลี่ยมด้านเท่า และมีภายในกลวง ดังแสดงในภาพที่ 2

Kratschmer *et al.* (1990) ได้เสนอวิธีการเตรียม C_{60} โดยใช้วิธีการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge) ไปที่แท่งแกรไฟต์ในบรรยากาศของก๊าซฮีเลียมแทนการใช้เลเซอร์ ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้แท่งแกรไฟต์เป็นไอได้ง่าย พบว่าได้ C_{60} ในปริมาณที่มากกว่าวิธีของ Kroto และ Smalley

Iijima (1991) ได้ทำการสังเคราะห์ฟูลเลอรีน ด้วยทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้า แล้วพบว่าที่ขั้วแคโทดมีเขม่าเกิดขึ้น จึงได้นำเขม่าไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง ปรากฏว่าได้พบโครงสร้างของไฟเบอร์ที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวงและสมบูรณ์แบบที่สุดเท่าที่เคยพบมา โดยลักษณะของคาร์บอน

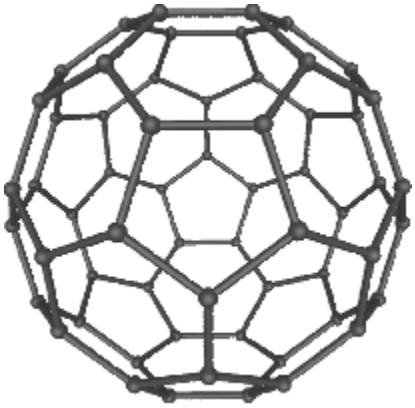
นาโนทิวบ์ที่เตรียมได้นั้นเป็นแบบผนังหลายชั้น (Multiwall carbon nanotubes) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3-10 นาโนเมตร และมีผนังท่อซ้อนกัน 2-50 ชั้น แสดงดังภาพที่ 3

Iijima and Ichihashi (1993) พบว่าวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยการระเหยด้วยกระแสไฟฟ้านั้น จะทำให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมากอยู่บริเวณขั้วแคโทด ส่วนคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวจะเกิดขึ้นในส่วนของก๊าซขณะที่ทำการสังเคราะห์ โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวที่สังเคราะห์ได้ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.75-0.92 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4



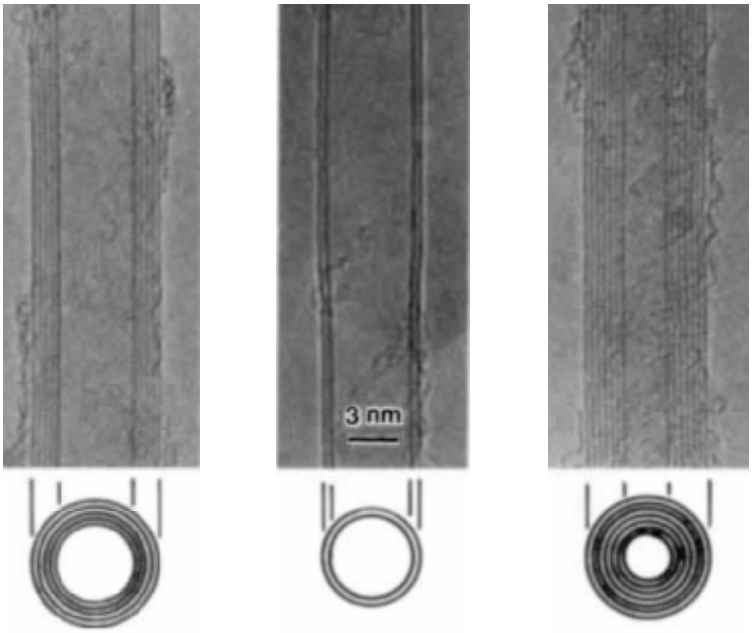
ภาพที่ 1 ภาพ TEM ของท่อคาร์บอนของ Endo ซึ่งพบว่ามีลักษณะคล้ายกับ คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs)

ที่มา: Oberlin *et al.* (1976)



ภาพที่ 2 โครงสร้างของ C_{60} หรือ Buckminsterfullerene

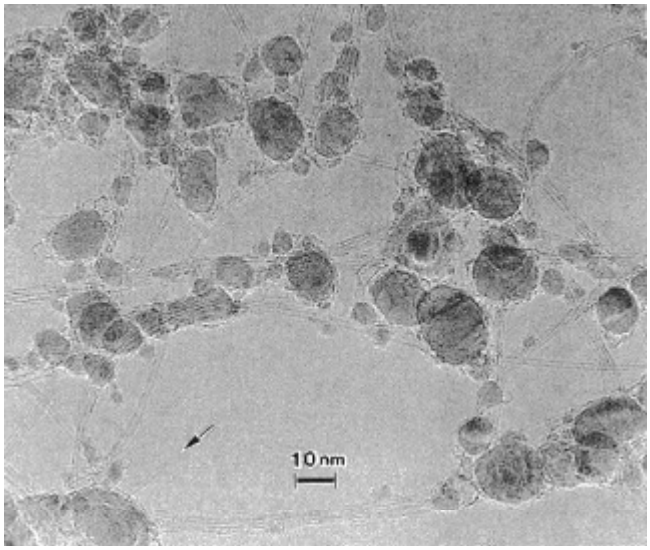
ที่มา: Kroto *et al.* (1985)



(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 3 ภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ค้นพบโดย Iijima โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้เป็นแบบผนังหลายชั้น (ก) ผนัง 5 ชั้น (ข) ผนัง 2 ชั้น และ(ค) ผนัง 7 ชั้น

ที่มา: Iijima (1991)



ภาพที่ 4 ภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ค้นพบโดย Iijima

ที่มา: Iijima and Ichihashi (1993)

2. โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

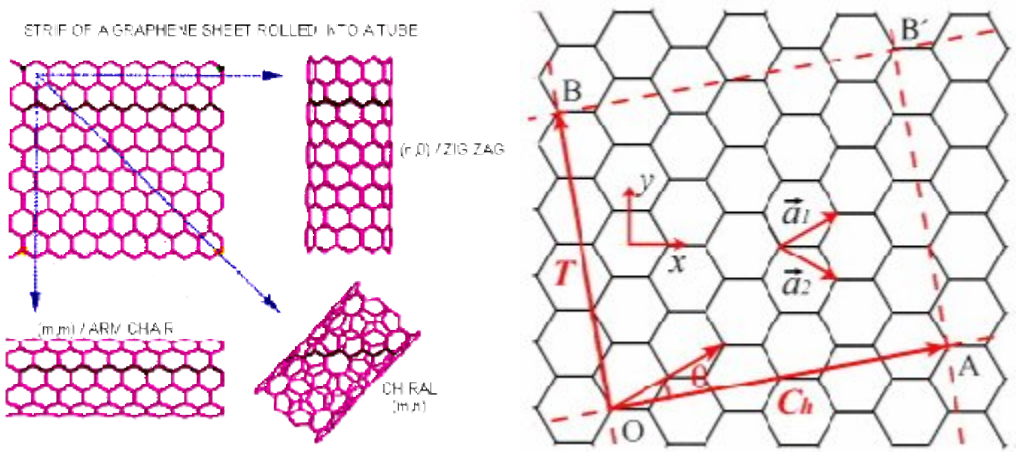
คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยทั่วไปแล้วประกอบด้วยแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนเป็นรูปทรงกระบอก มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (10^{-9} เมตร เท่ากับ 1 นาโนเมตร) แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น (MWNTs) ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ทั้งสองประเภทจะมีข้อได้เปรียบ และข้อเสียเปรียบแตกต่างกันสำหรับการประยุกต์ใช้งานต่างๆ (Meyyappen, 2005)

พันธะในคาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะเป็นแบบ sp^2 คาร์บอนนาโนทิวบ์จึงเปรียบเสมือนผลึกแกรไฟต์เล็กๆ รูปทรงกระบอก สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีโครงสร้างของผนังแบบหลายชั้น พบว่าระยะระหว่างชั้นมี 0.34 ถึง 0.36 นาโนเมตรโดยประมาณ ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างชั้นในแกรไฟต์ (Ebbesen, 1994)

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกที่มีปลายปิด ปลายที่ปิดนี้เกิดจากการที่คาร์บอนสร้างพันธะกันเป็นวง 5 เหลี่ยม และวง 6 เหลี่ยมผสมกัน คล้ายกับคาร์บอนที่สร้างพันธะใน C_{60} แต่จะสังเกตได้ว่า ปลายปิดนี้เป็นทรงกลม C_{60} เพียงครึ่งลูก

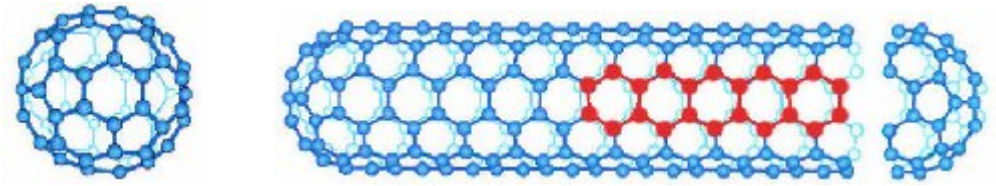
SWNTs มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงที่เกิดจากการม้วนเข้าด้วยกันของแผ่นแกรไฟต์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ภาพที่ 5 แสดงการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ไปตามแกนแนวสมมาตรซึ่งได้แก่ การม้วนตัวตามแนวแกน a1 หรือตามแนวแกน a2 จะได้โครงสร้างของ คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นแบบ zigzag (ภาพที่ 6ข) หรือ armchair (ภาพที่ 6ก) ตามลำดับ ถ้าแผ่นแกรไฟต์ม้วนตัวไปในทิศทางอื่นที่ไม่ใช่ตามแนวแกนสมมาตร (แกน a1 และ a2) เช่น การม้วนไปตามแนวแกน C_h จะได้โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นแบบ chiral (ภาพที่ 6ค) โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ zigzag และ armchair จะมีขนาดคงที่ แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ chiral มีได้หลายขนาด ขึ้นอยู่กับทิศทางการม้วนของแผ่นแกรไฟต์ (Meyyappen, 2005)

สำหรับ MWNTs นั้นจะมีความยาวเท่ากับ SWNTs แต่จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากกว่า โดยสามารถจะมีขนาดได้ใหญ่ถึงร้อยนาโนเมตร (ภาพที่ 7) และมีคุณสมบัติเฉพาะตัวคล้ายแกรไฟต์ แต่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้มากกว่า เนื่องจากมีผนังหลายชั้น (Meyyappen, 2005)

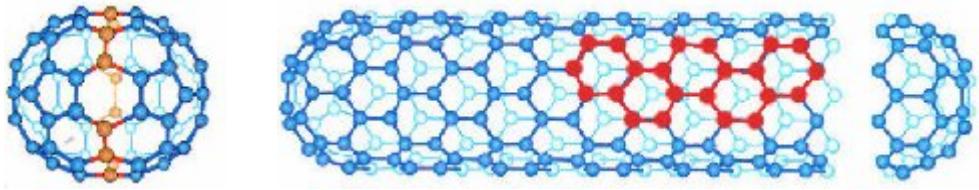


ภาพที่ 5 ลักษณะของแผ่นแกรไฟต์และทิศทางการม้วนของแผ่นแกรไฟต์เพื่อทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์โครงสร้างต่างๆ

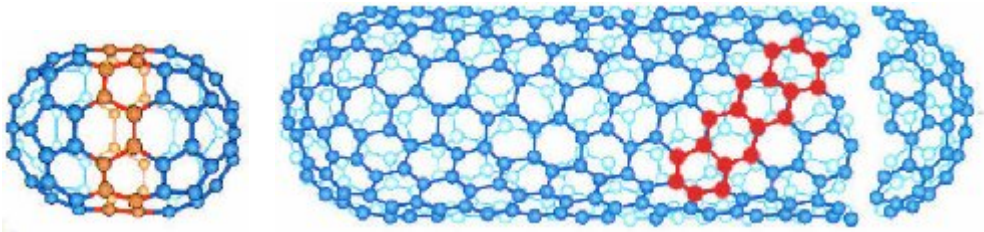
ที่มา: Meyyappen (2005)



(ก) Armchair



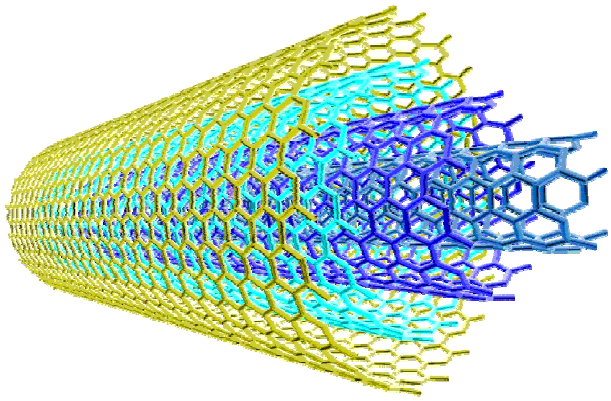
(ข) Zigzag



(ค) chiral

ภาพที่ 6 ลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบต่างๆ ก) Armchair ข) Zigzag และค) Chiral

ที่มา: McBride (2001)



ภาพที่ 7 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีผนังหลายชั้น (MWNTs)

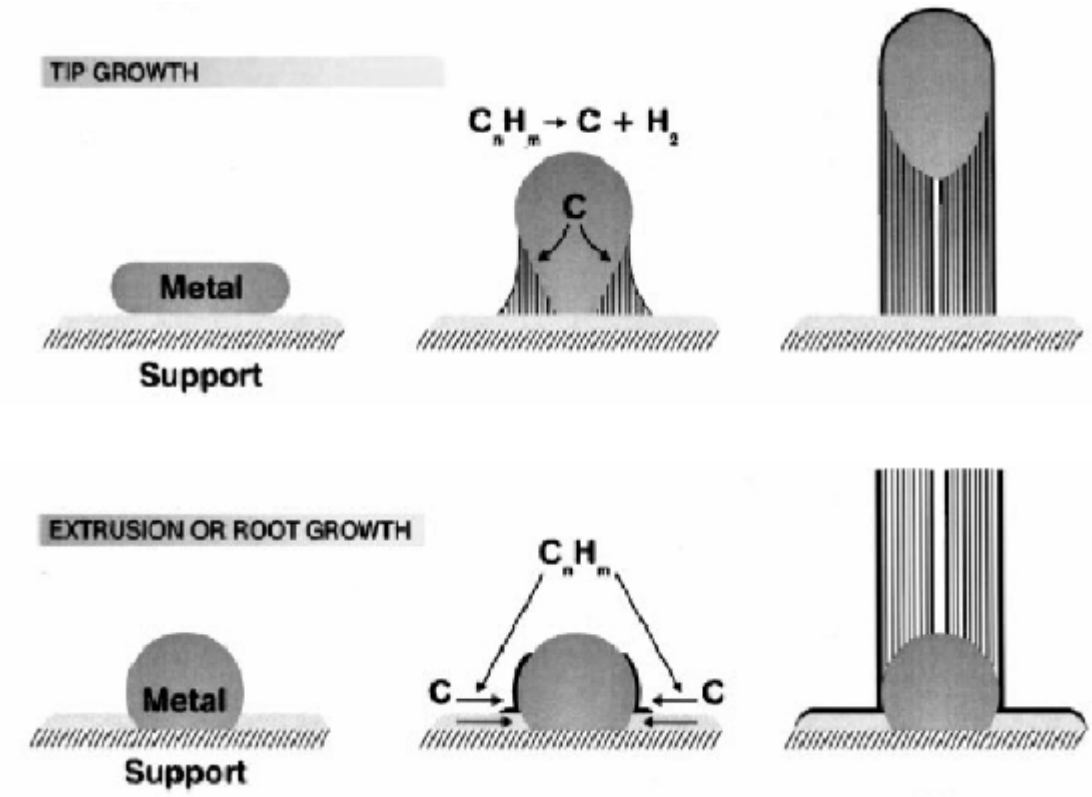
ที่มา: Daenen *et al.* (2003)

3. การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์

กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ สามารถจำแนกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามกรรมวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ คือ การปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge) ไปที่ขั้วแกรไฟต์ การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ และการใช้เทคนิค Chemical Vapor Deposition (CVD) บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น ตัวอย่างกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ทั้งสามวิธีดังกล่าว มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 การเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism)

กลไกการเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์เริ่มจาก การเติมอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ จากนั้นจะเกิดการสะสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนผิวหน้าของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา รวมกับอุณหภูมิที่สูงขณะทำการสังเคราะห์ ทำให้คาร์บอนและไฮโดรเจนแยกออกจากกัน โดยไอของคาร์บอนจะแพร่กระจายไปทุกทิศทุกทางบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา การสะสมของไอคาร์บอนจนกลายเป็นของแข็งที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดันให้อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกจากผิวของตัวรองรับและถูกยกตัวขึ้นอยู่ที่ปลายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังแสดงในภาพที่ 8 (ก) แต่ถ้าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาติดแน่นกับตัวรองรับ การแพร่ของไอคาร์บอนจะไม่สามารถดันอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาให้หลุดออกจากตัวรองรับได้ ดังนั้นคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติบโตขึ้นจะมีอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังแสดงในภาพที่ 8 (ข) (Daenen *et al.*, 2003)



ภาพที่ 8 ภาพแสดงกลไกการเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism) (ก) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Tip growth) และ (ข) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Extrusion or root growth)

ที่มา: Daenen *et al.* (2003)

3.2 การปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge)

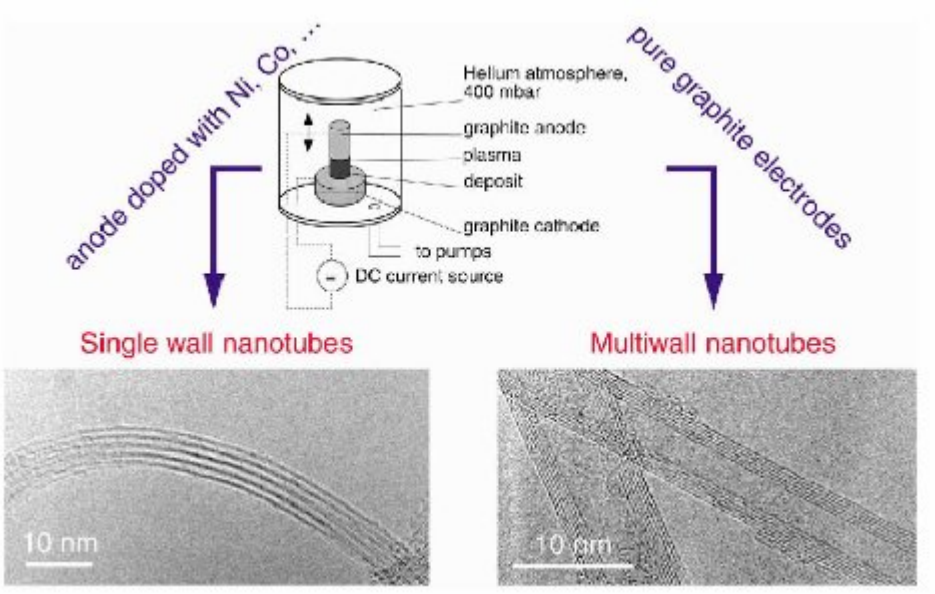
การปล่อยกระแสไฟฟ้าที่ขั้วแกรไฟต์ เป็นวิธีแรกที่ใช้ในการเตรียม C_{60} ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์ แต่คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนของเขม่าที่เกิดขึ้นในระหว่างการเตรียม

วิธีการเตรียมคือ ปล่อยไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 50-100 แอมแปร์ ใช้ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 โวลต์ และควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 2,000-3,000 องศาเซียลเซส ซึ่งทำให้เกิดไอพลาสมา

ร้อนระหว่างขั้วคาร์บอนทั้ง 2 ขั้ว อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโดยทั่วไปจะมีลักษณะดังภาพที่ 9 (โดยขั้วคาร์บอนนี้จะวางให้ห่างกันประมาณ 1 มิลลิเมตร และการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นจะกระทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ควบคุมความดันอยู่ที่ 50-70 มิลลิบาร์) จากนั้นจะเกิดการควบแน่นที่ขั้วคาโทด เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นขึ้นที่ขั้วคาโทด สำหรับการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย เช่น เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น (Iijima and Ichihashi, 1993) โดยที่ทั้งปริมาณและคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่างด้วยกัน เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันของก๊าซเฉื่อย ชนิดของก๊าซเฉื่อย เป็นต้น ซึ่งปกติแล้วคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.2-1.4 นาโนเมตร เนื่องจากความดันของก๊าซเฉื่อย และชนิดของก๊าซเฉื่อยจะมีผลต่อการแพร่ของโมเลกุลคาร์บอนดังนั้น ความดันและชนิดของก๊าซเฉื่อยจึงมีผลต่อจำนวนชั้นของแกรไฟต์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์นั่นเอง (Daenen *et al.*, 2003)

Ebbesen and Ajayan (1992) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วคาร์บอน 2 ขั้ว ภายใต้บรรยากาศของก๊าซฮีเลียม ใช้กระแสไฟฟ้าขนาด 100 แอมแปร์ ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 18 โวลต์ ขั้วแกรไฟต์ทั้ง 2 ขั้วห่างกันประมาณ 1 มิลลิเมตร หลังจากทำการทดลองเสร็จสิ้น พบแท่งทรงกระบอกขนาดใหญ่เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร อยู่ที่ขั้วแกรไฟต์ขั้วหนึ่ง ซึ่งภายในของแท่งทรงกระบอกเต็มไปด้วยท่อคาร์บอนขนาดเล็กและอนุภาคคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจำนวนมาก

Jones *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์บริสุทธิ์ 2 ขั้ว ภายใต้บรรยากาศของก๊าซผสมระหว่างฮีเลียมและไนโตรเจน ใช้กระแสไฟฟ้า 60 แอมแปร์ ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 10-30 โวลต์ พบว่าเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ขนาดเล็กได้ดีกว่าการสังเคราะห์ภายใต้ก๊าซฮีเลียมเพียงอย่างเดียว และพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้มีไนโตรเจนเข้าไปแทนที่คาร์บอนในโครงสร้าง



ภาพที่ 9 ภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge)

ที่มา: Iijima and Ichihashi (1993)

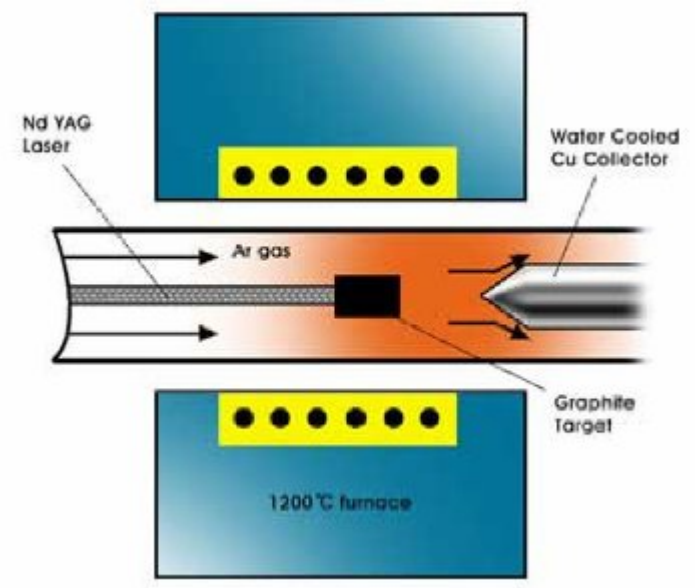
3.3 การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation technique)

เทคนิคนี้อาศัยแสงเลเซอร์ (Pulsed-laser vaporization) ทำให้เป้าคาร์บอนผสมโลหะกลายเป็นไอในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,100-1,200 องศาเซลเซียส และใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปไล่คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้ออกจากเตาเผาไปหล่อเย็นที่ตัวเก็บกัก (Collector) ทองแดงด้านนอกเตาเผา เทคนิคนี้ใช้โคบอลต์และนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs) และมีความเป็นระเบียบมากกว่าวิธีการแรก คือวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge) แต่มีข้อเสียคือต้นทุนการผลิตสูง

Guo *et al.* (1995) ได้สังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 10 การสังเคราะห์โดยอาศัยแสงเลเซอร์ไปทำให้แผ่นแกรไฟต์ (แกรไฟต์ที่ใช้ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น โคบอลต์หรือนิกเกิล) กลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยในเตาปฏิกรณ์ที่มีลักษณะเป็นท่อซึ่งควบคุมความดันไว้ที่ 500 ทอร์ ภายใต้บรรยากาศก๊าซฮีเลียมหรืออาร์กอน คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะเป็นชนิดผนังชั้นเดียว

แสงเลเซอร์ที่ใช้นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ แบบต่อเนื่อง (Continuous-laser) (Maser *et al.*, 1998) และแบบปล่อยเป็นจังหวะ (Pulsed-laser) (Yudasaka *et al.*, 1999) โดยแบบปล่อยเป็นจังหวะ (Pulsed-laser) ซึ่งจะใช้ความเข้มแสงมากกว่า

Scott *et al.* (2001) ได้สังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation technique) และศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปในแกรไฟต์ ได้แก่ โคบอลต์และนิกเกิล โดยพบว่าในขณะที่แสงเลเซอร์ทำให้แกรไฟต์ระเหยนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาก็เกิดการระเหยเช่นกัน และไอระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เองที่จะไปช่วยให้โมเลกุลของคาร์บอนมาเกาะกลุ่มกันทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังชั้นเดียว และในขณะเดียวกันก็ทำหน้าที่เปรียบเสมือนกรงที่จะไม่ให้เกิดปฏิกิริยาที่จะทำให้เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นขึ้นด้วย ดังนั้นคาร์บอนที่เตรียมได้จึงมีความยาวไม่มากนัก

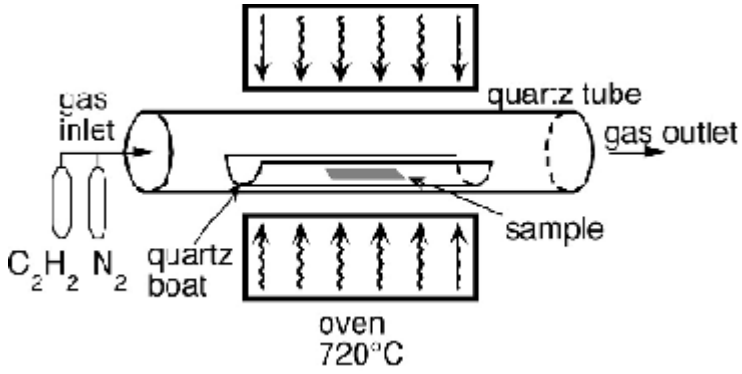


ภาพที่ 10 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation)

ที่มา: Daenen *et al.* (2003)

3.4 การใช้เทคนิค CVD บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น

จากการที่ทั้งสองเทคนิคข้างต้นมีปัญหาในเรื่องของการสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณมาก และได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีระเบียบนั้นทำได้ยาก เทคนิค Chemical vapor deposition (CVD) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีต้นทุนต่ำ โดยอาศัยการก่อรูปของคาร์บอนนาโนทิวบ์บนวัสดุรองรับ (substrate) เมื่อทำปฏิกิริยาของก๊าซผสมพวกไฮโดรคาร์บอน (เช่น ก๊าซอะเซทิลีน ก๊าซมีเทน หรือก๊าซเอทิลีน) และไนโตรเจนภายในเตาปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส สำหรับการผลิตคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น และ 900-1,200 องศาเซลเซียส สำหรับผลิตคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียว วิธีนี้สามารถควบคุมขนาดและความยาวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ง่าย โดยควบคุมอัตราการไหลของก๊าซและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ (Hernadi *et al.*, 2000) เทคนิคนี้ทำให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับแม่แบบที่ใช้ และสามารถนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคาร์บอนนาโนทิวบ์เพียงอย่างเดียวเท่านั้น การใช้วัสดุที่มีรูพรุนมาเป็นแม่แบบในการเติมคาร์บอนลงไปในโพรงก่อนจะทำการสกัดเอาแม่แบบออก ทำให้ได้คาร์บอนที่มีลักษณะเหมือนแม่แบบ ดังตัวอย่าง เช่น การใช้อะลูมินา (Sathreanranon, 2005) เป็นต้น ภาพที่ 11 แสดงแผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยเทคนิค CVD ซึ่งประกอบด้วยเตาปฏิกรณ์ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ สารตั้งต้นหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ไว้ตรงกลางของเตาปฏิกรณ์



ภาพที่ 11 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยเทคนิค CVD บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น

ที่มา: Daenen *et al.* (2003)

4. คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวบ์

4.1 คุณสมบัติทางกล (Mechanical properties)

เป็นที่ทราบกันดีว่าพันธะในคาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะเป็นแบบ sp^2 คาร์บอนหนึ่งอะตอมเชื่อมพันธะกับคาร์บอนอีกสามอะตอมในระนาบเดียวกันและอีกหนึ่งพันธะที่เหลือจะยึดกับระนาบถัดไป พันธะในระนาบเดียวกันของแกรไฟต์ มีความแข็งแกร่งมาก แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนักและเลื่อนไหลได้ ด้วยลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังกล่าวรวมถึงพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ยาวเพียง 0.14 นาโนเมตร จึงทำให้คาร์บอน แข็งแรงกว่าแกรไฟต์ ค่าความยืดหยุ่น (Young's modulus of elasticity) ของคาร์บอนนาโนทิวบ์มีค่าประมาณ 1,500-5,000 จิกะปาสคาล (Harris, 1999) ซึ่งมากกว่าเหล็กถึง 5 เท่า และค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) มีค่าอยู่ในช่วง 50 จิกะปาสคาล (Treacy *et al.*, 1996) ซึ่งมากกว่าเหล็กกล้าถึง 50 เท่า

วิธีการประเมินค่าความยืดหยุ่นนี้ทำได้หลายวิธีเช่น โดยอาศัย Thermal vibration หรือใช้ Scanning force microscopy ไปงอคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยยึดปลายหนึ่งไว้แล้ววัดการสั่นสะเทือนในสนามไฟฟ้า และมีการใช้ Atomic force microscopy (AFM) เพื่องอตรงกลางคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่วางอยู่บนรูพรุนขนาดนาโน เพื่อวัดค่าความยืดหยุ่น

4.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties)

คาร์บอนนาโนทิวบ์มีความสามารถด้านการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง และสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบโลหะและสารกึ่งตัวนำ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทิศทางของแนวการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนผนังของคาร์บอนนาโนทิวบ์ สมบัติเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจของคาร์บอนนาโนทิวบ์อีกอย่างหนึ่งคือ สามารถปล่อยอิเล็คตรอนจากปลายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ในสภาวะสุญญากาศได้ เมื่อวางอยู่ในสนามไฟฟ้าที่ใช้ค่าศักย์ต่ำๆ ประมาณ 1-3 โวลต์ (Wildoer *et al.*, 1998)

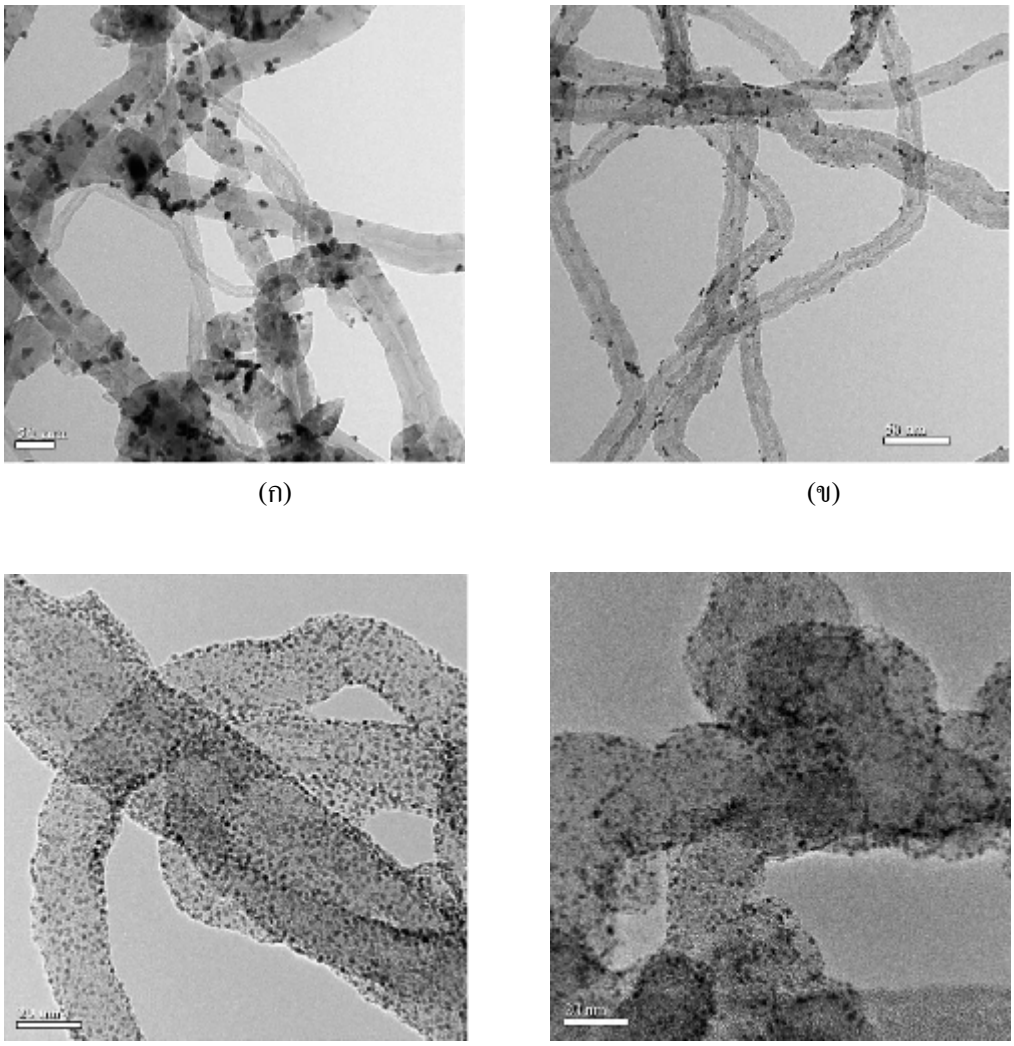
5. การประยุกต์ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ จึงมีผู้สนใจนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย จากคุณสมบัติทางกลพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความแข็งแรงต่อน้ำหนัก (Strength-to-weight ratio) สูงมากจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผสม (Composite material) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุเดิม และจากคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งตัวนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ขึ้นอยู่กับทิศทางการม้วนเป็นท่อของแผ่นแกรไฟต์ ดังนั้นจึงนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้ การประยุกต์ใช้ในแง่ต่างๆ มีดังนี้

5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

Chien and Jeng (2006) ได้นำคาร์บอนนาทิวบ์มาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับ โดยได้ทำการเติมโลหะแพลทินัม (Pt) และรูทิเนียม (Ru) เข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเติมโลหะทั้งสองชนิดเข้าไปพร้อมๆ กันทำให้อยู่ในรูปโลหะผสมระหว่างแพลทินัมและรูทิเนียม (alloy electrocatalysts) แต่เนื่องจากความแตกต่างของโลหะทั้งสองจึงได้มีการทำการปรับปรุงสาร (reducing agent) ที่ใช้อยู่เดิมคือ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, $C_2H_4(OH)_2$) โดยการเติมโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟต์ (sodium hydrogensulfite, $Na_2S_2O_5$) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป (calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$) พบว่าขนาดของอนุภาคของโลหะทั้งสองที่เติมลงไปมีความสม่ำเสมอมาก และมีการกระจายตัวที่ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารชนิดอื่นๆ

Li and Hsing (2006) ได้ทำการเติมโลหะแพลทินัม (Pt) เข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยทำการออกซิไดซ์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยกรดไนตริกและกรดผสมระหว่างกรดไนตริกกับซัลฟุริก ซึ่งทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันจำนวนมากที่ผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ทำให้สามารถจับกับคลัสเตอร์ของแพลทินัมได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเติมโลหะแพลทินัม 3 วิธี คือ อิมเพรคเนชัน (impregnation method) การตกตะกอน (precipitation method) และ การทำให้เสถียรด้วยสารลดแรงตึงผิว (surfactant-stabilized method) ซึ่งวิธีที่ดีที่สุดที่พบในงานวิจัยนี้คือ การทำให้เสถียรด้วยสารลดแรงตึงผิว โดยวิธีนี้ทำให้อนุภาคของโลหะแพลทินัมกระจายตัวได้ดีและมีขนาดของอนุภาคสม่ำเสมอ (การกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบๆ) ซึ่งค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับวิธีนี้คือ 7.0-9.5 ดังแสดงผลในภาพที่ 12



(ก) (ข)

(ค) (ง)

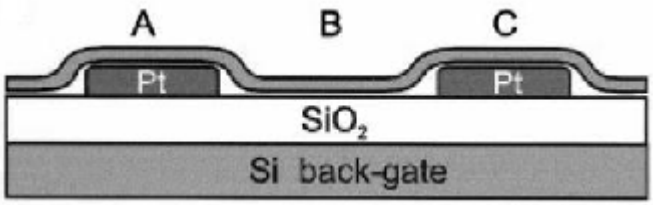
ภาพที่ 12 ผลการเติมโลหะแพลทินัมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี (ก) อิมเพรคเนชัน (Impregnation method) (ข) พรีซิพทิเทชัน (Precipitation method) และ (ค) เซอร์แฟคแตนท์-สเตบิไลซ์ (Surfactant-stabilized method) ส่วนภาพ (ง) เป็นการเติมโลหะแพลทินัมเข้าไปในคาร์บอนแบล็คโดยใช้วิธีเซอร์แฟคแตนท์-สเตบิไลซ์ (Surfactant-stabilized method)

ที่มา: Li and Hsing (2006)

5.2 ทรานซิสเตอร์ (Transistor)

ทรานซิสเตอร์เป็นอุปกรณ์อิเลคทรอนิกส์ซึ่งมีรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ PN จำนวน 2 ตำแหน่ง จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ทรานซิสเตอร์รอยต่อไบโพลาร์ (Bipolar juntion transistor, BJT) โครงสร้างของทรานซิสเตอร์ประกอบด้วย สารกึ่งตัวนำ 2 ชนิด ประกบกัน 3 ชั้นวางสลับกัน ระหว่าง สาร P (P-type) และ สาร N (N-type) จากนั้นต่อขาออกมาใช้งานลักษณะการซ้อนกันนี้ ถูกนำมาแบ่งเป็นชนิดของทรานซิสเตอร์

Tans *et al.* (1998) ได้นำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์ โดยการนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวมาต่อเข้ากับขั้วโลหะ 2 ขั้วดังแสดงในภาพที่ 13 โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปที่ขั้วโลหะ คาร์บอนนาโนทิวบ์จะเปลี่ยนสถานะการนำไฟฟ้าเป็นฉนวน



ภาพที่ 13 ภาพการนำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์ (transistor)

ที่มา: Tans *et al.* (1998)

5.3 เซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซ (Gas sensor)

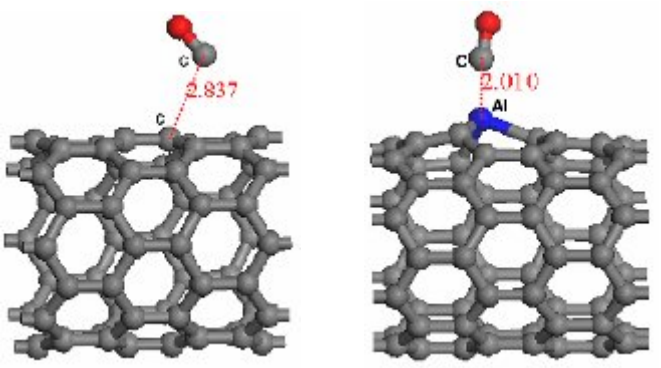
Kong *et al.* (2000) ได้นำคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวมาตรวจจับก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_2) ซึ่งจะทำให้ค่าความต้านไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้น และพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความว่องไวในการตรวจจับก๊าซได้ดีกว่าสารที่ใช้เป็นตัวตรวจจับชนิดอื่นที่อุณหภูมิห้อง

Valentini *et al.* (2004) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสัมผัสกับก๊าซชนิดต่างๆ โดยนำคาร์นาโนทิวบ์มาตรวจจับก๊าซ ได้แก่ ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_2) คาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) และก๊าซแอมโมเนีย (NH_3) พบว่าค่าความต้านทาน

ไฟฟ้าลดลงเมื่อสัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ และจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับก๊าซก๊าซแอมโมเนีย ส่วนก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าคงที่ ซึ่งทำให้สรุปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ และค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้จะเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลก๊าซ โดยทั่วไปแล้วคาร์บอนนาโนทิวบ์จะแสดงคุณสมบัติเป็น p-type ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน หากโมเลกุลของก๊าซมีคุณสมบัติในการให้อิเล็กตรอน คาร์บอนนาโนทิวบ์ก็จะทำการรับอิเล็กตรอนและจะทำให้ช่องว่าง (hole) ในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ลดลง จึงทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามหากโมเลกุลของก๊าซมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้มากกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แล้ว ก็จะส่งผลให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนอิสระบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปและทำให้เกิดช่องว่างสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้นจึงทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้ลดลง

Ding *et al.* (2007) ได้นำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่นำมาศึกษาได้สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) เป็นแม่แบบ ซึ่งพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ยังไม่ได้ทำการเติมโลหะพาลาเดียม (Pd) จะไม่สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ แต่เมื่อทำการเติมโลหะพาลาเดียมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์แล้วจะสามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ในระดับปานกลาง โดยต้องมีก๊าซไฮโดรเจนอยู่อย่างน้อย 100 ppm ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์ของก๊าซไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิห้อง

Wang *et al.* (2007) ได้ศึกษาการดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียว (SWNTs) พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงทำการเติมโลหะอะลูมิเนียม (Al) ลงไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งจะช่วยให้สามารถดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีขึ้น ดังในภาพที่ 14 ซึ่งแสดงถึงระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ทั้งที่เติมและไม่ได้เติมโลหะอะลูมิเนียม



(ก) (ข)

ภาพที่ 14 ระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะ (ข) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมโลหะอะลูมิเนียม

ที่มา: Wang *et al.* (2007)

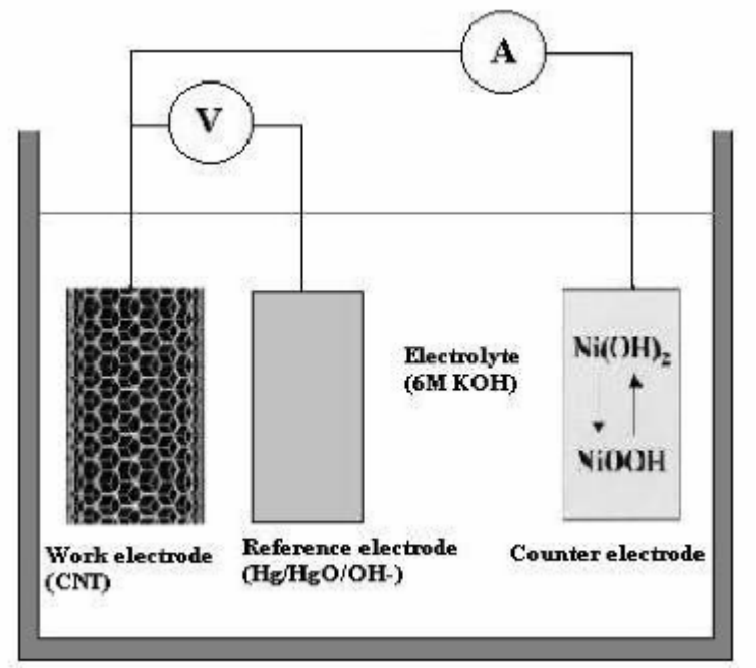
5.4 ตัวเก็บพลังงาน (Energy Storage)

เป็นที่ทราบกันดีว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ 2 วิธีคือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) (Riestenberg, 2002) การดูดซับทางกายภาพของไฮโดรเจนเกิดขึ้นภายในคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์จะกักโมเลกุลของไฮโดรเจนไว้ภายในท่อหรือบริเวณช่องว่างระหว่างท่อ ส่วนการดูดซับทางเคมีจะแตกต่างจากการดูดซับทางกายภาพคือ จะมีการดูดซับไฮโดรเจนในรูปของไฮโดรเจนอะตอม คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวจะมีสมบัติในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ดีกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวมีพื้นที่ผิวมากกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นและการผลิตคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียวในปัจจุบันสามารถควบคุมขนาดได้

นอกจากนี้การเติมโลหะอัลคาไลน์ลงในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นจะทำให้การดูดซับไฮโดรเจนที่สภาวะบรรยากาศเพิ่มขึ้น โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้นที่เติมโพแทสเซียมจะสามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้เพิ่มขึ้น 14 เปอร์เซ็นต์ (Chen *et al.*, 1999) แต่การดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องจะไม่ค่อยเสถียร ขณะที่การเติมลิเทียมจะสามารถดูด

ซับก๊าซไฮโดรเจนได้เพิ่มขึ้น 20 เปอร์เซ็นต์ และมีความเสถียรมากกว่า แต่การดูดซับและคายซับจะต้องทำที่อุณหภูมิสูงประมาณ 473-673 เคลวิน

ค่าความจุในการเก็บไฮโดรเจน สามารถวิเคราะห์ได้จากค่าเฉลี่ยของไฟฟ้าเคมีของเซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ซึ่งวัดในสารละลายอิเล็คโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 15 ในระหว่างกระบวนการอัดไฟ น้ำในอิเล็คโทรไลต์จะแตกตัวและอะตอมของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับที่ขั้วนาโนคาร์บอนและเมื่อกระบวนการเปลี่ยนเป็นการจ่ายไฟ อะตอมของไฮโดรเจนที่ขั้วนาโนคาร์บอนจะมารวมตัวกับไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลายอิเล็คโทรไลต์กลายเป็นน้ำอีกครั้ง (Daenen *et al.*, 2003)



ภาพที่ 15 แผนภาพวัฏจักรการอัดไฟและการจ่ายไฟของการวิเคราะห์ความจุในการเก็บก๊าซไฮโดรเจน

ที่มา: Daenen *et al.* (2003)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์

1.1 เครื่องสังเคราะห์แบบ CVD ดังภาพที่ 16

1.2 แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ดังภาพที่ 17 (ก) หนา 60 ไมโครเมตร และมีรูพรุนขนาด 200 นาโนเมตร ดังภาพที่ 17 (ข)

1.3 เตาเผาไฟฟ้าที่มีอุณหภูมิภายนอก 1,000-1,200°C และเครื่องควบคุมอุณหภูมิ

1.4 ใยแก้วควอตซ์ใช้เป็นตัวรองรับแผ่นฟิล์มอะลูมินาในเตาเผา

1.5 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ ของบริษัท Aalbong รุ่น GFC171S

1.6 วาล์วควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ

1.7 เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลางใช้สำหรับแยกสาร (Centrifugal separation)

1.8 เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง

1.9 ท่อปฏิกรณ์ (Reactor) ใช้สำหรับบรรจุแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มขณะทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์

1.10 ชุดกล่องทดสอบความต้านทาน

1.11 แผ่นกระจก (Cover glass) ใช้เป็นตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อนำไปบรรจุในชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า

1.12 เส้นลวดทองแดง ใช้ในการเชื่อมต่อระหว่างคาร์บอนนาโนทิวบ์และมัลติมิเตอร์

1.13 ซิลิโคน ใช้ทาบริเวณข้อต่อของชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าเพื่อป้องกันการรั่วซึมของก๊าซ

2. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.1 Transmission Electron Microscope (TEM) ของบริษัท JEOL รุ่น TEM-2010

ในงานวิจัยนี้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายระดับนาโนเมตร เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร การใช้เครื่อง TEM จะทำให้เห็นถึงลักษณะโครงสร้างภายในของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ในลักษณะที่

เป็นภาพ 2 มิติ เช่น ความสมบูรณ์ของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ ความหนาของผนังท่อ และจำนวนชั้นของแกรไฟต์ที่เกิดขึ้น เป็นต้น

2.2 Scanning Electron Microscope (SEM) ของบริษัท JEOL

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ในการดูลักษณะผิวภายนอกของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากใช้ดูรูปร่างลักษณะภายนอกดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้กำลังขยายที่สูงมากเท่ากับการดูโครงสร้างภายในดังเช่นเทคนิค TEM

2.3 มัลติมิเตอร์ (Multimeter) ของบริษัท Digicon รุ่น DM-879

ในงานวิจัยนี้จะใช้มัลติมิเตอร์ในการตรวจวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ซึ่งสามารถเชื่อมต่อมัลติมิเตอร์เข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อทำการเก็บค่าได้ตามช่วงเวลาที่กำหนด

2.4 Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) มักจะเรียกกันอย่างสั้นๆว่า ICP โดยเทคนิคนี้เป็น เทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุพร้อมกัน (Multi-element) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องมือ ICP ในการวิเคราะห์ธาตุที่ได้ทำการเติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์

3. วัตถุดิบและสารเคมี

3.1 ก๊าซไนโตรเจน (N_2 99.99%) บริษัทไทยอินดัสเตรียล จำกัด (มหาชน)

3.2 ก๊าซอะเซทิลีน (C_2H_2 99.5%) บริษัทไทยอินดัสเตรียล จำกัด (มหาชน)

3.3 สารประกอบ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Pt 38 %) บริษัท Fluka

3.4 สารประกอบ $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Ru 41 %) บริษัทเอเชีย แปซิฟิก สเปเชียลตี เคมีคอล จำกัด

3.5 สารประกอบ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Ni 97 %) บริษัท Ajax Fine chem

3.6 สารประกอบ $NaBH_4$ (97%) บริษัทเอเชีย แปซิฟิก สเปเชียลตี เคมีคอล จำกัด

3.7 ก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO 93%) บริษัทไทยอินดัสเตรียล จำกัด (มหาชน)

วิธีการวิจัย

วิธีการวิจัยแบ่งเป็น 3 ส่วนคือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี chemical vapor deposition (CVD) ส่วนที่สอง เป็นการเติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลงในคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ และส่วนสุดท้ายคือการทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีการเติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาแล้ว ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดก๊าซ (gas sensor) ต่อไป

1. การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์

ขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นแบบในการสังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการ Chemical vapor deposition ด้วยเครื่องมือที่แสดงในภาพที่ 16 ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

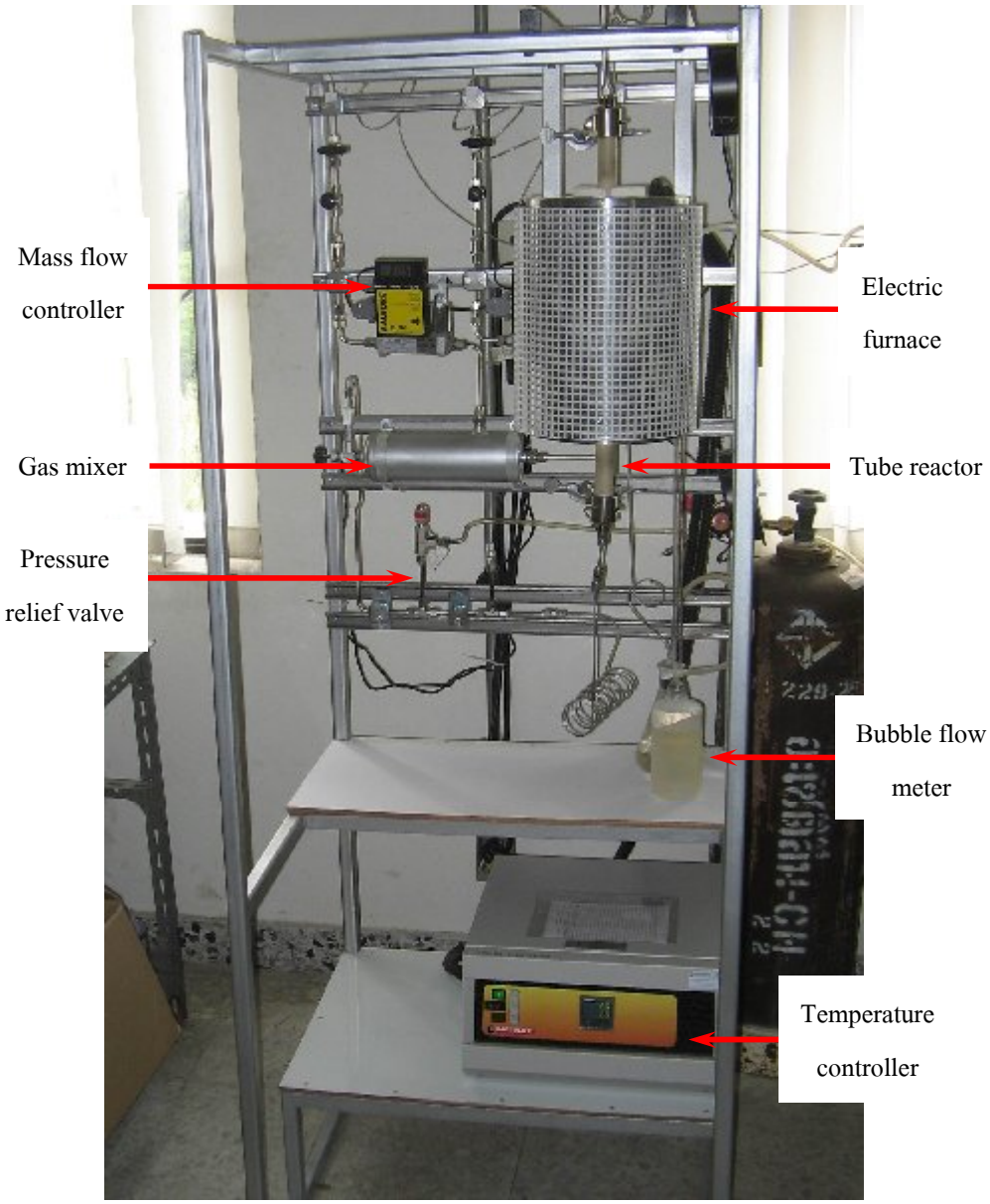
1.1 นำใยแก้วควอตซ์ และแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มที่มีรูพรุนขนาด 200 นาโนเมตร ใส่ลงในเครื่องทำปฏิกรณ์แบบท่อ ตามลำดับ

1.2 ใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน (20 มิลลิลิตร/นาที) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน

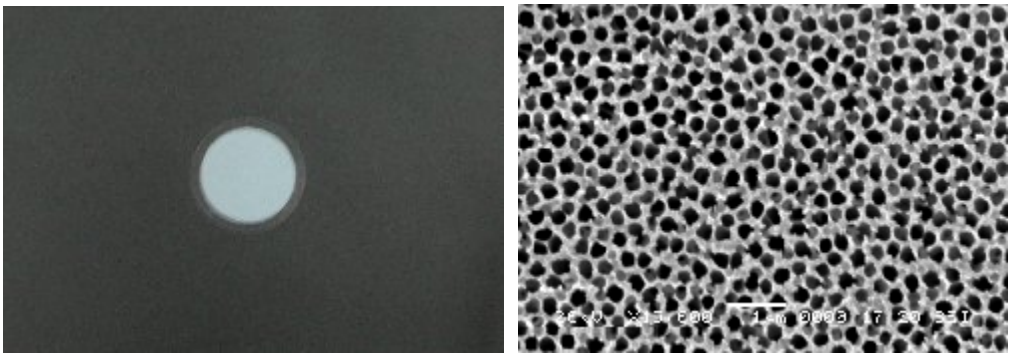
1.3 เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จากอุณหภูมิห้องจนกระทั่งถึง 750 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 7 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที เมื่ออุณหภูมิคงที่ ทำการเปิดก๊าซอะเซทิลีนและก๊าซไนโตรเจนให้ระบบ โดยมีอัตราการไหล 2 มิลลิกรัมต่อนาที และ 20 มิลลิกรัมต่อนาที ตามลำดับ ซึ่งในขั้นตอนนี้ก๊าซอะเซทิลีนและก๊าซไนโตรเจนจะเข้าไปผสมกันที่ gas mixer ทำให้สัดส่วนระหว่างก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอะเซทิลีนเป็น 9:1 ให้ทำปฏิกิริยาจนกระทั่ง 150 นาที จึงปิดก๊าซอะเซทิลีน

1.4 ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ โดยให้ก๊าซที่อยู่รอบๆ เป็นก๊าซไนโตรเจน

1.5 คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะถูกเก็บไว้ในขวดแก้วปิดฝาสนิท เพื่อป้องกันการสัมผัสกับสิ่งปนเปื้อนภายนอก



ภาพที่ 16 เครื่องสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ CVD



(ก) (ข)

ภาพที่ 17 แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) (ก) ขนาดของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ข) ภาพจากเทคนิค SEM

2. การเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์โดยการเติมโลหะแพลทินัม ขนาดนาโนเข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

ในที่นี้ใช้โลหะแพลทินัม เติมเข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ยังไม่ได้นำเอาแผ่นพิมพ์อลูมินัมออก ซึ่งเรียกว่า เซลคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) และดำเนินการดังนี้

2.1 เตรียมสารละลาย $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ในเอทานอล ที่อัตราส่วน 10 มิลลิกรัม ต่อ 1 มิลลิลิตร แช่เซลคอมโพสิตคาร์บอนนาโนทิวบ์-อะลูมินัมออกไซด์ปริมาณ 0.1 กรัม ในสารละลายที่เตรียมไว้ 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซในโตรเจน

2.2 นำเซลคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ที่เติมโลหะแพลทินัมแล้วไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซในโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแช่ในสารละลาย $NaBH_4$ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมตร 200 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วกรองเอาเซลคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ที่เติมแพลทินัมแล้วออก นำไปล้างด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปอบให้แห้งอีกครั้ง ในบรรยากาศของไนโตรเจน สารที่ได้จะเรียกว่า แพลทินัมคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (Pt-CNTs/AAO)

2.3 ทำการทดลองตามข้อ 2.1 และ 2.2 โดยเปลี่ยนโลหะที่ทำการเติมลงไปโดยใช้ $RuCl_3 \cdot xH_2O$ และ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาถึงผลการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับโลหะแพลทินัม รูทิเนียม และนิกเกิล ที่ได้ทำการเติมเข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยทำการเปรียบเทียบกับผลของการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเมื่อโลหะทั้งสามชนิดสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ และเลือกโลหะนิเกิลมาทำการศึกษาต่อ เนื่องจากนิกเกิลให้ผลการตอบสนองที่ดีในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เช่นเดียวกับโลหะแพลทินัม แต่มีราคาที่ถูกกว่ามาก ดังนั้นผลการวิจัยที่ต้องการศึกษาต่อไปคือเมื่อทำการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์จะมีผลอย่างไรต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ จากตัวอย่างการเติมโลหะนิกเกิลในข้างต้นนั้น มีค่านิกเกิลอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวบ์คิดเป็นร้อยละ4 ดังนั้นจึงได้มีการเปลี่ยนค่าร้อยละของนิกเกิลที่เติมเข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นร้อยละ 1, 10 และ15 ตามลำดับ

3. การทดสอบคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO)

การตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในขั้นตอนนี้จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ที่ได้ทำการเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงไปในโครงสร้างแล้ว โดยจะให้สัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในชุดทดสอบดังภาพที่ 18 วิธีการทดลองโดยใช้แพลทินัมคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (Pt-CNTs/AAO) มีดังนี้

3.1 นำ Pt-CNTs/AAO มายึดด้วยเส้นลวดทองแดง 2 เส้นให้แน่นโดยไม่ให้เส้นลวดทองแดงทั้ง 2 เส้นสัมผัสกัน

3.2 วาง Pt-CNTs/AAO ที่ยึดด้วยเส้นลวดทองแดงที่ได้จากข้อ 3.1 บนแผ่นกระจก จากนั้นนำ Pt-CNTs/AAO พร้อมแผ่นกระจกนี้ไปใส่ในชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าซึ่งได้ต่อเข้ากับมัลติมิเตอร์ไว้แล้ว

3.3 เปิดเครื่องมัลติมิเตอร์โดยปรับปุ่มไปที่การวัดค่าความต้านทาน โดยมัลติมิเตอร์นี้จะต่ออยู่กับคอมพิวเตอร์ซึ่งบันทึกผลค่าความต้านทานทุกๆ 60 วินาที

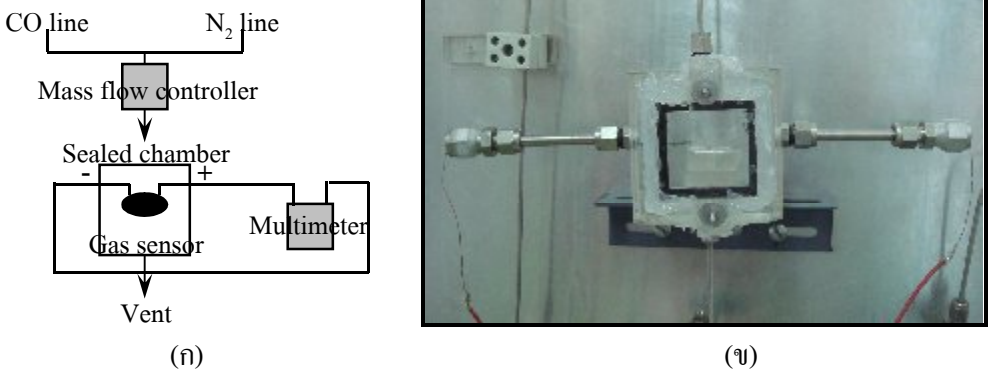
3.4 เปิดก๊าซไนโตรเจนโดยปรับให้มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าสู่ชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า รอจนกระทั่งค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าคงที่ จึงปิดก๊าซไนโตรเจน และเตรียมที่จะเปิดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ต่อไป

3.5 เปิดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าสู่ชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า รอจนกระทั่งค่าความต้านทานมีค่าคงที่ เมื่อค่าความต้านทานมีค่าคงที่แล้วจึงปิดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้พบว่าเวลาที่ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าคงที่อยู่ที่ประมาณ 2 ชั่วโมง

3.6 เปิดก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าสู่ชุดทดสอบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าอีกครั้งเพื่อดูการคายซับของ Pt-CNTs/AAO ซึ่งในขั้นตอนนี้ใช้เวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการปิดก๊าซไนโตรเจน

3.7 นำค่าความต้านทานไฟฟ้าที่บันทึกไปทำการแสดงผลในรูปของกราฟเพื่อเปรียบเทียบและวิเคราะห์ข้อมูลต่อไป

3.8 ทำการทดลองเช่นเดิมโดยเปลี่ยนจาก Pt-CNTs/AAO ที่ใช้เป็น Ru-CNTs/AAO และ Ni-CNTs/AAO ตามลำดับ

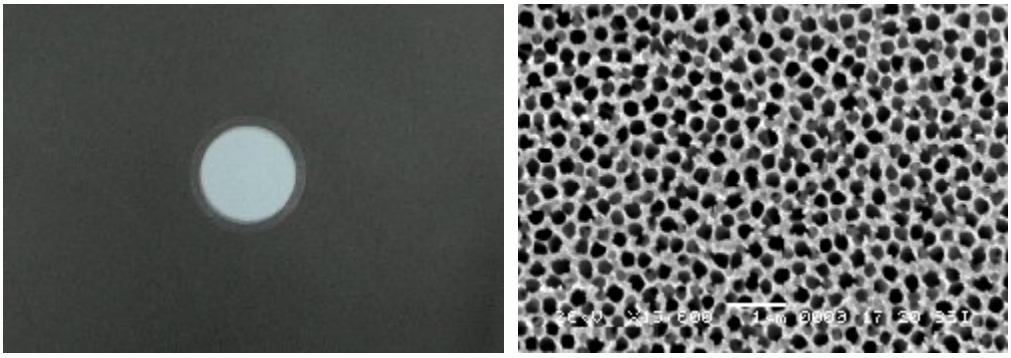


ภาพที่ 18 ชุดเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO)
(ก) แผนภาพเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO)
(ข) ภาพเครื่องตรวจวัดการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO)

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

1. คุณสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในงานวิจัยนี้ ได้มีการใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับ ดังแสดงในภาพที่ 19 (ก) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร หนา 60 ไมโครเมตร รูพรุนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 นาโนเมตร ดังแสดงดังภาพที่ 19 (ข) และมีความหนาแน่นของรูพรุนประมาณ 1×10^{15} รูพรุนต่อตารางเซนติเมตร โดยจะเห็นได้ว่ารูพรุนมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอกัน จึงทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดสม่ำเสมอเช่นเดียวกับขนาดของรูพรุน ซึ่งก็คือมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 นาโนเมตร เช่นกัน

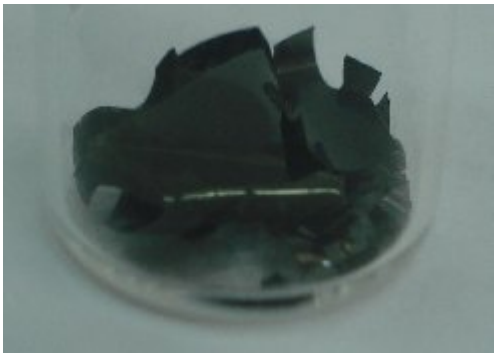


(ก) (ข)

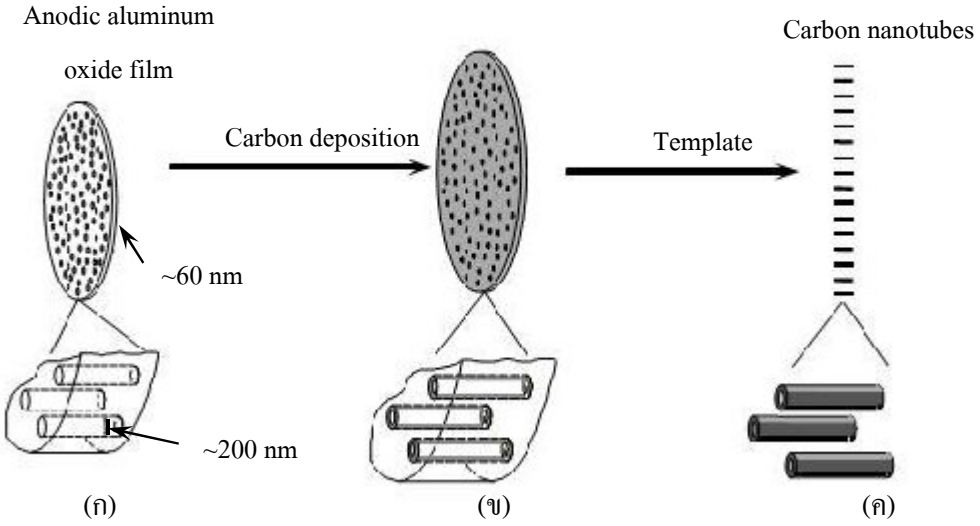
ภาพที่ 19 แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (AAO) (ก) ขนาดของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม (ข) ภาพจากเทคนิค SEM

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการ chemical vapor deposition ซึ่งใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ให้ทำปฏิกิริยา 150 นาที คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะเรียกว่า สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) ซึ่งจะถูกเก็บในขวดแก้วมิดชิดเพื่อป้องกันการปนเปื้อนจากสภาวะแวดล้อมภายนอกแสดงในภาพที่ 20 และภาพที่ 21 เป็นขั้นตอนของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ซึ่งมีแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับ ดังนั้นจะสังเกตได้ว่าขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้มีลักษณะเป็นท่อปลายเปิด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม

ซึ่งนั่นก็คือ เท่ากับ 200 นาโนเมตร และมีความยาวของท่อเท่ากับความหนาของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มคือ เท่ากับ 60 ไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 22



ภาพที่ 20 ภาพแสดงคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ซึ่งจะถูกเรียกว่า สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite)

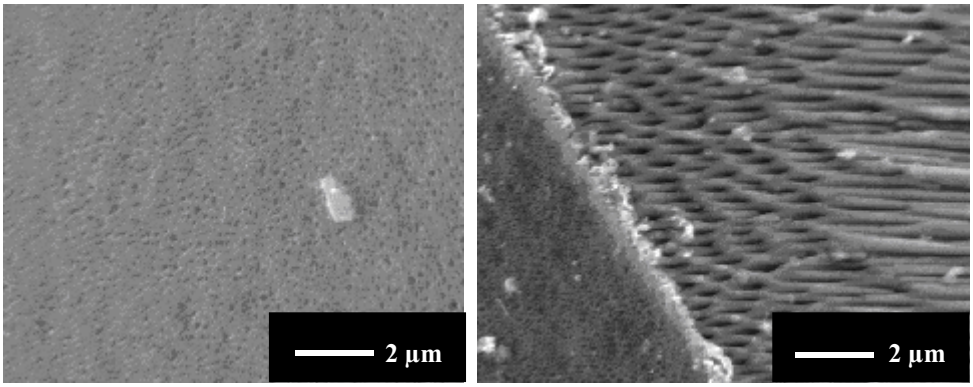


ภาพที่ 21 ภาพจำลองการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม

(ก) ภาพจำลองรูพรุนของแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์ม

(ข) ภาพจำลองการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูพรุน

(ค) ภาพจำลองเมื่อนำแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มออกไปแล้ว



(ก) (ข)

ภาพที่ 22 สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) จากเทคนิค SEM (ก) เป็นภาพถ่ายจากด้านบน และ (ข) เป็นภาพถ่ายจากด้านข้าง

จากภาพที่ 23 จะเห็นได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงมาก มีผนังเรียบ และเกิดเป็นท่อทรงกระบอกอย่างสมบูรณ์ โดยท่อทรงกระบอกที่ได้มีลักษณะเป็นท่อตรง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของชั้นแกรไฟต์ที่สม่ำเสมอ และภาพที่ 23 (ข) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 300 นาโนเมตร ซึ่งปกติแล้วการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยผ่านกระบวนการ CVD โดยทั่วไปนั้นจะทำให้ได้ท่อคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นท่อตรงน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับอีกสองวิธี คือ การปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge) และวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation technique) ซึ่งนี่เองที่ถือเป็นข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยกระบวนการ CVD ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มมาเป็นตัวรองรับ ซึ่งทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะเป็นท่อตรง ผนังเรียบ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอเท่ากันโดยตลอด

ความหนาของผนังคาร์บอนนาโนทิวบ์และจำนวนชั้นของแกรไฟต์ที่เรียงตัวกันอยู่นั้นสามารถประมาณได้จากภาพ TEM โดยเปรียบเทียบจากความยาวของสเกลบาร์ในภาพ นำไปหารด้วยระยะระหว่างชั้นของแกรไฟต์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร ผลลัพธ์ที่คำนวณได้จะต้องทำการบวกเพิ่มอีก 1 ชั้น จึงจะทำให้ได้จำนวนชั้นที่แท้จริงของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ จากภาพที่ 24 ความหนาของผนังท่อเมื่อเปรียบเทียบกับความยาวของสเกลบาร์ในภาพมีค่าประมาณ 37 นาโนเมตร ดังนั้นจำนวนชั้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์จึงมีค่าประมาณ (37/0.34) +1 หรือมีค่าเท่ากับ 110 ชั้น ดังนั้นสามารถบอกได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD บนแผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (MWNTs)

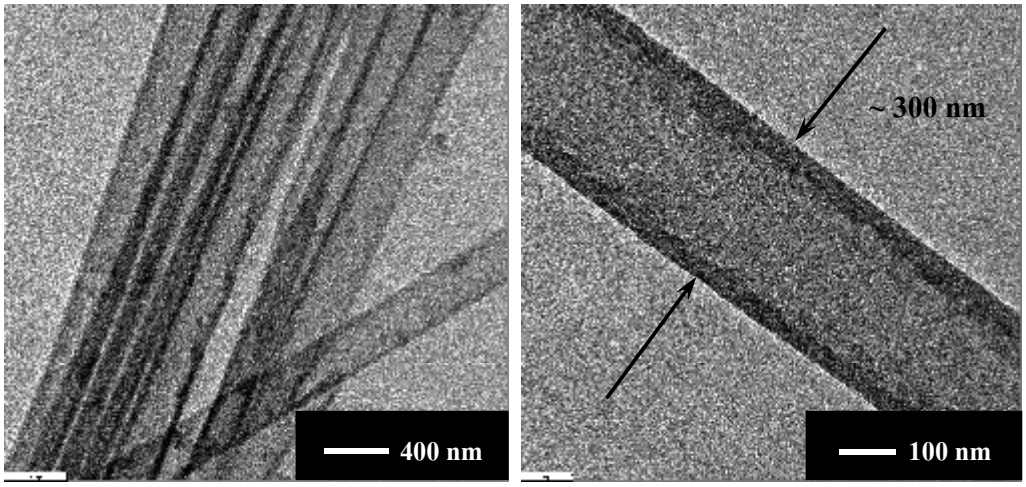
หมายเหตุ วิธีการประมาณจำนวนชั้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์

1) ใช้ไม้บรรทัดอ่านค่าความยาวของบริเวณที่ต้องการวัดค่า

2) นำมาหารด้วยความยาวของสเกลบาร์ที่วัดด้วยไม้บรรทัดแล้วคูณด้วยค่าความยาวของสเกลบาร์

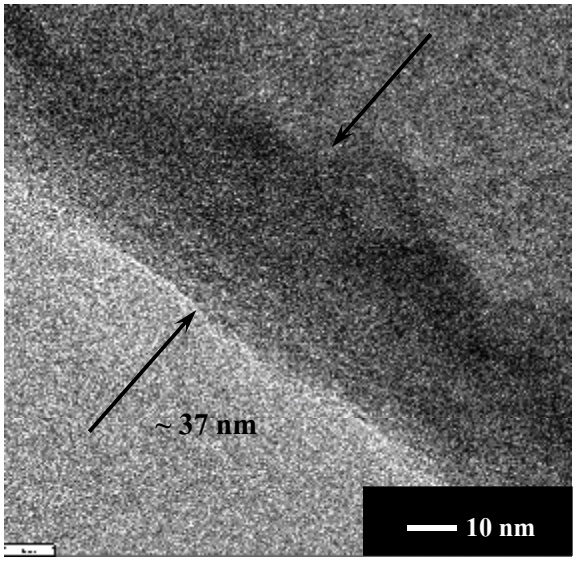
3) จากนั้นหารด้วย 0.34 คือระยะห่างที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดระหว่างชั้นของแกรไฟต์

4) นำค่าที่ได้จากข้อ 3 หลังจากปรับค่าแล้วบวกด้วย 1 จะได้คำตอบเป็นจำนวนชั้นของผนัง



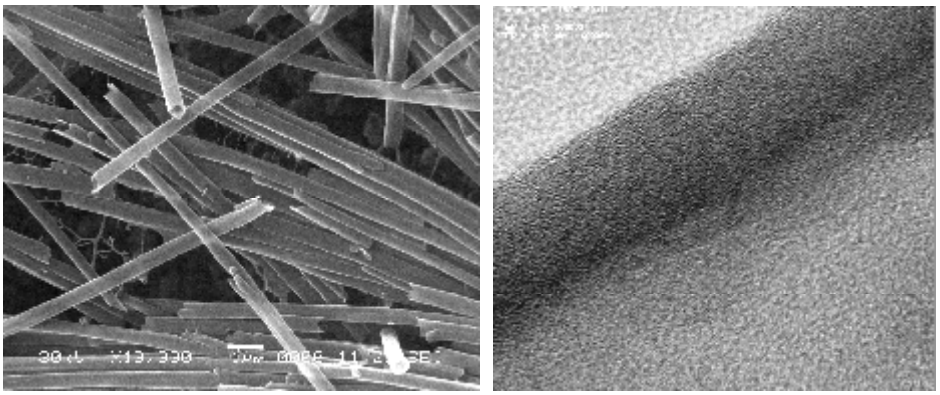
(ก) (ข)

ภาพที่ 23 ภาพ TEM ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที



ภาพที่ 24 ความหนาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที

ภาพ SEM และ TEM ดังแสดงในภาพที่ 25 เป็นการยืนยันว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับ ด้วยกระบวนการ chemical vapor deposition ใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยา 150 นาที เป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (MWNTs) (Sathreanranon *et al.*, 2005) ซึ่งมีความหนาของผนัง 12 นาโนเมตร และมีจำนวนชั้น 35 ชั้น



(ก) (ข)

ภาพที่ 25 ภาพคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์โดยใช้แผ่นอะลูมินัมออกไซด์ฟิล์มเป็นตัวรองรับด้วยกระบวนการ Chemical vapor deposition (CVD) ใช้ก๊าซอะเซทิลีน 10% ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที (ก) ภาพ SEM และ(ข) ภาพ TEM

ที่มา: Sathreanranon *et al.* (2005)

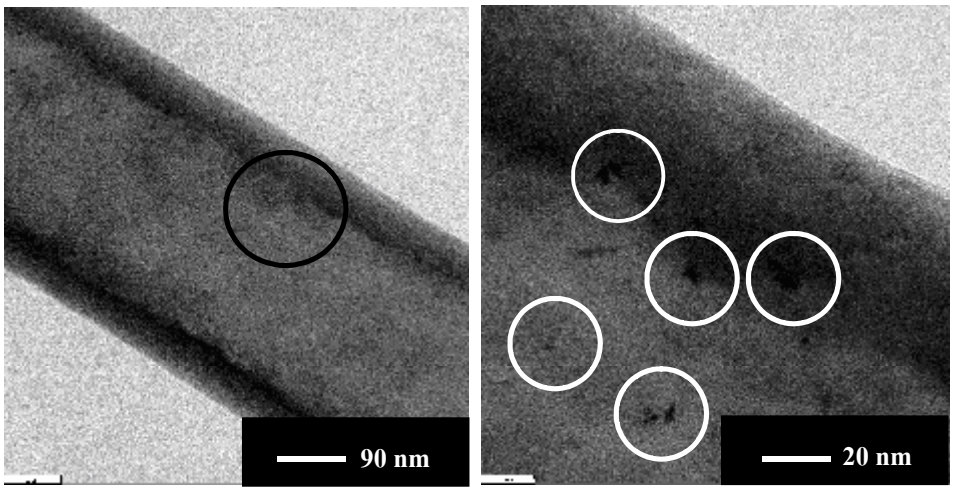
2. ผลการเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์โดยการเติมโลหะชนิดต่างๆ เข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

หลังจากทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แล้ว ในขั้นตอนต่อไปคือ การเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์โดยการเติมโลหะแพลทินัม รูทิเนียม และนิกเกิล เข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ วิเคราะห์ผลการเติมโลหะและการกระจายตัวของอนุภาคโลหะแต่ละชนิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าโลหะที่เติมเข้าไปนั้นจะกระจายตัวบนผิวด้านใน และระหว่างชั้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น ผลของการกระจายตัวของโลหะแต่ละชนิดมีดังนี้

(1) โลหะแพลทินัม

หลังจากการเติมโลหะแพลทินัมเข้าไปใน สารคอมโพสิตนาโนคาร์บอน-อะลูมินัมออกไซด์ (CNT/AAO composite) จากภาพที่ 26 (ก) พบว่าโลหะแพลทินัมมีการกระจายตัวอย่าง

สม่ำเสมอ และมีบางจุดที่โลหะเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม โดยจะเห็นเป็นลักษณะของจุดสีดำที่กระจายตัวอยู่ทั่วไปดังภาพที่ 26 (ข) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 3-5 นาโนเมตร

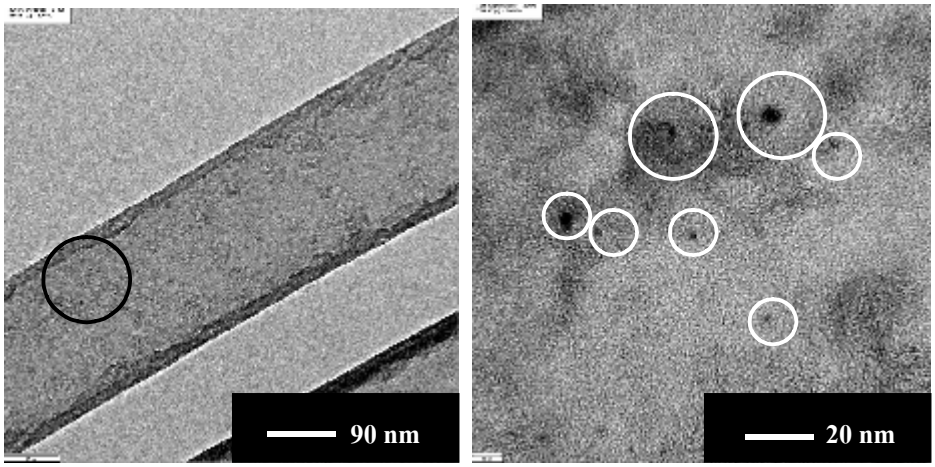


(ก) (ข)

ภาพที่ 26 ภาพ TEM ของโลหะแพลทินัมที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะแพลทินัม

(2) โลหะรูทิเนียม

ภายหลังการเติมโลหะรูทิเนียมลงในคาร์บอนนาโนทิวบ์พบว่าการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียมจะน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมแต่ยังคงมีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แสดงดังภาพที่ 27 (ก) ภาพที่ 27 (ข) แสดงการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียม ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 2-5 นาโนเมตร

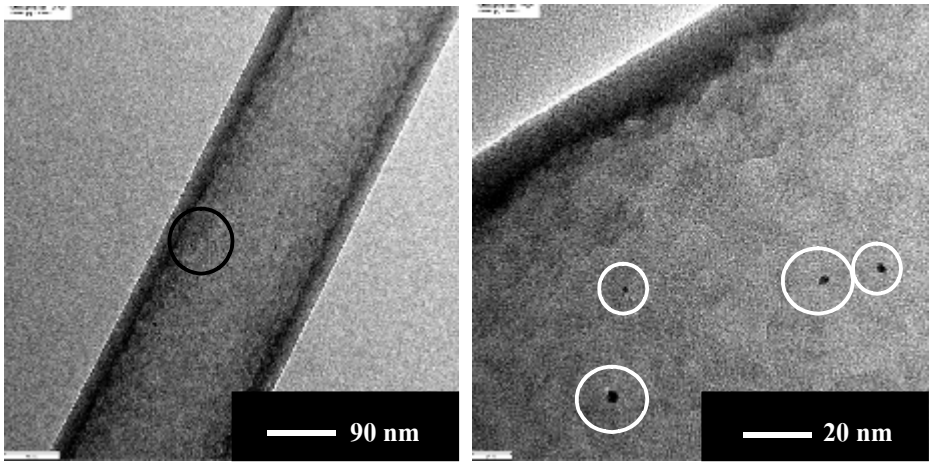


(ก) (ข)

ภาพที่ 27 ภาพ TEM ของโลหะรูทิเนียมที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียม (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะรูทิเนียม

(3) โลหะนิกเกิล

ภายหลังการเติมโลหะนิกเกิลลงในคาร์บอนนาโนทิวบ์พบว่า อนุภาคของโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะ 2 ชนิดแรก แสดงดังภาพที่ 28 (ก) โดยกลุ่มของโลหะนิกเกิลที่กระจายตัวอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3-5 นาโนเมตร ดังภาพที่ 28 (ข)



(ก) (ข)

ภาพที่ 28 ภาพ TEM ของโลหะนิกเกิลที่เติมในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) ภาพการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล (ข) ภาพขยายของการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล

หลังจากที่ได้ทำการเติมโลหะเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์แล้ว ได้มีการตรวจวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคโลหะแต่ละชนิดโดยใช้เทคนิค TEM ดังนั้นเพื่อให้ทราบถึงปริมาณของโลหะแต่ละชนิดที่อยู่ในคาร์บอนนาโนทิวบ์จึงได้ใช้เทคนิค Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะแต่ละชนิด ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 1

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค ICP สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากภาพถ่ายของเทคนิค TEM จากการที่โลหะแพลทินัมมีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะสูงที่สุด และพบว่ามีโลหะแพลทินัมอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณที่สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอีกสองชนิด ซึ่งเท่ากับ 1,142 ไมโครกรัมต่อกรัม รองลงมาคือ โลหะรูทิเนียมมีปริมาณความเข้มข้นเท่ากับ 230.76 ไมโครกรัมต่อกรัม และโลหะนิกเกิลมีปริมาณความเข้มข้นน้อยที่สุดเท่ากับ 1.545 ไมโครกรัมต่อกรัม ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าผลการเติมโลหะชนิดต่างๆ เข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ แพลทินัมจะให้ผลดีที่สุดทั้งในด้านการกระจายตัวของอนุภาคและด้านปริมาณ โดยโลหะรูทิเนียมและโลหะนิกเกิล จะให้ผลรองลงมาตามลำดับ

จากผลการวิจัยของ Hyun *et al.* (2008) ซึ่งศึกษาการเติมอนุภาคโลหะแพลทินัมและโลหะรูทิเนียมเข้าไปในคาร์บอนแบล็ค พบว่าปริมาณความเข้มข้นของรีดิวซ์ซิ่งเอเจนต์ที่ใช้มีผล

อย่างมากต่อการรีดิวซ์โลหะไอออนให้เป็น อนุภาคโลหะ จากผลงานวิจัยของ Hyun ได้ใช้สารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) เป็นรีดิวซ์ซิ่งเอเจนซ์มาทำการรีดิวซ์แพลทินัมไอออนและรูทีเนียมไอออน ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ เพิ่มขึ้นปริมาณอนุภาคของโลหะแพลทินัมก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนรูทิเนียมไอออนเมื่อปริมาณความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์เพิ่มขึ้นปริมาณอนุภาคของโลหะรูทีเนียมจะลดลง จากผลการวิจัยนี้ทำให้สามารถอธิบายถึงปริมาณของโลหะแพลทินัมและรูทิเนียมที่ทำการเติมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ พบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่ใช้คิดเป็น 5 เท่าของความเข้มข้นของแพลทินัมไอออน และ 50 เท่าของความเข้มข้นของรูทิเนียมไอออน โดยจะเห็นได้ว่าปริมาณความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ที่ใช้ในการรีดิวซ์รูทิเนียมไอออนมีความเข้นข้นมากเกินไป ดังนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์ผลโดยใช้เทคนิค ICP จึงพบว่ามีปริมาณของโลหะแพลทินัมอยู่มากกว่าโลหะรูทิเนียม

จากผลการวิเคราะห์ ICP พบว่ามีปริมาณของโลหะนิกเกิลอยู่น้อยที่สุด สามารถอธิบายได้จากผลการวิจัยของ Ayala *et al.* (2006) ซึ่งศึกษาเกี่ยวกับการเติมอนุภาคโลหะนิกเกิลเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น หลังจากที่นำคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปแช่ในสารละลายนิกเกิลไนเตรด $Ni(NO_3)_2$ แล้วนำไปให้ความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนนิกเกิลไนเตรด ที่อยู่บริเวณผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้เป็น NiO ดังสมการ

$$2Ni(NO_3)_{2(s)} \rightarrow 2NiO_{(s)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

จากนั้นจึงทำการรีดิวซ์ NiO ที่อยู่บนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้เป็นอนุภาคนิกเกิลที่สมบูรณ์ ดังสมการ

$$NiO + H_{2(g)} \rightarrow Ni + H_2O$$

จากผลการวิจัยของ Ayala สามารถอธิบายถึงปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เติมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งมีปริมาณน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะแพลทินัมและโลหะรูทิเนียม ดังตารางที่ 1 โดยพบว่านิกเกิลไนเตรด เป็นสารที่สามารถละลายน้ำได้ง่ายดังนั้นจึงไม่ควรใช้สารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ในการรีดิวซ์นิกเกิลไนเตรด เพราะขั้นตอนของการรีดิวซ์จะทำให้นิกเกิลไนเตรดที่อยู่บริเวณผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ถูกชะล้างออกไป จึงควรทำการเปลี่ยนนิกเกิลไนเตรดให้เป็น NiO ก่อนทำการรีดิวซ์ต่อไป

ตารางที่ 1 ปริมาณของโลหะแต่ละชนิดที่ทำการเติมเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

ตัวอย่าง	ปริมาณโลหะ (μg/g)
โลหะแพลทินัม (Pt)	1142
โลหะรูทิเนียม (Ru)	230.76
โลหะนิกเกิล (Ni)	1.545

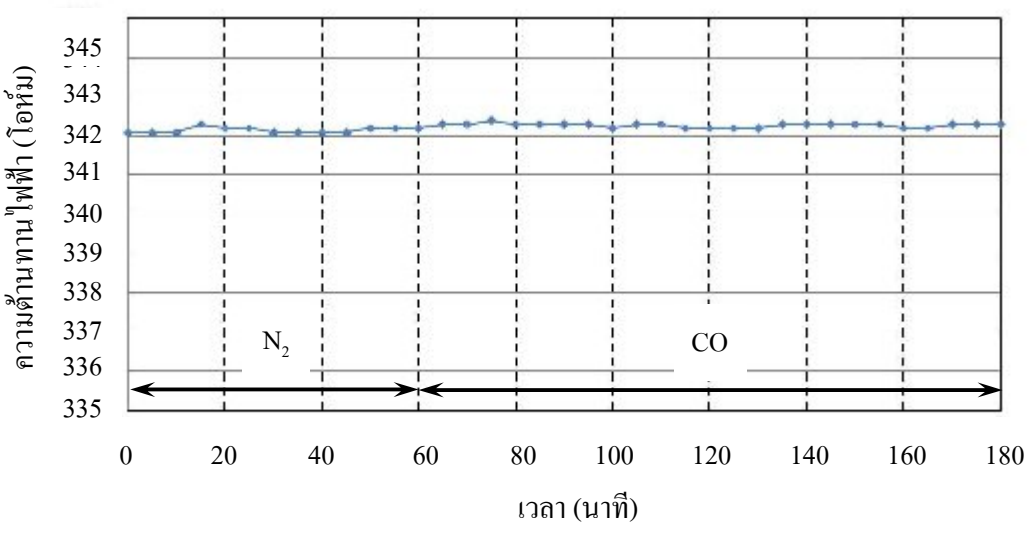
3. ผลการทดสอบคุณสมบัติการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้เติมโลหะชนิดต่างๆ

เป็นที่ทราบกันว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ยังไม่ได้เติมโลหะชนิดใดลงไปนั้น ไม่สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ (Wang *et al.*, 2007) และให้ผลการตรวจวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่คงที่ (Valentini *et al.*, 2004) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเติมโลหะเข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งโลหะที่เติมเข้าไปได้แก่ แพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิล ซึ่งการตรวจสอบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ของโลหะแต่ละชนิดนั้นจะกระทำโดยการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อตัวอย่างสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ซึ่งพบว่าตัวอย่างแต่ละชนิดมีคุณสมบัติในการดูดซับก๊าซที่แตกต่างกัน ผลการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะต่างชนิดกันมีดังนี้

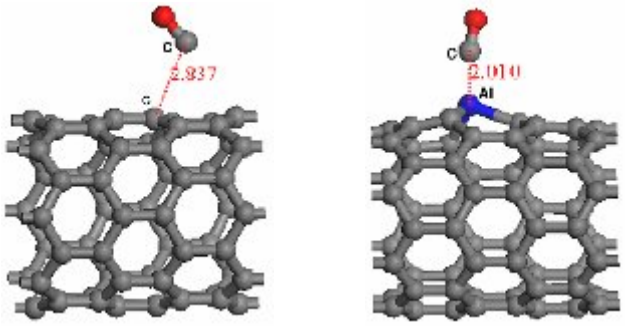
คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่มีการเติมโลหะเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและค่อยๆ ลดลงจนคงที่ที่ 342.2 โอห์ม ดังแสดงในภาพที่ 29 เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ค่าความต้านทานจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยโดยมีค่าใกล้เคียงกับค่าความต้านทานเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์อยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนคือประมาณ 342.2-342.3 โอห์ม ซึ่งแสดงว่าก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ไม่ได้ถูกดูดซับโดยคาร์บอนนาโนทิวบ์

ผลการทดลองดังกล่าว สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Wang *et al.* (2007) ซึ่งศึกษาการดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียว (SWNTs) และพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเติมโลหะอะลูมิเนียม (Al) ลงไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์แล้วจะช่วย

ให้สามารถดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีขึ้น ดังในภาพที่ 30 ซึ่งแสดงถึงระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ทั้งที่เติมและไม่ได้เติมโลหะอะลูมิเนียม (Al)



ภาพที่ 29 ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที



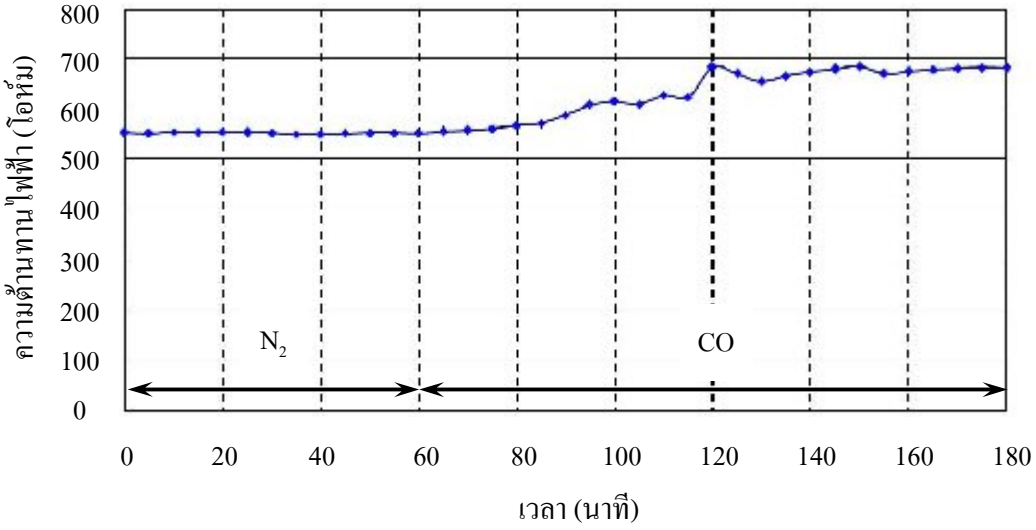
(ก) (ข)

ภาพที่ 30 ระยะทางระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะ (ข) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมโลหะอะลูมิเนียม (Al)

ที่มา: Wang *et al.* (2007)

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาทีพบว่า ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นและค่อยๆ ลดลงจนคงที่ซึ่งมีค่าประมาณ 552 โอห์ม โดยความต้านทานมีค่าลดลงเล็กน้อยจากค่าความต้านทานก่อนสัมผัสก๊าซไนโตรเจน คือเปลี่ยนจาก 554 โอห์มเป็น 552 โอห์ม และเมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นในนาทีที่ 65 โดยเพิ่มขึ้นจาก 552 โอห์ม เป็น 556 โอห์ม และจะเพิ่มขึ้นสูงที่สุดในนาทีที่ 40 มีค่าเท่ากับ 685 โอห์ม หลังจากนั้นจะค่อยๆลดลงจนคงที่ที่ค่าความต้านทานประมาณ 681 โอห์ม ค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานแสดงดังภาพที่ 31

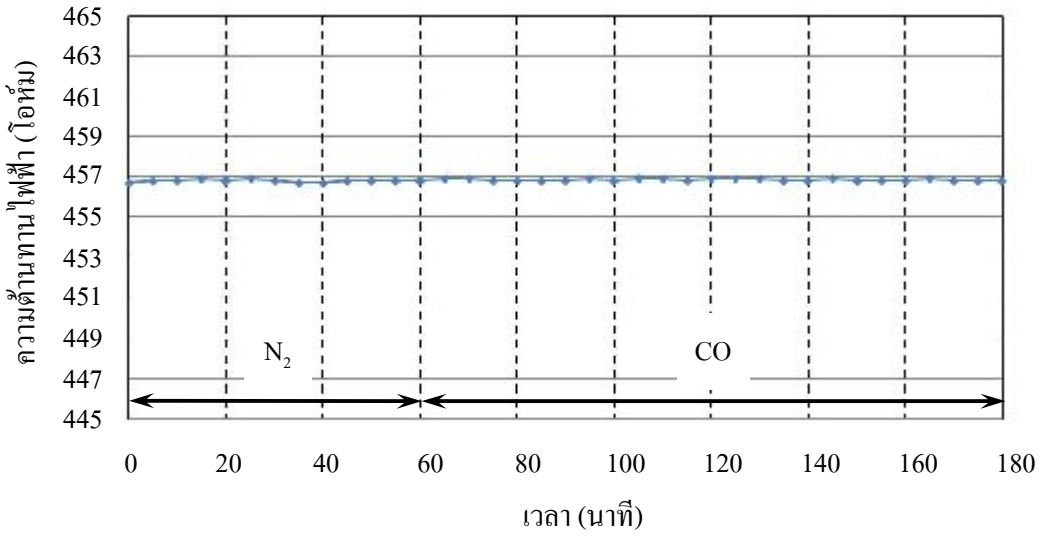
จากค่าความต้านทานที่เพิ่มขึ้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม เมื่อสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ เป็นเวลา 120 นาที สามารถอธิบายได้ เช่นเดียวกับผลการวิจัยของ Penza *et al.* (2008) ซึ่งพบว่าโดยทั่วไปแล้วคาร์บอนนาโนทิวบ์จะแสดงคุณสมบัติเป็น p-type ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน หากโมเลกุลของก๊าซมีคุณสมบัติในการให้อิเล็กตรอน คาร์บอนนาโนทิวบ์ก็จะทำการรับอิเล็กตรอนและจะทำให้ช่องว่าง (hole) ในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ลดลงจึงทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามหากโมเลกุลของก๊าซมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้มากกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แล้ว ก็จะส่งผลให้ เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนอิสระบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ไป และทำให้เกิดช่องว่างสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้นจึงทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้ลดลง และจากการที่ก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (reducing gas) ดังนั้นเมื่อเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยโลหะแพลทินัมเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ จะทำให้ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 31 ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียม เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ค่าความต้านทานมีค่าลดลงเล็กน้อยและเพิ่มขึ้นจนคงที่โดยมีค่าความต้านทานใกล้เคียงกับค่าความต้านทานก่อนเปิดก๊าซไนโตรเจนคือประมาณ 456.8 โอห์ม และเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์อยู่ภายใต้สภาวะก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ค่าความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่ คือมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 456.9-456.8 โอห์ม แสดงดังภาพที่ 32 กล่าวได้ว่าก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ไม่ได้ถูกดูดซับโดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียม

ผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น ขัดแย้งกับผลการวิจัยของ Kawaguchi *et al.* (2004) ซึ่งศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อเกิดการออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์บนตัวรองรับรูทิเนียม โดยการเกิดออกซิเดชั่นนั้นโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์จะถูกดูดซับบนตัวรองรับรูทิเนียมออกไซด์ จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาที่ผิวของรูทิเนียมกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกไป โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดออกซิเดชั่นลดลง จากผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโลหะรูทิเนียมนั้นสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ ซึ่งขัดแย้งกับผลการวิจัยข้างต้น ที่กล่าวว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียมไม่สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้

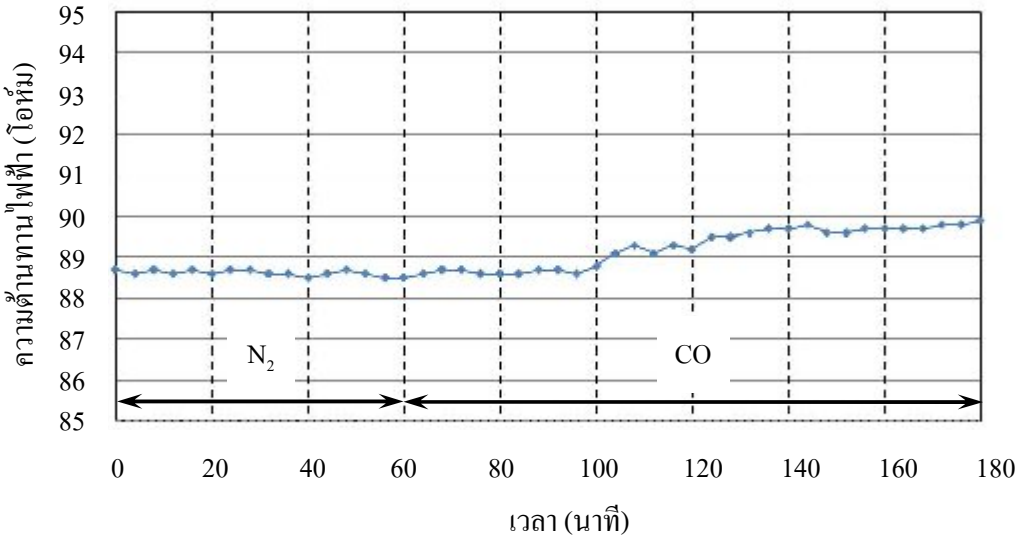


ภาพที่ 32 ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียม สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าอยู่ในช่วง 88.5-88.7 โอห์ม โดยค่าความต้านทานก่อนสัมผัสก๊าซไนโตรเจนมีค่า 88.5 โอห์ม เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในนาทีที่ 65 และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในนาทีที่ 100-140 โดยสามารถวัดค่าความต้านทานสูงสุดมีค่า 89.7 โอห์ม แสดงดังภาพที่ 33

สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลนั้น จากผลการวิจัยของ Mond *et al.* (1990) และผลการวิจัยของ Engbæk *et al.* (2008) พบว่าโดยทั่วไปแล้วโลหะนิกเกิลสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง เกิดเป็นสารประกอบที่เรียกว่า นิกเกิลคาร์บอนิล (nickel carbonyl, $Ni(CO)_4$) ซึ่งในการจะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและแตกตัวกลายเป็นก๊าซคาร์มอนบอนออกไซด์อีกครั้งของสารประกอบนี้ ต้องใช้อุณหภูมิถึง 220-250 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์สัมผัสกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลจะทำให้ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปล่อยให้สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งที่อุณหภูมิห้องจึงเกิดการคายซับที่ไม่สมบูรณ์ และจากผลการวิจัยของ Abild-Pedersen *et al.* (2007) ซึ่งศึกษาถึงค่าพลังงานในการดูดซับระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์และโลหะทรานซิชัน พบว่าค่าพลังงานในการดูดซับระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์และโลหะนิกเกิลมีความโดดเด่นที่สุด ดังนั้นจึง

สามารถอธิบายได้ว่า แม้ว่าปริมาณโลหะของนิกเกิลที่เข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์มีปริมาณน้อยกว่าโลหะแพลทินัมถึง 1,000 เท่ายัง สามารถส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับแพลทินัมได้ ทั้งที่มีปริมาณน้อยกว่ามาก

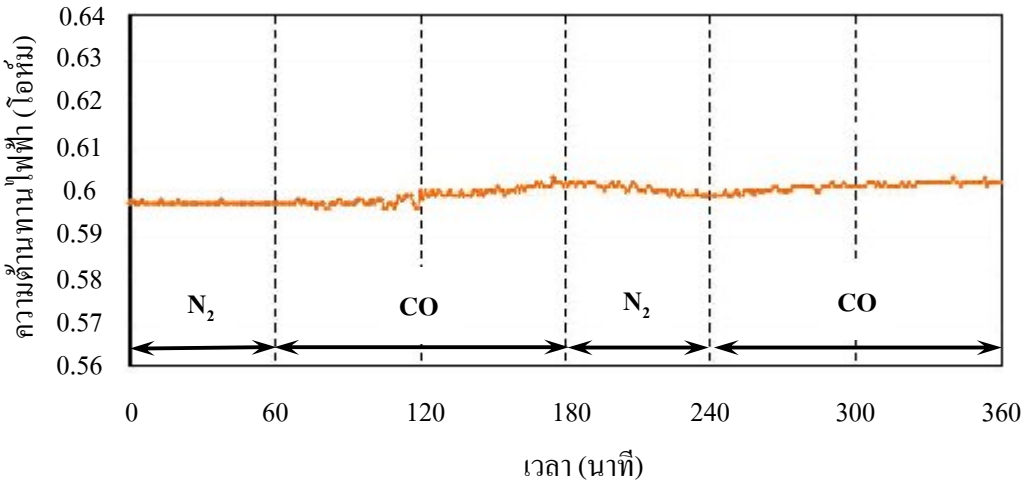


ภาพที่ 33 ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 60-180 นาที

จากผลการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะและที่เติมโลหะทั้ง 3 ชนิดนั้น จะเห็นได้ว่าเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะและคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียม ทั้งสองตัวอย่างไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า ซึ่งจะแตกต่างจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัมและนิกเกิลอย่างเห็นได้ชัด โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานที่สูงที่สุด และลำดับต่อมาคือคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีที่สุดและรองลงมาคือคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล ส่วนคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่ได้เติมโลหะและคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะรูทิเนียมนั้นไม่มีคุณสมบัติในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้

จากผลการวิจัยพบว่า คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล เมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์พบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าแม้ว่าจะมีปริมาณโลหะที่เติมได้ไม่สูงเท่ากับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะแพลทินัม แต่เมื่อเปรียบเทียบถึงความว่องไวที่ใกล้เคียงกันมากกล่าวคือ ค่าความทานต้านมีการเปลี่ยนแปลงในนาทีที่ 65 (5 นาทีหลังจากสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์) เช่นเดียวกัน ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปจึงทำการศึกษาถึงปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผลการทดลองที่ได้เป็นดังนี้

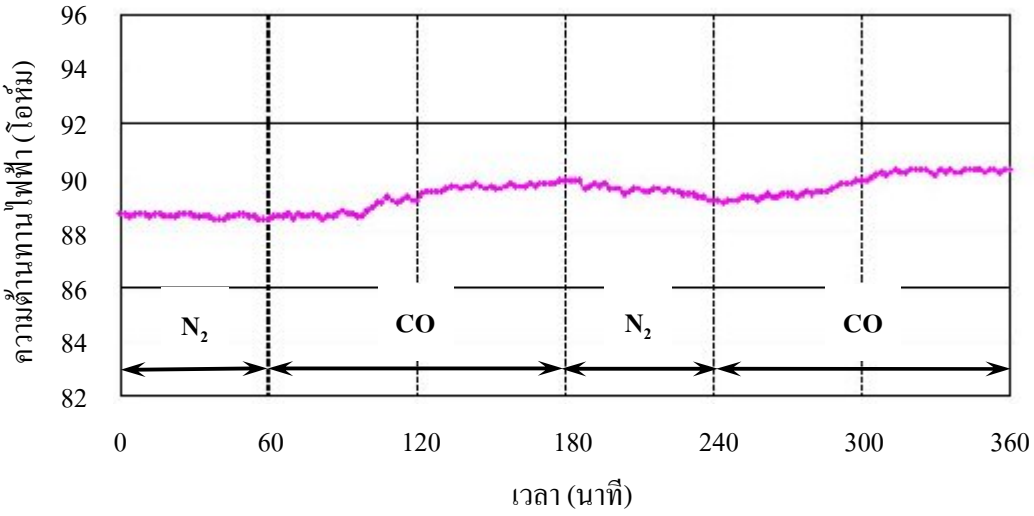
คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ 597 โอห์ม เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในนาทีที่ 69 ซึ่งมีค่าความต้านทานเท่ากับ 598 โอห์ม และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ค่าความต้านทานสูงสุดมีค่าเท่ากับ 603 โอห์ม และเมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ 602 โอห์ม หลังจากนั้นจะให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที เพื่อดูการคายซับของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยพบว่าในช่วง 12 นาทีแรกเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้ง ค่าความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่มีค่า 602 โอห์ม หลังจากนั้นค่าความต้านทานจะค่อยๆ ลดลงอย่างช้าๆ เมื่อสิ้นสุดนาทีที่ 240 มีค่าความต้านทานเท่ากับ 599 โอห์ม ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานก่อนที่จะสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ นั่นแสดงให้เห็นว่าเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเพื่อสังเกตการคายซับเป็นเวลา 60 นาที นั้น อาจจะมีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถคายการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ทั้งหมดจึงมีผลทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้หลังจากสัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที นั้นมีค่าความต้านทานสูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ในช่วงเวลา 60 นาทีแรก หลังจากนั้นให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์อีกครั้งเป็นเวลา 120 นาที พบว่าค่าความต้านทานจะค่อยๆ เพิ่มทีละน้อยจนกระทั่งคงที่ เมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 602 โอห์ม ซึ่งจะเห็นค่าความต้านทานของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 นั้นมีค่าที่วัดได้เท่ากันคือ 602 โอห์ม แต่การสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 2 นั้นค่าความต้านทานจะเข้าสู่สภาวะคงที่เร็วกว่าครั้งที่ 1 มาก ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกิดการอิ่มตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์เนื่องจากการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลานาน ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าแสดงดังภาพที่



ภาพที่ 34 ค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 4 เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่ซึ่งอยู่ในช่วง 88.5-88.7 โอห์ม โดยค่าความต้านทานก่อนสัมผัสก๊าซไนโตรเจนมีค่า 88.5 โอห์ม เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในนาทีที่ 65 ซึ่งมีค่าความต้านทานเท่ากับ 88.7 โอห์ม และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในนาทีที่ 100-140 เมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ 89.9 โอห์ม หลังจากนั้นจะให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที เพื่อดูการคายซับของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยพบว่าในช่วง 8 นาทีแรกเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้ง ค่าความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่เท่ากับ 89.9 โอห์ม หลังจากนั้นค่าความต้านทานจะค่อยๆ ลดลง เมื่อสิ้นสุดนาทีที่ 240 มีค่าความต้านทานเท่ากับ 89.2 โอห์ม ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นจากเดิมก่อนที่จะสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 1 ที่มีค่า 88.5 โอห์ม แสดงให้เห็นว่าเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเพื่อสังเกตการคายซับเป็นเวลา 60 นาที นั้น อาจจะมีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถคายการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ทั้งหมดจึงมีผลทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้หลังจากสัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที นั้นมีค่าความต้านทานสูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ในช่วงเวลา 60 นาทีแรก หลังจากนั้นให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์อีกครั้งเป็นเวลา 120 นาที พบว่าค่าความ

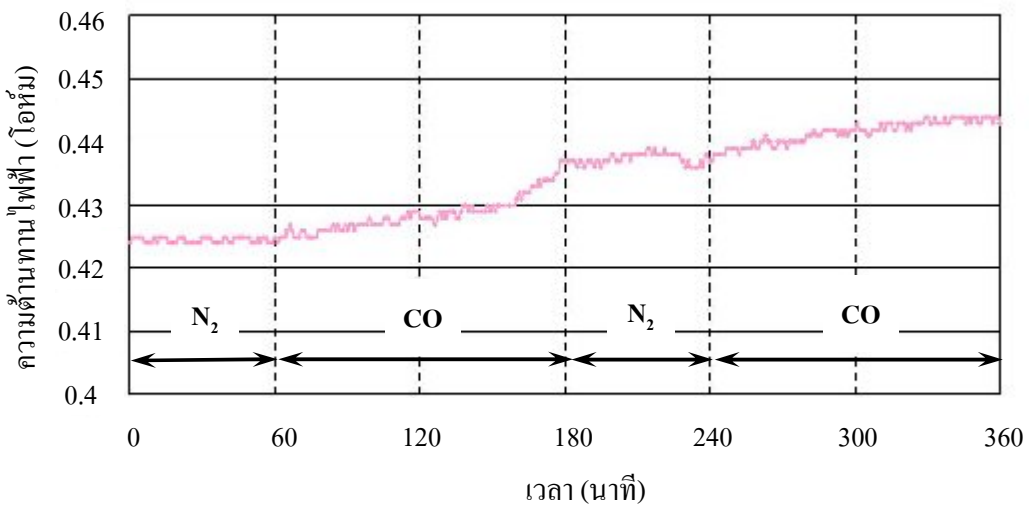
ต้านทานจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นทีละน้อยและเข้าสู่ค่าสภาวะคงที่อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะคงที่ประมาณ 14 นาที หลังจากนั้นเมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 90.3 โอห์ม ซึ่งจะเห็นค่าความต้านทานของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสิ้นสุดการสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ครั้งที่ 2 มีค่ามากกว่าในครั้งที่ 1 เพียงเล็กน้อย แต่การสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 2 นั้นค่าความต้านทานจะเข้าสู่สภาวะคงที่เร็วกว่าครั้งที่ 1 มาก โดยในครั้งที่ 1 นั้นค่าความต้านทานเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์จะเข้าสู่สภาวะคงที่ในช่วงเวลา 5 นาที สุดท้าย ก่อนการสัมผัสก๊าซไนโตรเจนเท่านั้น ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกิดจากการอิ่มตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์เนื่องจากการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลานาน และผลจากการคายซับที่ไม่สมบูรณ์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังนั้นในการสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นครั้งที่ 2 จึงทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ผ่านการสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 1 มาแล้วเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็ว ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 35



ภาพที่ 35 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 4 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยอยู่ในช่วง 425-424 โอห์ม โดยค่าความต้านทานก่อนสัมผัสก๊าซไนโตรเจนมีค่า 425 โอห์ม เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในนาทีที่ 65 ซึ่ง

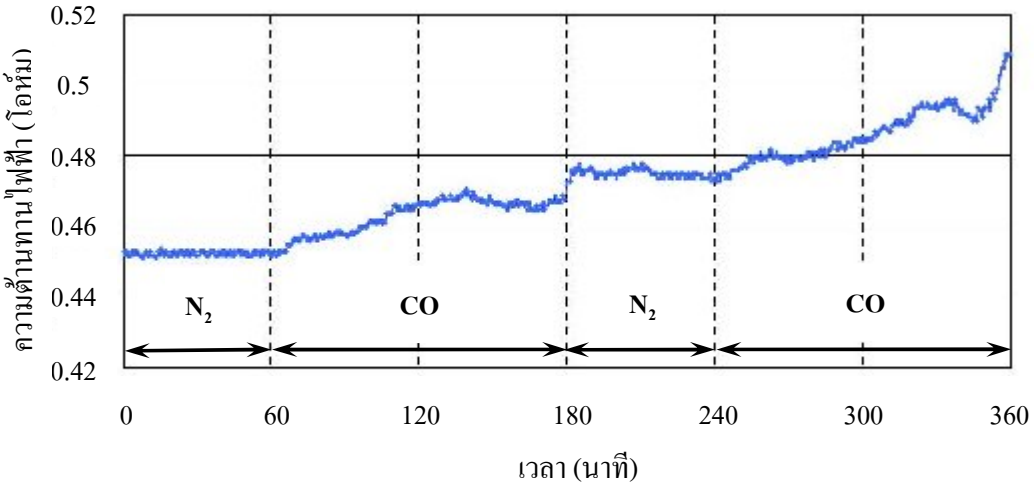
มีค่าความต้านทานเท่ากับ 426 โอห์ม หลังจากนั้นค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอโดยจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งในนาทีที่ 160-180 ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วโดยเพิ่มขึ้นจาก 430 โอห์ม ถึง 437 โอห์ม ตามลำดับ เมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ 437 โอห์ม หลังจากนั้นจะให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที เพื่อดูการคายซับของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยพบว่าในช่วง 6 นาทีแรกเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้ง ค่าความต้านทานมีค่าคงที่เท่ากับ 437 โอห์ม หลังจากนั้นค่าความต้านทานจะค่อยๆ ลดลง เมื่อสิ้นสุดนาทีที่ 240 มีค่าความต้านทานเท่ากับ 436 โอห์ม ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นจากเดิมก่อนที่จะสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 1 ที่มีค่า 426 โอห์ม และพบว่าค่าความต้านในช่วงของการสังเกตการคายซับของคาร์บอนนาโนทิวบ์นี้มีค่าลดลงน้อยมาก คือ ก่อนสัมผัสไนโตรเจนมีค่าความต้านทาน 437 โอห์ม หลังจาก 60 นาทีมีค่าความต้านทาน 436 โอห์ม แสดงให้เห็นว่าเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเพื่อสังเกตการคายซับเป็นเวลา 60 นาที นั้น อาจจะมีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้ทำการเติมโลหะนิกเกิลที่เพิ่มความเข้มข้นเป็นร้อยละ10 นั้นสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น จึงไม่สามารถคายการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ทั้งหมดหรือเกิดการคายซับได้น้อยมาก จึงมีผลทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้หลังจากสัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที นั้นมีค่าความต้านทานลดลงเพียงเล็กน้อย และมีค่าสูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ในช่วงเวลา 60 นาทีแรก จากนั้นให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์อีกครั้งเป็นเวลา 120 นาที พบว่าค่าความต้านทานจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นทีละน้อยในนาที่ 247 โดยเริ่มเข้าสู่สภาวะคงที่ในนาทีที่ 340 และเมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 444 โอห์ม ซึ่งจะเห็นค่าความต้านทานของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสิ้นสุดการสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ครั้งที่ 2 มีค่ามากกว่าในครั้งที่ 1 ค่อนข้างมาก แต่การสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 2 นั้นค่าความต้านทานจะเริ่มเข้าสู่ช่วงสภาวะคงที่ และเมื่อเปรียบเทียบถึงค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปของการสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ทั้งสองช่วงเวลา ซึ่งได้แก่ ช่วงเวลาแรกนาทีที่ 60-180 และช่วงเวลาที่สองนาทีที่ 240-360 ค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่า 13 โอห์ม และ 8 โอห์ม ตามลำดับ การที่ค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปของการสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลาที่สองมีค่าน้อยกว่าในช่วงเวลาแรก เนื่องจากการคายซับที่ไม่สมบูรณ์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์จึงเป็นผลทำให้ดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้น้อยลง ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 36



ภาพที่ 36 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ

คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 15 เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าค่อนข้างคงที่ซึ่งอยู่ในช่วง 453-452 โอห์ม โดยค่าความต้านทานก่อนสัมผัสก๊าซไนโตรเจนมีค่า 453 โอห์ม เมื่อให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในนาทีที่ 67 ซึ่งมีค่าความต้านทานเท่ากับ 455 โอห์ม จากนั้นค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อสิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ 472 โอห์ม หลังจากนั้นจะให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที เพื่อดูการคายซับของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยพบว่าในช่วง 30 นาทีแรกเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนนั้น ค่าความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยมีค่าเท่ากับ 478 โอห์ม หลังจากนั้นค่าความต้านทานจะค่อยๆ ลดลง เมื่อสิ้นสุดนาทีที่ 240 มีค่าความต้านทานเท่ากับ 474 โอห์ม ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นจากเดิมก่อนที่จะสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเพื่อสังเกตการคายซับเป็นเวลา 60 นาที นั้น อาจจะมีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ไม่สามารถคายการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ทั้งหมดจึงมีผลทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้หลังจากสัมผัสก๊าซไนโตรเจนอีกครั้งเป็นเวลา 60 นาที นั้นมีค่าความต้านทานสูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ในช่วงเวลา 60 นาทีแรก หลังจากนั้นให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์อีกครั้งเป็นเวลา 120 นาที พบว่าค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อ

สิ้นสุดเวลา 120 นาที ค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 509 โอห์ม ซึ่งจะเห็นค่าความต้านทานของคาร์บอนนาโนทิวบ์เมื่อสิ้นสุดการสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ครั้งที่ 2 มีค่ามากกว่าในครั้งที่ 1 อย่างเห็นได้ชัด และไม่มีแนวโน้มของค่าความต้านทานที่จะเข้าสู่สภาวะคงที่ และเมื่อเปรียบเทียบถึงค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปของการสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ทั้งสองช่วงเวลา ซึ่งได้แก่ ช่วงเวลาแรกนาทีที่ 60-180 และช่วงเวลาที่สองนาทีที่ 240-360 ค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่า 15 โอห์ม และ 35 โอห์ม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปของการสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลาที่สองมีค่ามากกว่าในช่วงเวลาแรกเป็นอย่างมาก อาจจะมีความเป็นไปได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้ทำการเติมโลหะนิกเกิลที่เพิ่มความเข้มข้นเป็นร้อยละ15 นั้นสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 37



ภาพที่ 37 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะร้อยละ 15 สัมผัสกับก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 0-60 นาที และสัมผัสก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในช่วงเวลา 120 นาที และดำเนินการซ้ำอีก 1 รอบ

จากผลการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น และความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นที่ความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ร้อยละ15 มีค่าการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานสูงที่สุด แต่เมื่อเปรียบเทียบ

ถึงความว่องไวนั้นจะมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากคือ ค่าความทานต้านมีการเปลี่ยนแปลงในนาทีที่ 65-66 ในกรณีของความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ร้อยละ1 ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นที่น้อยที่สุดนั้นจะมีความว่องไวต่ำที่สุด คือ ค่าความทานต้านมีการเปลี่ยนแปลงในนาทีที่ 69 นั่นแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์มีผลต่อความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์และยังมีผลต่อความว่องไวในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์อีกด้วย

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนแรกคือ การเติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ แพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิล เข้าไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ ส่วนที่ 2 คือการทดสอบคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ทำการเติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาแล้ว และส่วนที่ 3 คือ การทดสอบคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลที่ความเข้มข้นต่างๆ ร้อยละ 1 ร้อยละ 4 ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 ตามลำดับ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. เมื่อทำการเติมโลหะแพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิล เข้าไปในโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ พบว่าโลหะแพลทินัมจะให้ผลดีที่สุดทั้งในด้านการกระจายตัวของอนุภาคและด้านปริมาณความเข้มข้น โดยโลหะรูทิเนียมและโลหะนิกเกิล จะให้ผลรองลงมาตามลำดับ

2. เมื่อทำการทดสอบคุณสมบัติการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่มีการเติมโลหะ และที่เติมโลหะต่างชนิดกันคือ แพลทินัม รูทีเนียมและนิกเกิล พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีที่สุด

3. การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ร้อยละ 1 ร้อยละ 4 ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 ตามลำดับ พบว่าเมื่อค่าความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปในคาร์บอนนาโนทิวบ์มีค่าเพิ่มขึ้น ความสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

ข้อเสนอแนะ

1. การทดลองการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาต่างชนิดกันและหลอดนาโนคาร์บอนที่ไม่เติมโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา หากต้องการข้อมูลที่มีความแม่นยำมากขึ้นควรออกแบบชุดกล่องทดสอบใหม่และควรลดอัตราการไหลของก๊าซลงเพื่อการป้องกันการสั่นสะเทือนของเส้นลวดทองแดง และควรยึดเส้นลวดทองแดงติดกับกล่องทดสอบให้แน่น โดยทำการทดลองในสถานที่ที่มีคนเดินผ่านน้อยเพื่อป้องกันการสั่นสะเทือนต่ออุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

2. การทดสอบการดูดซับและคายซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์หลายไซเคิลต่อเนื่องกันควรปรับเวลาในการคายซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ให้มากขึ้นเพื่อให้สามารถคายซับก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ออกจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้หมด

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

Abild-Pederson, F. and M.P. Andersson. 2007. CO adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites – A density functional study. **Surface Science.** 601 : 1747-1753.

Abrahamson, J., P.G. Wiles and B.L. Rhoades. 1979. Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes. **Carbon.** 37 : 1873-1874.

Ayala, P., F.L. Freire Jr., L. Gu, D.J. Smith, I.G. Solórzano, D.W. Macedo, J.B. Vander Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo and M. Terrones. 2006. Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods. **Chemical Physics Letters**. 431 : 104–109.

Boussaad, S. and N.J. Tao. 2003. Kinetics of electron transfer-induced conformational changes in cytochrome *c* immobilized on electrodes studied with surface plasmon resonance. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 554-555 : 233-239.

Chen, P., X. Wu, F. Lin and K.L. Tan. 1999. High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. **Science Magazine.** 285 : 91.

Chien, C.-C. and K.-T. Jeng. 2006. Effective preparation of carbon nanotube-supported Pt–Ru electrocatalysts. **Materials Chemistry and Physics.** 99 : 80–87

Daenen, M., R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden (N) and M.A.J. Veld. 2003. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes.** Eindhoven University of Technology.

Ding, D., Z. Chen, S. Rajaputra and V. Singh. 2007. Hydrogen sensors based on aligned carbon nanotubes in an anodic aluminum oxide template with palladium as a top electrode. **Sensors and Actuators B.** 124 : 12-17.

Ebbesen, T.W. and P.M. Ajayan. 1992. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature.** 358 : 220-222.

Ebbesen, T.W. 1994. Carbon nanotubes. **Annu. Rev. Matter.** 24 : 235-264.

Engbæk, J., O. Lytken, J.H. Nielsen and I. Chorkendorff. 2008. CO dissociation on Ni: The effect of steps and of nickel carbonyl. **Surface Science.** 602 : 733-743.

Guo, T., P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley. 1995. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters.** 243 : 49-54.

Harris, P.J. 1999. **Carbon nanotubes and related structures.** Cambridge Press. London.

Hernadi, K., A. Fonseca, J.B. Nagy, S. Andrea and K. Imre. 2000. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. **App. Catal.** 199 : 245-255.

Hyun, M.S., S.K. Kim, B. Lee, D. Peck, Y. Shul, D. Jung. 2008. Effect of $NaBH_4$ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today.** 132 : 138-145.

Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature.** 354 : 56-58.

Iijima, S. and T. Ichihashi. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature.** 63 : 603-605.

Jones, J.M., R.P. Malcolm, K.M. Thomasand and S.H. Bottrell. 1996. The anode deposit formed during the carbon-arc evaporation of graphite for the synthesis of fullerenes and carbon nanotubes. **Carbon.** 34 : 231-237.

Kawaguchi, T., W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu. 2004. Temperature dependence of the oxidation of carbon monoxide on carbon supported Pt, Ru, and PtRu. **Electrochemistry Communications.** 6 : 480-483.

Kong, J., N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline and S. Peng. 2000. Nanotube molecular wires as chemical sensor. **Science.** 287 : 622-625.

Kratschmer, W., L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman. 1990. Solid C_{60} : a new form of carbon. **Nature.** 347 : 354-358.

Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. 1985. C_{60}: Buckminsterfullerene. **Nature.** 318 : 162-163.

Li, X. and I.-M. Hsing. 2006. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta.** 51 : 5250-5258.

Maser, W.K., E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J.L. Sauvajol. 1998. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. **Chemical Physics Letters.** 292 : 587-593.

McBride, S.W. 2001. **Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition (CVD).** Academic Press. Virginia.

Meyyappan, M. 2005. **Carbon Nanotubes Science and Applications.** CRC press. New York.

Mond, L., C. Langer and F. Quincke. 1990. Action of Carbon Monoxide on Nickel. **Journal of Organometallic Chemistry.** 383 : 1-5.

Oberlin, A., M. Endo, and T. Koyama. 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **J. Cryst. Growth.** 32 : 335-349.

Penza, M., R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M.A. Signore, E. Serra and R. Giorgi. 2008. Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical.** 135 : 289-297.

Riestenberg, B. 2002. **Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes for the purposes of pollution free vehicular fuel cells and secondary batteries.**

Sathreanranon, K. 2005. **Synthesis and control of layer number of carbon nanotubes.** M.S. Thesis, Kasetart University.

Scott, C.D., S. Arepalli, P. Nikolaev and R.E. Smalley. 2001. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. **Appl. Phys. A.** 72 : 573-580.

Tans, S.T., A.R.M. Verschueren and C. Dekker. 1998. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. **Nature.** 393 : 49-50

Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen and J.M. Gibson. 1996. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature.** 381 : 678.

Valentini, L., C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi and S. Santucci. 2004. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. **Diamond and Related Materials.** 13 : 1301–1305.

Wang, R., D. Zhang, W. Sun, Z. Han and C. Liu. 2007. A novel aluminum-doped carbon nanotubes sensor for carbon monoxide. **Journal of Molecular Structure.** 806 : 93–97.

Wildoer, J.W.G., L.C. Venama, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker. 1998. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature.** 391 : 59-62.

Yudasaka, M., R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima. 1999. Mechanism of the Effect of NiCo, Ni and Co Catalysts on the Yield of Single-Wall Carbon Nanotubes Formed by Pulsed Nd:YAG Laser Ablation**. Journal of Physical Chemistry B.** 103 : 6224-6229.