

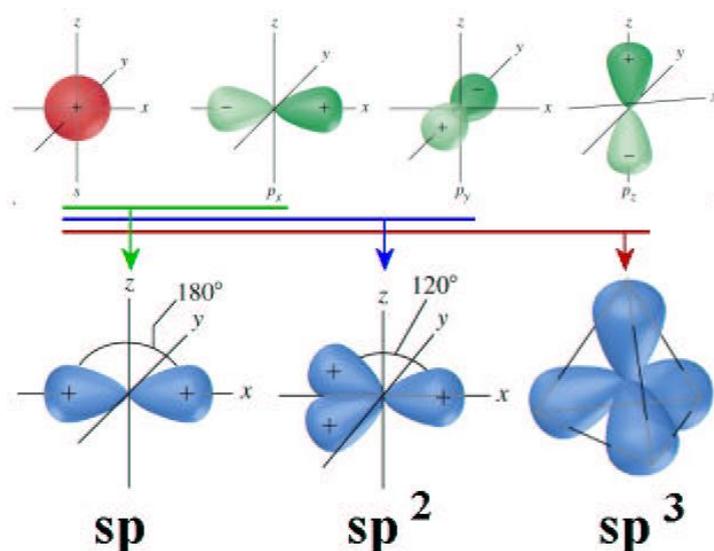
บทที่ 2

พื้นฐานและการประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1 บทนำ

อะตอมของธาตุคาร์บอนจะมีอิเล็กตรอนอยู่ทั้งหมด 6 ตัว มีอิเล็กตรอน 4 ตัวที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ โดยที่ว่างในชั้นวาเลนซ์นี้ ออร์บิทัล(orbital) s และ p สามารถใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ เนื่องจากมีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันนี้จึงสามารถแบ่งคาร์บอนออกเป็น 2 ชนิดหลัก ๆ คือ เพชร และกราไฟต์ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นแบบ 3 มิติ และ 2 มิติ ตามลำดับ ต่อมาเกิดการค้นพบโมเลกุลฟูลเรอีน (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 0 มิติ) ซึ่งเป็นโครงสร้างชนิดใหม่ของคาร์บอน โดยมีลักษณะชั้นกราฟไฟต์ที่มีส่วนโค้ง และต่อมาก็มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 1 มิติ) โดยความเสถียรของพันธะอะตอมคาร์บอนสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีไฮบริดไดเซชัน(hybridization)

ทฤษฎีไฮบริดไดเซชัน สามารถอธิบายได้ดังนี้ โครงสร้างอะตอมของคาร์บอนสามารถเรียงตัวกับอะตอมข้างเคียงที่มีพลังงานใกล้เคียงกันเกิดเป็นออร์บิทัลลูกผสมใหม่ที่เหมือนกันและมีพลังงานเท่ากันหมด เรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล(hybrid orbital) เพื่อให้เกิดพันธะที่สามารถซ้อนกันได้มากกว่า และแข็งแรงกว่าการใช้ออร์บิทัลเดิม โดยไฮบริดออร์บิทัลที่ได้จะมีจำนวนเท่ากับจำนวนออร์บิทัลเดิมที่นำมาผสมกันและในการผสมนั้นไม่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน เป็นการผสมผสานกันแต่เพียงออร์บิทัลเท่านั้น ไฮบริดออร์บิทัลจะมีทิศทางเฉพาะตัวที่ช่วยทำนารูปร่างของโมเลกุล และมุมระหว่างพันธะในโมเลกุล ชนิดของไฮบริดออร์บิทัลมีดังต่อไปนี้[4-5]

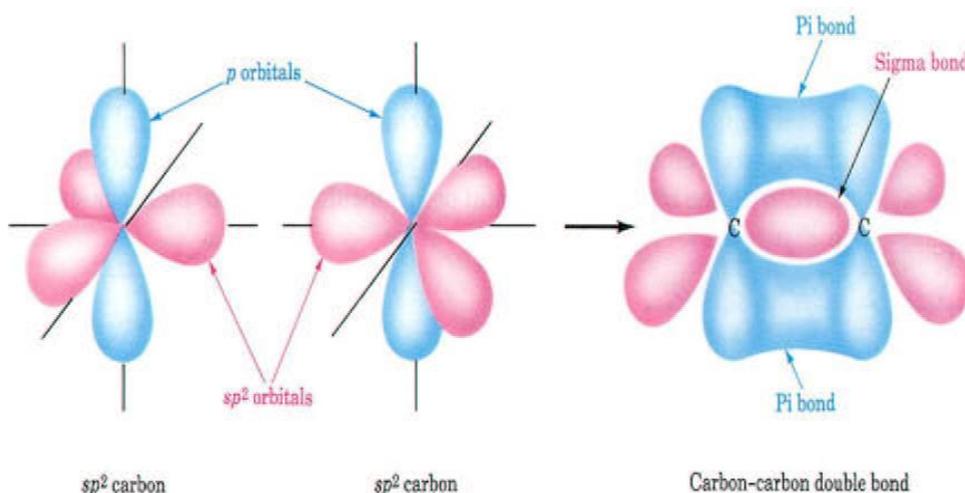


รูปที่ 2.1 การรวมตัวของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริดไดเซชัน[5]

sp -ไฮบริไดเซชัน (หรือ linear หรือ diagonal hybridization) เป็นการไฮบริดโดยใช้ s -ออร์บิทัล และ p -ออร์บิทัล อย่างละหนึ่งออร์บิทัล จะได้ sp -ไฮบริดออร์บิทัลจำนวนสองออร์บิทัล ที่มีทิศทางตรงข้ามกัน (ทำมุม 180° ซึ่งกันและกัน) มีรูปร่างเป็นแนวเส้นตรงที่ลากผ่านนิวเคลียสของแผ่นคาร์บอน ดังรูปที่ 2.1

sp^2 -ไฮบริไดเซชัน หรือ trigonal hybridization เป็นการรวม $2s$ -ออร์บิทัล จำนวนหนึ่งออร์บิทัล กับ $2p$ -ออร์บิทัล จำนวนสองออร์บิทัล จะได้คาร์บอนอะตอมที่มี sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัล จำนวนสามออร์บิทัล จะเหลือ $2p$ -ออร์บิทัลจำนวนหนึ่งออร์บิทัลที่ไม่เกิดการไฮบริด โดย sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัลจะอยู่ระนาบเดียวกันและทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน ซึ่งไฮบริไดเซชันออร์บิทัลแบบนี้ทำให้เกิดพันธะทางเคมีที่ทำให้เกิดเป็นกราฟไฟต์ และฟูลเลอร์เร็นซ์ส่วนออร์บิทัล p ที่เหลือนั้น จะตั้งฉากกลับกันกับระนาบของไฮบริไดซ์ออร์บิทัล

sp^3 -ไฮบริไดเซชัน (หรือ tetrahedral hybridization) ในอะตอมคาร์บอนถ้า $2s$ -ออร์บิทัล และ $2p$ -ออร์บิทัลทั้งสามมาไฮบริไดซ์กันจะเกิดเป็น sp^3 -ไฮบริดออร์บิทัล จำนวน 4 ออร์บิทัล ซึ่ง sp^3 -ไฮบริดออร์บิทัลที่ได้มาจาก s -ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p -ออร์บิทัล จำนวน 3 ออร์บิทัล จะมีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอน อะตอมที่มีไฮบริไดซ์แบบนี้จะมีมุมระหว่างพันธะภายในอะตอมเป็น 109.5° โดยไฮบริไดเซชันแบบนี้จะเป็นกรณีของเพชร โดยที่อะตอมคาร์บอนหนึ่งอะตอม จะมีอะตอม 4 อะตอมข้างเคียงมาทำพันธะกันอยู่



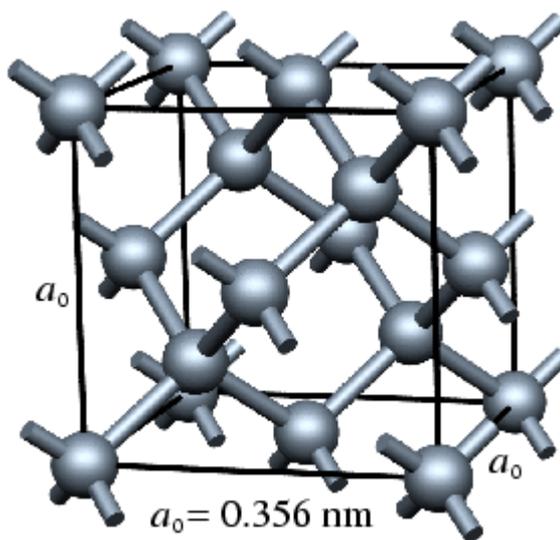
รูปที่ 2.2 พันธะซิกมา(σ)และพันธะพาย(π)

2.2 รูปแบบของคาร์บอน

2.2.1 เพชร

เพชรเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีความแข็งแรงมากที่สุด เนื่องจากมีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง ในรูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของผลึกของเพชร โดยในแต่ละด้านจะมีอะตอมอยู่ตรงกลางเรียกว่า เตตระเฮดรอล(tetrahedral) ที่อยู่ระหว่างอะตอมทั้ง 4 ตัวในแต่ละมุมของด้านต่างๆ อะตอมของคาร์บอนของโครงสร้างแบบเพชรนี้มีการใช้อิเล็กตรอนกับอะตอมข้างเคียงในชั้นวาเลนซ์แบบ 3 มิติทำให้อยู่ในรูปแบบของ sp^3 -hybridization มีความยาวของพันธะ C-C อยู่ที่ 1.544 Å[6] และมีค่าของมุมพันธะที่ 109.47° [7]

คุณสมบัติของเพชรนั้นมีค่าส่งผ่านความร้อน(thermal conductivity ที่อุณหภูมิห้อง) ที่สูงถึง $\sim 2500 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ การขยายเนื่องจากความร้อนมีค่าต่ำและมีเสถียรภาพต่อสารเคมีต่างๆ (ทนต่อสถานะ กรดและด่าง) โดยคุณสมบัติทางฟิสิกส์จะมีแถบพลังงานอยู่ที่ 5.47eV มีค่าส่งผ่านความร้อนและจุดหลอมเหลวที่สูงที่สุดคือประมาณ $25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ และ 4,500 K ตามลำดับ และมีค่าโมบิลิตี(ค่าความคล่องตัว) ของอิเล็กตรอนสูงอยู่ที่ประมาณ $4,500 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ และโฮลมีค่าอยู่ที่ประมาณ $3,800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเพชร

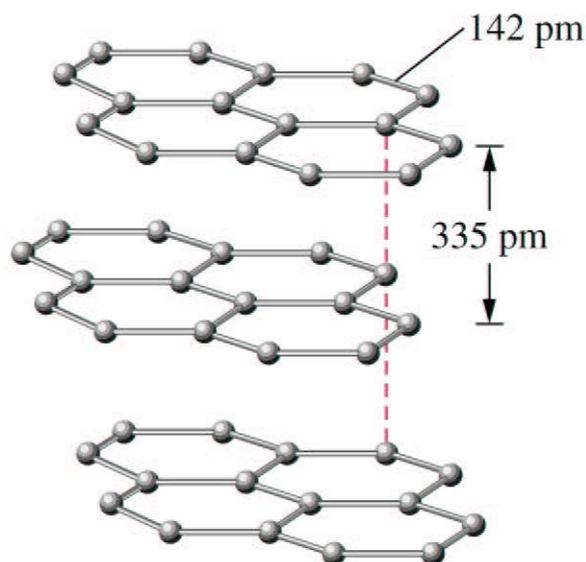
2.2.2 กราไฟต์

ในรูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของกราฟไฟต์ ซึ่งประกอบไปด้วยแผ่นหลายๆชั้นซ้อนกัน ซึ่งแผ่นเหล่านี้เรียกว่าแผ่นกราฟีน(graphene sheet) โดยมีการเรียงตัวกันแบบโครงข่ายรวงผึ้ง อะตอมคาร์บอนในโครงสร้างของกราฟไฟต์จะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 ตัวในชั้นวาเลนซ์กับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ในทิศทาง x-y (2 มิติ) ทำให้อยู่ในรูป sp^2 -ไฮบริไดเซชัน โดยพันธะแบบ sp^2

นี้มีการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นระนาบหรือแบบแผ่น มีความยาวของพันธะ C-C อยู่ที่ 1.421\AA [6] และมีมุมพันธะอยู่ที่ 120° อิเล็กตรอนที่เหลือ(อิเล็กตรอน $2p_z$) มีการวิ่งอยู่ทั้งในระนาบเดียวกันและระหว่างชั้น แรงที่ยึดติดระหว่างชั้นของแผ่นกราฟไฟต์เป็นแรงแบบ wall der paund และแรงของพันธะอ่อนๆ ของอิเล็กตรอน $2p_z$ ทำให้สามารถแยกระหว่างชั้นได้ง่าย ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นมีความยาว 3.35\AA โครงสร้างแถบพลังงานของกราฟไฟต์ที่เป็นแบบ 2 มิติ ถูกคำนวณได้โดยพันธะซิกมา(σ -bond) และพันธะพาย(π -bond) แถบพลังงานพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากพันธะที่เกิดจากในระนาบเดียวกันแต่ก็มีผลเพียงแค่ทำให้โครงสร้างแถบพลังงานมีความเสถียรเท่านั้น ไม่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า เพราะฉะนั้นการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานจึงนำเพียงพันธะพายมาพิจารณาโดยความสัมพันธ์ดังนี้

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.1 อธิบายแถบวาเลนซ์ของพันธะพาย($\pi, +$) และแถบคอนดักชันของพันธะพาย($\pi^*, -$) ซึ่งแถบทั้งสองคือ ดีเจนเนอเรต(Degenerate) ที่จุด K ตรงมุมของ hexagonal 2D Brillouin zone โดยค่าพลังงานนี้มีความสัมพันธ์กับพลังงานเฟอร์มิ และที่แถบคอนดักชันและวาเลนซ์มีการโอเวอร์แลป(overlap) ที่ 0.04eV ทำให้กราฟไฟต์มีคุณสมบัติเป็นแบบกึ่งโลหะ

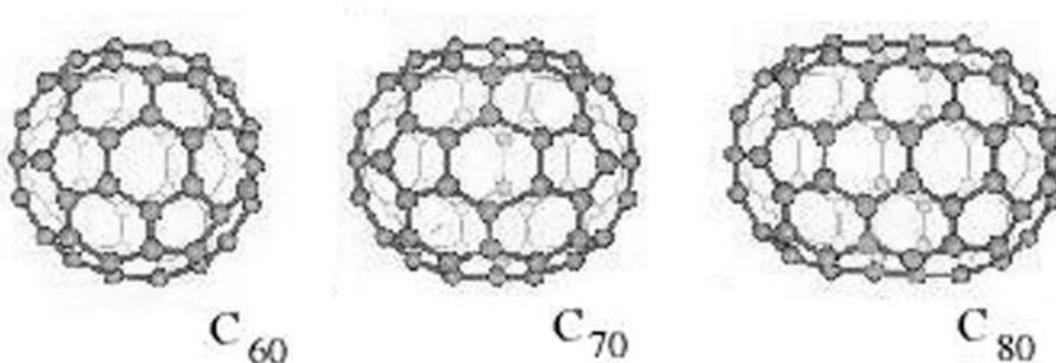


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของกราฟไฟต์[5]

2.2.3 บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์เร็นส์(buckminster fullerene)

C_{60} เป็นสมาชิกของฟูลเลอร์เร็นส์ที่ถูกค้นพบโดย Smalley ในปี 1985 โดยรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ C_{60} มีลักษณะโครงสร้างแบบปิดประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 5 เหลี่ยม จำนวน 12 วงและ 6 เหลี่ยม 20 วง มีลักษณะเหมือนลูกบอลลูก [7-8] โดยยังมีสมาชิกตัวอื่นของตระกูลฟูลเลอร์เร็นส์คือ C_{70} , C_{78} , C_{80} และอื่นๆ ซึ่ง C_{60} มีความสมมาตรมากที่สุดโดยเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 10\text{\AA}$ และความยาวพันธะ C-C เท่ากับ 1.40\AA และ 1.46\AA สำหรับ C_{70}

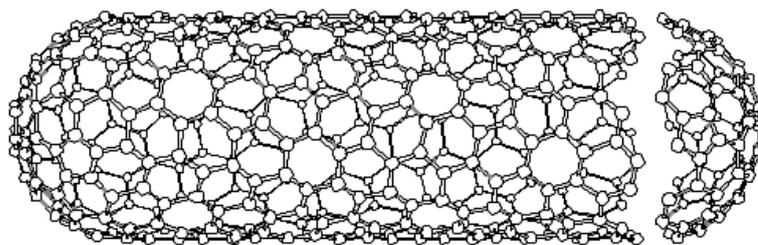
คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของฟูลเลอร์เร็นส์คล้ายกับแผ่นกราฟีน ซึ่งมีเพียงอิเล็กตรอนใน π ออบิทัลที่นำมาพิจารณา อย่างไรก็ตามผลกระทบที่เกิดจากบริเวณส่วนโค้งของโครงสร้างจำเป็นต้องนำมาพิจารณาจากการใช้ Huckel โมเลกุลออร์บิทัลในการคำนวณ พบว่าความกว้างของแถบพลังงานระหว่าง Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO) และ Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO) มีค่าประมาณ 2eV โดย C_{60} มีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าทางแสง สามารถทำการเจือสาร(Dope)ได้ดี อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวดได้ดีอีกด้วย



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างฟูลเลอร์เร็นส์ต่างๆ

2.2.4 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์จะอาศัยการอธิบายผ่านแผ่นกราฟีนของกราฟไฟต์ โดยการนำแผ่นของกราฟีนม้วนเป็นท่อ ทำให้คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์เปลี่ยนไป ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2.6 คาร์บอนนาโนทิวป์

2.2.5 คาร์บอนไฟเบอร์(carbon fiber)

คาร์บอนไฟเบอร์สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท โดยประเภทแรกคือคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากโพลีเมอร์ โดยคาร์บอนไฟเบอร์ชนิดนี้จะประกอบไปด้วย polyacrylonitrile fibres and pitch fibres เป็นหลัก ประเภทที่ 2 คือ vapor grown carbon fibres (VGCF) โดยแบบหลังนี้เป็นที่สนใจกันเป็นอย่างมากเนื่องจากมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งมีความใกล้เคียงกับคาร์บอนนาโนทิวป์ [6]

ในการสังเคราะห์คาร์บอนไฟเบอร์ประเภทโพลีเมอร์ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200-350°C โดยใช้โพลีเมอร์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และให้อุณหภูมิประมาณ 1,000 °C เพื่อให้สิ่งเจือปน เช่น H, N, O... ออกไป ส่วนการสังเคราะห์แบบ VGCF จะใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700-2500 °C ในบรรยากาศของไฮโดรเจน

2.2.6 อะมอร์ฟัสคาร์บอน(amorphous carbon)

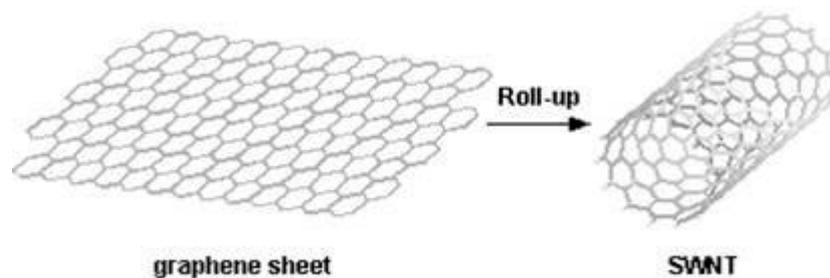
อะมอร์ฟัสคาร์บอน (amorphous carbon: a-C) คือ ความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้างของโครงข่ายอะตอมคาร์บอน จึงเป็นสาเหตุให้เกิดสิ่งสกปรกหรือสิ่งเจือปนในอะตอมคาร์บอนขึ้น

2.3 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ประกอบขึ้นจากธาตุคาร์บอน เช่นเดียวกับ เพชร กราไฟท์ ถ้ำถ่าน และฟูลเลอร์เร็นซ์ หรือ C_{60} [9] แต่จะมีโครงสร้างการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกัน กล่าวคือ เพชรมีโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่ 4 ตัว เกิดเป็นโครงสร้างโครงตาข่ายสามมิติจากการเชื่อมต่อของพันธะโควาเลนต์ของคาร์บอนจึงทำให้เพชรมีความแข็งแรงและคงทนมาก ขณะที่กราฟิทมีอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่เพียง 3 ตัว พันธะโควาเลนต์ของคาร์บอนเชื่อมต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายกับรังผึ้งหรือตาข่าย เรียงกันเป็นแผ่นในระนาบเดียวกัน เรียกว่า แผ่นกราฟีนและมีพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างระนาบเป็นชั้นๆ พันธะของคาร์บอนในระนาบเดียวกันของแผ่นกราฟีนนั้นแข็งแรงมาก แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนัก และเลื่อนไหลได้ ส่วนถ้ำถ่านจากการเผาไหม้จะมีโครงสร้างคล้ายกราฟิท แต่เรียงตัวอย่างไม่

เป็นระเบียบหรือที่เรียกว่า “คาร์บอนอสัณฐาน หรือ amorphous carbon” และ Fullerene หรือ C_{60} ซึ่งมีโครงสร้างของคาร์บอนที่จัดเรียงตัวเป็นทรงกลมคล้ายลูกฟุตบอล ซึ่งต่างจากคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวงที่เกิดจากการม้วนของแผ่นกราฟีน

ลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ กล่าวอย่างง่ายก็คือ แผ่นกราฟีนม้วนปิดเป็นท่อทรงกระบอก (รูปที่ 2.7) ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์ นั้นเป็นโมเลกุลที่มีรูปร่างคล้ายท่อกลวงของโครงสร้างร่างแหตาข่ายขนาดเล็ก สร้างมาจากคาร์บอน เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อดังกล่าวอยู่ในระดับนาโนเมตร (ประมาณ 1 ถึง 15 นาโนเมตร) และมีความยาวตั้งแต่ระดับนาโนเมตร จนถึงระดับเซนติเมตร คาร์บอนนาโนทิวป์ จึงเป็นวัสดุที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางหลายล้านเท่า

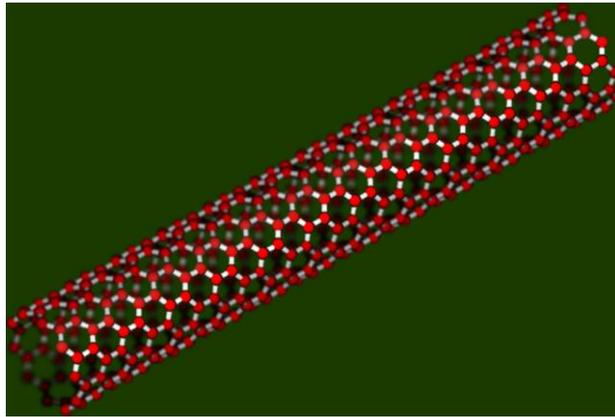


รูปที่ 2.7 การม้วนตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์[10]

ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ อาจแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักๆ ตาม จำนวนชั้นของผนังท่อคือ ถ้าท่อมีผนังชั้นเดียวจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว (Single-Walled Nanotubes : SWNTs) ส่วนท่อที่มีผนังหลายชั้นจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น (Multiple-Walled Nanotubes : MWNTs) ส่วนใหญ่ขนาดของ ท่อที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณตั้งแต่ 0.4 นาโนเมตรไปจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีความยาวตั้งแต่ระดับนาโนเมตร ไปจนถึงหลายเซนติเมตร และเป็นที่น่าสนใจว่าในกรณี ท่อนาโนคาร์บอนแบบมีผนังหลายชั้นนั้น ระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นจะเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร ซึ่งระยะนี้มีค่าประมาณระยะห่างระหว่างชั้นของกราฟีน

2.3.1 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว หรือ (Single-walled nanotubes : SWNTs)

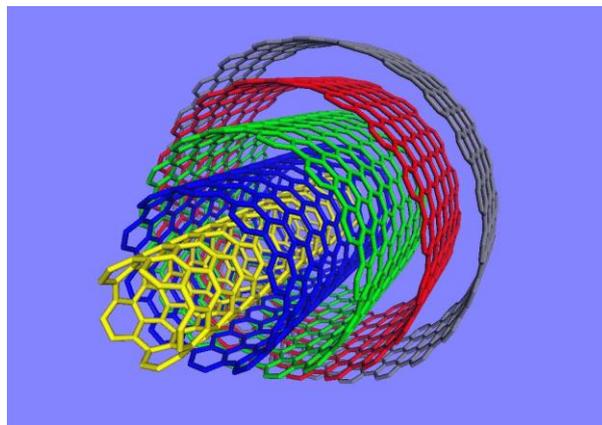
จะมีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกับแผ่นกราฟไฟท์ที่มีวนตัวเกิดเป็นท่อทรงกระบอกกลางท่อคาร์บอนนาโนทิวป์จึงมีผนังของอะตอมคาร์บอน ที่จัดเรียงพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมที่ปลายของท่ออาจจะปิดด้วยวงแหวนห้าเหลี่ยมของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างคล้ายครึ่งหนึ่งของฟูลเลอร์เร็นซ์ หรืออาจจะเปิดก็ได้ดังรูปที่ 2.8[11]



รูปที่ 2.8 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังเดี่ยว

2.3.2 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น หรือ (Multiple-walled nanotubes : MWNTs)

ผนังของท่อที่มีลักษณะซ้อนกันคล้ายกับการซ้อนท่อเล็กในท่อใหญ่ โดยมีจุดศูนย์กลางภาคตัดขวางของท่อเป็นจุดเดียวกัน และมีระยะห่างระหว่างท่อเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร[11] แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบหลายผนัง

2.4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์[12]

โครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่มีพันธะแบบ sp^2 -ไฮบริไดเซชัน จะมีโครงสร้างแบบ 2มิติ (2D or two dimension) เช่น แผ่นกราฟีน(graphene sheet) สามารถถูกแทนด้วยโครงข่ายหกเหลี่ยม(hexagonal lattice) ได้ดังในรูปที่ 2.10(ก) บริเวณสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่แรเงาแสดงยูนิตเซลล์ (unit cell) ของแผ่นกราฟีน ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวน 2 ตัว โดยระยะห่างของอะตอม(a_{c-c}) มีค่าอยู่ที่ 1.42\AA (angstrom) โดยเวกเตอร์ a_1 และเวกเตอร์ a_2 แทนยูนิตเวกเตอร์ของเซลล์ และพื้นที่ Brillouin zone ของกราฟีนคือบริเวณหกเหลี่ยมที่แรเงาดังแสดงในรูปที่ 2.10(ข) โดยที่เวกเตอร์ b_1 กับ b_2 คือ รีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์(reciprocal lattice vectors) ความสัมพันธ์ระหว่าง ยูนิตเวกเตอร์กับรีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์ ซึ่งอยู่ในระบบ x-y และ k_x - k_y ตามลำดับ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

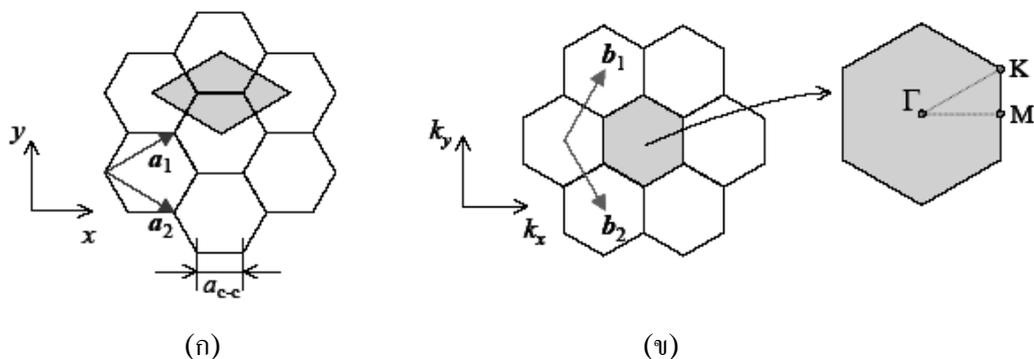
$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.2)$$

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} a, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.3)$$

จากสมการความสัมพันธ์นี้ ทำให้สามารถนิยามค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) ของ 2D กราฟีน ได้ดังนี้

$$a = |a_1| = |a_2| = 1.42 \text{\AA} \times 3^{1/2} = 2.46 \text{\AA}$$

และจากรูปที่ 2.10(ข) จะเรียกจุดที่มีความสมมาตรสูงที่จุดกึ่งกลาง จุดที่มุม และจุดกึ่งกลางระหว่างมุมทั้งสองของ Brillouin zone แทนด้วยสัญลักษณ์ Γ , M และ K ตามลำดับ



รูปที่ 2.10 (ก) ยูนิตเซลล์ และ (ข) Brillouin zone ของ 2D กราไฟต์ซึ่งถูกแทนด้วยบริเวณที่แรเงาของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน(rhombus) และหกเหลี่ยม(hexagon) ตามลำดับโดยที่ a_i และ b_i ($i=1,2$) คือยูนิตเวกเตอร์และรีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์ ตามลำดับ. จุดสมมาตรใน 2D Brillouin zone เรียกว่าจุด Γ , M และ K

ในกรณียูนิตเซลล์ของ SWNTs จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบกับยูนิตเซลล์ของกราฟีนเนื่องจากมีความสมมาตรที่น้อยกว่า ซึ่งในรูปที่ 2.11 แสดงแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ยังไม่เกิดการม้วน โดยยูนิตเซลล์คือส่วนบริเวณที่แรเงา ซึ่งประกอบไปด้วยเวกเตอร์ C_h คือเวกเตอร์ที่มีทิศตามเส้นรอบวงของคาร์บอนนาโนทิวป์ แล้วเรียกเวกเตอร์ C_h ว่า Chiral vector และ เวกเตอร์ T คือเวกเตอร์ที่มีทิศทางตามแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ และเรียกเวกเตอร์ T ว่า Translational vector สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของเวกเตอร์ทั้งสองได้ดังต่อไปนี้

เวกเตอร์ chiral C_h เขียนสมการอยู่ในเทอมของเวกเตอร์ในปริภูมิจริง(real-space) ซึ่งประกอบด้วยยูนิตเวกเตอร์ a_1 กับ a_2 และ จำนวนเต็ม 2 จำนวน คือ n และ m ($0 \leq m \leq n$) โดยตัวแปร n และ m คือตำแหน่งต่างๆของยูนิตเซลล์

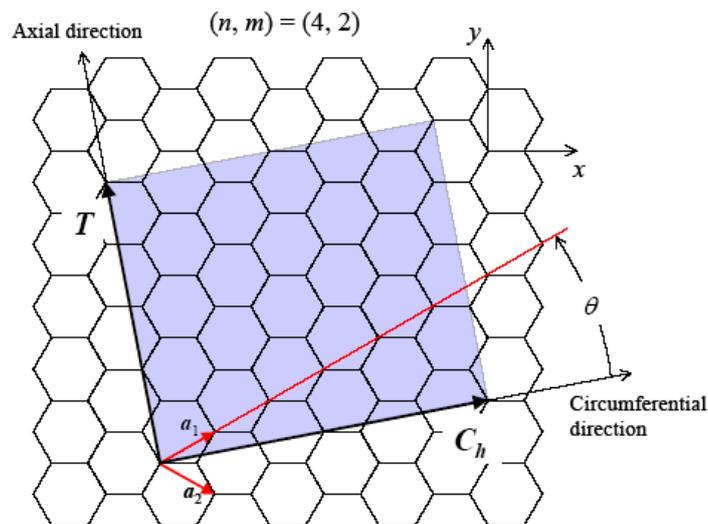
$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (2.4)$$

เนื่องจากความยาวของ C_h คือ ความยาวเส้นรอบวงของท่อ ดังนั้นเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ(diameter, d_t) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{C_h \cdot C_h}}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.5)$$

ณ ที่นี้ a คือค่าคงตัวแลตทิซของแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์มีค่า

$$a = |a_1| = |a_2| = 1.44 \text{ \AA} \times 3^{1/2} = 2.49 \text{ \AA}$$



รูปที่ 2.11 แลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดย $C_h = 4a_1 + 2a_2$ SWNT.

ยูนิตเซลล์คือบริเวณที่แรเงา ซึ่ง $N = 28$ และมุมระหว่าง a_1 และ C_h คือ มุมไจรอล $\theta (0 \leq \theta \leq 30^\circ)$

จุดที่น่าสนใจก็คือความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์(2.49Å) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟีน(1.42 Å) จะพบว่าความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์ยาวกว่าเล็กน้อย และมุมระหว่างเวกเตอร์ C_h และ a_1 เรียกว่า มุมไชรอล (θ) มีค่าอยู่ระหว่าง ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$) ซึ่งหาความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (2.6)$$

เนื่องจาก ทรานซิชั่นเวกเตอร์ T ถูกนิยามจากยูนิตเวกเตอร์ของ 1D SWNT ซึ่งขนานกับแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้ $C_h \cdot T = 0$ และ

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2), \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.7)$$

โดยที่ d_R คือ เลขหารร่วมที่มีค่ามากที่สุดของ $(2m+n)$ และ $(2n+m)$ และจากนิยามของ d_R จำนวนรูปหกเหลี่ยมในยูนิตเซลล์ของ SWNT แทนด้วยตัวแปร N สามารถหาได้ดังนี้

$$N = \frac{|C_h \times T|}{|a_1 \times a_2|} = \frac{2(n^2+m^2+nm)}{d_R} \quad (2.8)$$

ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ SWNT $(n,m)=(4,2)$ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 มีหกเหลี่ยมทั้งหมด 14 อัน และมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 28 อะตอม ในยูนิตเซลล์

เนื่องจากยูนิตเซลล์ของ SWNT เป็นแบบ 2D ซึ่งถูกกำหนดโดยออร์ทोगอนอลแลตทิซเวกเตอร์(orthogonal lattice vector) C_h และ T ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับที่สัมพันธ์กับทิศทางของวงเส้นรอบวง K_1 และทิศทางของแกน K_2 สามารถถูกกำหนดขึ้นได้โดยใช้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$C_h \cdot K_1 = T \cdot K_2 = 2\pi, \quad C_h \cdot K_2 = T \cdot K_1 = 0 \quad (2.9)$$

เมื่อแก้สมการข้างต้น หาค่า K_1 และ K_2 โดยใช้ความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.7 และ 2.8 จะได้ค่าดังสมการต่อไปนี้

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2 b_1 + t_1 b_2) \quad (2.10)$$

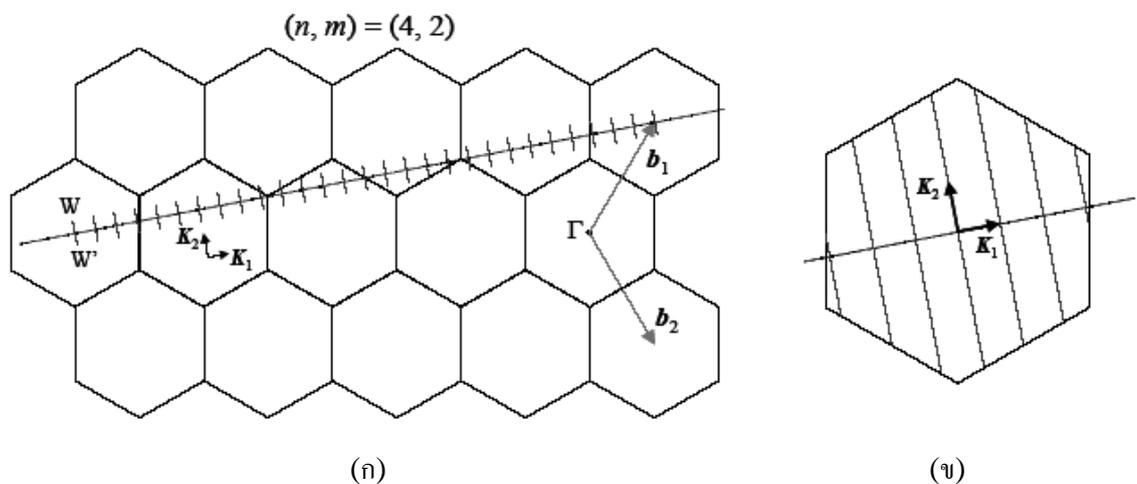
$$K_2 = \frac{1}{N}(m b_1 - n b_2) \quad (2.11)$$

ในรูปที่ 2.12 แสดงเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ K_1 และ K_2 สำหรับ $(n,m) = (4,2)$ SWNT first Brillouin zone ของ SWNT แทนด้วยเส้น W-W' ดังแสดงในรูปที่ 2.12(ก) เพราะฉะนั้น เซกเมนต์ของเส้น $N \mu K_1$ ($\mu = 1, \dots, N-1$) จะแสดงถึงเวกเตอร์คลื่นที่ไม่ต่อเนื่องในทิศทางของ C_h เนื่องจากขอบเขตเงื่อนไขมีค่าเป็นช่วงๆ ในทิศทางของ C_h

โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ SWNT สามารถอธิบายได้จาก 2D กราฟไฟต์ ถ้ากำหนดให้ $E_{g,2D}$ คือ ความสัมพันธ์การกระจายพลังงานของ 2D กราฟไฟต์และค่าความสัมพันธ์การกระจายตัวพลังงานของกลุ่ม $N E_\mu(k)$ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

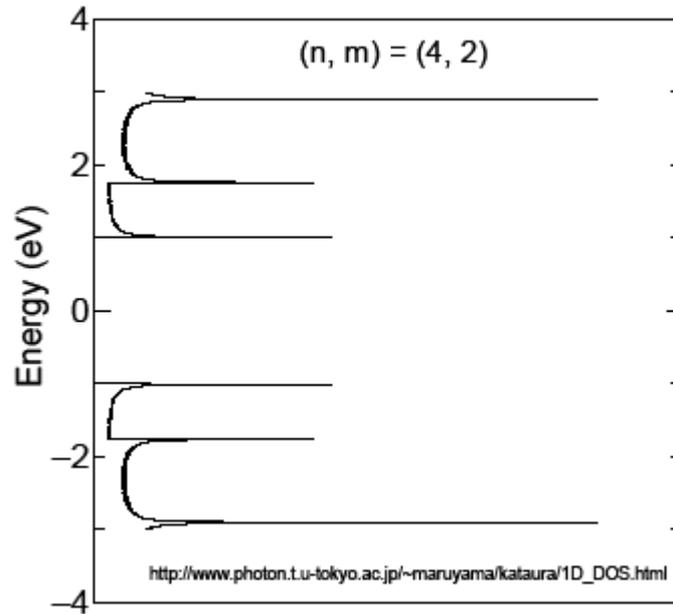
$$E_\mu(k) = E_{g,2D} \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right), \left(\mu = 0, \dots, N-1 \text{ and } -\frac{\pi}{|T|} < k < \frac{\pi}{|T|} \right) \quad (2.12)$$

โดย k คือ เลขคลื่น(wave number) ตามแกนของท่อ SWNT ถ้าเส้นโค้งของการกระจายพลังงานนี้มีสถานะอยู่ใน first Brillouin zone ของ 2D กราฟไฟต์ ซึ่งสามารถทำการแปลงให้อยู่ในรูปของค่า K_1 และ K_2 ได้ในรูปที่ 2.12(ก) ซึ่งสามารถลดรูปได้ดังแสดงในรูปที่ 2.12(ข) โดยสมการข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเวกเตอร์แลตทิซในกรณีของ SWNT นั้นถูกจำกัดต่างจากกรณีของ 2D กราฟไฟต์ เวกเตอร์คลื่นที่สามารถเป็นไปได้แสดงในรูปที่ 2.12(ข) ซึ่งจะเรียกว่า “cutting line” ในรูปที่ 2.13 แสดง eDOS ของ $(n,m) = (4,2)$ SWNT ทำการคำนวณด้วยวิธี tight binding ด้วยพารามิเตอร์(parameters) $\gamma_0 = 2.9\text{eV}$, $s = 0$, และ $a_{c-c} = 0.144 \text{ nm}$ จากรูปที่ 2.12(ข) จะเห็นได้ว่าเส้น cutting line ซึ่งมาจากสมการที่ 11 ไม่ลากผ่านจุด K (เป็นจุดที่วาเลนซ์และคอนดักชันแบนด์มาบรรจบกันในกรณี 2D กราฟไฟต์) ดังนั้น $(4,2)$ SWNT จะทำให้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ(semiconductor) ซึ่งจะไม่มีการมี eDOS ที่ระดับ Fermi (รูปที่ 2.13)



รูปที่ 2.12 (ก) Brillouin zone ของ SWNT ถูกแทนด้วยเส้น W-W' ในกรณี $(n,m) = (4,2)$

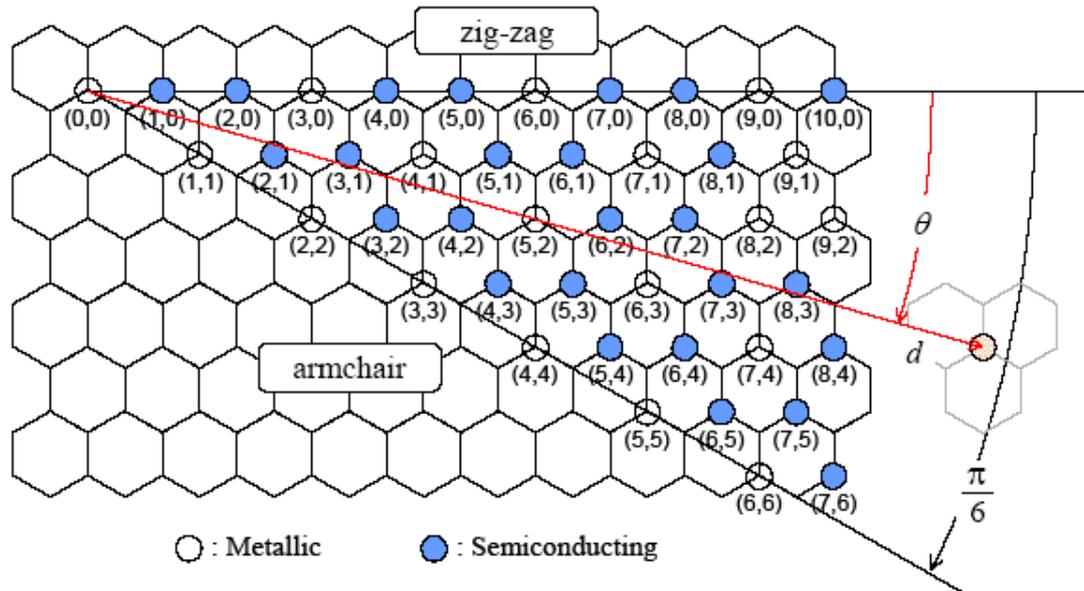
และ (ข) รูปเสมือนแต่ทำการลดไซน โดยเวกเตอร์ K_1 และ K_2 คือริชชีพอคอลแลตทิซเวกเตอร์ ซึ่งสัมพันธ์กับ C_h และ T ตามลำดับ



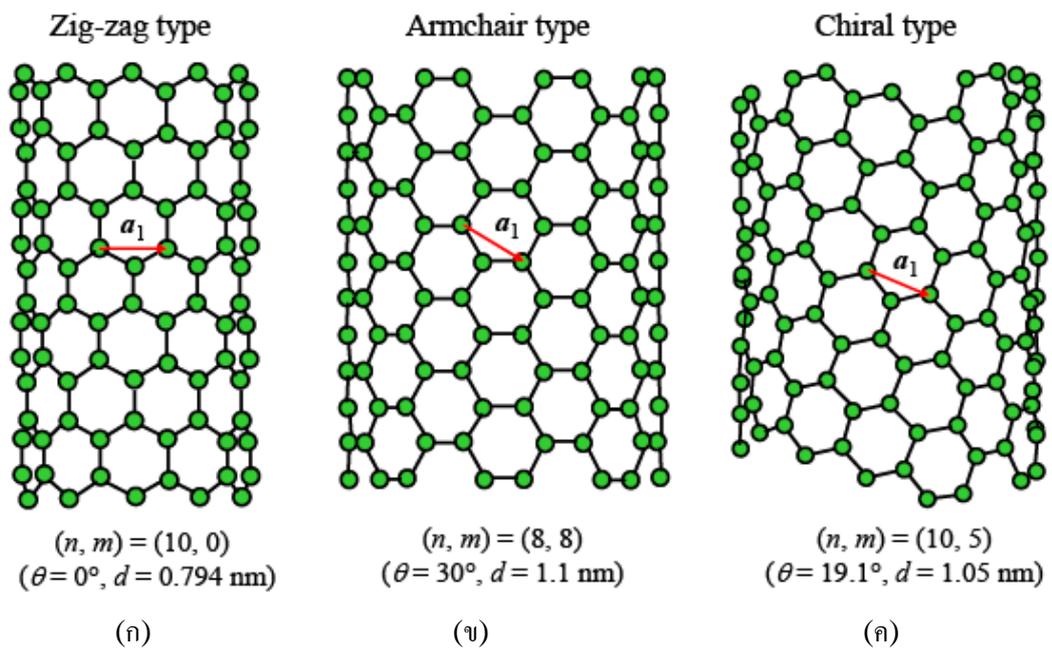
รูปที่ 2.13 3D Brillouin zone ของ กราไฟต์และ cutting line สำหรับ $(n,m) = (4,2)$ SWNT

ในกรณีตรงกันข้ามเมื่อเส้น cutting line ผ่านจุด K (K-point) เช่น ในกรณีของ $(n,m)=(5,2)$ SWNT ซึ่ง SWNT จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะ (metallic) ซึ่งจะมีระดับ eDOS อยู่ในระดับ Fermi level โดยทั่วไปแล้ว $(n - m) = 3d$ และ $d = 0,1,2,\dots$ จะเป็นโลหะ ในขณะที่ $(n - m) \neq 3d$ จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ที่เป็นคุณสมบัติที่เด่นมากของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำซึ่งถูกกำหนดด้วยลักษณะการม้วนหรือการพับของ chirality

ในรูปที่ 2.14 แสดงลักษณะการพับ chiral โดยวงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ ในขณะที่ chirality ถูกกำหนดโดยจำนวนเต็ม 2 จำนวนคือ (n,m) ทำให้ค่า d และ มุม chiral เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยที่ค่าของ θ ที่ $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$) และ $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) chirality จะเรียกว่าชนิด “zigzag” และชนิด “armchair” ตามลำดับ เนื่องจากดูเหมือนรูปพื้นเลื่อยและเก้าอี้มีที่วางแขน ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.15(ก) และ 2.15(ข) ตามลำดับ ส่วนทิวป์ที่ไม่ได้มีลักษณะแบบทั้งสองชนิดข้างต้นนี้จะเรียกว่า “chiral” ดังแสดงในรูปที่ 2.15(ค)



รูปที่ 2.14 วงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) ชนิด zig-zag (ข) ชนิด armchair (ค) ชนิด chiral

2.5 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์[13]

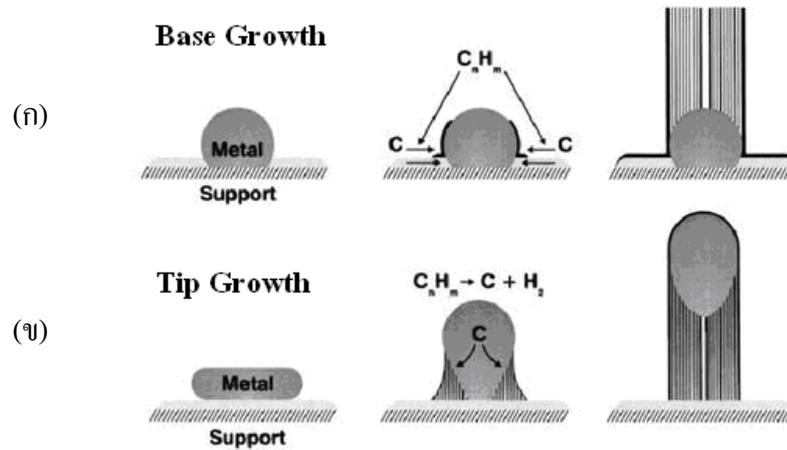
กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ยังไม่สามารถสรุปได้เป็นที่แน่ชัด และยังคงเป็นหัวข้อให้ถกเถียงกันในปัจจุบัน ซึ่งกลไกการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ อาจจะถูกเปิดเผยขึ้นในระหว่างที่คาร์บอนนาโนทิวป์ก่อตัวขึ้น แต่อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดอาจแบ่งได้ 2 ลักษณะตามลักษณะการก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์คือ กลไกการเกิดแบบ Base Growth และกลไกการเกิดแบบ Tip Growth ซึ่งจะมีความแตกต่างกันโดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

2.5.1 Base Growth

จะเป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านบน ทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบน ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ก)

2.5.2 Tip Growth

เป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ปลายท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และที่อุณหภูมิสูงนี้จะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าด้านล่างทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาดกลงมาด้านล่างของโลหะตัวเร่ง ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ข)



รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) แบบ Base Growth และ (ข) แบบ Tip Growth

2.6 การประยุกต์ใช้งานคาร์บอนนาโนทิวป์[14-15]

หลังจากการค้นพบในปี ค.ศ. 1991 เป็นต้นมา นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างก็ศึกษาถึงคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ ตลอดจนถึงวิธีการผลิต วิธีการนำไปใช้และการประยุกต์อย่างมากมาย ทั้งนี้ก็เนื่องมาจาก คุณสมบัติเด่นหลายประการด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น เป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแรงสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี สามารถจับยึดโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคาร์บอนนาโนทิวป์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆในสาขาของนาโนเทคโนโลยี ดังตัวอย่างต่อไปนี้

2.6.1 ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ

การนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในวัสดุผสมหรือวัสดุคอมโพสิต เพราะด้วยคุณสมบัติที่มันมีน้ำหนักเบา ราคาถูก และมี ค่าความยืดหยุ่นสูงซึ่งจะไม่แตกหักง่าย อีกทั้งยังสามารถหดโค้งงอได้เหมือนสปริง เมื่อออกแรงกดแล้วสามารถคืนรูปสู่สภาพเดิมได้ทำให้ได้วัสดุคอมโพสิตที่มีคุณสมบัติพิเศษคือจะแข็งแรงกว่าพวกไฟเบอร์ทั้งหลายเท่าที่เคยมีมา จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อย่างมาก เช่น เป็นส่วนประกอบใน รถยนต์ เครื่องบิน สิ่งปลูกสร้างต่างๆ หรือแม้กระทั่งใช้ทำ เสื้อเกราะกันกระสุน เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังสามารถเอาไปใช้ ทำเป็นหลอดทดลองขนาดนาโนเพื่อเก็บของเหลวบางอย่าง หรือทำเป็นเบ้าหล่อวัสดุเซรามิก (Nan ceramic fibers) ได้

NASA สามารถสังเคราะห์คอมโพสิตของ SWNT-polyimide ที่สามารถเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพทั้งความแข็งแรง การทนอุณหภูมิ และการนำไฟฟ้า ซึ่งทั้งหมดนี้มีความสำคัญมากสำหรับวัสดุประกอบเครื่องบินและยานอวกาศ กล่าวอย่างง่ายคือ คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถ

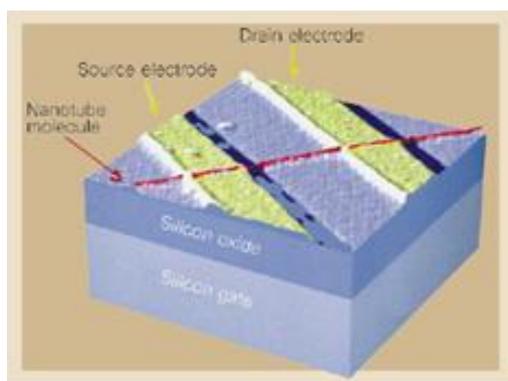
ช่วยเสริมความแข็งแรง (reinforce) ของวัสดุเดิมให้มากยิ่งขึ้น น้ำหนักเบา และสามารถสร้างได้หลายรูปแบบได้แก่ ฟิล์มบาง ฟิล์มบาง โฟม สารเคลือบ และ ผง เป็นต้น

2.6.2 ประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กทรอนิกส์

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวน้อยมากๆ (ค่า aspect-ratio สูง) ทั้งยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ มีเสถียรภาพที่ดีและทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถจ่ายอิเล็กทรอนิกส์ได้โดยใช้แรงขับเคลื่อนไฟฟ้าต่ำจึงเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กทรอนิกส์ นักวิจัยชาวญี่ปุ่นชื่อยาฮาชิ ไซโตะ (Yahachi Saito) สามารถ ประดิษฐ์จอภาพแบบรังสีแคโทด ที่ใช้ในจอทีวี หรือจอ คอมพิวเตอร์ โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์แทนโลหะในส่วนที่เป็น ขั้วในตัวหลอดสำหรับจ่ายอิเล็กตรอน ด้วยคุณสมบัติที่เหนือกว่าคือมันให้ความสม่ำเสมอให้ปริมาณที่เพียงพอ และมีอายุการใช้งานของการจ่ายอิเล็กตรอนนานกว่า นอกจากนั้นแล้วยังไม่จำเป็นต้องใช้ในสุญญากาศและยังเป็นการประหยัดพลังงาน เนื่องจากมันสามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่จำเป็นต้องเผาไส้หลอดให้แดง อย่างกรณีการใช้โลหะ ซึ่งตัวอย่างนี้อาจจะกำลังพัฒนาให้เป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้าชิ้นแรกของญี่ปุ่นที่ได้มีการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากคาร์บอนนาโนทิวป์[14-16]

2.6.3 ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

จากไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในระดับหนึ่งไมโครเมตร ถ้าก้าวต่อไปเป็นนาโนอิเล็กทรอนิกส์นั้นก็ต้องลดขนาด Component ลง 10 ถึง 1000 เท่าจากเดิม ดังนั้นกระบวนการของอิเล็กทรอนิกส์ component ขนาด นาโนทั้งทรานซิสเตอร์ ไดโอด รีเลย์ และลอจิกเกตต้องเปลี่ยนใหม่ เช่น ทรานซิสเตอร์จากเดิมระดับไมครอนที่เป็นซิลิคอนเซมิคอนดักเตอร์ ต้องหันมาใช้โครงสร้างโมเลกุลอินทรีย์ (organic molecules) หรืออนินทรีย์ (Inorganic) ในระดับนาโน มีการใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นช่อง (Channel) อิเล็กตรอนผ่านระหว่าง source-drain เป็นอิเล็กโทรดสำหรับ field-effect transistor (FET) (รูปที่ 2.17) โดยสามารถควบคุมการเปิด-ปิดสวิทช์ ด้วย voltage gate ตามปกติ แต่สิ่งที่แตกต่างจากซิลิคอน FETs ทั่วไปคือ ขนาด และการนำไฟฟ้าผ่านคาร์บอนนาโนทิวป์ นี้สูงมากกว่าถึง 1 ล้านเท่าด้วยกำลังไฟฟ้าน้อยกว่าและให้ Clock speed ในระดับสูงกว่าถึง 1 Tera Hz รวมถึงการสร้างลอจิกเกตด้วย CNTs-FETโดยมีการได้ไปด้วยสารเพื่อที่จะเติมหรือเอาอิเล็กตรอนออกทำให้ได้ N-Typeหรือ P-Type เกิดขึ้น[16-17]

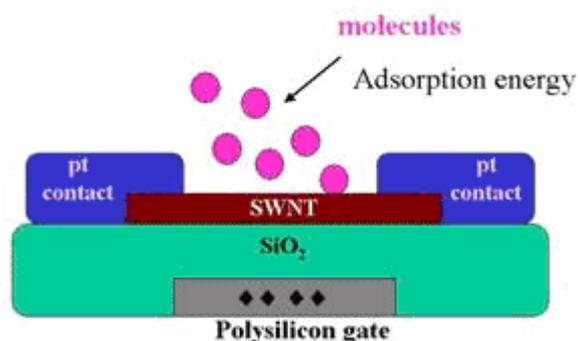


รูปที่ 2.17 ลักษณะ Single-molecule Transistor

ถึงแม้จะสามารถสร้างอุปกรณ์เหล่านี้ได้ในระดับนาโนแต่สิ่งที่ท้าทายกว่าคือการเชื่อมต่อ (Wire) อุปกรณ์เหล่านี้เข้าด้วยกัน เพื่อจะปฏิบัติการเชิงคณิตศาสตร์หรือลอจิกได้ จึงเกิดแนวคิดที่ต้องทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นทั้งตัวเชื่อมและเป็นอุปกรณ์ในทีเดียว อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ยังไม่รวมถึงในระดับโครงสร้างของระบบวงจรเชื่อมต่อคอมพิวเตอร์หรือระบบการทำงานอิสระอื่นๆ

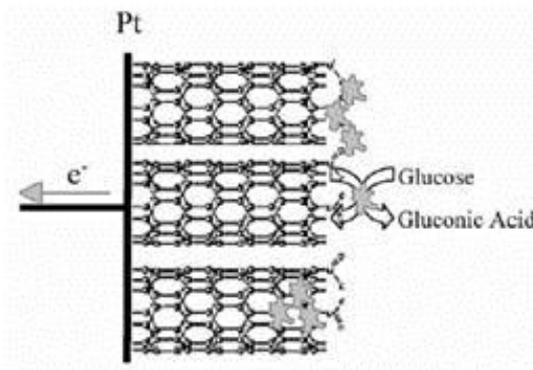
2.6.4 นำไปสร้างเป็นนาโนโพรบ (Probe) และเซนเซอร์

การที่คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถทำให้อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) และในขณะเดียวกันสารกึ่งตัวนำตอบสนองต่อสารพวก อัลคาไลน์ ฮาโลเจน และ ก๊าซต่างๆ ได้ โดยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อเป็น Semiconducting CNTs จะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงความต้านทานได้ดีขึ้นอย่างมาก ทำให้เซนเซอร์ที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ นี้มีความไวมากขึ้น ซึ่งก็มีการพัฒนาเป็นเซนเซอร์ตรวจวัด Cytochrome , Methane , Krypton และ โมเลกุลของ Alkylamine แบบสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น ลักษณะภาพของไดอะแกรมแสดงได้ดังรูปที่ 2.18[18-20]

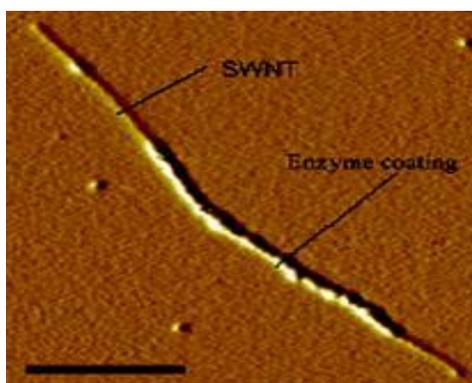


รูปที่ 2.18 เซมิคัลเซนเซอร์ที่ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์ สำหรับตรวจวัดก๊าซ หรือสารโมเลกุลอื่น

แต่การประยุกต์ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์เป็นเซนเซอร์แบบนี้มีปัญหา คือไม่สามารถแยกชนิดของก๊าซที่ความเข้มข้นต่ำได้และยังไวต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะแวดล้อมได้แก่ ความชื้น อุณหภูมิ และความเร็วก๊าซที่ไหลผ่าน ทำให้ขาดความสามารถเชิงจำเพาะ แนวทางสำหรับการประยุกต์เชิงเซนเซอร์ให้ดีขึ้นสามารถทำได้ด้วยเหตุที่คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถ functionalize (เช่นหมู่ -OH และ -COOH เป็นต้น) ได้ ทำให้สามารถตรึงด้วยสารทางชีวภาพได้แก่ โปรตีน เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ จึงสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับงานด้านไบโอเซนเซอร์ เพื่อประโยชน์ในการวินิจฉัยทางการแพทย์ หรือใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารต่างๆ ได้ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ มีพื้นผิวสำหรับการตรึงสารทางชีวภาพสูงทำให้สามารถเพิ่มขนาดสัญญาณได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของไบโอเซนเซอร์เดิม การตรึงสารทางชีวภาพบนคาร์บอนนาโนทิวป์นั้นมีหลายวิธี ได้แก่ การทำ simple adsorption ที่ช่องของปลายเปิดหรือผนังด้านนอกของคาร์บอนนาโนทิวป์ (วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกแต่มีข้อเสียคือ มีปริมาณสารทางชีวภาพที่ติดอยู่น้อย) การทำ hydrophobic หรือ Electrostatic interaction ระหว่างสารชีวโมเลกุลกับการทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์หรืออาจ Functionalize ด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวป์โดยการเคลือบด้วยชั้นฟิล์มพอลิเมอร์ ได้มีการพัฒนาใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ สร้างเป็นหัววัดไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัด น้ำตาลกลูโคส ดีเอ็นเอ H_2O_2 และ NADH เป็นต้น การตรึงสารทางชีวภาพที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์นั้นต้องเปิดปลายหรือเอาส่วนของครึ่งทรงกลม C_{60} ออกโดยสองวิธีหลัก ๆ คือ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนนาโนทิวป์ ด้วยกรด (Acid oxidation) วิธีนี้ทำให้เกิดหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดและสามารถตรึงเอนไซม์ลงบนคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ ดังรูปที่ 2.19 ส่วนวิธีที่สองคือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ (Air oxidation) ด้วยความร้อนสูง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ประมาณ 5 นาที แต่การเปิดปลายวิธีที่สองนั้นจะตรึงเอนไซม์ได้ในปริมาณน้อยกว่าวิธีแรกเพราะไม่สามารถเพิ่มหมู่ function ของ คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ และยังส่งผลถึงความคงตัว (stability) ของเอนไซม์ด้วย ดังนั้นวิธีการเปิดปลายคาร์บอนนาโนทิวป์ จึงมีผลต่อการเข้าจับของเอนไซม์ภายในท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ บางรายงานใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเพื่อทำให้ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์และมีหมู่ Carboxyl เพิ่มมากขึ้น นอกจากการใช้กรดทำปฏิกิริยากับคาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อทำให้เกิดหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์แล้วยังสามารถใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5 V กับคาร์บอนนาโนทิวป์ในสารละลายไฮเดรียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นหมู่เอมีนที่มีอยู่ในสารชีวภาพจะสามารถจับกับหมู่ Carboxyl บนคาร์บอนนาโนทิวป์ได้



รูปที่ 2.19 เอนไซม์กลูโคสออกซิเดสจับกับหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 2.20 ภาพจาก AFM ของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสที่ตรึงอยู่บน SWNTs

2.6.5 ใช้ในการกักเก็บพลังงาน

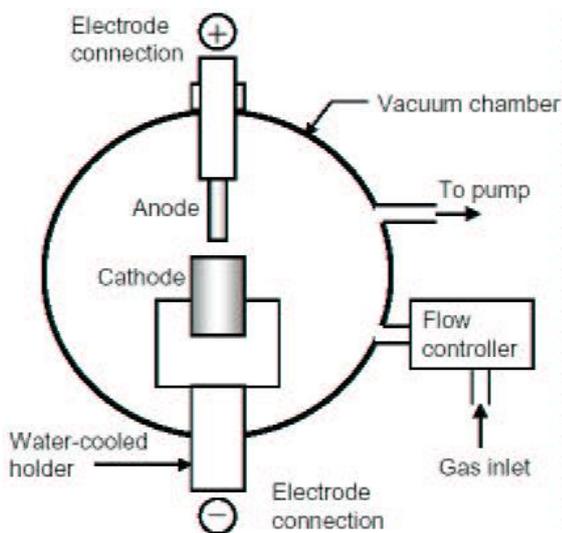
แนวความคิดที่จะนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้ในการกักเก็บพลังงานนั้น เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์มีลักษณะเป็นท่อกลวง เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กในระดับนาโนเมตร และมีพื้นผิวที่เรียบ ลักษณะโครงสร้างพิเศษนี้เป็นสิ่งที่สร้างความสนใจให้กับนักวิจัยทั่วโลกที่จะนำมาใช้ในการเก็บ H_2 (ซึ่งพลังงาน H_2 - ไฮโดรเจน- เป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง และไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม) นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Dillon ได้แสดงผลการคำนวณไว้ว่า SWNTs จะสามารถกักเก็บ H_2 ได้มากขึ้นเมื่อเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อมากขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่จะกักเก็บ H_2 ได้ถึง 6.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นค่าที่จะสามารถนำไปใช้ในเชิงปฏิบัติได้นอกเหนือจากนี้คาร์บอนนาโนทิวป์ยังสามารถนำไปใช้ใน Fuel cell ชนิด Methane, Ethanol หรือใช้เป็นขั้วในแบตเตอรี่ได้อีกด้วย

2.7 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

การสังเคราะห์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ 1. วิธี Arc discharge 2.วิธี Laser ablation และ 3.วิธี Chemical vapor deposition (CVD) ซึ่งสามารถอธิบายวิธีการทำงาน ข้อดี ข้อเสีย ได้ดังต่อไปนี้

2.7.1 วิธี Arc discharge

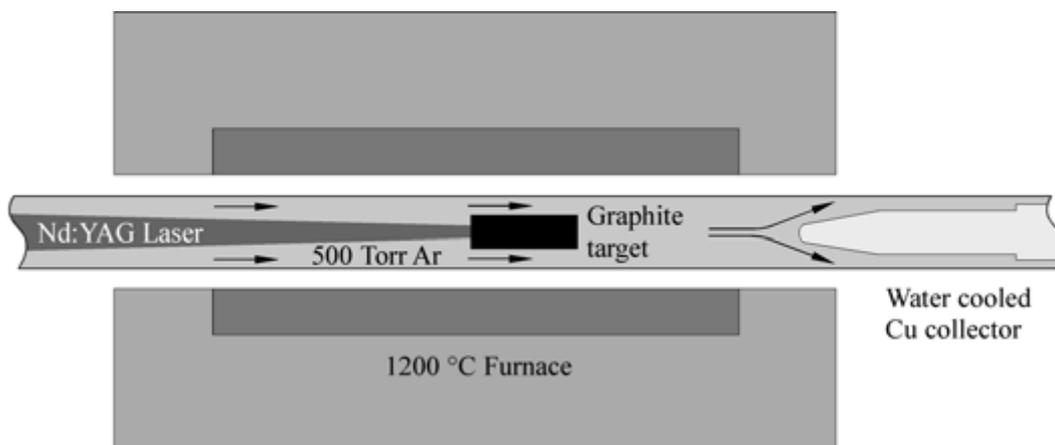
เทคนิคนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอร์เร็นซ์ โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 2000 °C ถึง 3000 °C ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อน จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ขั้วแคโทด คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นี้ จะเป็นท่อชนิดผนังหลายชั้น MWNTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในประมาณ 1-3 nm และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอกประมาณ 10 nm แต่ถ้าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อชนิดผนังชั้นเดียว SWNTs ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.6-1.4 nm ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับว่าจะใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก แต่อย่างไรก็ตาม คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก[20,22] ระบบของวิธี Arc discharge สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ระบบ Arc discharge[21]

2.7.2 วิธี Laser ablation

เทคนิคนี้คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ smalley[23-25] โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนและอะตอมคาร์บอนที่ร้อนขึ้น และใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) ไปกวาดเอาที่คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บที่ทำมาจากทองแดงด้านนอกเตาเผา โดยแสงเลเซอร์ที่ใช้จะมี 2 ชนิดคือ pulsed laser และ continuous laser สิ่งที่แตกต่างกันระหว่าง pulsed laser และ continuous laser คือ pulsed laser ต้องใช้ความเข้มของแสงสูงมากแต่จะยิงเลเซอร์ไปเป้าหมายเป็นจังหวะไม่ต่อเนื่องส่วน continuous laser นั้น จะใช้ความเข้มแสงน้อยกว่าแต่จะยิงเลเซอร์ไปที่เป้าหมายอย่างต่อเนื่อง ปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากวิธีการนี้จะมีมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และมีความบริสุทธิ์สูงมาก ส่วนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ได้จะอยู่ในช่วงประมาณ 1-2 nm เนื่องจากวิธีนี้เป็นวิธีที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงจึงนิยมใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดผนังชั้นเดียว SWNTs เท่านั้น ระบบของวิธี Laser ablation สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ระบบ Laser ablation[26]

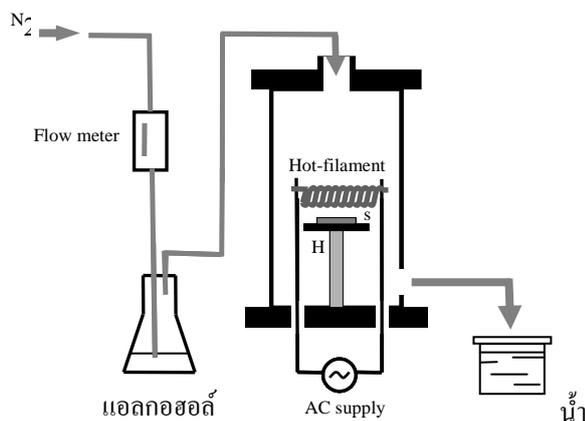
ที่กล่าวมาทั้งสองวิธี คือวิธี Laser ablation และวิธี Arc discharge นั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยใช้การยิงแผ่นแกรไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1500 °C เพื่อให้เกิดคาร์บอนได้ในปริมาณมาก ดังนั้นคาร์บอนที่ได้จึงมีโครงสร้างผลึกที่มีการยึดติดที่สูง อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั้งสอง ไม่สามารถทำให้เขม่าของคาร์บอนมาเคลือบบนฐานรองได้แม่นยำและแน่นอน ดังนั้นจึงเป็นยากหากจะนำไปประยุกต์ในการสร้างตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

2.7.3 วิธี Chemical vapor deposition (CVD)

เทคนิคนี้จะเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น ก๊าซมีเทน) บนโลหะ (เช่น Fe, Ni, Co) โดยใช้ความร้อนหรือ Plasma เข้าช่วย ที่อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 500-1200°C ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถควบคุมขนาดและความยาวของทิวป์ได้ง่าย สามารถสังเคราะห์ทิวป์ให้ขึ้นเป็นรูปแบบตามที่เราต้องการได้ และที่สำคัญที่สุดคือวิธีนี้สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ได้[27] วิธี Chemical vapor deposition (CVD) นั้นยังสามารถแยกย่อยได้อีก 5 แบบ ได้แก่

2.7.3.1 แบบ Hot filament enhance Chemical vapor deposition

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีหลักการคล้ายกับวิธี Thermal CVD แต่จะใช้ขดลวดความร้อน (Filament) ในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแทนการใช้เตาความร้อน โดยระบบของวิธี Hot-filament enhance Chemical vapor deposition แสดงได้ดังรูปที่ 2.23

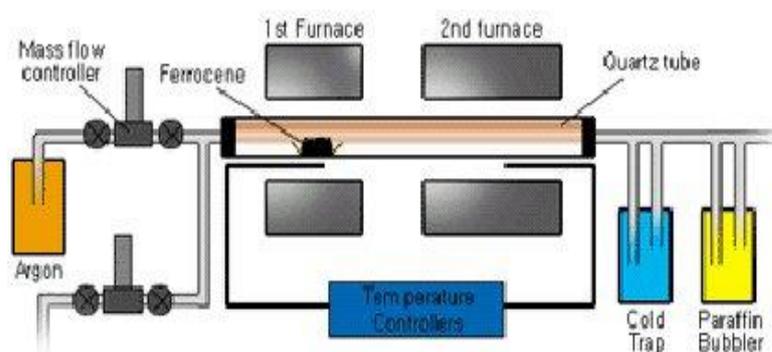


รูปที่ 2.23 ระบบ Hot-filament enhance Chemical vapor deposition CVD [28]

จากรูป สามารถอธิบายการทำงานของระบบได้ดังนี้คือ จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดความร้อน (Filament) เพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นที่ขดลวดความร้อน แล้วปล่อยก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเข้ามาในระบบ เมื่อก๊าซโดนความร้อนของขดลวดความร้อน จะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนและลงมาทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ จะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ ไอของแอลกอฮอล์ หรือ มีเทน(CH_4) เป็นต้น ส่วนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้โลหะจำพวก เหล็ก(Fe) และ โคบอลต์(Co) วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำได้ไม่ยากและประหยัดค่าใช้จ่าย ส่วนคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิของฐานรอง, ชนิดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราการไหลของก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เป็นต้น[28]

2.7.3.2 แบบ Vapor phase growth

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการใช้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบนำมาทำเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน Chamber โดยไม่ใช้ฐานรอง รูปที่ 2.24 แสดงระบบของวิธี Vapor phase growth



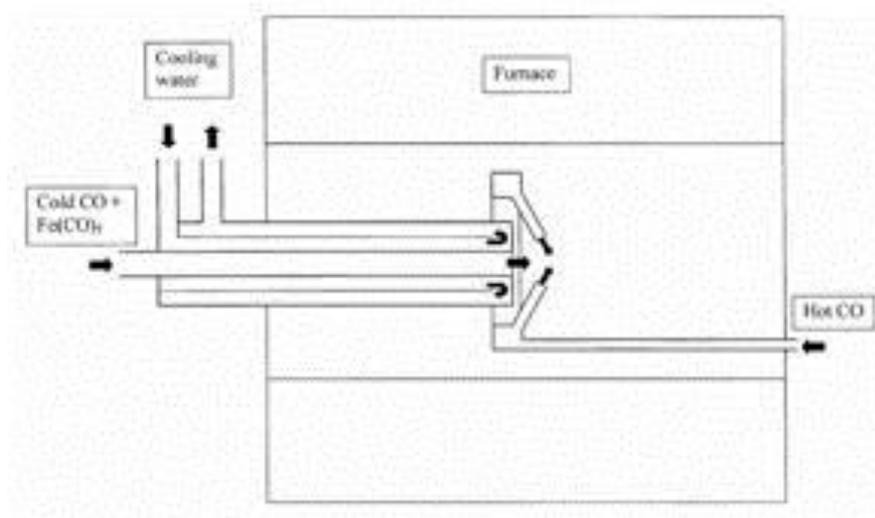
รูปที่ 2.24 ระบบ Vapor phase growth

จากรูปที่ 2.14 ในระบบของวิธี Vapor phase growth จะมีเตาความร้อนอยู่ 2 เตาครอบอยู่ระหว่าง Chamber โดยเตาความร้อนที่ 1 จะทำให้ก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาละลายเป็นไอและก่อตัวกันขึ้นและคงสภาพไว้ เมื่อมาถึงเตาความร้อนที่ 2 อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนเนื่องจากโดนความร้อนจะแพร่และซึมทรานลงบนอนุภาคของก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะอยู่ที่ประมาณ 2-4 นาโนเมตร สำหรับ SWNTs และ 70-100 นาโนเมตร สำหรับ MWNTs การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ครั้งละมากๆและมีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังคงยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้[29-31]

2.7.3.3 แบบ High pressure CO disproportionate process

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์ SWNTs โดยการปล่อยก๊าซ CO ซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เข้ามาอย่างต่อเนื่องให้เข้าไปทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซโลหะ เช่น Ferrocene, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้น[32-33] คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กและมีปริมาณมาก โดยขนาดของท่ออยู่ที่ประมาณ 0.7 นาโนเมตร ซึ่งคาดว่าเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ให้มีขนาดของท่อเล็กที่สุด โดยขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลาง SWNTs อยู่ที่ประมาณ 1.1 นาโนเมตร ประสิทธิภาพผลผลิตอยู่ที่ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ แต่ยังคงยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อีกทั้งยังเป็นอันตรายต่อร่างกาย

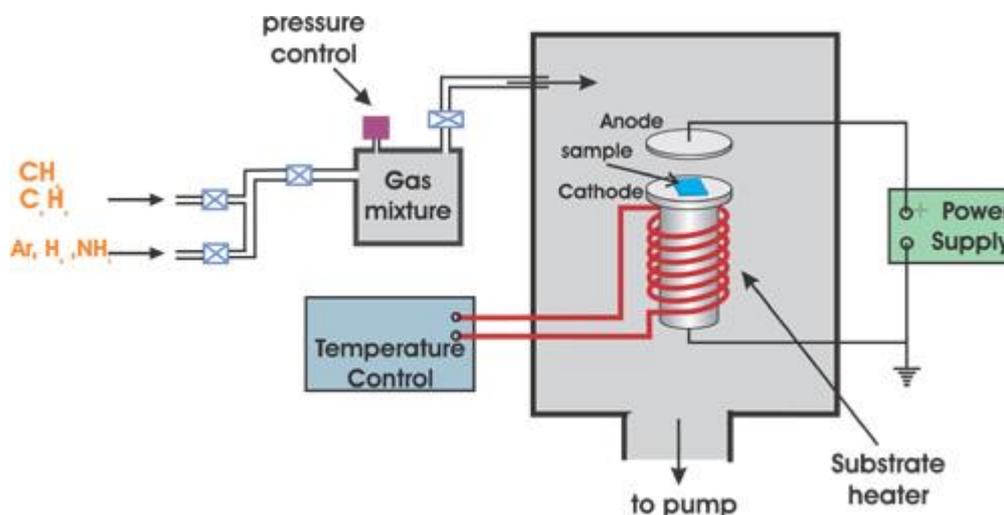
เนื่องจากใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นก๊าซอันตราย รูปที่ 2.25 แสดงระบบของวิธี High pressure CO disproportionate process



รูปที่ 2.25 High pressure CO disproportionate process

2.7.3.4 แบบ Plasma enhanced chemical vapor deposition

วิธีนี้จะเป็นการกำเนิดประจุไอออนภายใน Chamber หรือเตาปฏิกิริยา โดยใช้แรงดันความถี่สูงเข้ามาทำให้ไอออนของก๊าซที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวเกิดเป็นพลาสมาขึ้นและเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 2.26 แสดงระบบของวิธี Plasma enhanced chemical vapor deposition



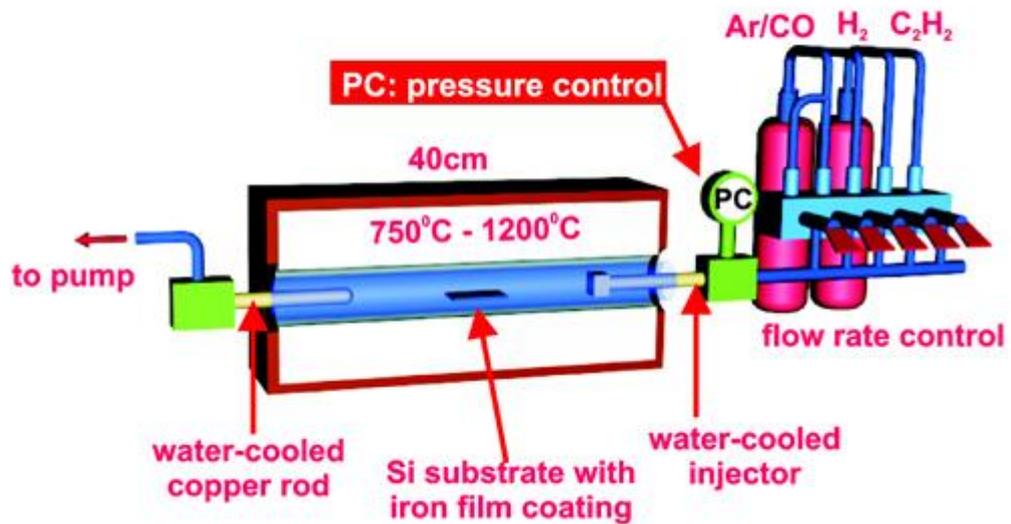
รูปที่ 2.26 ระบบ Plasma enhance chemical vapor deposition

จากรูปที่ 2.26 แผ่นเพลทจะต่อกับขั้วไฟฟ้า ที่วางขนานกับฐานรอง และฐานรองจะต่ออยู่กับกรวดของขั้วไฟฟ้า เมื่อก๊าซเข้ามาตามท่อจากแผ่นเพลทด้านบนตรงกันข้ามกับฐานรอง ถูกแรงดันที่มีความถี่สูง เกิดเป็นพลาสมา ทำให้ไอของก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวและลงไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นจะก่อตัวบนอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง สำหรับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็น โลหะจำพวก Fe, Ni, Co เคลือบบนชั้นซิลิกอนหรือชั้นไดออกไซด์ หรือบนแก้วซึ่งการสร้างชั้นเคลือบสามารถทำได้ด้วยวิธี Evaporation หรือวิธี Sputtering โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถยึดติดกับฐานรองได้หนาแน่นจะมีผลต่อ ขนาดของท่อ, อัตราการเจริญเติบโต, ความหนาของผนัง, รูปร่างและโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้ว Ni เหมาะสำหรับการนำมาทำเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปลูก MWNTs โดยขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ที่ 15 นาโนเมตร ประสิทธิภาพผลผลิตของการใช้ Ni เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ประมาณ 50 % และสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 400 °C) ก๊าซที่นำมาทำเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 และ CO เป็นต้น นอกจากนี้การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถที่จะกำหนดทิศทางการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ให้ท่อตั้งฉากกับฐานรองได้ง่ายอีกด้วย แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือโดยส่วนมากจะสังเคราะห์ได้ เฉพาะคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิด MWNTs ไม่สามารถสังเคราะห์ชนิด SWNTs ได้ง่ายนัก (ในปัจจุบันมีรายงานว่าสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิด SWNTs ได้ โดยใช้พลาสมาระบบ RF glow-discharge (13.56 MHz) โดยใช้ก๊าซผสมของ CH_4 กับ H_2 [34-35])

2.7.3.5 แบบ Thermal chemical vapor deposition

วิธีนี้จะใช้ Fe, Ni, Co หรือโลหะผสมทั้งสามชนิดผสมกันทำเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะทำการกัดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาด nanometer-sized โดยใช้ NH_3 หรือ แอมโมเนีย ที่อุณหภูมิ 500°C - 1200°C [36-37] และใช้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ ปลอ่ยเข้ามาในระบบ เพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แล้วใช้ความร้อนจากเตาความร้อนทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ถูกกัดให้มีอนุภาคขนาด nanometer-sized เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ [38-39] โดยส่วนมากจะนิยมใช้วิธีนี้ในการศึกษาคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะเกี่ยวข้องกับความหนาของชั้นเคลือบโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 13 นาโนเมตร จะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 30-40 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ MWNTs เมื่อความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 2-3 นาโนเมตรจะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 1 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ SWNTs รูปที่ 2.27 แสดงระบบของวิธี Thermal chemical vapor deposition

โดยข้อดีของวิธีนี้คือ 1. สามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว และ ทิศทางของคาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ 2. สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ให้มีลวดลาย(patterned CNTs) บนฐานรองตามที่ต้องการได้ และ 3. สังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์ได้



รูปที่ 2.27 ระบบ Thermal chemical vapor deposition

ตารางที่ 2.1 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 3 วิธีหลัก[40]

วิธี	Arc Discharge	Laser Ablation	CVD
วิธีการสังเคราะห์	ป้อนกระแสไฟสูงประมาณ 100 A ระหว่างแท่งกราไฟต์ที่อยู่ห่างกันเพียง 2 mm เพื่อให้เกิด hot-plasma ขึ้นคาร์บอนนาโนทิวป์จะก่อตัวขึ้นจากคาร์บอนที่แตกตัว(โดยส่วนมากจะสังเคราะห์ในบรรยากาศของก๊าซ He)	ใช้เลเซอร์พลังสูงยิงใส่แท่งคาร์บอนที่มีโลหะผสม ทำให้เกิดการระเหยของคาร์บอน หลังจากนั้นคาร์บอนนาโนทิวป์ จะก่อรูปขึ้น (โดยส่วนมากสังเคราะห์ในบรรยากาศของก๊าซ Ar ที่อุณหภูมิประมาณ 1,200 °C)	เป็นการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น มีเทน) โดยใช้ความร้อน หรือ Plasma เข้าช่วยมีโลหะเป็นตัวเร่งการ(สังเคราะห์ที่อุณหภูมิประมาณ 400 ~ 1200 °C)
ประสิทธิภาพของผลผลิต	30~90%	มากกว่า 70%	20~90%
SWCNT	- ขนาดสั้น - Ø: 0.6~1.4 nm	- ขนาดยาว (5~20 nm) - Ø: 1~2 nm	- ขนาดยาวมาก - Ø: 0.6~4 nm
MWCNT	- ขนาดสั้น - Ø: (ใน) 1~3 nm (นอก) ~10 nm	เนื่องจากวิธีนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง จึงไม่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ MWNTs แต่สามารถสังเคราะห์ได้	- ยาวมาก (> 20 nm) - Ø: 10~200 nm
ข้อดี	- เป็นวิธีที่ง่ายแล ค่าใช้จ่ายถูก - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย - สามารถสังเคราะห์ MWNTs ได้โดยไม่ต้องใช้ โลหะเป็นตัวเร่ง - สามารถทำได้ด้วยความดันบรรยากาศห้อง	- ผลผลิตที่ได้ส่วนใหญ่เป็น SWNTs - ความบริสุทธิ์สูง - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีอื่น - ขนาดของ SWNTs ยาว - สามารถกำหนดทิศทางของการเกิดและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย - ความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ดี - สามารถที่จะสังเคราะห์ในเชิงอุตสาหกรรมได้
ข้อเสีย	- ความยาวของทิวป์สั้นและมีขนาดไม่สม่ำเสมอ - มีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก	- เป็นวิธีที่แพงเนื่องจากต้องใช้เลเซอร์ที่มีกำลังสูง	- เมื่อเทียบกับวิธี Laser ablation ทิวป์ที่ได้มี Defect อยู่บ้าง แต่ไม่มาก

ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาทิวป์โดยวิธี CVD แบบต่างๆ[40]

วิธี	Thermal CVD	Plasma enhanced CVD	Hot-filament enhanced CVD	Vapor phase growth	HiPco
วิธีการแยกก๊าซ	โดยความร้อน	โดย Plasma	โดย Filament ที่มีอุณหภูมิสูง	โดยความร้อน	โดยความร้อนและความดันสูง
โลหะตัวเร่ง	particle โลหะ	particle โลหะ	particle โลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ
SWCNT	- ขนาดยาว - Ø: 0.6~4 nm	ขนาดสั้น	คล้ายกับ Thermal CVD	- ขนาดยาวมาก - Ø: 2 ~ 4 nm	- ขนาดยาว - Ø: ~ 1.1 nm
ข้อดี	- สังเคราะห์ได้ทั้ง SWCNTs และ MWCNTs - ทิวป์ที่ได้ยาว	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ได้ (< 400 °C) - กำหนดทิศทางของทิวป์ได้ง่าย	- เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก	- สังเคราะห์ทิวป์ที่ยาวมากๆ ได้ (> 20 mm)	- มีความบริสุทธิ์สูง (> 80%)
ข้อเสีย		- สังเคราะห์ SWCNTs ได้ไม่ยาวมากนัก	- การเกิด CNTs ไม่เหมือนกันทั่วแผ่น	- อันตราย เนื่องจาก ใช้ CO ซึ่งเป็นพิษ - ไม่สามารถควบคุมทิศทางของและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย	