

## บทที่ 5

# ศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์

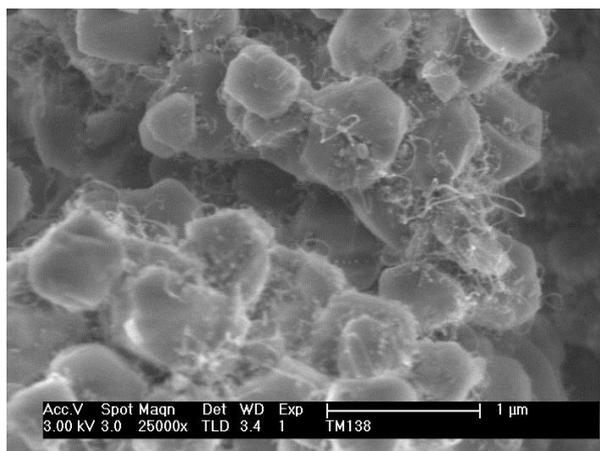
ในบทนี้จะอธิบายถึงผลการทดลองโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ซึ่งในการสังเคราะห์จะทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆเพื่อศึกษาว่ามีผลต่อการเกิด ขนาด และสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร โดยตัวแปรที่ทำการปรับเปลี่ยนได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการสังเคราะห์ ชนิดของแอลกอฮอล์ ชนิดของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของการหยดน้ำ DI ลงไปในแอลกอฮอล์

### 5.1 ผลกระทบของอุณหภูมิ

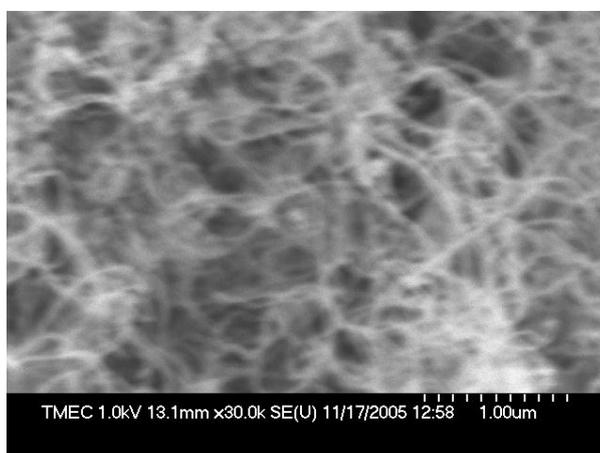
ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร เช่น เมื่อให้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นขนาดและการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์จะเป็นอย่างไร ในการทดลองนี้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ 550°C 600°C 700°C 800°C และ 900°C โดยสถานะอื่นๆที่ใช้สำหรับในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 อุณหภูมิที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

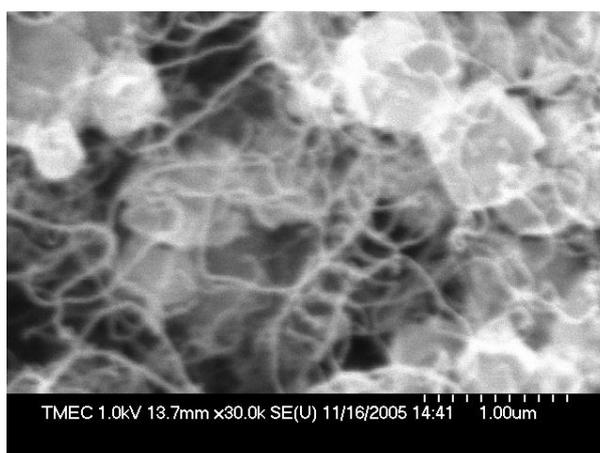
อุณหภูมิ	ทำการปรับเปลี่ยนที่ 550°C 600°C 700°C 800°C และ 900°C
ความดัน	ช่วง 1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็กอะซิเตท และ โคบอลท์อะซิเตท



(ก) 550°C



(ข) 600°C

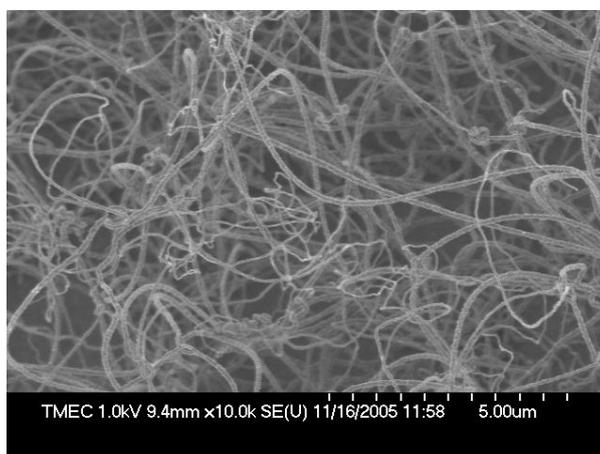


(ค) 700°C

รูปที่ 5.1 มีต่อ

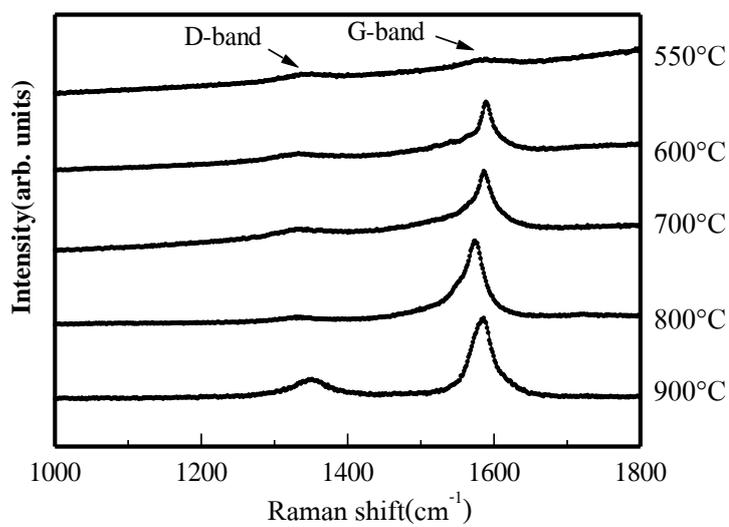


(ง) 800°C



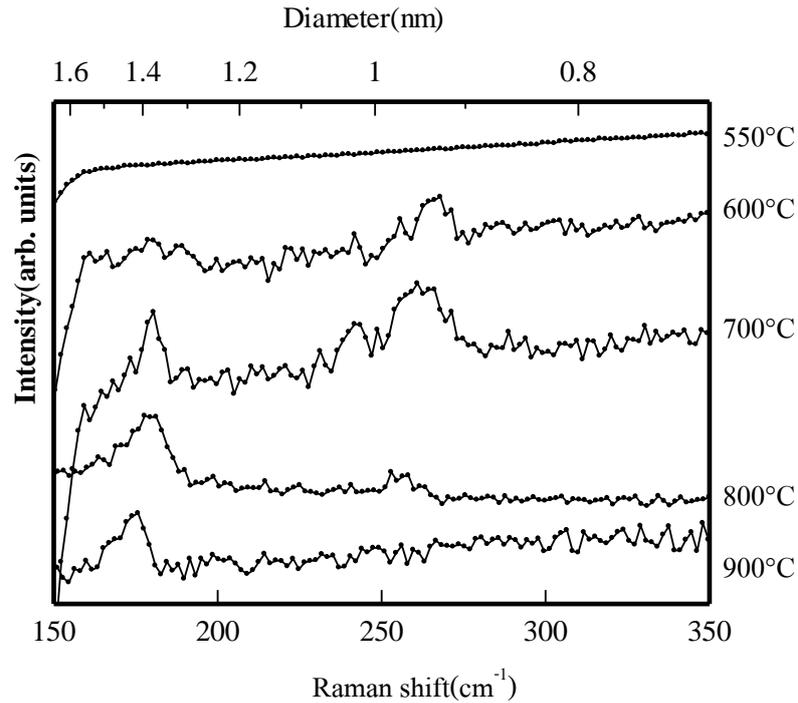
(จ) 900°C

รูปที่ 5.1 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่ความดันช่วง 1-5 mbar ที่อุณหภูมิ (ก) 550°C (ข) 600°C (ค) 700°C (ง) 800°C และ (จ) 900°C



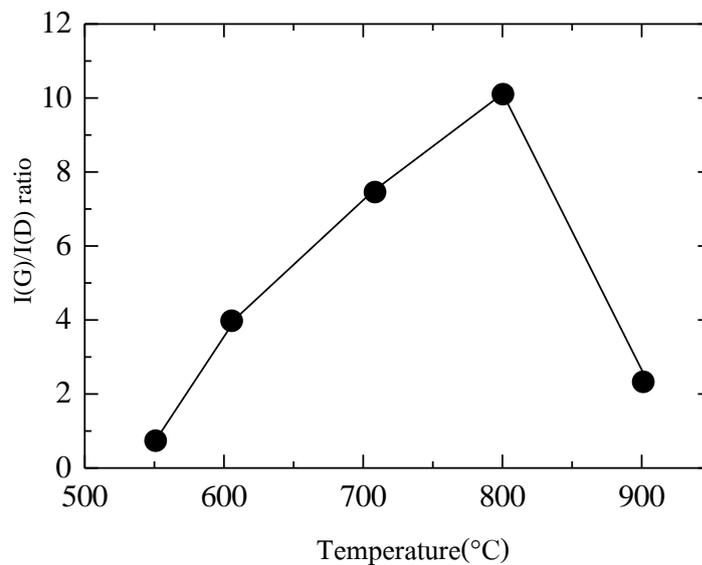
(ก) ความถี่สูง

รูปที่ 5.2 มีต่อ



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.2 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันช่วง 1-5mbar ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



รูปที่ 5.3 อัตราส่วนระหว่าง  $I(G)/I(D)$  กับอุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ความดันช่วง 1-5mbar

ในรูปที่ 5.1 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพจาก SEM ที่ได้จากการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ความดัน 1-5mbar ที่อุณหภูมิ(ภายในท่อควิวซ์) 550°C, 600°C, 700°C, 800°C และ 900°C ตามลำดับเมื่อสังเกตผลการทดลองที่อุณหภูมิค่าที่ 550°C พบว่าเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย และเมื่อสังเกตจากรามานสเปกตรัมในรูปที่ 5.2(ก) (อธิบายภายหลัง) จะพบว่ามีพีคของ D-band ในอัตราส่วนที่สูง ซึ่งเป็นพีครามานที่เกิดจากคาร์บอนที่มีพันธะไม่สมบูรณ์ เช่น อะมอร์ฟัสคาร์บอน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำเกินไปจึงทำให้ประสิทธิภาพการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนต่ำ ทำให้เกิดการแตกตัวอาจเป็นอนุภาคอะมอร์ฟัสคาร์บอนซึ่งเกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำอย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น(600 – 900°C) จะสังเกตจากภาพ SEM จะเห็นว่ามีคาร์บอนนาโนทิวป์เกิดอย่างหนาแน่นมากกว่าที่อุณหภูมิ 550°C อย่างไรก็ตามจากรูปถ่าย SEM ก็ไม่สามารถบอกได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิช่วง 600°C - 900°C ที่อุณหภูมิต่ำมีความหนาแน่นมากกว่ากัน อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตรสโคปีในรูปที่ 5.2 ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมิผลต่อความบริสุทธิ์และขนาดของทิวป์ ในรูปที่ 5.2 แสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 5.2(ก) จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 550°C มีค่าความเข้มของพีค G(G-band  $\sim 1590\text{cm}^{-1}$ ) ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนนาโนทิวป์ มีค่าใกล้เคียงกับความเข้มของพีค D(D-band  $\sim 1330\text{cm}^{-1}$ ) ซึ่งแสดงถึงอะมอร์ฟัสคาร์บอนหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึก จึงทำให้อัตราส่วนความเข้มของพีค G ต่อพีค D ( $I(G)/I(D)$ ) ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกมีค่าต่ำ  $\sim 1$  ดังแสดงในรูปที่ 5.3 อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสังเคราะห์สูงขึ้น จะพบว่าความเข้มของพีค D ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอะมอร์ฟัสคาร์บอนในชิ้นงานลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 800°C มีอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  สูงสุดที่  $\sim 10$  เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็อาจจะทำให้การแตกตัวของอะตอมคาร์บอนจากไอแอลกอฮอล์มีประสิทธิภาพมากขึ้นส่งผลให้อนุมูล OH มีประสิทธิภาพในการกัดกร่อนมากขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้อัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  สูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าความเข้มของพีค D กลับมีค่าสูงขึ้น จึงทำให้ทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ลดลง โดยมีอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  ลดลงอยู่ที่  $\sim 2$  ซึ่งสาเหตุที่เกิดขึ้นนี้อาจเกิดจากจากซีโอไลท์ที่ใช้ในการทดลองนี้มีอัตราส่วนระหว่าง  $\text{SiO}_2$  กับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  อยู่ที่ 7.5 ซึ่งต่ำกว่าในรายงานก่อนหน้า[50] ทำให้ไม่สามารถทนต่อสภาวะที่อุณหภูมิสูงได้ จึงเกิดเป็นสิ่งแปลกปลอมที่ส่งผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ อย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อให้ได้ข้อสรุปที่แน่ชัดต่อไป

ในรูปที่ 5.2(ข) แสดงรามานสเปกตรัมในโหมด RBM(radial breathing mode) ในย่านความถี่ต่ำ( $150\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ) ซึ่งโหมด RBM นี้จะเกิดขึ้นกับทิวป์ที่มีขนาดเล็กหรือ SWNTs และสัมพันธ์กับขนาดของทิวป์ ตามสมการ  $d(\text{nm}) = 248(\text{cm}^{-1})/\omega\text{cm}^{-1}$  โดยที่  $d$  คือขนาดของทิวป์  $\omega$  คือรามานชิฟท์(Raman shift)[47] จากรูปที่ 5.2(ข) สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นสเปกตรัมมีแนวโน้มไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลง แสดงว่าขนาดของทิวป์มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

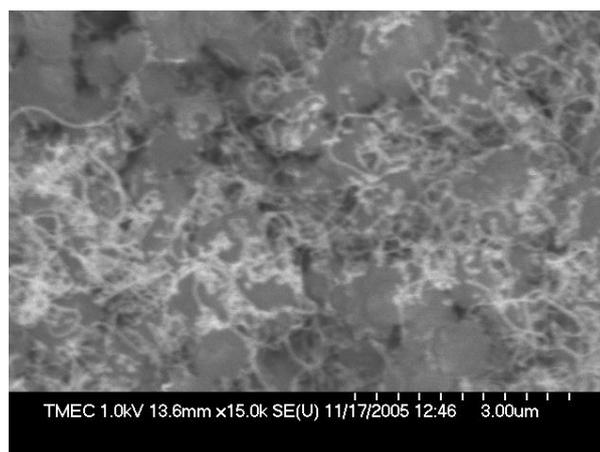
ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพในการรวมตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะสูงขึ้นด้วย จึงทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ก่อตัวขึ้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

## 5.2 ผลกระทบของความดัน

ทำการทดลองปรับเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เพื่อทำการศึกษาดูว่า ที่ความดันเปลี่ยนไปมีผลต่อการเกิดทิวป์เป็นอย่างไร ในที่นี้ทดลองปรับเปลี่ยนความดันในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar โดยสภาวะอื่นๆที่ใช้ในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.2

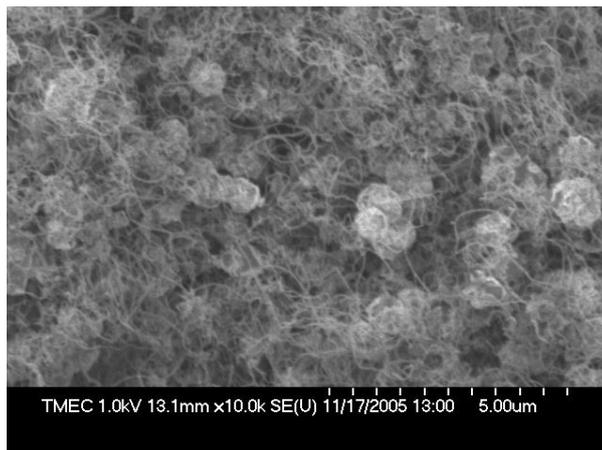
ตารางที่ 5.2 ความดันที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	ทำการปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลท์

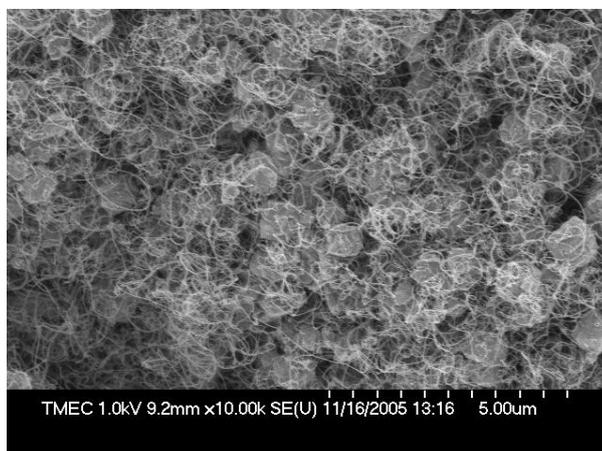


(ก) 0.5mbar

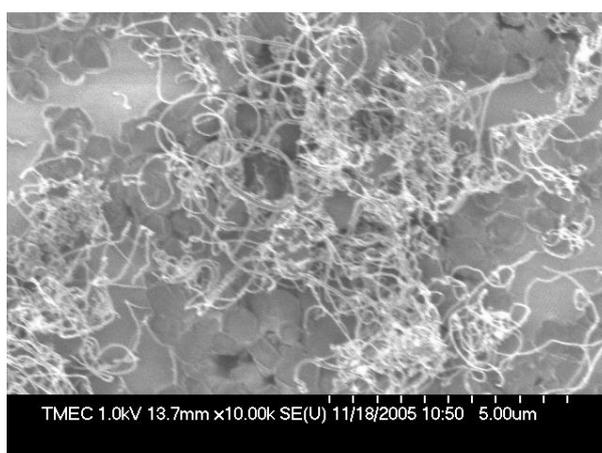
รูปที่ 5.4 มีต่อ



(ข) 1-5mbar



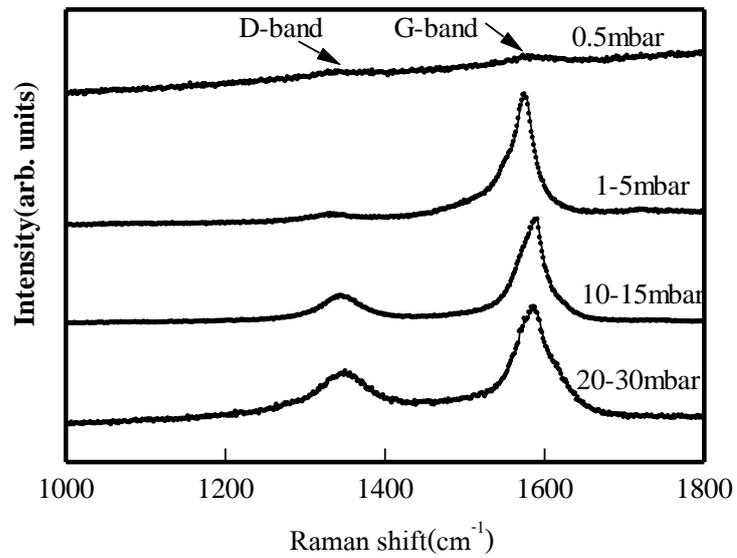
(ค) 10-15mbar



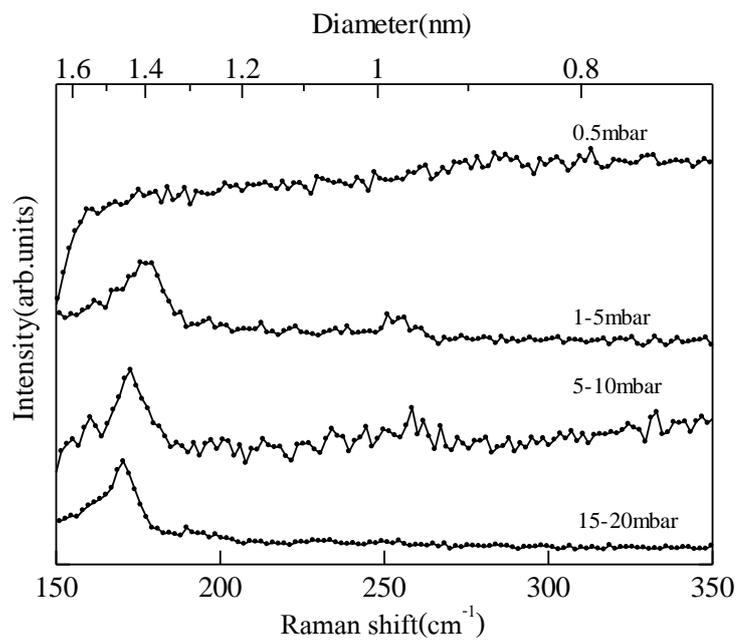
(ง) 20-30mbar

รูปที่ 5.4 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน

(ก) 0.5mbar (ข) 1-5mbar (ค) 10-15mbar และ (ง) 20-30mbar

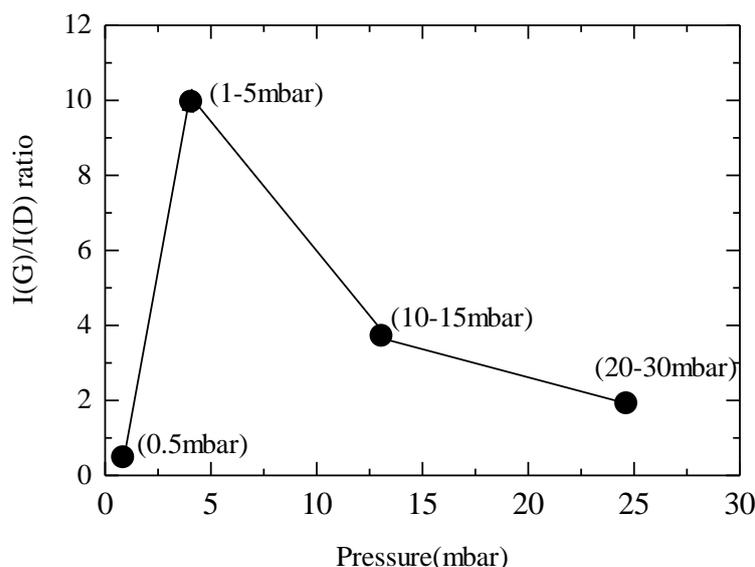


(ก) ความถี่สูง



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.5 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ สังกะระห์ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800°C ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



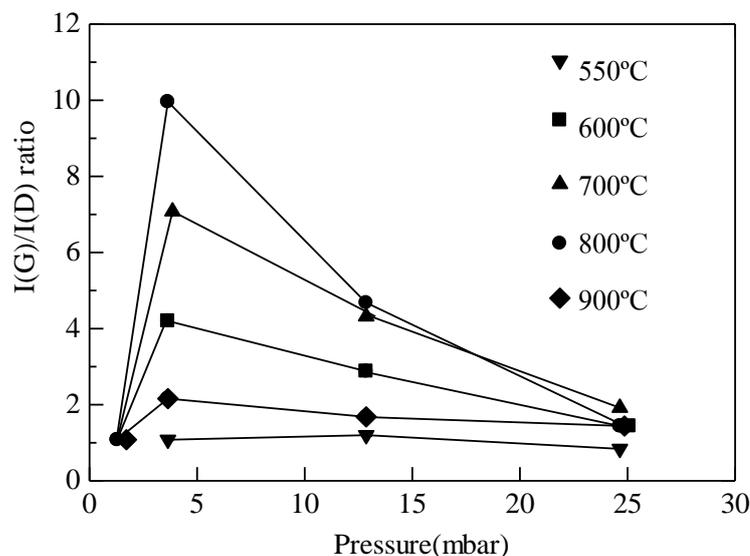
รูปที่ 5.6 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับ ความดันต่างๆ ที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่อุณหภูมิ 800°C

ในรูปที่ 5.4 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพ SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar ตามลำดับ เมื่อสังเกตที่ความดัน 0.5mbar พบว่าความหนาแน่นของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เข้ามาในระบบน้อยเกินไป จึงทำให้เกิดทิวป์ในปริมาณที่น้อย และเมื่อปรับความดันไปที่ 1-5 และ 10-15mbar พบว่ามีความหนาแน่นมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความดันเพิ่มขึ้นเป็น 20-30mbar พบว่าความหนาแน่นกลับน้อยลง รูปที่ 5.5 แสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดันต่างๆ จากรามานสเปกตรัมในโหมดความถี่สูงในรูปที่ 5.5(ก) พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้นความเข้มของพีค D มีค่าสูงขึ้น ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลง(รูปที่ 5.6) จากผลการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงสุดอยู่ที่ความดัน 1-5mbar เนื่องจากความดันจะแปรผันตามไอดีคือแอลกอฮอล์กับไอเสียคือไอแอลกอฮอล์นี้ผ่านความร้อนแล้ว ดังนั้นถ้าความดันเพิ่มขึ้นจะทำให้ไอเสียในระบบมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ให้อัตราส่วน I(G)/I(D) ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น หมายเหตุ เมื่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดัน 0.5mbar นั้นมีค่อนข้างน้อยทำให้ยากต่อการวัดรามานสเปกโตรสโคปี ซึ่งทำให้พีครามานในโหมด RBM และในย่านความถี่สูง I(G)/I(D) มีค่าผิดพลาดไป เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.5(ข) ซึ่งแสดงรามานสเปกตรัมในโหมด RBM พบว่า เมื่อความดันเพิ่มมากขึ้นสเปกตรัมมีแนวโน้มค่อนข้างไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลงเล็กน้อย แสดงว่าขนาดของทิวป์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น

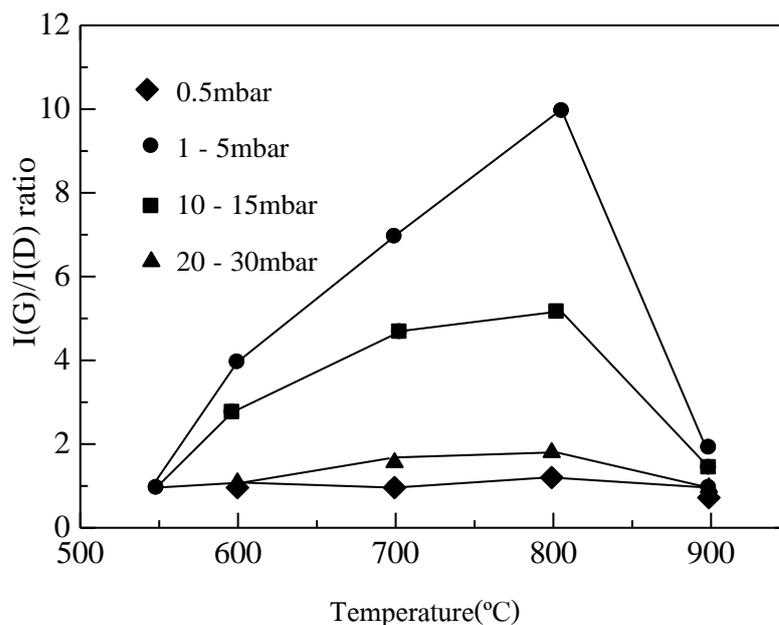
ในรูปที่ 5.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  กับ ความดัน ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งกราฟนี้จะรวมทุกสภาวะของอุณหภูมิและความดัน และในรูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  กับ อุณหภูมิ ที่ความดันต่างๆ ซึ่งกราฟนี้จะรวมทุกสภาวะของอุณหภูมิและความดัน ซึ่งกราฟทั้งคู่นี้ที่จริงก็คือข้อมูลเดียวกันเพียงแต่ว่าแสดงในแนวแกน x ที่แตกต่างกัน

สังเกตที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  อัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  มีค่าเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ และสูงสุดที่ความดัน 1-5mbar และเมื่อความดันสูงมากขึ้น อัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  กลับมีค่าลดลงเรื่อยๆ ซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดลองที่  $800^{\circ}\text{C}$  (เมื่อทำการปรับเปลี่ยนแรงดัน) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อความดันในช่วง 0.5-5mbar ความบริสุทธิ์ของทิวป์เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่า 5mbar ขึ้นไปจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ที่ได้ลดลงและขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้น โดยความดันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในช่วง 1-5mbar

และเมื่อทดลองทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิแล้วให้ความดันอยู่ที่ 20-30mbar สังเกตในรูปที่ 5.8 พบว่าอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  มีค่าเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ และมีค่ามากที่สุดประมาณ 2 ที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์มากกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป จะทำให้อัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  มีค่าลดลง ซึ่งก็สอดคล้องกับการทดลองที่ให้ความดันคงที่ ที่ 1-5mbar ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ  $550-800^{\circ}\text{C}$  ที่ความดัน 1-5mbar เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ ( $I(G)/I(D)$ ) เพิ่มมากขึ้น และอุณหภูมิสูงขึ้นยังส่งผลให้ขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิมากกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  ความบริสุทธิ์ของทิวป์กลับลดลงโดยความดันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในช่วง 1-5mbar และที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทิวป์มากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 10



รูปที่ 5.8 อัตราส่วนระหว่าง  $I(G)/I(D)$  กับอุณหภูมิที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 5.7 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับ ความดันที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

### 5.3 ผลกระทบของเวลา

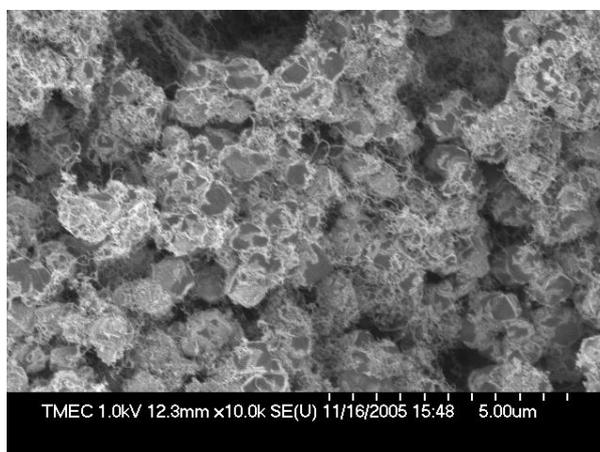
ทำการทดลองปรับเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เพื่อทำการศึกษาดูว่าที่เวลาเปลี่ยนไปมีผลต่อการเกิดทิวป์เป็นอย่างไร ในที่นี้ทดลองเวลาในการสังเคราะห์ที่ 30s 1min 5min 10min และ 30min โดยสภาวะอื่นๆที่ใช้ในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 เวลาที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	ปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 30s 1min 5min 10min และ 30min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลต์

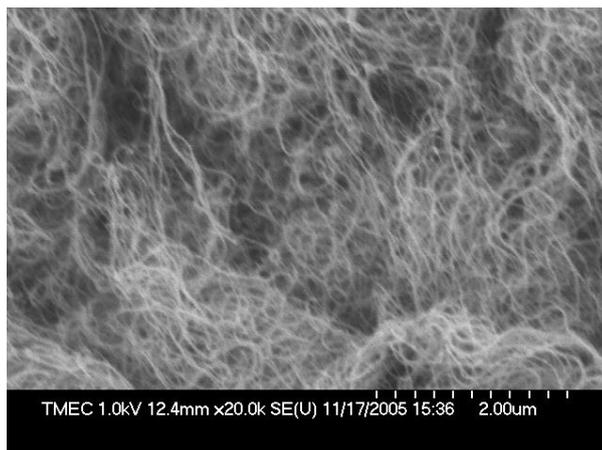
รูปที่ 5.9 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ (ก) 30s (ข) 1min (ค) 5min (ง) 10min และ (จ) 30min สังเกตว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ 30s ในรูปที่ 5.9(ก) พบว่ามีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ แม้ว่าจะใช้เวลาเพียงเล็กน้อยและเมื่อสังเกตในรูปที่ 5.10 ซึ่งแสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ทำการสังเคราะห์เวลาต่างๆในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยในรูปที่ 5.10(ก) ที่เวลา 30s พบว่ามีพีคของ D-band ในอัตราส่วนที่สูงทำให้ความบริสุทธิ์ที่ได้มีค่าต่ำอยู่ที่ประมาณ 1 ทั้งนี้อาจเกิดจากการใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยเกินไป ทำให้อะตอมของคาร์บอนที่แตกตัวจากแอลกอฮอล์แตกตัวได้ไม่สมบูรณ์ และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่เวลาสูงขึ้นที่เวลา 1-10min ดังรูปที่ 5.9(ข-ง) จะเห็นว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 10 ที่เวลา 10min ทั้งนี้อาจเป็นได้ว่าอนุภาค OH เริ่มมีประสิทธิภาพในการขจัดสิ่งเจือปนออกไปที่ให้ความสูงของพีค D ลดลง แต่เมื่อทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เวลามากกว่า 10min(ที่เวลา 30min) อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากความสูงของพีค D สูงขึ้น อาจเป็นเพราะเมื่อเวลามากขึ้นทำให้อนุภาคอื่นๆ เช่น อะมอฟสคาร์บอนมาเกาะบนอนุภาคโลหะมากขึ้น จึงทำให้อนุภาคโลหะไม่สามารถเร่งการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อีกต่อไป ซึ่งเป็นผลทำให้ความบริสุทธิ์ หรืออีกในกรณีหนึ่งอาจเกิดจากอะตอมของแอลกอฮอล์ทำให้อะตอมของคาร์บอนส่วนหนึ่งไปเกาะติดกับผนังของท่อควีซและเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้นอะตอมคาร์บอนเหล่านี้จึงได้รับความร้อนนานขึ้นด้วยจึงมีผลทำให้กลายเป็นอะมอฟสคาร์บอนและตกลงบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีสิ่งเจือปนมากขึ้น

รูปที่ 5.10 แสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยรูปที่ 5.10(ข) พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เวลาเพิ่มขึ้น พีคของรามานชิฟท์จะอยู่คงที่ไม่มีเคลื่อนไปทางใดทางหนึ่งโดยจะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 1.4 nm

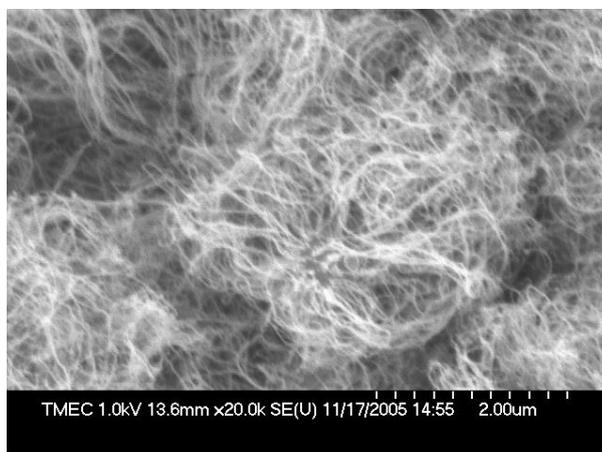


(ก) 30s

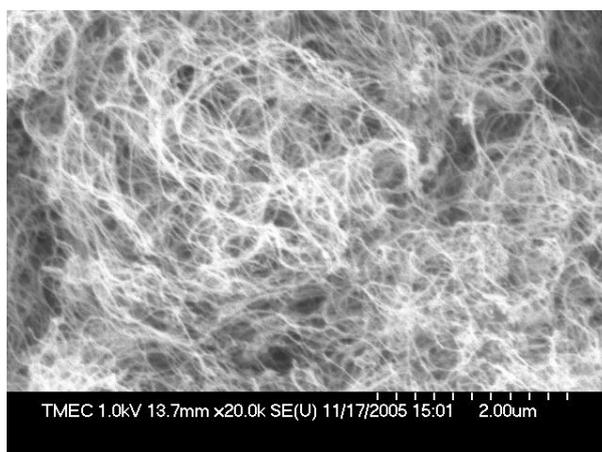
รูปที่ 5.9 มีต่อ



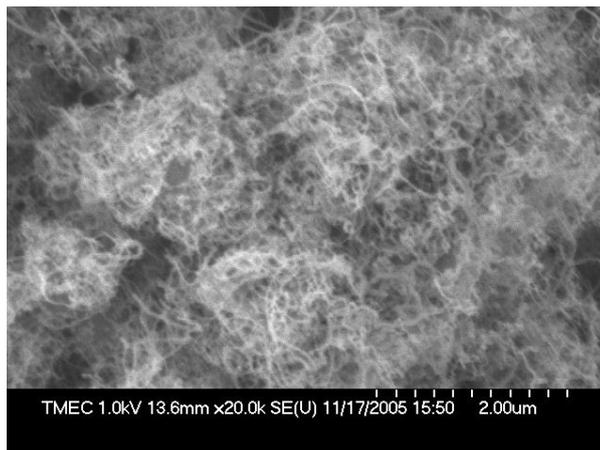
(a) 1min



(b) 5min



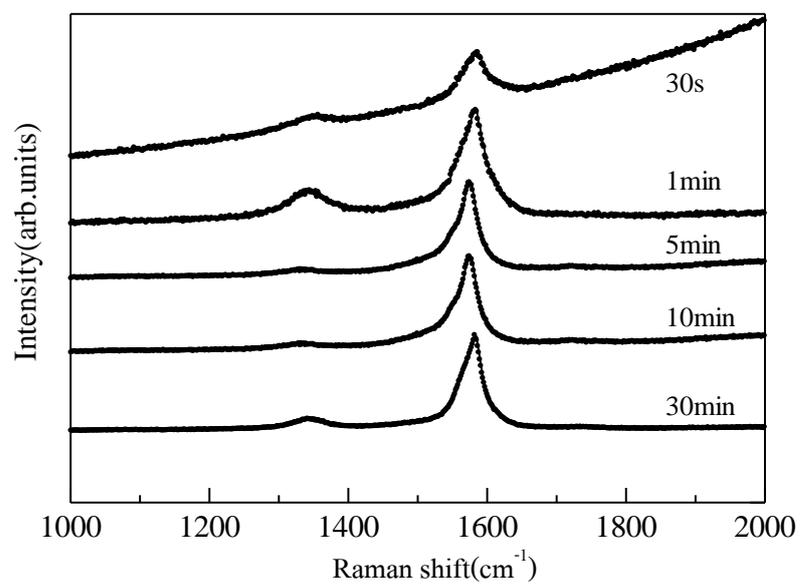
(c) 10min



(จ) 30min

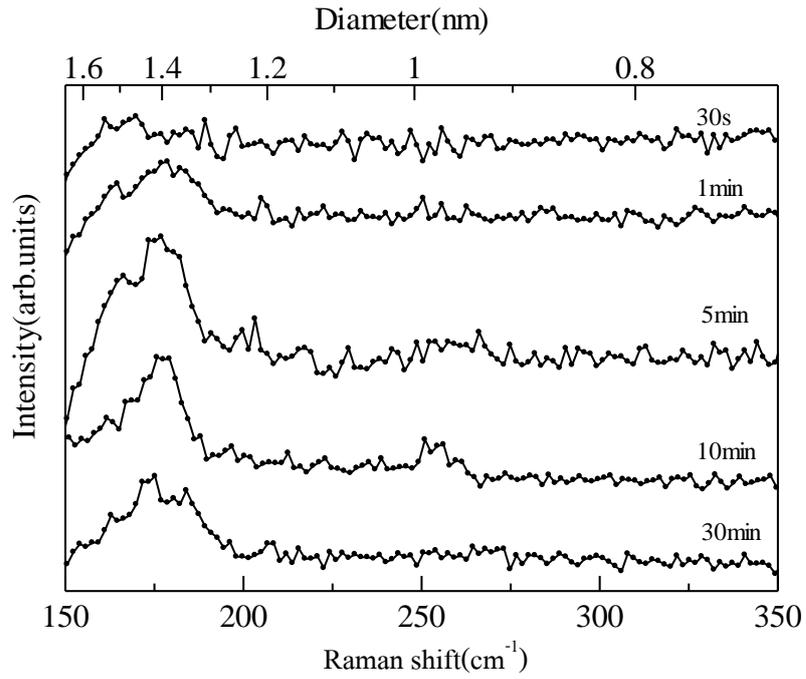
**รูปที่ 5.9** ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ

(ก) 30s (ข) 1min (ค) 5min (ง) 10min และ (จ) 30min



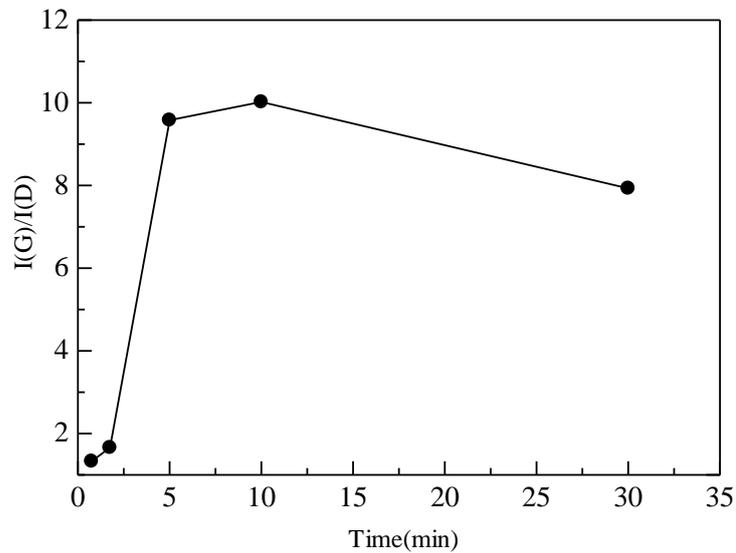
(ก) ความถี่สูง

**รูปที่ 5.10** มีต่อ



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.10 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ  
ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



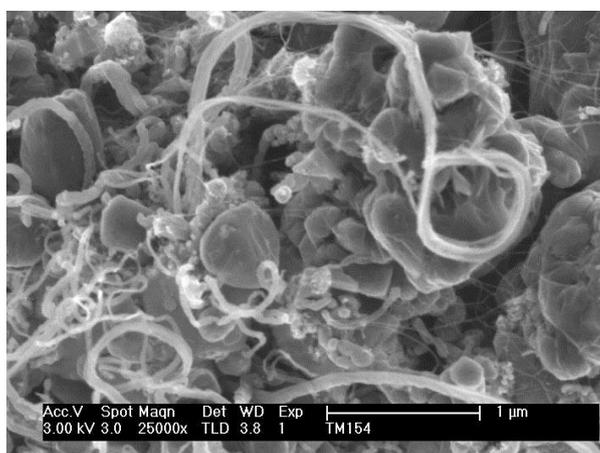
รูปที่ 5.11 อัตราส่วนระหว่าง  $I(G)/I(D)$  กับเวลาต่าง ๆ ที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

#### 5.4 ผลกระทบของชนิดแอลกอฮอล์

ในการทดลองนี้แอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนมีอยู่ 2 ชนิด คือ เอทานอล และ เมทานอล โดยแบบเอทานอลนั้นได้ทำการทดลองมาในหัวข้อที่ผ่านมาแล้ว ดังนั้นจึงสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยใช้เมทานอลมาเปรียบเทียบกับเอทานอล ในส่วนสภาวะอื่นๆที่ทดลองดูได้ในตารางที่ 5.4

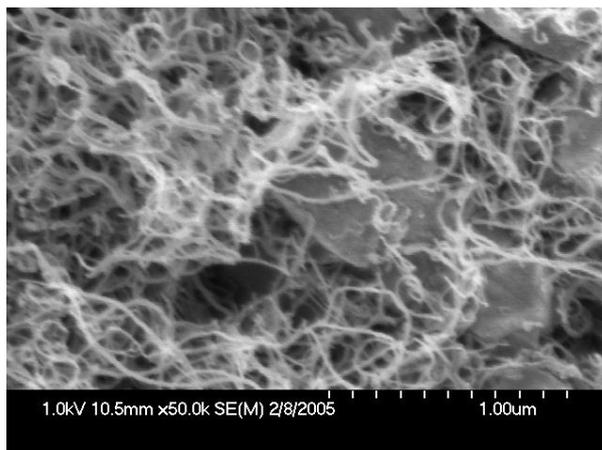
ตารางที่ 5.4 ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล และ เมทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลต์



(ก) เอทานอล

รูปที่ 5.12 มีต่อ

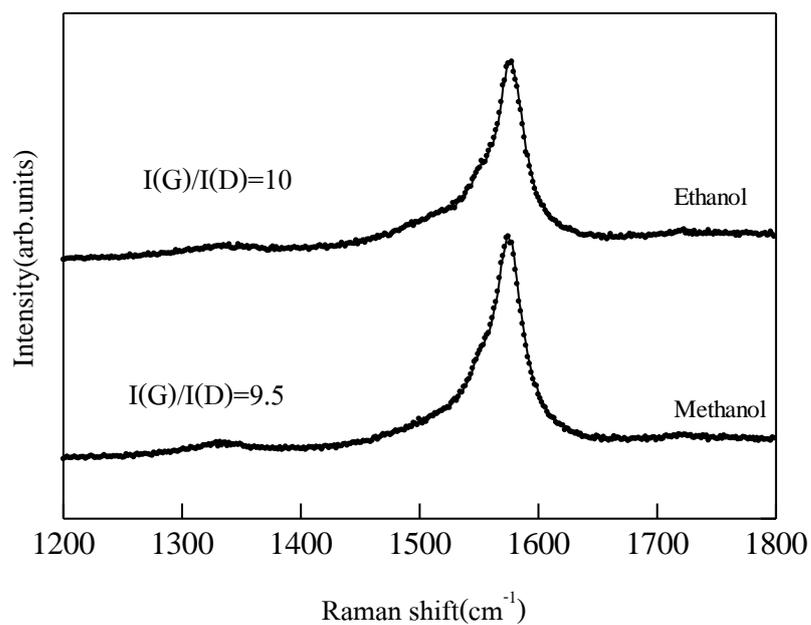


(ข) เมทานอล

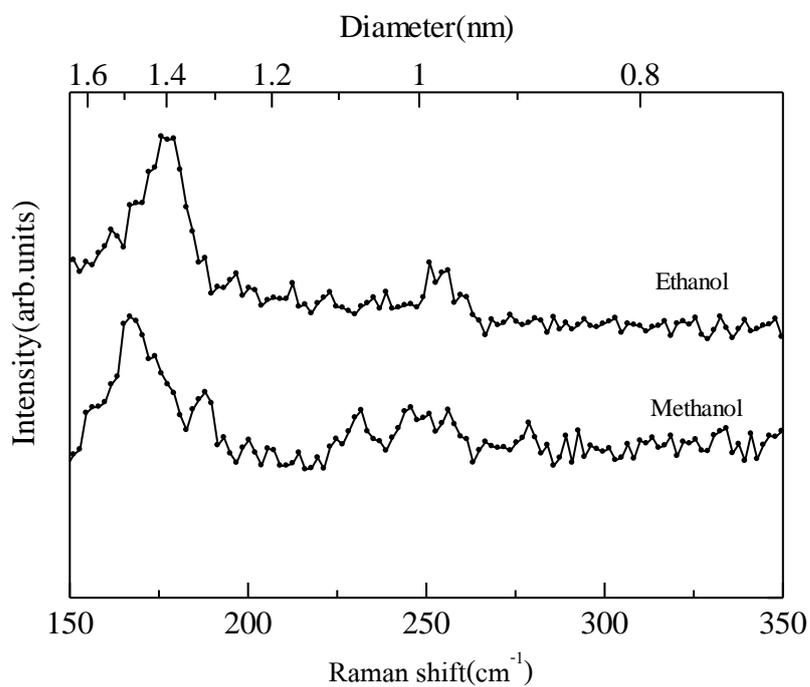
**รูปที่ 5.12** ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยแอลกอฮอล์ชนิด

(ก) เอทานอล (ข) เมทานอล

ในรูปที่ 5.12 แสดงภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยแอลกอฮอล์ชนิด (ก) เอทานอล (ข) เมทานอล สังเกตได้ว่าการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ที่หนาแน่นของทั้งสองชนิด เมื่อมาทำการวิเคราะห์ในรูปที่ 5.13 ซึ่งแสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยในรูปที่ 5.13(ก) พบว่าความเข้มของพีค D ของเมทานอลมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเอทานอล ซึ่งอัตราส่วนของ  $I(G)/I(D)$  ก็มีค่าใกล้เคียงกันคือ 10 สำหรับเอทานอล และ 9.5 สำหรับเมทานอล แต่เมื่อมาพิจารณาในรูปที่ 5.13(ข) ในโหมด RBM ความถี่ของเมทานอลจะเลื่อนไปทางซ้ายเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่ามีขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์ ใหญ่กว่าชนิดของเอทานอลเล็กน้อย สามารถอธิบายได้ด้วยด้วยความแตกต่างของชนิดแอลกอฮอล์ที่เป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอน โดยความแตกต่างของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของ เอทานอล( $C_2H_5OH$ )มีจำนวนอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม ในขณะที่เมทานอล( $CH_3OH$ ) มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพียง 1 อะตอม โดยเมื่อเราให้แหล่งกำเนิดคาร์บอนมีปริมาณของคาร์บอนที่ค่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้น จึงค่อนข้างเป็นแบบ SWCNTs กว่า MWCNTs



(ก) ความถี่สูง



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.13 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM

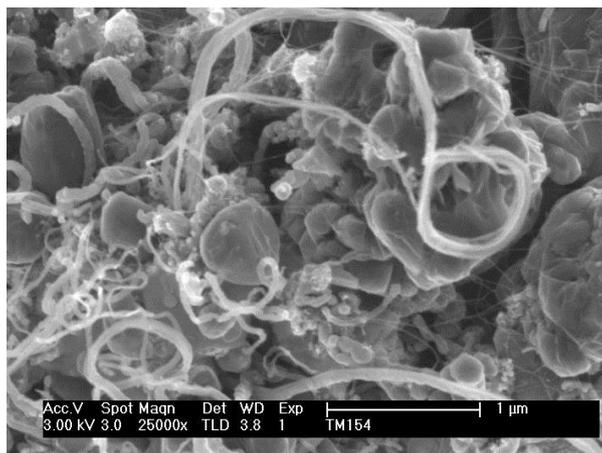
### 5.5 ผลกระทบของน้ำ DI ที่เติมลงในแอลกอฮอล์

ในการทดลองนี้ได้ทำการเติมน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์เพื่อศึกษาว่ามีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร โดยทำการทดลองเติมน้ำ DI ลงไปในแอลกอฮอล์(200ml) ปริมาณ 0.01wt% และ 0.05 wt% เนื่องจากสาเหตุที่ทำให้สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำนั้น เกิดจากการเกิดอนุมูล(radical) ของ OH ไปกัดกร่อน(etch) พันธะคาร์บอนที่ไม่สมบูรณ์หรือสิ่งแปลกปลอม เช่น อะมอร์ฟัสคาร์บอน(amorphous carbon) ในระหว่างการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังนั้นเมื่อนำน้ำ DI เข้าสู่ระบบน่าจะทำให้ ความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ได้ทำการสังเคราะห์มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเนื่องจากมีอนุภาค OH มากขึ้น ในส่วนสภาวะอื่นๆที่ทดลองดูได้ในตารางที่ 5.5

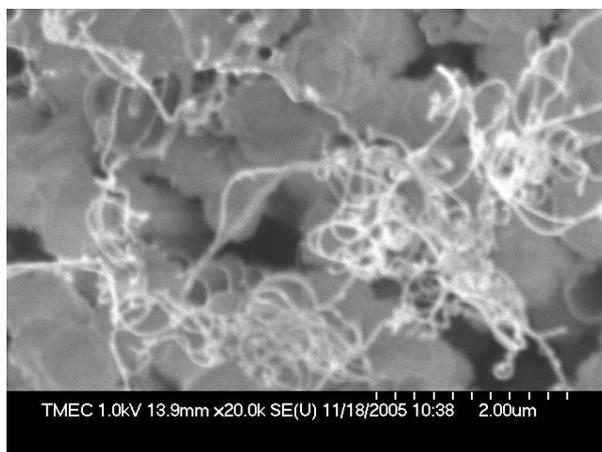
ตารางที่ 5.5 ปริมาณของน้ำ DI ที่ทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลต์
น้ำ DI	เติมในปริมาณ 0.01wt% และ 0.05wt%(เอทานอล 200ml)

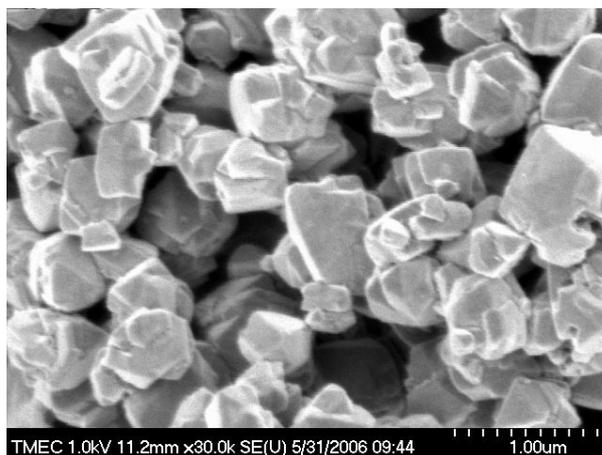
ในรูปที่ 5.14 แสดงภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยเติมน้ำ DI ที่ปริมาณ (ก) ไม่เติมน้ำ DI (ข) 0.01wt% (ค) 0.05wt% จะพบว่าในกรณีที่ไม่เติมน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์ มีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างหนาแน่น ส่วนรูปที่ 5.14(ข) การเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมาก และเมื่อพิจารณาในรูปที่ 5.15 คือกราฟรามานที่ความถี่สูง พบว่าความสูงของพีค G ค่อนข้างน้อยและใกล้เคียงกับความสูงของพีค D จึงทำให้ความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมาก(ที่รามานความถี่ต่ำหรือโหมด RBM ไม่มีพีคเกิดขึ้น) และพิจารณาในรูปที่ 5.14(ค) พบว่าไม่มีการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่เลย ดังนั้นเราอาจสรุปได้ว่าปริมาณน้ำ DI ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีปริมาณมากเกินไปจึงทำให้อนุภาค OH ทำการกัดกร่อนคาร์บอนนาโนทิวป์ออกไปด้วยในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ และเมื่อหยดน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์ถึง 0.05wt% อาจทำให้เกิดการออกซิไดซ์เกิดขึ้นได้ในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ ดังนั้นหากจะพัฒนาต่อไปอาจทำได้โดยนำน้ำ DI ใส่ไว้อีกภาชนะหนึ่งแล้วทำการควบคุมปริมาณการไหลเข้าสู่ระบบที่ปริมาณระดับ sccm หรืออาจปล่อยให้เข้าสู่ระบบในช่วงระยะเวลาหนึ่ง



(ก) ไม่เติมน้ำ DI

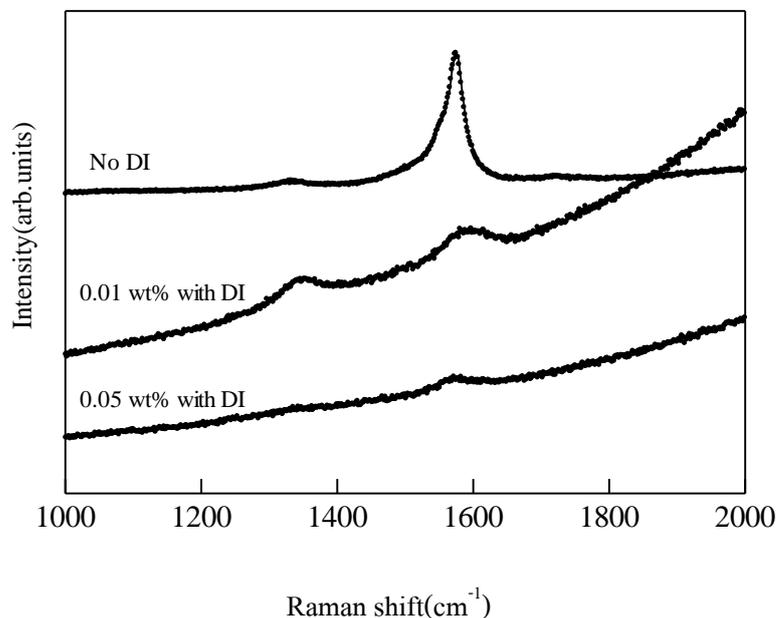


(ข) 0.01 wt%



(ค) 0.05 wt%

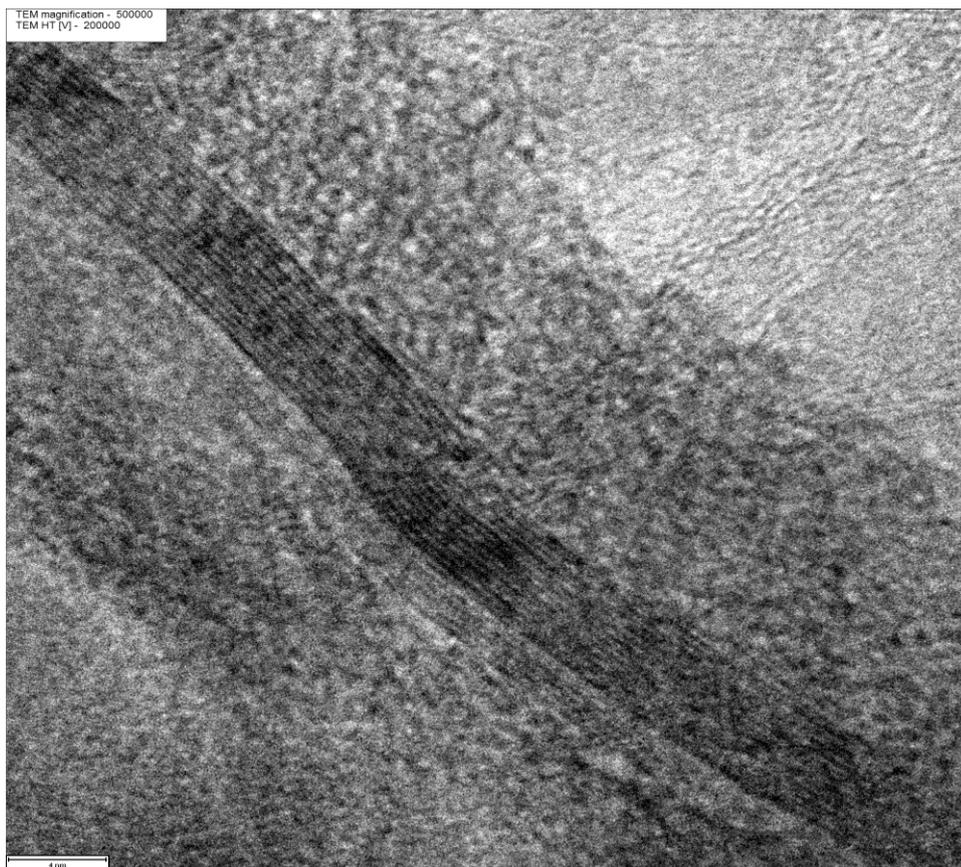
รูปที่ 5.14 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์เติมน้ำ DI ในปริมาณ  
 (ก) ไม่เติมน้ำ DI (ข) 0.01 wt% (ค) 0.05 wt%



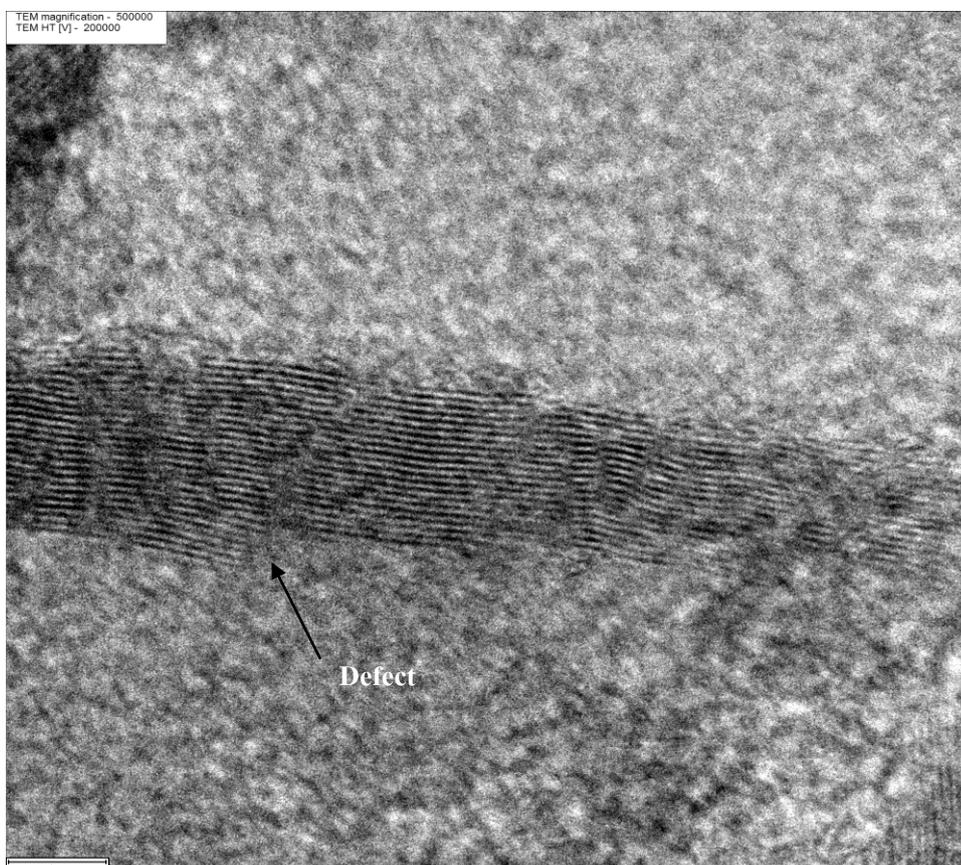
รูปที่ 5.15 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในโหมดความถี่สูง

### 5.6 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยเทคนิค TEM

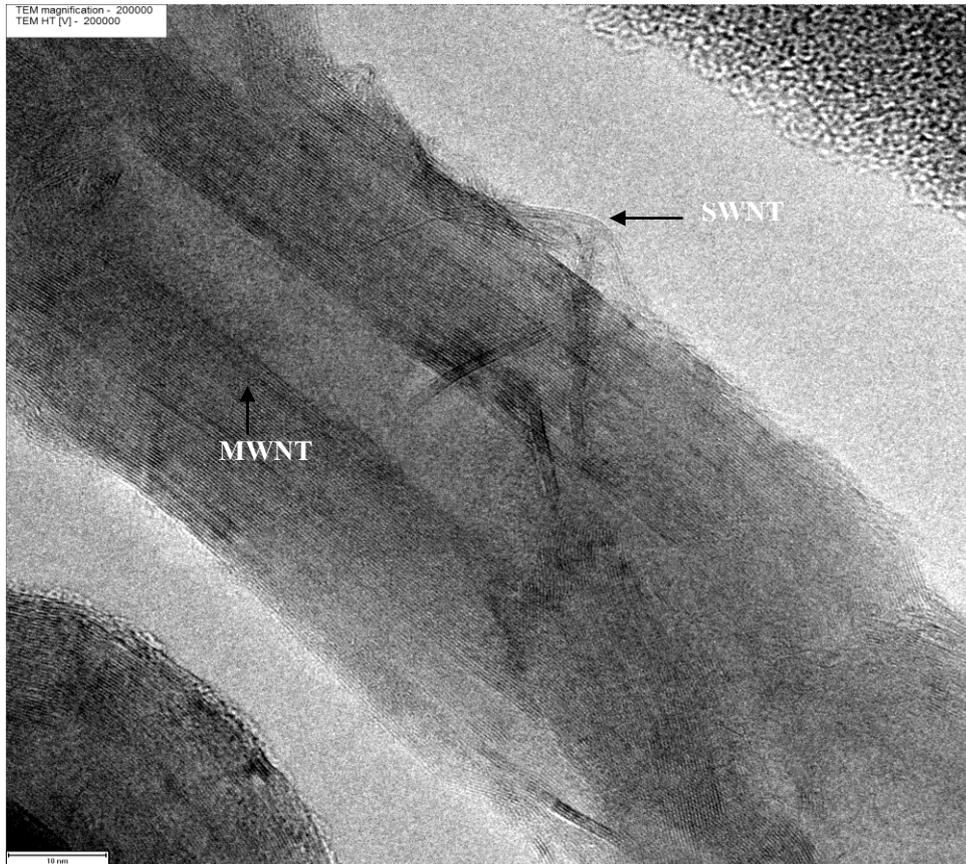
นำตัวอย่างคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ได้ มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy) พบว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ได้มีลักษณะแบบ SWNT เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 5.16 จะเห็นว่าลักษณะของท่อเป็นแนวยาวและเกาะกันเป็นกลุ่มจึงเป็น SWNT ที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มที่ค่อนข้างสมบูรณ์เนื่องจากท่อที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นเส้นตรงค่อนข้างยาว และเมื่อทำการสังเกตในรูปที่ 5.17 แสดงลักษณะของ SWNT คล้ายกันกับในรูปที่ 5.16 แต่เมื่อสังเกตให้ดีจะพบว่าลักษณะของท่อบริเวณขอบของท่อด้านล่าง (ที่ลูกศรชี้) มีลักษณะขาดหายไป จึงเกิดเป็น defect หรือความไม่สมบูรณ์ของท่อเกิดขึ้น ซึ่งเมื่อทำการวัดด้วยรามานสเปกโตรสโกปีก็จะมีพีค D เกิดขึ้น



รูปที่ 5.16 ภาพจาก TEM แสดง SWNT



รูปที่ 5.17 ภาพจาก TEM แสดง SWNT ที่มี Defect



รูปที่ 5.18 ภาพจาก TEM แสดง MWNTs และ SWNTs

สำหรับในรูปที่ 5.18 แสดงลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เป็นแบบ MWNT ที่มี SWNT เกิดขึ้นรวมอยู่ด้วย เนื่องจากการที่ท่อที่มีบริเวณตรงกลางเป็นแบบกลวงแล้วมีผนังอยู่รอบๆท่อหลายชั้นจะมีลักษณะแบบ MWNT และเมื่อสังเกตที่ท่อบริเวณด้านบนตรงที่ลูกศรชี้ ด้านบนขวามือพบว่าลักษณะของท่อไม่มีลักษณะกลวงในบริเวณกลางท่อและท่อมีการเรียงตัวกันหลายๆท่อจึงสามารถบอกได้ว่าเป็น SWNT ที่มีหลายท่อเกาะกลุ่มกัน ดังนั้นผลของการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์จะมีลักษณะของ SWNT เกิดขึ้น และมี MWNT ผสมอยู่ด้วย