

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 รูปแบบโครงสร้างของคาร์บอน

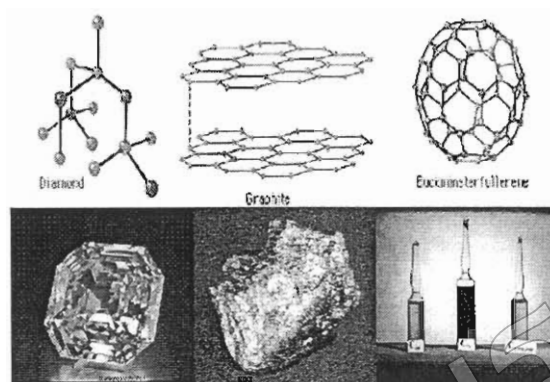
คาร์บอนเป็นธาตุชนิดหนึ่งที่เป็นองค์ประกอบหลักของสิ่งมีชีวิต มีรูปแบบการจัดเรียงตัวกันได้หลายรูปแบบ สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 รูปแบบ ได้แก่

2.1.1 เพชร เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ 3 มิติ โดยที่อะตอมของคาร์บอนแต่ละอะตอมจะสร้างพันธะกับคาร์บอน 4 ตัว ด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงสูงมาก จากโครงสร้างดังกล่าวทำให้เพชรเป็นวัสดุที่แข็งที่สุด ประโยชน์ของเพชรถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมเครื่องประดับ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

2.1.2 แกรไฟต์ เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ 2 มิติ มีลักษณะเป็นแผ่นประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน ที่เรียงตัวกันในรูปแบบหกเหลี่ยมวางซ้อนทับกันเป็นชั้น ๆ ซึ่งในแต่ละชั้นจะถูกยึดเข้าด้วยกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force) ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ๆ ทำให้พันธะระหว่างชั้นมีความแข็งแรงต่ำ ในขณะที่พันธะในแนวระนาบจะมีความแข็งแรงสูง ตัวอย่างของโครงสร้างแบบแกรไฟต์ที่พบได้ในปัจจุบัน ได้แก่ ไม้ดินสอ เป็นต้น

2.1.3 ฟูลเลอรีน มีลักษณะโครงสร้างแบบทรงกลมที่มีขนาดเล็กมาก ๆ สามารถพิจารณาเป็นโครงสร้างแบบจุดหรือศูนย์มิติได้ มีลักษณะเหมือนลูกบอล ฟูลเลอรีนที่พบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอนหกสิบ (C_{60}) โดยแต่ละโมเลกุลจะประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์

2.1.4 ท่อนาโนคาร์บอน เป็นโครงสร้างของคาร์บอนอีกแบบหนึ่งที่มีลักษณะการเกิดคล้ายการม้วนตัวของแผ่นกราฟีน มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อในระดับนาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบกับความยาวของท่อจะมีความแตกต่างค่อนข้างมาก ทำให้ดูเหมือนมีลักษณะโครงสร้างแบบ 1 มิติ



ภาพที่ 1 โครงสร้างของคาร์บอนในรูปแบบต่าง ๆ (Hornbaker, 2003)

2.2 ท่อนาโนคาร์บอน

เกิดจากการค้นพบโดยบังเอิญของศาสตราจารย์ฮิโงะชิมาในปี 1991 ขณะทำการสังเคราะห์ฟูลเลอรีนด้วยวิธีการระเหยด้วยไฟฟ้า (Arc-evaporation) เขาพบว่าที่ขั้วแคโทดเกิดวัสดุที่มีโครงสร้างลักษณะเป็นท่อ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งต่อมาภายหลังเรียกว่าท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นคล้ายกับการม้วนตัวเข้าหากันเป็นท่อของแผ่นกราฟีน อะตอมของคาร์บอนจะเชื่อมต่อพันธะกันแบบ sp^2 และ โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

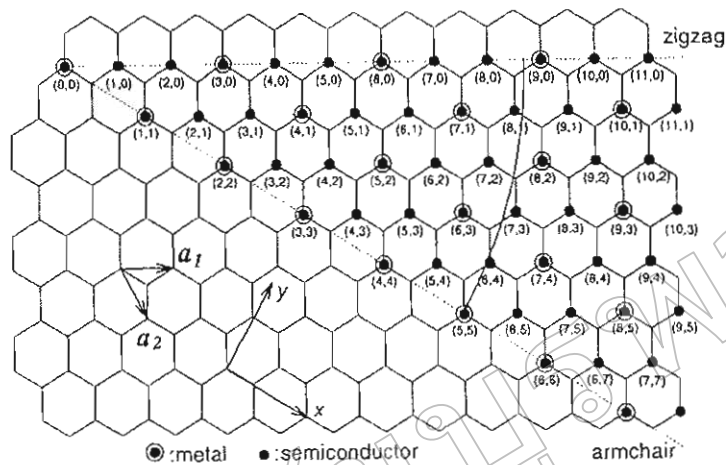
2.2.1 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)

เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนเพียง 1 ชั้น สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด

ได้แก่ Armchair (n,m), Zigzag ($n,0$) และ Chiral (n,m) โดยที่ค่าดัชนี (n,m) จะเป็นตัวบ่งบอก

รูปแบบของการจัดตัวว่าจะเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวในรูปแบบใด ซึ่งสามารถอธิบาย

ได้ด้วยเวกเตอร์ $\vec{C}$ โดยที่ $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$

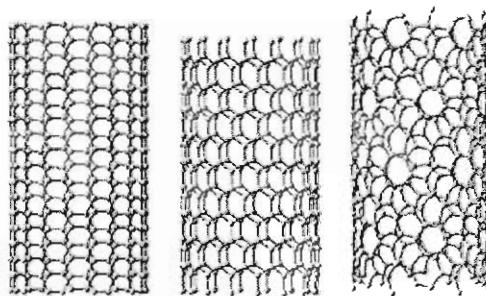


ภาพที่ 2 ภาพของเวกเตอร์ $\vec{c}$ เมื่อ $\vec{a}_1$ และเป็น $\vec{a}_2$ เวกเตอร์แลตทิซของแกรไฟต์ (Terrones, Ren, & Chou, 2003, pp. 1899-1912)

กรณีท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวในรูปแบบของ Armchair ค่าดัชนี n จะมีค่าเท่ากับ m หรือ (n, m) โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ 30 องศา ในส่วนของรูปแบบ Zigzag ค่าดัชนี m จะมีค่าเท่ากับ 0 หรือ $(n, 0)$ โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ 0 องศา และรูปแบบของ Chiral จะจัดเรียงตัวในรูปแบบ (n, m) โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ $\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{(m+2n)} \right]$ และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง

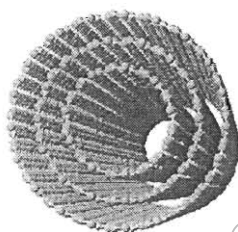
ของท่อนาโนคาร์บอนสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ $d = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$ โดยที่

$a = |a_1| = |a_2|$ คือค่าคงที่แลตทิซของแกรไฟต์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.246 นาโนเมตร



ภาพที่ 3 แสดงลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวโครงสร้างต่างๆ อาร์มแชร์ (n, n) , ซิกแซก $(n, 0)$, ไครต์ (n, m) (Popov, 2004, pp. 61-102)

2.2.2 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ประกอบด้วย
ท่อนาโนคาร์บอนมากกว่า 1 ชั้นขึ้นไป



ภาพที่ 4 แสดงลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Merkoci, 2005, pp. 157-174)

2.3 สมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้า

ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ โดยสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน (Avouris, 2002) สมบัติการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนจะขึ้นอยู่กับการม้วนตัวเข้าเป็นท่อของแผ่นกราฟีน โดยพิจารณาจากค่าดัชนี (n,m) หากค่า $(n-m) \div 3$ มีค่าลงตัวพอดี ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะแสดงสมบัติเป็นโลหะ แต่ถ้ามีค่าไม่ลงตัว ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (ซึ่งจะมีช่องว่างแถบพลังงานที่แคบมาก ๆ) ดังนั้นจำนวน 1 ใน 3 ของโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดจะนำไฟฟ้าแบบโลหะ และที่เหลือ 2 ใน 3 ของโครงสร้างทั้งหมดจะนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวมีข้อบกพร่องในบางครั้ง เนื่องจากความโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่เล็ก จะทำให้ผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีค่าดัชนี $(5,0)$ หากพิจารณาด้วยวิธีข้างต้นจะพบว่ามีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ แต่ผลจากการคำนวณอย่างละเอียดจะพบว่าท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าวจะมีสมบัติเป็นโลหะ (Lu & Chen, 2005, pp. 3643-3696) นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นโลหะเปรียบเทียบกับทองแดง ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบโลหะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีมาก โดยมีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 4×10^9 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งหากเปรียบเทียบกับทองแดงพบว่ามีค่ามากกว่าถึง 1000 เท่า (Hong & Myung, 2007, pp. 207-208)

2.3.2 สมบัติเชิงกล

ท่อนาโนคาร์บอนถือเป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างที่มีความแข็งแรงสูง เนื่องจากการ์บอนแต่ละอะตอมมีการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแบบ sp^2 (Robertson, Brenner, & Mintmire, 1992, pp. 12592-12595) ทั้งยังมีน้ำหนักเบา และมีความยืดหยุ่นสูงอีกด้วย ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของท่อนาโนคาร์บอนในเชิงทฤษฎีและเชิงการทดลอง (Treacy, Ebbesen, & Gilson, 1996, pp. 678-680 ; Wong, Sheehan, & Lieber, 1997, pp.1971-1975) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีค่า Young's Modulus ที่สูงถึง 1.4 เทราปาสคาล (Yu, 2000, pp. 5552-5555) มีค่าการยืดตัวสูงสุดประมาณ 20-30% และมีค่าความเค้นแรงดึง (Tensile Strength) ที่สูงกว่า 100 จิกะปาสคาล เมื่อเปรียบเทียบกับเหล็กจะพบว่าเหล็กมีค่างยังมอดูลส์อยู่ที่ประมาณ 200 จิกะปาสคาล และมีค่าความเค้นแรงดึงประมาณ 1-2 จิกะปาสคาล เท่านั้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนมีความแข็งแรงและมีความเค้นแรงดึงที่สูงกว่าเหล็กมาก

2.3.3 สมบัติเชิงความร้อน

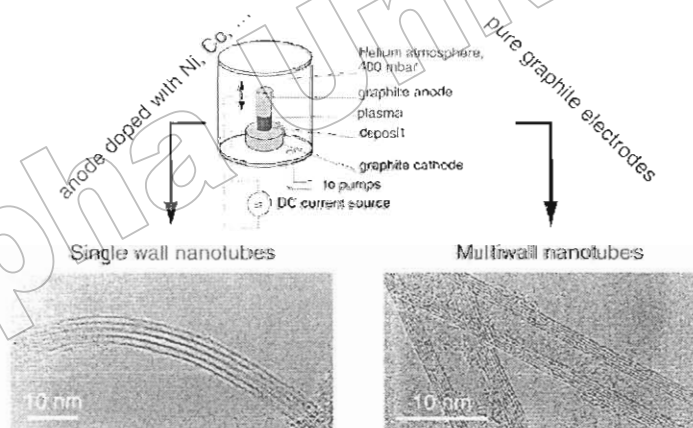
ก่อนการค้นพบท่อนาโนคาร์บอน เพชรถือเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำความร้อนได้ดีที่สุด แต่ในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอนได้แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการนำความร้อนได้ดีกว่าเพชรอย่างน้อย 2 เท่า (Hone, 2001, pp.273-286) การศึกษาการนำความร้อนจำเพาะและการนำความร้อนของท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถอธิบายได้ด้วยโฟนอน ผลการศึกษาที่ผ่านมาได้ทำการวัดค่าความร้อนจำเพาะและค่าการนำความร้อนจำเพาะของท่อนาโนคาร์บอน พบว่าการวัดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1 เคลวิน และต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ค่าความร้อนจำเพาะและค่าการนำความร้อนจำเพาะ จะมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในรูปแบบของเชิงเส้น (Yi, Lu, Zhang, Pan, & Xie, 1999, pp. 9015-9018) ขณะที่การวัดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1 เคลวิน จะพบว่าค่าความร้อนจำเพาะจะมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในรูปแบบของ $T^{0.62}$ (Lasjaunias, 2003, pp. 1047-1054) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการนำความร้อนระหว่างท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวกับทองแดง ซึ่งทองแดงถือเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการนำความร้อนได้ดี พบว่าการนำความร้อนตามแนวแกนของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเท่ากับ 3500 วัตต์ต่อเมตรเคลวิน (Pop et al., 2005, pp. 96-100) ขณะที่ทองแดงมีค่าการนำความร้อนเท่ากับ 385 วัตต์ต่อเมตรเคลวิน แต่ถ้าหากวัดการนำความร้อนของท่อนาโนคาร์บอนในแนวขวางจะพบว่ามีค่า 1.52 วัตต์ต่อเมตรเคลวิน เท่านั้น (Sinha, Barjami, Iannacchione, Schwab, & Muench, 2005, pp. 651-657)

2.4 เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์หลัก ๆ ได้ 3 วิธี ได้แก่

2.3.1 วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ (Journet et al., 1997, pp. 756-758) สามารถทำได้โดยนำแท่งแกรไฟต์สองแท่งมาทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า โดยที่ระยะห่างระหว่างแท่งแกรไฟต์ทั้งสองมีค่าน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียมหรืออาร์กอน จากนั้นให้ไฟฟ้ากระแสตรงที่ช่วงสูง และให้ศักย์ไฟฟ้าที่ช่วงต่ำ เพื่อทำให้เกิดความร้อนสูงที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเป็นผลทำให้เกิดสถานะพลาสมา (>3000 องศาเซลเซียส) ส่งผลทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนบริเวณตรงขั้วแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบ การควบคุมขนาด ความยาวหรือจำนวนชั้นของท่อนาโนคาร์บอน สามารถทำได้โดยการควบคุมความดัน อุณหภูมิ และความสม่ำเสมอของสถานะพลาสมา นอกจากนี้การเติมผงโลหะคะตะลิสต์ปริมาณเล็กน้อยในแท่งแกรไฟต์จะช่วยให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวได้อีกด้วย วิธีอาร์คดิสชาร์จเป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายน้อย แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก

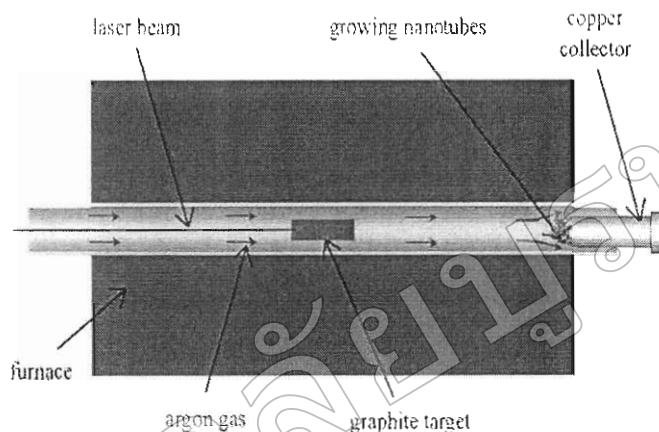


ภาพที่ 5 แสดงระบบวิธีอาร์คดิสชาร์จ (Daenen et al., 2003)

2.3.2 วิธีระเหด้วยแสงเลเซอร์ (Laser vaporization)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีระเหด้วยแสงเลเซอร์ (Thess et al., 1996, pp. 483-487) สังเคราะห์โดยใช้แสงเลเซอร์ยิงไปยังที่เป่าของคาร์บอน จนทำให้กลายเป็นไอระเหย โดยที่ไอระเหยของคาร์บอนจะถูกทำให้เย็นตัวทันทีภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม ส่งผลทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอน วิธีระเหด้วยแสงเลเซอร์สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่

มีความเป็นระเบียบสูงเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ แต่มีข้อเสียตรงที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าวิธีอื่น ๆ



ภาพที่ 6 แสดงระบบวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Thostenson, Ren, & Chou, 2001, pp.1899-1912)

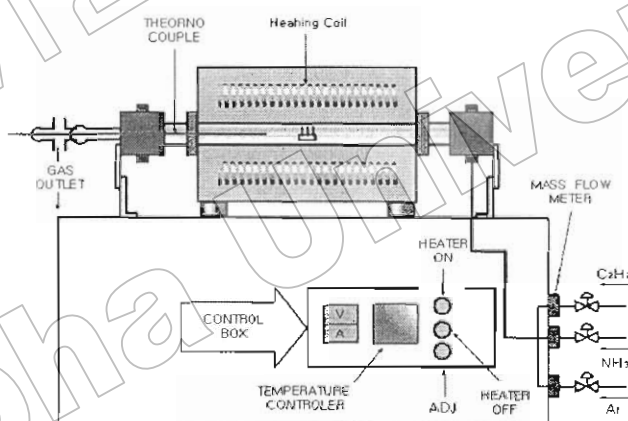
2.3.3 วิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี

วิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี (Ren et al., 1998, pp. 1105-1107) เป็นวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยการใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่ใช้โดยทั่วไป ได้แก่ มีเทน อะเซทีลีน คาร์บอนไดออกไซด์ ฯลฯ ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ การเตรียมคละตะลิสต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน วิธีการเตรียมคละตะลิสต์โดยทั่วไปจะเตรียมด้วยวิธีเคลือบคละตะลิสต์ด้วยวิธีต่าง ๆ ลงบนแผ่นรองรับ จากนั้นจะให้ความร้อนหรือการใช้แก๊สแอมโมเนียสำหรับการกัดเซาะ เพื่อให้คละตะลิสต์กลายเป็นอนุภาคคละตะลิสต์ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร จากนั้นแก๊สไฮโดรคาร์บอนจะถูกปล่อยเข้าภายในระบบเพื่อสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน สำหรับอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยทั่วไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 650-900 องศาเซลเซียส (Yudasaka et al., 1995, pp. 2477-2479 ; Yudasaka, Kikuchi, Ohki, Ota, & Yoshimura, 1997, pp. 1817-1818)

วิธีดังกล่าวข้างต้นเป็นหลักการทั่วไปที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ปัจจุบันได้มีการพัฒนาวิธีการและเทคนิคต่าง ๆ สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นวิธีย่อย ๆ ได้หลายวิธี เช่น การเคลือบไอระเหยทางเคมีด้วยความร้อน (Thermal chemical vapor deposition; TCVD) และการเคลือบไอระเหยทางเคมีแบบคละตะลิติก (Catalytic chemical vapor deposition; CCVD) เป็นต้น

2.3.3.1 การเคลือบโอระเหยทางเคมีด้วยความร้อน

วิธีการสังเคราะห์รูปแบบนี้จะใช้โลหะคะตะลิสต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโลหะคะตะลิสต์นิยมที่ใช้เป็นกลุ่มพวกโลหะทรานซิชัน ได้แก่ นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก หรือโลหะผสมของโลหะดังกล่าวเคลือบลงบนแผ่นรองรับ ตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำไปวางที่บริเวณกึ่งกลางของระบบ จากนั้นโลหะคะตะลิสต์จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของอนุภาคคะตะลิสต์ในระดับนาโนเมตรโดยใช้การกัดเซาะของแก๊สแอมโมเนียและอุณหภูมิ จากนั้นทำการปล่อยแก๊สไฮโดรคาร์บอน เมื่อแก๊สไฮโดรคาร์บอนเคลื่อนที่เข้ามาถึงบริเวณพื้นที่ที่ร้อนแก๊สจะเกิดการแตกตัวและตกแพร่บนโลหะคะตะลิสต์ เป็นผลทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอน วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้สามารถควบคุมขนาด ความยาว ทิศทางการเกิด ตำแหน่งที่เกิดของท่อนาโนคาร์บอน และยังสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ทั้งแบบผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้นได้ แต่มีข้อเสียคือท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีความไร้ระเบียบของโครงสร้างที่สูง

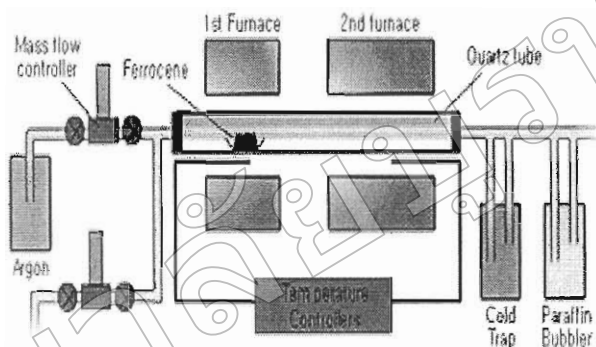


ภาพที่ 7 แสดงระบบการเคลือบโอระเหยทางเคมีด้วยความร้อน (Daenen et al., 2003)

2.3.3.2 การเคลือบโอระเหยทางเคมีแบบคะตะไลติก

เป็นวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยไม่ต้องใช้แผ่นรองรับสำหรับการเกิดของท่อนาโนคาร์บอน ภาพที่ 8 แสดงระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบโอระเหยทางเคมีแบบคะตะไลติก เช่น ใช้เฟอร์โรซีน (Ferrocene) เป็นคะตะลิสต์โดยนำไปวางอยู่ที่บริเวณกึ่งกลางเตาอบแรก จากนั้นให้อุณหภูมิในระดับที่ทำให้เฟอร์โรซีนแตกตัวกลายเป็นสถานะไอและเกิดเป็นอนุภาคคะตะลิสต์ของเหล็กและปล่อยแก๊สไฮโดรคาร์บอนเข้าสู่ระบบ แก๊สจะเคลื่อนที่เข้าสู่บริเวณเตาอบที่สองซึ่งเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าเตาอบแรก มีอุณหภูมิอยู่ในระดับ

ที่ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนแตกตัวได้ที่บริเวณนี้ เมื่อแก๊สไฮโดรคาร์บอนเข้ามาจะเกิดการแตกตัว และตกแพร่ลงบนอนุภาคโลหะคะตะลิสต์ ทำให้เกิดท่อนานโนคาร์บอนบนโลหะคะตะลิสต์ วิธีการนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนานโนคาร์บอนได้ครั้งละจำนวนมาก แต่มีข้อเสียตรงนี้การควบคุมขนาดและทิศทางของท่อนานโนคาร์บอนจะทำได้ยาก



ภาพที่ 8 แสดงระบบการเคลือบโอระเหยทางเคมีแบบคะตะไลติก (Daenen et al., 2003)

2.5 ทฤษฎีการเกิดของท่อนานโนคาร์บอน

มีหลายแนวคิดที่ใช้ในการอธิบายกลไกการเกิดท่อนานโนคาร์บอน แต่ก็ยังไม่สามารถหาข้อสรุปได้อย่างชัดเจน แต่มีแนวคิดหนึ่งที่เป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ แนวคิดแบบ Vapor-Liquid-Solid (VLS) เมื่อพิจารณาการให้พลังงานในรูปของพลังงานความร้อนซึ่งมีหลักการดังนี้ แก๊สไฮโดรคาร์บอนจะถูกปล่อยเข้าไปในระบบและผ่านบริเวณที่มีความร้อน แก๊สไฮโดรคาร์บอนจะตกแพร่ลงบนคะตะลิสต์และสะสมกันจนเกิดเป็นท่อนานโนคาร์บอน ซึ่งการเกิดท่อนานโนคาร์บอนสามารถพิจารณาได้เป็น 2 กรณี คือ กรณีแรกเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงไม่มากพอและกรณีอุณหภูมิที่ใช้สูงมากพอที่ทำให้คะตะลิสต์อยู่ในสถานะหลอมละลาย

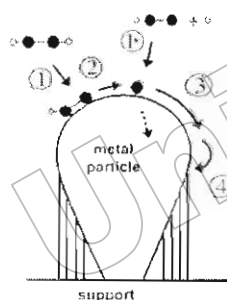
สำหรับกรณีแรก อุณหภูมิที่ใช้มีค่าสูงไม่มากพอที่จะทำให้คะตะลิสต์อยู่ในสถานะหลอมละลายได้ เมื่อแก๊สไฮโดรคาร์บอนตกแพร่ลงบนคะตะลิสต์ แก๊สไฮโดรคาร์บอนจะแพร่กระจายตัวบนผิวของโลหะคะตะลิสต์ (Surface diffusion) อะตอมของคาร์บอนจะเคลื่อนตัวรวมกันและสะสมเมื่อมีปริมาณมากขึ้นจนรวมตัวกันที่ผิวนอกและกลายเป็นท่อ สำหรับกรณีอุณหภูมิที่ใช้มีค่าสูงพอที่ทำให้คะตะลิสต์อยู่ในสถานะหลอมละลายได้ เมื่อแก๊สไฮโดรคาร์บอนตกแพร่ลงบนคะตะลิสต์ อะตอมของคาร์บอนจะเกิดการแพร่กระจายตัวบนผิวและการแพร่กระจายตัวเข้าไปด้านในของ

อนุภาคอะตอมอิสระ (Bulk diffusion) เกิดการสะสมกันของอะตอมของคาร์บอนจนมีปริมาณมากขึ้น และกลายเป็นท่อในที่สุด

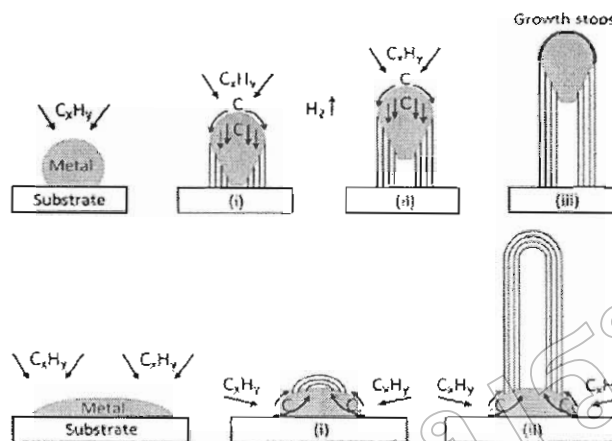
จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโลหะอะตอมอิสระกับกลไกการเกิดท่อในคาร์บอน (Baker, 1989, pp. 315-323) สามารถแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ได้แก่

2.4.1. การเกิดจากฐาน (Base-growth) เกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างแผ่นรองรับกับโลหะอะตอมอิสระมีค่าสูง เมื่อโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนตกแพร่มายังบริเวณผิวด้านบนของโลหะอะตอมอิสระ โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนจะเคลื่อนตัวมายังด้านข้างรวมตัวเกิดเป็นท่อในคาร์บอนขึ้น

2.4.2 การเกิดจากปลาย (Tip-growth) เกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างแผ่นรองรับกับโลหะอะตอมอิสระมีค่าต่ำ เมื่อโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนตกแพร่มายังบริเวณผิวด้านบนของโลหะอะตอมอิสระ อะตอมของคาร์บอนแตกตัวและแทรกตัวเข้าไปยังบริเวณด้านข้างของอนุภาคโลหะอะตอมอิสระและดันโลหะอะตอมอิสระขึ้น ไปด้วย



ภาพที่ 9 แสดงการเกิดท่อในคาร์บอนแบบจากปลาย กรณีอุณหภูมิที่ใช้สูงไม่มากพอที่ทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแทรกตัวเข้าไปในอะตอมอิสระได้ (Hofmann, Csanyi, Ferrari, Panye, & Robertson, 2005, pp. 1-4)



ภาพที่ 10 แสดงภาพการเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบจากปลายและจากฐาน กรณีอุณหภูมิที่ใช้สูงมากพอที่ทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแทรกตัวเข้าไปในตะกั่วได้ (Kumar, & Ando, 2010, pp. 3739-3758)

2.6 อิทธิพลที่มีผลต่อการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน

มีการศึกษาอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่สภาวะต่าง ๆ กัน พบว่ามีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อรูปร่างและโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งปัจจัยดังกล่าวได้แก่

2.5.1 อิทธิพลจากอุณหภูมิ

อิทธิพลทางด้านอุณหภูมิต่อโครงสร้างและรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีด้วยความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 750-950 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการเติบโต ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าความหนาแน่น และความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น (Lee, Park, Huh, & Lee, 2001, pp.33-38) และการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในช่วงอุณหภูมิ 600-1050 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าท่อนาโนคาร์บอนจะมีรูปร่างแบบต้นไผ่ (Bamboo-like structure) และท่อนาโนคาร์บอนมีจำนวนผนังของท่อเพิ่มขึ้น (Li, Wen, & Ren, 2001, pp.397-402)

2.5.2 อิทธิพลจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน

รายงานการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีแบบตะกั่วที่ช่วงอุณหภูมิ 600-950 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่แตกต่างกัน ได้แก่ มีเทน อะเซทีลีน เอทิลีน และอีเทน พบว่าค่าความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุดและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่าน้อยที่สุดเมื่อใช้แก๊สมีเทน และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นได้ยาก เมื่อใช้แก๊ส

มีเทน อะเซทีลีน และเอทิลีน ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยฮีเทินจะให้ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีคุณภาพที่ดีกว่า (Son, Lee, Won, & Lee, 2008, pp. 2166-2175) นอกจากนี้ยังมีศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีโดยใช้เฟอร์โรซีน โคบอลต์ไดซีน และนิเกิลโลซีน เป็นคะตะลิสต์ และใช้แหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ เบนซีน ฟูโลอิน ไซลีน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซาโนน เอ็น-เฮกเซน เอ็น-เฮปเทน เอ็น-ออกเทน และเอ็น-เพนเทน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีปริมาณและคุณภาพสูงสุด เมื่อใช้แก๊สไซลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และใช้เฟอร์โรซีนผสมกับนิเกิลโลซีนใช้เป็นคะตะลิสต์ (Horvath et al., 2006, pp. 53-54)

2.5.3 อิทธิพลจากความดัน

การศึกษาอิทธิพลของความดันด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี พบว่าที่ความดันสูงขึ้นท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง แต่มีอัตราการเติบโตและคุณภาพที่สูงขึ้น โดยที่อัตราการเติบโตมีค่าระหว่าง 1-3 ไมโครเมตรต่อนาที่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าน้อยกว่า 30 นาโนเมตร หากสังเคราะห์ที่ความดันต่ำจะมีอัตราการเติบโตมีค่าเท่ากับ 0.1 ไมโครเมตรต่อนาที่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าระหว่าง 60-80 นาโนเมตร (Lin, Lee, Hsu, & Kuo, 2004, pp. 2147-2151) ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ เมื่อพิจารณาความดันของแก๊สไฮโดรเจนมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและปริมาณที่ได้ที่ความดัน 500 ทอร์ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 7-20 นาโนเมตร และสามารถผลิตได้ในปริมาณ 6.5 กรัมต่อชั่วโมง ขณะที่ความดัน 1000 ทอร์ ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 7-30 นาโนเมตร และผลิตได้ในปริมาณ 2 กรัมต่อชั่วโมง (Tingkai, Yongning, & Jiewu, 2004, pp. 2569-2571)

2.5.4 อิทธิพลจากโลหะคะตะลิสต์

โลหะคะตะลิสต์เป็นส่วนสำคัญที่ช่วยในการทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอน โดยโลหะคะตะลิสต์ที่นิยมใช้ ได้แก่ นิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ ทีและคณะ (Lee, Park, & Yu, 2002, pp. 250-255) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ช่วงอุณหภูมิ 750-950 องศาเซลเซียส ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี พบว่าอัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก ตามลำดับ และค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล ตามลำดับ ขณะที่ค่าความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้เหล็กเป็นคะตะลิสต์

2.5.5 อิทธิพลอื่น ๆ

การศึกษาอิทธิพลทางด้านอื่น ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เช่น อิทธิพลของแก๊สเฉื่อย พบว่าการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกันด้วยวิธีอาร์คดิซาร์จ ที่ค่าความดันระหว่าง 10-90 กิโลปาสกาล การตกสะสมของคาร์บอนในบรรยากาศของอาร์กอนจะมีค่าต่ำกว่า ในบรรยากาศของฮีเลียมที่ความดันของแก๊สน้อยกว่า 30 กิโลปาสกาล แต่ในทางตรงกันข้ามเมื่อความดันมีค่ามากกว่า 30 กิโลปาสกาล ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอนท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีผลที่ต่ำกว่าภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม และมีความบริสุทธิ์ที่สูงกว่า (Zhang, Xue, Wang, He, & Peng, 1999, pp. 1-5)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี มีการศึกษาอิทธิพลของแก๊สไฮโดรเจน ที่ผสมกับแก๊สอะเซทิลีน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และอะตอมลิสต์ในรูปของไอออนเพนตะคาร์บอนิล ที่ช่วงอุณหภูมิ 700 และ 1000 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน (Bladh, Falk, & Rohmund, 2000, pp. 317-322) การใช้แก๊สแอมโมเนียผสมกับแก๊สไนโตรเจน และแก๊สอะเซทิลีนที่ช่วงอุณหภูมิ 600 และ 950 องศาเซลเซียส โดยใช้เหล็กเป็นอะตอมลิสต์ พบว่าแก๊สแอมโมเนียมีส่วนสำคัญที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นเส้นตรงและยังสามารถช่วยป้องกันการเกิดคาร์บอนอสัณฐานได้อีกด้วย (Choi, Cho, Hong, Park, & Kim, 2001, pp. 2095-2098) นอกจากนี้ยังพบว่าอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีผลต่อโครงสร้างและรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนสูงขึ้น พบว่าค่าเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลาง น้ำหนัก และ โครงสร้างอสัณฐานของท่อนาโนคาร์บอนจะมีค่าเพิ่มขึ้น (Zhangyi, Zhuo, Pingsheng, & Yiwei, 2007, pp. 92-96)

2.7 ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอนสำหรับตัวตรวจจับแก๊ส

ที่ผ่านมาได้มีนักวิจัยจากกลุ่มต่าง ๆ ทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการนำของท่อนาโนคาร์บอนทั้งแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้นมาใช้ในการตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ ทั้งในเชิงทฤษฎีและเชิงการทดลอง เพื่อศึกษากลไกในการตรวจจับโมเลกุลของแก๊ส ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

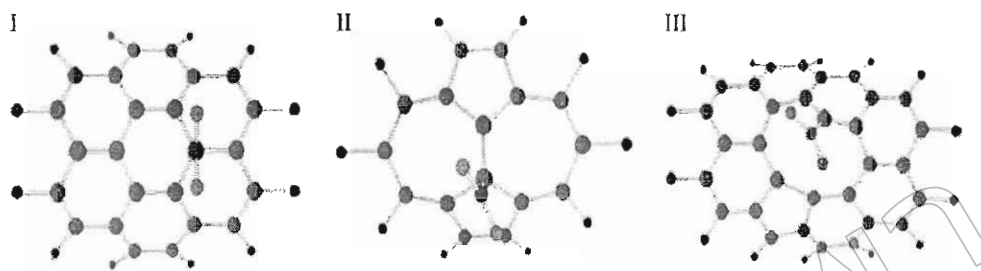
2.6.1 ผลการศึกษาเชิงทฤษฎี

ผลการศึกษาเชิงทฤษฎีการจำลองการตรวจจับแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว กับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ด้วยวิธีของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density

functional theory, DFT) แสดงให้เห็นว่าเมื่อโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เมื่อเข้ามาสัมผัสกับผิวของท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างแบบ (10,0) มีค่าพลังงานการยึดเกาะ (Binding energy) เท่ากับ -0.47 อิเล็กตรอน โวลต์ และผลจากการวิเคราะห์ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Electron density) แสดงให้เห็นว่ามีการส่งผ่านประจุจากอะตอมของคาร์บอนไปยังโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ทำให้ช่วงของช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap) มีค่าลดลงจาก 0.86 เป็น 0.80 อิเล็กตรอน โวลต์ ขณะที่ท่อนาโนคาร์บอนมีจำนวนโหนดในแถบวาเลนซ์มากขึ้น ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น (Peng, Cho, Qi, & Dai, 2004, pp. 271-276) ขณะที่ผลการจำลองการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างแบบ (9,0) ที่บริเวณต่าง ๆ ได้แก่ ที่บริเวณปราศจากตำหนิ (I) ที่บริเวณมีตำหนิแบบสโตน-เวลล์ (Stone-Wales defect) (II) และบริเวณที่ว่าง (III) ของผนังท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในภาพที่ 11 ผลจากการคำนวณพบว่าค่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับผนังท่อที่มีความสมบูรณ์มีค่าที่ต่ำ ขณะที่ผนังท่อที่มีตำหนิแบบสโตน-เวลล์พบว่ามีค่าการดูดซับเชิงกายภาพ (Physisorption) เท่ากัน แต่มีค่าการดูดซับเชิงเคมี (Chemisorption) ที่ต่างกัน ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า และบริเวณที่โมเลกุลแก๊สจับกับบริเวณที่ว่างจะให้ค่าการดูดซับเชิงเคมีมากที่สุด (Valentini et al., 2004, pp. 356-361) ดังข้อมูลในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงระยะห่าง (คอลัมน์ที่ 1) การส่งผ่านประจุ (คอลัมน์ที่ 2) และค่าพลังงานการยึดเกาะ (คอลัมน์ที่ 3) ของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอน (Valentini et al., 2004, pp. 356-361)

	$d(C-NO_2)/\text{\AA}$	$\Delta q/e$	BE/kcal mol ⁻¹
I (Physisorption)	3.211	-0.02	-0.3
I (Chemisorption)	1.667	-0.22	-20.7
II (Physisorption)	3.187	-0.01	-0.3
II (Chemisorption)	1.576	-0.25	-8.4
III (Chemisorption)	1.462	-0.39	51.5

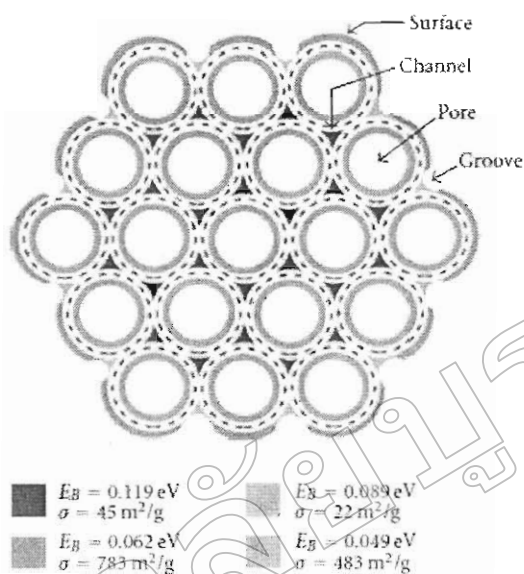


ภาพที่ 11 แสดงภาพโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับผนังท่อนาโนคาร์บอนที่บริเวณปราศจากตำหนิ (I) ที่บริเวณมีตำหนิแบบสโตน-วอลล์ (II) และบริเวณที่ว่าง (III) ของผนังท่อนาโนคาร์บอน (Valentini et al., 2004, pp. 356-361)

นอกจากนี้ยังได้มีการจำลองการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของกลุ่มท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่บริเวณต่าง ๆ ได้แก่ พื้นผิวด้านนอก (Surface) ร่องระหว่างท่อที่อยู่ติดกันด้านนอก (Groove) ภายในของท่อแต่ละท่อ (Pore) และช่องว่างระหว่างท่อ (Channel) ผลจากการคำนวณค่าพลังงานการยึดเกาะ และพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area contributions, σ) สำหรับการดูดซับไฮโดรเจนที่บริเวณเหล่านี้ดังแสดงในภาพที่ 12 พบว่าค่าพลังงานในการยึดเกาะที่บริเวณต่าง ๆ มีผลดังนี้ $E_B(\text{Channels}) > E_B(\text{Grooves}) > E_B(\text{Pores}) > E_B(\text{Surface})$ (Williams & Eklund, 2000) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาพบว่าบริเวณที่มีการส่งผ่านประจุ (Charge transfer) ได้ดีที่สุด คือบริเวณช่องว่างระหว่างท่อ (Interstitial) เมื่อเปรียบเทียบกับบริเวณอื่น ๆ (Zhao, Buldum, & Lu, 2002, pp. 195-200) ดังข้อมูลในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงระยะระหว่างท่อกับโมเลกุล (d) พลังงานการดูดซับ (E_a) และการส่งผ่านประจุ (Q) ของโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณต่าง ๆ ที่ตำแหน่ง (10,0) ของกลุ่มท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Zhao, Buldum, & Lu, 2002, pp. 195-200)

Site	d (Å)	E_a (meV)	Q (e)
Surface	3.01	94	0.014
Pore	2.83	111	0.012
Groove	3.33	114	0.026
Interstitial	3.33	174	0.035



ภาพที่ 12 แสดงโครงสร้างของกลุ่มท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวบริเวณต่างๆ และแสดงพลังงานการยึดเกาะและพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (Adu, Sumanasekera, & Pradhan, 2001, pp. 31-35)

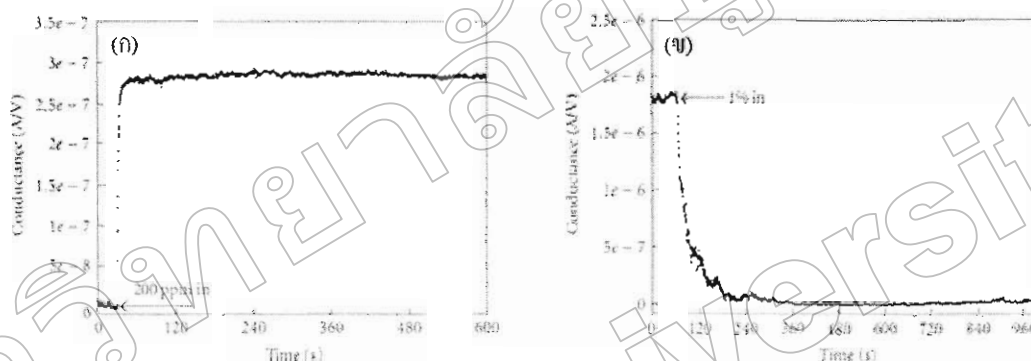
2.6.2 ผลการศึกษาเชิงการทดลอง

ผลการวิจัยก่อนหน้านี้ได้รายงานผลการทดลองของท่อนาโนคาร์บอนต่อความไวในการตรวจวัดแก๊สชนิดต่าง ๆ ผลของการดูดซับโมเลกุลของแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนจะส่งผลทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างกันเกิดขึ้น โดยที่ท่อนาโนคาร์บอนจะทำหน้าที่เป็นตัวรับ (Acceptor) อิเล็กตรอนจากโมเลกุลของแก๊สหรือเป็นตัวให้ (Donate) อิเล็กตรอนแก่โมเลกุลแก๊สอย่างใดอย่างหนึ่ง ส่งผลทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลง อาทิ เช่น การนำไฟฟ้า ความต้านทานทางไฟฟ้า และความจุทางไฟฟ้า ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.6.2.1 ผลการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า

สำหรับตัวอย่างการตรวจวัดแก๊สโดยการศึกษาการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนพบว่าการทดลองการนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์โดยสร้างทรานซิสเตอร์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconducting SWNTs, S-SWNTs) โดยท่อนาโนคาร์บอนถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ ผลปรากฏว่าค่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 200 ppm (Part per million,

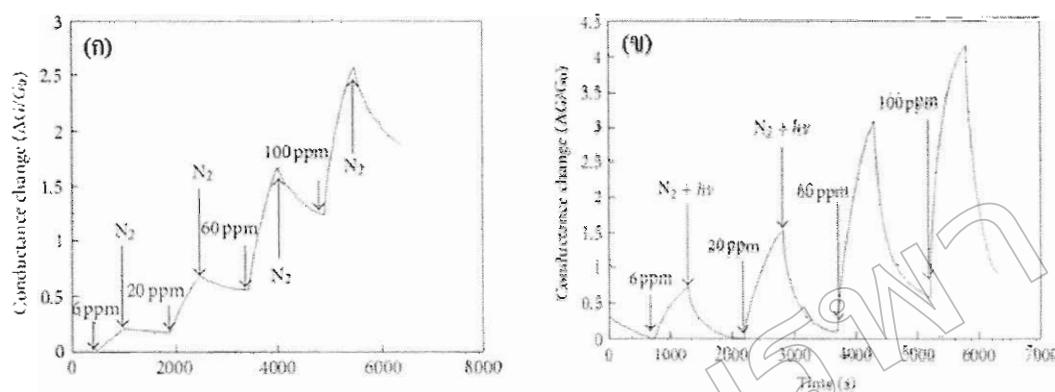
ppm) ดังแสดงในภาพที่ 13(ก) เวลาที่ใช้ในการตอบสนองมีค่าประมาณ 2-10 วินาที ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเปลี่ยนแปลงประมาณ 100-1,000 ไปจากเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนระหว่างความต้านทานก่อนและหลังสัมผัสกับแก๊ส เมื่อนำตัวอย่างเดิมไปตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียความเข้มข้น 1% (หลังจากทำให้ท่อนาโนคาร์บอนคืนสู่สภาพเดิมแล้ว) พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 1-2 นาที และค่าการนำทางไฟฟ้ามีค่าเปลี่ยนแปลงประมาณ 10-100 ไปจากเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนระหว่างความต้านทานก่อนและหลังสัมผัสกับแก๊ส ดังภาพ 13(ข) (Kong et al., 2000, pp. 622-625)



ภาพที่ 13 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อสัมผัสกับแก๊ส

(ก) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (ข) แอมโมเนีย (Kong et al., 2000, pp. 622-625)

จากนั้นได้มีนักวิจัยบางกลุ่มทำการปรับปรุงและพัฒนาการนำท่อนาโนคาร์บอนกลับมาใช้ซ้ำ โดยการให้ความร้อนหลังจากที่ท่อนาโนคาร์บอนได้ดูดซับโมเลกุลแก๊สแล้ว เพื่อช่วยกำจัดโมเลกุลของแก๊สให้หลุดออกจากผิวของท่อนาโนคาร์บอน ทำการทดสอบโดยการนำท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวมาใช้ตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 14 นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาคืนตัว (Recovery time) ของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าประมาณ 10 ชั่วโมง เมื่อใช้แก๊สในโตรเจนเป็นตัวกำจัดโมเลกุลแก๊สเพียงอย่างเดียว แต่สามารถลดเวลาคืนตัวให้น้อยลงได้เมื่อใช้แสงยูวี (UV light) รวมกับแก๊สในโตรเจนในการกำจัดโมเลกุลแก๊สให้หลุดออก (Li et al., 2003, pp. 929-933)



ภาพที่ 14 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อสัมผัสกับแก๊ส

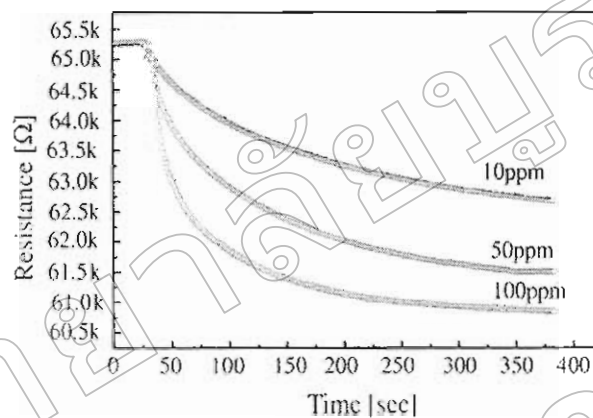
ไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ก) ไม่มีแสงยูวี (ข) มีแสงยูวี (Li et al., 2003, pp. 929-933)

2.6.2.2 การเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้า

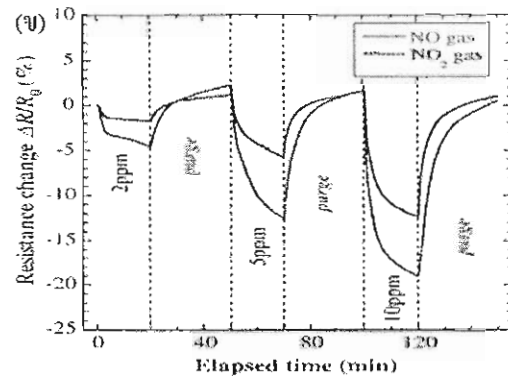
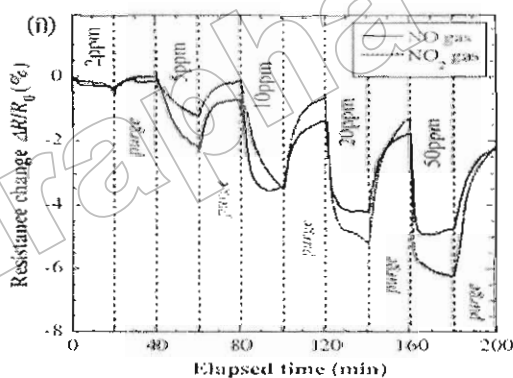
ในส่วนของการศึกษา การตรวจวัดแก๊สโดยการศึกษากการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน พบว่า ได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น มาทดสอบตรวจจับโมเลกุลของแก๊สใน ไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นช่วง 10-100 ppm ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผลปรากฏว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลง และท่อนาโนคาร์บอนแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี เนื่องจากเกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนทำให้พลังงานระดับเฟอร์มิของท่อนาโนคาร์บอนเกิดการเลื่อนเข้าไปใกล้ที่บริเวณแถบวาเลนซ์ (Valence band) จากผลดังกล่าวทำให้จำนวนโฮลของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ซึ่งโฮลถือเป็นส่วนสำคัญในการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน และทำให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลง (Cho et al., 2006, pp. 180-185)

ขณะที่การศึกษากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สระหว่างท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้น โดยนำท่อนาโนคาร์บอนทั้งสองแบบมาทำการตรวจวัดแก๊สใน ไนโตรเจนมอนอกไซด์และใน ไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ช่วงความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง, 100, 150 และ 200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน พบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นของโมเลกุลของแก๊สที่เพิ่มขึ้น สาเหตุการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมาจาก การที่โมเลกุลของแก๊สเข้ามาสัมผัสกับผนังท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างกัน เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนไปยังโมเลกุลของแก๊ส ทำให้ความหนาแน่น

โฮล (Density of hole) ของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น และท่อนาโนคาร์บอนมีค่าความต้านทานทางไฟฟ้าลดลง รวมทั้งมีสมบัติการนำไฟฟ้าเป็นแบบชนิดพี นอกจากนี้ยังพบว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้นเมื่อนำไปใช้ตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่ระดับความเข้มข้นและอุณหภูมิเดียวกัน ผลปรากฏว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวมีค่าตอบสนองของความต้านทานทางไฟฟ้าที่สูงกว่า (Ueda, Katsuki, & Takahashi, 2008, pp. 1586-1589)



ภาพที่ 15 แสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเมื่อสัมผัสกับแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 10-100 ppm (Cho et al., 2006, pp. 180-185)

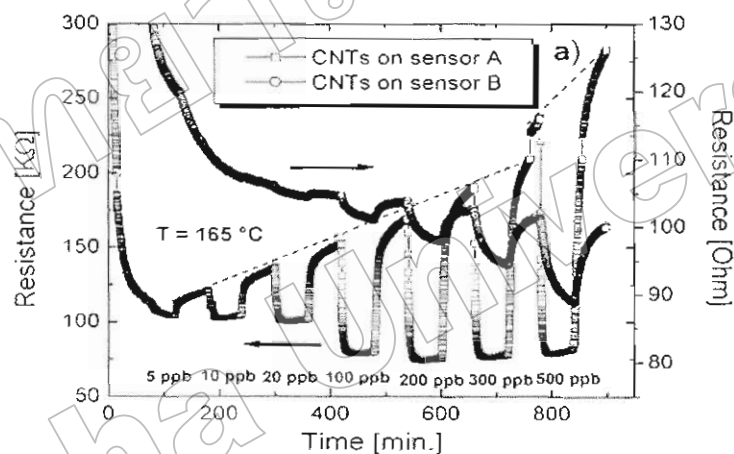


ภาพที่ 16 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของ (ก) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (ข) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเมื่อสัมผัสแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (Ueda, Katsuki, & Takahashi, 2008, pp. 1586-1589)

29 15 45

๖๖๑.๒๘๖
๐๖๘๖๗

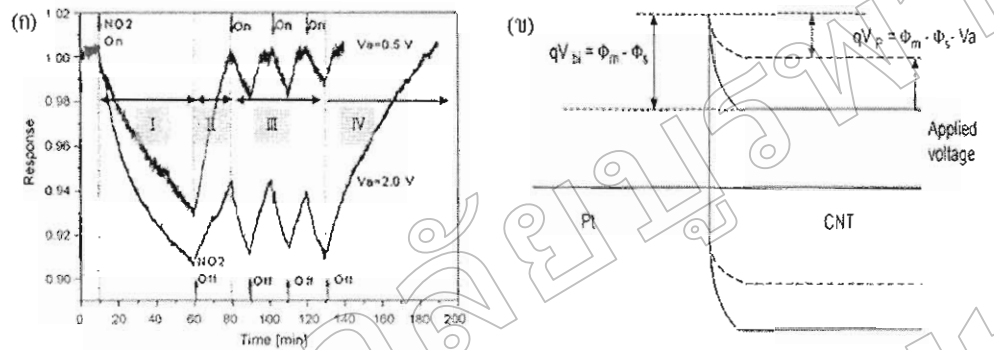
นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะมีความสมบูรณ์ของผนังท่อที่ต่ำกว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า ผลจากการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของท่อนาโนคาร์บอนทั้งสองเงื่อนไข แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าที่สูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า สาเหตุมาจากที่บริเวณผนังท่อที่มีตำหนิ จะมีค่าอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลของแก๊สกับผนังท่อนาโนคาร์บอนที่สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับผนังท่อที่มีความสมบูรณ์มากกว่า ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการศึกษาเชิงทฤษฎีก่อนหน้านี้ (Valentini et al., 2004, pp. 356-361)



ภาพที่ 17 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน โดยที่เซ็นเซอร์ A คือท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า (Valentini et al., 2004, pp. 356-361)

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ระดับความเข้มข้นต่ำที่ 100 ppb (Part per billion, ppb) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน และใช้เพลีนัมเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าการทดสอบการตรวจวัดโมเลกุลแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ความต่างศักย์ที่สูงกว่าจะให้ค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าที่มากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ความต่างศักย์ที่ต่ำกว่า ดังภาพที่ 18(ก) นอกจากนี้ยังพบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ค่าความต่างศักย์ที่สูงกว่าจะใช้เวลากินตัวนานกว่าเมื่อเทียบกับค่าความต่างศักย์ที่ต่ำกว่า ซึ่งสาเหตุดังกล่าวสามารถอธิบายด้วยการเปลี่ยนแปลงรูปแบบรอยต่อชอทท์กี (Schottky junction) ระหว่าง

ท่อนาโนคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าแพลทินัม เมื่อค่าความต่างศักย์เพิ่มขึ้นจะเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนไปยังขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเพิ่มขึ้น เนื่องจากกำแพงศักย์มีค่าลดลงและทำให้มีค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น (Lee et al., 2008, pp. 628-631)



ภาพที่ 18 (ก) แสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ความต่างศักย์ต่างกัน

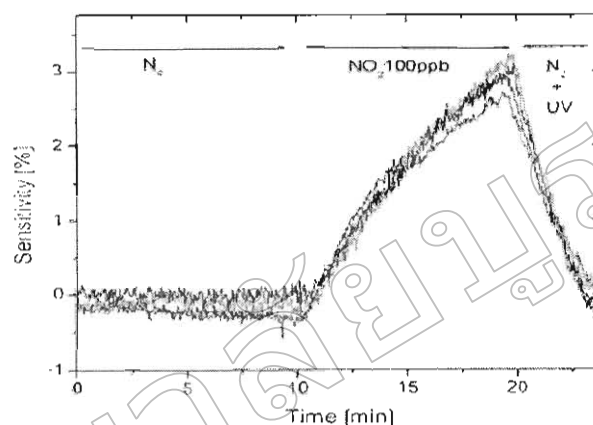
(ข) แผนภาพแบนด์ของรอยต่อแพลทินัมกับท่อนาโนคาร์บอน (Lee et al., 2008, pp. 628-631)

การศึกษาการนำท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวตรวจวัดแก๊ส

ในโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 100 ppb โดยใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีการตอบสนองทางไฟฟ้าทันทีเมื่อสัมผัสกับโมเลกุลของแก๊ส ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงและมีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองทางไฟฟ้าเท่ากับ 3% เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์เกิดการดูดซับเชิงเคมีกับผิวของท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าเป็นแบบชนิดพี แต่ถ้านำท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศในโตรเจนและนำมาใช้ตรวจวัดแก๊ส

ในโตรเจนไดออกไซด์ที่ระดับความเข้มข้นเท่าเดิม พบว่ามีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองทางไฟฟ้าเท่ากับ 9% เนื่องจากการนำท่อนาโนคาร์บอนไปไว้ภายใต้บรรยากาศในโตรเจนที่อุณหภูมิสูงช่วยกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ยังคงหลงเหลืออยู่ที่ท่อนาโนคาร์บอนให้หลุดออกไป อีกทั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดเกาะระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าให้ดีขึ้น ส่งผลทำให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น สำหรับสาเหตุที่ท่อนาโนคาร์บอนสามารถที่จะตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นระดับ ppb ที่อุณหภูมิห้องได้ สาเหตุมาจากการใช้ค่าความต่างศักย์ที่สูงพอ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งได้ทำการทดลองโดยใช้ค่าความต่างศักย์ที่

1.5 โวลต์ ในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ พบว่ากำแพงชอตท์กี (Schottky barrier) มีค่าลดลง ทำให้มีอิเล็กตรอนไหลผ่านท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นและช่วยเพิ่มค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าให้มากขึ้น (Yun et al., 2008)



ภาพที่ 19 แสดงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว เมื่อสัมผัสกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 100 ppb (Yun et al., 2008)

2.6.2.3 การเปลี่ยนแปลงความจุทางไฟฟ้า

การศึกษาการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนนอกจากจะมีการวัดในรูปแบบของการนำไฟฟ้า และความต้านทานทางไฟฟ้า ยังมีการวัดในรูปแบบอื่น ๆ เช่น การวัดความจุทางไฟฟ้า ผลการศึกษาก่อนหน้านี้ได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนไปใช้ตรวจวัดตรวจวัดความชื้นโดยอาศัยหลักการการเปลี่ยนแปลงความจุทางไฟฟ้า การทดลองดังกล่าวได้ทำการทดสอบที่อุณหภูมิห้องจากผลที่ได้พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีการตอบสนองทางความจุทางไฟฟ้าและมีเวลาดึงตัวที่เร็วมาก มีค่าการตอบสนองความจุทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น 60-200% ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ที่ระดับ 70% และมีค่าการตอบสนองความจุทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 300-3000% ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ที่สูงกว่าระดับ 70% แสดงให้เห็นว่าค่าความจุทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับความชื้นสัมพัทธ์ที่สูงขึ้น (Yeow & She, 2006, pp.5441-5448) ขณะที่นักวิจัยบางกลุ่มศึกษาการใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นในการตรวจวัดแก๊สออกซิเจน แอมโมเนีย และแอลกอฮอล์โดยอาศัยการวัดความจุทางไฟฟ้าเช่นกัน โดยทำการวัดแก๊สออกซิเจนที่ระดับความเข้มข้น 10000 ppm แก๊สแอมโมเนียและแอลกอฮอล์ที่ 20% พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงความจุทางไฟฟ้าเท่ากับ 34, 60 และ 70% ตามลำดับ (Jesen, Ruangphet, & Cheirsirikul, 2008, pp. 261-264)