

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131



รายงานวิจัย
(ฉบับสมบูรณ์)

ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นชนิดปรับปรุงผสม
กับวัสดุไอโอโนเมอร์เพื่อประโยชน์ในการตรวจวัดแก๊ส
(Modified Multiwalled Carbon Nanotubes–Based
Ionomers for Gas Sensing Applications)

โดย

นายชัยศักดิ์ อีสโร
นางสาวพรเพ็ญ อาทกรกิจวัฒน์
คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2552

17 ม.ค. 2554 มหาวิทยาลัยบูรพา

28 11 38
๒๕๕๒ ๒๐๕

เริ่มบริการ

24 ก.พ. 2554

หนังสือบริจาค

ท่อหาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นชนิดปรับปรุงผสม
กับวัสดุไอโอโนเมอร์เพื่อประโยชน์ในการตรวจวัดแก๊ส
(Modified Multiwalled Carbon Nanotubes–Based
Ionomers for Gas Sensing Applications)

โดย

นายชัยศักดิ์ อีสโร
นางสาวพรเพ็ญ อาทกรกิจวัฒน์
คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2552
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกเคลือบไอระเหยทางเคมี โดยใช้แผ่นฟิล์มบาง นิกเกิลที่ขนาดความหนา 20 นาโนเมตรเป็นตัวคะตะลิสต์เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีดีซี สปัตเตอร์ริง ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีไอระเหยทางเคมีที่อุณหภูมิ 700°C และ 750°C พบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนเกิดอะมอร์ฟัสคาร์บอนขึ้นเป็นจำนวนมากที่บริเวณผิว เมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700°C มาทดสอบการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง, 50°C, 75°C และ 100°C พบการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของท่อนาโนคาร์บอนสำหรับการตรวจจับแก๊สมีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 100°C ผลของการตรวจจับโมเลกุลแก๊สแอมโมเนียของท่อนาโนคาร์บอน มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่สูงกว่าอุณหภูมิอื่น

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized using thermal chemical vapor deposition (CVD) method. A Ni thin film 20 nm thick as the catalyst for CNTs growth was deposited on a Si substrate by dc sputtering method. In the CVD experiment to synthesis CNTs at 700 °C and 750°C, the morphology of CNTs shows many amorphous carbons forming on the surface. The synthesized CNTs at 700°C was used to detect the different concentration of NH_3 gas at room temperature, 50°C, 75°C and 100°C. Resistance change of CNT-based gas sensors increased with increasing NH_3 gas concentration. At 100°C, the result of the CNT-based gas sensor showed a higher change of resistance than other temperature.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องนี้ นับเป็นจุดเริ่มต้นที่ทางผู้วิจัยสามารถนำความรู้ทางด้านวัสดุศาสตร์เกี่ยวกับสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน มาใช้ให้เกิดประโยชน์ในชีวิตประจำวันในการตรวจจับแก๊ส โดยงานวิจัยนี้ไม่สามารถดำเนินเสร็จลงไปได้ ถ้าขาดการสนับสนุนจากบุคคลต่าง ๆ ผู้วิจัยได้รับคำปรึกษาและขอความอนุเคราะห์การใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิเคราะห์ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร.ภูวดล วรรณะชัยแสง ที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์สมบัติของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิคของ Raman Spectroscopy ตลอดระยะเวลาของการดำเนินงานโครงการวิจัย ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน รวมทั้งบุคคลอื่นๆ ผู้ที่มีส่วนร่วมสนับสนุนงานวิจัยนี้

สุดท้ายขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพาและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยให้ทางคณะวิจัยได้มีโอกาสดึกษาและพัฒนางานวิจัยจนสำเร็จลง

ชัยศักดิ์ อีสโร

พรเพ็ญ อาทกรกิจวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสแรก)	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ	4
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ท่อนาโนคาร์บอน	5
2.2 โครงสร้างของ CNTs	6
2.3 เทคนิคการสังเคราะห์ CNTs	7
2.4 อิทธิพลที่มีผลต่อการเตรียม CNTs	9
2.5 ประโยชน์ของ CNTs สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส	13
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	14
3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มนิกเกิล	14
3.2 ระบบที่ใช้ในการเตรียม CNTs	16
3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ CNTs	17
3.4 เทคนิคและกระบวนการในการวิเคราะห์ CNTs	17
3.5 ขั้นตอนการเตรียม CNTs สำหรับทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์	17
4. ผลการดำเนินงาน	19
4.1 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของฟิล์มนิกเกิล	19
4.2 ผลการวิเคราะห์รูปร่างและโครงสร้างของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD	22
4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman spectroscopy	26
4.4 ผลทางไฟฟ้าของ CNTs สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส	27
5. สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	34
ภาคผนวก (เอกสารที่ได้ดำเนินการเผยแพร่)	41

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มนิกเกิลด้วยวิธี DC Sputtering	14

สารบัญภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงภาพของเวกเตอร์ $\vec{C}$	6
2.2 แสดงลักษณะของ CNTs แบบผนังชั้นเดียวที่โครงสร้างต่างๆ	7
2.3 แสดงภาพการเกิด CNTs แบบ base-growth และ tip-growth	11
3.1 แสดงลักษณะของชั้นฟิล์มนิกเกิลที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธี DC Sputtering	15
3.2 แสดงระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs แบบ CVD	16
3.3 ระบบการทดสอบ CNTs สำหรับแก๊สเซ็นเซอร์	18
4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิล ที่อุณหภูมิ 700 ^o C	19
4.2 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิล ที่อุณหภูมิ 750 ^o C	20
4.3 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิล ที่อุณหภูมิ 800 ^o C	21
4.4 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของCNTs ที่อุณหภูมิ 700 ^o C	22
4.5 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะภาพตัดขวางของCNTs ที่อุณหภูมิ 700 ^o C	23
4.6 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของCNTsที่อุณหภูมิ 700 ^o C	24
4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของCNTs ที่อุณหภูมิ 750 ^o C	25
4.8 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะภาพตัดขวางของCNTs ที่อุณหภูมิ 750 ^o C	26
4.9 แสดงสเปกตรัมรามานของCNTs ภายใต้การสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 700 ^o C	27

4.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของCNTs	28
ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	
4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของCNTs	29
ที่อุณหภูมิ 50°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	
4.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของCNTs	30
ที่อุณหภูมิ 75°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	
4.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของCNTs	31
ที่อุณหภูมิ 100°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	
4.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิห้องภายใต้	32
บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน	
4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิ 50,75 และ	32
100 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) มีส่วนสำคัญและดึงดูดความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้ดี เหมาะสำหรับเป็นวัสดุกักเก็บแก๊ส เพื่อใช้เป็นเซลล์พลังงาน ตัวแปลงแสง หรือ เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ และเนื่องจากการมีสมบัติเฉพาะทางอิเล็กทรอนิกส์และทางกายภาพของ CNTs รวมทั้งการมีขนาดท่อที่เล็กยอมเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับแก๊ส ซึ่งน่าจะเป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่สำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์ในอนาคต จากผลของการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ ได้มีการศึกษาทั้งในเชิงทฤษฎีและการทดลอง ทำให้ทราบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กทรอนิกส์เกิดขึ้นใน CNTs หลังจากการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส โดยมีการศึกษาใน CNTs ทั้งชนิดแบบผนังชั้นเดียว (single walled nanotubes, SWNTs) และ ชนิดแบบผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes, MWNTs) ผลจากการศึกษาดังกล่าวทำให้ทราบถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กทรอนิกส์ใน CNTs หลังการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญ เช่น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของ CNTs เนื่องจากเกิดการยึดเหนี่ยวด้วยแรงอย่างอ่อนระหว่างโมเลกุลแก๊สและอะตอมบริเวณผิวของ CNTs และมีการถ่ายเทประจุเกิดขึ้นในบริเวณดังกล่าว และที่น่าสนใจ CNTs มีสมบัติที่ไวต่อการตรวจจับแก๊ส เช่น NO_2 , O_2 , NH_3 , N_2 , CO_2 , H_2 หรือ H_2O ในสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามการที่จะนำ CNTs มาใช้ประโยชน์ในการตรวจจับแก๊สยังมีข้อจำกัด เนื่องจากความยากในการขึ้นรูป CNTs ให้อยู่ในรูปแบบต่างๆ จึงทำให้ CNTs ถูกจำกัดในการนำไปใช้งาน ดังนั้นพอลิเมอร์ผสม CNTs จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถขึ้นรูป CNTs ได้ในรูปแบบต่างๆ และนำมาซึ่งประโยชน์ในการนำมาใช้งานได้กว้างขวางขึ้น ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้พอลิเมอร์ที่จะนำมาใช้เป็นชนิดที่รู้จักในนามของไอโอโนเมอร์ (ionomers)

ไอโอโนเมอร์เป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีหมู่กรดติดอยู่กับโครงสร้างหลัก ซึ่ง H^+ สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนบวกของโลหะให้สมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ทั่วไป นอกจากนี้การรวมกันของกลุ่มไอออนิกนี้ (เรียกว่า clusters) ยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงพอลิเมอร์โมเลกุล (cross links) ในรูปแบบชั่วคราว ซึ่งทำให้ ionomers มีสมบัติทางกลที่ดีกว่าพอลิเมอร์อื่นๆ อีกด้วย จากสมบัติเฉพาะตัวของไอโอโนเมอร์นี้ทางคณะผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำไอโอโนเมอร์มาใช้ประโยชน์ร่วมกับ CNTs โดยการสร้างพันธะยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมที่ผิวของ CNTs กับไอโอโนเมอร์เพื่อเพิ่ม

ความแข็งแรงและสมบัติทางกายภาพอื่นๆ และยังคาดว่าด้วยสมบัติของไอโอโนเมอร์เอง เมื่อรวมกับสมบัติของ CNTs จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์เซ็นเซอร์ได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้ทางคณะผู้วิจัยจะสังเคราะห์ไอโอโนเมอร์แบบบางส่วนเปลี่ยนเป็นไอออนบวกของโลหะเงิน และยังคงส่วนหนึ่งเป็นหมู่กรด จากนั้นจะศึกษาการเติมหมู่ฟังก์ชัน เช่น กรดคาร์บอกซิลิกแอซิดลงบนผิวของ CNTs เพื่อให้หมู่กรดของไอโอโนเมอร์ และ CNTs ยึดเกาะกันได้ หลังจากสามารถเตรียมวัสดุผสมของ ไอโอโนเมอร์ และ CNTs จะทดสอบสมบัติทางกายภาพต่างๆ เช่น โครงสร้างและสัณฐานวิทยา (Morphology) ของวัสดุผสม สมบัติทางกลศาสตร์ สมบัติทางไฟฟ้าและความสามารถในการเป็นตัวดูดซับโมเลกุลแก๊สต่างๆ โดยจะศึกษาจากการเปลี่ยนแปลงสภาพความต้านทานไฟฟ้าภายใต้การดูดซับโมเลกุลแก๊สต่างๆ เปรียบเทียบกับความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุผสมก่อนการดูดซับโมเลกุลแก๊ส

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะแบ่งงานออกเป็นสองเฟสด้วยกัน คือ (1) ทำการผลิต CNTs ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) ตลอดจนศึกษาสมบัติ CNTs ที่ผลิตได้ (2) ทำการสังเคราะห์ไอโอโนเมอร์ ปรับปรุงผิวของ CNTs และผลิตวัสดุผสมของไอโอโนเมอร์ กับ CNTs อีก ทั้ง ศึกษาโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมที่ได้ เพื่อนำไปใช้งานในด้านการตรวจจับแก๊ส

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- เพื่อศึกษาการนำ CNTs มาประยุกต์ใช้ประโยชน์ในงานแก๊สเซ็นเซอร์
- เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าของ CNTs หลังดูดซับโมเลกุลแก๊สต่างๆ
- ศึกษาการเตรียมวัสดุผสมของ CNTs และไอโอโนเมอร์
- ศึกษาอัตราส่วนผสมของ CNTs และไอโอโนเมอร์ ที่ทำให้ CNTs สามารถยึดเกาะกับไอโอโนเมอร์ได้ และส่งผลกระทบต่อสมบัติของ CNTs น้อยที่สุด
- ศึกษาความสามารถในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเซ็นเซอร์ของวัสดุผสมของ CNTs กับไอโอโนเมอร์

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย(เฟสแรก)

- เตรียมระบบเพื่อสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธี CVD และติดตั้งระบบท่อแก๊ส
- เตรียมฟิล์มโลหะทรานซิชัน เช่น นิกเกิล หรือ เหล็ก บนแผ่นซิลิกอน โดยวิธี Sputtering
- ทดสอบอัตราส่วนแก๊ส $C_2H_2: NH_3$ ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ CNTs
- ศึกษา โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs ที่สังเคราะห์ได้
- หาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียม CNTs
- เตรียมอุปกรณ์และระบบเพื่อใช้ในการทดสอบการดูดซับแก๊สของ CNTs ใน Chamber ที่อุณหภูมิห้อง
- ทดสอบการดูดซับแก๊สของ CNTs ด้วยแก๊ส O_2, NH_3
- ทดสอบและวิเคราะห์ โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติความต้านทานไฟฟ้า ของ CNTs หลัง การดูดซับแก๊ส
- จัดทำรายงาน

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย(เฟสสอง)

- เตรียม CNTs ด้วยกระบวนการ CVD
- สังเคราะห์ไอโอโนเมอร์ปรับปรุงพื้นผิวของ CNTs และเตรียมวัสดุผสมของ CNTs และไอโอโนเมอร์
- ศึกษาโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม CNTs และไอโอโนเมอร์
- ศึกษาการดูดซับแก๊ส NH_3, O_2 ของ CNTs และวัสดุผสมของ CNTs และไอโอโนเมอร์ จากการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิตบัณฑิตทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโทที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี และพัฒนาองค์ความรู้ของผู้สนใจในการที่จะนำ CNTs ไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้คณะผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการระดับประเทศหรือตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ รวมทั้งสร้างความร่วมมือกับหน่วยงานอื่นๆ ทั้งในภาครัฐและภาคอุตสาหกรรม เพื่อนำวัสดุผสม CNTs และไอโอโนเมอร์ไปผลิตเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สและสิ่งปนเปื้อนในห้อง clean room เช่น อนุภาคของโลหะในอากาศที่มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมครอน ในกลุ่มอุตสาหกรรมการผลิตฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ต่อไป

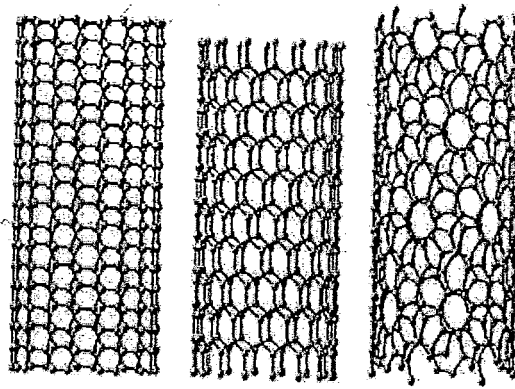
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในเชิงอุตสาหกรรมการผลิตเส้นเซอร์กัสนำส่วนใหญ่มักใช้วัสดุเคมีคอนดักเตอร์ในรูปของออกไซด์ ซึ่งต่อมานักวิจัยได้พยายามศึกษาและวิจัยเพื่อหาวัสดุทดแทนในการลดขนาดของตัวเส้นเซอร์กัสนำและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเส้นเซอร์กัสนำในรูปของ CNTs จัดเป็นตัวเลือกหนึ่งที่ดึงดูดความสนใจต่อนักวิจัย เนื่องจากมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางท่อเล็ก ($\sim 1-200$ nm) และมีสมบัติทางกลศาสตร์และไฟฟ้าที่ดี และที่สำคัญมีพื้นที่ผิวมากถึง $1580 \text{ m}^2/\text{g}$ [1] ซึ่งสามารถดูดซับแก๊สได้ในปริมาณที่สูง ไวต่อการตอบสนอง ในรายละเอียดของการสังเคราะห์ CNTs สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ High pressure arcs [2], Laser ablation [3] และ CVD [4] ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ CVD เป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมตำแหน่งการเกิด CNTs บนแผ่นรองรับ นอกจากนี้ขนาดความยาวของท่อจะมีลักษณะค่อนข้างยาวกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ การสังเคราะห์ CNTs สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในรูปแบบท่อผนังเดียวและแบบท่อผนังหลายชั้น

2.1 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)

CNTs ได้ถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1976 เมื่อ Endo ได้ทำการสังเคราะห์ไฟเบอร์คาร์บอนขึ้น แต่ในช่วงเวลานั้นยังไม่มีให้ความสนใจ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1991 เมื่อ Iijima ได้ทำการสังเคราะห์ CNTs ขึ้น ทำให้ต่อมามีการศึกษาโครงสร้าง สมบัติและประโยชน์ของ CNTs อย่างกว้างขวางมากขึ้น โดยโครงสร้างของ CNTs เกิดจากการม้วนของชั้นกราฟีนเป็นท่อทรงกระบอก ซึ่งพันธะในการยึดเหนี่ยวของ CNTs อยู่ในรูปของ sp^2 โดยสมบัติของ CNTs ในที่นี้จะขึ้นกับโครงสร้าง เส้นผ่าศูนย์กลาง และความยาวของท่อ



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของ CNTs แบบผนังชั้นเดียวที่โครงสร้างต่าง ๆ [6]

Armchair (n,n), Zigzag (n,0), Chiral (n,m)

กรณี CNTs แบบผนังชั้นเดียวดังในรูปที่ 2.2 เมื่ออยู่ในรูปแบบของ Armchair ค่าดัชนี n จะมีค่าเท่ากับ m หรือ $(n=m)$ โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ 30° ในส่วนของรูปแบบ Zigzag ค่าดัชนี m มีค่าเท่ากับ 0 หรือ $(n,0)$ โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ 0° และรูปแบบของ Chiral จะจัดเรียงตัวในรูปแบบ

(n,m) โดยขนาดของมุมมีค่าเท่ากับ
$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{(m+2n)} \right]$$

2.CNTs แบบผนังหลายชั้น (Multiple Walled Nanotubes, MWNTs) เป็น CNTs ที่ประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนซ้อนกันหลายๆชั้น

2.3 เทคนิคการสังเคราะห์ CNTs

การสังเคราะห์ CNTs นั้นสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ได้ดังต่อไปนี้

1. วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge)

การสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จนั้นสามารถทำได้โดยนำแท่งแกรไฟต์สองแท่งมาทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า โดยที่ระยะห่างระหว่างแท่งแกรไฟต์ทั้งสองมีค่าน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียมหรืออาร์กอน จากนั้นใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงที่ค่าระหว่าง 50-120 มิลลิแอมแปร์ โดยใช้ศักย์ที่ค่าประมาณ 30 โวลต์ ซึ่งจะทำให้เกิดความร้อนสูงที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเป็นผลทำให้เกิดสถานะพลาสมา (>3000 องศาเซลเซียส) ส่งผลทำให้เกิด CNTs บริเวณตรงขั้วแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบ (Cathode) โดยการควบคุมขนาดหรือจำนวนชั้นของ CNTs สามารถทำได้โดยการควบคุมความดัน อุณหภูมิ และการเติมผงโลหะคะตะลิสต์ปริมาณเล็กน้อยในแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วบวก (Anode)

2. วิธีระเหิดด้วยแสงเลเซอร์ (Laser Ablation)

การสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีนี้ทำโดยใช้แสงเลเซอร์ยิงไปยังที่เป่าของคาร์บอน ทำให้กลายเป็นไอระเหย โดยที่ไอระเหยของคาร์บอนจะถูกทำให้เย็นตัวทันทีภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม ส่งผลทำให้เกิด CNTs เกิดขึ้น ซึ่งวิธีระเหิดด้วยแสงเลเซอร์ ทำให้ได้ CNTs ที่มีคุณภาพระเบียบสูงเมื่อเทียบกับวิธีอื่น แต่มีข้อเสียตรงที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าวิธีอื่นๆ

3. วิธีการตกสะสมไอสารเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD)

วิธีการตกสะสมไอสารเคมีเป็นวิธีที่ใช้สังเคราะห์ CNTs โดยให้ความร้อนกับแก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น อะเซทิลีน (C_2H_2) เอทิลีน (C_2H_4) เป็นต้น ซึ่งความร้อนจะทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแตกตัวลงบนวัสดุรองรับที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และ เหล็ก (Fe) ทำให้เกิด CNTs บนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีนี้สามารถควบคุมขนาด ความยาว ทิศทางการเกิด และตำแหน่งที่เกิดของ CNTs ได้อีกด้วย แต่มีข้อเสียคือ CNTs ที่ได้จะมีความไวระเหยของโครงสร้างที่สูง

2.4 อิทธิพลที่มีผลต่อการเตรียม CNTs

ได้มีการศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ CNTs ที่สภาวะต่างๆกัน พบว่ามีปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อรูปร่างและโครงสร้างของ CNTs ซึ่งปัจจัยดังกล่าวได้แก่

1.อิทธิพลจากอุณหภูมิ

ได้มีการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างและการเกิด CNTs ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ระบบที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 7 เซนติเมตร และมีค่าความยาวเท่ากับ 1.4 เมตร ถึงอุณหภูมิ > 3000 องศาเซลเซียส [7] ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จและวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ [8] และเทคนิคการสังเคราะห์ CNTs แบบการเคลือบไอระเหยทางเคมีได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 500 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าแนวโน้มที่ CNTs ที่ได้จะเป็น CNTs แบบผนังชั้นเดียว เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ > 800 องศาเซลเซียส

Lee และ Park [9] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิด CNTs ในช่วงระหว่าง 800 ถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางชั้นนอกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 20 เป็น 50 นาโนเมตร และอัตราการเกิดจาก 1.6 เป็น 28 ไมโครเมตรต่อนาที เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น โดยใช้ระบบมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร และความยาวมีค่าเท่ากับ 80 เซนติเมตร

Kumar และ Ando [10] ได้ใช้ระบบการสังเคราะห์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 26 มิลลิเมตร และความยาว 1 เมตร พบว่าขนาดของ CNTs มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 8 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็น 26 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งผลที่ได้แสดงว่าขนาดของ CNTs มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้น

2.อิทธิพลจากความดัน

ผลกระทบจากความดันต่อการเกิด CNTs ยังเป็นที่ยังไม่ได้พิจารณามากนัก อย่างไรก็ตามเทคนิคการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จและวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ เป็นวิธีที่ใช้เพื่อช่วยลดค่าความดัน ในขณะที่วิธี carbon monoxide (CO) disproportionation เป็นวิธีที่ทำให้ความดันเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น กระบวนการ HiPCO (high-pressure CO) ใช้ความดันที่ 3-5 เมกะปาสกาล และใช้อุณหภูมิระหว่าง 900 และ 1100 องศาเซลเซียส ขณะที่วิธีแบบอาร์คดิสชาร์จจะใช้ความดันของอาร์กอนประมาณ

13 กิโลปาสกาล [11] ในขณะที่กระบวนการ HiPCO มีการบันทึกว่าค่าของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 0.4 เป็น 1.4 นาโนเมตร เมื่อลดความดันจาก 1 เป็น 0.1 เมกะปาสกาล [12]

Lin และคณะ พบว่าการใช้วิธี plasma-enhance เมื่อความดันสูงขึ้น CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลง แต่มีอัตราการเกิดและคุณภาพที่สูงขึ้น โดยที่อัตราการเกิดอยู่ที่ 1-3 ไมโครเมตรต่อนาที่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs มีค่าน้อยกว่า 30 นาโนเมตร ในขณะที่ระบบที่มีความดันต่ำพบว่าอัตราการเกิดมีค่าเท่ากับ 0.1 ไมโครเมตรต่อนาที่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเท่ากับ 60-80 นาโนเมตร [13]

3.อิทธิพลจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน

แหล่งกำเนิดคาร์บอนที่ถูกใช้สังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์คและวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ ได้แก่ คาร์บอนแบล็ค [14] และฟูลเลอร์รีน [15] และสำหรับวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี ได้แก่ มีเทน [16] เอทิลีน [17] อะเซทีลีน [18] เบนซีน [19] เมทานอล [20] เอทานอล [21] และคาร์บอนมอนอกไซด์ [22]

มีการศึกษาผลของการผสมแหล่งกำเนิดคาร์บอนมีผลต่อการสังเคราะห์ CNTs พบว่าทำให้มีปริมาณ CNTs เพิ่มขึ้น ในกระบวนการ HiPCO พบว่าปริมาณของ CNTs เพิ่มขึ้นถึง 25% โดยการใส่มีเทน (0.7%) ในคาร์บอนมอนอกไซด์ อย่างไรก็ตามภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ปริมาณ CNTs เพิ่มขึ้น นอกจากการใช้แหล่งกำเนิดคาร์บอนแล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ชนิดของโลหะคะตะลิสต์ ฯลฯ [23]

4.อิทธิพลจากโลหะคะตะลิสต์

สำหรับการสังเคราะห์ CNTs นั้น ถึงแม้ว่า CNTs แบบผนังหลายชั้นที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์คจะไม่ต้องใช้โลหะคะตะลิสต์ในการสังเคราะห์ขึ้นมา แต่สำหรับทุกๆ การสังเคราะห์ CNTs แบบผนังชั้นเดียวนั้นจำเป็นจะต้องใช้โลหะคะตะลิสต์ในทุกกระบวนการสังเคราะห์ CNTs ซึ่งโลหะคะตะลิสต์ที่นิยมใช้ ได้แก่ เหล็ก [24], นิกเกิล [25], โคบอลต์ [26] และการผสมกันของโลหะดังกล่าว [27], [28]

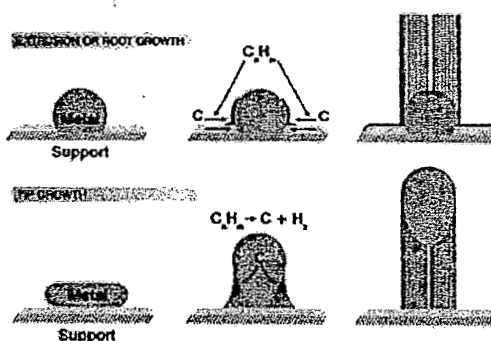
Kathyayini และคณะ ได้ทำการศึกษาโดยใช้แก๊สอะเซทีลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และทำที่สภาวะเหมือนกัน พบว่าโคบอลต์เป็นโลหะคะตะลิสต์ที่ดีกว่าเหล็ก [29] นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษา

กรณีที่ใช้แผ่นรองรับต่างกัน เช่น Al_2O_3 [30], MgO [31] หรือ SiO_2 [32] ซึ่งถูกใช้เป็นแผ่นรองรับโลหะ คะตะลิสต์ในการสังเคราะห์ CNTs อีกด้วย

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโลหะคตะลิสต์กับกลไกการเกิด CNTs [33] โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ได้แก่

1. การเกิดจากฐาน (base-growth) เกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างโลหะคตะลิสต์กับแผ่นรองรับมีค่ามาก เมื่ออะตอมของคาร์บอนตกแพร่เข้ามาที่โลหะคตะลิสต์ ก็จะทำให้เกิดการตกแพร่ลงบนโลหะคตะลิสต์

2. การเกิดจากปลาย (tip-growth) เกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างโลหะคตะลิสต์กับแผ่นรองรับมีค่าน้อย เมื่ออะตอมของคาร์บอนตกแพร่เข้ามาที่โลหะคตะลิสต์ จะทำให้เกิดการดันโลหะคตะลิสต์ขึ้นไปด้านบน



รูปที่ 2.3 แสดงภาพการเกิด CNTs แบบ base-growth และ tip-growth [34]

5. อิทธิพลจากขนาดของอนุภาค

ขนาดของอนุภาคคตะลิสต์(ขนาดใหญ่)ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ CNTs นั้นยังไม่มีที่เข้าใจมากนัก ซึ่งเป็นที่เชื่อกันว่าขนาดของคตะลิสต์จะส่งผลต่อ CNTs

Yu และคณะ [35] ได้ทำการศึกษาอัตราการเกิดของ CNTs ที่ขึ้นกับขนาดของอนุภาคตะกั่ว โดยใช้ carbon monoxide disproportionation สังเคราะห์บน Fe/SiO₂ ที่ 650 องศาเซลเซียส พบว่าภาวะที่ทำให้ได้ผลดีที่สุด ขนาดของตะกั่วจะอยู่ในช่วง 13-15 นาโนเมตร

Kukovitsky [36] ได้รายงานเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและขนาดของตะกั่วของนิเกิลต่อขนาดของ CNTs ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคตะกั่วมีค่าเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีลักษณะเดียวกัน

6. อิทธิพลอื่นๆ

ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของแก๊สเฉื่อยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ CNTs พบว่าการสังเคราะห์ที่สภาวะเหมือนกันด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ ค่าความดันระหว่าง 10 ถึง 90 kPa พบว่าการตกสะสมของคาร์บอนในบรรยากาศของอาร์กอนมีค่าต่ำกว่าบรรยากาศของฮีเลียม ที่ความดันของแก๊สน้อยกว่า 30 kPa แต่ในทางตรงกันข้ามเมื่อค่าความดันมากกว่า 30 kPa ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะมีผลที่ต่ำกว่าภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม และมีความบริสุทธิ์ที่สูงกว่า [37]

ผลจากการศึกษาอิทธิพลของไฮโดรเจนที่มีผลต่อการสร้างตัวของ CNTs ในแบบต่างๆกัน โดยการผสมไฮโดรเจนกับ C₂H₂, CO และ Fe(CO)₅ ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีด้วยโลหะตะกั่วที่ช่วงอุณหภูมิ 700 และ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่สังเคราะห์ผลิตได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจน 25% [38]

อิทธิพลของไนโตรเจนที่มีอิทธิพลต่อการเกิด CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี โดยใช้โลหะนิเกิลเป็นเร่งปฏิกิริยา ที่ช่วงอุณหภูมิ 600 และ 950 องศาเซลเซียส ใช้ไนโตรเจน แอมโมเนียและอะเซทิลีน พบว่า CNTs ที่ได้มีลักษณะเป็นเรียงตัวเส้นตรงและยังสามารถช่วยป้องกันการเกิดคาร์บอนอสัณฐาน [39]

2.5 ประโยชน์ของ CNTs สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส

จากผลของการศึกษาสมบัติของ CNTs [40,41] ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในหลายๆ ด้านอันได้แก่ เซลเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ตัวเปล่งแสง หรือเป็นเซ็นเซอร์ที่ใช้ในการตรวจจับแก๊สต่างๆ ในสิ่งแวดล้อม ซึ่งการทดลองที่ผ่านมาเกี่ยวกับการผลิตเซ็นเซอร์ของแก๊สจาก CNTs พบว่าจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนขึ้นใน CNTs เมื่อมีการดูดซับแก๊ส NO_2 [40,41], H_2 [42], O_2 [43], CO_2 [44] และ NH_3 [45] นำผลก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าการนำไฟฟ้า หรือ ความต้านทานของ CNTs นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเคลือบ Polyethylenimine(PEI) บน CNTs เพื่อตรวจจับแก๊ส CO_2 [44] หรือการผสม CNTs กับ Poly(methylmethacrylate) (PMMA) เพื่อตรวจจับแก๊ส NH_3 [45] ซึ่งไอโอโนเมอร์เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติพิเศษชนิดที่มีหมู่กรดติดกับโครงสร้างหลัก ซึ่ง H^+ สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนบวกของโลหะให้สมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ทั่วไป การนำ CNTs มาใช้ประโยชน์ร่วมกับไอโอโนเมอร์น่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์เซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สได้ เพื่อพัฒนาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ต่อไป

บทที่ 3

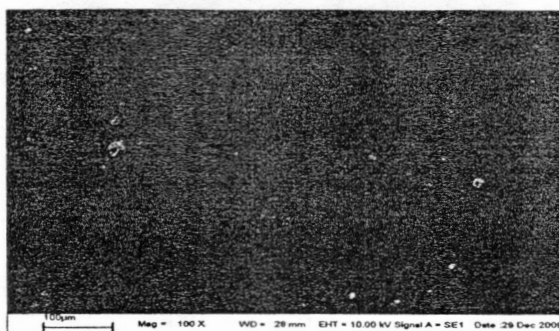
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มนิกเกิล

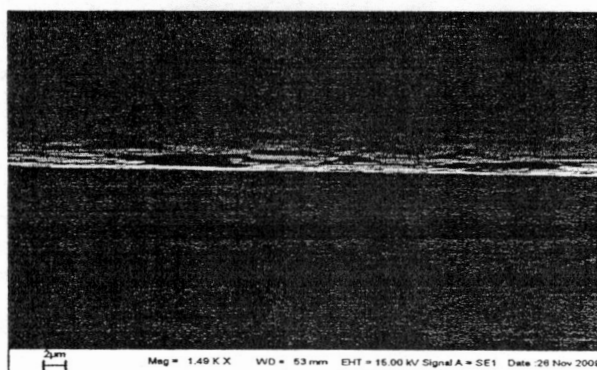
ในการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมี ซึ่งในงานวิจัยนี้โลหะนิกเกิลได้ถูกนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ CNTs เพื่อช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ CNTs แบบผนังหลายชั้น โดยขั้นตอนของการเตรียมชั้นฟิล์มนิกเกิล เริ่มจากการนำแผ่นซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) ขนาด 20×20 มิลลิเมตร ไปทำความสะอาดด้วยอะซีโตน (acetone) โดยเครื่องสั่นอัลตราโซนิก (ultrasonic) และน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ตามลำดับ จากนั้นให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเพื่อสร้างชั้นซิลิคอนออกไซด์บนแผ่นซิลิคอน นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปเคลือบด้วยนิกเกิลโดยวิธีดีซี-สปัตเตอริง (dc-sputtering) ที่ความหนาของชั้นฟิล์มนิกเกิลประมาณ 20 นาโนเมตร ภายใต้เงื่อนไขดังตารางที่ 3.1 ซึ่งผลของฟิล์มนิกเกิลที่เตรียมได้เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อสังเกตลักษณะพื้นผิวของฟิล์มดังกล่าว มีลักษณะดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มนิกเกิล ด้วยวิธีดีซี-สปัตเตอริง

ความดันก่อนสปัตเตอริง (มิลลิบาร์)	5.00×10^{-5}
ความดันขณะสปัตเตอริง (มิลลิบาร์)	5.00×10^{-5}
อัตราการไหลของแก๊ส Ar (sccm)	55
กระแสไฟฟ้าที่ใช้ (มิลลิแอมแปร์)	300
ความต่างศักย์ที่ใช้ (โวลต์)	300
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ (วินาที)	55



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะของชั้นฟิล์มนิกเกิล

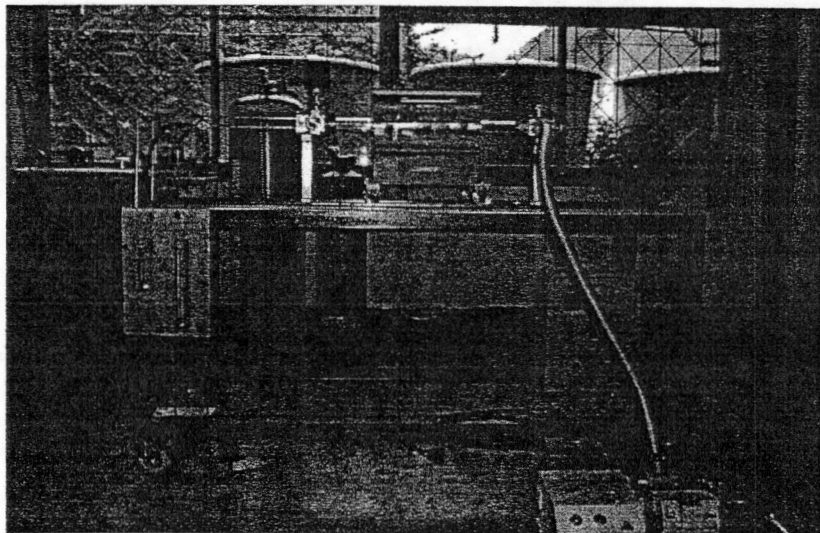
ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง

(ก) ภาพพื้นผิวทางด้านบนของฟิล์มนิกเกิล (ข) ภาพตัดขวางของฟิล์มนิกเกิล

3.2 ระบบที่ใช้ในการเตรียม CNTs

ในส่วนของการติดตั้งระบบ CVD ซึ่งเป็นระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs แสดงดังแผนภาพในรูปที่ 3.2 ประกอบด้วยอุปกรณ์ต่างๆ ดังนี้

1. ท่อ Quartz
2. Rotary pump
3. ระบบให้ความร้อน
4. เกจวัดความดันของระบบ
5. แก๊สอาร์กอน
6. แก๊สอะเซทิลีน
7. แก๊สแอมโมเนีย
8. อุปกรณ์ดักแก๊สเสีย
9. อุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊สต่างๆ
10. อุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้าและวัดค่าความต่างศักย์



รูปที่ 3.2 แสดงระบบการสังเคราะห์ CNTs แบบ CVD

3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ CNTs

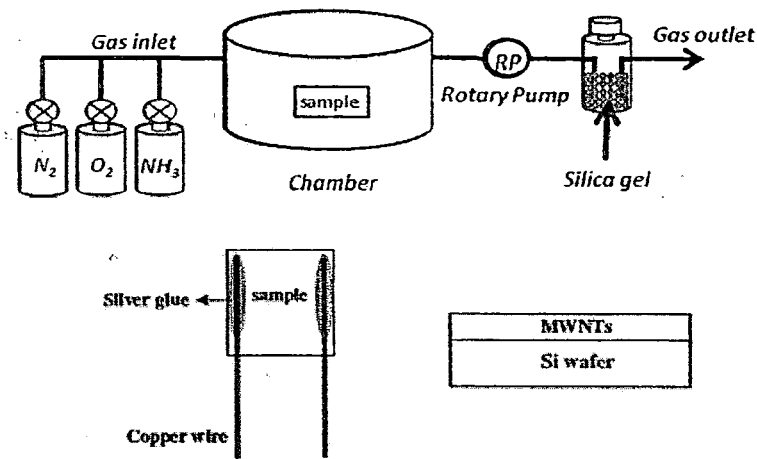
งานวิจัยนี้ได้เตรียม CNTs แบบผนังหลายชั้นด้วยวิธี CVD นำแผ่นซิลิกอนชนิดพี ระบาย(100) ขนาด 20×20 มิลลิเมตร ไปทำความสะอาดด้วยอะซิโตน (Acetone) โดยเครื่องสั่น Ultrasonic และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ตามลำดับ จากนั้นให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเพื่อสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์บนแผ่นซิลิกอน นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปเคลือบด้วยนิกเกิลโดยวิธี DC Sputtering โดยความหนาของชั้นฟิล์มนิกเกิลมีค่าประมาณ 20 นาโนเมตร นำตัวอย่างใส่เข้าไปภายในระบบการสังเคราะห์ CNTs แบบ CVD แก๊สอาร์กอนถูกปล่อยเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 500 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute; sccm) เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของตัวอย่างเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ให้ความร้อนกับระบบจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการสังเคราะห์ได้แก่ 700 และ 750 องศาเซลเซียส จากนั้นปล่อยแก๊สแอมโมเนียด้วยอัตราการไหล 50 sccm เป็นเวลา 20 นาที เพื่อทำหน้าที่กำจัดออกไซด์บนฟิล์มนิกเกิล และเปลี่ยนฟิล์มนิกเกิลเป็นอนุภาคนิกเกิล ต่อจากนั้น CNTs จะถูกสังเคราะห์โดยปล่อยแก๊สอะเซทิลีนด้วยอัตราการไหล 30 และ 40 sccm เป็นเวลา 10 นาที และ 20 นาที ตามลำดับ ตามด้วยการลดอุณหภูมิของระบบลงมาที่อุณหภูมิห้องและปล่อยแก๊สอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 500 sccm เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของตัวอย่างขณะอุณหภูมิตกลง

3.4 เทคนิคและกระบวนการในการวิเคราะห์ CNTs

CNTs จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD ได้ทำการวิเคราะห์ทางโครงสร้างพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy) และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy) รวมทั้งศึกษาการเกิดโครงสร้างของชั้นแกรไฟีนของ CNTs ด้วยเทคนิคของรามานสเปกโทรสโกปี

3.5 ขั้นตอนการเตรียม CNTs สำหรับทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์

รูปแบบการเตรียมแก๊สเซ็นเซอร์ทำโดยการนำลวดทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ยึดกับ CNTs ที่ถูกเตรียมบนแผ่นซิลิกอนด้วย Silver glue จากนั้นทำการติดตั้งระบบเพื่อนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทดสอบเป็นแก๊สเซ็นเซอร์ โดยทำการติดตั้งระบบดังรูปที่ 3.3 โดยเชื่อมต่อเข้ากับเครื่อง Keithley model 2400



รูปที่ 3.3 แสดงระบบการทดสอบ CNTs สำหรับแก๊สเซ็นเซอร์

CNTs จะถูกนำไปตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs เริ่มต้นการปล่อยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 2500 sccm เป็นเวลา 600 วินาที เพื่อทำการปรับระบบก่อนการทดสอบการตรวจจับแก๊ส จากนั้นทำการปล่อยแก๊สแอมโมเนียเป็นเวลา 180 วินาที ในแต่ละความเข้มข้น และทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 2500 sccm เป็นเวลา 600 วินาที หลังปล่อยแก๊สแอมโมเนียทุกครั้งเพื่อกำจัดแก๊สแอมโมเนียในระบบก่อนทำการปล่อยแอมโมเนียที่ความเข้มข้นถัดไป โดยจะทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิต่างๆ

จากนั้นทำการทดสอบตรวจวัดแก๊สออกซิเจนกับ CNTs ที่อุณหภูมิต่างๆ เริ่มต้นด้วยการปล่อยด้วยอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนคงที่ที่ 2500 sccm เป็นเวลา 600 วินาที เพื่อทำการปรับระบบก่อนการทดสอบการตรวจจับแก๊ส จากนั้นทำการปล่อยแก๊สออกซิเจนเป็นเวลา 1500 วินาที โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆ

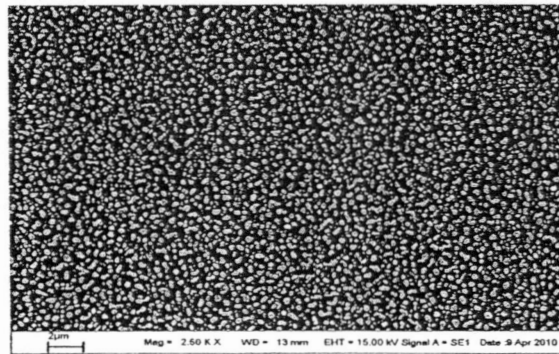
การศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการตรวจจับแก๊ส พิจารณาได้จากค่า Sensivity (S) เมื่อความสัมพันธ์ของ $S = \frac{|R - R_0|}{R_0} \times 100$ กำหนดให้ R คือ ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs ขณะปล่อยแก๊สที่ทำการตรวจวัด และ R_0 คือ ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs เริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนก่อนการปล่อยแก๊สที่ทำการตรวจวัด

บทที่ 4

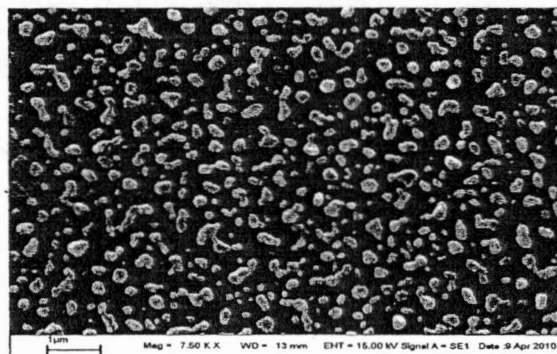
ผลการดำเนินงาน

4.1 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของอนุภาคนิกเกิลในระดับนาโน

ผลของการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิลให้เป็นอนุภาคนิกเกิลสำหรับการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้แก๊สแอมโมเนียที่อัตราการไหล 50 sccm เป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิช่วง 700-800 องศาเซลเซียส เพื่อเป็นตัวทำปฏิกิริยากับฟิล์มบางนิกเกิลให้เปลี่ยนเป็นอนุภาคนิกเกิลในระดับนาโน ผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีผลดังนี้



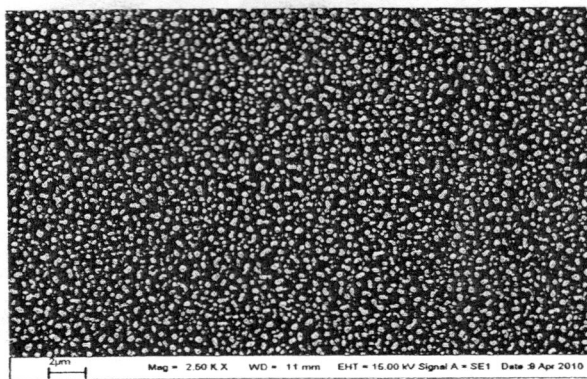
(ก)



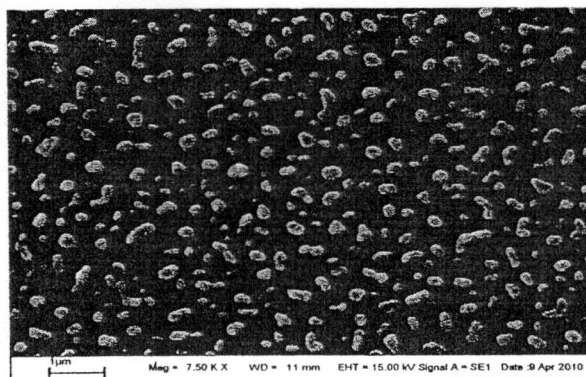
(ข)

รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

(ก) กำลังขยาย 2,500 เท่า (ข) กำลังขยาย 7,500 เท่า



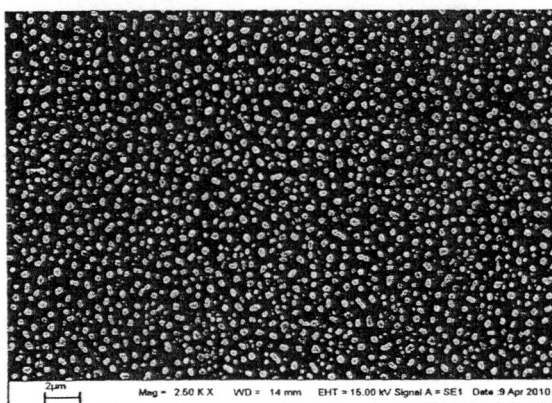
(ก)



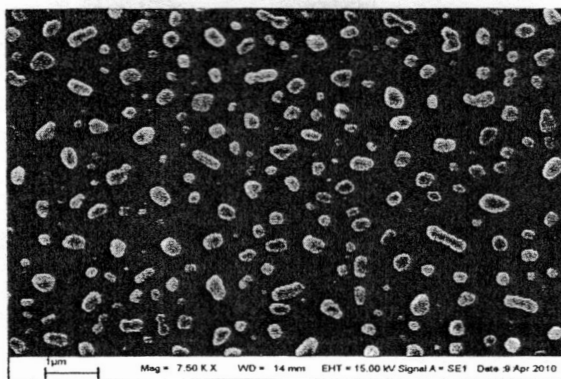
(ข)

รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิลที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

(ก) กำลังขยาย 2,500 เท่า (ข) กำลังขยาย 7,500 เท่า



(ง)



(ข)

รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของอนุภาคนิกเกิลที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

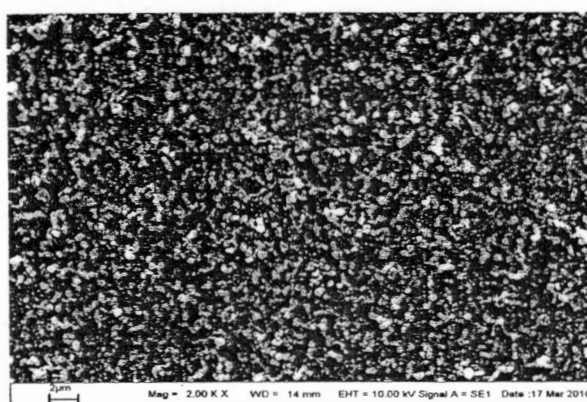
(ก) กำลังขยาย 2,500 เท่า (ข) กำลังขยาย 7,500 เท่า

แสดงภาพถ่าย SEM ของการเกิดอนุภาคนิกเกิลบนแผ่นซิลิคอนที่อุณหภูมิ 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่ารูปร่างส่วนใหญ่ของอนุภาคนิกเกิลมีลักษณะเป็นเส้นและก้อนของอนุภาคที่ยังเชื่อมติดกันและอนุภาคบางส่วนมีลักษณะเป็นเม็ดกลม เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นพบว่ารูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นเส้นและก้อนที่แยกออกจากกันมากขึ้น มีลักษณะเป็นเม็ดกลมและใหญ่ขึ้น โดยอนุภาคนิกเกิลที่อุณหภูมิ 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส มีค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของอนุภาคในหนึ่งหน่วยตารางเซนติเมตรเท่ากับ 10×10^8 , 7×10^8 และ 5×10^8 ตามลำดับ

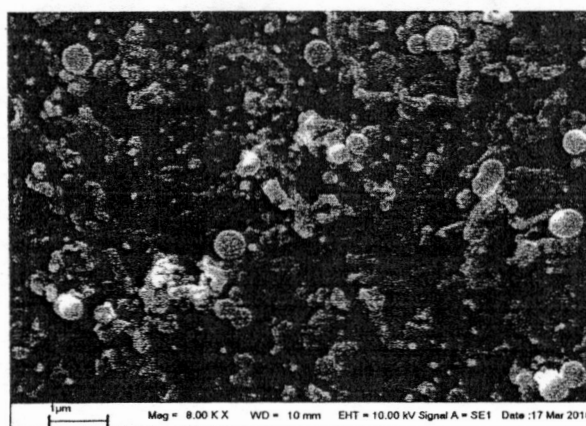
ผลจากการวิเคราะห์ภาพถ่ายในรูปที่ 4.1-4.3 สามารถอธิบายลักษณะการเกิดอนุภาคนิกเกิลที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิได้ว่าการกักเกาะของโมเลกุลแอมโมเนียจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี เมื่อได้รับความร้อนที่สูงขึ้น โดยอนุภาคจะเคลื่อนที่เข้ารวมกันเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่ขึ้นและมีลักษณะกลมมากขึ้น ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของอนุภาคมีค่าลดลง

4.2 ผลการวิเคราะห์รูปร่างและโครงสร้างของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD

จากผลการสังเคราะห์ MWNTs ด้วยกระบวนการ CVD ภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของแก๊สอะเซทีลีนที่อัตราการไหล 30 และ 40 sccm ที่อุณหภูมิของการสังเคราะห์ 700 และ 750 องศาเซลเซียสตามลำดับ และนำผลการสังเคราะห์ MWNTs มาวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานของชั้นกราฟีน โดยเลือกอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 700 และ 750 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ CNTs ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีผลดังนี้



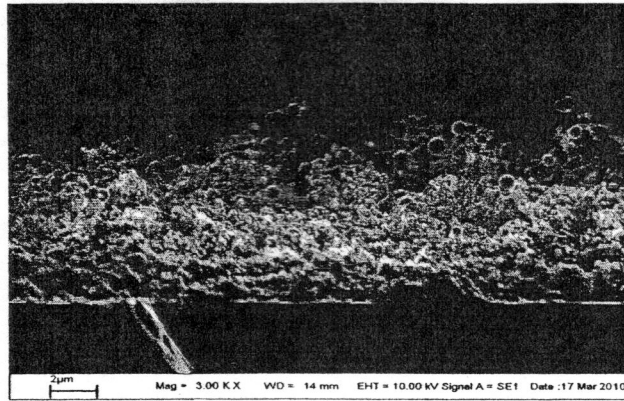
(ก)



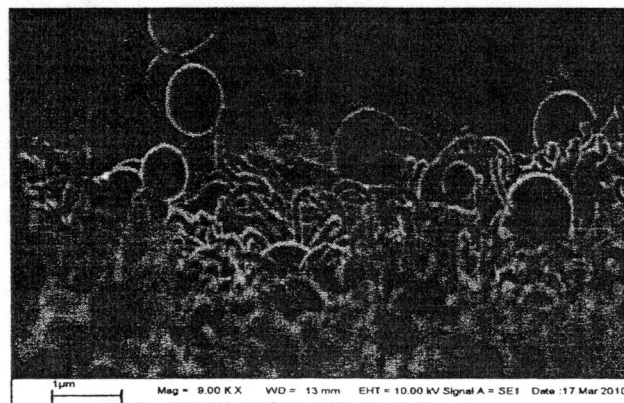
(ข)

รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของ CNTs ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

(ก) กำลังขยาย 2,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 8,000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะภาพตัดขวางของ CNTs ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

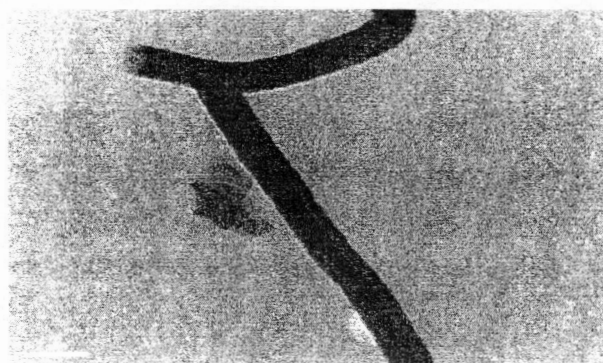
(ก) กำลังขยาย 3,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 9,000 เท่า

ผลของการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด CNTs ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 700°C ส่วนใหญ่พบว่ามีลักษณะไม่เป็นเส้นตรงและเป็นเกลียวพันกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 4.4 ก-ข และที่ปลายของ CNTs บางส่วนมีอนุภาคคาร์บอนรวมตัวกันในรูปแบบอะมอฟส เกิดจากการที่โมเลกุลของคาร์บอนที่มีสถานะอยู่ในรูปของของเหลวและมีอะตอมของคาร์บอนบางส่วนเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้อะตอมคาร์บอนเหล่านี้เกิดการจับตัวกันขึ้นบริเวณพื้นผิว เกิดเป็นก้อนกลมเชื่อมติดกับ CNTs ซึ่งขนาดของก้อนกลมของคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในระดับ 0.5-1.0 μm ผลของการเกิดอะมอฟสคาร์บอนดังกล่าว ทำให้คุณภาพของการสังเคราะห์ CNTs ลดลง เนื่องจากอะตอมคาร์บอนบางส่วนเกิดรวมตัวกันในรูปของอะมอฟส ซึ่งผลดังกล่าวอาจเกิดจากการสังเคราะห์ที่มีปริมาณของอะตอมของคาร์บอนมากเกินไป ทำให้อะตอมของคาร์บอนที่เหลือ ไม่สามารถรวมตัวกันอยู่

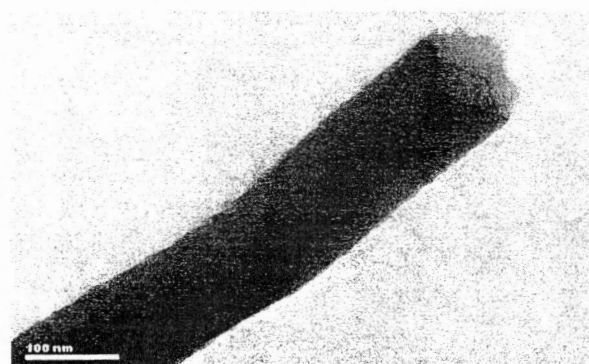
281138

๖21.3415
ว441ท
ค.2

ในรูปของ CNTs ซึ่งจำเป็นต้องศึกษาหาเงื่อนไขของการไหลของแก๊ส acetylene ที่เหมาะสม รวมทั้งการควบคุมอุณหภูมิจนกระทั่งระบบเกิดกระบวนการสังเคราะห์ CNTs ที่สมบูรณ์ นอกจากนี้การเกิดอะมอฟสคาร์บอนอาจมาผลของจากการที่ ขณะทำการทดลองผู้ทดลองลดอุณหภูมิระบบลงในอัตราที่เร็วจนทำให้คาร์บอนบางส่วนที่เหลือในระบบยังไม่เกิดการรวมตัวเป็น CNTs เกิดการเย็นตัวจับตัวกันเป็นก้อนโดยอะตอมคาร์บอนที่ผิวจะเย็นตัวก่อนบริเวณอื่น ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ข



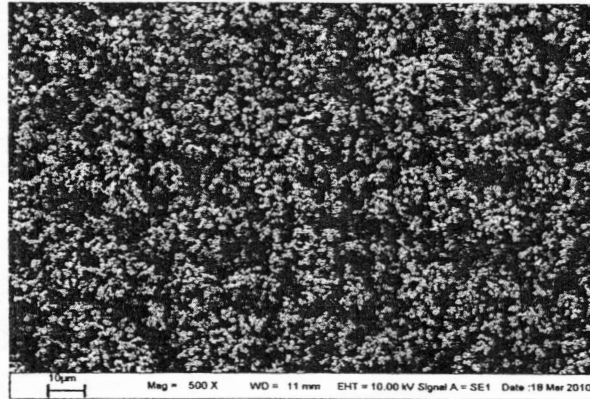
(ก)



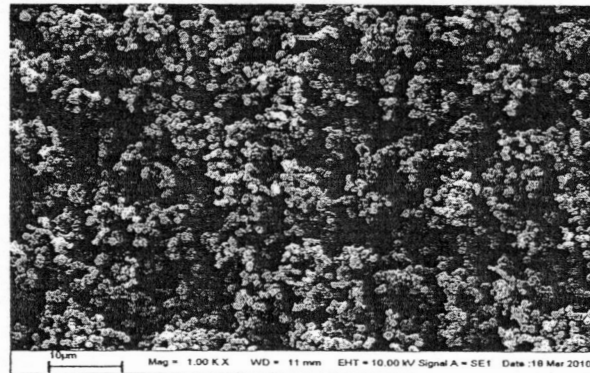
(ข)

รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของ CNTs ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.6 ก-ข แสดงผลของการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs ที่สังเคราะห์ได้นั้น อยู่ในช่วงประมาณ 80 nm ผนังโดยรอบที่หุ้ม CNTs จะประกอบด้วยชั้นของอะมอฟสคาร์บอนที่ค่อนข้างหนา ทำให้ไม่สามารถมองเห็นผนังของ CNTs ได้ ซึ่งจากรูปที่ 4.6 ก และเห็นได้ชัดเจนว่าเกิดแถบสีดำบน CNTs กระจายตัวเป็นแถบยาว ในรูปที่ 4.6 ข ผนังมีลักษณะค่อนข้างหนา ซึ่งเป็นชั้นของอะมอฟสคาร์บอนที่เกาะติดอยู่เป็นจำนวนมาก



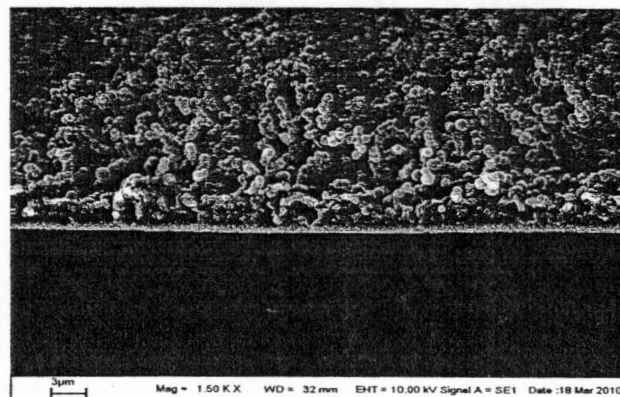
(ก)



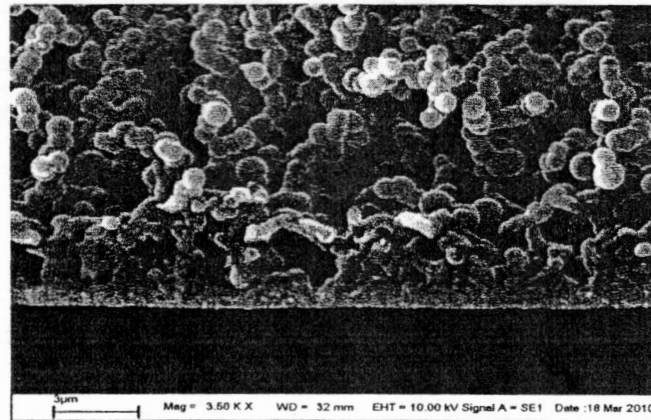
(ข)

รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวด้านบนของ CNTs ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

(ก) กำลังขยาย 2,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 8,000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะภาพตัดขวางของ CNTs ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

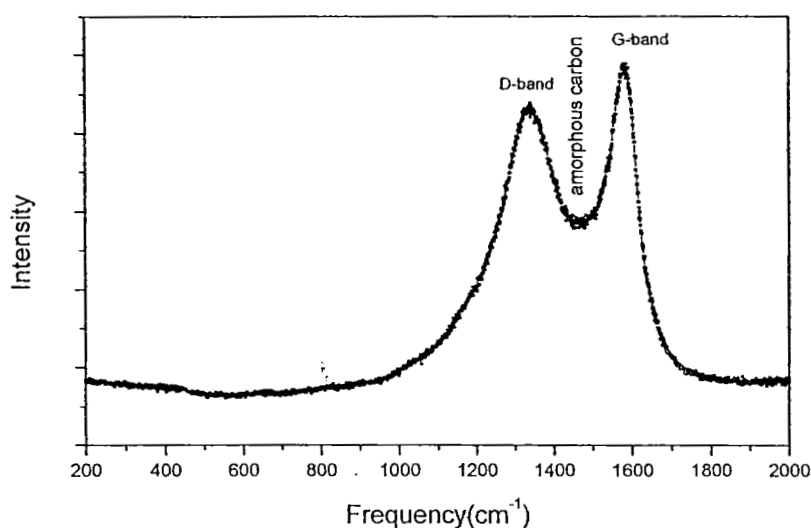
(ก) กำลังขยาย 1,500 เท่า (ข) กำลังขยาย 3,500 เท่า

ในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.7ก-ข พบว่า CNTs ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส มีลักษณะของท่อโค้งงอและบิดเป็นเกลียวและมีความหนาแน่นของ CNTs ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่มากกว่า CNTs ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 4.8ก-ข เมื่อทำการสังเกตทางด้านข้างที่กำลังขยายแตกต่างกัน พบว่าลักษณะของท่อส่วนใหญ่จะปรากฏเป็นก้อนกลมๆ เรียงตัวกันเป็นท่อยาว ผลดังกล่าวน่าจะเกิดจากสาเหตุของการเกิดอะมอฟสคาร์บอนเป็นจำนวนมากในกระบวนการสังเคราะห์

4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์สมบัติของ CNTs มักนิยมใช้เทคนิคของรามานสเปกโทรสโกปี เนื่องจากผลของการวิเคราะห์สามารถทำให้เข้าใจระบบโครงสร้างของความไม่เป็นระเบียบของ CNTs ได้ดี ผลของการวิเคราะห์ CNTs แบบผนังหลายชั้นที่เตรียมได้จากการทดลอง ในรูปที่ 4.9 จะเกิดพีคของ G แบนด์ ที่ 1582 cm^{-1} ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของชั้นกราฟไฟต์ของ CNTs ขณะที่ในส่วนของพีค D แบนด์ จะเกิดที่ตำแหน่ง 1338 cm^{-1} พีคดังกล่าวแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของอะตอมคาร์บอนในชั้นกราฟีนหรือความบกพร่องของโครงสร้างในชั้นกราฟีน แต่เนื่องจากระหว่างพีคของ G แบนด์ และ D แบนด์ มี

ฐานค่อนข้างกว้างและซ้อนกัน อาจจะเป็นผลอันเนื่องมาจาก การเกิดอะมอฟสคาร์บอนลักษณะกลมๆ ที่ สังเกตได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังในรูปที่ 4.5 หรือผลของปริมาณของอะตอมที่ มากเกินไปทำให้การเกิด CNTs ในสภาวะที่ไม่เหมาะสม ทำให้เกิดการรวมกันของคาร์บอนอยู่ในรูปของ carbonaceous [46] หลังทำการทดสอบการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย ตำแหน่งพีคของ G แบนด์ และ D แบนด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง

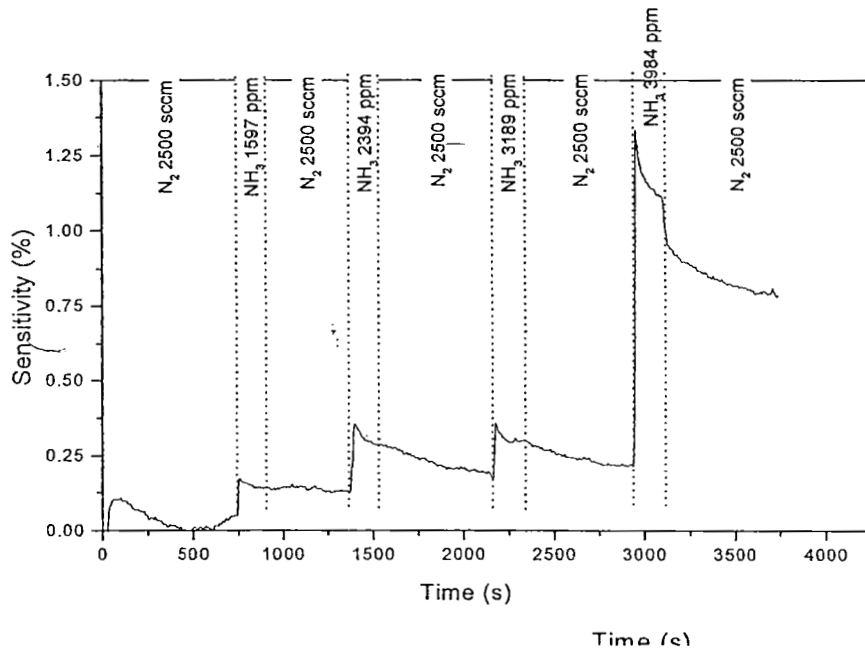


รูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัมรามานของ CNTs ภายใต้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

4.4 ผลทางไฟฟ้าของ CNTs สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส

CNTs จะถูกนำไปตรวจจับแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยศึกษาสมบัติการ เปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs เริ่มต้นด้วยการเปิด Rotary pump เพื่อดูดอากาศออกจาก ระบบ จากนั้นการปล่อยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 2500 sccm เป็นเวลา 600 วินาที เพื่อทำการ ปรับระบบก่อนการทดสอบการตรวจจับแก๊ส จากนั้นทำการปล่อยแก๊สแอมโมเนียเป็นเวลา 180 วินาทีใน แต่ละความเข้มข้น และทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 2500 sccm เป็นเวลา 600 วินาที หลังปล่อยแก๊สแอมโมเนียทุกครั้งเพื่อกำจัดแก๊สแอมโมเนียในระบบก่อนทำการปล่อยแก๊สแอมโมเนียที่ความ เข้มข้นถัดไป การศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการตรวจจับแก๊ส พิจารณาได้จากค่า

Sensitivity (S) เมื่อความสัมพัทธ์ของ $S = \frac{|R - R_0|}{R_0} \times 100$ กำหนดให้ R คือ ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs ขณะปล่อยแก๊สแอมโมเนีย และ R_0 คือ ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs เริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนก่อนการปล่อยแก๊สแอมโมเนีย โดยทำการทดลองประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สที่อุณหภูมิห้อง, 50, 75 และ 100 องศาเซลเซียส CNTs ที่ใช้ในการทดสอบแต่ละอุณหภูมิจะนำมาทดสอบซ้ำด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 30 นาที เมื่อกำจัดโมเลกุลของแอมโมเนีย ก่อนนำไปทดลองในสภาวะอุณหภูมิถัดไป ดังผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.10-4.13

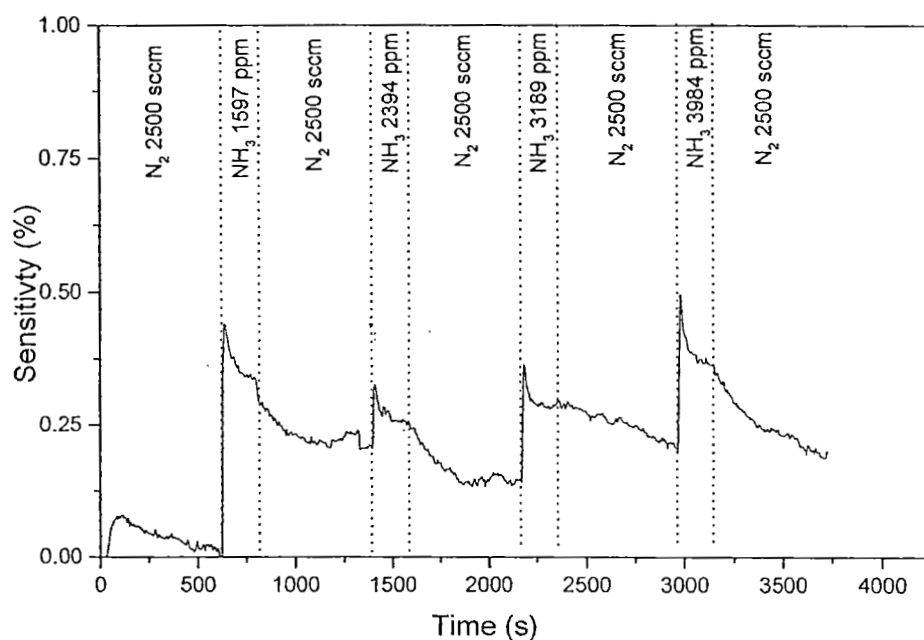


รูปที่ 4.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของ

แก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

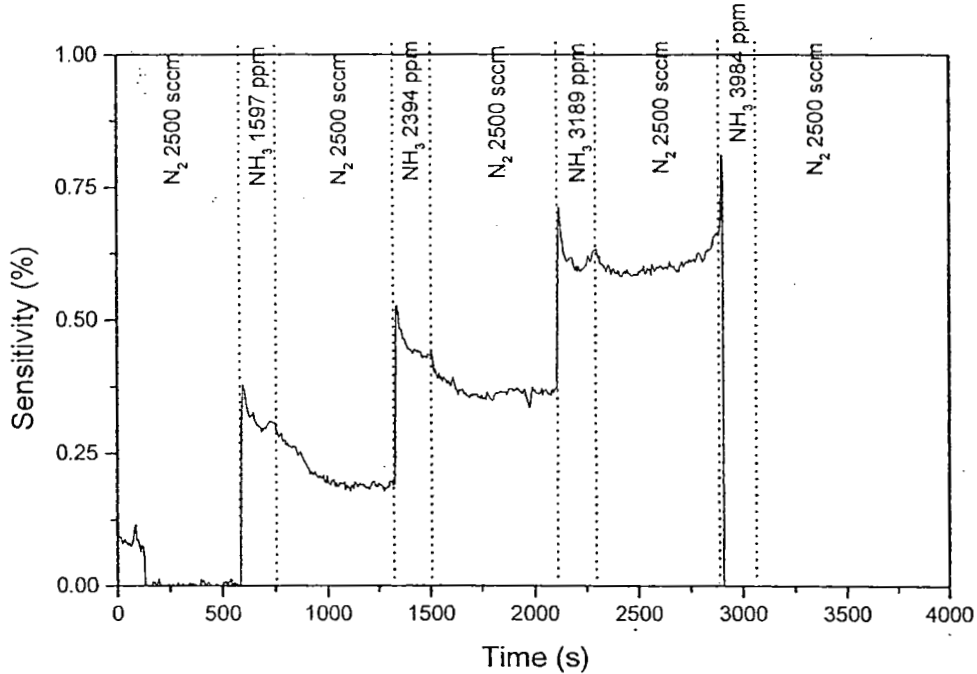
จากรูปที่ 4.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs เมื่อทำการทดสอบการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้อง เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนียในระบบ การตรวจจับแก๊สจะมีเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของโมเลกุลแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลของแอมโมเนียมีการเกาะติดที่ผิวของ CNTs มากขึ้น และเมื่อทำการพิจารณาผลของการตอบสนองขณะปล่อยแก๊สแอมโมเนียเข้าไปในระบบ การตอบสนองทางไฟฟ้าของ CNTs กับโมเลกุลของแอมโมเนียที่ยึดเกาะบริเวณผิวของ CNTs มีค่าสูงและค่อยๆ ลดลง เมื่อทำการกำจัดโมเลกุลของแอมโมเนียด้วยไนโตรเจนเป็นเวลา 600 วินาที โมเลกุลบางส่วนที่ผิวของ CNTs

หลุดจะออก ทำให้ความต้านทานของ CNTs มีค่าลดลงและเริ่มคงที่ แต่การลดลงของความต้านทานจะไม่กลับสู่สภาพเดิม เนื่องจากยังมีโมเลกุลบางส่วนยึดเกาะที่ผิวของ CNTs ส่วนที่หลุดออก เป็นโมเลกุลที่ยึดติดกับผิวของ CNTs ด้วยแรงอย่างอ่อน โมเลกุลแอมโมเนียที่เหลืออยู่จำเป็นต้องใช้พลังงานที่สูงขึ้นในการกำจัดออกจากผิวของ CNTs เช่นการให้ความร้อน จากรูปที่ 4.10 สังเกตได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้น และที่ความเข้มข้นของแอมโมเนีย 1597, 2394, 3189 ppm การเปลี่ยนแปลงความต้านทานมีความแตกต่างกันน้อยมาก แต่มีค่าความแตกต่างที่ชัดเจนที่ความเข้มข้น 3984 ppm



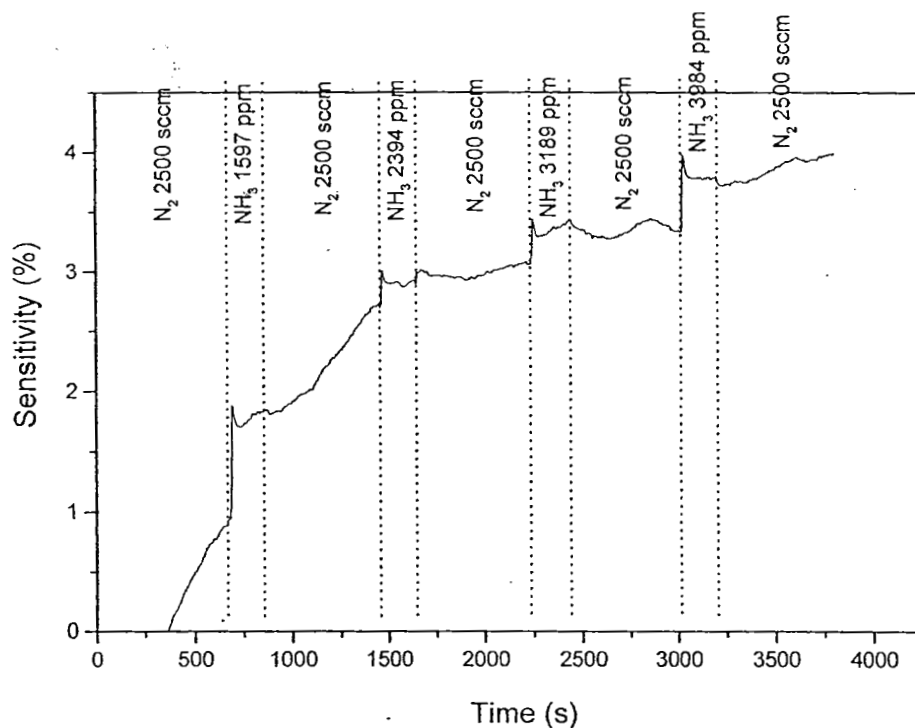
รูปที่ 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

เมื่อทำการนำตัวอย่างของ CNTs เดิมจากการทดลองในรูปที่ 4.10 มาให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และนำมาทดสอบการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียอีกครั้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานระหว่างการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ไม่มีความแตกต่างมากนัก เนื่องจากความร้อนที่ให้อยู่ไม่นานพอที่จะทำให้โมเลกุลของแอมโมเนียหลุดออกไปหมด ทำให้ยังคงทำให้โมเลกุลบางส่วนยังยึดเกาะกับโมเลกุลคาร์บอนที่ผิวของ CNTs



รูปที่ 4.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

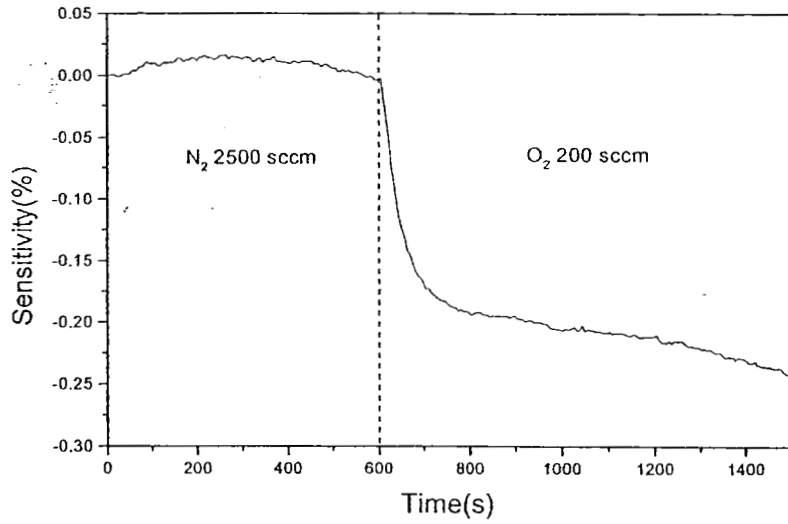
จากรูปที่ 4.12 ทำการให้ความร้อนตามขบวนตามคำบรรยายในรูปที่ 4.11 ก่อนการทดลองปล่อยแก๊สแอมโมเนียเข้าไปยังตัวอย่างของ CNTs การเปลี่ยนแปลงความต้านทานจะมีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนีย หรือกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานจะสอดคล้องกับจำนวนปริมาณโมเลกุลของแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น แต่จากผลการทดสอบยังแสดงการเปลี่ยนความต้านทานที่ต่ำเมื่อเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของแอมโมเนีย ซึ่งอาจเกิดจากสาเหตุอื่นเนื่องมาจากโครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่ผิวด้านนอกของ CNTs มีปริมาณการเกิดอะมอฟสคาร์บอนเป็นจำนวนมาก ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สลดลง ผลของความต้านทานที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีโมเลกุลของแอมโมเนียไปยึดเกาะที่ผิวของ CNTs เกิดจากทำให้อิเล็กตรอนของโมเลกุลแอมโมเนียเคลื่อนไปยัง CNTs เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวเคลื่อนไปยังแถบพลังงานวาเลนซ์ จำนวนโฮลใน CNTs จะลดลงและความห่างของชั้นเฟอมีและชั้นวาเลนซ์ของ CNTs จะเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้ ทำให้การก่อดวงของประจุบริเวณผิวของ CNTs ทำให้โฮลของ CNTs ลดลง เป็นเหตุให้ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs มีค่าเพิ่มขึ้น [47]



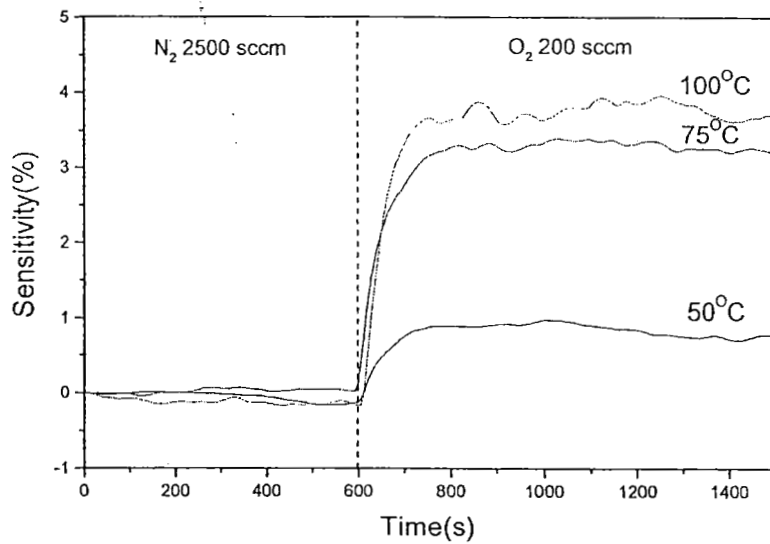
รูปที่ 4.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ภายใต้บรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ในส่วนของผลการทดลองการทดสอบแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.13 ค่าความต้านทานมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ทั้งกรณีที่ CNTs อยู่ในบรรยากาศของแก๊สแอมโมเนียและแก๊สไนโตรเจน ผลการทดลองที่ได้มีความแตกต่างจากการทดลองที่อุณหภูมิห้อง, 50 และ 75 องศาเซลเซียส ผลจากการทดลองที่ได้อาจเกิดได้หลายสาเหตุ ซึ่งสามารถแยกเป็นกรณีได้ดังนี้ (1) เกิดจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่สูงขึ้น (2) การไหลของแก๊สมีอัตราการไหลที่สูงขึ้นเนื่องจากโมเลกุลมีพลังงานจลน์ที่สูง CNTs มีการสั่นมากขึ้น การยึดเกาะของโมเลกุลแอมโมเนียกับ CNTs ลดลง (3) โมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียเกิดพฤติกรรมการยึดเกาะที่ผิวกับอะตอมของ CNTs ทั้งทางกายภาพและทางเคมี ทำให้การกำจัดโมเลกุลแอมโมเนียที่ผิวให้หลุดมีความยากมากขึ้น เนื่องจากลักษณะการยึดเกาะทางเคมีจะมีพลังงานที่ใช้ในการยึดเกาะที่สูงกว่าทางกายภาพ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อาจมีผลทำให้โมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียเกาะติดกับ CNTs ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 4.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน



รูปที่ 4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่อุณหภูมิ 50, 75 และ 100 องศาเซลเซียส

ภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน

รูปที่ 4.14 แสดงผลการทดลองการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิห้องโดยพบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อ CNTs สัมผัสกับแก๊สออกซิเจน เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก CNTs ไปยังโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน ทำให้จำนวนโฮลใน CNTs จะเพิ่มขึ้นและความห่างของชั้น

เฟอมีและชั้นวาเลนซ์ของ CNTs จะลดลง เป็นเหตุให้ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs มีค่าลดลง ในขณะที่ผลการทดสอบการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 50, 75 และ 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น สาเหตุดังกล่าวมาจากการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้จะมีผลทำให้เกิด lattice vibration เพิ่มมากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการกระเจิงที่สูงขึ้น ซึ่งแสดงผลการเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่เด่นชัดกว่าการดูดซับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนกับ CNTs ส่งผลทำให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มมากขึ้น

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

MWNTs ทำการสังเคราะห์ภายใต้กระบวนการ CVD ที่อุณหภูมิ 700 และ 750 องศาเซลเซียส โดยใช้ฟิล์มโลหะนิกเกิลบนแผ่นซิลิกอนเป็นตัวกระตุ้น การสังเคราะห์ดังกล่าวนี้ CNTs จะใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นตัวตั้งกำเหนิดคาร์บอนในการสังเคราะห์และแก๊สแอมโมเนียเพื่อช่วยในการสร้างเม็ดเกรนของนิกเกิล และผลจากการสังเคราะห์ CNTs ภายใต้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 700 และ 750 องศาเซลเซียส ทำการสังเกตโครงสร้างพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีแถบชั้นฟิล์มของคาร์บอนอสัณฐานเกาะที่บริเวณผิวของ CNTs และบางตำแหน่งก่อตัวเป็นก้อนกลม ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี ที่ปรากฏพีกที่ชัดเจนอยู่ที่ตำแหน่ง 1338 และ 1852 cm^{-1} แสดงตำแหน่งของพีก D แบนด์ และ G แบนด์ของ CNTs และปรากฏตำแหน่งพีกของคาร์บอนอสัณฐานขึ้น จากการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขของการทดลองนี้ ทำให้เกิดปริมาณของคาร์บอนอสัณฐานขึ้นจำนวนมาก ซึ่งผลน่าจะเกิดจากสาเหตุของการลดอุณหภูมิขณะสังเคราะห์เร็วเกินไป ทำให้ปริมาณคาร์บอนที่ยังไม่เกิดการก่อตัวเป็นท่อโนคาร์บอนมีการรวมตัวกัน เกิดเป็นกลุ่มก้อนเกาะติดกับ CNTs เมื่อนำ CNTs ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีปริมาณการก่อตัวกลุ่มก้อนของคาร์บอนอสัณฐานน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส มาทดสอบการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย พบว่าประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สค่อนข้างต่ำ อันเนื่องมาจากผลของคาร์บอนอสัณฐานที่มีอยู่ในปริมาณมากบริเวณผิวของ CNTs เมื่อทำการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่า ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของ CNTs ที่สูงขึ้น เมื่อนำ CNTs มาให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที สามารถนำ CNTs มาทำการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียได้ แสดงว่า CNTs สามารถนำกลับมาใช้ทดสอบการตรวจจับแก๊สซ้ำได้ เมื่อมีการกำจัดโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียออกจากผิวของ CNTs ด้วยวิธีการให้ความร้อน ขณะที่การใช้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่านเพื่อดึงโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียออกนั้นจะสามารถดึงโมเลกุลที่ผิวของ CNTs หลุดได้บางส่วน ในส่วนของโมเลกุลแอมโมเนียที่ยึดเกาะด้วยพลังงานสูงยังคงยึดติดกับ CNTs จากการทดสอบการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียของ CNTs ที่อุณหภูมิต่ำ การยึดเกาะยังเป็นการยึดกันในรูปแบบทางกายภาพระหว่างโมเลกุลของแอมโมเนียและอะตอมที่ผิวของ CNTs เมื่อทดสอบการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนีย แต่หลังจากหยุดปล่อยแก๊สแอมโมเนีย การเปลี่ยนแปลงความต้านทานยังคงมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ขณะที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนไว้ที่

2500 sccm แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานยังคงมีค่าเพิ่มขึ้นตรงกันข้ามกับผลการทดลองที่อุณหภูมิห้อง, 50 และ 75 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะเกิดจากสาเหตุที่โมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียมีการยึดเกาะที่ผิวของ CNTs นอกจากทางกายภาพแล้วยังมีการยึดเกาะในทางเคมีขึ้น ทำให้มีการหลุดออกจากผิวของโมเลกุลแก๊สแอมโมเนียกระทำได้อย่างขึ้น การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs จึงยังคงมีค่าสูง รวมทั้งอาจจะมีการสั้นของ CNTs และผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนขณะทำการวัดความต้านทานมากขึ้น เข้ามามีอิทธิพลต่อการเพิ่มขึ้นของความต้านทาน

ผลการทดสอบ CNTs ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มาตรวจวัดโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าผลการตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง CNTs เมื่อสัมผัสกับแก๊สออกซิเจน การเปลี่ยนแปลงความต้านทานค่าลดลง เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก CNTs ไปยังโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน ทำให้จำนวนโฮลใน CNTs เพิ่มขึ้นและความห่างของชั้นเฟอร์มิและชั้นวาเลนซ์ของ CNTs จะลดลง เป็นเหตุให้ความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs มีค่าลดลง ขณะที่ผลการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 50, 75 และ 100 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานมีค่าเพิ่มขึ้น สาเหตุดังกล่าวมาจากการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในขณะทำการตรวจวัด เป็นผลทำให้เกิด lattice vibration เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนเกิดการกระเจิงที่สูงขึ้น ซึ่งค่า lattice vibration แสดงผลเด่นชัดกว่าการดูดซับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนกับ CNTs ทำให้การเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

เอกสารอ้างอิง

1. M. Cinle, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, Chem. Phys. Lett., 365 (2002) 65.
2. S. Iijima, Nature (London) 363 (1993) 603.
3. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science 273 (1996) 483.
4. K. B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1534.
5. Belin, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nano-tubes: A review. Mater. Sci. Eng., B 2005, 119, (2), 105.
6. Popov, V. N. Carbon nanotubes: Properties and application. Mater. Sci. Eng., R 2004, 43 (3), 61
7. Shyu, Y.-M.; Hong, F. C.-N. Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition. Mater. Chem. Phys. 2001, 72 (2), 223
8. Teo, K. B. K.; Singh, C.; Chhowalla, M.; Milne, W. I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 2004, 1, 665.
9. Lee, Y. T.; Park, J. Temperature dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800 1100 °C. J. Phys. Chem. B 2002, 106 (31), 7614.
10. Kumar, M.; Ando, Y. Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support. Carbon 2005, 43 (3), 533.
11. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991, 354, 56.
12. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. Chem. Phys. Lett. 1999, 313 (1 2), 91.
13. Lin, C. H.; Lee, S. H.; Hsu, C. M.; Kuo, C. T. Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure

- and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond Relat. Mater.* 2004, 13 (11 12), 2147.
14. Buchholz, D. B.; Doherty, S. P.; Chang, R. P. H. Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black. *Carbon* 2003, 41 (8), 1625.
 15. Lavrentiev, V.; Abe, H.; Yamamoto, S.; Naramoto, H.; Narumi, K. Formation of carbon nanotubes under conditions of Co C60 film. *Physica B* 2002, 323 (1 4), 303.
 16. Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Geng, J.; Johnson, B.; Windle, A. H. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidized-bed method. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 384 (1 3), 98
 17. Wang, Y.; Wei, F.; Luo, G.; Yu, H.; Gu, G. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 364 (5 6), 568.
 18. Perez-Cabero, M.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor. *J. Catal.* 2003, 215 (2), 305
 19. Cheng, H. M.; Li, F.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72 (25), 3282.
 20. Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 360 (3 4), 229.
 21. Murakami, Y.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Maruyama, S. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 374 (1 2), 53.
 22. Resasco, D. E.; Alvarez, W. E.; Pompeo, F.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *J. Nanopart. Res.* 2002, 4 (1 2), 131.

23. Inoue, S.; Nakajima, T.; Kikuchi, Y. Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 406 (1-3), 184.
24. Mauron, P.; Emmenegger, C.; Sudan, P.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Züttel, A. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO. *Diamond Relat. Mater.* 2003, 12 (3-7), 780.
25. Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Geng, J.; Johnson, B.; Windle, A. H. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidized-bed method. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 384 (1-3), 98.
26. Kathyayini, H.; Nagaraju, N.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. Catalytic activity of Fe, Co. and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A* 2004, 223 (1-2), 129.
27. Resasco, D. E.; Alvarez, W. E.; Pompeo, F.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *J. Nanopart. Res.* 2002, 4 (1-2), 131.
28. Mehn, D.; Fonseca, A.; Bister, G.; Nagy, J. B. A comparison of different preparation methods of Fe/Mo/Al₂O₃ sol-gel catalyst for synthesis of single wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393 (4-6), 378.
29. Kathyayini, H.; Nagaraju, N.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. Catalytic activity of Fe, Co. and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *J. Mol. Catal. A* 2004, 223 (1-2), 129.
30. Mehn, D.; Fonseca, A.; Bister, G.; Nagy, J. B. A comparison of different preparation methods of Fe/Mo/Al₂O₃ sol-gel catalyst for synthesis of single wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393 (4-6), 378.
31. Liu, B. C.; Lyu, S. C.; Jung, S. I.; Kang, H. K.; Yang, C. W.; Park, J. W.; Park, C. Y.; Lee, C. J. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 383 (1-2), 104.
32. Liu, B. C.; Lyu, S. C.; Jung, S. I.; Kang, H. K.; Yang, C. W.; Park, J. W.; Park, C. Y.; Lee, C. J. Single-walled carbon nanotubes produced by

- catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 383 (1 2), 104.
33. Baker, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* 1989, 27 (3), 315.
 34. Sinnott, S. B.; Andrews, R.; Qian, D.; Rao, A. M.; Mao, Z.; Dickey, E. C.; Derbyshire, F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 315 (1 2), 25.
 35. Yu, Z.; Chen, D.; Totdal, B.; Holmen, A. Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate. *Catal. Today* 2005, 100 (3 4), 261.
 36. Kukovitsky, E. F.; L'Vov, S. G.; Sainov, N. A.; Shustov, V. A.; Chernozatonskii, L. A. Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 355 (5 6), 497.
 37. Zhang, H.; Xue, X.; Wang, D.; He, Y.; Peng, S. The effect of different kinds of inert gases and their pressures on the preparation of carbon nanotubes by carbon arc method. *Mater. Chem. Phys.* 1999, 58, 1 5.
 38. Bladh, K.; Falk, L. K. L.; Rohmund, F. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase. *Appl. Phys. A* 2000, 70 (3), 317.
 39. Choi, K. S.; Cho, Y. S.; Hong, S. Y.; Park, J. B.; Kim, D. J. Effects of ammonia on the alignment of carbon nanotubes in metal-assisted thermal chemical vapor deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, 21 (10 11), 2095.
 40. Y.D. Lee, W-S. Cho, S. Moon, Y-H. Lee, J.K. Kim, S. Nahm, B-K, Ju, *Chem.Phys.Lett.*, 433 (2006) 105.
 41. C. Cantalini, L. Lozzi, I. Armentano, J.M. Kenny, S.Santucci, *Sens. Actuators B* 93 (2003) 333.
 42. M. Krishna Kumar, S. Ramaprabhu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2518.
 43. L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Ottaviano, S. Santucci, *Thin Solid Films*, 436 (2003) 95.
 44. A. Star, T-R. Han, V. Joshi, J-CP. Gabriel, G. Gruener, *Adv. Mater.* 16(2004) 2069.
 45. S. Chopra, A.Pham, J. Gaillard, A. Parker, A.M. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002) 4632.

46. C. Zhangyi, S. Zhuo, G. Pingsheng, and C. Yiwei, Mater Sci. China., 1(1) (2007) 92-96.
47. W. Zhang and W.H. Zhang, J. Sensors., 2009 (2009) ID160698 16 pags.

ภาคผนวก (เอกสารที่ได้ดำเนินการเผยแพร่)

1. Muangrat. W, Gallnom. E, Deachapunya S, Wanthanchaisaeng. B, Pfeiler. W, Issro. C, *Effect of temperature on NH₃ adsorption behavior of Multi-walled carbon nanotube gas sensor*. Conference on NanoThailand 2010; November 18-20, 2010.

Effect of temperature on NH₃ adsorption behavior of multi-walled carbon nanotube gas sensor

ABSTRACT

This study shows the influence of operation temperature on NH₃ gas sensors made from multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). The sensors were exposed to nitrogen as a cleaner gas of NH₃ at operation temperatures of room temperature, 50°C, 75°C and 100°C. MWNTs were grown by thermal chemical vapor deposition (thermal CVD) under C₂H₂ gas as a carbon source. As a catalyst, Ni thin film of 20 nm thickness was deposited on p-type silicon substrate by dc sputtering. The MWNTs were synthesized at 700 °C and were used to detect NH₃ gas at various gas concentrations in the range from 1000 ppm to 4000 ppm. The morphology and structure of the synthesized MWNTs was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. The results show that many of the carbon atoms grow in an amorphous state on the surface of the carbon nanotubes (CNTs): The sensitivity of the electrical resistance measurement used to read out the MWNT-based gas sensors increased with increasing NH₃ gas concentration. At 100°C, the sensors show a high sensitivity for the detection of NH₃ gas with hard to remove NH₃ molecules from the CNTs surface by the carrier gas. From this behavior, we conclude that the physical-chemical bonding of NH₃ molecules to carbon atoms on the CNTs surface plays an important role for the temperature behavior of this MWNT-based gas sensor

2. Muangrat. W, and Issro. C, *Effect of temperature on the synthesis of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition*. Conference on The 19th National Graduate Research Conference; December 23-24, 2010.

**Effect of temperature on the synthesis of carbon nanotubes
by thermal chemical vapor deposition**

Abstract

In this research, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by thermal chemical vapor deposition (CVD) in different growth temperature. Acetylene (C_2H_2) and Nickel were used as a carbon source and metal catalyst, respectively. The morphology and average density of Ni particles depend on the temperature were characterized by scanning electron microscopy (SEM). It was found that the change of Ni thin film to the distribution of Ni particles on silicon oxide surface with temperature at 700, 750 and 800°C, the average density of Ni particles per square centimeters was decreased from 10×10^8 , 7×10^8 and 5×10^8 , respectively. As the synthesis temperature of CNTs at 850, 900 and 950°C, the average diameter of CNTs were increased with increasing of synthesis temperature. The synthesis temperature at 900 and 950°C, Multi-walled Carbon Nanotubes (MWNTs) showed a bamboo-like structure. Also, a higher degree of crystalline perfection, transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy can be observed at 950°C in CNTs. The results show that the density of Ni particles, diameter and crystallinity of CNTs can be controlled with the synthesis temperature.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบไอระเหยทางเคมีด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้แก๊สอะเซทีลีนและนิกเกิลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและโลหะคะตะลิสต์ตามลำดับ โครงสร้างพื้นฐานและค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของอนุภาคนิกเกิลจะขึ้นกับอุณหภูมิซึ่งจากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนฟิล์มบางนิกเกิลเป็นอนุภาคนิกเกิลที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของซิลิคอนออกไซด์ ที่ 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส มีค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของอนุภาคในหนึ่งหน่วยตารางเซนติเมตรเท่ากับ 10×10^8 , 7×10^8 และ 5×10^8 ตามลำดับ เมื่อทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 850, 900 และ 950 องศาเซลเซียส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น โดยท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 และ 950 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นคล้ายต้นไม้ ผลจากการสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเครื่องรามานสเปกโทรสโกปีพบความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส สูงกว่าอุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของอนุภาคนิกเกิล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนสามารถควบคุมได้ด้วยอุณหภูมิของการสังเคราะห์