



รายงานวิจัย
(ฉบับสมบูรณ์)

การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและไนโตรเจนสำหรับ
ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ
(The doping of carbon nanotubes with boron and nitrogen for
applications in gas sensor and water treatment)

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

และ

เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557
มหาวิทยาลัยบูรพา

การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและไนโตรเจนสำหรับ
ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ

(The doping of carbon nanotubes with boron and nitrogen for
applications in gas sensor and water treatment)

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

และ

เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกเคลือบด้วยไอทางเคมี โดยใช้สารตั้งต้นเฟอร์โรซีน อิมิดาโซล และกรดบอริก เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ไนโตรเจน และโบรอน ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 900 °C ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ถูกนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 310 ppm ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความเป็นผลึกทำการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) และรามานสเปกโทรสโกปี โดยท่อ BCN-NTs มีความบกพร่องในโครงสร้างสูง สังเกตได้จากค่าอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G มีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่น จากผลของภาพถ่าย TEM พบว่าการเจืออะตอมไนโตรเจนเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอนมีผลทำให้โครงสร้างภายในท่อมีลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) มากกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่นๆ จากการศึกษาองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) พบว่าท่อที่มีการเจือโบรอนและไนโตรเจน มีปริมาณโบรอนเป็นองค์ประกอบภายในท่อที่มีปริมาณที่ต่ำ และมีรูปพันธะระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนได้หลายรูปแบบ ขณะที่ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการเกิดพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจนได้ 2 แบบ (Quaternary, Graphitic-N-O) และเมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนแต่ละชนิดมาทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ มีผลทำให้การตอบสนองเพิ่มขึ้น การตอบสนองต่อแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สที่ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่น การทดสอบการคืนตัวของท่อนาโนคาร์บอนหลังการทดสอบแก๊ส ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนเกิดการการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์

Abstract

Pristine carbon nanotubes (CNTs), nitrogen doped carbon nanotubes (CN-NTs) and boron and nitrogen doped carbon nanotubes (BCN-NTs) were synthesized by chemical vapor deposition method at 900 °C using ferrocene, imidazole and boric acid as the carbon, nitrogen and boron sources, respectively. These synthesized carbon nanotubes were studied the efficiency of nitrogen dioxide gas sensing on a various concentrations (100, 200 and 310 ppm) at room temperature. Morphologies were investigated by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and Raman spectroscopy. The BCN-NTs provided high defect of structure, which observed from the highest I_D/I_G ratio when compared with the other carbon nanotubes. The TEM image result showed that the doped nitrogen atom into carbon nanotubes yielded the more bamboo-like structure as compared with the other ones. The elemental analysis of the three types of carbon nanotubes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The low quantity of boron and the various types of C-N bond were found in BCN-NTs, while the two nitrogen types as Quaternary, Graphitic-N-O were observed. Each carbon nanotubes were tested to the NO_2 gas response. It was indicated that increasing of NO_2 concentration provided the high response and the CN-NTs showed the higher response than the other ones. The BCN-NTs showed the incomplete recovery after the test of NO_2 adsorption.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องนี้ ได้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนเพื่อนำมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารตั้งต้นอิมิดาโซลเป็นแหล่งกำเนิดอะตอมของไนโตรเจน และกรดบอริกเป็นแหล่งกำเนิดอะตอมของโบรอน ซึ่งทางผู้วิจัยมีเป้าหมายเพื่อพัฒนางานทางด้านวัสดุศาสตร์เกี่ยวกับสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยอะตอมโบรอนและไนโตรเจนมาใช้ให้เกิดประโยชน์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส และงานวิจัยนี้ไม่สามารถดำเนินการเสร็จจลุล่วงไปได้ ถ้าขาดการสนับสนุนจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ที่ได้รับคำปรึกษาและขอความอนุเคราะห์ในการขอใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิเคราะห์ ทั้งนี้ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างพื้นฐาน วิทยาของตัวอย่าง ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง (Optical Thin-Film Technology Laboratory: OTL) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (เนคเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในการเตรียมเคลือบฟิล์มชั้นอิเล็กโทรด และศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางพื้นผิวของตัวอย่าง รวมทั้ง นิสิตปริญญาโทและ บุคคลอื่นๆ ผู้ที่มีส่วนร่วมสนับสนุนงานวิจัยนี้

สุดท้ายขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพาและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยให้ทางคณะวิจัยได้มีโอกาสศึกษาและพัฒนางานวิจัยจนสำเร็จจลุล่วง

ชัยศักดิ์ อีสโร

เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสแรก)	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ท่อนานาโนคาร์บอน (CNTs)	5
2.2 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนานาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน	7
2.3 เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน	10
2.4 สมบัติและการประยุกต์ใช้ของท่อนานาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน	11
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	14
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	14
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน	15
3.3 ขั้นตอนการทดสอบการตรวจจับแก๊ส	16
4. ผลการดำเนินงานและอภิปรายผล	17
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาของท่อนานาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	17
4.2 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์	28

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	32
5.1 สรุปผลการทดลอง	32
5.2 ข้อเสนอแนะ	33
บรรณานุกรม	34

สารบัญภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงภาพของเวกเตอร์ \vec{C}	6
2.2 รูปแบบความแตกต่างการจับของท่อนาโนคาร์บอนกับอะตอมหรือโมเลกุลเมื่อมีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลกับท่อนาโนคาร์บอน	6
2.3 แสดงลักษณะของท่อท่อ BC_4N	7
2.4 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องไผ่ (bamboo-like structure) ของ BCN-NTs	9
2.5 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N	9
3.1 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยระบบ (CVD)	15
3.2 ระบบการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์	16
4.1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs	17
4.2 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs	18
4.3 รามานสเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs	19
4.4 XPS สเปกตรัมของ CNTs	20
4.5 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs	22
4.6 XPS สเปกตรัมของ BCN-NTs	25
4.7 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CNTs	28
4.8 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CN-NTs	29
4.9 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ BCN-NTs	30

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ CNTs	21
4.2 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ CN-NTs	24
4.3 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ BCN-NTs	27
4.4 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO ₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs	31

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ท่อนานคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีบทบาทสำคัญต่อการนำไปใช้ประโยชน์ในงานด้านต่างๆ เช่น ด้านการแพทย์ สิ่งแวดล้อม และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาวัสดุของท่อนานคาร์บอนได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากสมบัติโดดเด่นในหลายๆ ด้าน ทั้ง สมบัติด้านไฟฟ้า ความร้อนและเชิงกล จึงมีการศึกษาที่จะนำท่อนานคาร์บอนทั้งในรูปแบบของสารบริสุทธิ์และในรูปของสารผสมกับวัสดุชนิดอื่นๆ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากขึ้น เช่น ตัวเซ็นเซอร์ตรวจจับชีวโมเลกุล ตัวตรวจจับแก๊สที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ในการศึกษาการนำท่อนานคาร์บอนมาใช้ประโยชน์ในการตรวจจับแก๊สนั้น พบว่าท่อนานคาร์บอนมีสมบัติการตอบสนองต่อโมเลกุลของแก๊สสูงและตอบสนองต่อแก๊สที่ตรวจจับได้รวดเร็วกว่ากลุ่มเซ็นเซอร์จำพวกฟิล์มโลหะออกไซด์ ทั้งยังมีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ในการนำวัสดุท่อนานคาร์บอนมาประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สนั้น ยังไม่สามารถสังเคราะห์ท่อนานคาร์บอนให้มีสมบัติเฉพาะที่เป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำเพียงอย่างเดียว เนื่องจากท่อนานคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีต่างๆ ในปัจจุบัน ประกอบไปด้วยโครงสร้างของท่อที่ทำให้เกิดสมบัติได้ทั้งที่เป็น โลหะและสารกึ่งตัวนำ ขณะที่สมบัติการเป็น โลหะและสารกึ่งตัวนำของท่อนานคาร์บอนมีผลต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส โดยส่วนใหญ่ท่อนานคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำจะมีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สที่ดีกว่าแบบโลหะ และผลจากการคำนวณเชิงทฤษฎีที่ผ่านมา พบว่ามีเฉพาะบางกลุ่มแก๊สเท่านั้นที่ตอบสนองได้ดีกับท่อนานคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นโลหะ ส่วนใหญ่ท่อนานคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างที่เกิดอยู่ในรูปแบบของสารกึ่งตัวนำประมาณ 2 ใน 3 ของท่อนานคาร์บอนที่สังเคราะห์ ดังนั้น การสังเคราะห์ท่อนานคาร์บอนด้วยการเติมอะตอมของธาตุหมู่ 3 และ 5 กับท่อนานคาร์บอนจึงได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของคาร์บอนซึ่งง่ายต่อการแทรกตัวในโครงสร้างของท่อนานคาร์บอน และผลการเติมอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนสามารถทำให้เกิดโครงสร้างของท่อที่อยู่ในรูปของสารประกอบของโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ โดยโครงสร้างดังกล่าว ทำให้ท่อนานคาร์บอนเกิดสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำที่เพิ่มขึ้น และมีแถบพลังงานต้องห้ามค่อนข้างกว้าง โดยแถบพลังงานนี้จะขึ้นกับสัดส่วนของจำนวนอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของผนังท่อนานคาร์บอน จากสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ ทำให้เกิดความ

น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้ทดสอบการตรวจจับแก๊ส ทางคณะผู้วิจัยมีความสนใจ ในการที่จะสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยการเติมอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนลงไปพร้อมกัน เพื่อให้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำที่เพิ่มขึ้น รวมทั้ง กำหนดความเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอนทั้งที่อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) หรือชนิดเอ็น (n-type) ได้ ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะขึ้นกับจำนวนอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่เติมในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน และการนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเดิมดังกล่าว มาศึกษาการดูดซับแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แอมโมเนีย และ ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น นอกจากนี้ ผลของการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนอาจมีผลทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้างเพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าว อาจมีอิทธิพลต่อการดูดซับแก๊สทั้งในเชิงกายภาพและเชิงเคมีระหว่างตัวผนังท่อ กับโมเลกุลของแก๊ส

โครงการวิจัยนี้ ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่มีการเติมสารเจือ ทั้งอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนลงไป การเจือเฉพาะไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวและท่อนาโนคาร์บอนปราศจากการเจือ ทำการเปรียบเทียบการตอบสนองและความไวในการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง ตรวจสอบโครงสร้างและความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอน จำนวนองค์ประกอบของอะตอมของสารเจือในท่อนาโนคาร์บอน และทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สแตกต่างกัน ทั้งท่อนาโนคาร์บอนก่อนและหลังการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- ศึกษาปริมาณและผลในการยึดเกาะ ของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนกับท่อนาโนคาร์บอน และสภาพความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น เนื่องจากการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจน
- ศึกษาผลการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจนกับสมบัติการตรวจจับแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- ศึกษาผลของการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจนต่อลักษณะทางโครงสร้างสัณฐานวิทยาและความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนเนื่องจากการแทรกตัวของอะตอมที่เติม ในชั้นกราฟีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และรามานสเปกโทรสโกปี
- ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือโบรอนและไนโตรเจน

- ตรวจสอบผลของประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมต่อการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิตบัณฑิต ทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโทที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี และพัฒนาองค์ความรู้ของผู้สนใจในการที่จะนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมไปใช้ประโยชน์ด้านต่างๆ ในเชิงอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น ทั้งในด้านเซ็นเซอร์และการบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการระดับประเทศ ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับชาติหรือระดับนานาชาติ รวมทั้งสร้างความร่วมมือกับหน่วยงานอื่นๆ ทั้งในภาครัฐและภาคอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนานำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมไปใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นๆ ต่อไป

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันวัสดุของท่อนาโนคาร์บอน ได้ถูกนำมาศึกษาและประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ อย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาการเติมอะตอมหรือโมเลกุลของสารเจือปนบางชนิด เช่น โบรอน ไนโตรเจน ลิเทียม เพื่อทำให้เกิดความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแนวทางนี้อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ทางโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าเกิดขึ้น และมีส่วนสำคัญต่อการนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆ เช่น ไดโอดตัวเปล่งแสง [4] ทรานซิสเตอร์ [5] และ เซ็นเซอร์ ในกรณีของการเติมอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนลงในท่อนาโนคาร์บอน ได้เริ่มมีการศึกษาในเชิงทฤษฎีเกิดขึ้นในปี 1994 [6] ซึ่งต่อมาพบว่า แถบพลังงานต้องห้ามของสารประกอบโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ (BCN) ที่มีสัดส่วน (1:1:1) มีค่าค่อนข้างกว้าง และมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานประมาณ 3.89 eV [5] ขณะที่ BC_2N มีค่าอยู่ในช่วง 1.4-2.1 eV ซึ่งจากผลของการศึกษาในเชิงทฤษฎีของค่าแถบพลังงานต้องห้ามและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อ BCN พบว่า มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับจำนวนอะตอมของสารประกอบ แต่จะไม่ขึ้นกับรูปแบบของโครงสร้างของท่อ [5,7] และในเวลาต่อมา มีการศึกษาเพิ่มเติมทำให้ทราบว่า การเติมอะตอมของโบรอน [8] หรือไนโตรเจนเพียงชนิดเดียวในท่อนาโนคาร์บอนนำไปสู่การเกิดท่อที่มีสมบัติเป็นโลหะในปริมาณที่สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์โดยใช้การเติมทั้งอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนลงไปพร้อมกัน [9] จากเหตุผลดังกล่าว ทำให้ที่ผ่านมามีการศึกษาเพื่อสังเคราะห์ท่อ BCN ขึ้น โดยในการสังเคราะห์ท่อ BCN นั้น สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ Arc discharge [10], Laser ablation [11,12] และ Chemical vapor deposition (CVD) [13-17] ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ CVD เป็นเทคนิคที่สะดวกและสามารถสังเคราะห์ได้ในปริมาณที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ

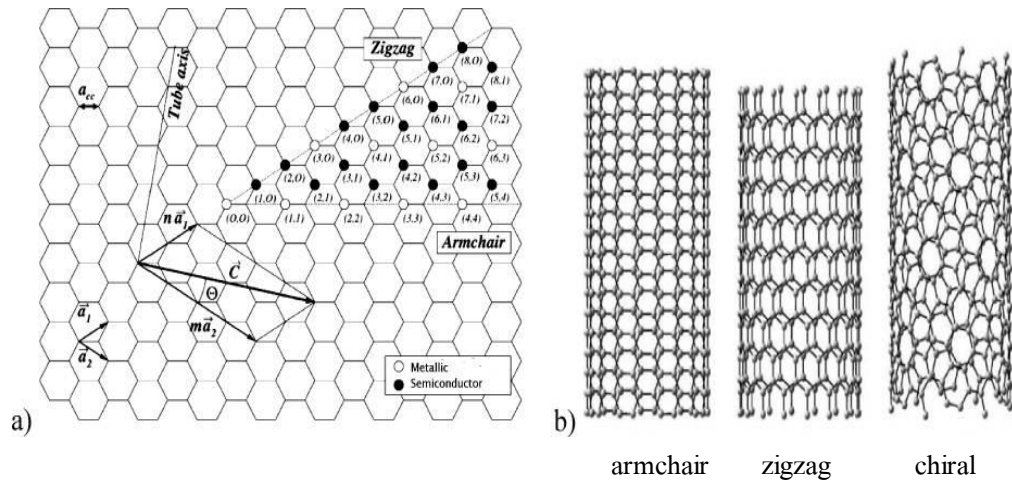
ปัจจุบันมีการผลิตเซ็นเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊สต่างๆ โดยส่วนใหญ่จะใช้วัสดุประเภทฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ แต่เนื่องจากเซ็นเซอร์ประเภทนี้ มีปัญหาในส่วนของสัญญาณในการวัด จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการวัดที่สูงเพื่อเพิ่มสัญญาณของการตอบสนอง ทำให้นักวิจัยกลุ่มต่างๆ พยายามศึกษาเพื่อนำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้ประโยชน์แทน เนื่องจาก ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเด่นในหลายๆ ด้าน เช่น มีความแข็งแรง สภาพการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนสูง รวมทั้งมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับเซ็นเซอร์แบบเดิม จากผลการศึกษา นำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้ในการทดสอบแก๊สต่างๆ เช่น NO_2 , O_2 , NH_3 , CO_2 พบว่าเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นระหว่างอะตอมของคาร์บอนและโมเลกุลของแก๊ส [18] โดยอะตอมของคาร์บอน

ในท่อนานาโนคาร์บอนสามารถเป็นได้ทั้งตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอนขึ้นกับชนิดของแก๊สที่ยึดเกาะ เมื่อพิจารณาจากกลุ่มโมเลกุลของแก๊ส NO_2 และ O_2 พบว่าท่อนานาโนคาร์บอนจะมีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอนต่อโมเลกุลของแก๊ส นอกจากนี้ ได้มีนักวิจัยบางกลุ่มให้ความสนใจในการที่จะเติมอะตอมชนิดอื่นลงในท่อนานาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (SWNTs) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สพิษ เช่น NO_2 , CO และ NH_3 จากรายงานการศึกษาดังกล่าว พบว่าการเติมอะตอมไนโตรเจนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NH_3 [19] และ โมเลกุลของกรดอะมิโน [20] ขณะเดียวกันในการศึกษาผลของการเติมอะตอมของโบรอนกับท่อนานาโนคาร์บอน พบว่ามีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส CO [21] และฟอมาดีไฮด์ (Formaldehyde) [22] ในสิ่งแวดล้อม จากข้อมูลผลการศึกษาที่ผ่านมา ทำให้เชื่อได้ว่าภายใต้สภาวะเงื่อนไขของการเติมอะตอมชนิดโบรอน และไนโตรเจน ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สบางชนิดในสิ่งแวดล้อมได้

2.1 ท่อนานาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs)

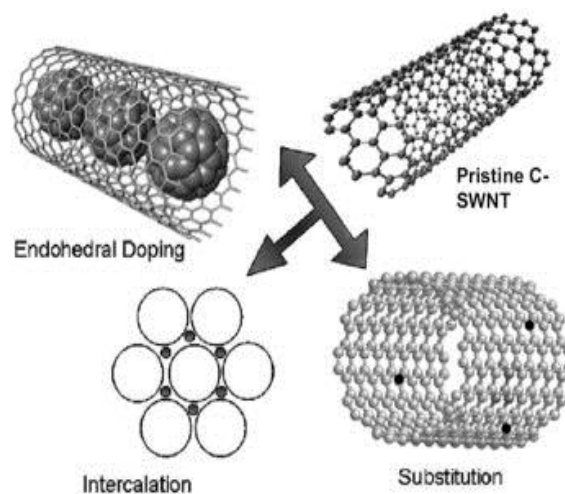
โครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอนถูกค้นพบในปี 1991 ลักษณะของท่อนานาโนคาร์บอนเกิดจากการห่อตัวของแผ่นกราฟีนในรูปทรงกระบอก ลักษณะทางโครงสร้างของแผ่นกราฟีนเกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมคาร์บอน ทั้งนี้ อิเล็กตรอนสามารถเกิดการโคจรผสมกันของอิเล็กตรอนในชั้น s และชั้น p เกิด sp^2 hybridization โดยมี 3 อิเล็กตรอนใน sp^2 โคจรอยู่ในระนาบโครงสร้างของคาร์บอน มีพันธะแบบซิกมา (σ -bonds) และมี 1 อิเล็กตรอนในวงโคจร $2p_z$ ในพันธะแบบพาย (π -bonds) ซึ่งมีส่วนสำคัญต่อสมบัติการนำไฟฟ้า การห่อตัวของท่อนานาโนคาร์บอนสามารถเกิดได้ทั้งแบบผนังชั้นเดียว (single-wall carbon nanotubes, SWCNTs) และผนังหลายชั้น (MWCNTs) ถึงแม้ว่าท่อนานาโนคาร์บอนเกิดจากแผ่นกราฟีนที่นำไฟฟ้า แต่สามารถมีสมบัติได้ทั้งเป็นกึ่งโลหะตัวนำหรือสารกึ่งตัวนำ ขึ้นกับโครงสร้างของท่อ เมื่อพิจารณาสมบัติการเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของท่อนานาโนคาร์บอน (CNTs) ในโครงสร้าง 2 มิติของ แผ่นกราฟีน จากเวกเตอร์ $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (Chiral vector) ที่แสดงทิศทางของการห่อตัวของ แผ่นกราฟีน เมื่อ n และ m คือตัวเลขจำนวนเต็มใดๆ ขณะที่ \vec{a}_1 และ \vec{a}_2 คือเวกเตอร์หนึ่งหน่วยแสดงทิศทางในแผ่นกราฟีน โดยความสัมพันธ์ของดัชนี n และ m อยู่ในรูปของสมการ $n - m = 3q$ กรณีที่ q มีค่าเป็นตัวเลขจำนวนเต็มใดๆ ท่อนานาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นโลหะ และนอกเหนือจากเงื่อนไขดังกล่าว ท่อนานาโนคาร์บอนจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จากลักษณะการห่อตัวของท่อนานาโนคาร์บอนเกิดการห่อตัวขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ Armchair, Zigzag และ Chiral ดังแสดงในรูปที่ 2.1 และภายใต้เงื่อนไขของความเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของท่อนานาโนคาร์บอนนี้ ท่อนานาโนคาร์บอนที่แสดงสมบัติเป็น

สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานต้องห้ามที่มีค่าลดลง เมื่อขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อมีขนาดเพิ่มขึ้น และมักพบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่มีแนวโน้มของการมีสมบัติเป็นโลหะได้ในปริมาณที่สูงที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 2.1 (a) แผ่นกราฟีนที่เกิดการห่อตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอน และ ดัชนีตัวเลขของเวกเตอร์ \vec{C} ที่แสดงสมบัติความเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ (b) ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากการห่อตัวของกราฟีน ทั้ง 3 แบบ [1]

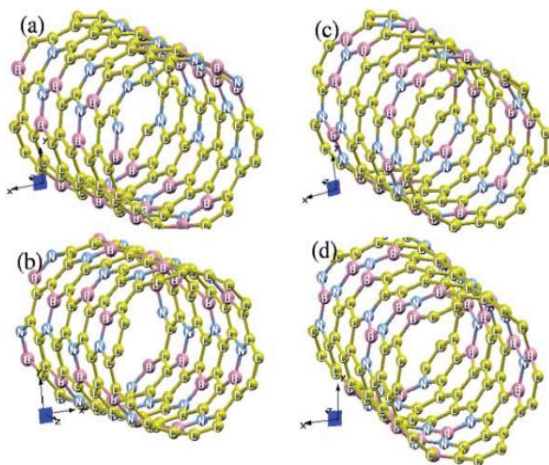
สำหรับการเติมอะตอมหรือโมเลกุลชนิดอื่นลงในท่อนาโนคาร์บอน สามารถมีรูปแบบของการยึดเกาะของอะตอมหรือโมเลกุลกับท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ เช่น การแทรกตัวอยู่ภายในท่อ (Endohedral doping) การยึดเกาะกับผนังภายนอกท่อ (Exohedral doping) การแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของผนังท่อ (Intercalation) หรือภายในผนังท่อ (Substitution) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2.2 รูปแบบความแตกต่างการจับของท่อนาโนคาร์บอนกับอะตอมหรือโมเลกุลเมื่อมีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลกับท่อนาโนคาร์บอน [2]

2.2 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน

จากการศึกษาแบบจำลอง โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลที่ผ่านมา พบว่า โบรอนและไนโตรเจนสามารถแทรกตัวและจับกับอะตอมของคาร์บอนในผนังท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ สำหรับในกรณีของท่อ BC_4N สามารถเกิดได้ 4 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 3 นอกจากนี้ยังพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือมีสมบัติทั้งทางเคมีและทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไป



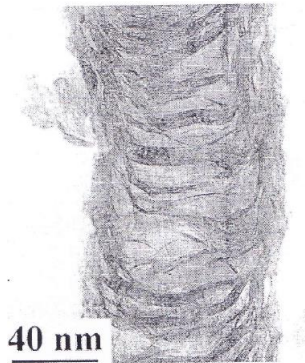
รูปที่ 2.3 (6,6) ของท่อ BC_4N (a) อะตอมของ B และ N แทรกตัวในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบไม่เป็นระเบียบ (b) B และ N แทรกตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละวงของท่อนาโนคาร์บอน (c) BN_3 และ NB_3 จับกับอะตอมของคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบ (d) BN_3 และ NB_3 เชื่อมต่อกับพันธะ B-N และจับกับอะตอมของคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบ [3]

แต่เนื่องจาก ผลของการเติมอะตอมของ โบรอนหรือไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวในท่อนาโนคาร์บอนนั้น ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีสภาพได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำเกิดขึ้น ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยการเติมอะตอมทั้ง โบรอนและไนโตรเจนพร้อมกัน ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสภาพการเกิดเป็นท่อแบบสารกึ่งตัวนำในปริมาณที่สูง นอกจากนี้ อะตอมของโบรอนยังช่วยทำหน้าที่ในกระบวนการเกิดท่อนาโนคาร์บอนได้ดีขึ้น และมีสมบัติด้านทานการเกิดออกซิเดชันที่สูงขึ้น ขณะที่อะตอมไนโตรเจนมีสมบัติที่ตรงกับข้ามกับอะตอมโบรอน ดังนั้น อะตอมทั้งสองจึงมีส่วนสำคัญในการควบคุมสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน โดยการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบพลังงานต้องห้ามของท่อนาโนคาร์บอนขึ้น ซึ่งมีผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์และชั้นตัวนำ และสถานะของอิเล็กตรอนในชั้นเฟอร์มิขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นอะตอมของสารที่เจือในท่อ CNTs

การรวมตัวของกลุ่มธาตุเบาเป็นสารประกอบของ โบรอน คาร์บอน และ ไนโตรเจน ได้รับความสนใจ เนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย และมีสมบัติที่เฉพาะ จากเหตุผลที่ทราบว่าการาไฟต์มีลักษณะเป็นกึ่งโลหะและโครงสร้างของโบรอนไนเตรดแบบเฮกซะโกนอลมีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำที่แถบพลังงานเกิน 5 อิเล็กตรอน โวลต์ ความสนใจของการนำธาตุเบาทั้งสามมารวมกันในรูปสารประกอบ BCN เพื่อปรับเปลี่ยนแถบพลังงานที่ขึ้นกับการปรับเปลี่ยนสัดส่วนในส่วนของการาไฟต์กับ BN นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเพื่อนำท่อโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ (BCN-NTs) ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น วัสดุที่มีความแข็งแรงสูง ต่อมา มีการศึกษาโครงสร้างในกลุ่มของท่อนาโนของสารประกอบของ B-C-N มากขึ้น ทำให้ พบสมบัติที่แตกต่างจากกรณีของสารประกอบที่อยู่ในรูปของฟิล์มและแบบแผ่น โดยท่อนาโนของ BCN จะมีแถบพลังงานอยู่ระหว่าง ท่อนาโนของ BN และ CNTs

วัสดุ BCN ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบชั้นของการาไฟต์ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1986 โดยกลุ่มวิจัยของ Bartlett ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์แบบไพโรไลซิส (pyrolysis) ด้วยสารตั้งต้นของ C_2H_2 , NH_3 และ BCl_3 องค์ประกอบของวัสดุที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 400 °C และ 700 °C อยู่ในรูปของสารประกอบ $B_{0.485}C_{0.02}N_{0.485}$ และ $B_{0.30}C_{0.35}N_{0.35}$ ตามลำดับ ในปี 1996 กลุ่ม Watanabe และคณะ ได้ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในชั้นของสารประกอบ BC_2N โดยเครื่อง scanning tunneling microscopy (STM) และคำนวณหาสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำ พบว่ามีแถบพลังงานอยู่ที่ 2.0 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณเชิงทฤษฎีที่ผ่านมา ที่แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบ BCN มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ มีโครงสร้างได้ทั้งในรูป BCN-NTs, BCN-SWCNTs และ BCN-MWCNTs

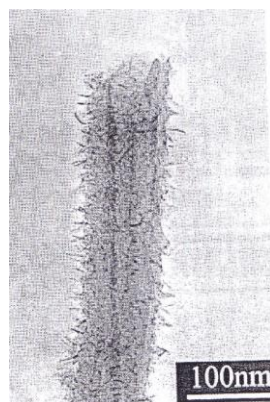
สำหรับโครงสร้างและองค์ประกอบของ BCN-NTs นั้น สามารถพบได้ 3 แบบ ในรูปแบบท่อ นาโน คือ hollow tubular, bamboo like และ cactus like จากผลงานวิจัยที่ผ่านมาลักษณะโครงสร้างของท่อจะสัมพันธ์กับวิธีการสังเคราะห์ กรณีมีองค์ประกอบของไนโตรเจนในปริมาณที่ต่ำ มักเกิดในรูปแบบ hollow tubular ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ของ BCN-NTs มักจะเกิดท่อในรูปแบบโครงสร้างของ bamboo like และ cactus like ซึ่งลักษณะโครงสร้างแบบ bamboo like ของ BCN-NTs มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือไนโตรเจน (CN-NTs) แต่ลักษณะของปล้องจะมีความไม่สม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับท่อ CN-NTs และมีความไม่เป็นระเบียบสูง ปัจจัยที่มีผลมากขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบของอะตอม B และ N ในโครงสร้างของท่อ



รูปที่ 2.4 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องไผ่ (bamboo-like structure) ของ BCN-NTs [23]

จากรูปที่ 2.4 แสดงผลของอะตอม B และ N ต่อโครงสร้างของ BCN-NTs ที่มีความแตกต่างจาก CNTs บริสุทธิ์ โดยโครงสร้างในชั้นกราฟไฟต์เกิดในแนวขวางมีช่องว่างบริเวณตรงกลางของท่อ BCN-NTs เกิดขึ้นเห็นได้ชัด เนื่องจากผลของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ในชั้นของ กราไฟต์ ทำให้เกิดการบิดตัวในชั้นของกราฟไฟต์ เพื่อลดพลังงานของระบบ มีผลทำให้ลักษณะของปล้องในแนวขวางของท่อมีจำนวนและลักษณะที่แตกต่างกัน ขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบอะตอมของ B และ N ภายในท่อ จำนวนปล้องตามแนวขวางเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมของ B และ N ที่เพิ่มขึ้นภายในท่อ CNTs

การเกิดท่อในรูป cactus like มักเกิดบริเวณผิว ที่มีลักษณะเกิดจากการสปिनของชั้นกราฟไฟต์ที่ขึ้นออกมาจากผิวของท่อ ทำให้มีลักษณะคล้ายต้นกระบองเพชร ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ชั้นของ กราไฟต์ บริเวณที่ใกล้กับบริเวณที่เกิดสปิน เกิดลักษณะที่ไม่ขนานกับผนังของท่อ เนื่องจากผลข้างเคียงของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ในท่อ แต่อย่างไรก็ตาม รายละเอียดของกลไกของความเข้มข้นของอะตอมที่เจือต่อโครงสร้างของท่อ BCN-NTs ยังไม่มีแบบจำลองใดอธิบายหรือเสนอได้อย่างชัดเจน แต่ที่สามารถพิจารณาได้ถึงการแจกแจงของอะตอมภายในท่อ BCN-NTs นั้น มาจากกลไกของการสังเคราะห์ รวมทั้งตัวแปรในการสังเคราะห์ ทั้ง อุณหภูมิ อัตราการแพร่ของอะตอม เป็นต้น



รูปที่ 2.5 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N [23]

2.3 เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน ทั้งการเจือโดยตรงขณะทำการสังเคราะห์ และการเจือหลังการสังเคราะห์ท่อ CNTs โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ได้ดังต่อไปนี้

1. การสังเคราะห์ภายใต้กระบวนการเดียว

1.1. วิธีอาร์คดิซชาร์จ (Arc Discharge)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอาร์คดิซชาร์จนั้น สามารถทำได้โดยนำแท่งแกรไฟต์สองแท่ง โดยแท่งหนึ่งเจืออะตอม BN หรือ B ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย หรือ แก๊สไนโตรเจน เพื่อใช้สำหรับทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า โดยที่ระยะห่างระหว่างแท่งแกรไฟต์ทั้งสองมีค่าน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร จากนั้นใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงที่มีค่ากระแสไฟฟ้าระหว่าง 50-120 แอมแปร์ และที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 30 โวลต์ ซึ่งจะทำให้เกิดความร้อนสูงที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเป็นผลทำให้เกิดสถานะพลาสมา (>3000 °C) ส่งผลทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนบริเวณตรงกลางของขั้วแท่งแกรไฟต์บริเวณขั้วลบขึ้น โดยที่ขนาดและความยาวของท่อสามารถควบคุมได้ด้วยอุณหภูมิและความสม่ำเสมอของสถานะของพลาสมา

1.2. วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Laser Ablation)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้ทำโดยใช้แสงเลเซอร์ยิงไปยังที่เป่าของคาร์บอนและเป่า BN ทำให้กลายเป็นไอระเหย โดยที่ไอระเหยของคาร์บอนจะถูกทำให้เย็นตัวทันทีภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม ส่งผลทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนขึ้น ซึ่งทั้งวิธีอาร์คดิซชาร์จและวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความเป็นระเบียบสูงเมื่อเทียบกับวิธีอื่น แต่มีข้อเสียตรงที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าวิธีอื่นๆ

1.3. วิธีการตกเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical Vapor Deposition)

วิธีการตกสะสมไอสารเคมีเป็นวิธีที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยให้ความร้อนกับแก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น อะเซทิลีน (C_2H_2) เอทิลีน (C_2H_4) หรือกลุ่มสารไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น ซึ่งความร้อนทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแตกตัวลงบนวัสดุรองรับที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และ เหล็ก (Fe) ทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ปริมาณมาก และสามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอน แต่มักมีการเจือบนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหลืออยู่ภายในท่อ

1.4. วิธีสเปย์ไพโรไลซิส (Spay pyrolysis)

การเจือท่อนานาคาร์บอนด้วยวิธีนี้ เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นในรูปสารละลายที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน ไนโตรเจน และโบรอน รวมทั้งโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปสารละลาย ทำการฉีดสารละลายเข้าไปยังบริเวณเตาความร้อนของท่อควอทซ์ ใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สพาหะหรือใช้เตาความร้อนที่ประกอบด้วยแหล่งให้ความร้อน 2 ส่วน ที่มีอุณหภูมิต่างกัน โดยวางสารละลายในบริเวณเตาที่มีอุณหภูมิต่ำภายใต้การไหลของแก๊สอาร์กอน ไปยังบริเวณเตาส่วนที่สอง ที่มีอุณหภูมิสูงกว่า การเกิดท่อ BCN จะเกิดขึ้นในบริเวณผนังท่อควอทซ์หรือวัสดุรองรับที่นำมาใช้วางในบริเวณเตาส่วนที่สอง

2. การเจือหลังการสังเคราะห์ท่อ CNTs

การเจืออะตอมไนโตรเจนและโบรอนในท่อ CNTs มีการศึกษาในช่วงแรกด้วยการเจือในท่อนานาคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว SWCNTs โดยการใส่สารบอริก B_2O_3 และ N_2 ที่อุณหภูมิ 1500-1700 องศาเซลเซียส แต่พบว่ามีปริมาณอะตอมของ B/C เจืออยู่ในปริมาณต่ำ (< 0.1) และปริมาณของ N/C ที่ < 0.01 ซึ่งส่วนใหญ่มักเกิดบริเวณผิวของท่อ CNTs ต่อมากลุ่มวิจัยของ Borowiak-Palen ได้ทำการสังเคราะห์โบรอนเจือในท่อ SWCNTs ภายใต้การให้ความร้อนที่ 1150 องศาเซลเซียส กับสาร B_2O_3 , SWCNTs และ NH_3 ได้ปริมาณของอะตอม B ในท่อ SWCNTs ที่สูงขึ้นประมาณ 15% ของอะตอมของคาร์บอนที่ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของโบรอน ภายใต้วิธีดังกล่าวนี้ จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างสูง เพื่อให้โครงสร้างของคาร์บอนเกิดการรวมตัวกับอะตอมของไนโตรเจนและโบรอน กระบวนการเจือจึงค่อนข้างทำได้ยากและมีปริมาณอะตอมสารที่เจือค่อนข้างต่ำ

2.4 สมบัติและการประยุกต์ใช้ของท่อนานาคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน

ท่อนานาคาร์บอนชนิดเจือไนโตรเจนและเจือทั้งโบรอนและไนโตรเจนมีส่วนสำคัญในส่วน of วัสดุคานาโนที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ โดยเฉพาะในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ การเจืออะตอมชนิดอื่นที่แตกต่างจากอะตอมของคาร์บอน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านต่างๆ นั้นพบว่าโดยทั่วไป SWCNTs มีสมบัติได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ ขณะที่ MWCNTs มีสมบัติเด่นทางด้านโลหะ ดังนั้นการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนในท่อนานาคาร์บอนคาดว่าจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและมีสมบัติกว้างในการนำไปประยุกต์ใช้งาน จากผลทางทฤษฎีและการทดลองหาค่าแถบพลังงานได้ประมาณ 2.0 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับแผ่น BC_2N ต่อมา Zhu และคณะได้คำนวณหาแถบพลังงานกรณีมีโครงสร้างแบบชั้นของ BCN ได้ที่ 0.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่การวัดความต้านทานของ BCN_x ($x < 0.1$) มีความต้านทานที่ค่อนข้างสูง สำหรับ BCN-NTs ที่ประกอบด้วยชั้นของ

BN หุ้มอยู่ด้านนอกของท่อ BCN มีสมบัติเป็นฉนวนมากกว่าการเป็นสารกึ่งตัวนำ ทำให้ยากต่อการอธิบายสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำของ BCN-NTs ในปัจจุบัน

1. การเกิด Photoluminescence

โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ BCN-NTs ได้มีการศึกษาภายใต้ photoluminescence (PL) ทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิต่ำ ภายใต้การกระตุ้นด้วยอาร์กอนเลเซอร์ที่ความยาวคลื่น 488 นาโนเมตร โดยการลดปริมาณความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนของ BCN-NTs จาก 87% ถึง 57% แสดงผลการปลดปล่อยโฟตอนของแสงเลื่อนจากพลังงาน 2.13 ไปเป็น 2.34 อิเล็กตรอนโวลต์ รวมทั้ง BCN-NTs จะเกิดการปลดปล่อยแสงในย่านสีน้ำเงินถึงสีม่วง ในกรณีที่กระตุ้นด้วย He-Cd เลเซอร์ที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร พบว่าการปลดปล่อยแสงของ BCN-NTs นั้นจะขึ้นกับองค์ประกอบของอะตอมภายในท่อและแถบพลังงานของ BCN-NTs

2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอน (Field electron emission)

สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน ได้ถูกนำมาศึกษาเป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอน เนื่องจากมีรูปทรงขนาดเล็ก ทำให้สามารถเป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดี ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ประเภท flat-panel displays ต่อมา สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของ BCN-NTs ได้มีการศึกษาเพิ่มเติม เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของอะตอมภายในท่อ พบว่าขนาดสนามไฟฟ้าในการปลดปล่อยมีค่าเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงจาก 4 ถึง 16 V/ μm ของ BCN-NTs ที่เกิดการปลดปล่อยกระแสไฟฟ้า 1.0 นาโนแอมแปร์ จากการใช้ B_2H_6 ในอัตราการผลิตเปลี่ยนแปลง 1.0 ถึง 3.0% ของแก๊สผสมของกระบวนการสังเคราะห์ BCN-NTs และตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ B_2H_6 ในอัตรา 1.0% พบว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอยู่ที่ 1.0 mA/cm² ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ 6.0 V/ μm นอกจากนี้ยังพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะแบบกระบอกเพชรจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีและมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าอยู่ที่ 20-80 mA/cm² ที่สนามไฟฟ้า 5-6 V/ μm ซึ่งโดยทั่วไปเทคโนโลยีของ flat-panel displays ต้องการความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไม่เกิน 10 mA/cm² แต่ปัญหาพบว่า BCN-NTs ยังมีความเสถียรในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้น้อยกว่า CN-NTs

3. การตรวจวัดแก๊ส

ตั้งแต่ปี 1998 ได้มีการทดลองนำท่อนาโนคาร์บอนแบบ SWCNTs และ MWCNTs มาใช้ในการตรวจวัดแก๊สพิษและแก๊สชนิดอื่นๆ ซึ่งภายใต้ความเข้มข้นที่ต่ำของแก๊สเหล่านี้ สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นได้ ทำให้เกิดการเลื่อนของระดับพลังงานเฟอร์มิไปยังชั้นวาเลนซ์ เกิดจำนวนโฮลในการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น กรณีในส่วนของท่อชนิด N-MCNTs พบว่ามีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สได้สูง เนื่องจากสามารถแสดงการตอบสนองในการการตรวจวัดแก๊สได้เร็วในระดับมิลลิวินาที เมื่อมีแก๊สพิษหรือสารละลายประเภทสารอินทรีย์ยึดเกาะ จึงเป็นสาเหตุทำให้มีการเพิ่มขึ้นของความต้านทานไฟฟ้าในท่อ N-MWCNTs สำหรับสาเหตุของการ

เพิ่มขึ้นของความต้านทานนั้น เกิดจากการที่ โมเลกุลของแก๊สมีการยึดเกาะที่แข็งแกร่งกับท่อที่มีอะตอมในส่วนพันธะของ CN_x และจากผลการคำนวณเชิงทฤษฎีการลดต่ำลงของ DOS ที่ระดับเฟอร์มิ แสดงผลที่ต่ำกว่าชั้นของแถบนำ รวมทั้งเกิดการยึดเกาะทางเคมีเกิดขึ้นระหว่าง โมเลกุลของแก๊สกับท่อ นาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน ทำให้ท่อ CN- MWCNTs สามารถตรวจจับโมเลกุลของแก๊สได้ไวขึ้น ในบริเวณพื้นผิวของท่อ สำหรับในกรณีของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือโบรอนได้มีการศึกษาในการตรวจจับแก๊ส NO_2 , CO และ CH_4 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำระดับ (ppb) และผลที่ได้ พบว่ามีการตอบสนองที่ดี คณะวิจัยกลุ่ม Jean-Joseph Adjizian [24] จึงได้ทำการศึกษาทั้งในเชิงทฤษฎีและการทดลอง เพื่อทำความเข้าใจถึงสาเหตุการดูดจับของโมเลกุลแก๊สกับผลของความบกพร่องที่เกิดจากการเจืออะตอมอื่นลงในท่อนาโนคาร์บอน และพบว่า การเจือโบรอนทำให้โมเลกุลมีความสามารถในการยึดเกาะเชิงเคมีได้สูงขึ้น ในขณะที่การศึกษาการเจือทั้ง โบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนพร้อมกันนั้น เพื่อนำมาใช้ในการทดสอบการตรวจจับแก๊สชนิดต่างๆ นั้น ยังมีงานวิจัยจำนวนไม่มากนักที่ได้ทำการศึกษาในเรื่องดังกล่าว สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์ BN-CNTs ด้วยวิธีไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นของเมลามีนกับกรดบอริก เพื่อใช้ประโยชน์ในการลดออกซิเจนในปฏิกิริยาอิเล็กทรอนิกส์ [25] สำหรับในส่วนของ การสังเคราะห์ท่อ BN-CNTs เพื่อศึกษาสมบัติในการตรวจจับแก๊ส NO_2 พบว่าท่อโดยส่วนใหญ่มีลักษณะคล้ายปล้องไฟ มีความไว การตอบสนอง และความเสถียรที่ดี ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผลเหล่านี้สามารถอธิบายได้จากสาเหตุของการที่โมเลกุลของแก๊สจับกับท่อ ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายระหว่าง โมเลกุลของแก๊สกับท่อ ได้ดีขึ้น ในกรณีของท่อที่มีการเจือ B และ N

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน มีดังนี้

3.1.1.1 เครื่องเคลือบไอทางเคมี (Chemical vapor deposition)

3.1.1.2 ท่อควอทซ์ (Quartz tube)

3.1.1.3 ภาชนะควอทซ์ (Quartz boat)

3.1.1.4 วัสดุรองรับ คือ รูปแบบอิเล็กทรอนิกส์ SiO_2/Si

3.1.1.5 แก๊สอาร์กอน (Ar)

3.1.1.6 แก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2)

3.1.1.7 กรดบอริก (H_3BO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%

3.1.1.8 เฟอโรซีน ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) ความบริสุทธิ์ 98%

3.1.1.9 อิมิดาโซล ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) ความบริสุทธิ์ 99%

3.1.1.10 บีกเกอร์

3.1.1.11 อุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊ส

3.1.1.12 เกจวัดความดัน

3.1.1.13 เครื่องชั่งสารเคมี

3.1.1.14 เครื่องสั่นอัลตราโซนิค (Ultrasonicator)

3.1.2 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตรวจวัดแก๊สเซ็นเซอร์

3.1.2.1 แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)

3.1.2.2 แก๊สไนโตรเจน (N_2)

3.1.2.3 อุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊สต่าง ๆ

3.1.2.4 มัลติมิเตอร์ (Multimeters)

3.1.2.5 เครื่องคอมพิวเตอร์

3.1.3 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน

3.1.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

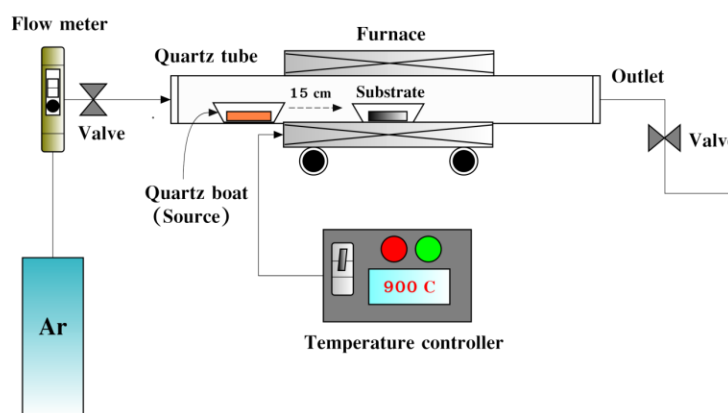
3.1.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

3.1.3.3 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

3.1.3.4 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ในขั้นตอนแรก นำแผ่นวัสดุรองรับที่ประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ SiO_2/Si วางบริเวณกึ่งกลางของท่อควอทซ์ของเตาให้ความร้อน โดยมีสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ซึ่งมีลักษณะเป็นผงของแข็ง ในการสังเคราะห์ (1) ท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ประกอบด้วยสารตั้งต้นของผงเฟอร์โรซีนจำนวน 1.0 กรัม (2) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน สังเคราะห์โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซลจำนวน 2.0 กรัม และเฟอร์โรซีน 1.0 กรัม บรรจุลงในภาชนะควอทซ์ (3) สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน ใช้การผสมของสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซลจำนวน 2.0 กรัม เฟอร์โรซีน 1.0 กรัม และกรดบอริก 1.0 กรัม ลงในภาชนะควอทซ์ กระบวนการสังเคราะห์ทั้งสามเงื่อนไขกระทำโดยการนำสารตั้งต้นมาวางในภาชนะควอทซ์ ที่อยู่บริเวณด้านหน้าวัสดุรองรับ โดยเว้นระยะห่างประมาณ 15.0 เซนติเมตร ทำการเลื่อนเตาความร้อนมายังบริเวณที่วางวัสดุรองรับ เมื่อเตาเริ่มให้ความร้อนปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 500 sccm เพื่อลดการเกิดออกซิเดชันภายในระบบ และเมื่ออุณหภูมิถึง 900 องศาเซลเซียส เลื่อนเตาจากตำแหน่งเดิมที่วางวัสดุรองรับไปยังบริเวณที่วางภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น ปรับอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนเป็น 300 sccm ซึ่งเมื่อภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้นได้รับความร้อนจากเตา ทำให้สารตั้งต้นเกิดการระเหิดตกสะสมบนแผ่นรองรับที่มีซิลิกอนไดออกไซด์ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนและปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน รูปที่ 3.1 แสดงระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน



รูปที่ 3.1 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยระบบ (CVD)

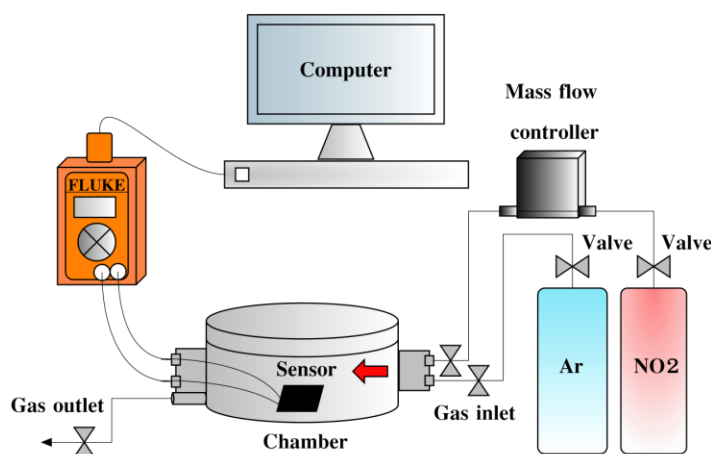
3.3 ขั้นตอนการทดสอบการตรวจจับแก๊ส

นำเซ็นเซอร์ชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมได้มาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 310 ppm ภายใต้อุณหภูมิห้อง ระบบการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์แสดงดังภาพที่ 3.2 โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

1. ปรับบรรยากาศภายในระบบการวัดโดยปล่อยแก๊สไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหล 500 sccm และเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนกับเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นปิด ฮีตเตอร์พร้อมปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 40 นาที พร้อมกับวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของเซ็นเซอร์

2. ทำการทดสอบการตอบสนองของเซ็นเซอร์โดยปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เข้าสู่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของเซ็นเซอร์ และหยุดการปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

3. ปล่อยแก๊สไนโตรเจน 500 sccm เข้าไปในระบบอีกครั้งพร้อมกับเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนกับเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เพื่อกำจัดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ติดอยู่กับเซ็นเซอร์ให้ออกไปจากระบบเป็นเวลา 40 นาที จากนั้นปิดฮีตเตอร์พร้อมปล่อยให้ระบบเย็นสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 40 นาที เพื่อให้เกิดการคืนตัวของวัสดุเซ็นเซอร์อีกครั้ง ลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ในการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO_2 แสดงดังรูปที่ 3.2



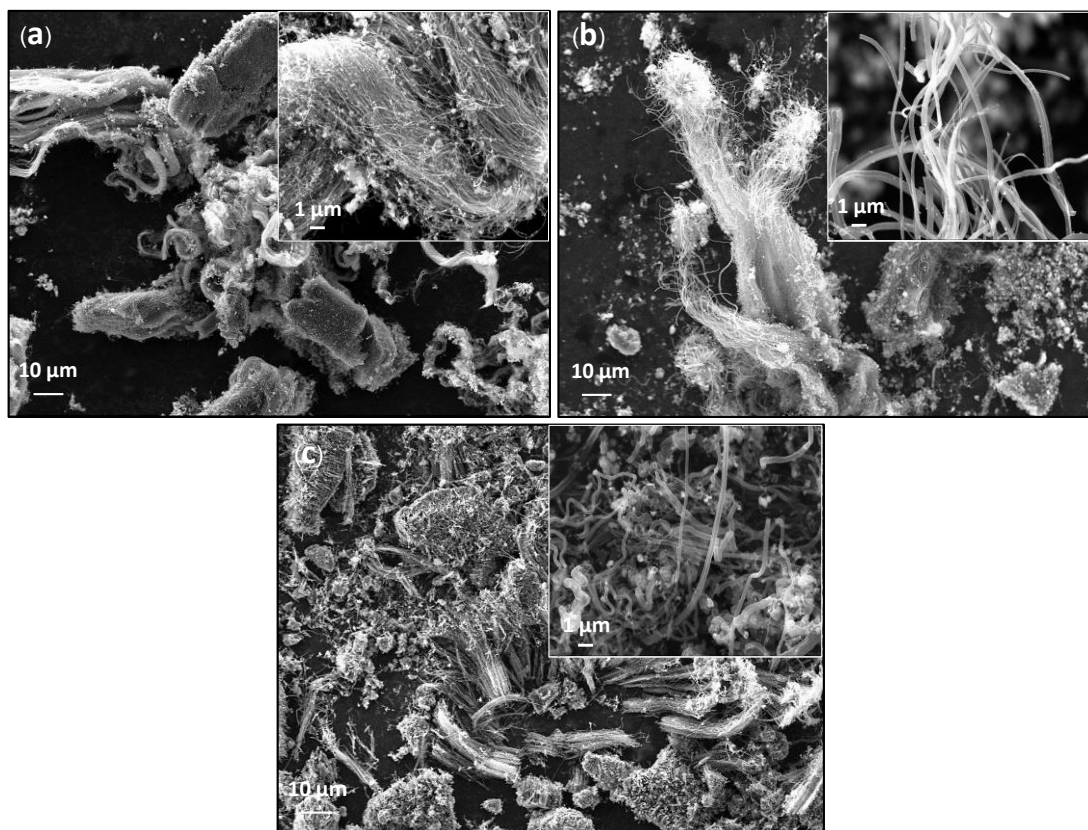
รูปที่ 3.2 ระบบการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานและการอภิปราย

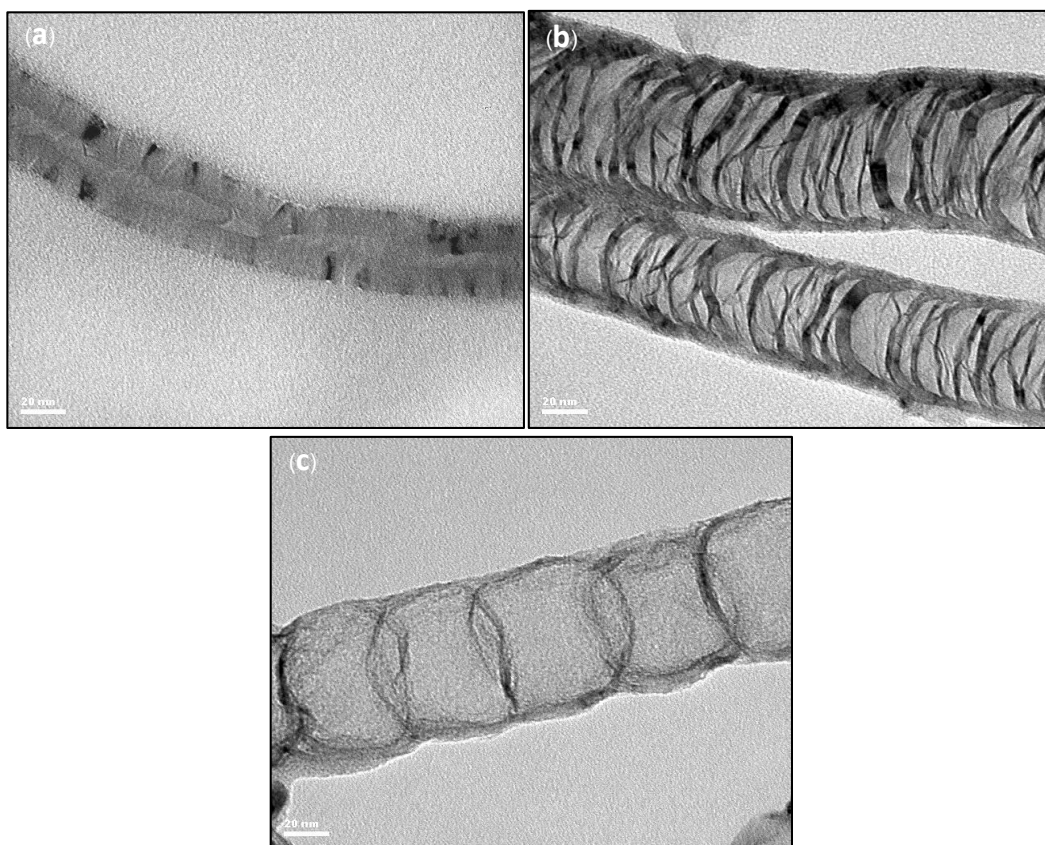
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนกรณีที่มีการเชื่อมต่อนชนิดอื่นและไม่มีกรเชื่อม ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ประกอบด้วยรูป (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs ตามลำดับ โดยในแต่ละรูปประกอบด้วยภาพที่มีกำลังขยายสูงแทรกเพื่อแสดงรายละเอียดของโครงสร้างที่ชัดเจนยิ่งขึ้น พบว่าการเกิดท่อส่วนใหญ่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ในรูป 4.1(a) CNTs มีลักษณะเป็นท่อพันกัน ท่อมีความยาวค่อนข้างเท่ากัน สม่่าเสมอและมีขนาดท่อที่เล็ก รูป 4.1(b) แสดง CN-NTs ลักษณะท่อมีความยาวไม่สม่ำเสมอ และท่อมีขนาดใหญ่' สำหรับรูป 4.1(c) BCN-NTs เกิดเป็นท่อมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีลักษณะโค้งงอ รวมตัวกันเป็นกลุ่มมีความยาวของท่อแตกต่างกัน



รูปที่ 4.1 ภาพ SEM ของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs

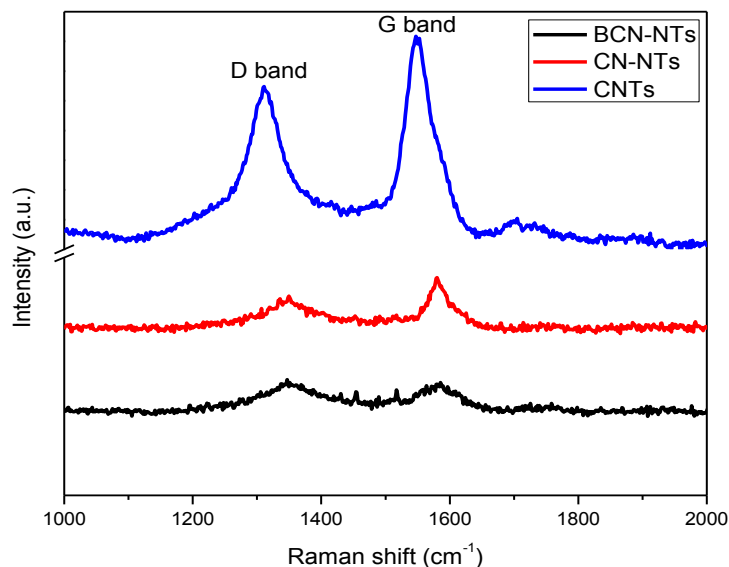
จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงในรูปที่ 4.2 (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs ตามลำดับ พบว่าในรูป 4.2(a) CNTs มีลักษณะของท่อที่มีขนาดเล็กและโครงสร้างภายในท่อแสดงลักษณะผนังท่อที่หนา ลักษณะของผนังมีความไม่เรียบ เนื่องจากบางบริเวณมีกลุ่มของอะตอมฟอสฟอรัสคาร์บอนเกาะอยู่ที่ผิวของท่อ ลักษณะภายในท่อกว้าง มีแนวขวางเกิดขึ้นค่อนข้างห่าง รูป 4.2(b) CN-NTs แสดงลักษณะของความเป็นท่อที่มีขนาดใหญ่ มีผนังท่อบาง และมีลักษณะโครงสร้างภายในแบบปล้องไฟ โดยมีจำนวนการแบ่งของท่อในแนวขวางเป็นจำนวนมาก สาเหตุเนื่องจากการที่มีอะตอมของไนโตรเจนไปแทรกตัวภายในบริเวณท่อ ทำให้เกิดความบกพร่องของผนังกราฟไฟต์จำนวนมาก และรูป 4.2(c) BCN-NTs เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน ทำให้ท่อมีขนาดใหญ่รูปร่างมาจาก CN-NTs ลักษณะของผนังท่อบางและมีลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟเช่นเดียวกัน แต่มีความถี่ของการเกิดปล้องไฟน้อยลง ลักษณะปล้องไฟค่อนข้างห่าง



รูปที่ 4.2 ภาพ TEM ของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs

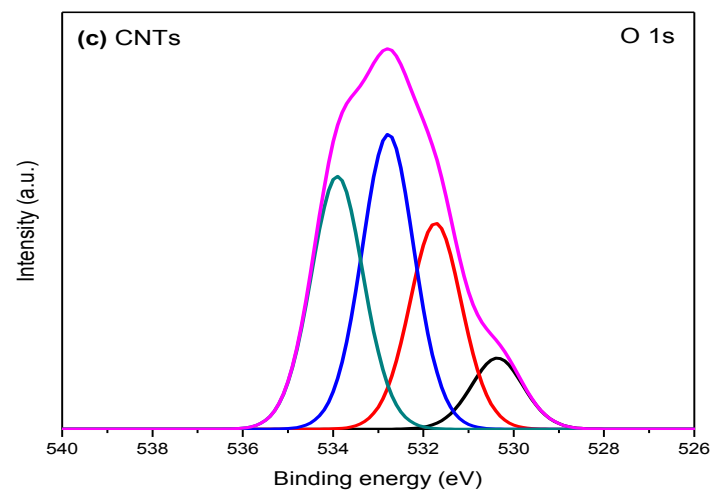
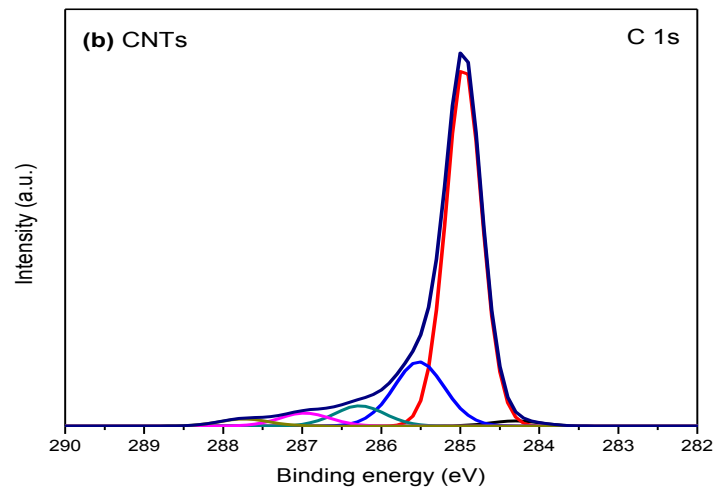
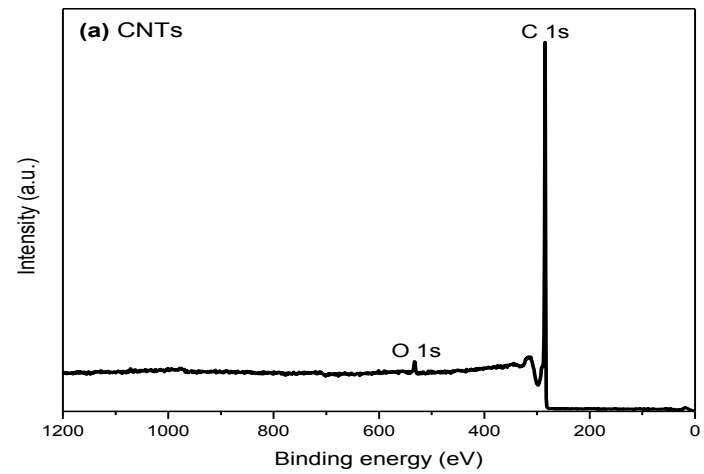
จากภาพถ่าย TEM ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs พบว่าท่อมีขนาดที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs เท่ากับ 47.8 ± 8.7 , 145.9 ± 11.5 และ 67.9 ± 7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงได้ว่าหลังจากกระบวนการเจือด้วยอะตอมของ

ธาตุโบรอนและไนโตรเจน ทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้นและผนังท่อบางลงอย่างเห็นได้ชัด ในท่อ CN-NTs และ BCN-NTs พบว่าโครงสร้างภายในท่อเปลี่ยนไปคือมีลักษณะ โครงสร้างแบบปล้องไฟ (Bamboo-like structure) ซึ่งองค์ประกอบภายในท่อมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน อันเป็นผลจากการเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจน



รูปที่ 4.3 รามานสเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs

ผลจากการวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งใน CNTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะ โครงสร้างของชั้นกราฟีน ที่บริเวณตำแหน่ง 1578 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้างของชั้นกราฟีนภายในท่อนาโนคาร์บอน ที่บริเวณตำแหน่ง 1346 cm^{-1} เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนของ $I(D)/I(G)$ ได้เท่ากับ 1.03 ในขณะที่ท่อ CN-NTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1580 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1350 cm^{-1} มีค่าอัตราส่วน $I(D)/I(G)$ เท่ากับ 1.10 และในส่วนของท่อ BCN-NTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1584 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1347 cm^{-1} มีค่าอัตราส่วน $I(D)/I(G)$ อยู่ที่ 1.57 จากผลการวิเคราะห์สังเกตเห็นได้ว่า BCN-NTs มีอัตราส่วน $I(D)/I(G)$ มากที่สุด แสดงว่าโครงสร้างของ BCN-NTs มีความบกพร่องภายในท่อมากกว่า CN-NTs และ CNTs สอดคล้องกับปริมาณของสารตั้งต้นที่มีปริมาณการเจือของอะตอม B และ N ในปริมาณที่สูง ทำให้ท่อ BCN-NTs มีการแทรกตัวบริเวณท่อนาโนคาร์บอนมากกว่าท่อชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุภายในท่อด้วยเทคนิค XPS ที่สามารถพบได้ทั้งอะตอมของ C, B และ N อยู่ภายในท่อ มีการยึดเกาะด้วยพันธะแบบต่างๆ



รูปที่ 4.4 XPS สเปกตรัมของ CNTs (a) สเปกตรัมของ CNTs ที่ binding energy ในช่วง 0-1200 eV

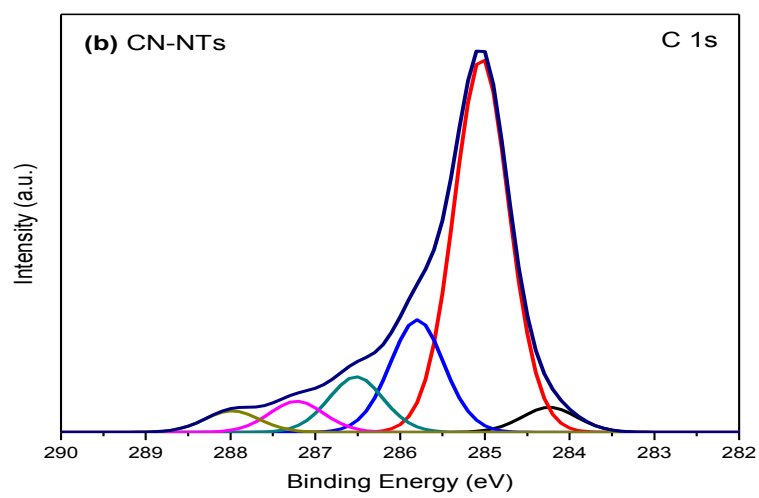
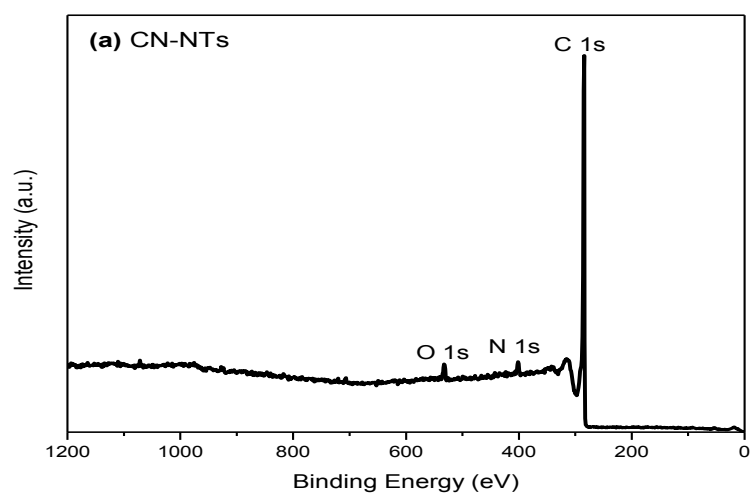
(b) สเปกตรัมของ C 1s และ (c) สเปกตรัมของ O 1s ของ CNTs

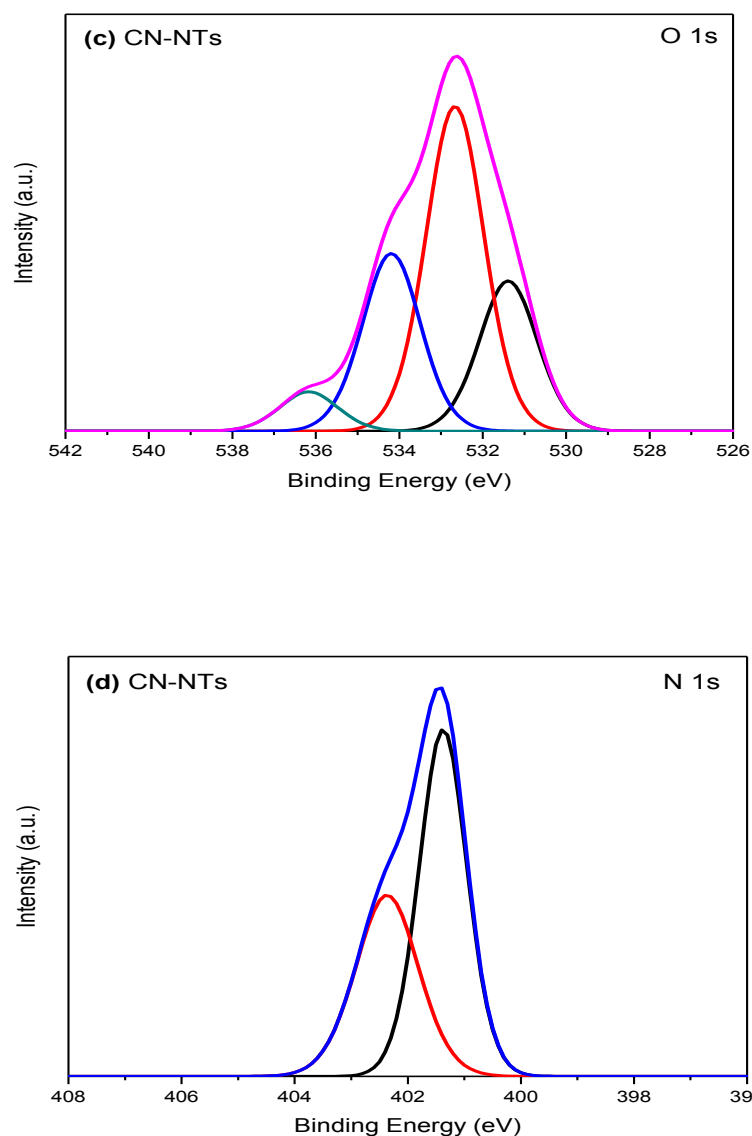
จากรูปที่ 4.4(a-c) แสดงสเปกตรัมขององค์ประกอบของธาตุภายในท่อ CNTs จากผลการวิเคราะห์ XPS สเปกตรัม พบสเปกตรัมของ C 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.7 eV และ 532.7 eV ตามลำดับ รูปที่ 4.4(a) แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เจอภายในท่อ CNTs ประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอนและออกซิเจน ในรูปที่ 4.4(b) แสดงการเกิดพันธะของอะตอมคาร์บอนในรูปแบบพันธะที่มีพลังงานพันธะแตกต่างกัน มีพันธะในรูป C-C เป็นส่วนใหญ่ และองค์ประกอบที่จับพันธะกับอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนในปริมาณเล็กน้อย แสดงว่าท่อ CNTs ระหว่างการสังเคราะห์มีปริมาณออกซิเจนเหลืออยู่ในระบบค่อนข้างสูง ทำให้ท่อ CNTs มีการเจือปนของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้น โดยสามารถสรุปองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ CNTs ได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ CNTs

องค์ประกอบธาตุ	Atomic concentration (%)	Binding energy (eV)	พันธะชนิดต่าง ๆ [26-33]
C	98.67	284.3	C-C (sp^2)
		285.0	C-C (sp^3)
		285.5	C-OH
		286.3	-C-O
		287.0	-C=O
		287.7	O=C-OH
O	1.33	530.4	C=O
		531.7	C-OH
		532.8	C-O-C
		533.9	COOH

จากตารางที่ 4.1 พบปริมาณของอะตอมคาร์บอนเป็นองค์ประกอบภายในท่อถึง 98.67% และมีปริมาณอะตอมออกซิเจนเพียง 1.33%





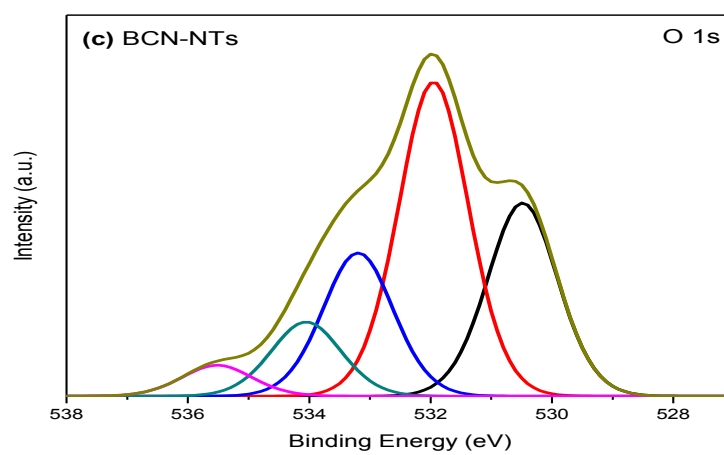
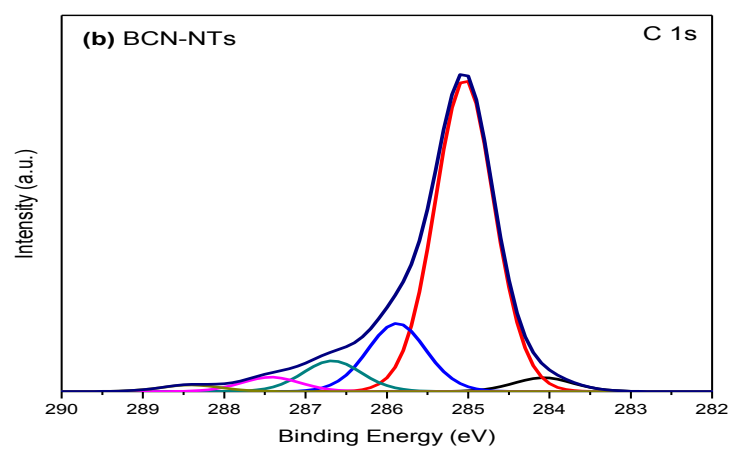
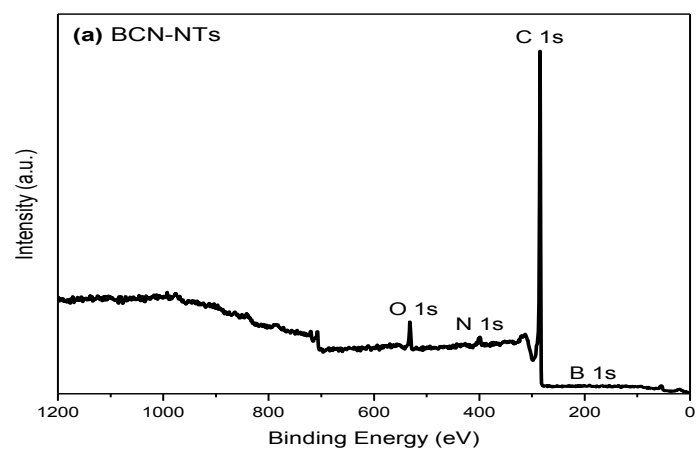
รูปที่ 4.5 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs (a) สเปกตรัมของ CN-NTs ที่ binding energy ในช่วง 0-1200 eV (b) สเปกตรัมของ C 1s (c) สเปกตรัมของ O 1s และ (d) สเปกตรัมของ N 1s ของ CN-NTs

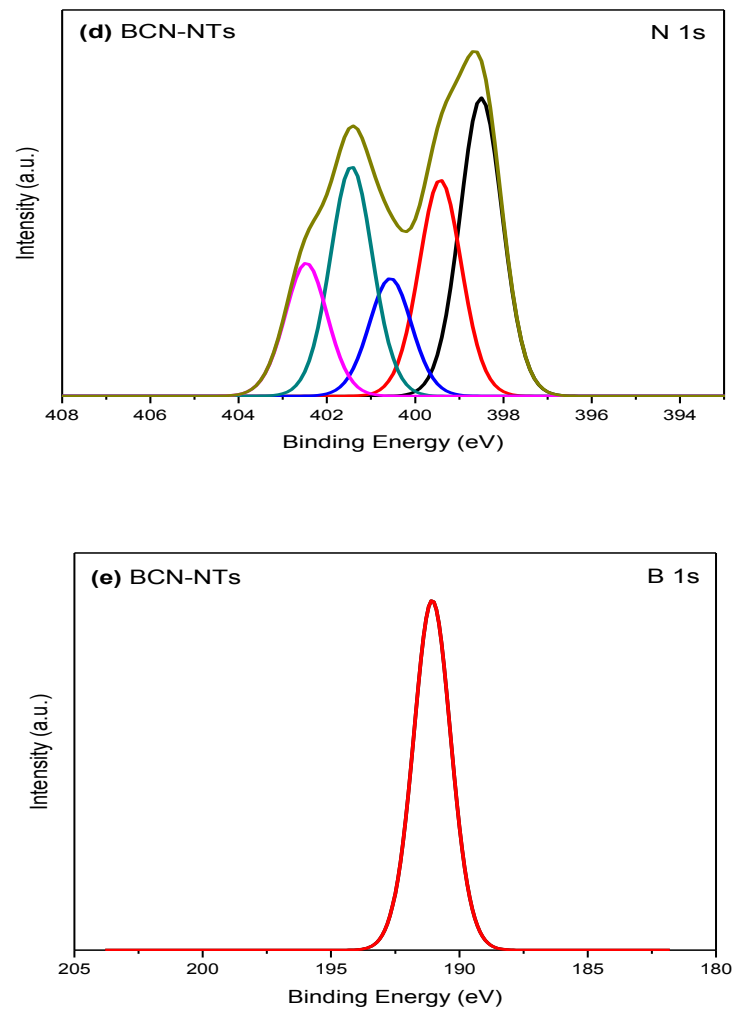
จากรูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ท่อ CN-NTs ด้วยเทคนิค XPS เพื่อหาองค์ประกอบของอะตอมภายในท่อ จากผล XPS สเปกตรัมในรูป 4.5(a) พบว่าท่อมีทั้งอะตอมของคาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจน มีสัญญาณสเปกตรัมของธาตุไนโตรเจนปรากฏชัดในโครงสร้างของท่อ CN-NTs โดยพบสเปกตรัมของ C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.4 eV, 401.4 eV และ 532.4 eV ตามลำดับ รูปที่ 4.5(b) แสดงการเกิดพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆ ในรูปแบบพลังงานพันธะที่แตกต่างกัน โดยส่วนใหญ่จะจับกันด้วยพันธะของ C-C และมีปริมาณของการจับกับ

อะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดขึ้นคล้ายกับท่อ CNTs ในรูปที่ 4.5(c) แสดงพันธะของออกซิเจนที่เกิดขึ้นภายในท่อ CN-NTs สำหรับรูปที่ 4.5(d) แสดง XPS สเปกตรัม ของพันธะอะตอมของไนโตรเจนจะปรากฏโดยประกอบไปด้วย 2 พันธะหลัก ที่ระดับพลังงาน 401.4 eV (Quaternary nitrogen) และ 402.4 eV (Graphitic-N-O) โดยรายละเอียดของพันธะแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ CN-NTs

องค์ประกอบธาตุ	Atomic concentration (%)	Binding energy (eV)	พันธะชนิดต่าง ๆ [26-33]
C	96.93	284.3	C-C (sp ²)
		285.1	C-C (sp ³)
		285.8	C-OH
		286.5	-C-O
		287.2	-C=O
		288.0	O=C-OH
N	2.07	401.4	Quaternary nitrogen
		402.4	Graphitic-N-O
O	1.00	531.4	C-OH
		532.6	C-O-C
		534.2	COOH
		536.2	Chemisorbed oxygen





รูปที่ 4.6 XPS สเปกตรัมของ BCN-NTs (a) สเปกตรัมของ BCN-NTs ที่ binding energy ในช่วง 0- 1200 eV (b) สเปกตรัมของ C 1s (c) สเปกตรัมของ O 1s (d) สเปกตรัมของ N 1s และ (e) สเปกตรัมของ B 1s ของ BCN-NTs

จากรูปที่ 4.6 (a-e) แสดงผลการวิเคราะห์ที่ต่อ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS ในรูปที่ 4.6(a) แสดงผลของสเปกตรัมอะตอมของธาตุต่างๆ ภายในท่อ ซึ่งพบว่ามีองค์ประกอบของอะตอม B, C, N และ O อยู่ภายในท่อ ปรากฏสเปกตรัมของ B 1s, C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 191.0 eV, 284.8 eV, 398.8 eV และ 531.8 eV ตามลำดับ แต่ในส่วนของพีค B 1s ปรากฏให้เห็นความเข้มที่ต่ำ เมื่อพิจารณาการเกิดพันธะของอะตอมแต่ละชนิดภายในท่อ BCN-NTs ในรูป 4.6(b) แสดงการเกิดพันธะของอะตอมคาร์บอนที่ระดับพลังงานต่างๆ สามารถจำแนกได้ 6 แบบ โดยพันธะส่วนใหญ่จะเกิดในรูปแบบพันธะของคาร์บอนกับคาร์บอน พิจารณาในรูป 4.6(c) เป็นการแสดงพันธะที่อะตอมออกซิเจนสามารถเกิดพันธะได้ ซึ่งส่วนใหญ่จะมีพันธะกับอะตอมของคาร์บอน สำหรับรูป

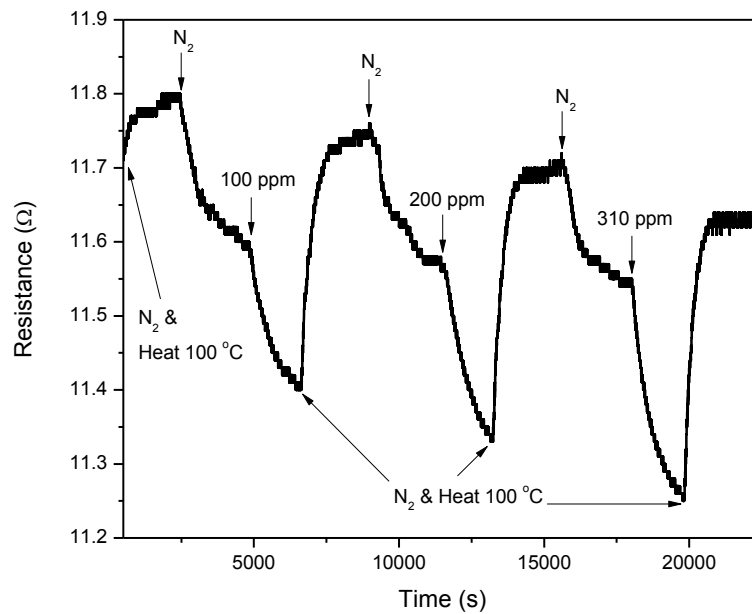
4.6(d) แสดงการแจกแจงพันธะของอะตอมไนโตรเจนที่ปรากฏในรูปของพันธะต่างๆ สามารถจำแนกได้ 5 แบบ ตามระดับพลังงานพันธะ โดยพบว่าการเกิดพันธะในรูปของ Pyridinic nitrogen, Amine และ Quaternary nitrogen เกิดขึ้นได้ในปริมาณความเข้มข้นที่สูงกว่าพันธะอื่นๆ กรณีพันธะของอะตอมโบรอนสังเกตได้จากสเปกตรัมในรูปที่ 4.6(e) แสดงการเกิดพันธะระหว่าง B กับ N แต่ไม่พบพันธะระหว่าง C กับ B เนื่องจากมีปริมาณอะตอมของโบรอนเจือได้ปริมาณที่น้อยใน โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถสรุปองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ภายใน BCN-NTs ได้ตามตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่างๆ ของ BCN-NTs

องค์ประกอบธาตุ	Atomic concentration (%)	Binding energy (eV)	พันธะชนิดต่าง ๆ [26-33]
B	-	191.0	B-N
C	92.46	284.0	C-C
		285.0	C-C (sp ³)
		285.8	C-OH
		286.6	-C-O
		287.4	-C=O
		288.4	O=C-OH
N	3.05	398.5	Pyridinic nitrogen
		399.4	Amine
		400.5	Pyrrole nitrogen
		401.4	Quaternary nitrogen
		402.4	Graphitic-N-O
O	2.92	530.4	C=O
		531.9	C-OH
		533.2	-C-O-
		534.0	COOH
		535.5	Chemisorbed oxygen

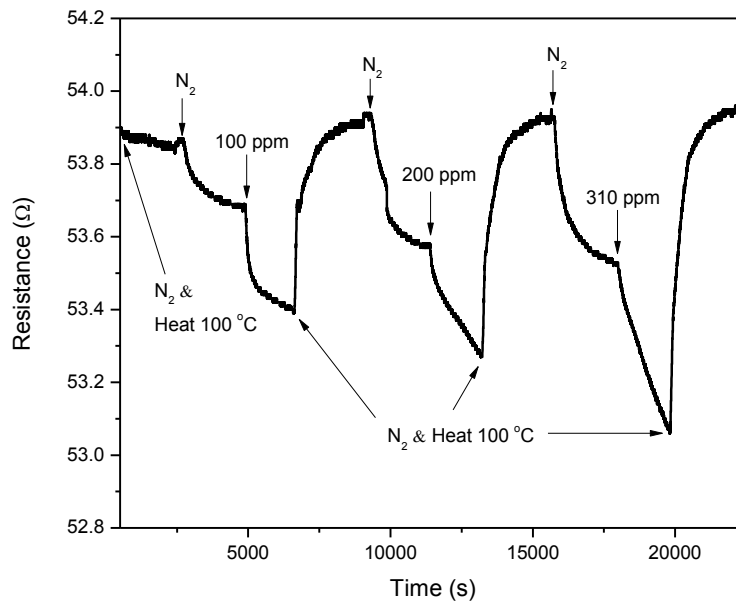
4.2 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)

จากการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ภายใต้อุณหภูมิห้องของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.7, 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ



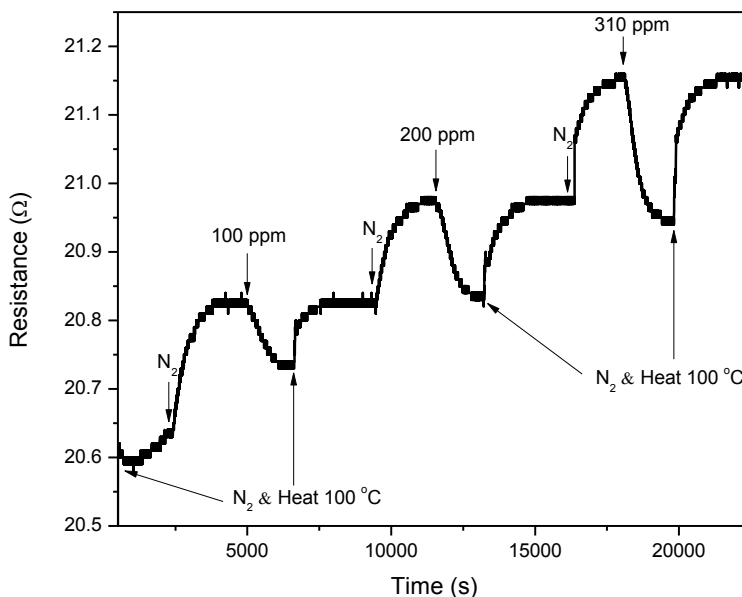
รูปที่ 4.7 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CNTs

ในรูปที่ 4.7 แสดงผลการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นของแก๊สที่ 100, 200 และ 310 ppm ของท่อ CNTs สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลงหลังจากปล่อยแก๊สไนโตรเจนจนความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดคงที่ เมื่อมีแก๊ส NO_2 ไหลเข้าสู่ระบบการตอบสนองของ CNTs มีค่าลดลงในปริมาณค่อนข้างน้อย เมื่อทำการคืนตัว CNTs มีความไม่เสถียรในการคืนตัว หลังการให้ความร้อนเพื่อไล่แก๊ส NO_2 ออกจาก CNTs และที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่างกัน ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CNTs มีความแตกต่างกัน โดยมีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 310 ppm ที่ 1.72%, 2.07% และ 2.51% ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CN-NTs

แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ของ CN-NTs ที่ระดับความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ ต่างกัน ดังรูปที่ 4.8 พบการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง มีความเสถียรหลังการคืนตัว สังเกตค่าความต้านทานไฟฟ้าหลังการคืนตัวแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงการกำจัดแก๊ส NO₂ ที่ยึดเกาะได้เกือบหมด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สในการทดสอบ การตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ มีค่าเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ ต่ำ ทั้งยังมีเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ที่รวดเร็วกว่า CNTs แต่มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่ำเนื่องจากมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูง



รูปที่ 4.9 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ BCN-NTs

จากรูปที่ 4.9 แสดงการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นเดียวกับกรณีของ CNTs และ CN-NTs พบว่าการตอบสนองของ BCN-NTs มีความไม่เสถียรเมื่อทำการคืนตัวภายใต้การให้ความร้อนในบรรยากาศของไนโตรเจน แต่ค่าการตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และมีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่ใกล้เคียงกับ CN-NTs ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่มีปริมาณของอะตอมโบรอนแทรกตัวอยู่ภายในท่อในปริมาณที่ต่ำ และปริมาณอะตอมของไนโตรเจนส่วนใหญ่ที่ยึดเกาะเป็นการยึดเกาะบริเวณผนังท่อทั้งในรูปโมเลกุลและเกิดพันธะกับออกซิเจน ทำให้โมเลกุลของแก๊ส NO_2 มีโอกาสจับผนังท่อได้ค่อนข้างยาก ประกอบกับอะตอมของโบรอนเมื่อจับกับแก๊ส NO_2 จะมีพันธะที่แข็งแรงกว่ากรณีจับกับอะตอมของไนโตรเจน ทำให้ยากต่อการคืนตัวของท่อ BCN-NTs สำหรับรายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองแสดงในตารางที่ 4.4 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ภายใต้การทดสอบของแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 310 ppm

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs

NO ₂ (ppm)	ตัวอย่าง	$\Delta R (R-R_0)$	$(R-R_0/R_0) \times 100$ (%)
100	CNTs	-0.2	-1.72
	CN-NTs	-0.3	-0.56
	BCN-NTs	-0.12	-0.58
200	CNTs	-0.24	-2.07
	CN-NTs	-0.35	-0.65
	BCN-NTs	-0.16	-0.76
300	CNTs	-0.29	-2.51
	CN-NTs	-0.45	-0.84
	BCN-NTs	-0.22	-1.04

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับ CNTs และ BCN-NTs ทั้งนี้เนื่องจาก CN-NTs มีลักษณะของพันธะในการแทรกตัวของไนโตรเจนภายในท่อในปริมาณที่สูงทำให้อะตอมไนโตรเจนช่วยในการยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของแก๊ส NO₂ ได้ดีกว่าท่อชนิดอื่น สำหรับ BCN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าต่ำ สาเหตุอาจเกิดจากปริมาณอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่แทรกตัวในท่อที่มีปริมาณที่น้อย ส่วนใหญ่อะตอมไนโตรเจนเกาะบริเวณผนังท่อ สังเกตจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ทำให้การตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ มีปริมาณต่ำ รวมทั้งอะตอมโบรอนยังไม่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมของคาร์บอนภายในท่อ โดยจะจับในรูปพันธะ B-N ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส NO₂ ลดลง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนเพื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ในการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO_2 โดยท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกเคลือบด้วยไอทางเคมี (CVD method) ในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเซ็นเซอร์เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์แต่ละชนิดในการตรวจจับแก๊ส NO_2 ภายใต้การสังเคราะห์ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของท่อถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า CNTs มีท่อขนาดเล็กและมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ มีปริมาณความเป็นท่อสูง ขณะที่ CN-NTs มีลักษณะของท่อขนาดใหญ่ และ BCN-NTs พบว่าท่อมีขนาดใหญ่ใกล้เคียงกับ CN-NTs มีลักษณะท่อโค้งงอ มีขนาดความยาวไม่สม่ำเสมอ เมื่อนำท่อทั้ง 3 ชนิดมาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายในท่อด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อเท่ากับ 47.8 ± 8.7 , 145.9 ± 11.5 และ 67.9 ± 7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้ท่อมีขนาดใหญ่ขึ้นและผนังท่อบางลงเมื่อเทียบกับ CNTs จากภาพถ่าย TEM ของ CN-NTs และ BCN-NTs แสดงให้เห็นโครงสร้างภายในท่อที่เปลี่ยนไปคือมีโครงสร้างแบบปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) มีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีสามารถวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องของท่อได้จากค่าอัตราส่วน $I(D)/I(G)$ ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.03, 1.10 และ 1.57 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงว่าการเจืออะตอมของโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนส่งผลทำให้ท่อแสดงความบกพร่องที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ CNTs และยืนยันการมีอยู่ของปริมาณธาตุโบรอนและไนโตรเจนใน CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) จากผลการวิเคราะห์ CN-NTs มีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนได้ดีกว่า BCN-NTs เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เจือจะยึดเกาะที่บริเวณผิวของท่อ ไม่สามารถแทรกตัวอยู่ภายใต้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

จากผลการทดสอบการตรวจจับแก๊ส NO_2 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 100, 200 และ 310 ppm ภายใต้อุณหภูมิห้อง พบว่า CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลงสูงสุดที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 เดียวกัน โดยท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3

ชนิด มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และมีความไม่เสถียรของการคืนตัวเกิดขึ้นในท่อ CNTs และ BCN-NTs ทั้งนี้จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊ส NO_2 ของท่อ นาโนคาร์บอน ทั้ง 3 ชนิด สาเหตุที่ CN-NTs มีความเสถียรและมีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่า CNTs และ BCN-NTs นั้น เนื่องจากการเชื่อมต่อของไนโตรเจนภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ในการทดลองนี้มีผลทำให้มีปริมาณไนโตรเจนแทรกภายในโครงสร้างของผนังท่อได้ ทำให้สามารถยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ที่ชอบยึดเกาะกับอะตอมของไนโตรเจน รวมทั้งความบกพร่องภายในท่อที่เกิดขึ้นช่วยในการยึดเกาะ สำหรับท่อ BCN-NTs ที่มีการเชื่อมทั้งอะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายใต้การสังเคราะห์ พบว่าอะตอมโบรอนและไนโตรเจนส่วนใหญ่เกาะอยู่บริเวณผนังท่อและมีปริมาณบางส่วนของไนโตรเจนที่สามารถแทรกในโครงสร้างของผนังท่อ ทำให้ความสามารถในการยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ลดต่ำลง ขณะที่ผลของความบกพร่องภายในท่อที่สูงกว่าท่อชนิดอื่น ดังนั้นในการสังเคราะห์ BCN-NTs จึงจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อ เพื่อหาสัดส่วนหรือปริมาณองค์ประกอบของโบรอนและไนโตรเจนที่เหมาะสมในการเชื่อมท่อ นาโนคาร์บอน เพื่อใช้ในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการศึกษาการเชื่อมโบรอนและไนโตรเจนภายในท่อ นาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น จำเป็นต้องมีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนและโบรอนภายในโครงสร้างของท่อ นาโนคาร์บอน ซึ่งจากการทดลองพบว่า การแทรกตัวหรือการยึดเกาะอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนเกิดขึ้นได้น้อย จำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมที่เชื่อมและควบคุมองค์ประกอบของอะตอมที่เชื่อมให้เหมาะสม สำหรับการใส่สารตั้งต้นในรูปของแข็งทำให้ค่อนข้างยากต่อการเกิดท่อ นาโนคาร์บอน อาจจำเป็นต้องพิจารณาสารตั้งต้นชนิดอื่นในการสังเคราะห์ เช่น ในรูปของเหลวหรือสารละลายทดแทน

บรรณานุกรม

9. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

1. C. H. See and A. T. Harris, Growth of carbon nanotubes via chemical vapor deposition, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 997-1012.
2. P. Ayala, R.Arenal, M. Ruemmeli, A. Rubio, T. Pichler, The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, 2010, 48, 575-586.
3. K. Raidongia, D. Jagadeesan, M. Upadhyay-Kahaly, U. V. Waghmare, S. K. Pati, M. Eswaramoorthy and C. N. R. Rao, Synthesis, structure and properties of homogeneous BC₄N nanotubes, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 83-90.
4. X.D. Bai, E. G. Wang, and J. Yu., Blue-violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 67-69.
5. L. Liao, K. Liu, W. Wang X. Bai, E. Wang, Y. Lui, J. Li, and C. Lui, Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior, *J. AM. CHEM. SOC.* 2007, 129, 9562-9563.
6. O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, and P. Lefin, *Science*, 1994, 266, 1683.
7. J. Lue, H. Li, P. Zhu, X. Lue and Y. Li, Compositd BCN/carbon fibers prepared by hot-filament chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 4963-4967.
8. W.K. Hsu, S.Y. Chu. E. Munoz-Picone. J.L. Boldu. S. Firth. P. Franchi. B.P. Robert A. Schilder. H. Terrones. N. Grobert. Y.O. Zhu. M. Terrones, M.E. McHenry. H.W. Kroto. D.R.M. Walton. Metallic behavior of boron containing carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, 572-579.
9. Z. Xu, W. Lu, W. Wang, C. Gu, K. Liu, X. Bai, E. Wang, and H. Dai, Converting metallic single-walled carbon nanotubes into semiconductors by boron/nitrogen co-doping, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 3615-3619.
10. Y. Moriyoshi, Y. Shimizu, T. Watanabe, B-C-N nanotubes prepared by a plasma evaporation method, *Thin Solid Films*, 2001, 390, 26-30.
11. D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, and K. M. Leung G. W. Zhou, Z. F. Dong, and Z. Zhang, Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 1966-1968.
12. H.A. Castillo, P.J. Arango, J.M. Vélez, E. Restrepo-Parra, G. Soto, W. De la Cruz, Synthesis and characterization of cubic BC₂N grown by reactive laser ablation, *Surf. Coat. Tech.*, 2010, 204, 4051-4056.
13. A.A. Koos, F. Dillon, E.A. Obraztsova, A. Crossley, N.Grobert, Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 2010, 48, 3033-3041.

14. S.Y. Kim, J. Park, H.C. Choi, J.P. Ahn, J. Q. Hou, and H.S. Kang, X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of BCN nanotubes, *J.AM.CHEM.SOC*, 2007, 129, 1705-1716.
15. K. Raidongia, D. Jagadeesan, M. Upadhyay-Kahaly, U.V. Waghmare, S.K. Pati, M. Eswaramoorthy, and C.N.R. Rao, Synthesis, structure and properties of homogeneous BC₄N nanotubes, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 83-90.
16. S. Suzuki, and H. Hibino, Chemical vapour deposition of boron- and nitrogen-containing grapheme thin films, *Mater. Sci. Eng. B*.2012, 177, 233-238.
17. W. Wang, Y. Bando, C. Zhi, W.Fu, E. Wang, and D. Golberg, Aqueous noncovalent functionalization and controlled near-surface carbon doping of multiwalled boron nitride nanotubes, *J. AM. CHEM. SOC.*, 2008, 130, 8144-8145.
18. J. Zhao, A. Buldum, J.Han, and J.P. Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology*, 2002,13, 195-200.
19. Y. Huang, J. Gao, and R. Liu, Structure and electronic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 2000, 113, 251-255.
20. Y. Zhong, M. Jaidanm, Y. Zhang, G. Zhang, H. Liu, M.I. Ionescu, R. Li, X. Sun, H. Abou-rachid, and L-S. Lussier, *J. Phys. Chem. Solids*. 2010,71, 134-139.
21. S. Peng, and K. Cho. Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors, *Nano Lett*. 2003, 3, 513-517.
22. R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang, and C. Lui, Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde, *J. Phy. Chem. B.*, 2006, 110, 18267-18271.
23. Y.K. Yap, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*, New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009, 6, 208.
24. J.J. Adjizian, R. Leghrib, A.A. Koos, I. Suarez-Martinez, A. Crossley, P. Wagner, N. Grobert, E. Llobet, and C.P. Ewels, Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection, *Carbon*, 2014, 66, 662-673.
25. S. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y. Xue, D. Yu, and L. Dai, Vertically aligned BCN nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: a synergetic effect by Co-doping with boron and nitrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 1-6.
26. K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, and D.H. Fairbrother, Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces, *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396, 1003–1014.
27. A. Bratt and A.R. Barron, XPS of carbon nanomaterials, *OpenStax-CNX module: m34549*, 2011, 1-16.

28. X. Feng, N. Dementev, W. Feng, R. Vidic, and E. Borguet, Detection of low concentration oxygen containing functional groups on activated carbon fiber surfaces through fluorescent labeling, *Carbon*, 2006, 44, 1203–1209.
29. P.P. Pal, T. Larionova, I.V. Anoshkin, H. Jiang, M. Nisula, A.A. Goryunkov, O.V. Tolochko, M. Karppinen, E.I. Kauppinen, and A.G. Nasibulin, Dry functionalization and doping of single-walled carbon nanotubes by ozone, *J. Phys. Chem.*, 2015, 119, 27821–27828.
30. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, and A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, 1997, 35, 1799–1810.
31. S.R. Kelemen, M.L. Gorbaty, and P.J. Kwiatek, Quantification of nitrogen forms in coals, *Energieia*, 1995, 6, 1–5.
32. K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi, A. Knop-Gericke, R. Schloglc, and P. Atanassov, Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 2539–2541.
33. G. Bepete, D. Voiry, M. Chhowalla, Z. Chiguvare, and N.J. Coville, Incorporation of small BN domains in graphene during CVD using methane, boric acid and nitrogen gas, *Nanoscale*, 2013, 5, 6552–6557.