



รายงานการวิจัย

โครงการวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี
ด้วยความร้อน

Synthesis of Carbon Nanotubes on Catalyst by Thermal Chemical Vapor Deposition
Method

คณะผู้วิจัย

- | | |
|----------------|--------|
| 1. นายอุดมเดช | ภักดี |
| 2. ผศ.สันติภาพ | สระบัว |
| 3. นายอภิชาติ | พองปลา |
| 4. ดร.ฉัตรชัย | พะวงษ์ |

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล
กรุงเทพ

งบประมาณผลประโยชน์ ปี พ.ศ. 2557
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ในงานวิจัยนี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณผลประโยชน์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ สาขาการศึกษา กลุ่มทั่วไป (วิทยาศาสตร์) ปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่ให้คำปรึกษา และสนับสนุนในการดำเนินโครงการวิจัย ให้สำเร็จ ลุล่วง เป็นไปด้วยความเรียบร้อย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์สันติภาพ สระบัว หนึ่งในผู้ร่วมวิจัย ในบทบาทหัวหน้าภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ในการสนับสนุนที่สำคัญยิ่ง ให้การวิจัยครั้งนี้สำเร็จ ลุล่วง เป็นไปด้วยความเรียบร้อย ตามกำหนดเวลา

ขอขอบพระคุณ ดร.ครรชิต กำลังกล้า นักวิจัยพี่เลี้ยง ที่ให้คำปรึกษา ติดตาม และแนะนำตลอดจนช่วยเหลือในการตรวจแก้ไขรายงานการวิจัยให้สำเร็จ ลุล่วง เป็นไปด้วยความเรียบร้อย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์นพพล สุทธิศิริ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้สถานที่ห้องปฏิบัติการวัสดุระดับนาโนเมตร ที่อยู่ในความรับผิดชอบและกำกับดูแล

ขอขอบคุณ คุณจิตติ จิตะปุระ นักศึกษาระดับปริญญาเอก สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บตัวอย่าง และเสียสละเวลาให้คำปรึกษาในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ขอขอบคุณ ผู้ร่วมวิจัยทุกท่านที่เสียสละกำลังกาย และให้กำลังใจ ในการดำเนินการวิจัยครั้งนี้ สำเร็จ ลุล่วง เป็นไปด้วยความเรียบร้อย ตามกำหนดเวลา

บทคัดย่อ

ผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, นิกเกิลและเหล็ก ที่มีต่อท่อนาโนคาร์บอน ถูกตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ตัวอย่างถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของแก๊สอะเซทิลีนที่ 0.5 บาร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนคาร์บอนเรียงลำดับจากมากไปน้อยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์, เหล็ก และนิกเกิล ความเป็นผลึกและปริมาณของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะมีค่าสูงกว่าเมื่อสังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ พิจารณาของโหมดย่านการสั่นวงรีและภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยืนยันการเป็นโพรงของท่อนาโนคาร์บอน จากผลดังกล่าวระบุได้ว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ปริมาณ และความเป็นผลึกสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนถูกควบคุมได้โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Abstract

Effects of cobalt, nickel and iron catalyst on carbon nanotubes (CNTs) were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform Raman spectrometer (FT-Raman). The samples were prepared by thermal chemical vapor deposition (CVD) method at 780 °C under pressure of acetylene gas (C_2H_2) at 0.5 bar. The average diameter of CNTs followed the sequence of Co, Fe and Ni catalyst. The crystallinity and the yield of CNTs synthesized from Ni catalyst were higher than that from Fe or Co catalyst. The Raman peak of radial breathing mode (RBM) region and the TEM images highlighted the hollow tubes of CNTs. The results indicated that the diameter, the yield and the crystallinity for synthesis of carbon nanotubes were manipulated by the selection of the catalyst.

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

บทที่		หน้า
1	บทนำ	1
2	การทบทวนวรรณกรรม	5
3	เนื้อหาการวิจัย	14
4	ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์	18
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	35
	บรรณานุกรม	37
	ภาคผนวก	41

สารบัญตาราง (List of Tables)

ตารางที่		หน้า
1	แสดงแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	15
2	พารามิเตอร์ ที่หาได้จากระนาบ (002) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน โดย $\Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_s$ และ $\Delta d_{002} = d_{002} - d_{002s}$	29
3	พารามิเตอร์การเลื่อนรามาน (Raman Shift) ของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูรีเยร์ ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์	33
4	พารามิเตอร์ความเข้มของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูรีเยร์ ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์	33
ตารางผนวกที่		
1	แสดงตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล	41

สารบัญภาพ (List of Illustrations)

ภาพที่		หน้า
1	แสดงโครงสร้างของธาตุคาร์บอนแบบต่างๆ (ก) เพชร (ข) แกร์ไฟต์ (ค) ฟูลเลอรีน และ (ง) ท่อนาโนคาร์บอน	5
2	แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น	6
3	แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกร์ไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว	7
4	คุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน (ก) อาร์มแชร์ (ข) ซิกแซก	8
5	ไดอะแกรมแสดงระบบการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้วิธีการ Thermal CVD	14
6	แสดงกรอบแนวคิดการออกแบบในการทำวิจัยนี้	17
7	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 1)	18
8	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 2)	19
9	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิล ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 1)	20
10	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิล ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 2)	20

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
11	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็ก ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 1)	21
12	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็ก ความหนา 20 nm (บริเวณที่ 2)	22
13	กราฟแสดงการเปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs บนตัวเร่งปฏิกิริยา	22
14	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ กำลังขยาย 3000 เท่า	23
15	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล กำลังขยาย 3000 เท่า	24
16	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก กำลังขยาย 3000 เท่า	24
17	กราฟแสดงการเปรียบเทียบจำนวนของ CNTs ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ บนตัวเร่งปฏิกิริยา	25
18	แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ ความหนา 20 nm	26
19	แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิล ความหนา 20 nm	26

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็ก ความหนา 20 nm	27
21	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ความหนา 20 nm	28
22	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิลความหนา 20 nm	28
23	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาฟิล์มเหล็กความหนา 20 nm	29
24	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์ม โคบอลต์ความหนา 20 nm	31
25	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์ม นิกเกิลความหนา 20 nm	32
26	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์ม เหล็กความหนา 20 nm	32
ภาพผนวกที่		
1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5600 LV ผลิต โดยบริษัท JEOL	42

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-1220 ผลิต โดยบริษัท JEOL	42
3	เครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer	43



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (List of Abbreviations)

AFM = กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope)

CNTs = ท่อนาโนคาร์บอน

MWCNTs = ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

SEM = กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

SWCNTs = ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

TEM = กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

Thermal CVD = การตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

XRD = เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

คำอธิบายอักษรย่อ

FWHM = full width at half maximum

RBM = radial breathing mode

sccm = standard cubic centimeters per minute

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การพัฒนานาโนเทคโนโลยีได้สร้างสิ่งที่น่าสนใจอย่างมากในโลกของวัสดุศาสตร์ เหตุผลหลักที่วิทยาศาสตร์นาโนได้รับความสนใจมากขึ้นมี 2 ประการ คือ นาโนเทคโนโลยีเป็นรากฐานของกระบวนการย่อส่วน (miniaturization) เป็นกระบวนการสำคัญของการพัฒนาในระดับอุตสาหกรรม อีกประการหนึ่งคือนาโนเทคโนโลยีสามารถแสดงให้เห็นว่าสิ่งประดิษฐ์ใหม่ๆ นั้นจะสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ครบถ้วนก็ต่อเมื่อมันสามารถแสดงคุณสมบัติที่สมบูรณ์แบบหลายๆ อย่างออกมาได้ถึงระดับของโลกแห่งมิติที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร นาโนเทคโนโลยีมีความสำคัญต่อการปรับใช้ให้เป็นประโยชน์สู่ระดับอุตสาหกรรมได้ในวงกว้าง โดยเฉพาะอุตสาหกรรมประเภทไมโครอิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุศาสตร์ โดยคาดว่าอีกไม่กี่ปีข้างหน้ายุคของวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ เทคโนโลยีนาโนชีวภาพ (nanobiotechnology) จะมีบทบาทสำคัญ

วัสดุที่ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกในสาขานาโนเทคโนโลยี คือ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes; CNTs) ทั้งนี้เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอน เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร มีคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างจากวัสดุอื่น กล่าวคือ เป็นได้ทั้งสารกึ่งตัวนำและตัวนำไฟฟ้า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีการสังเคราะห์และลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน อีกทั้งมีความสามารถเป็นตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด (superconductor) ได้อีกด้วย คุณสมบัติที่พิเศษเหล่านี้สามารถนำมาสร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์ ทางนาโนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น คอมพิวเตอร์ขนาดเล็กเท่ากับเมล็ดข้าว ที่มีความสามารถเทียบเท่ากับคอมพิวเตอร์ในปัจจุบันได้ นอกจากนี้ท่อนาโนคาร์บอนยังมีคุณสมบัติเชิงกล และเชิงเคมีที่ดีมากอีกด้วย กล่าวคือ มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กถึง 50 เท่า แต่มีน้ำหนักแค่ 1/6 ของเหล็กเท่านั้น มีคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดีกว่าเพชร มีความสามารถในการกักเก็บแก๊ส เป็นต้น ดังนั้นการศึกษาวิจัยท่อนาโนคาร์บอนจึงเป็นความหวังของการพัฒนาอุตสาหกรรมในแขนงต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น อิเล็กทรอนิกส์ พลังงาน วัสดุ เคมี หรือแม้กระทั่ง เกษกรรม และการแพทย์

หลังจากการค้นพบท่อนาโนคาร์บอนในปี ค.ศ.1991 เป็นต้นมา นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลก ต่างทำการศึกษาคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน ตลอดจนถึงวิธีการสังเคราะห์ วิธีการ

นำไปใช้ และการประยุกต์อย่างมากมาย จากการสำรวจพบว่า วารสารทางวิชาการ และสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีจำนวนเพิ่มขึ้นทุกปี โดยสิทธิบัตรทางด้านการสังเคราะห์มากที่สุดถึง 41% การประยุกต์ไปด้านอุปกรณ์ 25% การกักเก็บพลังงาน 13% ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ 9% อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ 6% และการประยุกต์เพื่อใช้เป็นตัวตรวจรับ (sensor) 3% แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอน สามารถจะนำมาประยุกต์ใช้ในหลายๆสาขา และเป็นความหวังของการพัฒนาอุตสาหกรรมต่างๆ

ในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes, CNTs) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในสาขาเทคโนโลยี เนื่องจากสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบคล้ายโลหะและสารกึ่งตัวนำ อีกทั้งยังอาจแสดงสมบัติตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีความเป็นไปได้ด้วยการเติมสารเจือปนอย่างเข้าไป ในการประยุกต์สามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์ ไดโอด และตัวนำยิ่งยวดที่ทำจากท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว (single walled carbon nanotubes, SWCNTs) เป็นต้น เนื่องด้วยท่อนาโนคาร์บอนมีน้ำหนักเบาและมีค่าความยืดหยุ่นสูง ไม่แตกหักง่ายและยังสามารถหดตัวโค้งงอได้เหมือนสปริง จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์อื่นได้อีกมากมาย เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบในรถยนต์ เครื่องบิน หรือแม้กระทั่งใช้ทำเสื้อเกราะกันกระสุน เป็นต้น

วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีอาร์กดิสชาร์จ (arc discharge) วิธีระเหิดด้วยแสงเลเซอร์ (laser vaporization) วิธีอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) และวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี (chemical vapor deposition, CVD) เป็นต้น โดยวิธีการที่ได้รับความนิยม คือ วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัตถุที่เราสนใจได้ การควบคุมปริมาณ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน สามารถทำได้โดยควบคุมสภาวะแวดล้อมในการสังเคราะห์ เช่น ความดัน อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยรูปร่างที่ต่างกันของท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้คุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนแตกต่างกันด้วย

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ซึ่งสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ฟิล์มบางเหล็ก (thin iron film) ฟิล์มบาง

นิกเกิล (thin nickel film) และฟิล์มบางโคบอลต์ (thin cobalt film) โดยฟิล์มบางที่ใช้ ถูกเคลือบโดยเทคนิคดีซี-สเปตเตอริง (DC-sputtering) ศึกษาอิทธิพลที่มีต่อรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอน ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) และ ศึกษาพันธะเคมีและยืนยันความเป็นท่อของท่อนาโนคาร์บอนด้วย เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Raman spectrometer; FT-Raman spectrometer)

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
2. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ได้แก่ ฟิล์มบางของ เหล็ก นิกเกิล และโคบอลต์
2. ลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง โดยตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน ความเป็นผลึกศึกษาจากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และยืนยันความเป็นท่อกลวงของคาร์บอนด้วย เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

3. ระบุตัวแปรควบคุม

ชนิดของแก๊สที่ใช้ในการสังเคราะห์	ได้แก่	อะเซทิลีน ไฮโดรเจน และ ฮีเลียม	
อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน	เท่ากับ	150	sccm
อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน	เท่ากับ	200	sccm
อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม	เท่ากับ	30	sccm
ความหนาของฟิล์มบางตัวเร่งปฏิกิริยา	เท่ากับ	20	นาโนเมตร
อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	เท่ากับ	780	องศาเซลเซียส
ความดันที่ใช้ในการสังเคราะห์	เท่ากับ	0.5	บาร์
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์	เท่ากับ	30	นาที

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เมื่อทำงานวิจัยแล้วเสร็จ จะสามารถตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารระดับชาติ หรือระดับนานาชาติได้ และนำองค์ความรู้ที่ได้ไปต่อยอดความคิด เพื่อศึกษาวิจัยในขั้นสูงและนำไปประยุกต์ใช้งาน

แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย

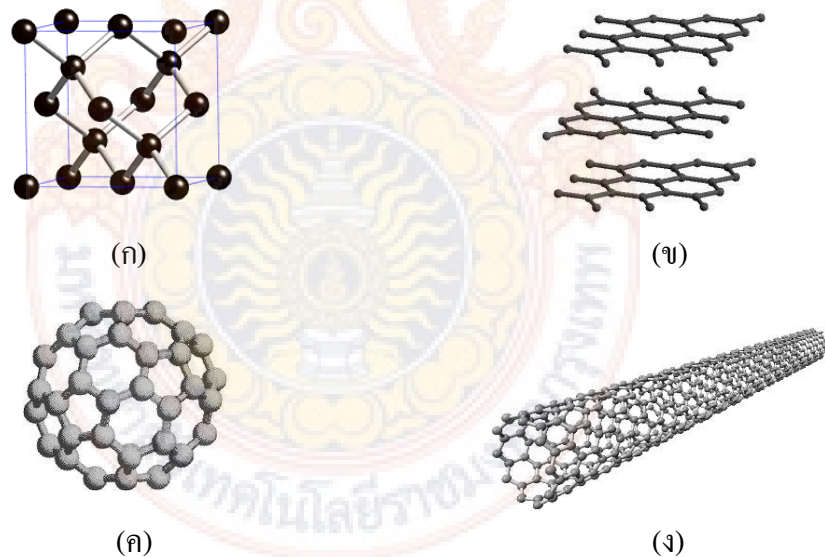
นำผลงานวิจัยนำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับชาติ หรือระดับนานาชาติ เพื่อแลกเปลี่ยนองค์ความรู้ระหว่างนักวิจัยที่ศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

การค้นพบท่อนาโนคาร์บอน

ธาตุที่มีความสำคัญและมีคุณประโยชน์อย่างมหาศาลต่อมนุษย์ชาติหนึ่ง คือ ธาตุคาร์บอน นอกจากจะเป็นองค์ประกอบสำคัญของสิ่งมีชีวิตทุกชนิดแล้ว คาร์บอนยังเป็นที่รู้จักในแง่ของการถูกนำมาใช้ประโยชน์ ในด้านที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมากมาย โดยเป็นที่ทราบกันดีถึงคุณสมบัติด้านความแข็งแรงของธาตุคาร์บอน ที่ได้ชื่อว่าเป็นธาตุที่แข็งแกร่งที่สุดในโลก (โครงสร้างแบบเพชร) คาร์บอนจึงถูกนำมาใช้ผลิต หรือผสมกับวัสดุอื่นๆ เพื่อผลิตเครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีความแข็งแรงและทนทานสูง นอกจากนี้ ด้วยคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคาร์บอน เช่น สภาพนำไฟฟ้าที่ดี (โครงสร้างแบบแกรไฟต์) ทำให้คาร์บอนถูกเลือกให้เป็นองค์ประกอบสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ มากมาย



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างของธาตุคาร์บอนแบบต่างๆ (ก) เพชร (ข) แกร์ไฟต์ (ค) ฟูลเลอรีน และ (ง) ท่อนาโนคาร์บอน

ที่มา: Meyyappan (2005)

ท่อนาโนคาร์บอนถูกค้นพบในปี ค.ศ.1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ประเทศญี่ปุ่นที่ชื่อ Sumio Iijima ผู้เชี่ยวชาญเกี่ยวกับการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน Iijima สนใจในงานวิจัยของ

Kratschmer – Huffman ซึ่งสังเคราะห์ฟูลเลอรีน โดยเป็นโครงสร้างคาร์บอนลักษณะทรงกลม ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม Iijima สังเคราะห์ฟูลเลอรีน ด้วยวิธีปล่อยกระแสไฟฟ้า ชนิดกระแสตรงระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจากแท่งแกรไฟต์ หรือเรียกว่า วิธีดีซี-อาร์กดิสชาร์จ (DC-arc discharge) สังเกตเห็นก้อนเขม่าสีดำบริเวณผิวหน้าแท่งแกรไฟต์ขั้วแคโทด และนำก้อนเขม่า นั้น มาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าเป็นอัญรูปแบบใหม่ของคาร์บอน โดยมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวง

หลังจากนั้น Iijima ได้นำเสนอสิ่งที่ค้นพบในวารสารทางวิทยาศาสตร์ Nature และต่อมาก็เป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก โดยท่อนาโนคาร์บอนที่ค้นพบมีผนังซ้อนกัน เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 23 นาโนเมตร

ประเภทของท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

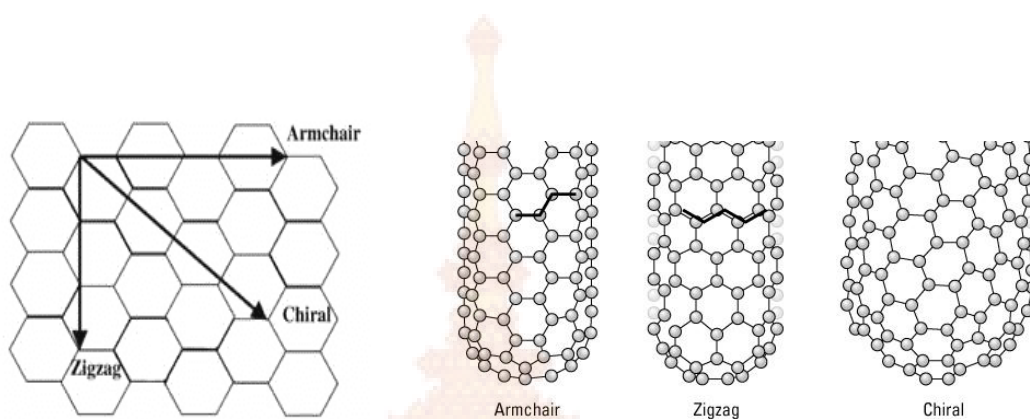
ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น เกิดจากการซ้อนกันหลายๆชั้นของผนังท่อ โดยแต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของ MWCNTs นั้นมีขนาดตั้งแต่ 2 นาโนเมตรจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร



ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

ที่มา: Ebbesen (1994)

ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง ซึ่งเหมือนการม้วนแผ่นแกรไฟต์ชั้นเดียวให้เป็นท่อทรงกระบอก โครงสร้างของ SWCNTs สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามลักษณะการม้วน ซึ่งได้แก่ อาร์มแชร์ (armchair), ซิกแซก (zigzag) และ ไครอล (chiral) แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกรไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

ที่มา: Dresselhaus และคณะ (1995)

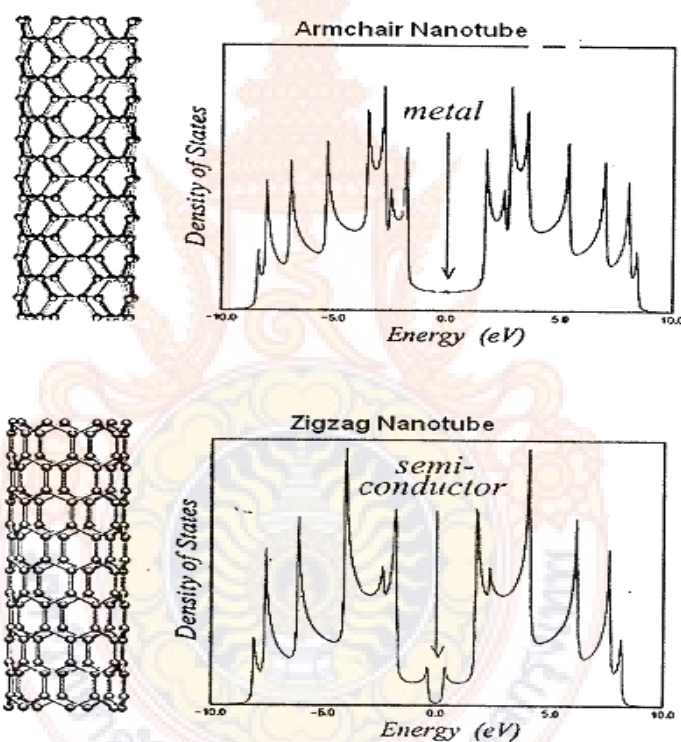
คุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

คุณสมบัติทั้งเชิงกลและไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนนั้น จะสามารถควบคุมได้ด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อและทิศทางการเรียงตัวของวงแหวนหกเหลี่ยม ที่ทำมุมไครอลเทียบกับแกนของท่อ ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีคุณสมบัติที่เป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้กระทั่งว่าจะแสดงสมบัติ ตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีความเป็นไปได้ด้วยการเติมสารเจือปนอย่างเข้าไป

โครงสร้างท่อที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบขนาดและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนสมบัติเชิงกลหรือโมดูลัสของยังวัดได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope, AFM) ค่าที่วัดได้จะอยู่ในช่วงของ 1×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร และค่าความทนแรงดึง (tensile strength) มีค่าอยู่ในช่วง 2×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร

การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า สามารถทำได้โดยการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งพบว่าค่าความนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบไม่ต่อเนื่อง (quantized conductance) ก็จะแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบโลหะและสารกึ่งตัวนำ ตามภาพที่ 4

สมบัติเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอน คือ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อในสภาวะสุญญากาศได้ เมื่อวางอยู่ในสนามไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนัก ประมาณ 1-3 โวลต์ ที่ระยะห่าง 1 มิลลิเมตร แต่สำหรับปลายที่เป็นขั้วโมลิบดีนัม (molybdenum) ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 50-100 โวลต์



ภาพที่ 4 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน (ก) อาร์มแชร์ (ข) ซิกแซก

ที่มา: Wildoer และคณะ (1998)

การทบทวนวรรณกรรม

ในปีค.ศ.1991 Iijima ค้นพบท่อนาโนคาร์บอนเป็นคนแรก โดยแรกเริ่ม Iijima สนใจในงานวิจัยของ Kratschmer – Huffman ที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ Fullerene ซึ่งเป็นอัญรูป (Allotrope) ชนิดหนึ่งของคาร์บอน นอกเหนือจากแกรไฟต์และเพชร Iijima สังเคราะห์ Fullerene โดยวิธีจ่ายความต่างศักย์ให้เกิดกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้า Iijima สังเกตเห็นก้อนเขม่าสีดำที่บริเวณผิวหน้าขั้วลบ ซึ่งเดิมคิดว่าเป็นขยะ Iijima ได้นำก้อนเขม่านั้นมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าก้อนเขม่านั้นประกอบด้วยท่อขนาดเล็กรวมกันอยู่รวมกัน เส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ในระดับนาโนเมตร และผนังของท่อมีลักษณะซ้อนๆกันอยู่

ในปีค.ศ. 1993 Ajayan และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีปล่อยกระแสไฟฟ้ากระแสตรงระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยที่ขั้วแคโทดเป็นแท่งแกรไฟต์ และขั้วแอโนดเป็นแท่งแกรไฟต์ผสมโอบอลต์ ซึ่งทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ถึง 2 นาโนเมตร และยังพบว่าความดันภายในภาชนะเตรียม และปริมาณโอบอลต์ที่ผสมบริเวณขั้วบวก มีผลต่อลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่ความยาว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและการก่อตัวเป็นกลุ่มก้อนที่แตกต่างกัน

ในปีค.ศ. 1996 Hermadi และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ และดำเนินการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมากและมีดำหนีน้อย อยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนบนตัวรองรับ

ในปี ค.ศ. 1997 Hermadi และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโอบอลต์และใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ และทำการเปลี่ยนสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่การเปลี่ยนแปลงค่า pH ในการตกตะกอนโอบอลต์อะซิเตต (Cobalt Acetate) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันและเวลาในการเตรียม และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ศึกษาไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้ได้ลักษณะท่อทรงกระบอกที่ตรงและเป็นเกลียว

ในปี ค.ศ.1998 Ren และคณะ สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสะสมไอเชิงเคมีได้สำเร็จ ซึ่งวิธีการนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัตถุที่เราสนใจได้

ในปี ค.ศ.1999 Salvétat และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD และวิธีอาร์กคิสซาร์จซึ่งพบว่า วิธีอาร์กคิสซาร์จการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนจะเป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagon) ซึ่งเป็นการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และค่าโมดูลัสของยัง (Young's Modulus) ของท่อ สูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ซึ่งมีคาน์ และมิโครงสร้างแบบห้าเหลี่ยม (pentagon) และ เจ็ดเหลี่ยม (heptagon)

ในปี ค.ศ.2001 Noury และคณะ สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นลวดทรงกระบอกโดยใช้วิธี CVD ที่ความดันบรรยากาศได้สำเร็จ โดยเส้นลวดที่จะใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนต้องทำการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) หรือโคบอลต์ (Co)

ในปี ค.ศ. 2001 Lee และ Park ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะคล้ายไม้ไผ่ (Bamboo-Like Shape) และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายของท่อ

ในปี ค.ศ. 2001 Marangoni และคณะ ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นโดยใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 600 ถึง 950 องศาเซลเซียส โดยมีไอออนเพนตะคาร์บอนิล $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกเท่ากับ 80 และ 40 นาโนเมตรตามลำดับ

ในปี ค.ศ.2002 H. Hongo และคณะ ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว โดยสังเคราะห์บนพลอยสีน้ำเงิน (Sapphire) ที่ฉาบฟิล์มบางเหล็กได้สำเร็จ โดยดำเนินการที่ความดันต่ำ ที่มีค่า 4×10^{-6} ทอร์ (Torr) และที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียส

ในปี ค.ศ.2002 Cheol Jin Lee ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธี CVD โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยมีผลต่ออัตราการเติบโต (Growth Rate) และเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน โดยที่อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มนิกเกิล มีค่าเร็วที่สุด และ รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และเหล็ก มีอัตราการเติบโตช้ากว่าตามลำดับ ในส่วนของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ บนฟิล์มเหล็กจะมีขนาดที่ใหญ่ที่สุด รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และนิกเกิลมีขนาดเล็กลงตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2003 Emmenegger และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็ก โดยใช้โอลูมิเนียมเป็นตัวรองรับ และใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน ในการสังเคราะห์ พบว่าความยาวของท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถควบคุมได้ โดยขึ้นกับอุณหภูมิ และอัตราส่วนของอะเซทิลีนและไนโตรเจน ที่ใช้ในการดำเนินการสังเคราะห์

ในปี ค.ศ.2004 S.A.Moshakayov และคณะ สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD แบบพลาสมาที่ความดันต่ำ (Low Pressure Plasma Enhanced CVD) และที่อุณหภูมิสูง 500 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำเร็จ และใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

ในปี ค.ศ.2004 Perez-Cabero และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส บนฟิล์มบางเหล็ก นิกเกิลและโคบอลต์ ที่ฉาบลงบนซิลิกา โดยดำเนินการที่อุณหภูมิคงที่ และผ่านแก๊สไนโตรเจนในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะต่าง ๆ กันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าเมื่อใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนที่มีความสมบูรณ์และมีตำหนิน้อยกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหรือโคบอลต์

ในปี ค.ศ.2005 Chunsheng Du และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าดำเนินการในอุณหภูมิที่ต่ำจะทำให้ท่อนา

โนคาร์บอน มีคำนิยามและรอยแตกกว้างมากกว่าในการดำเนินการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

ในปี ค.ศ. 2006 Huaping และคณะ ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และพบว่ามุมในการฉาบฟิล์มบาง ซึ่งหนาประมาณ 5 นาโนเมตร มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยพบว่าถ้าวางแผ่นรองรับเป็นมุม 30 องศา กับทิศทางการตกลงมาสะสมไอตัวเร่งปฏิกิริยาในการสเปตเตอริง (Sputtering) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กและมีขนาดสม่ำเสมอ และเมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน จะทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่มีความบริสุทธิ์สูงและคำนิยามน้อย

ในปี ค.ศ. 2006 Jiang และคณะ ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กสังเคราะห์ด้วยวิธี Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20 นาโนเมตร ที่เกิดจากการผสมของแก๊สอะเซทิลีน กับไฮโดรเจน และเมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาด้วยเครื่อง X-Ray Photoelectron Spectroscopy พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ มีพันธะโควาเลนต์ ระหว่าง C-H และพันธะระหว่าง Fe-C

ในปี ค.ศ. 2007 Mariano Escobar และคณะ ศึกษาและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นโดยใช้อุณหภูมิบนแผ่นรองรับ SiO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 690 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีน โดยพบว่า เมื่อใช้ปริมาณของแก๊สอะเซทิลีนปริมาณมากก็จะมีการสังเคราะห์ของท่อนาโนคาร์บอนเป็นปริมาณมากขึ้นด้วย

ในปี ค.ศ. 2007 J.L. Kang และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและอิตเทรียม (Yttrium) บนผงทองแดง ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนแบบเส้นตรงจะสังเคราะห์บนอนุภาคทองแดง และมีท่อนาโนคาร์บอนเดิบท่อนกึ่งนาโนคาร์บอนระดับนาโนเมตร (carbon nanospheres)

ในปี ค.ศ. 2008 Carole E. Baddour และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนแผ่นรองรับโลหะไม่เป็นสนิมโดยใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงความร้อน ซึ่งแผ่นรองรับทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการช่วยการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนจึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

ในปี ค.ศ. 2009 Paula Queipo และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวโดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า โดยทั่วไปแล้วท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.7 นาโนเมตร แต่ในการวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย มากกว่า 4.5 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2011 S.M. Kim และ L. Gangloff สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 – 600 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีน บนแผ่นรองรับ AlCu, Cu, Ag, Ta และ NiV พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยขั้นตอนที่สำคัญคือ การก่อเกิดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความยาวของท่อนาโนคาร์บอน

ในปี ค.ศ. 2012 Fan Zhao และคณะ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 1038 เคลวิน พบว่า สามารถควบคุมความยาว และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน โดยการควบคุมขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ซึ่งในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความยาวมากกว่า 10 ไมโครเมตร และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 25 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2013 Ok Hyoung Lee และคณะ ศึกษาการเติบโตแบบทุติยภูมิ (secondary) ของท่อนาโนคาร์บอนบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนอีกชั้น โดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา FePt พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนเติบโตและยึดติดกันเป็นลักษณะโครงข่าย (network)

ในปี ค.ศ. 2013 S. ChandraKishore และ A. Pandurangan ศึกษาและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนรูปร่างตัว Y (Y-shaped) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/AlPO₄ โดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน การเตรียม AlPO₄ ใช้วิธีการตกตะกอนของสารละลาย และผสมอนุภาคเหล็ก 3% ของน้ำหนักรวม สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่า สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนรูปร่างตัว Y ได้

บทที่ 3

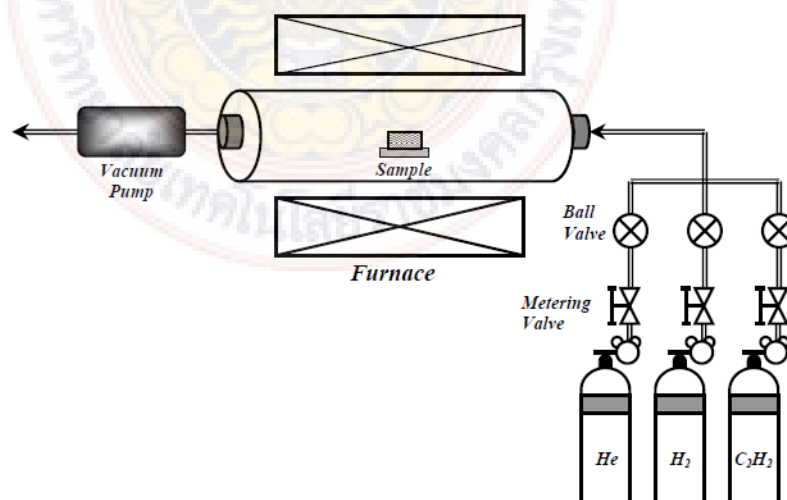
เนื้อหาการวิจัย

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ดำเนินงานโดยเริ่มจากศึกษาวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และเลือกวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสม (Thermal CVD) โดยคำนึงถึงวัสดุและอุปกรณ์ที่หน่วยงานผู้วิจัยและผู้ร่วมวิจัยมี ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงาน และปริมาณของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ หลังจากนั้นดำเนินการศึกษาและวิเคราะห์คุณสมบัติด้านกายภาพต่างๆ ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกล และคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน และสรุปผลเงื่อนไข หรือปัจจัยที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเพื่อให้ได้ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด

ขั้นตอนในการดำเนินการสังเคราะห์ CNTs

1. เตรียมตัวอย่างโดยการเคลือบฟิล์มบาง (นิกเกิล, โคบอลต์ และเหล็ก) ลงบนแผ่นรองรับควอตซ์ และแผ่นโลหะไม่เป็นสนิม โดยใช้ความหนาของฟิล์มบาง 20 nm
2. ดำเนินการสังเคราะห์ในระบบ Thermal CVD ดังภาพที่1 โดยใช้อุณหภูมิ 780 °C ที่ความดัน 0.5 bar



ภาพที่5 โคอะแกรมแสดงระบบการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้วิธีการ Thermal CVD

การออกแบบการวิจัย

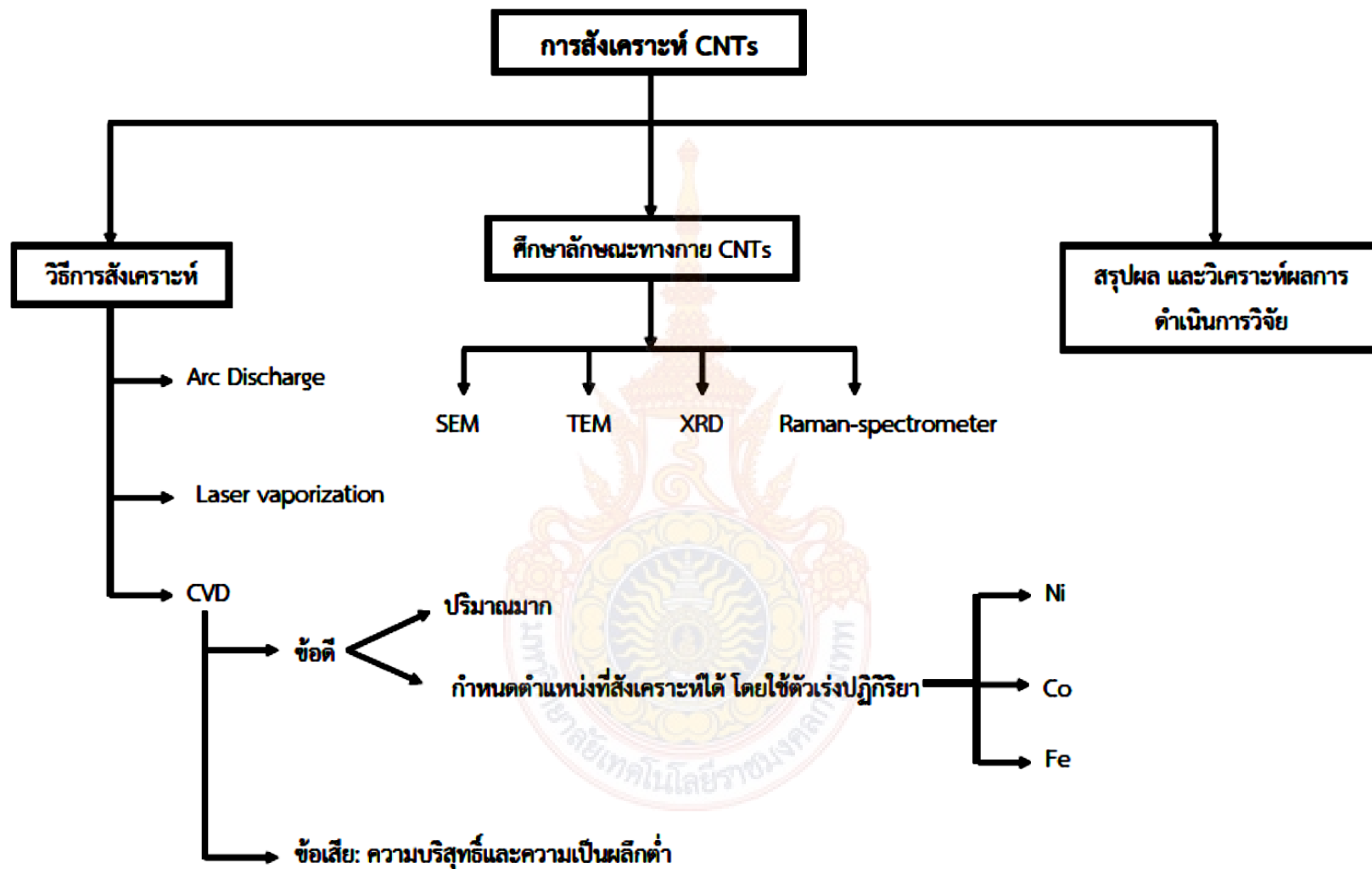
จากการศึกษาทฤษฎี และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง พบว่าการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน มีข้อดีคือค่าใช้จ่ายในการเตรียมระบบไม่สูงมากนัก อีกทั้งยังสามารถกำหนดตำแหน่งในการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนตามที่ต้องการได้ (โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) แต่ข้อเสียก็คือความเป็นผลึกของท่อนานาโนคาร์บอนจะน้อยกว่าการสังเคราะห์โดยวิธีอื่น แต่เมื่อพิจารณาถึงงบประมาณ อุปกรณ์และวัสดุที่เอื้ออำนวยต่อการสังเคราะห์วิธีการที่เหมาะสมที่สุดก็คือ วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งมีผลต่อการสังเคราะห์โดยวิธีดังกล่าว และลักษณะทางกายภาพต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ก็มีลักษณะที่ต่างกันด้วย ดังนั้น จึงกำหนดตัวแปรต้น และตัวแปรตาม ดังนี้

ตัวแปรต้น : ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (ฟิล์มบาง นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก)

ตัวแปรตาม : ปริมาณ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

ตัวแปรควบคุม: ชนิดของแก๊ส อัตราการไหลของแก๊ส ความหนาของฟิล์มบางตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดันในการสังเคราะห์ เวลาในการสังเคราะห์



ภาพที่ 6 แสดงกรอบแนวคิดการออกแบบในการทำวิจัยนี้

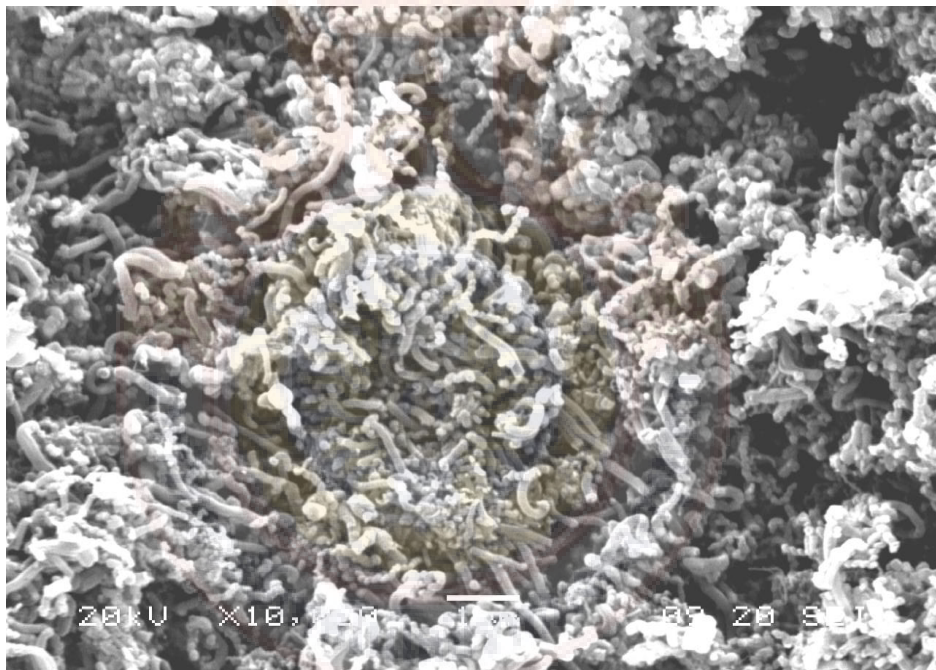
บทที่ 4

ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์

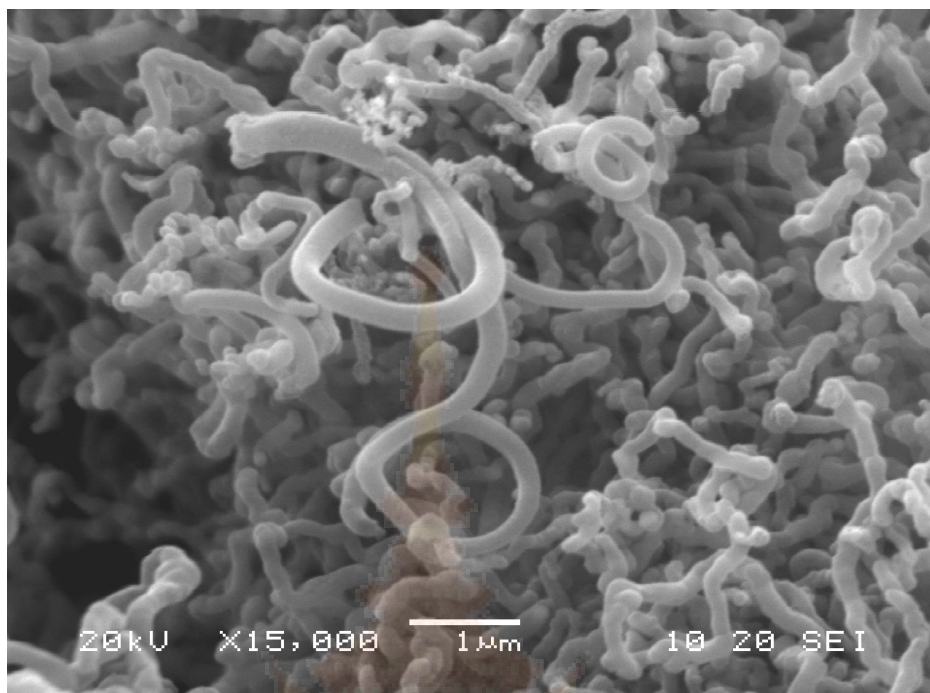
การศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การตรวจสอบเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

เขม่าสีดำที่สังเคราะห์บนฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาจะหนาและมีปริมาณมากกว่า เขม่าบริเวณอื่น แต่จะไม่ยึดติดแน่นมากสามารถหลุดออกจากพื้นผิวตัวอย่างได้ง่าย ดังนั้นการเก็บตัวอย่างจึงต้องใช้ความระมัดระวังเมื่อนำตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) แสดงดังภาพ

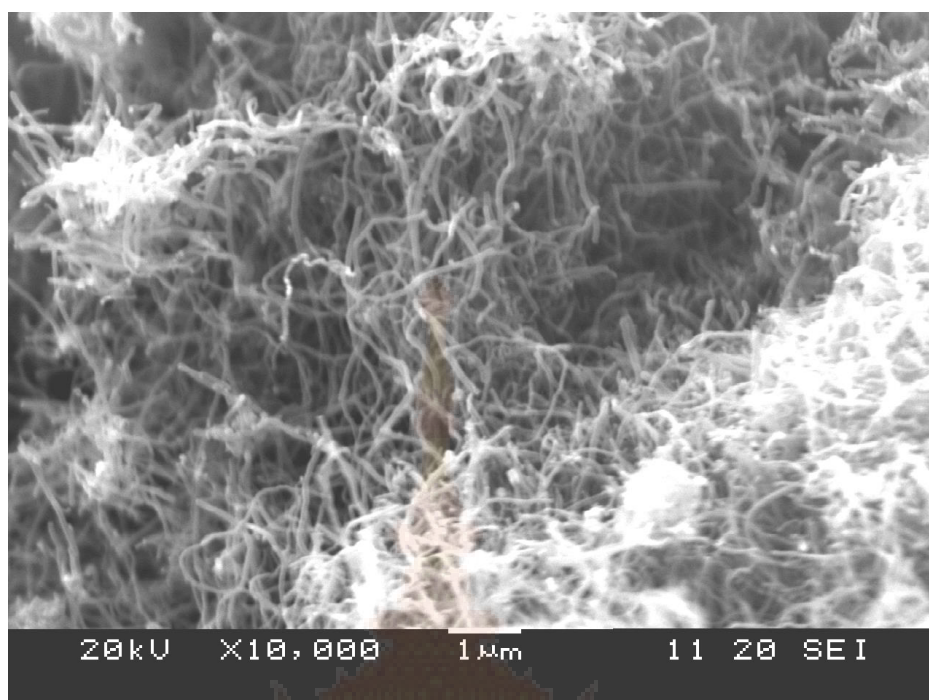


ภาพที่ 7 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ความหนา 20 nm (บริเวณที่1)

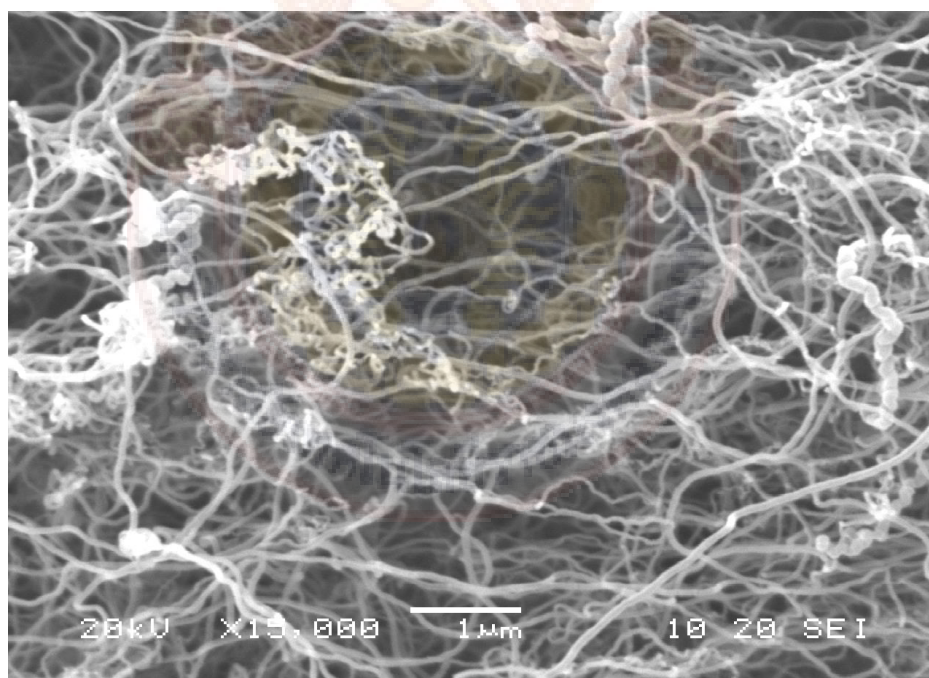


ภาพที่ 8 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ความหนา 20 nm (บริเวณที่2)

ภาพที่ 7 และ ภาพที่ 8 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 15,000 เท่า ของท่อ นาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ความหนา 20 นาโนเมตร สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 bar โดยใช้แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) ที่มีอัตราการไหล 200 sccm และ 150 sccm ตามลำดับ จากภาพเมื่อตรวจสอบขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ย โดยวัดจากแถบสเกล (scale bar) มีค่าเฉลี่ยประมาณ 100 nm

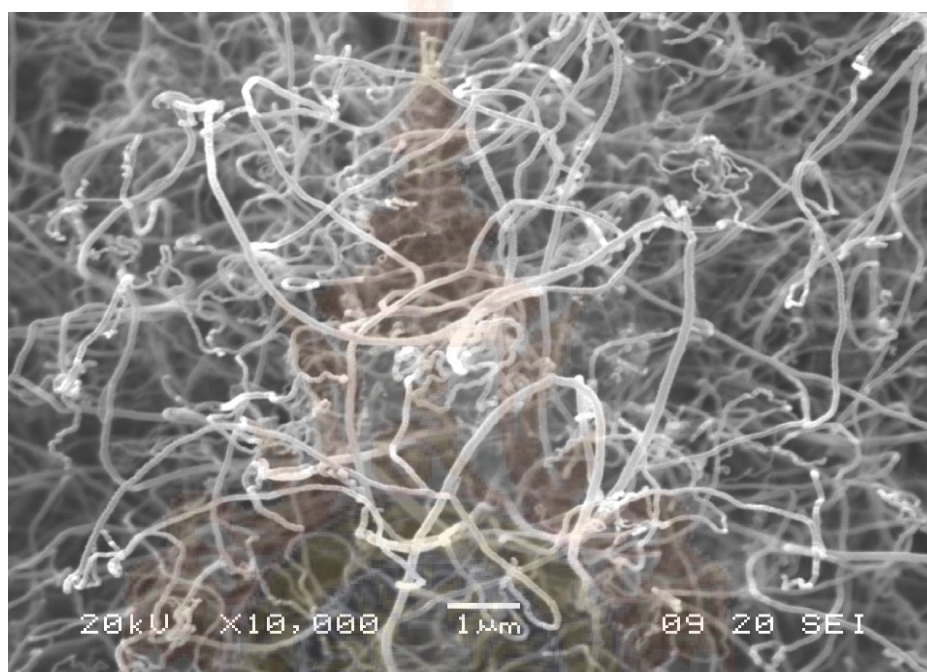


ภาพที่ 9 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิลความหนา 20 nm (บริเวณที่1)

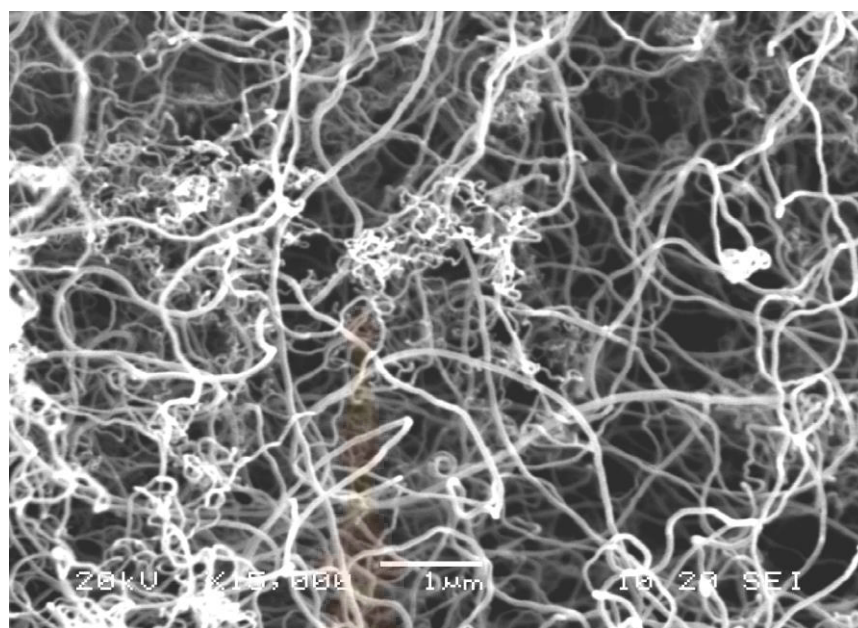


ภาพที่ 10 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิลความหนา 20 nm (บริเวณที่2)

ภาพที่ 9 และภาพที่ 10 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 15,000 เท่า ของท่อ นาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ความหนา 20 นาโนเมตร สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 bar โดยใช้แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สอะเซทิลีน ที่มีอัตรา การไหล 200 sccm และ 150 sccm ตามลำดับ จากภาพเมื่อตรวจสอบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย โดยวัดจากแถบสเกล ดังภาพ มีค่าเฉลี่ยประมาณ 70 nm

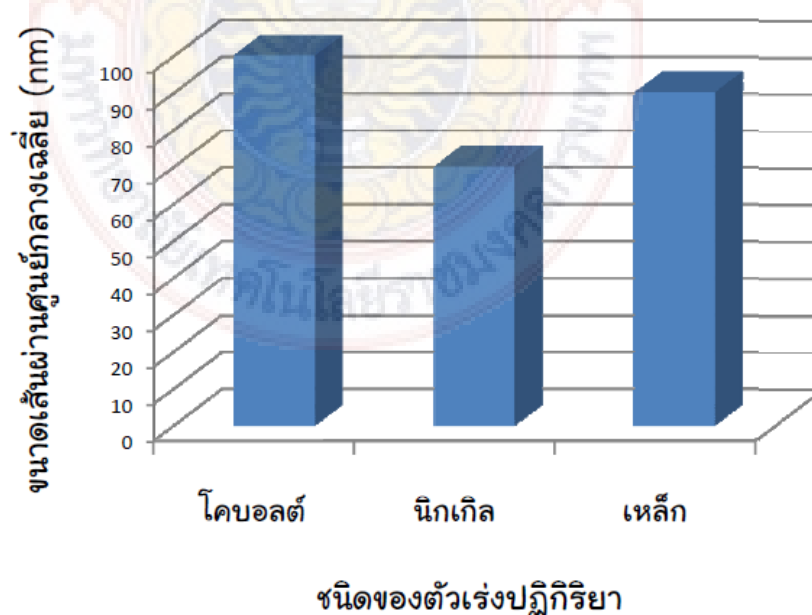


ภาพที่ 11 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็กความหนา 20 nm (บริเวณที่ 1)



ภาพที่ 12 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็กความหนา 20 nm (บริเวณที่2)

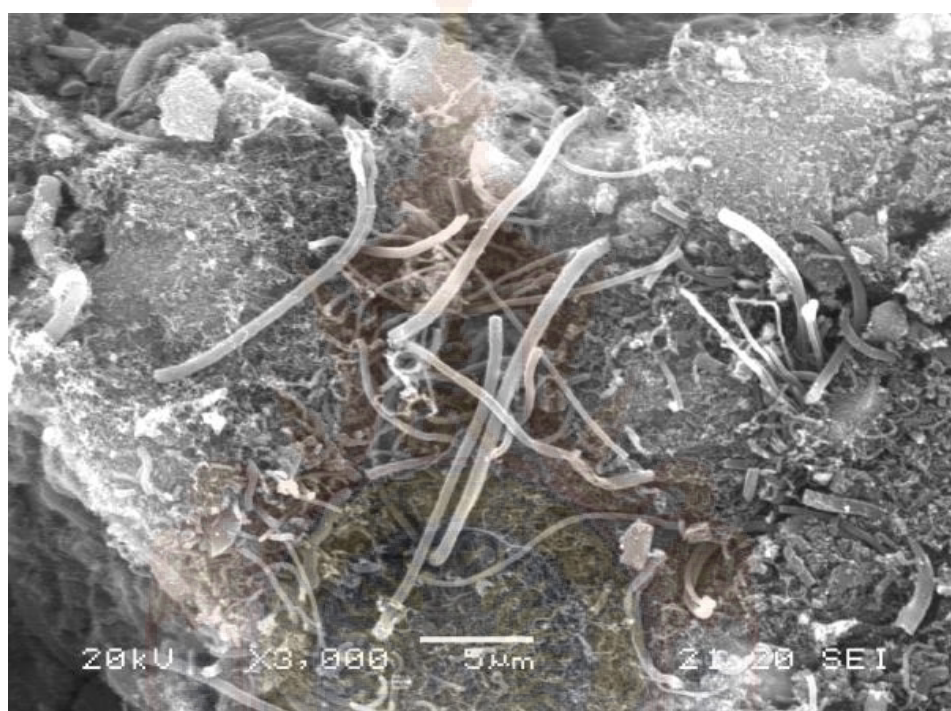
ภาพที่ 11 และภาพที่ 12 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 15,000 เท่า ของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ความหนา 20 นาโนเมตร สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 bar โดยใช้แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สอะเซทิลีน ที่มีอัตราการไหล 200 sccm และ 150 sccm ตามลำดับ จากภาพเมื่อตรวจสอบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยโดยวัดจากแถบสเกล ดังภาพ มีค่าเฉลี่ยประมาณ 90 nm



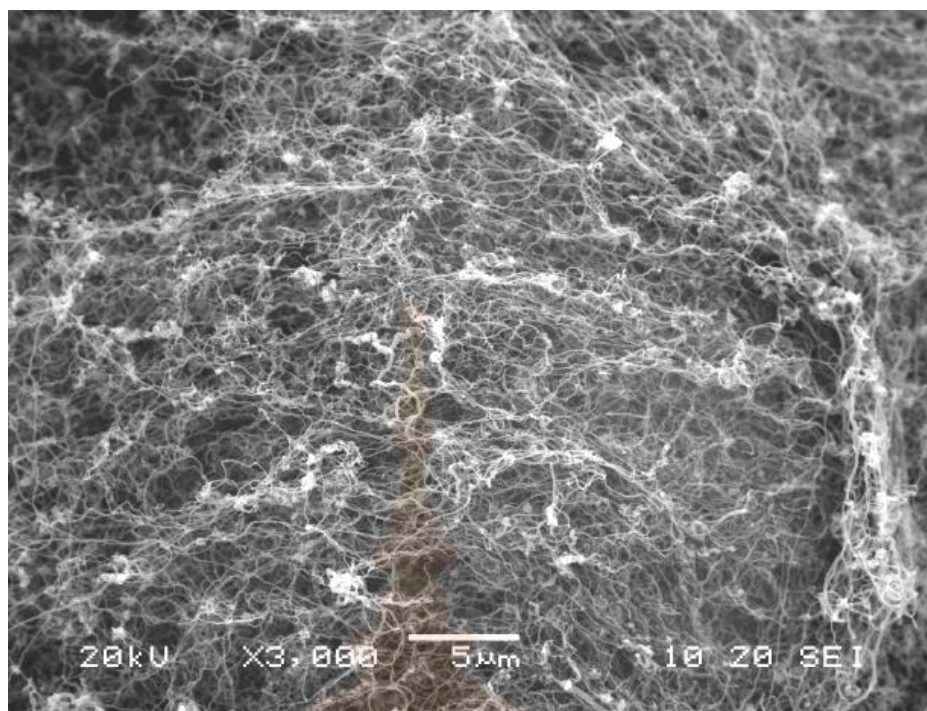
ภาพที่ 13 กราฟแสดงการเปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 13 กราฟแสดงการเปรียบเทียบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ นิกเกิล และเหล็ก จากภาพ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะมีขนาดใหญ่ที่สุด บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและนิกเกิลเป็นลำดับต่อมา ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยจะมีค่าอยู่ระหว่าง 70 – 100 nm

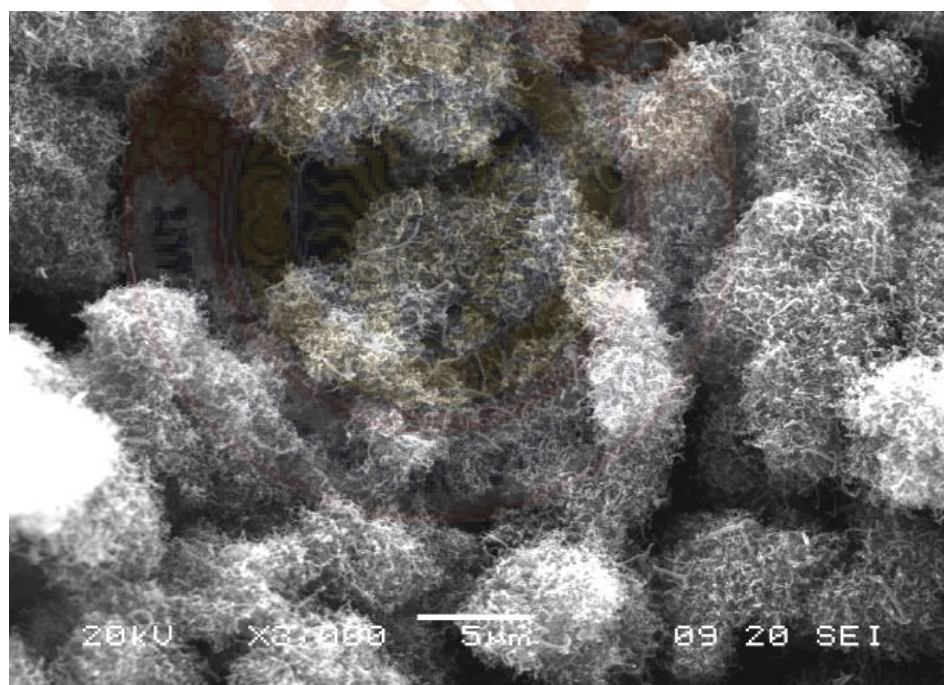
การตรวจสอบปริมาณของ CNTs บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ



ภาพที่ 14 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ กำลังขยาย 3000 เท่า

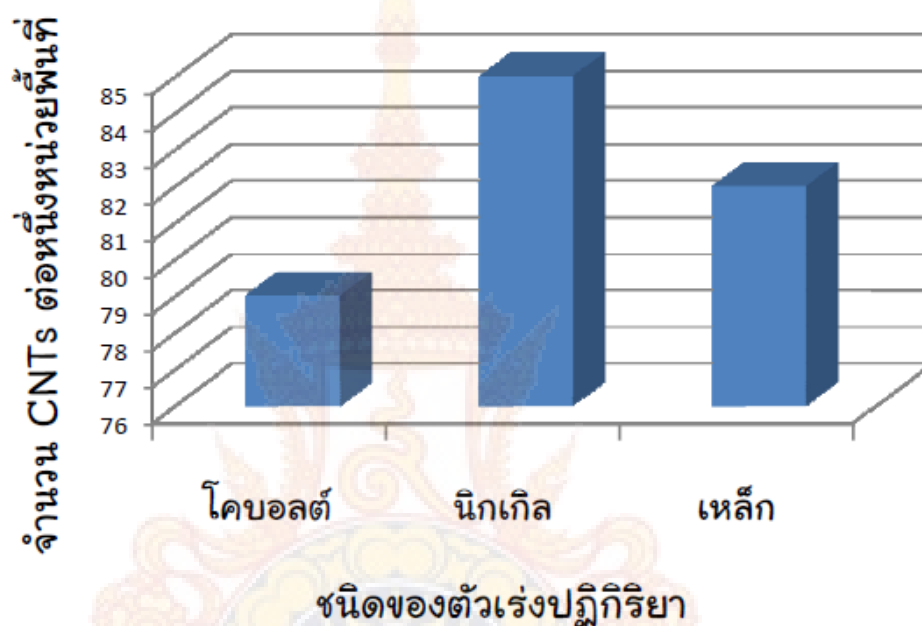


ภาพที่ 15 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล กำลังขยาย 3000 เท่า



ภาพที่ 16 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก กำลังขยาย 3000 เท่า

ภาพที่ 14-16 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 3,000 เท่า ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, นิกเกิล และเหล็ก ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสาม สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ปริมาณมาก โดยเรียงลำดับจากน้อยสุดไปมากที่สุด ดังนี้ โคบอลต์, เหล็ก, นิกเกิล อีกทั้งท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีความยาวที่มากกว่า ที่สังเคราะห์บน เหล็กและโคบอลต์

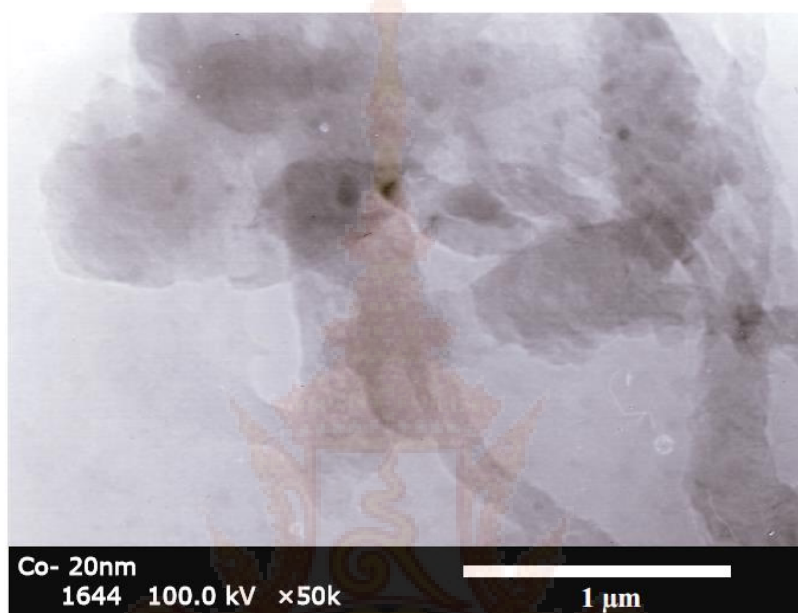


ภาพที่ 17 กราฟแสดงการเปรียบเทียบจำนวนของ CNTs ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 17 แสดงการเปรียบเทียบจำนวนของท่อนาโนคาร์บอนต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ นิกเกิล และเหล็ก จากภาพ พบว่าปริมาณท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีปริมาณมากที่สุด บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก และโคบอลต์เป็นลำดับต่อมา ซึ่งปริมาณที่พบแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นการตรวจสอบเบื้องต้น เพื่อแสดงว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง และสามารถแยกประเภทว่าเป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว หรือชนิดผนังหลายชั้น



ภาพที่ 18 แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ความหนา 20 nm



ภาพที่ 19 แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิลความหนา 20 nm

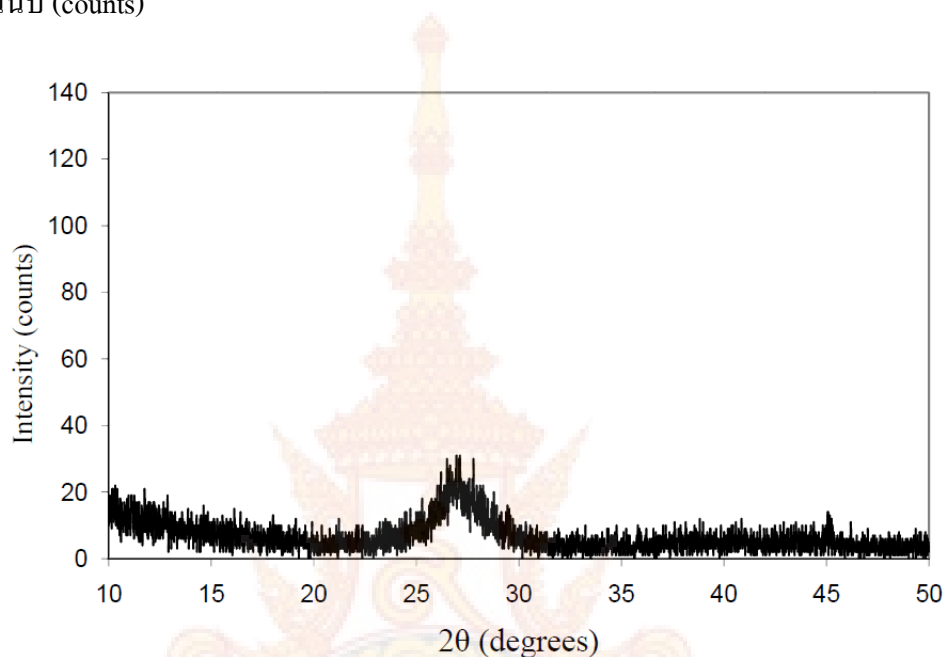


ภาพที่ 20 แสดงภาพ TEM ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็กความหนา 20 nm

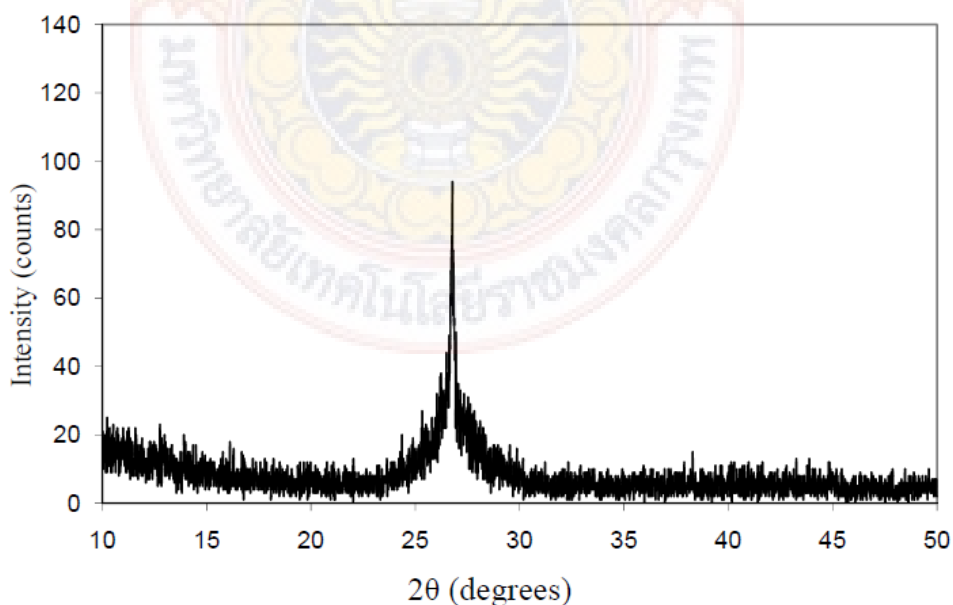
ภาพที่ 18-20 แสดงภาพถ่าย TEM กำลังขยาย 50,000 เท่า ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, นิกเกิล และเหล็ก ตามลำดับ พบว่ามีช่องว่างตรงกลางท่อ ระบุได้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง เส้นที่บดจากช่องกลวงมีลักษณะหนาระบุได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่วัดได้จากแถบสเกล พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 70 nm – 100 nm ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

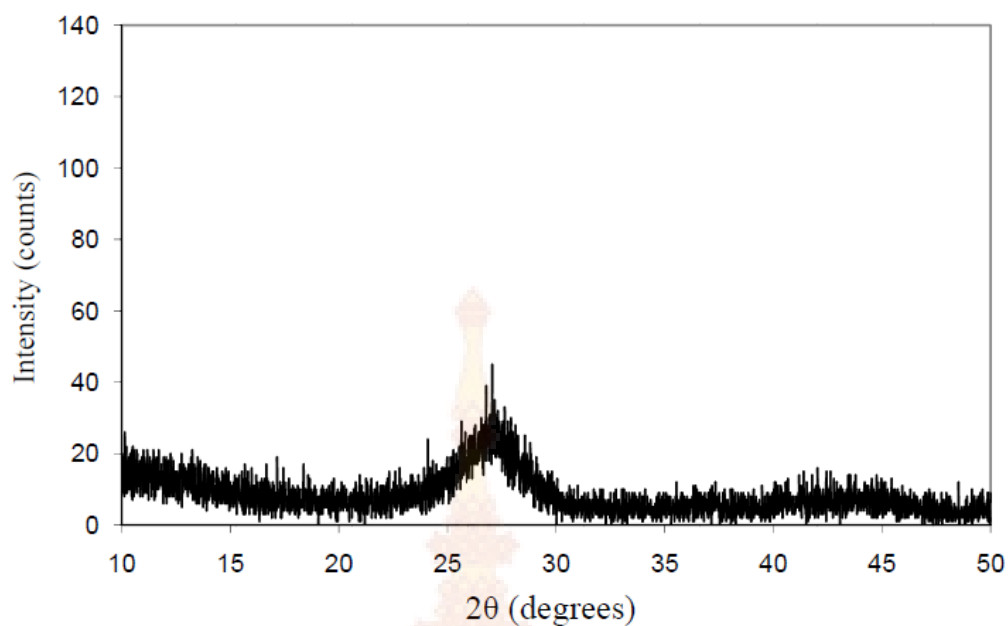
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน เป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน กับมุมการเลี้ยวเบน (2θ) โดยที่หน่วยของความเข้มสัมพัทธ์ของรังสีเอกซ์จะเป็นจำนวนนับ (counts)



ภาพที่ 21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์ม โคบอลต์ความหนา 20 nm



ภาพที่ 22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิล ความหนา 20 nm



ภาพที่ 23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็ก ความหนา 20 nm

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ ที่หาได้จากระนาบ (002) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน โดย $\Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_s$ และ $\Delta d_{002} = d_{002} - d_{002s}$

	มุม 2θ	$\Delta(2\theta)$	I	d_{002}	Δd_{002}	FWHM
ตัวอย่าง	(องศา)	(องศา)	(counts)	(nm)	(nm)	(rad)
CNTs/Co	27.125	0.570	31	3.290	-0.064	0.025
CNTs/Fe	27.005	0.500	45	3.330	-0.024	0.024
CNTs/Ni	26.775	0.220	94	3.290	-0.064	0.023

ภาพที่ 21-23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์, นิกเกิล และเหล็ก ตามลำดับ สังกะเราะห์ที่อุณหภูมิ 780 °C ภายใต้ความดัน 0.5 bar จาก ภาพ พบว่า พีค (peak) ความเข้มมีความกว้างมาก แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่ง ปฏิกิริยาทั้งสามมีความเป็นผลึกน้อย หรือมีตำหนิค่อนข้างมาก เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลจากภาพ SEM และ TEM จะเห็นได้ว่าสอดคล้องกัน คือ ท่อนาโนคาร์บอนมีความโค้งงอมาก และไม่เป็ นเส้นตรง นั่นคือท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิมากนั่นเอง

ภาพที่ 21 พิกัดความเข้มสูงสุดเกิดที่ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน 27.125° ในระนาบ 002 เมื่อนำไป เปรียบเทียบกับตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนัล (ตารางผนวกที่ 1) ซึ่งมีมุมเลี้ยวเบน 26.555° ซึ่งมีการเลื่อนของมุมเลี้ยวเบน $\Delta(2\theta)$ เท่ากับ 0.570° และมีค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (full width at half maximum; FWHM) เท่ากับ 0.025 rad

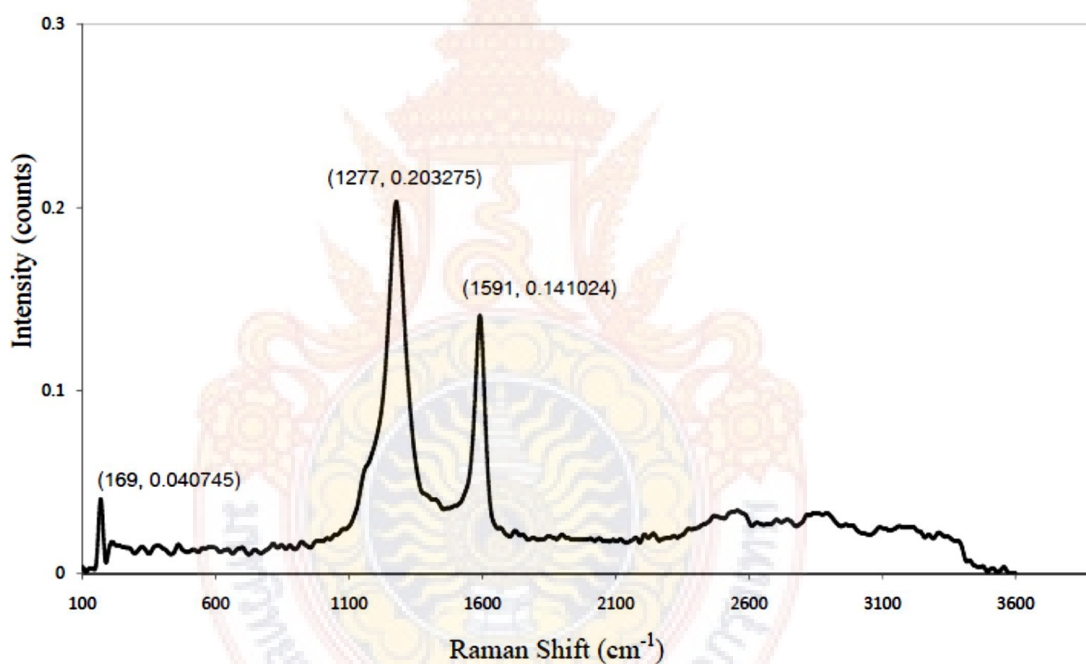
ภาพที่ 22 พิกัดความเข้มสูงสุดเกิดที่ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน 26.775° ในระนาบ 002 เมื่อนำไป เปรียบเทียบกับตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนัล ซึ่งมีมุมเลี้ยวเบน 26.555° ซึ่งมีการเลื่อนของมุมเลี้ยวเบน $\Delta(2\theta)$ เท่ากับ 0.220° และมี ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคเท่ากับ 0.023 rad

ภาพที่ 23 พิกัดความเข้มสูงสุดเกิดที่ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน 27.055° ในระนาบ 002 เมื่อนำไป เปรียบเทียบกับตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนัล ซึ่งมีมุมเลี้ยวเบน 26.555° ซึ่งมีการเลื่อนของมุมเลี้ยวเบน $\Delta(2\theta)$ เท่ากับ 0.500° และมี ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคเท่ากับ 0.024 rad

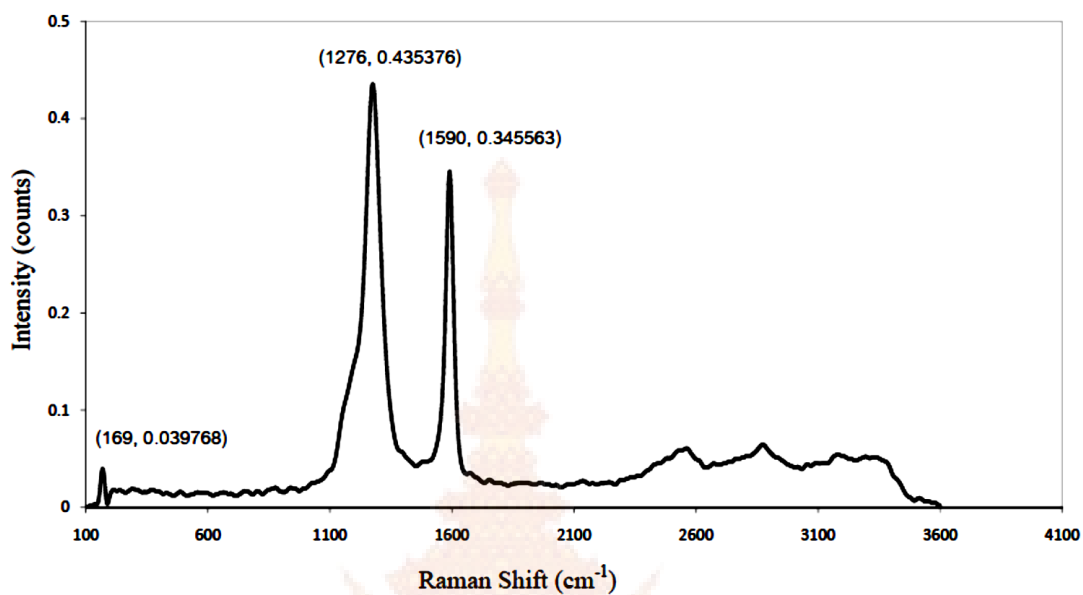
ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคแสดงถึงความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน โดยที่ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีความเป็นผลึกมากที่สุด และท่อ นาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก และบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เป็นลำดับต่อมา

การศึกษาพันธะเคมีและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

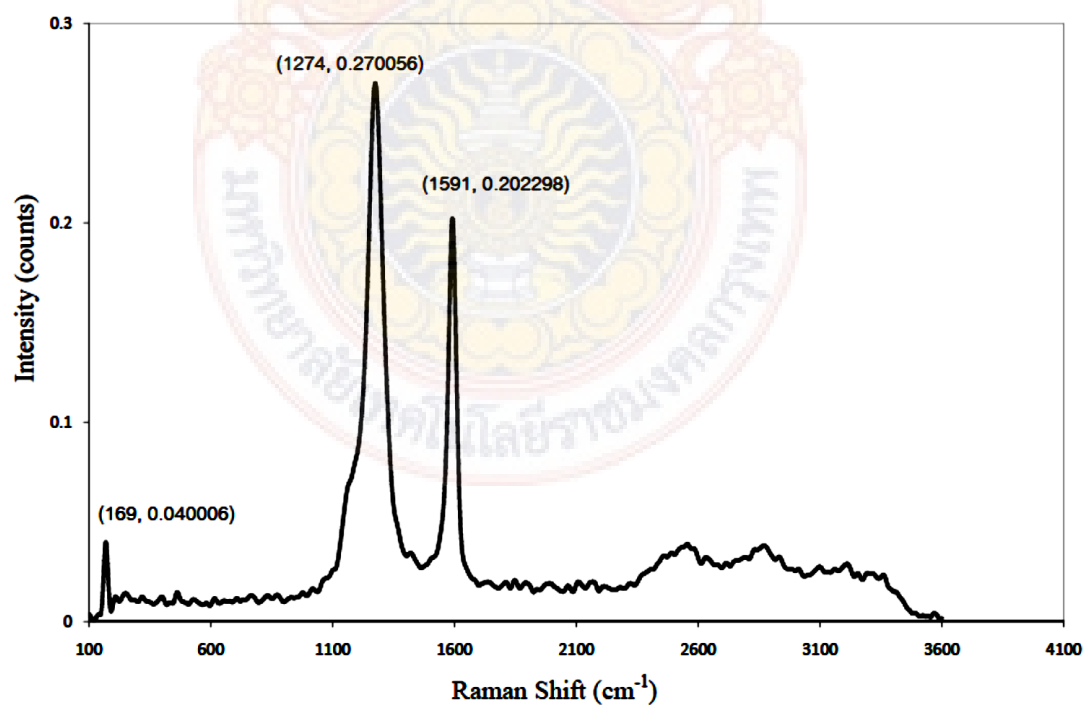
เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากได้ชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่นและหมุนอยู่ เนื่องจากโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรจะไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยคลื่นอินฟราเรด เพราะว่าโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ภายในโมเลกุล อย่างไรก็ตามพันธะของโมเลกุล ยังคงมีการสั่นและพบว่าเทคนิครามานสามารถให้สเปกตรัมของโมเลกุลดังกล่าวได้ โดยตรวจสอบคลื่นแสงที่กระเจิงหลังการชน แล้วอาจมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่า พลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบ ซึ่งสามารถใช้ตรวจสอบพันธะเคมีของสารตัวอย่างได้



ภาพที่ 24 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโคบอลต์ความหนา 20 nm



ภาพที่ 25 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิเกิลเกิดความหนา 20 nm



ภาพที่ 26 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็กความหนา 20 nm

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์การเลื่อนรามาน (Raman Shift) ของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

ตัวอย่าง	การเลื่อนรามาน (cm^{-1})		
	RBM	D-mode	G-Mode
CNTs/Co	169	1277	1591
CNTs/Ni	169	1276	1590
CNTs/Fe	169	1274	1591

ตารางที่ 4 พารามิเตอร์ความเข้มของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

ตัวอย่าง	ความเข้ม (counts)			I(D)/I(G)
	RBM	D-mode	G-Mode	
CNTs/Co	0.040745	0.203275	0.141024	1.44
CNTs/Ni	0.039768	0.435376	0.345563	1.26
CNTs/Fe	0.040006	0.270056	0.202298	1.33

ภาพที่ 24 และตารางที่ 3 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโอบอลต์ความหนา 20 nm ปรากฏพิคชัดเจนที่ตำแหน่งต่างๆ คือ ช่วง RBM (100-400 cm^{-1}) ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 169 cm^{-1} แสดงว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง โดยอะตอมคาร์บอน มีลักษณะการสั่นเป็นวงรีสมิ สำหรับช่วง G-mode หรือ โหมดของแกร์ไฟต์ (1500-1600 cm^{-1}) ซึ่งมีไฮบริไดเซชัน (hybridization) แบบ sp^2 ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1591 cm^{-1} แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่น และในช่วง D-mode หรือ โหมดดำหนิ (1200-1400 cm^{-1}) ซึ่งพบใน โครงสร้างแบบเพชร และมีไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1277 cm^{-1} และเป็นพิคที่สูง แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น เกิดจากแผ่นแกร์ไฟต์ม้วนเข้าหากันและซ้อนเกยกัน จึงปรากฏไฮบริไดเซชันแบบ sp^3

ภาพที่ 25 และตารางที่ 3 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มนิกเกิล ความหนา 20 nm ปรากฏพิคชัดเจนที่ตำแหน่งต่างๆ คือ ช่วง RBM ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 169 cm^{-1} แสดงว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง ช่วง G-mode ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1590 cm^{-1} แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่น และในช่วง D-mode ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1276 cm^{-1} และเป็นพิคที่สูง แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น

ภาพที่ 26 และตารางที่ 3 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มเหล็ก ความหนา 20 nm ปรากฏพิคชัดเจนที่ตำแหน่งต่างๆ คือ ช่วง RBM ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 169 cm^{-1} แสดงว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง ช่วง G-mode ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1591 cm^{-1} แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่น และในช่วง D-mode ปรากฏพิค ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1274 cm^{-1} และเป็นพิคที่สูง แสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น

ตารางที่ 4 แสดงพารามิเตอร์ความเข้มของท่อนาโนคาร์บอน การศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนความเข้มของพิค D-mode กับความเข้มของพิค G-mode คือ $I(D)/I(G)$ ซึ่งถ้าหากมีค่ามาก ระบุได้ว่าความไม่สมบูรณ์ของผนังท่อนาโนคาร์บอนมีมาก ดังนั้น ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโอบอลต์จะมีค่าหิมากสุด และบนเหล็ก บนนิกเกิลเป็นลำดับต่อมา ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยวิธีการสังเคราะห์นี้ จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการสังเคราะห์ จากการทบทวนวรรณกรรมของผู้วิจัย พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นโลหะ ได้แก่ โคบอลต์ นิกเกิล และเหล็ก เนื่องจากโลหะเหล่านี้มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก หรือสามารถให้คาร์บอนแพร่บนพื้นผิวในขณะที่มีอุณหภูมิสูงได้ ดังนั้น ผู้วิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามที่มีต่อลักษณะทางกายภาพ และความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดเพื่อให้เกิดอนุภาคคาร์บอน และใช้ท่อโลหะไม่เป็นสนิมเป็นภาชนะเตรียม ความหนาของฟิล์มบางตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 นาโนเมตร ดำเนินการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เท่ากับ 150 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ปริมาณและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลช่วยในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มากที่สุด ลำดับต่อมา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ปริมาณน้อย อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลช่วยในการสังเคราะห์ให้ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซึ่งเป็นลำดับต่อมา และท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุด เมื่อใช้โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การยืนยันว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อกลวง ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยจากภาพถ่ายแสดงถึงช่องว่างตรงกลาง ซึ่งมีลักษณะเป็นช่องกลวง และผลการวิจัยนี้ก็สอดคล้องเมื่อตรวจสอบโดยใช้เครื่องฟูเรียร์รามานสเปกโตรมิเตอร์ โดยปรากฏพิคในช่วง RBM ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างมีพันธะเคมีที่สันเป็นวงรัศมีระบุได้ว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง

ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นชนิดผนังหลายชั้น ซึ่งตรวจสอบโดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงถึงเส้นทึบหนาของผนังท่อ และสอดคล้องกับผลการตรวจสอบโดยใช้เครื่องฟูเรียร์รามานสเปกโตรมิเตอร์ ที่ปรากฏพีกสูงในช่วง D-mode ซึ่งมีไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 เกิดจากการม้วนของแผ่นคาร์บอนกลายเป็นท่อนาโนคาร์บอน

ความเป็นผลึก และตำหนิของท่อนาโนคาร์บอน ตรวจสอบโดยใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปรากฏพีกที่ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน 26 – 27 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของคาร์บอนที่มีผลึกแบบเฮกซะโกนัล แต่พีกที่ปรากฏมีความกว้าง แสดงถึงท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกน้อยหรือตำหนิมาก สอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่แสดงตำหนิของผนังท่อที่มีมาก และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่แสดงความบิดเบี้ยว และโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอน เมื่อคำนวณค่า FWHM พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความเป็นผลึกมากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเป็นลำดับต่อมา และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความเป็นผลึกน้อยที่สุด ซึ่งผลการวิจัยสอดคล้องกัน เมื่อตรวจสอบความเป็นผลึกจากอัตราส่วนของพีคความเข้ม $I(D)/I(G)$ ของเครื่องฟูเรียร์รามานสเปกโตรมิเตอร์

ข้อเสนอแนะ

การวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อลักษณะทางกายภาพและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้า แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีตำหนิมาก เกิดจากการเลือกใช้ท่อโลหะไม่เป็นสนิมเป็นภาชนะเตรียม ซึ่งอาจเกิดการปนเปื้อนของอนุภาคโลหะอื่นภายในท่อโลหะไม่เป็นสนิม ในงานวิจัยที่ต้องการท่อนาโนคาร์บอนที่มีความเป็นผลึกสูง ควรเลือกภาชนะเตรียมชนิดอื่น ที่สะอาดและไม่มี การปนเปื้อนจากอนุภาคโลหะ

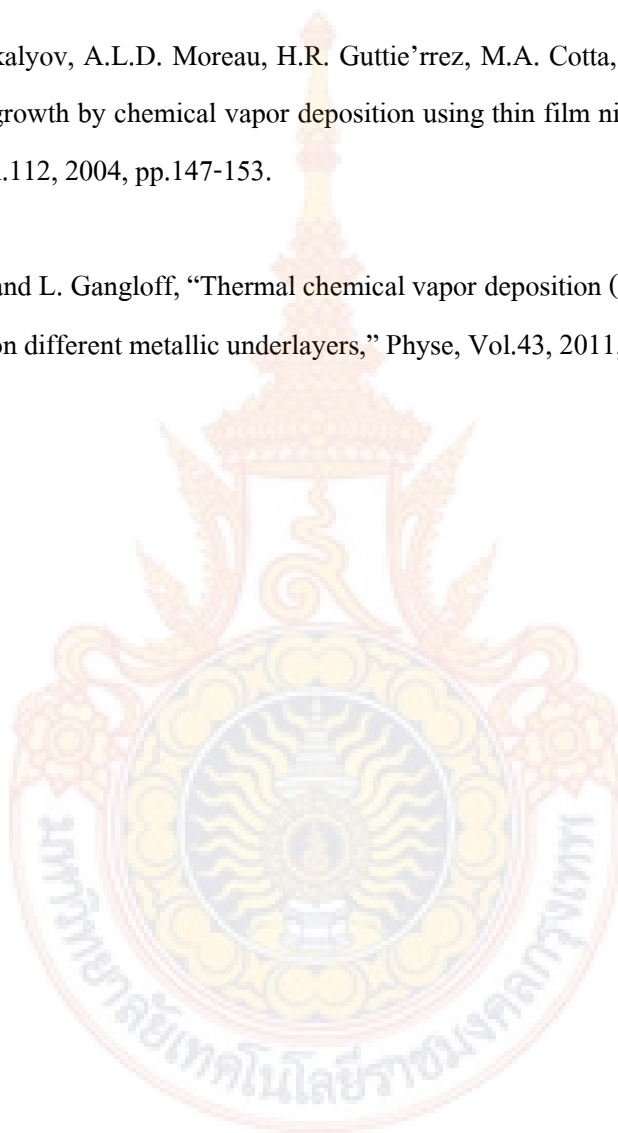
บรรณานุกรม

- [1] C. Du, and N. Pan, "CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate," Mater. Letters, Vol.59, 2005, pp.1668-1672.
- [2] C.E. Baddour, F. Fadlallah, D. Nasuhoglu, and R. Mitra, "A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst," Carbon, Vol.47, 2008, pp.343-347.
- [3] C. Lee, J. Park, and J.A. Yu, "Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition," Chem Phys. Lett, Vol.360, 2002, pp.250-255.
- [4] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, and A. Züttel, "Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$," Diamond Rel. Matter, Vol.12, 2003, pp.780-785.
- [5] C.J. Lee, and J. Park, "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal vapor deposition," Carbon, Vol.39, 2001, pp.1891-1896.
- [6] F. Zhao, H. Duan, W. Wang, and J. Wang, "Synthesis and characterization of magnetic Fe/CNTs composites with controllable Fe nanoparticle concentration," Physb, Vol.407, 2012, pp.2495-2499.
- [7] H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, and S. Iijima, "Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates," Chem. Phys. Lett, Vol.361, 2002, pp.349-354.
- [8] J.L. Kang, J.J. Li, C.S. Shi, N.Q. Zhao, L. Cui, and P. Nash, "Synthesis and growth mechanism of metal filled carbon nanostructures by CVD using Ni/Y catalyst support on copper," Jallcom, Vol.456, 2008, pp.290-296.

- [9] J.P. Salvetat, A. Kulik, J.M. Bonard, G. Briggs, and T. Stockli, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes," *Adv. Mater.*, Vol.11, 1999, pp.161-165.
- [10] J. Yoon-Taek, "Effect of NH₃ and thickness of catalyst on growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition," *Chem Phys. Lett.*, Vol.372, 2003, pp.745-751.
- [11] K. Hermadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bermaerts, and A.A. Lucas, "Fe-catalyzed carbon nanotubes formation," *Carbon*, Vol.34, 1996, pp.1249-1257.
- [12] K. Hermadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J.B. Nagy, D. Bemearts, and J. Riga, "Carbon nanotubes production over Co/silica catalysts," *Catal. Lett.*, Vol.48, 1997, pp.229-238.
- [13] K. Tak Lau, "Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures," *Composites: Part B*, Vol.37, 2006, pp.437-448.
- [14] L. Huaping, G. Cheng, Y. Zhao, R. Zheng, C. Liang, F. Zhao, and T. Zhang, "Controlled growth of Fe catalyst film for synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by glancing angle deposition," *Surf. Coat. Tech.*, Vol.201, 2006, pp.938-942.
- [15] L. Xuan-ke, "Water assisted synthesis of clean single-walled carbon nanotubes over a Fe₂O₃/Al₂O₃ binary aerogel catalyst," *Carbon*, Vol.23, 2008, pp.351-355.
- [16] M. Escobar, M.S. Moreno, and R.J. Candal, "Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics," *Apsusc*, Vol.254, 2007, pp.251-256.
- [17] M. Lee, S. Hong and D. Kim, "Fabrication of uniform Au-Carbon Nanofiber by two-step Lowtemperature decomposition," *Nanoscale Research Lett*, Vol.4, 2009, pp.932-936.

- [18] M. Somenath, "Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing," *Carbon*, Vol.44, 2006, pp.1235-1243.
- [19] N. Chopra, and B. Hinds, "Catalytic size control of multiwalled carbon nanotube diameter in xylene chemical vapor deposition process," *Inorganica Chimica Acta*, Vol.357, 2006, pp.3920-3927.
- [20] N. Jeong, Y. Seo, and J. Lee, "Vertically aligned carbon nanotubes synthesized by the thermal pyrolysis with an ultrasonic evaporator," *Diamond Rel. Mater.*, Vol.16, 2006, pp.600-608.
- [21] O.H. Lee, Q. Hu, Y.J. Baek, Y.S. Lim, and T.S. Yoon, "Secondary growth of CNTs on the surface of CNTs for the formation of high-density network structure," *Cap*, Vol.13, 2013, pp.548-587.
- [22] O. Noury, T. Stockli, and M. Croci, "Growth of carbon nanotubes on cylindrical wires by thermal chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett*, Vol.346, 2001, pp.349-355.
- [23] P.M. Ajayan, J.M. Lambert, P.Bemier, L. Barbedette, C. Colliex, and J.M. Planeix, "Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis," *Chem Phys. Lett*, Vol.215, 1993, pp.509-517.
- [24] P. Queipo, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov, H. Jiang, D. Gonzalez, and E.I. Kauppinen, "CVD synthesis and radial deformations of large diameter single-walled CNTs," *Cap*, Vol.9, 2009, pp.301-305.
- [25] R. Marangori, P. Serp, P. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, and C. Vahlas, "Carbon nanotubes growth produced by substrate free metalorganic chemical vapor deposition of iron catalysts and ethylene," *Carbon*, Vol.39, 2001, pp.443-449.

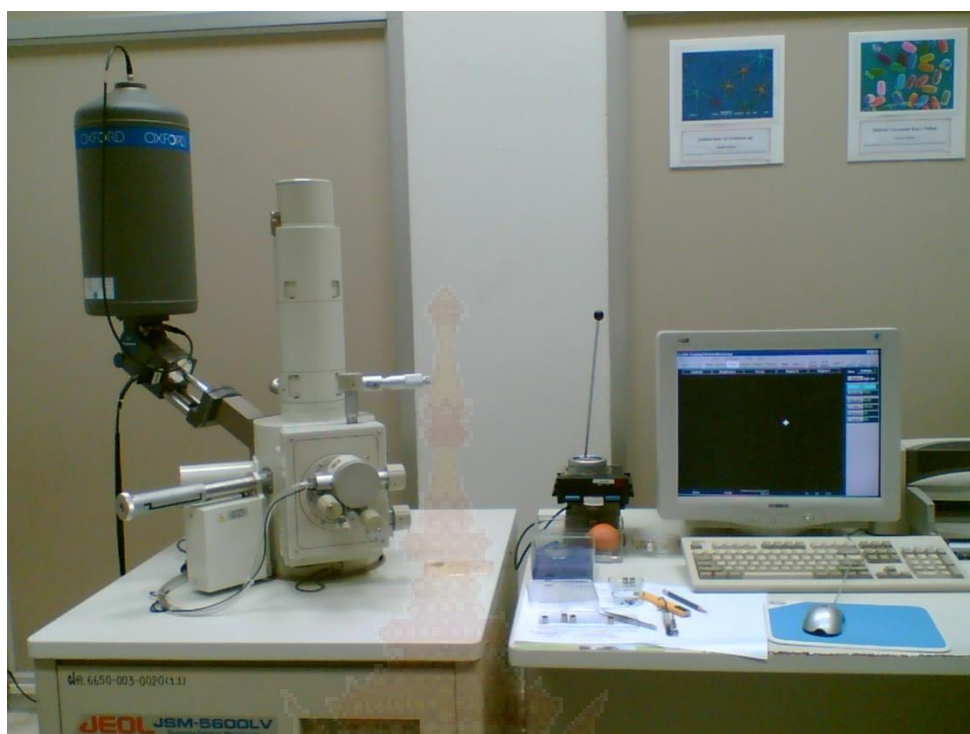
- [26] S. Chandrakishore, and A. Pandurangan, "Synthesis and characterization of Y-shaped carbon nanotubes using Fe/AlPO₄ catalyst by CVD," Chem Eng, Vol.222, 2013, pp.472-477.
- [27] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, Vol.354, 1991, pp.56-58.
- [28] S.A. Moshkalyov, A.L.D. Moreau, H.R. Guttie'rrez, M.A. Cotta, and J.W. Swart, "Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst," Mater. Sci. Eng. B, Vol.112, 2004, pp.147-153.
- [29] S.M. Kim, and L. Gangloff, "Thermal chemical vapor deposition (T-CVD) growth of carbon nanotubes on different metallic underlayers," Physe, Vol.43, 2011, pp.1481-1485.



ภาคผนวก

ตารางผนวกที่ 1 ตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอน ที่มีโครงสร้าง
ผลึกแบบเฮกซะโกนัล

2 θ	ความเข้ม (%)	ระนาบ (hkl)	ระยะระหว่างระนาบ d_{hkl} (nm)
26.555	100.0	002	0.33540
42.375	3.0	100	0.21313
44.572	14.3	101	0.20312
50.710	2.7	102	0.17988
54.688	5.0	004	0.16770



ภาพผนวกที่ 1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5600 LV ผลิตโดยบริษัท JEOL



ภาพผนวกที่ 2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-1220 ผลิตโดยบริษัท JEOL



ภาพผนวกที่ 3 เครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท
Perkin Elmer

