

การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO_2 โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเจือด้วย
โบรอนและไนโตรเจน

อังค์สุภา เนียมแสง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์


คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

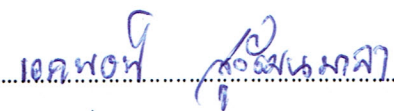
มีนาคม 2560

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา


คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ อางค์สุภา เนียมแสง ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

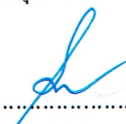
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

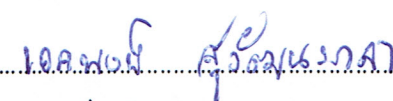
.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อิศโร)

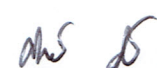
.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร.เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธาน
(ดร.วรวิทย์ เมืองรัตน์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อิศโร)

.....กรรมการ
(ดร.เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา)

.....กรรมการ
(ดร.ศรัณย์ ภิบาลชนม์)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่ 1 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2560

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ และ ดร.เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางการทำวิจัย ตลอดจนช่วยเหลือคอบปรองต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำวิจัยและแนะนำแนวทางในการแก้ไขปัญหาอย่างละเอียดถี่ถ้วน เพื่อให้ได้งานวิจัยที่ถูกต้องและสมบูรณ์ รวมทั้งอาจารย์ในภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่คอยให้ความรู้และคำปรึกษาต่าง ๆ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

เนื่องจากการวิจัยครั้งนี้ส่วนหนึ่งได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จึงขอขอบพระคุณ ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่มีส่วนสนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมทั้งช่วยให้ความรู้และคำปรึกษา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่งและขอขอบคุณมาในโอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องของผู้วิจัย ที่ให้การสนับสนุน ให้กำลังใจและให้คำปรึกษาที่ดีเสมอมา รวมทั้งขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาฟิสิกส์ที่คอยให้กำลังใจและช่วยเหลือด้วยดีตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิตาแด่ บพกาภิ บูรพาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้ที่มีการศึกษาและประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

อังค์สุภา เนียมแสง

56910227: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอน/ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน/โบรอนคาร์บอนไนไตรด์/
แก๊สเซ็นเซอร์/ไนโตรเจนไดออกไซด์

างค์สุภา เนียมแสง: การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO₂ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนัง
หลายชั้นเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน (PREPARATION OF NO₂ GAS SENSING USING
BORON AND NITROGEN DOPED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ชัยศักดิ์ อิศโร, DR. RER. NAT., เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา, Ph.D.
53 หน้า. ปี พ.ศ. 2560.

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) จากการเจือ
อะตอมไนโตรเจนและโบรอนในท่อนาโนคาร์บอน (CN-NTs และ BCN-NTs) เพื่อเปรียบเทียบกับ
ท่อนาโนคาร์บอนที่ปราศจากการเจือสาร (CNTs) ในกระบวนการทดลอง ท่อนาโนคาร์บอนถูก
สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (CVD) ที่อุณหภูมิ 900 °C โดยใช้สารตั้ง
ต้นชนิดของแข็ง ประกอบด้วย เฟอร์โรซีน อิมิดาโซล และกรดบอริก เป็นแหล่งกำเนิดของอะตอม
คาร์บอน ไนโตรเจน และโบรอน ตามลำดับ เพื่อทำการเปรียบเทียบในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน
ทั้ง 3 ชนิด คือ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs โดยใช้อัตราส่วนของ C, N และ B ที่แตกต่างกัน คือ
1:0:0, 1:2:0 และ 1:2:1 ตามลำดับ สันฐานวิทยาและโครงสร้างความบกพร่องของท่อทำการ
ตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM),
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และรามาน
สเปกโทรสโกปี จากการวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟภายใน
CN-NTs และ BCN-NTs ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกตรัมของ BCN-NTs ยืนยันว่าเกิดความ
บกพร่องในโครงสร้างสูง สังเกตได้จากอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G มีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับท่อนาโน
คาร์บอนชนิดอื่น การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและองค์ประกอบธาตุในท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด
ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน
สเปกโทรสโกปี (XPS) ผลจาก FTIR สเปกตรัม แสดงให้เห็นว่าในท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วย
อะตอมโบรอนและ/หรือไนโตรเจนนั้น มีการเกิดหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนกับอะตอมโบรอนและ
ไนโตรเจน และจาก XPS สเปกตรัมพบการเกิดพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจน ได้
2 แบบ (Quaternary nitrogen, Graphitic-N-O) ขณะที่ BCN-NTs แสดงชนิดพันธะของคาร์บอนและ
ไนโตรเจนหลายรูปแบบและมีองค์ประกอบของโบรอนในปริมาณที่ต่ำ และเมื่อนำตัวอย่างท่อนา
โนคาร์บอนมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 100, 200 และ 300 ppm

ภายใต้อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ในการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าจากเทคนิคสองโพรบ ผลแสดงว่า CNTs มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 สูงสุด เนื่องจาก CNTs มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กจึงทำให้มีพื้นที่ผิวที่สูงทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊ส NO_2 ได้ดีมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่น แต่ทั้งนี้พบว่า CN-NTs มีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วและมีการคืนตัวที่สมบูรณ์ ซึ่งเกิดจากการเจืออะตอมไนโตรเจนที่ช่วยเพิ่มสมบัติในการเป็นสารกึ่งตัวนำและเพิ่มปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวให้กับท่อนาโนคาร์บอน การตรวจวัดการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด พบว่ามีการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 แต่อย่างไรก็ตาม BCN-NTs ที่ถูกเตรียมในการทดลองนี้มีเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ช้าและเกิดการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากอะตอมโบรอนที่ถูกเจือมีการยึดเกาะที่แข็งแกร่งกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2

56910227: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: CARBON NANOTUBES/ NITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES/
BORON CARBON NITRIDE/ GAS SENSOR/ NITROGEN DIOXIDE

ARNGSUPHA NIAMSANG: PREPARATION OF NO₂ GAS SENSING USING
BORON AND NITROGEN DOPED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES. ADVISORY
COMMITTEE: CHAISAK ISSRO, DR. RER. NAT., EKAPONG SUWATTANAMALA, Ph.D.
53 P. 2017.

In this research was prepared gas sensor of nitrogen dioxide (NO₂) from nitrogen and boron doped carbon nanotubes (CN-NTs and BCN-NTs) and to compare with pristine carbon nanotubes. Experimental process, the carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition method (CVD) at temperature 900 °C by using solid precursors of ferrocene, imidazole and boric acid as source of carbon, nitrogen and boron atom respectively. For comparison in three type preparations, CNTs, CN-NTs and BCN-NTs were synthesized by using various ratios of C, N and B at 1:0:0, 1:2:0 and 1:2:1 respectively. Morphology and defect structure were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. From TEM image analysis showed the bamboo-like structure within CN-NTs and BCN-NTs. The experimental results from Raman spectrum of BCN-NTs supported that high defect of structure had the highest I_D/I_G ratio as compared with the other carbon nanotubes. The functional groups and elemental analysis of the three types of carbon nanotubes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The FTIR spectrum found that boron and/or nitrogen atoms doped carbon nanotubes was occurred carbon types of functional groups with boron and nitrogen atoms. XPS spectrum analysis of CN-NTs showed two nitrogen types of C-N bond as Quaternary, Graphitic-N-O, while BCN-NTs found various types and low quantity of boron. The NO₂ gas sensing on carbon nanotube samples was studied at different concentrations of 100, 200 and 300

ppm at room temperature using resistance measurement from two probes technique. The result showed that CNTs have the highest response with having small average diameter size. Therefore, CNTs have more surface area and improved NO_2 adsorption on CNTs than other types. In this case, the CN-NTs have faster response time and complete recovery. The reason is from nitrogen atoms dopant enhanced its semiconductor property and increase chemical reaction on surface of carbon nanotubes. For NO_2 gas detection, the responds in three types of carbon nanotubes increase with increasing the concentration of NO_2 gas. However, the BCN-NTs in this preparation showed long response time to NO_2 gas and incomplete recovery. This result supports that the boron atoms dopant has strong binding to NO_2 molecules.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ท่อนาโนคาร์บอน.....	4
2.2 ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน.....	7
2.3 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน..	9
2.4 เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน.....	13
2.5 การประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนสำหรับ ตรวจวัดแก๊ส NO ₂	16
2.6 ทฤษฎีการประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์เพื่อตรวจวัดแก๊ส NO ₂	26
3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	28
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน.....	29
3.3 ขั้นตอนการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO ₂	30

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการวิจัย	
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	32
4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค FTIR และ XPS.....	35
4.3 ผลการตอบสนองต่อการตรวจวัดแก๊ส NO ₂	41
5 อภิปรายและสรุปผล.....	47
บรรณานุกรม.....	50
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	53

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 ความยาวพันธะสำหรับการเชื่อมต่อกันแบบ sp^2 และ sp^3 ของพันธะคาร์บอนและโบรอนไนไตรด์.....	8
2 พลังงานการดูดซับ NO_2 (E_{ads}) สมดุลของระยะห่างระหว่างโมเลกุลและท่อ (d) และการแลกเปลี่ยนประจุ (Q) ในท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่แตกต่างกัน.....	18
3 องค์กรประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ของ CN-NTs	38
4 องค์กรประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ของ BCN-NTs.....	40
5 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป เปอร์เซ็นต์การตอบสนองและเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs.....	45

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า	
1	เวกเตอร์ (n, m) ของ SWCNTs บนแผ่นแกรไฟีน	5
2	การจัดเรียงอะตอมของท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างแบบต่าง ๆ (a) ซิกแซ็ก (10, 0) (b) อาร์มเชอร์ (6, 6) และ (c) ไครัล (7, 5)	6
3	ท่อนาโนคาร์บอนในแนวตั้ง (a) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังสองชั้น และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น.....	6
4	รูปแบบความแตกต่างของการจับของท่อนาโนคาร์บอนกับอะตอมชนิดอื่น ๆ เมื่อมีการเชื่อมต่อกับท่อนาโนคาร์บอน.....	7
5	องค์ประกอบของ B-C-N.....	8
6	ภาพ TEM ของ BCN-NTs กับองค์ประกอบที่แตกต่างกัน (a) ท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ (b) $B_{0.08}C_{0.76}N_{0.16}$ และ (c) $B_{0.45}C_{0.29}N_{0.26}$	9
7	โครงสร้างของ BCN-NTs แบบปล้องไฟ.....	10
8	โครงสร้าง BCN-NTs แบบตันกระบอกเพชร.....	10
9	C/BCN นาโนเมตริก heterojunction (a) ภาพ TEM และ (b) ภาพ HRTEM	11
10	ภาพ HRTEM ของ (a) BCN-SWNT (b) SWNT ขนาดบาง (c) กลุ่ม SWNT ที่หนาแน่น และ (d) DWNT.....	12
11	แผนภาพของระบบอาร์คดิสซาร์จ.....	14
12	แผนภาพระบบการระเหยด้วยเลเซอร์.....	14
13	แผนภาพของระบบ CVD.....	15
14	องค์ประกอบที่มั่นคงที่สุดของการดูดซับ NO_2 ใน (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวโครงสร้างแบบ (10, 0).....	18
15	แถบโครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0)...	20
16	แถบโครงสร้างของ (a) NO_2 ยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (b) NO_2 ยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0).....	21

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
17 การตอบสนองของ (ภาพบน) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนเซ็นเซอร์และ (ภาพล่าง) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิห้องเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NO ₂ อย่างต่อเนื่อง.....	22
18 การตรวจวัด NO ₂ และรอบการคืนตัว (ในอากาศบริสุทธิ์) สำหรับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนเซ็นเซอร์ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง.....	23
19 การตอบสนองของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนเซ็นเซอร์ต่อความเข้มข้นของ NO ₂ ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง.....	24
20 การตอบสนองของท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนเซ็นเซอร์ต่อความเข้มข้นของ NO ₂ ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง.....	24
21 การตอบสนองของ BCN-NTs ต่อ NO _x ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (a) การเปลี่ยนแปลงของการ response-recovery ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นของ NO _x 69.7 ppm ที่อุณหภูมิห้องในอากาศ (ความชื้น 26%) (b) เส้นกราฟความไวต่อการตอบสนองต่อ NO _x ที่ความเข้มข้น 97 ppm-0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (c) เส้นกราฟเวลาต่อการตอบสนองต่อ NO _x ที่ความเข้มข้น 97 ppm-0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (d) การเปลี่ยนแปลงของการ response-recovery ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นของ NO _x 0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	25
22 ระบบการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์.....	27
23 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (CVD system)	30
24 ระบบการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO ₂	31
25 ภาพ SEM ของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs.....	32
26 ภาพ TEM ของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs.....	33
27 รามานสเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs	34
28 FTIR สเปกตรัมของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs.....	35
29 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.....	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
30	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.....	39
31	ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CNTs.....	42
32	ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CN-NTs.....	43
33	ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ BCN-NTs.....	44

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

เนื่องจากปัจจุบันโลกมีปัญหาด้านมลพิษทางอากาศ มีการปล่อยแก๊สชนิดต่าง ๆ ออกสู่สิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก ทำให้แต่ละปีมีปริมาณการสะสมของแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นและมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาและพัฒนาตัวตรวจวัดแก๊สที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สที่เป็นมลพิษในสิ่งแวดล้อม เพื่อช่วยป้องกันและหาวิธีลดปริมาณแก๊สพิษในบริเวณที่มีความเสี่ยงที่อาจเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes; CNTs) ถูกค้นพบในปี 1991 โดยศาสตราจารย์ ซุมิโอะ อิจิมา (Prof. Sumio Iijima) (Iijima, 1991) เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเป็นได้ทั้งวัสดุตัวนำหรือกึ่งตัวนำไฟฟ้า และสามารถนำความร้อนได้ดี ทั้งยังมีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวที่สูงจึงเหมาะต่อการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับการเจืออะตอมของโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดแก๊สให้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากการเจืออะตอมของโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนหรือเรียกว่าท่อนาโนโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ (Boron carbon nitride nanotubes; BCN-NTs) ทำให้สมบัติของท่อนาโนคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในทางกายภาพและทางเคมี และช่วยเพิ่มสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เปลี่ยนแปลงพาหะและสมบัตินำไฟฟ้าในการนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดแก๊ส การเจืออะตอมของโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนได้มีการศึกษาเพื่อนำมาตรวจวัดแก๊สพิษชนิดต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม ที่เกิดจากการปล่อยแก๊สของโรงงานอุตสาหกรรมและควันเสียจากยานพาหนะ แก๊สพิษที่สำคัญ ได้แก่ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เนื่องจากเป็นแก๊สที่มีสีน้ำตาลแกมแดงหรือเหลืองแกมน้ำตาล มีกลิ่นจุนคล้ายกลิ่นคลอรีน มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดีเมื่อรวมตัวกับน้ำจะกลายเป็นกรดไนตริก (HNO_3) และมีฤทธิ์กัดกร่อนเช่นเดียวกับกรดซัลฟิวริก รวมทั้งทำให้เกิดการระคายเคืองต่อเยื่อบุทางเดินหายใจ จมูกและตา และอาจเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องศึกษาหาวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สดังกล่าว การตรวจวัดแก๊สโดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนอาจเป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่สามารถตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดี เนื่องจากการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนมีผลต่อปริมาณจำนวนพาหะและสมบัติการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้น รวมทั้งผลของการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนใน

โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนอาจมีผลทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้างเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลต่อการดูดซับแก๊สระหว่างตัวผนังท่อกับโมเลกุลของแก๊ส อีกทั้งอะตอมของไนโตรเจนยังชอบจับกับโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ทำให้สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ได้มากขึ้น

งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายในการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน โดยใช้เทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) เพื่อนำท่อนาโนคาร์บอนแต่ละชนิดมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยทดสอบตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ ความแตกต่างขององค์ประกอบของจำนวนอะตอมโบรอนและไนโตรเจนที่เจือต่อการตอบสนองในการตรวจวัดแก๊ส จากรายละเอียดต่าง ๆ ข้างต้น ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาลักษณะโครงสร้างและความบกพร่องที่เกิดขึ้นหลังจากการเจือด้วยอะตอมโบรอนและ/หรือไนโตรเจนที่มีผลต่อการตรวจวัดปริมาณแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ โดยการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนแต่ละชนิดด้วยเทคนิค SEM, TEM และรามานสเปกโทรสโกปี รวมทั้งศึกษาองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค FTIR และ XPS เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาวิจัยและพัฒนาวัสดุสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี

1.2.2 ศึกษาปริมาณความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนที่สัดส่วน B, C และ N แตกต่างกัน

1.2.3 ศึกษาลักษณะโครงสร้างและองค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนต่อการตอบสนองการตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ทำให้ทราบขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน โดยใช้เทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างและความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค SEM, TEM และรามานสเปกโทรสโกปี และศึกษาหมู่ฟังก์ชันและชนิดพันธะขององค์ประกอบธาตุในท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนด้วยเทคนิค FTIR และ XPS แล้วนำมาสรุปหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่ใช้ในเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมที่มีผลต่อลักษณะ โครงสร้างและชนิดพันธะขององค์ประกอบธาตุในท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์และ เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาขั้นตอนและปัจจัยในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน โดยใช้เทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี ซึ่งเคลือบบนวัสดุรองรับคือซิลิโคนไดออกไซด์ SiO_2/Si ตัวแปรที่ศึกษา คือ ปริมาณสารตั้งต้นและอัตราส่วนองค์ประกอบของธาตุโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอน ในส่วนของการวิเคราะห์ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่จะศึกษา คือ โครงสร้าง ความบกพร่องของท่อ ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM, TEM และรามานสเปกโทรสโกปี และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและชนิดพันธะขององค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนถูกศึกษาด้วยเทคนิค FTIR และ XPS

ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สัดส่วน B, C และ N แตกต่างกัน นำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ภายใต้อุณหภูมิห้อง ศึกษาปริมาณความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน เพื่อตรวจสอบผลของโครงสร้าง ความบกพร่องที่เกิดขึ้นจากปริมาณโบรอนและไนโตรเจนที่ถูกเจือในท่อนาโนคาร์บอนที่มีต่อการตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)

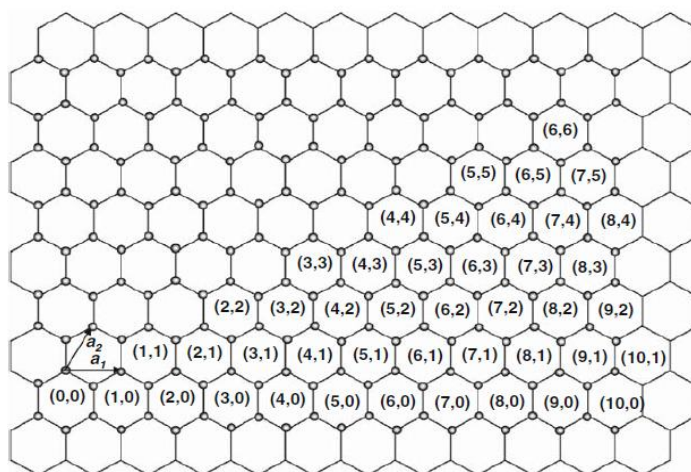
โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อศาสตราจารย์ซูมิโอะ อิจิมา (Prof. Sumio Iijima) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะคล้ายการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟีนเข้าหากันเป็นทรงกระบอก โดยท่อนาโนคาร์บอนแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ชนิดที่หนึ่งท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (SWCNTs) หมายถึงโครงสร้างแบบทรงกระบอกที่เกิดจากการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟีนชั้นเดียว ชนิดที่สองท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWCNTs) คือท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากการม้วนของแผ่นแกรไฟีนหลาย ๆ ชั้น โดย MWCNTs ถูกค้นพบในปี 1991 ขณะที่ SWCNTs ถูกค้นพบในสองปีต่อมา โดยพบว่าท่อ MWCNTs มีแนวโน้มการยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นได้ทั้งวัสดุกึ่งโลหะหรือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่มีสมบัติขึ้นกับโครงสร้างและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ

ขนาดโครงสร้างของ SWCNTs สามารถแสดงในรูปแบบของหน่วยเซลล์ (unit cell) กำหนดโดยไครัลเวกเตอร์ $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ในกรณีนี้ \vec{a}_1 และ \vec{a}_2 คือ เวกเตอร์หนึ่งหน่วย (Unit Vector) n และ m คือ จำนวนเต็มมักจะเขียนเป็น (n, m) เพื่อแสดงว่ามีการจัดเรียงอะตอมแบบไครัลของ SWCNTs ตามที่แสดงในภาพที่ 1 ขนาดของเส้นรอบวงถูกกำหนดโดย $|C_h| = a(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}$ เมื่อ a คือ ความยาวของเวกเตอร์หนึ่งหน่วย ในอีกด้านหนึ่ง SWCNT โครงสร้างแบบ $(10, 0)$ สามารถถูกสร้างโดยพับแผ่นแกรไฟีนในภาพที่ 1 ตามทิศทางของ \vec{a}_1 ดังนั้นโครงสร้างแบบ $(0, 0)$ และ $(10, 0)$ จะรวมเข้าด้วยกัน ในกรณีนี้ C_h ขนานกับ \vec{a}_1 และสร้างมุมไครัลเท่ากับศูนย์ ($\theta = 0^\circ$) SWCNTs ชนิดนี้เรียกว่ามีการจัดเรียงอะตอมแบบซิกแซ็กเมื่อ $(n, 0)$ ในอีกกรณีหนึ่ง SWCNT โครงสร้างแบบ $(6, 6)$ สามารถถูกสร้างโดยการพับแผ่นแกรไฟีน ซึ่งโครงสร้างแบบ $(0, 0)$ และ $(6, 6)$ จะรวมเข้าด้วยกัน ในกรณีนี้มุมไครัล ($\theta = 30^\circ$) SWCNTs ชนิดนี้เรียกว่ามีการจัดเรียงอะตอมแบบอาร์มแชร์และสามารถแสดงโดย SWCNTs (n, n) กับ $0^\circ < \theta < 30^\circ$ เรียกว่ามีการจัดเรียงอะตอมแบบไครัล สำหรับในตัวอย่างเป็น SWCNTs โครงสร้างแบบ $(7, 5)$ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ SWCNTs คำนวณได้จาก

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}{\pi} \quad (1)$$

และ

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right) \quad (2)$$

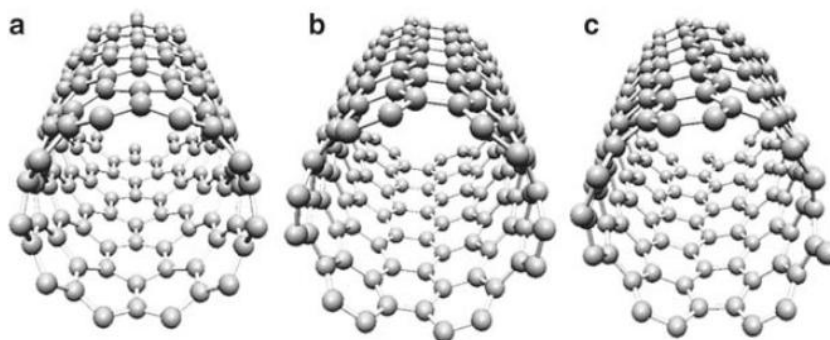


ภาพที่ 1 เวกเตอร์ (n, m) ของ SWCNTs บนแผ่นแกรฟีน (Lee, Kayastha, Wang, & Yap, 2009)

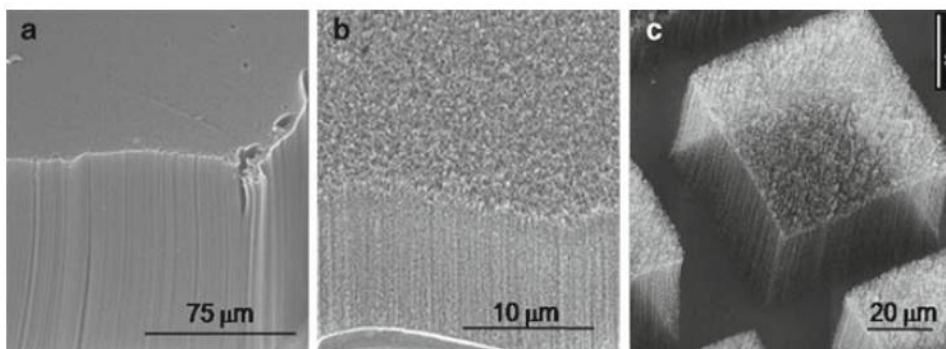
ภาพที่ 2 แสดงการปรากฏของโครงสร้างแบบ $(10, 0)$, $(6, 6)$, และ $(7, 5)$ ของ SWCNTs พบว่ามีการจัดเรียงอะตอมแบบอาร์มแชร์คือมีสมบัติเป็นสารกึ่งโลหะเหมือนแกรไฟต์ หนึ่งในสาม $(1/3)$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการจัดเรียงอะตอมแบบซิกแซ็กและท่อที่มีการจัดเรียงอะตอมแบบไครัลคือมีสมบัติเป็นสารกึ่งโลหะ (เมื่อ $n-m = 3p$, $p =$ เลขจำนวนเต็ม) อีกนัยหนึ่งคือมีความเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า สำหรับกรณีของ MWCNTs โดยทั่วไปมีสมบัติเป็นสารกึ่งโลหะโดยที่ไม่คำนึงถึงเส้นผ่านศูนย์กลางและไครัลลิตี

เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางประกอบด้วยหลายเทคนิค เช่น เทคนิคอาร์คดิสชาร์จ์ เทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์ และเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) ซึ่งเทคนิค CVD ได้ถูกนำมาพัฒนาจากการใช้อุณหภูมิสูง ($\sim 1,000$ – $1,200$ °C) ของสารตั้งต้น เช่น มีเทน (CH_4) หรืออะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอน ไปสู่วิธีการใช้อุณหภูมิต่ำ (600 – 800 °C) การใช้อุณหภูมิต่ำป้องกันการรวมตัวของอนุภาคตะกอนและทำให้เกิดการเติบโตในแนวตั้งและมีความหนาแน่นสูงซึ่งต้องใช้ตัว

คะตะลิสต์ที่มีความหนาแน่นสูง การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในแนวตั้งที่มีรูปแบบต่าง ๆ แสดง
 ดั่งภาพที่ 3 (Lee et al., 2009)

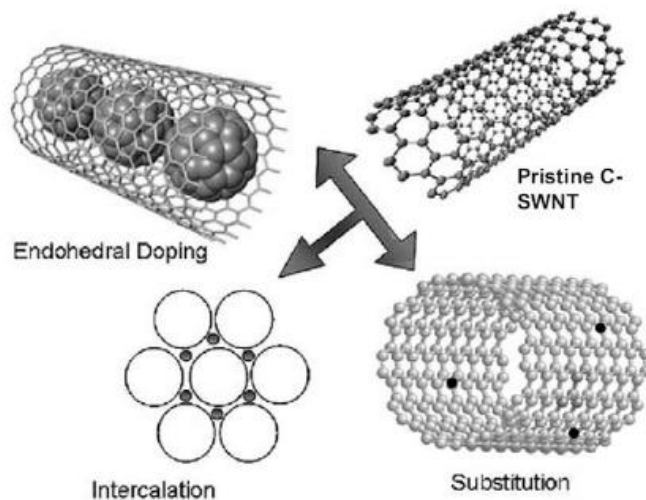


ภาพที่ 2 การจัดเรียงอะตอมของท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างแบบต่าง ๆ (a) ซิกแซ็ก (10, 0)
 (b) อาร์มแชร์ (6, 6) และ (c) ไครัล (7, 5) (Lee et al., 2009)



ภาพที่ 3 ท่อนาโนคาร์บอนในแนวตั้ง (a) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (b) ท่อนาโนคาร์บอน
 แบบผนังสองชั้น และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Lee et al., 2009)

สำหรับการเจืออะตอมของธาตุชนิดอื่น ๆ ลงในท่อนาโนคาร์บอน สามารถมีรูปแบบของ
 การแทรกตัวและการยึดเกาะของอะตอมกับท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ เช่น การเจืออะตอม
 ด้านในโพรงท่อ (Endohedral doping) อะตอมยึดเกาะกับผนังภายนอกท่อ (Exohedral doping)
 อะตอมแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของผนังท่อ (Intercalation) หรืออะตอมคาร์บอนถูกแทนที่ด้วย
 อะตอมชนิดอื่นภายในผนังท่อ (Substitution) ดังแสดงในภาพที่ 4 (Ayala, Arenal, Ruemmeli,
 Rubio, & Pichler, 2010)



ภาพที่ 4 รูปแบบความแตกต่างของการจับของท่อนาโนคาร์บอนกับอะตอมชนิดอื่น ๆ เมื่อมีการเจืออะตอมกับท่อนาโนคาร์บอน (Ayala et al., 2010)

2.2 ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (Boron and nitrogen doped carbon nanotubes)

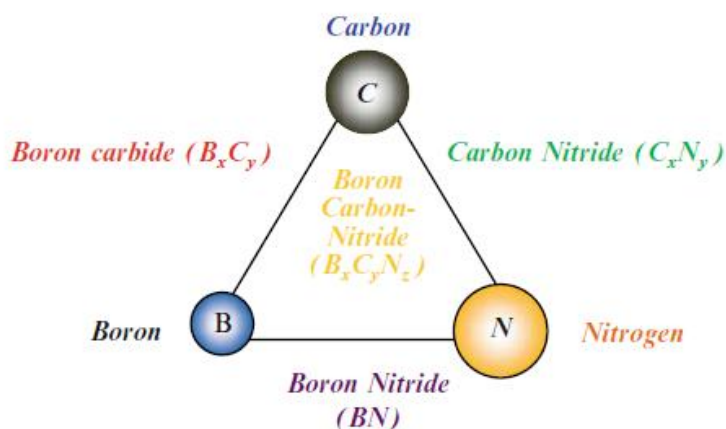
ตั้งแต่ปี 1994 ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน ($B_xC_yN_z$ nanotubes) ถูกศึกษาทั้งงานวิจัยทางทฤษฎีและการทดลอง ในเชิงการเปรียบเทียบความแตกต่างกับท่อนาโนคาร์บอนแบบบริสุทธิ์พบว่า โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ BCN-NTs มีอิทธิพลเด่นชัดในองค์ประกอบทางเคมีมากกว่าโครงสร้างทางเรขาคณิต จากทฤษฎีช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของ BCN-NTs ถูกปรับเปลี่ยนไปโดยผลของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของอะตอมซึ่งแถบพลังงานต้องห้ามที่เกิดขึ้นอาจนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านโฟโตลูมิเนสเซนและโฟโตนิคส์ได้ สำหรับเป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์หรือเซ็นเซอร์ซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาก่อนหน้านี้ในการสังเคราะห์ BCN-NTs โดยเทคนิคอาร์คดิสซาร์จและเทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์ เทคนิคปฏิกิริยาการแทนที่ยังเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจในการสังเคราะห์ BCN-NTs ต่อมาได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้เป็นแม่แบบและทำปฏิกิริยากับ B_2O_3 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ $1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อสร้าง BCN-NTs การออกซิเดชันเชิงความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในอากาศที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้เปลี่ยน BCN-NTs กลายเป็น BNNTs ซึ่งมีประสิทธิภาพ 60% ต่อมาเทคนิคการแทนที่นี้ถูกปรับปรุงโดยเพิ่มผงเหล็กเป็นตัว

คะตะลิสต์ในปฏิกิริยาสำหรับการเติบโตของทั้ง BCN-NTs และ BNNTs ผลการศึกษาแสดงว่า โครงสร้างของ BCN-NTs ถูกแยกเฟสในแนวรัศมีในชั้น BN และชั้นของคาร์บอน ชั้นของคาร์บอน ก่อตัวในชั้นนอกหรือชั้นในของ โครงสร้างแบบผนังหลายชั้นมากกว่าเป็นการประกบระหว่างชั้น BN (Lee et al., 2009) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ถูกคาดว่ามีความสมบัติ เป็นสารกึ่งตัวนำกับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ได้รับการตรวจสอบทั้งในทางทฤษฎีและการทดลอง คาดว่าแถบช่องว่างพลังงานของแผ่น BC_2N เท่ากับ 2.0 eV ขณะที่คำนวณแถบช่องว่างพลังงานของ โครงร่างชั้น BCN ได้เท่ากับ 0.2 eV เช่นกัน จากการค้นพบท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ทำให้มีส่วน สำคัญและสร้างแรงจูงใจในการศึกษาวัสดุหนึ่งมิติมากขึ้นทั้งในเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเจืออะตอม ของธาตุอื่น ๆ เช่น โบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ แถบพลังงานโครงสร้างและสมบัติพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอน ตัวอย่างเช่น การเจือ ไนโตรเจนแสดงการเพิ่มสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Yu & Wang, 2009)

ตารางที่ 1 ความยาวพันธะสำหรับการเชื่อมต่อกันแบบ sp^2 และ sp^3 ของพันธะคาร์บอนและโบรอน ไนไตรด์ (BN) (Lee et al., 2009)

Bonds	Bond lengths/nm		
	sp^2	sp^3	between two hexagonal plane
C-C	0.142	0.154	0.355
B-N	0.145	0.157	0.334



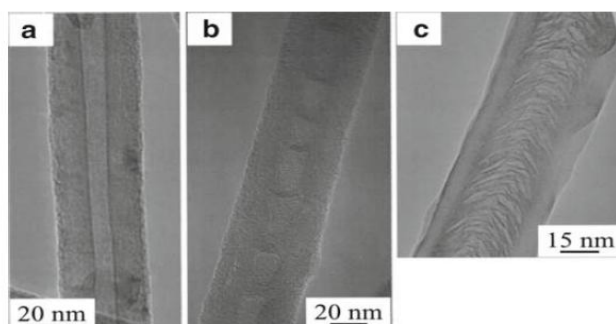
ภาพที่ 5 องค์ประกอบของ B-C-N (Lee et al., 2009)

2.3 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน

โครงสร้างของ BCN-NTs มีหลายรูปแบบประกอบด้วยท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน โครงสร้างแบบผนังชั้นเดียว (BCN-SWNTs) โครงสร้างแบบผนังหลายชั้น (BCN-MWNTs) โครงสร้างแบบปล้องไฟ (Bamboo-Like Structure) โครงสร้างแบบต้นกระบองเพชร (Cactus-Like Structure) โครงสร้างแบบแยกเฟส (Phase Separation) และ โครงสร้างแบบ Heterojunction ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

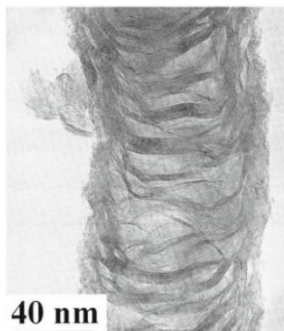
2.3.1 โครงสร้างแบบปล้องไฟ (Bamboo-Like Structure)

ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) โครงสร้างแบบปล้องไฟ ประกอบด้วยกรวยซ้อนทับกันแต่กรวยเหล่านี้ดูเหมือนจะผิดปกติมากกว่าที่สังเกตในท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และบางครั้งปรากฏตามชั้นแนวขวางแบบส้อม โครงสร้างของ BCN-NTs สัมพันธ์กับความเข้มข้นของอะตอม B และ N ภาพที่ 6 แสดงผลขององค์ประกอบโบรอนและไนโตรเจนในโครงสร้างของ BCN-NTs พบว่า BCN-NTs แตกต่างจากท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ โดยที่ BCN-NTs ประกอบด้วยชั้นบางชั้นในแนวขวางของศูนย์กลางในโพรงของท่อ การก่อตัวของโครงสร้างชนิดนี้เกิดจากการรวมตัวกันของอะตอม B และ N ในชั้นแกรไฟต์เป็นวงแหวนจำนวนคี่ (odd number) ปรากฏในชั้นแกรไฟต์ที่สมบูรณ์ และถ้าอะตอมของธาตุเบาถูกเจือเข้าไปทำให้มีแนวโน้มที่ชั้นแกรไฟต์จะโค้งงอเพื่อเป็นการลดพลังงานของระบบ ดังนั้นใน BCN-NTs เส้นโค้งของชั้นแกรไฟต์จะสามารถกำหนดรูปร่างของชั้นตามแนวขวางและระยะทางระหว่างสองชั้นของแนวขวางที่อยู่ติดกันมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของอะตอม B และ N ความหนาแน่นของชั้นแนวขวางเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอม B และ N ในท่อนาโนคาร์บอน ภาพที่ 7 แสดงชนิดโครงสร้างของ BCN-NTs แบบปล้องไฟ เมื่อชั้นแนวขวางสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน



ภาพที่ 6 ภาพ TEM ของ BCN-NTs กับองค์ประกอบที่ต่างกัน (a) ท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์

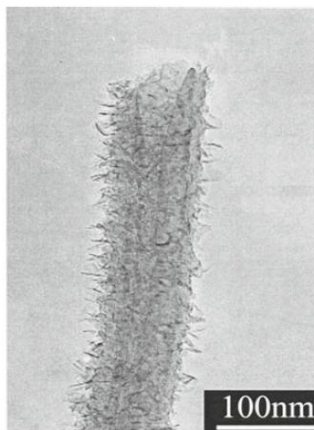
(b) $B_{0.08}C_{0.76}N_{0.16}$ และ (c) $B_{0.45}C_{0.29}N_{0.26}$ (Yu & Wang, 2009)



ภาพที่ 7 โครงสร้างของ BCN-NTs แบบปล้องไฟ (Yu & Wang, 2009)

2.3.2 โครงสร้างแบบต้นกระบองเพชร (Cactus-Like Structure)

บางครั้ง BCN-NTs แสดงโครงสร้างพื้นผิวที่ไม่ซ้ำกัน เมื่อมีขนาดของเกรไฟต์ขนาดเล็กตั้งอยู่บนพื้นผิวด้านนอกของท่อนาโนคาร์บอนจึงเรียกว่าท่อนาโนคาร์บอน โครงสร้างแบบต้นกระบองเพชรดังแสดงในภาพที่ 8 การตรวจสอบจาก HRTEM แสดงให้เห็นว่าชั้นเกรไฟต์ใกล้กับขนาดจะถูกบิดไม่ขนานกับผนังของท่อนาโนคาร์บอน นอกจากนี้ยังเกิดการรวมตัวกันของอะตอม B และ N ในท่อนาโนคาร์บอน โครงสร้างสัณฐานวิทยาแบบต้นกระบองเพชรส่วนใหญ่ถูกเหนี่ยวนำโดยการระดมยิงด้วยไอออน



ภาพที่ 8 โครงสร้าง BCN-NTs แบบต้นกระบองเพชร (Yu & Wang, 2009)

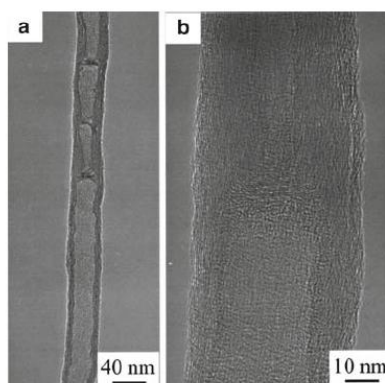
2.3.3 โครงสร้างแบบแยกเฟส (Phase Separation)

องค์ประกอบของ BCN-NTs โดยทั่วไปต่างกันเกิดขึ้นในทั้งสองทิศทางคือตามแนวรัศมีและตามแนวแกน พบว่าความเข้มข้นของคาร์บอนค่อย ๆ เพิ่มขึ้นไปยังชั้นแกนตามแนวทิศทางรัศมี

และชั้น BCN มีแนวโน้มที่จะก่อตัวในส่วนนอกของ BCN-NTs พบโบรอนมากในชั้นแนวขวางแต่มีองค์ประกอบแตกต่างกันสำหรับชั้นหนึ่งไปยังอีกชั้นหนึ่ง มีการแยกเฟสและพบโครงสร้างแบบแซนวิชใน BCN-NTs อะตอมของ B, C, และ N ไม่กระจายเป็นเนื้อเดียวกันภายในโครงสร้างนาโน แต่ถูกแยกกลายเป็นชั้นคาร์บอนและชั้น BN ชั้น h-BN บริสุทธิ์มักจะมีลักษณะเป็นแซนวิชประกบระหว่างชั้นแกรไฟต์ สภาวะทางเคมีและการกระจายของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีความซับซ้อนมาก อะตอมโบรอนและไนโตรเจนชอบที่จะรวมตัวกันในโครงร่างของท่อนาโนคาร์บอน ในอัตราส่วนจำนวนหนึ่งหน่วย หมายความว่า การรวมตัวกันของทั้งสองอะตอมมีความสัมพันธ์กัน และแยกเฟสของคาร์บอนบริสุทธิ์และ h-BN การเบี่ยงเบนของอัตราส่วน B/N จากจำนวนหนึ่งหน่วยสามารถสังเกตเห็นได้บ่อยครั้ง ซึ่งแสดงการมีอยู่ของอะตอมโบรอนหรือไนโตรเจนบางตัวที่ถูกเติมในชั้นแกรไฟต์และพันธะกับอะตอมคาร์บอนเท่านั้น

2.3.4 โครงสร้างแบบ Heterojunction

BCN-NTs โครงสร้างแบบ Heterojunction ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิค bias assisted hot filament CVD ตัวอย่างเช่นการปรับองค์ประกอบของรอยต่อท่อนาโนถูกสังเคราะห์โดยปรับเปลี่ยนองค์ประกอบของแก๊สในสองขั้นตอนของกระบวนการเติบโต ในขั้นตอนแรก BCN-NTs ถูกเตรียมด้วยความเข้มข้นที่แน่นอนโดยใช้แก๊ส B_2H_6 และหยุดกระบวนการเติบโตโดยการปิดแหล่งจ่ายไฟ dc discharge และแชมเบอร์ถูกเคลื่อนย้ายออกไป หลังจากนั้นขั้นตอนที่สองคือเริ่มต้นด้วยการปล่อยสารตั้งต้นอีกครั้งที่อัตราการใช้ B_2H_6 ที่ต่างกัน ภาพที่ 9 แสดงภาพ TEM ของนาโนเมตริก heterojunction ซึ่งสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนจากโครงสร้างที่แตกต่างกันของสองส่วน nanojunctions ชนิดนี้เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต

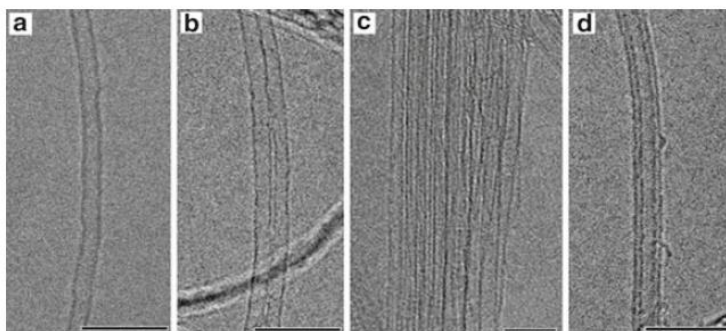


ภาพที่ 9 C/BCN นาโนเมตริก heterojunction (a) ภาพ TEM และ (b) ภาพ HRTEM

(Yu & Wang, 2009)

2.3.5 โครงสร้าง BCN-NTs แบบผนังชั้นเดียว

หนึ่งในการพัฒนาที่สำคัญในกระบวนการสังเคราะห์ BCN-NTs ประสบความสำเร็จจากการสังเคราะห์ BCN-SWNTs โดยทั่วไป BCN-NTs มีรอยร้าวและมีความบกพร่องมากเพราะเกิดจากการเจืออะตอมที่แตกต่างกันในแลตทิซของแกรไฟต์ ส่งผลให้เป็นเรื่องยากในการสังเคราะห์ BCN-SWNTs อย่างไรก็ตามในปี 2006 ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ BCN-SWNTs โดยเทคนิค bias-assisted hot filament CVD ผ่านเหนือผงอะตอมลิสต์ MgO/Fe-Mo จากส่วนผสมของแก๊ส CH_4 , B_2H_6 และ ethylenediamine การตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM แสดงการเติบโตของ SWNTs พบว่ามีพื้นผิวที่สะอาดและเรียบ มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.8–2.5 นาโนเมตร บางครั้งอาจเกิด DWNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อยซึ่งสามารถพบอยู่ร่วมกับ SWNTs แต่มีปริมาณไม่มาก



ภาพที่ 10 ภาพ HRTEM ของ (a) BCN-SWNT (b) SWNT ขนาดบาง (c) กลุ่ม SWNT ที่หนาแน่น และ (d) DWNT (Yu & Wang, 2009)

ในภาพที่ 10(a-d) BCN-SWNTs ปกติมีผนังท่อรูปทรงกระบอกตรง มีสัญญาณวิทยาลักษณะคล้ายกับ C-SWNTs แต่ตรงข้ามกับความบกพร่องของ BCN-NTs ที่มีโครงสร้างแบบปล้องไฟ มีแนวโน้มว่าการรวมตัวกันของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนจะเข้าไปทำให้เกิดความบกพร่องในชั้นแกรไฟต์ แต่ไม่จำเป็นต้องส่งผลให้เกิดความบกพร่องในลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟ และยังพบ BCN-DWNTs อยู่ร่วมกับ SWNTs นอกจากนี้ยังแสดงลักษณะคล้ายกับโครงสร้างท่อกลวงที่ไม่โค้งงอ (ภาพที่ 10d) การตรวจสอบด้วยเทคนิค EELS และ XPS พบว่าอะตอมโบรอนและไนโตรเจนถูกสร้างขึ้นในแกรไฟต์โดยการแทนที่มากกว่าการรวมตัวกันในกลุ่มโพรงภายในท่อ ปริมาณความเข้มข้นของโบรอนมักแตกต่างกันในช่วง 2-4 at.% ในทางตรงกันข้ามความเข้มข้นของไนโตรเจนมักอยู่ในช่วงจาก 3-8 at.% และสามารถพบได้สูงสุดถึง ~16 at.%

แผนภาพ energy-filtered elemental แสดงว่าธาตุ B, C และ N ทั้งหมดกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันภายในชั้นของ SWNT (Yu & Wang, 2009)

2.4 เทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน

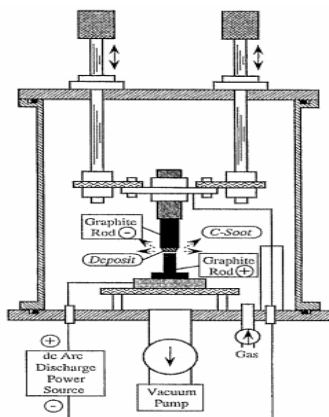
ในการเปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน พบว่าในการเจืออะตอมของธาตุอื่น ๆ เข้าไปในท่อนาโนคาร์บอนสามารถจำแนกได้ระหว่างเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง เทคนิคทั้งหมดได้จากการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ดังนี้

2.4.1. เทคนิคการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิสูง

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้อยู่บนพื้นฐานของการระเหยกลายเป็นไอของสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 3,000 °C ประกอบด้วยสองเทคนิคที่แตกต่างกันสามารถจำแนกได้สำหรับกระบวนการกลายเป็นไอ คือ เทคนิคอาร์คดิสชาร์จ และเทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์

2.4.1.1 เทคนิคอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

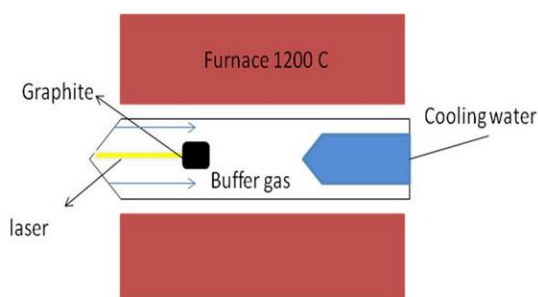
เทคนิคนี้เป็นเทคนิคแรกในการผลิตฟูลเลอร์รีน (Fullerene) โดยเกิดจากการทำให้เกิดสถานะพลาสมาระหว่างแกรไฟต์อิเล็กโทรดทั้งสอง ทำให้บนขั้วอิเล็กโทรดมีอุณหภูมิสูงเกิดการระเหยกลายเป็นไอของแท่งแกรไฟต์และควบแน่นตกสะสมคาร์บอนบนบริเวณปลายแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วแคโทด ดังแสดงในภาพที่ 11 ต่อมาในปี 1991 ค้นพบว่าการตกสะสมนี้มีความหลากหลายของโครงสร้างแกรไฟต์ในหมู่โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWNTs) หลังจากนั้นมีการค้นคว้าวิธีนี้เพื่อผลิต MWNTs เป็นจำนวนมากโดยปรับเปลี่ยนเงื่อนไขการสังเคราะห์ นอกจากนี้ C-SWNTs ถูกสังเคราะห์เป็นครั้งแรกในปี 1993 ผ่านเทคนิคนี้ โดยเพิ่มโลหะคะตะลิสต์ เช่น Ni, Co และ Ni-Co ไปสู่ผงแกรไฟต์ของแอโนด แม้ว่าเทคนิคนี้สามารถดำเนินการได้ง่ายแต่ยังมีข้อบกพร่อง ในอีกด้านหนึ่งมีความจำเป็นสำหรับที่ให้อิเล็กโทรดเป็นตัวนำไฟฟ้าและปริมาณของคาร์บอนที่ได้จากผลิตภัณฑ์และอนุภาคโลหะไม่สามารถกำจัดออกไปได้ง่าย



ภาพที่ 11 แผนภาพของระบบอาร์คดิซชาร์จ (Ando & Zhao, 2006)

2.4.1.2 เทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser vaporization)

เทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ใช้อุณหภูมิสูงเพื่อสังเคราะห์ SWNTs สำหรับท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นจากการกลายเป็นไอโดยพัลส์แสงเลเซอร์ยิงไปยังเป้าหมายคาร์บอนซึ่งมีส่วนผสมของอนุภาคอะตอมคาร์บอนที่สามารถไหลของแก๊สอาร์กอนหรือฮีเลียม ในกรณีของการเจืออะตอมของธาตุอื่น ๆ ใน SWNTs นั้นจำเป็นต้องปรับองค์ประกอบของเป้าหมายและปัจจัยในการสังเคราะห์อื่น ๆ เช่น แก๊สเฉื่อย ความดัน และการไหลของแก๊ส ขึ้นกับองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนที่ต้องการ เทคนิคการระเหยด้วยเลเซอร์แสดงให้เห็นความสามารถและความยืดหยุ่นในการสังเคราะห์ SWNTs ที่เจือด้วยอะตอมชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังเป็นเทคนิคที่เหมาะสมเพราะสามารถควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ได้ดี



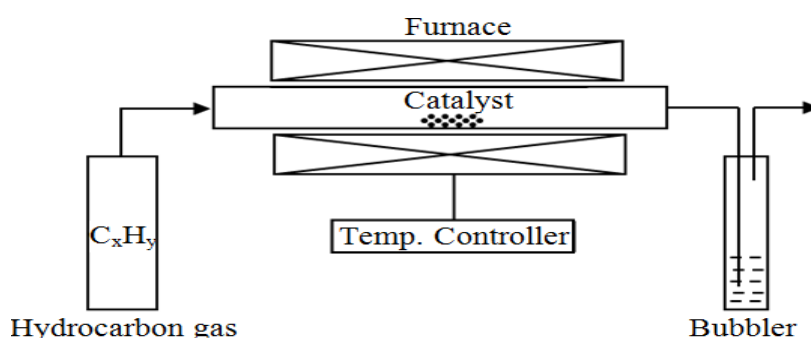
ภาพที่ 12 แผนภาพของระบบการระเหยด้วยเลเซอร์ (Jahanshah & Kiadehi, 2013)

2.4.2. เทคนิคการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิปานกลางถึงต่ำ

เทคนิคการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิปานกลางถึงต่ำถูกดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2,000 °C เช่นในกรณีของเทคนิค CVD และปฏิกิริยาकार์โบเทอร์มอล

2.4.2.1 การตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition)

สำหรับท่อนาโนคาร์บอนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ อะเซทิลีน เป็นต้น บริเวณเหนืออนุภาคโลหะคะตะลิสต์ (เช่น Co, Ni, Fe, Pt, Pd เป็นต้น) โดยใช้แหล่งพลังงานคือการให้ความร้อนจากเตา การสังเคราะห์โดย hot filament (HF-CVD) หรือเครื่องกำเนิดพลาสมา (PE-CVD) โลหะคะตะลิสต์ถูกดกสะสมบนวัสดุรองรับหรือแพร่กระจายเข้ามาในแชมเบอร์ แหล่งพลังงานถูกใช้เพื่อการสลายตัวของสารตั้งต้นที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคโลหะคะตะลิสต์โดยโมเลกุลของคาร์บอนเข้าไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนอะตอม สันนิษฐานว่าอะตอมคาร์บอนจัดเรียงตัวเองโดยการกระจายบนพื้นผิวและในกลุ่มของอนุภาคคะตะลิสต์ในการสร้างผนังท่อนาโนคาร์บอนที่พื้นผิวของอนุภาค โดยส่วนใหญ่เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเชื่อมต่อโดยตรงกับอนุภาคซึ่งทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางจึงมีขนาดต่ำกว่า 5 นาโนเมตร สำหรับการเติบโตของ SWNTs อุณหภูมิสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 650-900 °C เทคนิค CVD ถูกนำมาใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยอะตอมของธาตุอื่น ๆ อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามรายงานส่วนใหญ่ของการศึกษาเกี่ยวกับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWNTs) ที่ได้ถูกรายงานยังไม่มีการศึกษาการสังเคราะห์ BN- หรือ B_xC-SWNTs โดยใช้เทคนิค CVD เกี่ยวกับการเจือด้วยอะตอมของธาตุอื่น ๆ ใน C-SWNTs เช่น อะตอม N และ B โดยมีเพียงไม่กี่กลุ่มผู้วิจัยที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค CVD



ภาพที่ 13 แผนภาพของระบบ CVD (Mukul, 2011)

2.4.2.2 การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคคาร์โบเทอร์มอล (Carbothermal synthesis approach)

กระบวนการคาร์โบเทอร์มอลถูกดัดแปลงจากหนึ่งในเทคนิคการสังเคราะห์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์ h-BN ซึ่งรู้จักกันว่าเป็นกระบวนการเอไมด์ ซึ่ง h-BN ได้มาจากปฏิกิริยาของโบรอนออกไซด์หรือกรดบอริกกับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิเข้าใกล้ 900 °C ดังนั้นเทคนิคคาร์โบเทอร์มอลประกอบด้วยปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันของโบรอนออกไซด์ที่ใช้คาร์บอนบริสุทธิ์เป็นตัวรีดิวซ์ในบรรยากาศของไนโตรเจนที่อุณหภูมิระหว่าง 1,000 และ 1,450 °C และจากการที่มีการเกิดเอนทัลปีที่สูงของโบรอนออกไซด์และมีเสถียรภาพสูงนั้น ทำให้โบรอนออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์โดยคาร์บอนเท่านั้นที่อุณหภูมิสูง (>1,000 °C) กล่าวโดยสรุปเทคนิคการแทนที่ดูเหมือนว่าจะมีแนวโน้มและเป็นเทคนิคที่มีความยืดหยุ่นสำหรับการผลิตท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยอะตอมของธาตุต่าง ๆ สามารถผลิตการกระจายตัวที่แตกต่างกันของอะตอม B และ N ภายในผนังท่อได้มากกว่าการได้มาจากเทคนิคการสังเคราะห์โดยตรง (Arenal & Loiseau, 2009)

2.5 การประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนสำหรับตรวจวัดแก๊ส NO₂

ที่ผ่านมาได้มีนักวิจัยจากกลุ่มต่าง ๆ ทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ทั้งในเชิงทฤษฎีและเชิงการทดลองเพื่อศึกษากลไกในการตรวจจับโมเลกุลของแก๊ส ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.5.1. ผลการศึกษาเชิงทฤษฎี

2.5.1.1 โครงสร้างการดูดซับ NO₂ บนท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล NO₂ กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจนพบว่าเกิดโครงสร้างต่าง ๆ ของการดูดซับโมเลกุล NO₂ บนท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถจำแนกโครงสร้างการดูดซับที่เป็นไปได้ 3 แบบ มีลักษณะคล้ายกับการดูดซับของโมเลกุล NO₂ บนท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ คือแบบที่หนึ่งโมเลกุล NO₂ พันธะกับพื้นผิวท่อด้วยปลายอะตอมไนโตรเจนเรียกว่าโครงสร้างแบบไนโตร (nitro configuration) แบบที่สองโมเลกุล NO₂ พันธะกับพื้นผิวท่อด้วยหนึ่งอะตอมออกซิเจนเรียกว่าโครงสร้างแบบไนไตรต์ (nitrite configuration) และแบบที่สามโมเลกุล NO₂ พันธะกับพื้นผิวท่อด้วยสองอะตอมออกซิเจนเรียกว่าโครงสร้างแบบไซโคลแอดดิชัน (cycloaddition configuration) พบว่าในท่อนาโนคาร์บอนเจือ

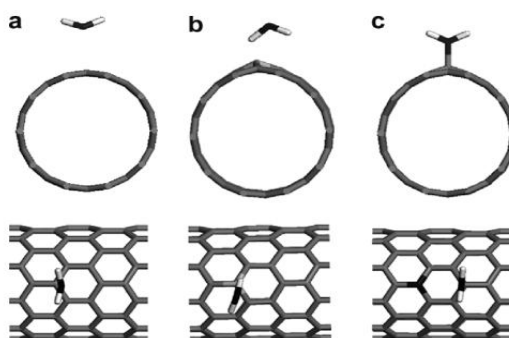
โบรอนโครงสร้างแบบไนโตรให้ปฏิกิริยาที่แข็งแกร่งกว่าโครงสร้างแบบอื่นและปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล NO_2 กับท่อนานาโนคาร์บอนทำให้เกิดพลังงานการดูดซับที่สูง และเกิดการสร้างพันธะที่แข็งแกร่งพร้อมกับการแลกเปลี่ยนประจุจากท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนไปสู่โมเลกุล NO_2 แสดงว่าโมเลกุล NO_2 ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน แต่เนื่องจากท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนมีปฏิกิริยาที่แข็งแกร่งกับโมเลกุล NO_2 มากกว่าท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนซึ่งเกิดจากการดูดซับทางเคมีบนท่อนานาโนคาร์บอนจึงทำให้ยากต่อการกำจัดโมเลกุล NO_2 ออกไป ทำให้ท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนเกิดการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ในการตรวจจับโมเลกุล NO_2 นอกจากนี้โครงสร้างแบบไนโตรยังชอบจับกับท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมากกว่ากรณีอื่น ๆ (Zhang et al., 2009)

ท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนแสดงโครงสร้างไนโตรเจน 2 ชนิดที่เกิดขึ้น คือแบบที่หนึ่งโครงสร้างไนโตรเจนชนิดไพริดีน (pyridine-type) ซึ่งแต่ละอะตอมของไนโตรเจนพันธะกับ 2 อะตอมของคาร์บอน ทำหน้าที่ในการสร้างช่องว่างและรอยย่นในโครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอนหรือเรียกว่าความบกพร่องแบบไพริดีน และแบบที่สองโครงสร้างการแทนที่ด้วยอะตอมไนโตรเจนซึ่งอะตอมไนโตรเจนพันธะกับ 3 อะตอมคาร์บอน โมเลกุลของ NO_2 ที่ถูกตรวจวัดโดยท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนแสดงให้เห็นว่าโมเลกุล NO_2 ถูกดูดซับทางเคมีภายในโครงสร้าง ความบกพร่องของท่อ เช่น pyridine defects ซึ่งเกิดขึ้นจากการแทนที่ของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอน ดังนั้นท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนจึงเหมาะสำหรับเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 มากกว่าท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอน (Filho & Terrones, 2009)

2.5.1.2 กลไกการดูดซับ NO_2 บนท่อนานาโนคาร์บอนและท่อนานาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

เปรียบเสมือนกับว่าโมเลกุล NO_2 ถูกดูดซับครั้งแรกอยู่ด้านบนของอะตอมคาร์บอน (C) เจืออะตอมโบรอน (B) หรือไนโตรเจน (N) ด้วยอะตอมไนโตรเจนหรือออกซิเจน (O) จาก NO_2 ติดกับผนังท่อและเป็นไปได้ว่าตำแหน่งอื่น ๆ สำหรับการดูดซับ NO_2 ยังถูกสำรวจเพิ่มเติม ตัวอย่างเช่น NO_2 เริ่มต้นตั้งอยู่ที่ตำแหน่ง meta, ortho และ para ของอะตอมที่ถูกเชื่อมสารเช่นเดียวกับโครงสร้างวงแหวนรูปหกเหลี่ยม โครงสร้างที่มีเสถียรภาพมากที่สุดและเกี่ยวข้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวดังสรุปได้ในภาพที่ 14 และตารางที่ 2 เมื่อ NO_2 ถูกดูดซับบนผนังท่อนานาโนคาร์บอนและท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียว โมเลกุล NO_2 อยู่ด้านบนของผนังท่อตามแนวแกน C_2 ตั้งฉากกับพื้นผิวท่อ ในท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวโมเลกุล NO_2 ไม่สามารถจับได้เฉพาะอะตอมไนโตรเจนแต่สามารถจับกับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง para ของอะตอมไนโตรเจนเช่นเดียวกับโครงสร้างวงแหวนรูปหกเหลี่ยม ในท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนชนิดผนังชั้นเดียวโมเลกุล NO_2 แสดงปฏิกิริยาที่แข็งแกร่งกับอะตอมโบรอน เมื่ออะตอมออกซิเจน

ของ NO_2 พันธะกับอะตอมโบรอนมีความยาวพันธะของอะตอม O–B เท่ากับ 1.582 Å และความยาวพันธะหนึ่งในพันธะของ N–O ใน NO_2 เท่ากับ 1.209 Å ถึง 1.342 Å



ภาพที่ 14 องค์ประกอบที่มั่นคงที่สุดของการดูดซับ NO_2 ใน (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียว โครงสร้างแบบ (10, 0) อะตอม B, N และ O คือ สีเทา ดำ และขาว ตามลำดับ (Bai & Zhou, 2007)

ตารางที่ 2 พลังงานการดูดซับ NO_2 (E_{ads}) สมดุลของระยะห่างระหว่างโมเลกุลและท่อ (d) และการแลกเปลี่ยนประจุ (Q) ในท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่แตกต่างกัน (Bai & Zhou, 2007)

SWCNT	E_{ads} (eV)	d (Å)	Q ($ e $) ^a
Pristine	-0.12	3.167	0.00
B-doped	-1.05	1.582 ^b	-0.30
N-doped	-0.59	1.741	-0.17

^a Q is defined as the total Müllicken charge on the molecules, and negative number means charge transfer from tube to molecule.

^b The O atom points to the tube wall.

การดูดซับ NO_2 ในท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ชนิดผนังชั้นเดียวมีการคายความร้อนน้อยที่สุด (-0.12 eV) และระยะห่างระหว่างโมเลกุล NO_2 และท่อมีค่าเท่ากับ 3.167 Å ดังนั้น NO_2 เป็นการดูดซับทางกายภาพบนท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ชนิดผนังชั้นเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาในการดูดซับทางเคมีของ NO_2 โมเลกุลเดี่ยวเท่านั้นที่เป็นไปได้สำหรับท่อที่มีโครงสร้างม้วนตัวแบบซิกแซก (n, 0) กับเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ($n < 10$) ในท่อนาโนคาร์บอนเจือ

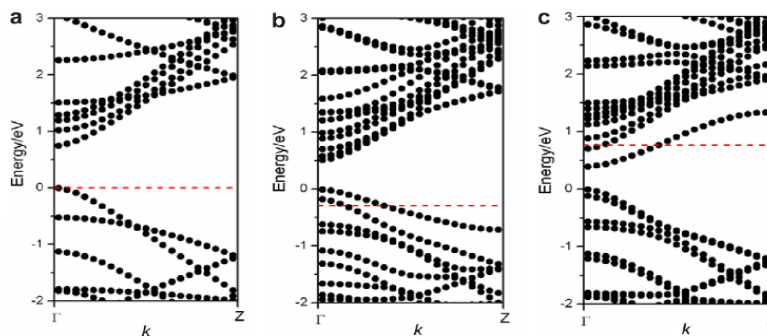
โบรอนชนิดผนังชั้นเดียวพบปฏิกิริยาที่แข็งแรงระหว่างอะตอมโบรอนและโมเลกุล NO_2 ทำให้เกิดพลังงานการดูดซับที่คายความร้อนสูง (-1.05 eV) และมีการสร้างพันธะของอะตอม B-O ที่แข็งแรง (ระยะห่างระหว่างพันธะเท่ากับ 1.582 \AA) พร้อมกับการแลกเปลี่ยนประจุ ($-0.30 |e|$) จากท่อไปสู่โมเลกุล NO_2 ขณะที่ NO_2 คือ โมเลกุลที่ดึงอิเล็กตรอนไว้

เมื่อมีการดูดซับ NO_2 ในท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียว โมเลกุล NO_2 มักอยู่ด้านบนอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่ง para ของอะตอมไนโตรเจนเช่นเดียวกับโครงสร้างวงแหวนรูปหกเหลี่ยม (ภาพที่ 14b) พลังงานการดูดซับจะคายความร้อนมากกว่า (-0.59 eV) กับระยะห่างระหว่างพันธะของ C-N เท่ากับ 1.741 \AA ในกรณีนี้การแลกเปลี่ยนประจุเท่ากับ $-0.17|e|$ แสดงว่ามีการแลกเปลี่ยนประจุจากท่อไปสู่โมเลกุล NO_2 ตามที่อธิบายข้างต้น NO_2 ไม่สามารถถูกดูดซับในท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ชนิดผนังชั้นเดียวโครงสร้างแบบ (10, 0) แต่ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนทำให้โมเลกุล NO_2 ถูกดูดซับทางเคมีกับอะตอมคาร์บอนตำแหน่ง para ได้ดีกว่า เนื่องจากมีหนึ่งอิเล็กตรอนพิเศษในตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนจะถูกแลกเปลี่ยนไปสู่ตำแหน่ง meta, ortho และ para ในโครงสร้างวงแหวนรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนตำแหน่ง para มีการดูดซับ NO_2 ทางเคมีได้ดีกว่าตำแหน่งของไนโตรเจนเพราะมีปฏิกิริยาต่อต้านระหว่างอะตอมไนโตรเจนของ NO_2 และอะตอมไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียว โดยก่อนหน้านี้พบว่า การดูดซับทางเคมีของ NO_2 โมเลกุลเดี่ยวบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากโมเลกุล NO_2 ไปสู่อะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่ง ortho และ para ขณะที่โมเลกุล NO_2 ที่สองสามารถถูกดูดซับทางเคมีที่ตำแหน่ง para ได้ง่ายกว่า การดูดซับทางเคมีของโมเลกุล NO_2 ในท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน (Bai & Zhou, 2007)

2.5.1.3 แถบโครงสร้าง (Band structures) ของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

จากผลของแถบโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ได้ถูกคำนวณสำหรับท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0) ถูกแสดงในภาพที่ 15 เพื่อเปรียบเทียบกัน ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0) มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและมีแถบช่องว่างพลังงานขนาดเล็ก $\sim 0.75 \text{ eV}$ เนื่องจากโบรอนมีอิเล็กตรอนน้อยกว่าคาร์บอนหนึ่งตัว อะตอมคาร์บอนถูกแทนที่โดยอะตอมโบรอนในท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0) ทำให้เกิดโฮล (hole) ในแถบโครงสร้างตามที่แสดงในภาพที่ 15b ระดับที่รับอิเล็กตรอนปรากฏเหนือแถบวาเลนซ์สูงสุด (VBM) และท่อถูกเปลี่ยนสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนมี

แถบช่องว่างพลังงานน้อย ~ 0.50 eV เมื่ออะตอมไนโตรเจนแทนที่ในอะตอมคาร์บอนระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi level) ถูกเคลื่อนไปยังแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ทำให้เกิดการสร้างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และยังมีแถบช่องว่างพลังงานน้อย ~ 0.39 eV และมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้เช่นเดียวกัน

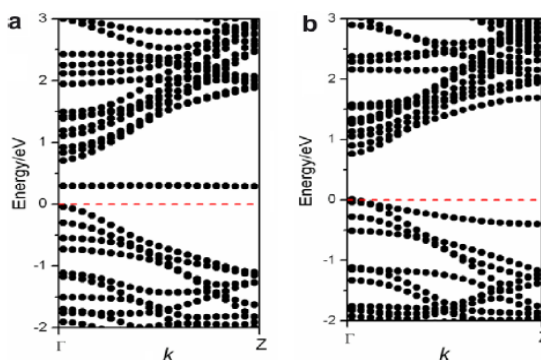


ภาพที่ 15 แถบโครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (c) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0) เส้นประแสดงตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มี (Bai & Zhou, 2007)

2.5.1.4 การเปลี่ยนแปลงในแถบโครงสร้าง (Band structures) ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนหลังจากกระบวนการดูดซับแก๊ส NO_2

ตามที่อธิบายไว้ในข้างต้น NO_2 ถูกดูดซับทางเคมีทั้งในท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวพร้อมกับการแลกเปลี่ยนประจุ สอดคล้องกับแถบโครงสร้างในท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่คาดว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเมื่อมีการดูดซับแก๊ส ตามที่ถูกยืนยันโดยการคำนวณในภาพที่ 16 การดูดซับแก๊สทางกายภาพไม่เปลี่ยนแปลงแถบโครงสร้างพลังงานของท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว และเมื่อ NO_2 ดึงอิเล็กตรอนคือมีการดูดซับทางเคมีในท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนชนิดผนังชั้นเดียวด้วยพันธะที่แข็งแรงทำให้เกิดระดับพลังงานที่ว่างเปล่าที่ 0.22 eV เหนือ VBM แสดงในภาพที่ 16a ดังนั้นเมื่อโมเลกุล NO_2 ยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนชนิดผนังชั้นเดียวท่อยังคงแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) แต่การนำไฟฟ้าจะลดลง ปฏิกริยาระหว่างพันธะของโมเลกุล NO_2 และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนชนิดผนังชั้นเดียวที่แข็งแรงมากเกินไป ซึ่งเป็นการยากต่อการนำท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนชนิดผนังชั้นเดียวไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส NO_2 ซึ่งการดูดซับทางเคมีของ NO_2 ในท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โดย

เปลี่ยนแปลงแถบโครงสร้างไปเป็นอย่างมากดังแสดงในภาพที่ 16b เมื่อโมเลกุล NO_2 ยึดเกาะกับท่อ ทำให้ NO_2 ดึงอิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวและดึงระดับพลังงานเฟอร์มีไปสู่ขอบแถบวาเลนซ์ ดังนั้น โมเลกุล NO_2 เมื่อยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวถูกกลับคืนสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำด้วยแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ ~ 0.76 eV ตามที่ได้กล่าวมา การนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวจะลดลงอย่างชัดเจนขึ้นอยู่กับการดูดซับทางเคมีของ NO_2 ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวจะมีความไวต่อการตอบสนองสูงในการดูดซับ NO_2 จึงเหมาะสำหรับใช้ตรวจวัดแก๊ส NO_2 เพราะมีการตอบสนองที่รวดเร็วตลอดจนมีเวลาการคืนตัวที่สั้น ในทางตรงกันข้าม เนื่องจากมีพลังงานการยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่าง NO_2 กับท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน การสลายออกของแก๊สเมื่อมีการยึดเกาะจึงเป็นเรื่องยากสำหรับท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน (Bai & Zhou, 2007)



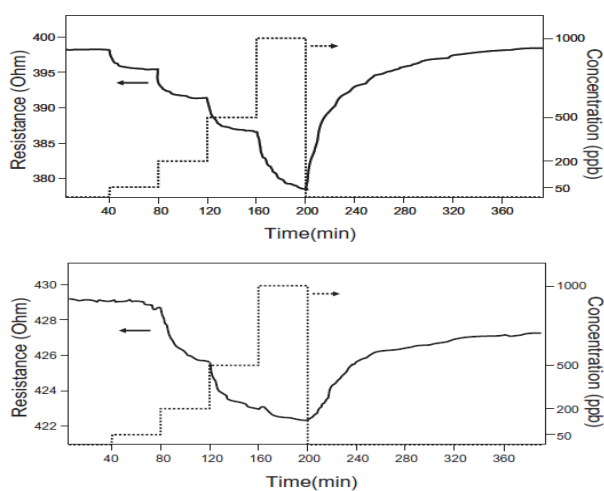
ภาพที่ 16 แถบโครงสร้างของ (a) NO_2 ยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และ (b) NO_2 ยึดเกาะกับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนชนิดผนังชั้นเดียวที่มีโครงสร้างแบบ (10, 0) เส้นประแสดงตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มี (Bai & Zhou, 2007)

2.5.2. ผลการศึกษาเชิงการทดลอง

ผลการวิจัยเชิงการทดลองก่อนหน้านี้รายงานว่าท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีสมบัติในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ซึ่งท่อถูกปรับเปลี่ยนสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงสภาพละลายได้และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิว โดยปฏิกิริยาระหว่าง NO_2 กับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงกว่า NO_2 กับท่อนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์เล็กน้อย ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนแสดงความไวต่อการตอบสนองที่ลดลงกับอุณหภูมิและการตรวจวัดแก๊สเกิดขึ้นผ่านการดูดซับทาง

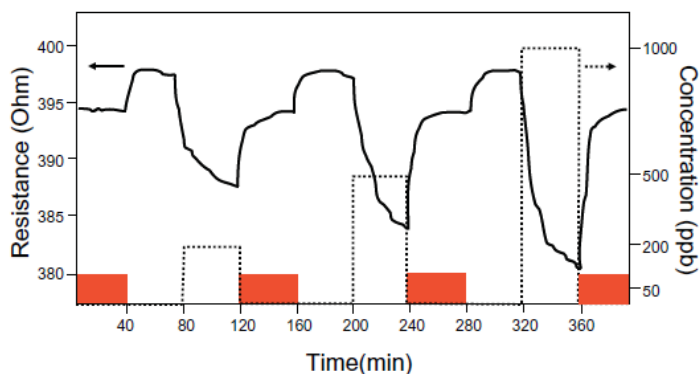
กายภาพ ขณะที่ปฏิกิริยาระหว่าง NO_2 กับท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนมีความแข็งแรงกว่าอย่างมีนัยสำคัญโดยเฉพาะปฏิกิริยาของโบรอนยึดเหนี่ยวกับตำแหน่งว่างของอะตอมคาร์บอนและมีการแลกเปลี่ยนประจุที่สูง หนึ่งอะตอมของออกซิเจนจากโมเลกุล NO_2 พันธะกับอะตอมโบรอนในท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอน โดยปรากฏปฏิกิริยาทางเคมีและเกิดการดูดซับขึ้นหลายชนิดและมีความไวต่อการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ (Adjizian et al., 2014)

ในการศึกษาท่อนานาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนเพื่อนำมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ตรวจสอบทั้งในอุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ $150\text{ }^\circ\text{C}$ ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 คือ 50, 100, 200, 500 ppb และ 1 ppm ท่อนานาโนคาร์บอนบริสุทธิ์มีการตอบสนองน้อยต่อ NO_2 แต่ในทางตรงกันข้าม ทั้งท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนแสดงการตอบสนองอย่างมีนัยสำคัญต่อ NO_2 แม้ที่อุณหภูมิห้อง ความเข้มข้นของ NO_2 ที่ต่ำ คือ 50 ppb สามารถง่ายต่อการตรวจจับ การตอบสนองของตัวตรวจวัดเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของ NO_2 อย่างเป็นเส้นตรงสำหรับในท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน และเริ่มอิ่มตัวที่ความเข้มข้น NO_2 สูงสำหรับในท่อนานาโนคาร์บอนเจือโบรอนดังแสดงในภาพที่ 17 เป็นภาพที่แสดงการตอบสนองของตัวตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง ขณะที่ท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการคืนตัวอย่างสมบูรณ์ แต่ไม่พบในท่อนานาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าตัวตรวจวัดถูกปรับเปลี่ยนในระหว่างการทดลอง เกิดการคืนตัวอย่างคงที่ในท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนดังแสดงในภาพที่ 18 พบว่าตัวตรวจวัดมีการคืนตัวอย่างต่อเนื่องหลังจากการวัดในแต่ละความเข้มข้นของ NO_2 (Adjizian et al., 2014)



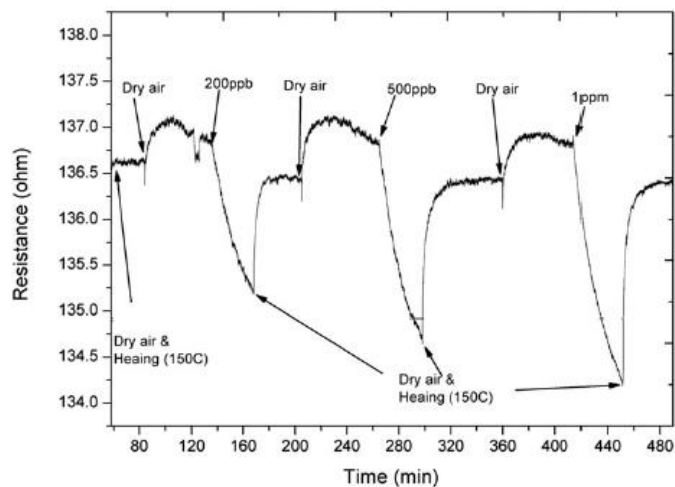
ภาพที่ 17 การตอบสนองของ (ภาพบน) ท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน และ (ภาพล่าง)

ท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนที่อุณหภูมิห้องเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NO_2 อย่างต่อเนื่อง (Adjizian et al., 2014)

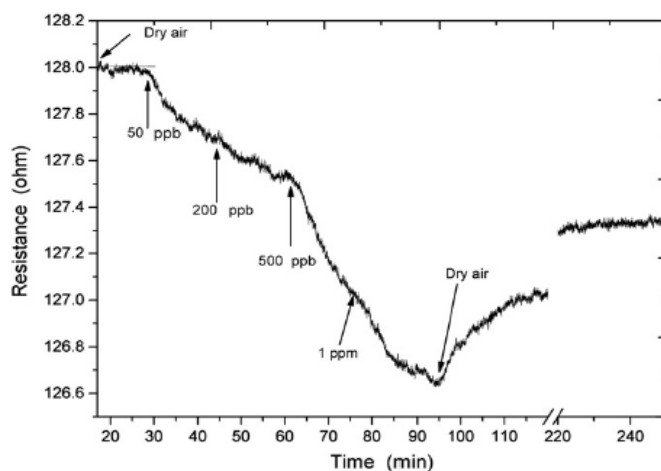


ภาพที่ 18 การตรวจวัด NO_2 และรอบการคืนตัว (ในอากาศบริสุทธิ์) สำหรับท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนในโตรเจนถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (การให้ความร้อนที่ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงโดยสัญญาณสีแดง) ช่วยให้ baseline คงที่ก่อนการเพิ่มความเข้มข้นของ NO_2 (Adjizian et al., 2014)

ต่อมาได้มีการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชัน B-, N- และ O- ที่ถูกเจือในท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนในโตรเจนถูกนำมาตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องและใช้ความเข้มข้นของ NO_2 ที่แตกต่างกัน คือ 100, 200, 500 และ 1000 ppb เพราะท่อนานคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและในโตรเจนมีสมบัติการนำไฟฟ้า และท่อนานคาร์บอนเจือในโตรเจนมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สชนิดที่เป็นอันตรายเพราะปรากฏไพริดีนในโตรเจน (pyridine-type) อยู่บนพื้นผิว ภาพที่ 19 แสดงชนิดเส้นโค้งการตอบสนองของ NO_2 ที่อุณหภูมิห้องในท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนในโตรเจน โมเลกุล NO_2 ยึดเกาะกับอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่ง para ของอะตอมไนโตรเจนและมีการยึดเหนี่ยวอ่อนโยมมาก แต่อย่างไรก็ตาม มีการแลกเปลี่ยนประจุ (0.17 |e|) จากท่อไปยังโมเลกุล NO_2 ที่ถูกดูดซับ มีการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญต่อท่อ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาของ (Bai & Zhou, 2007) เป็นไปได้ว่าท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนไม่เกิดการคืนตัวของความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นหลังจากการสัมผัสกับ NO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 20 ในทางตรงกันข้าม ท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนแสดงการตอบสนองต่อ NO_2 ที่คล้ายกันเมื่อเปรียบเทียบกับท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนแต่มีการคืนตัวที่สมบูรณ์ ดังนั้นท่อนานคาร์บอนเจือโบรอนเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดแก๊ส NO_2 (Leghrib, Felten, Pireaux, & Llobet, 2011)



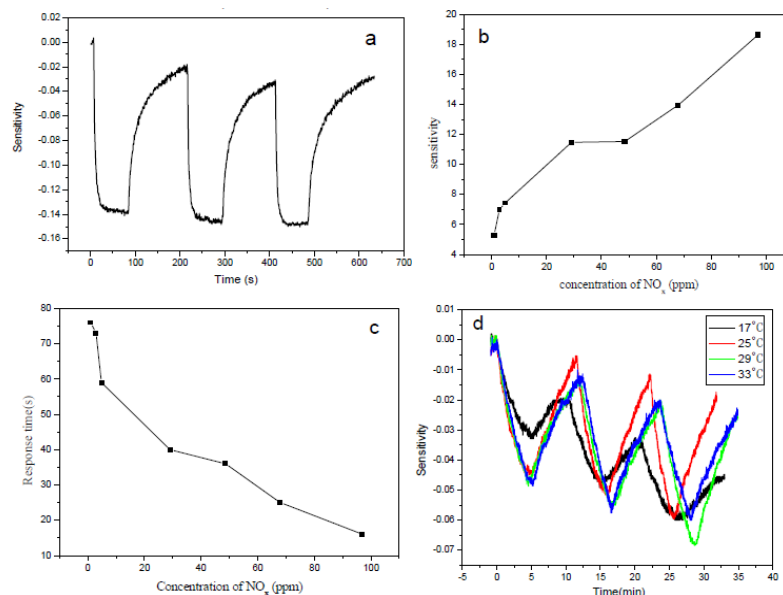
ภาพที่ 19 การตอบสนองของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนต่อความเข้มข้นของ NO₂ ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (Leghrib et al., 2011)



ภาพที่ 20 การตอบสนองของท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนต่อความเข้มข้นของ NO₂ ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (Leghrib et al., 2011)

การศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) โดยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (CVD) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส NO_x ที่ความเข้มข้นของ NO_x เท่ากับ 0.97 ppb ถึง 97 ppb ซึ่งพบว่า BCN-NTs แสดงสมบัติความไวต่อการตอบสนองต่อ NO_x ได้ดีเยี่ยม มีความไวต่อการตอบสนองที่สูงและมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับการตรวจวัด NO_x ที่ความเข้มข้นต่ำ สำหรับที่ความเข้มข้นของ NO_x 67.9 ppm มีความไวต่อการตอบสนองและเวลาต่อการตอบสนองของ BCN-NTs คือประมาณ 14% และ 25 วินาที ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 21a เมื่อความเข้มข้นของ NO_x เพิ่มขึ้นทำให้ความไวต่อการตอบสนองมากขึ้น สำหรับที่ความเข้มข้น 0.97 ppm ถึง 97 ppm ค่าความไวต่อการตอบสนองและเวลาต่อการตอบสนองของ BCN-NTs คือประมาณ 5.29% ถึง 18.62% ตามลำดับ แสดงในภาพที่ 21b การเปลี่ยนแปลงของเวลาต่อการตอบสนองจาก 0.97 ppm ถึง 97 ppm ดังแสดงในภาพที่ 21c เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NO_x ทำให้เวลาต่อการตอบสนองของ BCN-NTs เร็วขึ้น คือประมาณ 76 ถึง 16 วินาที จากความเข้มข้นของ NO_x ที่ 0.97 ppm ถึง 97 ppm ตามลำดับ สังเกตได้ว่าตัวตรวจวัดสามารถตรวจวัดแก๊ส NO_x ได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.97 ppm ความไวต่อการตอบสนองและเวลาต่อการตอบสนองอยู่ที่ 5.29% และ 76 วินาที ตามลำดับ การตรวจสอบอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการตอบสนองและเวลาต่อการตอบสนองของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นของ NO_x 0.97 ppm ดังแสดงในภาพที่ 21d เมื่อการทดลองถูกดำเนินการที่อุณหภูมิ 17 °C, 25 °C, 29 °C และ 33 °C ความไวต่อการตอบสนองของ BCN-NTs คือประมาณ 3.2%, 4.4%, 4.6% และ 4.6% และเวลาต่อการตอบสนองคือประมาณ 2.8 นาที 3 นาที 3.1 นาที และ 3 นาที ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าความไวต่อการตอบสนองและเวลาต่อการตอบสนองมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิถูกเปลี่ยนจาก 17 °C ถึง 33 °C (Yang et al., 2013)



ภาพที่ 21 การตอบสนองของ BCN-NTs ต่อ NO_x ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

- (a) การเปลี่ยนแปลงของการ response-recovery ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นของ NO_x 69.7 ppm ที่อุณหภูมิห้องในอากาศ (ความชื้น 26%)
- (b) เส้นกราฟความไวต่อการตอบสนองต่อ NO_x ที่ความเข้มข้น 97 ppm-0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง
- (c) เส้นกราฟเวลาต่อการตอบสนองต่อ NO_x ที่ความเข้มข้น 97 ppm-0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง
- (d) การเปลี่ยนแปลงของการ response-recovery ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นของ NO_x 0.97 ppm ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Yang et al., 2013)

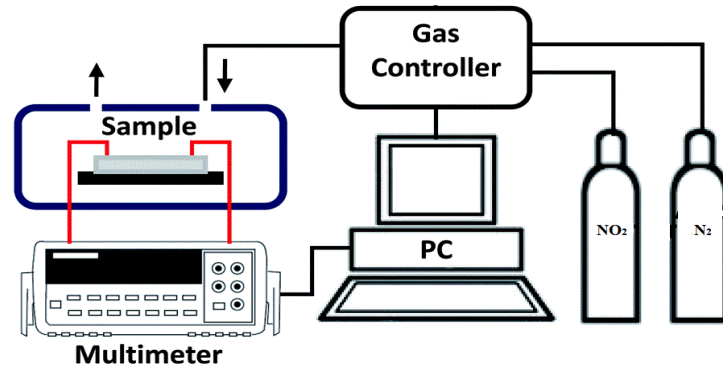
2.6 ทฤษฎีการประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์เพื่อตรวจวัดแก๊ส NO_2

นับตั้งแต่มีการศึกษาการนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สที่เป็นอันตรายและเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ได้มีความสนใจในการศึกษาพัฒนาท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน เนื่องจากการเจืออะตอมโบรอนและ/หรือไนโตรเจนลงไปในท่อนาโนคาร์บอนสามารถช่วยเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิวระหว่างท่อกับโมเลกุลแก๊ส NO_2 ซึ่งทำให้เกิดการยึดเหนี่ยวกันระหว่างอะตอมออกซิเจนจากโมเลกุลแก๊ส NO_2 กับอะตอมโบรอนและอะตอมไนโตรเจนจากท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจนจึงมีศักยภาพในการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ปราศจากการเจือ

การศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์พิจารณาได้จากค่าการตอบสนอง (Response) ตามสมการที่ 3

$$\text{Sensor response \%} = \frac{|R_{\text{NO}_2} - R_{\text{N}_2}|}{R_{\text{N}_2}} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ R_{NO_2} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนขณะปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และ R_{N_2} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนก่อนการปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์



ภาพที่ 22 ระบบการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์ (Han, Kim, Li, & Meyyappan, 2014)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนแรกทำการสังเคราะห์ (1) ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) (2) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และ (3) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) และขั้นตอนที่สอง ทำการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้มีดังนี้

3.1.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

3.1.1.1 เครื่องเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition)

3.1.1.2 ท่อควอทซ์ (Quartz tube)

3.1.1.3 ภาชนะควอทซ์ (Quartz boat)

3.1.1.4 วัสดุรองรับ คือ ซึ่วอิเล็กโทรดทองคำบน SiO_2/Si

3.1.1.5 แก๊สอาร์กอน (Ar)

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

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

3.1.1.8 กรดบอริก (H_3BO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%

3.1.1.9 บีกเกอร์

3.1.1.10 อุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊ส

3.1.1.11 เกจวัดความดัน

3.1.1.12 เครื่องซั่งสารเคมี

3.1.1.13 เครื่องสั่นอัลตราโซนิค (Ultrasonicator)

3.1.2 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO_2

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)

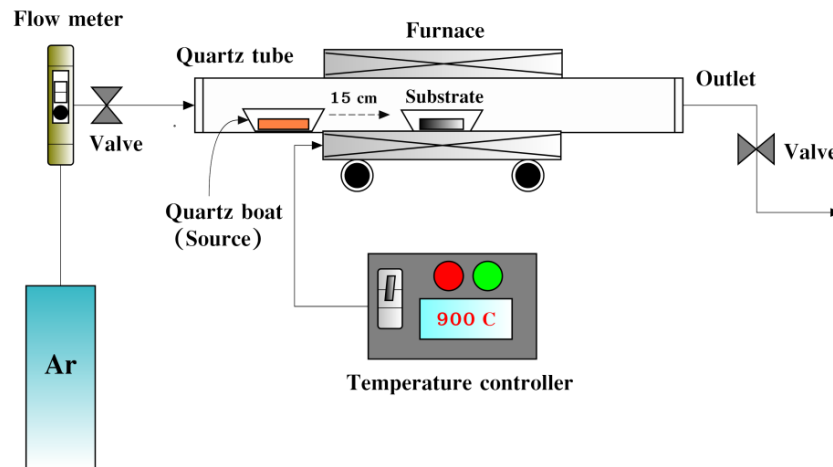
3.1.2.5 เครื่องคอมพิวเตอร์

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอน

- 3.1.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 3.1.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)
- 3.1.3.3 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)
- 3.1.3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)
- 3.1.3.5 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD โดยมีลำดับขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้ ในขั้นตอนแรก นำแผ่นวัสดุรองรับที่ประกอบด้วยซิลิโคนไดออกไซด์ SiO_2/Si วางบริเวณกึ่งกลางของท่อควอทซ์ของเตาให้ความร้อน โดยมีสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ซึ่งมีลักษณะเป็นผงของแข็ง ในการสังเคราะห์ (1) ท่อนาโนคาร์บอนประกอบด้วยสารตั้งต้นของผงเฟอร์โรซีนจำนวน 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 ทำการเลื่อนเตาความร้อนมายังบริเวณที่วางวัสดุรองรับไว้ เมื่อเตาเริ่มให้ความร้อนปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 500 sccm เพื่อลดการเกิดออกซิเดชันภายในระบบ และเมื่ออุณหภูมิถึง 900 °C เลื่อนเตาจากตำแหน่งเดิมที่วางวัสดุรองรับไปยังบริเวณที่วางภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น ปรับอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนเป็น 300 sccm ซึ่งเมื่อภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้นได้รับความร้อนจากเตา ทำให้สารตั้งต้นเกิดการระเหิดตกสะสมบนแผ่นรองรับที่มีซิลิโคนไดออกไซด์ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนและปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ภาพที่ 23 แสดงระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 23 ระบบการสังเคราะห์ท่อคาร์บอน (Chemical vapor deposition system)

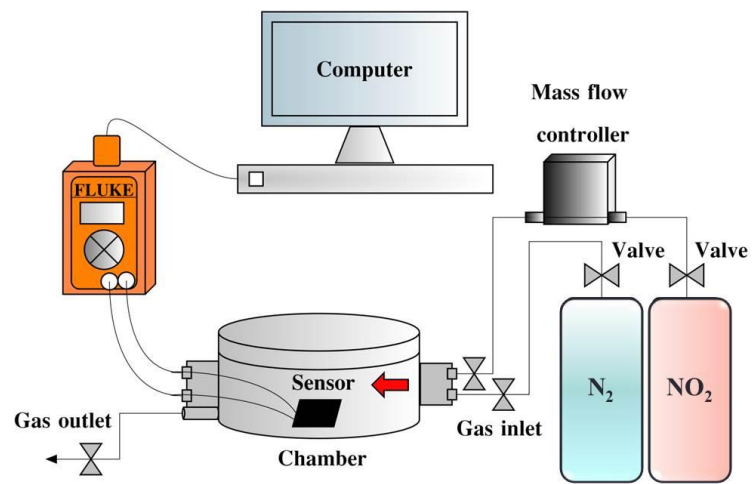
3.3 ขั้นตอนการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO₂

นำตัวตรวจวัดชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมได้มาตรวจวัดแก๊ส NO₂ ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm ภายใต้อุณหภูมิห้อง ระบบการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO₂ แสดงดังภาพที่ 24 โดยมีขั้นตอนการทดสอบ ดังนี้

3.3.1 ปรับบรรยากาศภายในระบบการวัดโดยปล่อยแก๊สไนโตรเจน (N₂) ที่อัตราการไหล 500 sccm และเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนกับตัวตรวจวัดที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นปิดฮีตเตอร์พร้อมปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 40 นาที พร้อมกับวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวตรวจวัด

3.3.2 ทำการทดสอบการตอบสนองของตัวตรวจวัด โดยปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) เข้าสู่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัด และหยุดการปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

3.3.3 ปล่อยแก๊สไนโตรเจน 500 sccm เข้าไปในระบบอีกครั้ง พร้อมกับเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนต่อตัวตรวจวัดที่อุณหภูมิ 100 °C เพื่อกำจัดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ติดอยู่กับตัวตรวจวัดออกไปจากระบบเป็นเวลา 40 นาที จากนั้นปิดฮีตเตอร์พร้อมปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 40 นาที เพื่อคืนตัว baseline อีกครั้ง และทดสอบการตอบสนองของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นถัดไป



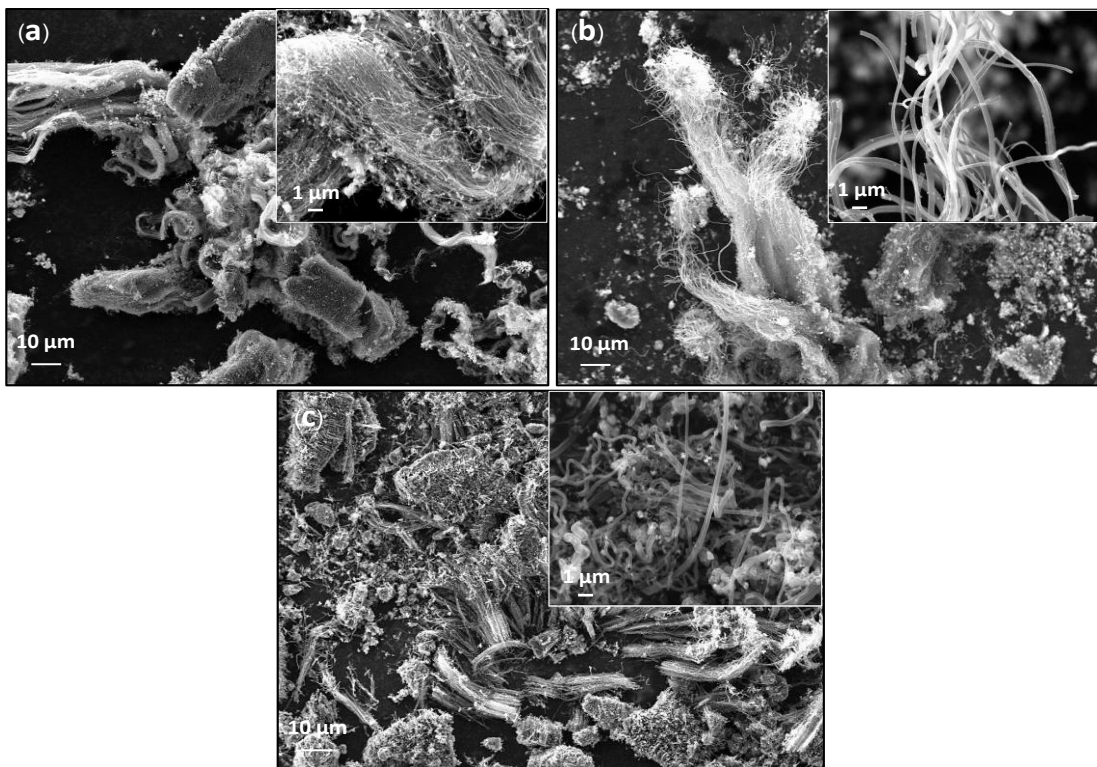
ภาพที่ 24 ระบบการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO₂

บทที่ 4

ผลการวิจัย

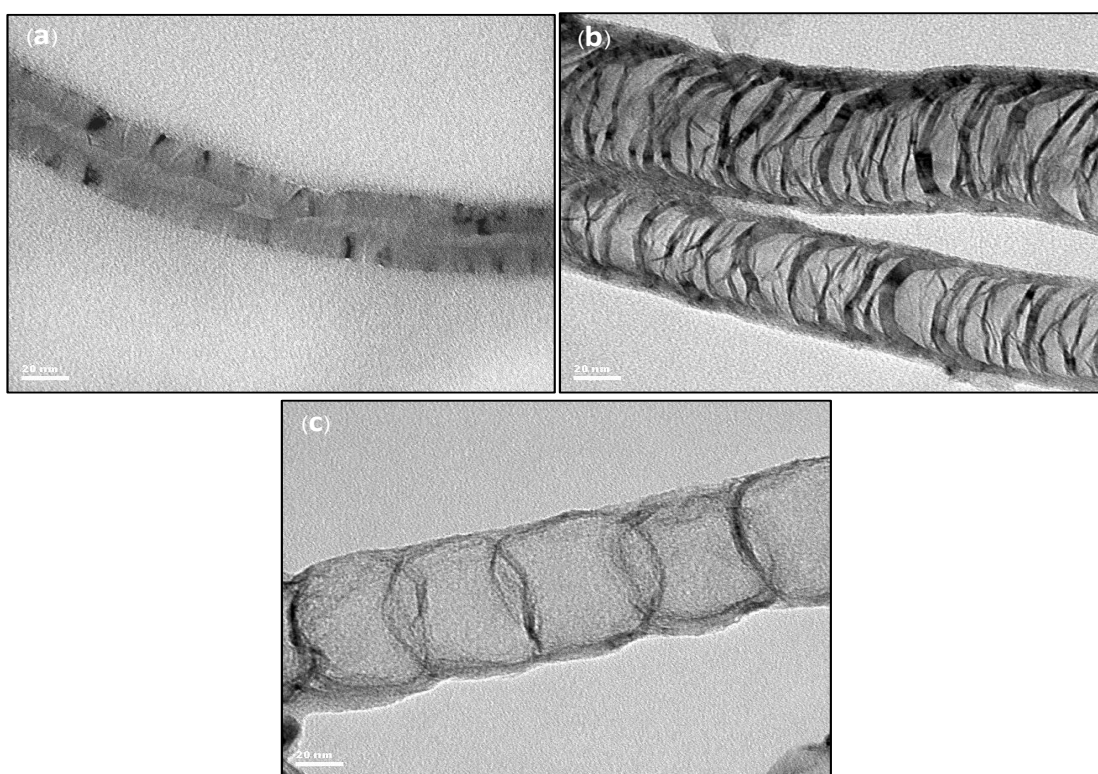
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนกรณีที่มีการเจืออะตอมชนิดอื่นและไม่มีการเจือ ดังแสดงในภาพที่ 25 ประกอบด้วยภาพ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs ตามลำดับ โดยในแต่ละภาพประกอบด้วยภาพที่มีกำลังขยายสูงแทรกเพื่อแสดงรายละเอียดของโครงสร้างที่ชัดเจนยิ่งขึ้น พบว่าการเกิดท่อส่วนใหญ่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ในภาพที่ 25(a) CNTs มีลักษณะเป็นท่อพันกัน ท่อมีความยาวค่อนข้างเท่ากันสม่ำเสมอและมีขนาดท่อที่เล็ก ภาพที่ 25(b) แสดง CN-NTs ลักษณะท่อมีความยาวไม่สม่ำเสมอและท่อมีขนาดใหญ่ สำหรับภาพที่ 25(c) BCN-NTs เกิดเป็นท่อมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีลักษณะโค้งงอ รวมตัวกันเป็นกลุ่ม มีความยาวของท่อแตกต่างกัน



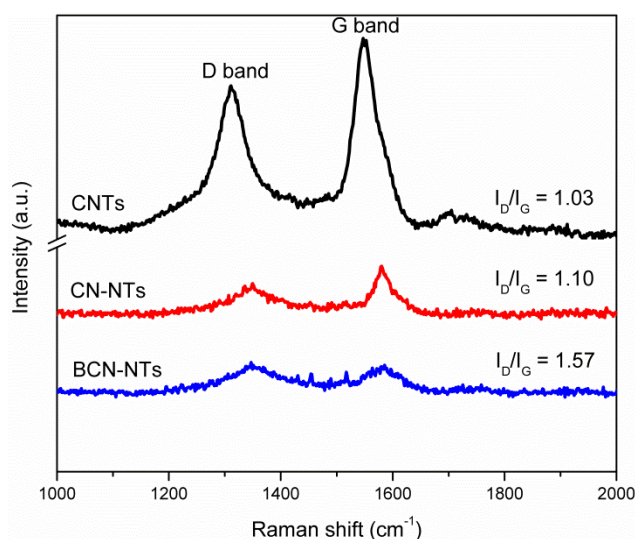
ภาพที่ 25 ภาพ SEM ของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงในภาพที่ 26 (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs ตามลำดับ พบว่าในภาพที่ 26(a) CNTs มีลักษณะของท่อที่มีขนาดเล็กและโครงสร้างภายในท่อแสดงลักษณะผนังท่อที่หนา ลักษณะของผนังมีความไม่เรียบ เนื่องจากบางบริเวณมีกลุ่มของอะมอร์ฟัสคาร์บอนเกาะอยู่ที่ผิวของท่อ ลักษณะภายในท่อกว้าง มีแนวขวางเกิดขึ้นค่อนข้างห่าง ภาพที่ 26(b) CN-NTs แสดงลักษณะของความเป็นท่อที่มีขนาดใหญ่ มีผนังท่อบาง และมีลักษณะโครงสร้างภายในแบบปล้องไฟ (Bamboo-like structure) โดยมีจำนวนการแบ่งของท่อในแนวขวางเป็นจำนวนมาก สาเหตุเนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนไปแทรกตัวภายในบริเวณท่อ ทำให้เกิดความบกพร่องของผนังแกรไฟต์จำนวนมาก และภาพที่ 26(c) BCN-NTs เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน ทำให้ท่อมีขนาดใหญ่รองลงมาจาก CN-NTs ลักษณะของผนังท่อบางและมีลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟเช่นเดียวกัน แต่มีความถี่ของการเกิดปล้องไฟน้อยลง ลักษณะปล้องไฟค่อนข้างห่าง



ภาพที่ 26 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 แสดงได้ว่าหลังจากกระบวนการเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจน ทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้นและผนังท่อบางลงอย่างเห็นได้ชัด ในท่อ CN-NTs และ BCN-NTs พบว่าโครงสร้างภายในท่อเปลี่ยนไปคือมีลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟ ซึ่งองค์ประกอบภายในท่อมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน อันเป็นผลจากการเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจน

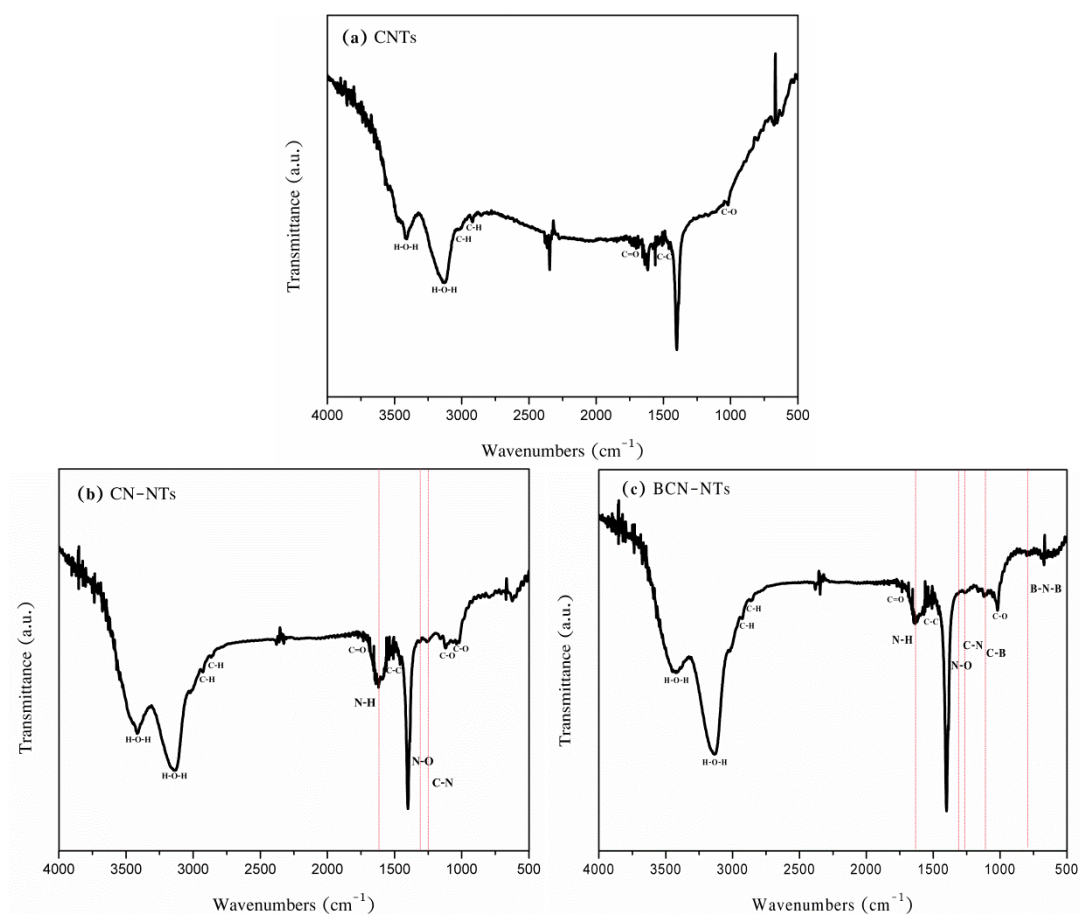


ภาพที่ 27 รามานสเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs

ผลจากการวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังแสดงในภาพที่ 27 ซึ่งใน CNTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความสมบูรณ์ของโครงสร้างของชั้นแกรไฟีน ที่บริเวณตำแหน่ง 1578 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้างของชั้นแกรไฟีนภายในท่อนาโนคาร์บอน ที่บริเวณตำแหน่ง 1346 cm^{-1} เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนของ I_D/I_G ได้เท่ากับ 1.03 ในขณะที่ CN-NTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1580 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1350 cm^{-1} มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G เท่ากับ 1.10 และในส่วนของ 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 แสดงการเกิดโครงสร้างของ BCN-NTs ที่มีความบกพร่องภายในท่อมากกว่า CN-NTs และ CNTs สอดคล้องกับ

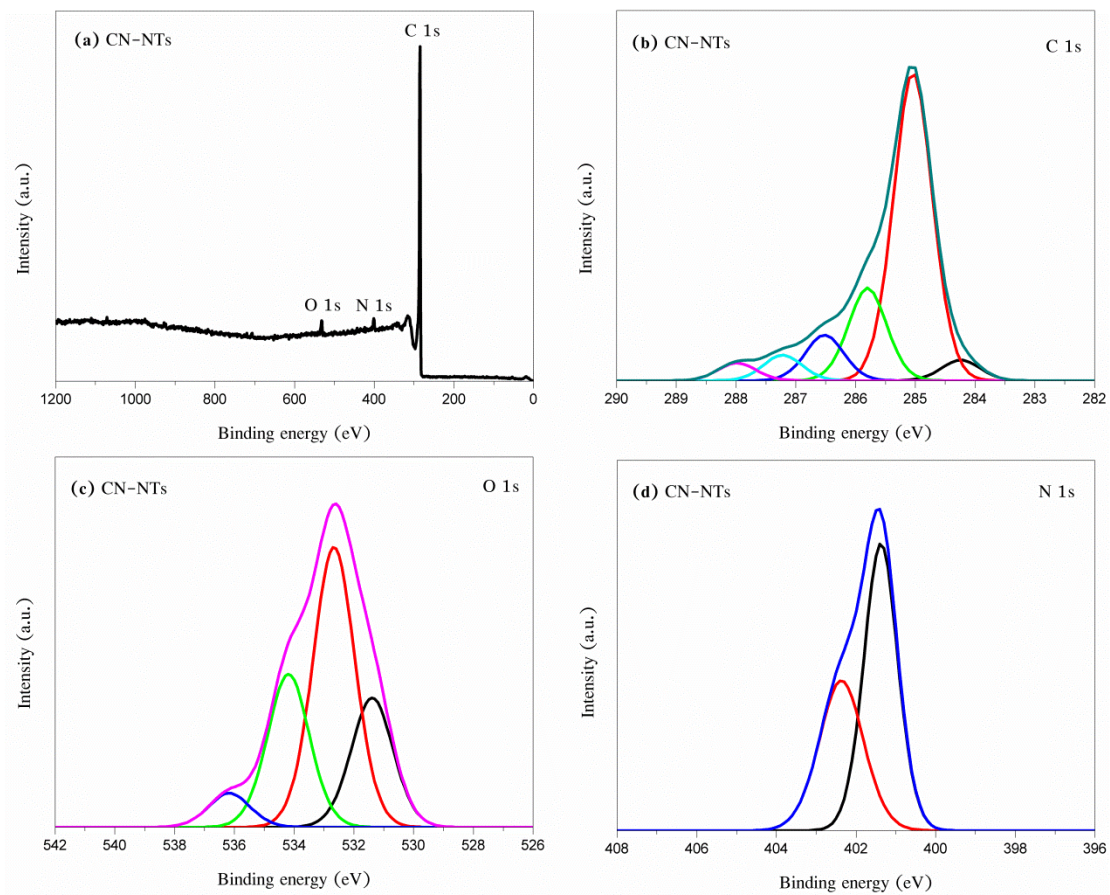
ปริมาณของสารตั้งต้นที่มีการเจืออะตอมของ B และ N ในปริมาณที่สูง ทำให้ BCN-NTs มีการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนบริเวณโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนได้หลากหลายรูปแบบมากกว่าท่อชนิดอื่น ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเลื่อนของพีค G แบนด์ และ D แบนด์ ใน CN-NTs และ BCN-NTs รวมทั้งยังสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและองค์ประกอบของธาตุภายในท่อด้วยเทคนิค FTIR และ XPS ตามลำดับ ที่พบได้ทั้งอะตอมของ C, B และ N อยู่ภายในท่อและมีการยึดเกาะด้วยพันธะแบบต่าง ๆ

4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค FTIR และ XPS



ภาพที่ 28 FTIR สเปกตรัมของ (a) CNTs (b) CN-NTs และ (c) BCN-NTs

จากภาพที่ 28 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR สเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs จากผล FTIR สเปกตรัมในภาพที่ 28(a) พบว่าใน CNTs เกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้น ได้แก่ C-C (Yadav, Kumar, Budhwar, Yadav, & Yadav, 2016), C-O และ C=O (ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และวรวรรณ พันธุมนาวิน, 2548) ที่บริเวณตำแหน่ง 1459 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} และ 1736 cm^{-1} ตามลำดับ หมู่ฟังก์ชัน C-H (Misra, Tyagi, Singh, & Misra, 2006) พบที่บริเวณตำแหน่ง 2856 cm^{-1} และ 2920 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชัน H-O-H (ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และวรวรรณ พันธุมนาวิน, 2548) พบที่บริเวณตำแหน่ง 3130 cm^{-1} และ 3410 cm^{-1} ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า CNTs ปราศจากการเชื่อมด้วยอะตอมของธาตุใด ๆ ภาพที่ 28(b) แสดงการเกิดหมู่ฟังก์ชันใน CN-NTs หมู่ฟังก์ชันของ C-O พบที่บริเวณตำแหน่ง 1020 cm^{-1} และ 1120 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชัน C-C และ C=O พบที่บริเวณตำแหน่ง 1459 cm^{-1} และ 1733 cm^{-1} ตามลำดับ และหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจน ได้แก่ C-N (Misra et al., 2006), N-O (Yadav et al., 2016) และ N-H (ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และวรวรรณ พันธุมนาวิน, 2548) พบที่บริเวณตำแหน่ง 1259 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} และ 1639 cm^{-1} ตามลำดับ หมู่ฟังก์ชัน C-H พบที่บริเวณตำแหน่ง 2866 cm^{-1} และ 2927 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชัน H-O-H พบที่บริเวณตำแหน่ง 3136 cm^{-1} และ 3416 cm^{-1} ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าอะตอมไนโตรเจนถูกเชื่อมเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอนได้จากการเกิดหมู่ฟังก์ชันของ C-N, N-O และ N-H ใน CN-NTs สำหรับภาพที่ 28(c) แสดงการเกิดหมู่ฟังก์ชันใน BCN-NTs หมู่ฟังก์ชันของ C-C, C-O และ C=O พบที่บริเวณตำแหน่ง 1459 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} และ 1733 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้พบการเกิดหมู่ฟังก์ชันของโบรอนและไนโตรเจนขึ้น ได้แก่ B-N-B และ C-B (Kida et al., 2009) ที่บริเวณตำแหน่ง 800 cm^{-1} และ 1101 cm^{-1} ตามลำดับ และหมู่ฟังก์ชัน C-N, N-O และ N-H พบที่บริเวณตำแหน่ง 1263 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} และ 1635 cm^{-1} ตามลำดับ หมู่ฟังก์ชัน C-H พบที่บริเวณตำแหน่ง 2865 cm^{-1} และ 2927 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชันของ H-O-H พบที่บริเวณตำแหน่ง 3136 cm^{-1} และ 3425 cm^{-1} โดยจากการวิเคราะห์ BCN-NTs สามารถยืนยันได้ว่าทั้งอะตอมโบรอนและไนโตรเจนถูกเชื่อมเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งจากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายในท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ด้วย FTIR สเปกตรัม พบว่าใน BCN-NTs มีการเกิดหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนมากที่สุด เนื่องจากองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ถูกใช้ในการสังเคราะห์ BCN-NTs มีส่วนประกอบของอะตอมออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่าตัวอย่างอื่น ๆ



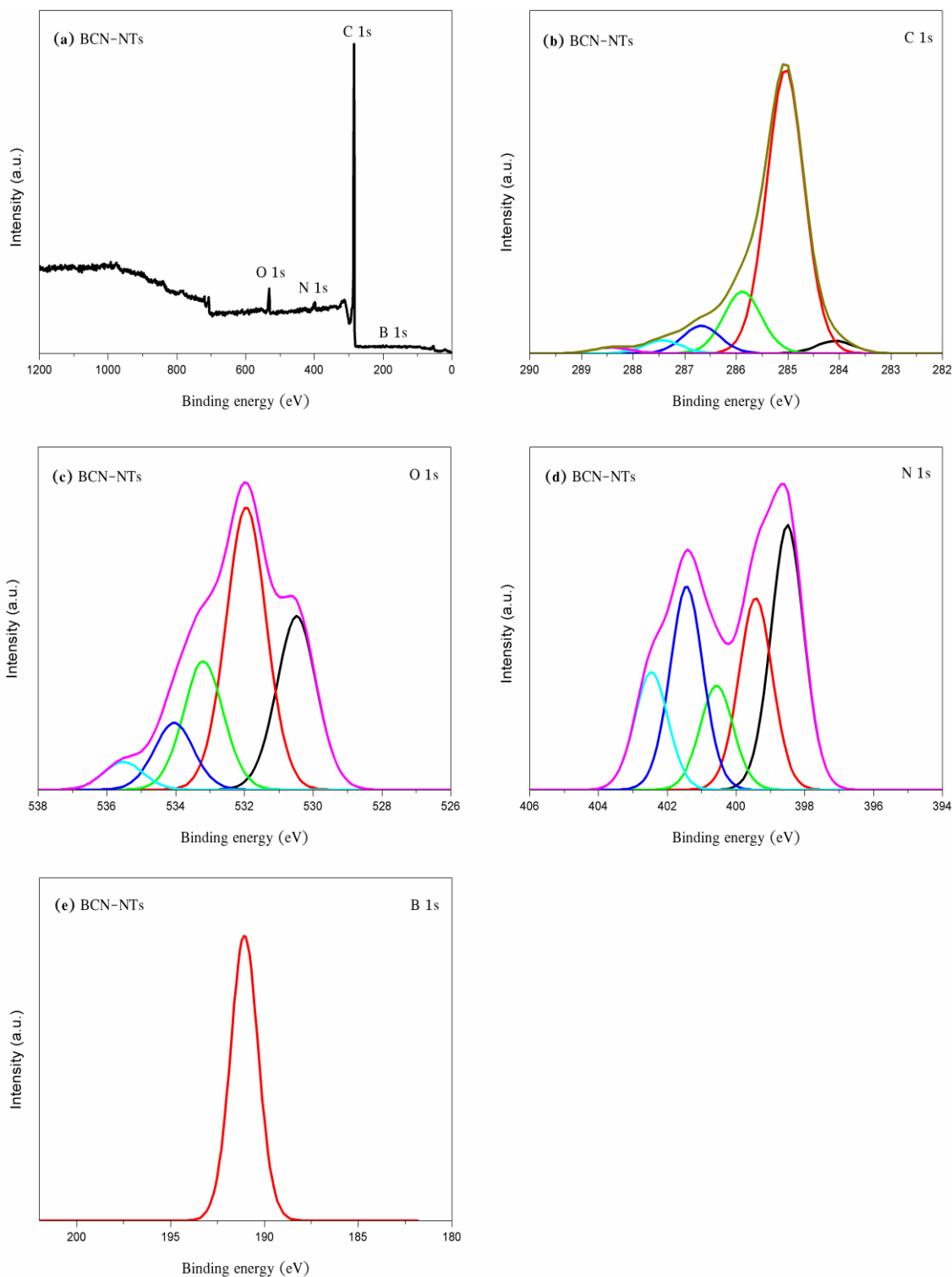
ภาพที่ 29 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs (a) สเปกตรัมของ CN-NTs ที่ Binding energy ในช่วง 0-1200 eV (b) สเปกตรัมของ C 1s (c) สเปกตรัมของ O 1s และ (d) สเปกตรัมของ N 1s ของ CN-NTs

จากภาพที่ 29 แสดงผลการวิเคราะห์ CN-NTs ด้วยเทคนิค XPS เพื่อหาค่าประกอบของอะตอมภายในท่อ จากผล XPS สเปกตรัมในภาพที่ 29(a) พบว่าท่อมีทั้งอะตอมของคาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจน มีสัญญาณสเปกตรัมของธาตุไนโตรเจนปรากฏชัดในโครงสร้างของ CN-NTs โดยพบสเปกตรัมของ C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.4 eV, 401.4 eV และ 532.4 eV ตามลำดับ ภาพที่ 29(b) แสดงการเกิดพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่น ๆ ในรูปแบบพลังงานพันธะที่แตกต่างกัน โดยส่วนใหญ่จะจับกันด้วยพันธะของ C-C และมีปริมาณของการจับกับอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างท่อ ในภาพที่ 29(c) แสดงพันธะของออกซิเจนที่เกิดขึ้นภายใน CN-NTs สำหรับภาพที่ 29(d) แสดง XPS สเปกตรัมของพันธะอะตอมของไนโตรเจนจะปรากฏโดยประกอบไปด้วย 2 พันธะหลัก ที่ระดับ

พลังงาน 401.4 eV (Quaternary nitrogen) และ 402.4 eV (Graphitic-N-O) โดยรายละเอียดของพันธะแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ของ CN-NTs

องค์ประกอบธาตุ	Atomic concentration (%)	Binding energy (eV)	พันธะชนิดต่าง ๆ
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
			(Wepasnick, Smith, Bitter, & Fairbrother, 2010), (Bratt & Barron, 2011)
N	2.07	401.4	Quaternary nitrogen
		402.4	Graphitic-N-O
			(Kelemen, Gorbaty, & Kwiatek, 1995), (Artyushkova et al., 2013)
O	1.00	531.4	C-OH
		532.6	C-O-C
		534.2	COOH
		536.2	Chemisorbed oxygen
			(Feng, Dementev, Feng, Vidic, & Borguet, 2006), (Pal et al., 2015), (Biniak, Szymanski, Siedlewski, & Swiatkowski, 1997)



ภาพที่ 30 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

จากภาพที่ 30 (a-e) แสดงผลการวิเคราะห์ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS ในภาพที่ 30(a) แสดงผลของสเปกตรัมอะตอมของธาตุต่าง ๆ ภายในท่อ ซึ่งพบว่ามียอดประกอบของอะตอม 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 เมื่อพิจารณาการเกิดพันธะของอะตอมแต่ละชนิดภายใน BCN-NTs ในภาพที่ 30(b) แสดงการเกิดพันธะของอะตอมคาร์บอนที่ระดับพลังงานต่าง ๆ สามารถจำแนกได้ 6 แบบ โดยพันธะส่วนใหญ่จะเกิดในรูปแบบพันธะของคาร์บอนกับคาร์บอน พิจารณาในภาพที่ 30(c) เป็นการแสดงพันธะที่อะตอมออกซิเจนสามารถเกิดพันธะได้ ซึ่งส่วนใหญ่จะมีพันธะกับอะตอมของคาร์บอน สำหรับภาพที่ 30(d) แสดงการแจกแจงพันธะของอะตอมไนโตรเจนที่ปรากฏในรูปแบบของพันธะต่าง ๆ สามารถจำแนกได้ 5 แบบ ตามระดับพลังงานพันธะ โดยพบว่าการเกิดพันธะในรูปแบบของ Pyridinic nitrogen, Amine และ Quaternary nitrogen เกิดขึ้นได้ในปริมาณความเข้มที่สูงกว่าพันธะอื่น ๆ กรณีพันธะของอะตอมโบรอนสังเกตได้จากสเปกตรัมในภาพที่ 30(e) แสดงการเกิดพันธะระหว่าง B กับ N แต่ไม่พบพันธะระหว่าง C กับ B เนื่องจากมีปริมาณอะตอมของโบรอนเจือได้ปริมาณที่น้อยในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถสรุปองค์ประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ภายใน BCN-NTs ได้ตามตารางที่ 4

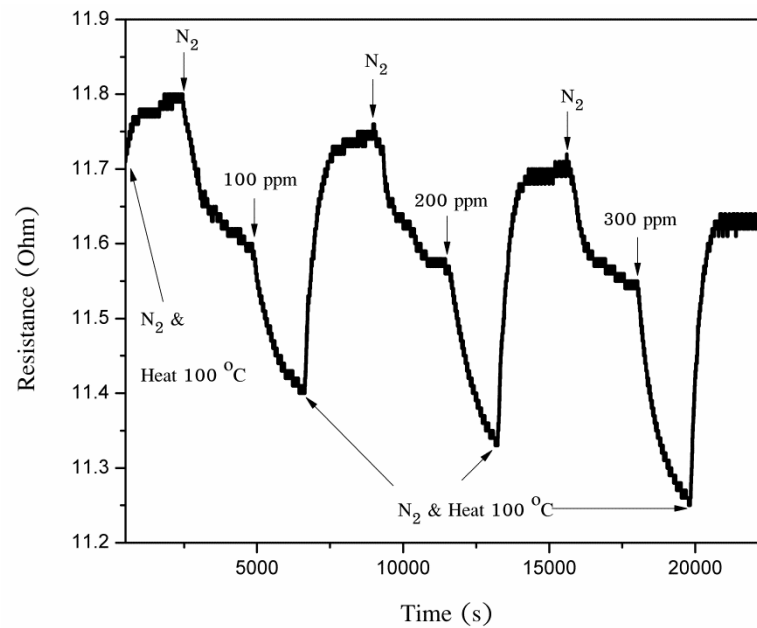
ตารางที่ 4 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ของ BCN-NTs

องค์ประกอบธาตุ	Atomic concentration (%)	Binding energy (eV)	พันธะชนิดต่าง ๆ
B	-	191.0	B-N (Bepete, Voiry, Chhowalla, Chiguvare, & Coville, 2013)
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
			(Wepasnick et al., 2010),

			(Bratt & Barron, 2011)
N	3.05	398.5 399.4 400.5 401.4 402.4	Pyridinic nitrogen Amine Pyrrole nitrogen Quaternary nitrogen Graphitic-N-O (Kelemen et al., 1995), (Artyushkova et al., 2013)
O	2.92	530.4 531.9 533.2 534.0 535.5	C=O C-OH -C-O- COOH Chemisorbed oxygen (Feng et al., 2006), (Pal et al., 2015), (Biniak et al., 1997)

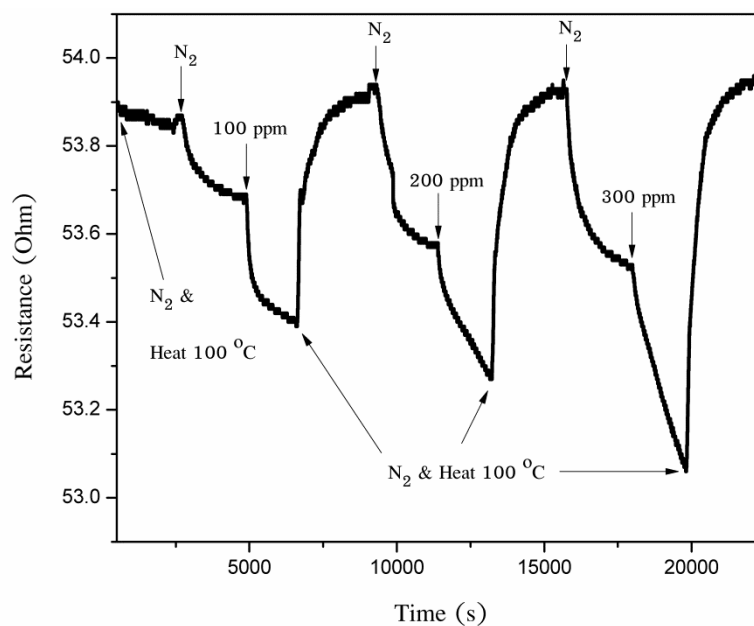
4.3 ผลการตอบสนองต่อการตรวจวัดแก๊ส NO₂

จากการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ภายใต้อุณหภูมิห้องของท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ภายใต้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่ต่างกันในแต่ละตัวตรวจวัด โดยตรวจวัดแก๊ส NO₂ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องและทำการคืนตัวด้วยการกำจัดแก๊ส NO₂ ที่ยึดเกาะกับตัวตรวจวัดด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂) พร้อมกับการให้ความร้อน แสดงในภาพที่ 31, 32 และ 33 ตามลำดับ



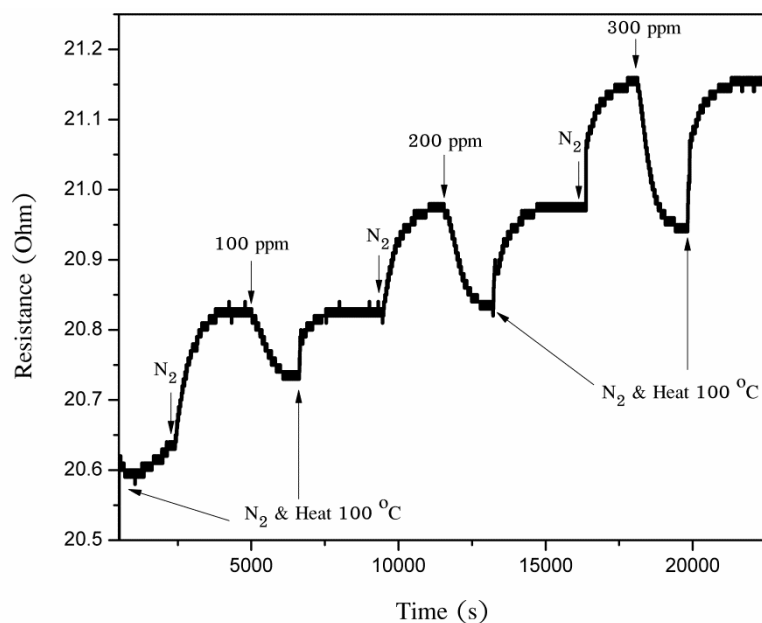
ภาพที่ 31 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CNTs

ในภาพที่ 31 แสดงผลการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นของแก๊สที่ 100, 200 และ 300 ppm ของ CNTs สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง หลังจากหยุดให้ความร้อนและปล่อยแก๊สไนโตรเจนจนตัวตรวจวัดเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องเพื่อปรับความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดให้คงที่ก่อนการสัมผัสกับแก๊ส NO_2 เมื่อมีแก๊ส NO_2 ไหลเข้าสู่ระบบ การตอบสนองของ CNTs มีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงในปริมาณค่อนข้างน้อย เมื่อทำการคืนตัว CNTs มีความไม่เสถียรในการคืนตัว หลังการให้ความร้อนเพื่อไล่แก๊ส NO_2 ออกจาก CNTs และที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่างกัน ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CNTs มีความแตกต่างกันเล็กน้อย โดยมีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm ที่ 1.72%, 2.07% และ 2.51% ตามลำดับ



ภาพที่ 32 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ CN-NTs

แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CN-NTs ที่ระดับความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่างกันดังภาพที่ 32 พบการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง มีความเสถียรหลังการคืนตัว สังเกตค่าความต้านทานไฟฟ้าหลังการคืนตัวแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงการกำจัดแก๊ส NO_2 ที่ยึดเกาะได้เกือบหมด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สในการทดสอบ การตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 มีค่าเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่ำ ทั้งยังมีเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่รวดเร็วกว่า CNTs แต่มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่ำเนื่องจากมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูง



ภาพที่ 33 ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ BCN-NTs

จากภาพที่ 33 แสดงการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นเดียวกับกรณีของ CNTs และ CN-NTs พบว่าการตอบสนองของ BCN-NTs มีความไม่เสถียรเมื่อทำการคืนตัว ภายใต้การให้ความร้อนในบรรยากาศของไนโตรเจน แต่ค่าการตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และมีการตอบสนองที่ใกล้เคียงกับ CNTs ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่มีปริมาณของอะตอมโบรอนแทรกตัวอยู่ในท่อในปริมาณที่ต่ำ และปริมาณอะตอมของไนโตรเจนส่วนใหญ่ที่ยึดเกาะเป็นการยึดเกาะบริเวณผนังท่อทั้งในรูปโมเลกุลและเกิดพันธะกับออกซิเจน ทำให้โมเลกุลของแก๊ส NO_2 มีโอกาสจับผนังท่อได้ค่อนข้างยาก ประกอบกับอะตอมของโบรอนเมื่อจับกับแก๊ส NO_2 จะมีพันธะที่แข็งแรงกว่ากรณีจับกับอะตอมของไนโตรเจน ทำให้ยากต่อการคืนตัวของ BCN-NTs สำหรับรายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองแสดงในตารางที่ 5 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ภายใต้การทดสอบของแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm

ตารางที่ 5 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป เปอร์เซ็นต์การตอบสนองและเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs

NO ₂ (ppm)	ตัวอย่าง	$\Delta R (R-R_0)$ (Ω)	$(R-R_0/R_0) \times 100$ (%)	เวลาในการตอบสนอง (วินาที)
100	CNTs	-0.2	-1.72	20
	CN-NTs	-0.3	-0.56	18
	BCN-NTs	-0.12	-0.58	23
200	CNTs	-0.24	-2.07	24
	CN-NTs	-0.35	-0.65	15
	BCN-NTs	-0.16	-0.76	18
300	CNTs	-0.29	-2.51	21
	CN-NTs	-0.45	-0.84	12
	BCN-NTs	-0.22	-1.04	16

จากตารางที่ 5 แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามากกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่น แต่พบว่าใน CNTs มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองสูงสุดเท่ากับ 2.51% ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ 300 ppm และพบว่าการคืนตัวที่ไม่เสถียรเกิดขึ้น โดยใน CN-NTs มีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วที่สุด คือ 18, 15 และ 12 วินาที ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ 100, 200 และ 300 ppm ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ ทั้งนี้เนื่องจาก CN-NTs มีลักษณะของพันธะในการแทรกตัวของไนโตรเจนภายในท่อในปริมาณที่สูงทำให้อะตอมไนโตรเจนช่วยในการยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของแก๊ส NO₂ ได้ดีกว่าท่อชนิดอื่น และเนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานอยู่ในช่วงประมาณ 1.36-1.39 eV ซึ่งแถบพลังงานจะแคบลงเมื่อถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน จึงทำให้มีอิเล็กตรอนในท่อในปริมาณที่สูงและเกิดการแลกเปลี่ยนประจุจากท่อไปสู่มอเลกุลของแก๊ส NO₂ ซึ่งเป็นการดูดซับแบบคายความร้อน สำหรับ BCN-NTs มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่สูงรองลงมาจาก CNTs แต่พบว่าการตอบสนองที่ช้าและมีการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ สาเหตุอาจเกิดจากปริมาณอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่แทรกตัวในท่อมีปริมาณที่น้อย ส่วนใหญ่อะตอมไนโตรเจนเกาะบริเวณผนังท่อ อีกทั้งอะตอมของโบรอนยังมีการยึดเกาะ

ด้วยพันธะที่แข็งแกร่งกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 จึงทำให้ยากต่อการคืนตัวของ BCN-NTs สังเกตจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ซึ่งพบว่าอะตอมโบรอนยังไม่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมของคาร์บอนภายในท่อ โดยจะจับในรูปแบบพันธะ B-N ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ลดลง

บทที่ 5

อภิปรายและสรุปผล

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน ได้แก่ CN-NTs และ BCN-NTs เพื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ที่ปราศจากการเจือ โดยสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ด้วยเทคนิค CVD เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดในการทดสอบประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนแต่ละชนิดในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ภายใต้การสังเคราะห์ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของท่อถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าในท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของธาตุ B และ/หรือ N ที่มีลักษณะโค้งงอ มีขนาดความยาวไม่สม่ำเสมอ และเกิดความบกพร่องขึ้นบริเวณพื้นผิวมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ปราศจากการเจือ และเกิดอะมอร์ฟัสคาร์บอนขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งใน BCN-NTs เมื่อนำท่อทั้ง 3 ชนิดมาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายในท่อด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า CN-NTs และ BCN-NTs มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยขนาดใหญ่และมีผนังท่อที่บางกว่า CNTs อันเป็นผลจากการเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน ซึ่งใน CNTs แสดงลักษณะโครงสร้างภายในท่อที่กลวงและมีผนังท่อหนา ในขณะที่ CN-NTs และ BCN-NTs แสดงลักษณะโครงสร้างภายในแบบปล้องไฟ โดยมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้น แต่ใน CN-NTs มีความถี่ของชั้นปล้องไฟที่สูงกว่า BCN-NTs ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและ/หรือไนโตรเจนมีผลทำให้โครงสร้างภายในท่อเปลี่ยนไป เนื่องจากชั้นแกรไฟต์จะโค้งงอเพื่อเป็นการลดพลังงานของระบบทำให้เกิดชั้นในแนวขวางเกิดขึ้น จากผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปีเพื่อวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องของท่อได้จากการหาค่าอัตราส่วน I_D/I_G ของท่อนาโนคาร์บอน ใน BCN-NTs มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G สูงที่สุด เท่ากับ 1.57 ขณะที่ CNTs มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G ต่ำที่สุด สามารถบอกได้ว่าปริมาณการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนส่งผลทำให้ท่อแสดงความบกพร่องที่สูงขึ้น และยืนยันการมีอยู่ของปริมาณธาตุไนโตรเจนและ/หรือโบรอนใน CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเกิดหมู่ฟังก์ชันของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนในรูปแบบต่าง ๆ เกิดขึ้นใน CN-NTs และ BCN-NTs แต่พบเพียงหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน

เกิดขึ้นเท่านั้นใน CNTs จากผล XPS ในการวิเคราะห์ CN-NTs พบว่ามีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนได้ดีกว่า BCN-NTs เนื่องจากใน BCN-NTs โมเลกุลส่วนใหญ่ที่เจอจะยึดเกาะที่บริเวณผิวของท่อ ไม่สามารถแทรกตัวอยู่ภายใต้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน และใน BCN-NTs ยังสามารถเจออะตอมโบรอนได้ในปริมาณที่ต่ำ อาจเกิดจากผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ต่ำทำให้มีพลังงานไม่เพียงพอต่อการทำให้เกิดการแตกตัวของอะตอมโบรอนของกรดบอริกที่จะเกิดการรวมตัวกับอะตอมของคาร์บอนและอะตอมอื่น ๆ

จากการทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 เท่ากับ 100, 200 และ 300 ppm ภายใต้อุณหภูมิห้อง พบว่า CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าสูงสุดและมีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วกว่ามากที่สุดที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 เดียวกัน และมีการคืนตัวที่สมบูรณ์ แต่พบว่าใน CNTs มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองสูงสุดคือ 2.51% ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 เท่ากับ 300 ppm เนื่องจากใน CNTs มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ทำให้มีพื้นที่ผิวที่สูง จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ได้มากกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดอื่น โดยท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และมีความไม่เสถียรของการคืนตัวเกิดขึ้นในท่อ CNTs และ BCN-NTs ทั้งนี้สาเหตุที่ CN-NTs มีความเสถียรและมีเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่รวดเร็วกว่า CNTs และ BCN-NTs นั้น เนื่องจากการเจออะตอมไนโตรเจนภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ในการทดลองนี้มีผลทำให้มีปริมาณไนโตรเจนแทรกภายในโครงสร้างของผนังท่อได้ ทำให้สามารถยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ที่ชอบยึดเกาะกับอะตอมของไนโตรเจนที่แทรกตัวในโครงสร้างท่อ รวมทั้งความบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในท่อมีส่วนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะกับแก๊ส NO_2 ได้ดีขึ้น สำหรับท่อ BCN-NTs ที่มีการเจอทั้งอะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายใต้การสังเคราะห์ พบว่าอะตอมโบรอนและไนโตรเจนส่วนใหญ่เกาะอยู่บริเวณผนังท่อและมีอะตอมของไนโตรเจนบางส่วนที่สามารถแทรกในโครงสร้างของผนังท่อ ซึ่งอะตอมของธาตุที่ถูกเจอมีลักษณะโครงสร้างของการแทรกตัวที่หลากหลาย ทำให้ความสามารถในการยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ลดต่ำลง จึงทำให้มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ได้ช้า อีกทั้งอะตอมโบรอนมีพลังงานพันธะที่ยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลแก๊ส NO_2 ที่แข็งแรงมาก ทำให้เป็นเรื่องยากต่อการกำจัดโมเลกุลแก๊ส NO_2 ออกในระหว่างกระบวนการคืนตัวของตัวตรวจวัด จึงมีผลทำให้เกิดการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นในการสังเคราะห์ BCN-NTs จึงจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อ เพื่อหาสัดส่วนหรือปริมาณองค์ประกอบของโบรอนและไนโตรเจนที่เหมาะสมในการเจอในท่อนาโนคาร์บอน เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น จากผลการวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่า CN-NTs มี

คุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ภายใต้เงื่อนไขการทดลองนี้ เนื่องจากการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ได้รวดเร็ว อีกทั้งยังมีการคืนตัวที่สมบูรณ์ ดังนั้น CN-NTs จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมจะนำมาพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส NO_2 มากที่สุด

ข้อเสนอแนะ

1. การศึกษาการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายในท่อนาโนคาร์บอน โครงสร้างแบบผนังหลายชั้น จำเป็นต้องมีการแทรกตัวของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งจากการทดลองพบว่าการแทรกตัวหรือการยึดเกาะของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนเกิดขึ้นได้น้อย จึงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมที่เจือและควบคุมองค์ประกอบของอะตอมที่เจือให้เหมาะสม สำหรับการนำสารตั้งต้นชนิดของแข็งทำให้อ่อนขี้างยากต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอน อาจจำเป็นต้องพิจารณาสารตั้งต้นชนิดอื่นในการสังเคราะห์ เช่น ของเหลวหรือแก๊สทดแทน

2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการกำจัดอะมอร์ฟัสคาร์บอนและเหล็กที่ใช้เป็นตัวคะตะลิสต์ที่หลงเหลืออยู่ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ ก่อนที่จะนำมาตรวจวัดแก๊ส NO_2 เพื่อช่วยให้ท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวมากขึ้นและมีประสิทธิภาพในการยึดเกาะกับโมเลกุลแก๊ส NO_2 ได้ดีขึ้น

3. ในส่วนของการใช้ฮีตเตอร์เพื่อช่วยให้ความร้อนตัวตรวจวัดในระหว่างกระบวนการคืนตัวของตัวตรวจวัดหลังจากการตรวจวัดแก๊ส NO_2 อาจจำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและใช้เวลานานขึ้นในขั้นตอนการคืนตัว เพื่อให้สามารถกำจัดโมเลกุลแก๊ส NO_2 ออกจากตัวตรวจวัดได้รวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากขึ้น

บรรณานุกรม

- ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และวรวรรณ พันธมนาวิน. (2548). *อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี*. เอกสารประกอบการสอนภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์, 1-16.
- Adjizian, J.J., Leghrib, R., Koos, A.A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., Grobert, N., Llobet, E., & Ewels, C.P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662-673.
- Ando, Y., & Zhao, X. (2006). Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method. *New diamond and frontier carbon technology*, 16, 123-137.
- Arenal, R., & Loiseau, A. (2009). Heteroatomic Single-Wall Nanotubes Made of Boron, Carbon, and Nitrogen. In Y.K. Yap (Ed.), *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (pp. 45-77). New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Artyushkova, K., Kiefer, B., Halevi, B., Knop-Gericke, A., Schloglc, R., & Atanassov, P. (2013). Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures. *Chem. Commun.*, 49, 2539-2541.
- Ayala, P., Arenal, R., Ruemmel, M., Rubio, A., & Pichler, T. (2010). The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 48, 575-586.
- Bai, L., & Zhou, Z. (2007). Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors. *Carbon*, 45, 2105-2110.
- Bepete, G., Voiry, D., Chhowalla, M., Chiguvare, Z., & Coville, N.J. (2013). Incorporation of small BN domains in graphene during CVD using methane, boric acid and nitrogen gas. *Nanoscale*, 5, 6552-6557.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., & Swiatkowski, A. (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 35, 1799-1810.
- Bratt, A., & Barron, A.R. (2011). XPS of carbon nanomaterials. *OpenStax-CNX module: m34549*, 1-16.
- Feng, X., Dementev, N., Feng, W., Vidic, R., & Borguet, E. (2006). Detection of low concentration oxygen containing functional groups on activated carbon fiber surfaces through fluorescent labeling. *Carbon*, 44, 1203-1209.

- Filho, A.G.S., & Terrones, M. (2009). Properties and Applications of Doped Carbon Nanotubes. In Y.K. Yap (Ed.), *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (pp. 113-262). New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Han, J.W., Kim, B., Li, J., & Meyyappan, M. (2014). A carbon nanotube based ammonia sensor on cellulose paper. *RSC Adv.*, 4, 549-553.
- Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- Jahanshah, M., & Kiadehi, A.D. (2013). Fabrication, Purification and Characterization of Carbon Nanotubes : Arc-Discharge in Liquid Media (ADLM). In S. Suzuki (Ed.), *Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites* (p. 56). InTech.
- Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L., & Kwiatek, P.J. (1995). Quantification of nitrogen forms in coals. *Energieia*, 6, 1-5.
- Kida, T., Shigezumi, K., Mannan, Md.A., Akiyama, M., Baba, Y., & Nagano, M. (2009). Synthesis of boron carbonitride (BCN) films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethylamine borane as a molecular precursor. *Vacuum*, 83, 1143-1146.
- Kumar, M. (2011). Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. In S. Yellampalli (Ed.), *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* (p. 148). InTech.
- Lee, C.H., Kayastha, V.K., Wang, J., & Yap, Y.K. (2009). Introduction to B-C-N Materials. In Y.K. Yap (Ed.), *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (pp. 1-18). New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Leghrib, R., Felten, A., Pireaux, J.J., & Llobet, E. (2011). Gas sensors based on doped-CNT/SnO₂ composites for NO₂ detection at room temperature. *Thin Solid Films*, 520, 966-970.
- Misra, A., Tyagi, P.K., Singh, M.K., & Misra, D.S. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15, 385-388.
- Pal, P.P., Larionova, T., Anoshkin, I.V., Jiang, H., Nisula, M., Goryunkov, A.A., Tolochko, O.V., Karppinen, M., Kauppinen, E.I., & Nasibulin, A.G. (2015). Dry functionalization and doping of single-walled carbon nanotubes by ozone. *J. Phys. Chem.*, 119, 27821-

27828.

- Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Bitter, J.L., & Fairbrother, D.H. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Anal Bioanal Chem*, 396, 1003–1014.
- Yadav, J.P., Kumar, S., Budhwar, L., Yadav, A., & Yadav, M. (2016). Characterization and Antibacterial Activity of Synthesized Silver and Iron Nanoparticles using Aloe vera. *J Nanomed Nanotechnol*, 7, 1-7.
- Yang, Y., Zhang, Z., Kan, K., Ge, Y., Sun, Y., & Shi, K. (2013). Preparation and characterization of BCN nanotubes and their sensitivity to NO_x at room temperature. *Advanced Materials Research*, 616-618, 1778-1782.
- Yap, Y.K. (2009). *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (6th ed.). New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Yu, J., & Wang, E.G. (2009). Carbon Nitride and Boron Carbon Nitride Nanostructures. In Y.K. Yap (Ed.), *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (pp. 195-216). New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Zhang, Y.H., Chen, Y.B., Zhou, K.G., Liu, C.H., Zeng, J., Zhang, H.L., & Peng, Y. (2009). Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects : a first-principles study. *Nanotechnology*, 20, 185504.