



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับ  
การตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing  
NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

นายเอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2560

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2560A10802065

สัญญาเลขที่ 99/2560

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับ  
การตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing

NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

นายเอกพงษ์ สุวัฒน์มณฑา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้

จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2560

มหาวิทยาลัยบูรพา

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 99/2560

### **Acknowledgment**

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National Research Council of Thailand (Grant no. 99/2560)

## บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

### (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผศ.ดร. ชัยศักดิ์ อิศโร ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัย จากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา โครงการวิจัย เรื่อง (ภาษาไทย) .วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับการตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

(ภาษาอังกฤษ). Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

รหัสโครงการ. 2560A10802065 / สัญญาเลขที่ 99/2560 ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 885,000 บาท (แปดแสนแปดหมื่นห้าพันบาทถ้วน) ระยะเวลาการดำเนินงาน.....1..... ปี ( 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560 )

- บทคัดย่อ
- Output/Outcome: ตีพิมพ์ในวารสาร Materials Science- Poland (Accepted)
- ข้อเสนอแนะ

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) ด้วยเทคนิคการเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันสูญญากาศ โดยใช้เอทานอลและแอมโมเนียมเพอร์(III) ซิเตรด เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและโลหะคะตะลิสต์ ตามลำดับ เพื่อที่จะกำจัดคาร์บอนอสถฐานและโลหะคะตะลิสต์ที่เหลือ CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกัดด้วยกรดและความร้อนตามลำดับ CNTs ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์จะถูกนำไปไฮบริดกับอนุภาคนาโนซิงออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticles, ZnO NPs) ในสารละลายเอทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง (อ้างอิงเป็น ZnO-CNTs) ศึกษานิวทรา, โครงสร้างนาโน, องค์ประกอบ, ความสมบูรณ์ และความเป็นผลึกของ CNTs และ ZnO-CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM), เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเอกซเรย์ (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) และรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และรามานสเปกโทรสโกปีแสดงให้เห็นว่า CNTs ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบผนังคู่ (Double-walled carbon nanotubes, DWCNTs) ZnO NPs ถูกติดสำเร็จกับผนังท่อของ DWCNTs ซึ่งยืนยันได้ด้วยการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเอกซเรย์ CNTs และ ZnO-CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, NO<sub>2</sub>) ที่ความเข้มข้น 50-200 ในล้านส่วน (parts per million, ppm) ที่อุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของ CNTs ต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส เท่ากับ 44.28%, 48.15% และ 38.88% ตามลำดับ ในขณะที่ ZnO-CNTs เท่ากับ 25.62%, 33.92% และ 31.13% ตามลำดับ ค่าการตอบสนองของ ZnO-CNTs มีค่าต่ำกว่า CNTs สาเหตุคาดว่ามาจาก ZnO NPs ที่ยึดเกาะบนผนังท่อของ DWCNTs ทำให้มีพื้นที่สำหรับการดูดซับแก๊สลดลง เป็นผลทำให้มีค่าการตอบสนองที่ต่ำลง ค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ DWCNTs และ ZnO/DWCNTs มีค่าลดลงเมื่อสัมผัสกับแก๊ส NO<sub>2</sub> เป็นหลักฐานแสดงให้เห็นว่าวัสดุไฮบริดแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นด้วยว่าวัสดุหลักที่เป็นตอบสนองแก๊สคือ DWCNTs

## Abstract

In this work, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) at 900 °C at pressure 1 mbar using ethanol and ammonium iron (III) citrate as carbon source and metal catalyst, respectively. To remove amorphous carbon and remain metal catalyst, the synthesized CNTs were purified by acid and thermal treatments, respectively. The purified CNTs were mixed with zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs)-ethanol-sodium hydroxide and followed by stirred at room temperature (hereafter referred as to ZnO-CNTs). The morphology, nanostructure, composition, purity and crystallinity of CNTs and ZnO-CNTs were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. The results of SEM, TEM images and Raman spectra show that the structure of CNTs were double-walled carbon nanotubes (DWCNTs). ZnO NPs were successfully attached on the sidewall of DWCNTs which was confirmed by TEM and EDX. CNTs and ZnO-CNTs were detected to nitrogen dioxide gas (NO<sub>2</sub>) in the range of 50 to 200 parts per million (ppm) at different temperature. The sensitivity of CNTs to 100 ppm NO<sub>2</sub> gas at room temperature, 75 °C and 100 °C were 44.28 %, 48.15 % and 38.88 %, respectively, while the sensitivity of ZnO-CNTs were 25.62 %, 33.92 % and 31.13 %, respectively. The sensitivity of ZnO-CNT sensor is lower than that of CNTs sensor. This result may be attributed to the ZnO NPs-attached on the sidewall of DWCNT, and thus decrease the surface area for gas adsorption, resulting in a decrease in the sensitivity. The decrease in resistance is an evidence that the hybrid materials are p-type semiconductor. This results show that the majority material for sensing is DWCNTs.

## สารบัญเรื่อง

	หน้า
สารบัญ	8
สารบัญตาราง	10
สารบัญภาพ	11
บทนำ	12
ความสำคัญและที่มาของปัญหา	12
วัตถุประสงค์	15
ขอบเขตการวิจัย	15
วิธีการดำเนินการวิจัย โดยสรุปทฤษฎี และ/หรือ แนวทางความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย	15
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	19
ขั้นตอนดำเนินการวิจัย	20
วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	21
วิธีในการดำเนินงานวิจัย	22
ผลการทดลอง	26
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM และ TEM	26
ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปี	28
ผลการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส	29
สรุปผลการวิจัย	33



ข้อเสนอแนะ	34
ผลผลิต	35
รายงานสรุปการเงิน	36
เอกสารอ้างอิง	37
ภาคผนวก	40
ประวัตินักวิจัย	41

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs	24
2	ขั้นตอนการทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นบริสุทธิ์ ของ CNTs ด้วยการใช้กรดและความร้อน	24
3	ผลการวิเคราะห์ด้วย EDX	27
4	ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของ CNTs จากความถี่ในช่วง RBM	29

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite	16
2	แสดงโครงสร้างอะตอมของคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (a) ฟลูเลอลิน, (b) ท่อนาโนคาร์บอน (c) กราฟีน และ (d) กราไฟต์	17
3	แสดงการม้วนของแผ่นกราฟีนเกิดเป็นท่อแบบผนังชั้นเดียวในรูปแบบต่างๆ (a) zigzag, armchair และ chiral (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น	18
4	ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs	23
5	(a, b) ภาพ SEM และ (c, d) TEM ของ CNTs	26
6	(a) ภาพ SEM และ (b-c) ภาพ TEM ของ ZnO NPs/CNTs	27
7	รามานสเปกตรัมของ CNTs	28
8	รามานสเปกตรัมของ CNTs บริเวณที่เกิดพีค RBM	28
9	ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO <sub>2</sub> 100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส ของแก๊สเซ็นเซอร์ (a) CNTs และ (b) ZnO/CNTs	29
10	ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO <sub>2</sub> ความเข้มข้น 50 ppm, 100 ppm และ 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs	30
11	ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs	31
12	ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซ็นเซอร์ ZnO/CNTs	31

## บทนำ

### ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันการเติบโตทางด้านอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีทางด้านต่าง ๆ อย่างรวดเร็ว จึงมีการนำสารเคมีเข้ามาใช้ประโยชน์มากยิ่งขึ้น สารเคมีที่นำมาใช้ส่วนใหญ่อยู่ในกลุ่มจำพวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds, VOCs) ซึ่งมีคุณสมบัติในการฟุ้งกระจายได้ง่ายทำให้เกิดมลพิษทางอากาศ ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การคมนาคมและการขนส่งถือเป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยที่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, NO<sub>2</sub>) ที่ปลดปล่อยจากยานยนต์ เนื่องจากเป็นแก๊สพิษที่มีอันตรายต่อร่างกาย เมื่อสัมผัสจะทำให้เกิดการระคายเคือง เจ็บคอแน่นหน้าอก เมื่อได้รับในปริมาณที่สูงอาจทำให้เสียชีวิตได้ ดังนั้นเพื่อเป็นการระวังและป้องกันจึงจำเป็นต้องมีอุปกรณ์สำหรับการตรวจวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในบริเวณต่างๆ เพื่อเป็นการเฝ้าระวังและป้องกันอันตรายที่อาจเกิดขึ้นได้ ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) [1-2] เป็นวัสดุโครงสร้างระดับนาโนที่ได้รับการสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุนาโนอิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การนำมาใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ (Gas sensor) เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างขนาดเล็ก มีสมบัติเชิงไฟฟ้าและเชิงกลที่ดี [3-4] เป็นโพรงและรูพรุนจำนวนมาก มีพื้นที่ผิวสูง [5] มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้ดี มีความไวและการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ดี สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง และประหยัดพลังงานเมื่อเทียบกับแก๊สเซ็นเซอร์จากวัสดุสารกึ่งตัวนำ จึงทำให้ CNTs เป็นที่นิยมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ ได้มีการศึกษาพัฒนาแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs เพื่อใช้ในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> [6-9] และ VOCs [10-11] แต่อย่างไรก็ตามพบว่า CNTs มีการตอบสนองที่ดีต่อโมเลกุลแก๊สบางชนิดเท่านั้น เพื่อที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สและโมเลกุลชนิดต่างๆ ให้ได้ดียิ่งขึ้น จึงได้มีการนำวัสดุนาโนชนิดต่างๆ มาใช้ร่วมกับกับ CNTs อาทิเช่น อนุภาคนาโนโลหะ (metal nanoparticles) และอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ (metal oxide nanoparticles)

การศึกษาวัดุนาโนประเภทซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) [12-13] ปัจจุบันได้รับความสนใจอย่างมาก เป็นหนึ่งในวัสดุหลายชนิดที่ได้รับการศึกษาและการวิจัยว่ามีสมบัติที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในหลายๆ ด้านทั้งที่อยู่ในรูปแบบของฟิล์มบางและผง หรือผงที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ZnO จัดเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy band gap) ค่อนข้างกว้าง อยู่ที่

ประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ ณ อุณหภูมิห้อง [13] ZnO มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล และมีความโปร่งแสงสูง จึงมีการนำ ZnO ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ แผงโซลาร์เซลล์ [14] แก๊สเซ็นเซอร์ [13, 15] และอุปกรณ์ทางแสง [16] เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับแสง จึงมีแนวโน้มที่จะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น ผลรายงานวิจัยก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นว่า ZnO เป็นวัสดุที่มีสมบัติในการดูดซับแก๊ส NO<sub>2</sub> ได้ดี จึงได้รับความนิยมนำมาเป็นองค์ประกอบในแก๊สเซ็นเซอร์เพื่อตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของเซ็นเซอร์ที่ใช้ ZnO เป็นองค์ประกอบคือ มีประสิทธิภาพทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูงในช่วง 200-600 องศาเซลเซียส เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของเซ็นเซอร์ให้สามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิห้อง จำเป็นต้องนำ ZnO ไปขึ้นรูปเป็นองค์ประกอบหรือไฮบริดกับวัสดุอื่น ๆ เช่น วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง CNTs เนื่องจากวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเหล่านี้มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมส่งผลทำให้การเคลื่อนที่และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของเซ็นเซอร์ดียิ่งขึ้น อีกทั้งยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับอนุภาคนาโนของ ZnO ในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊ส NO<sub>2</sub> ให้เพิ่มมากขึ้น

เมื่อไม่นานมานี้ วรวิทย์ เมืองรัตน์ และคณะ [17] ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังคู่ (Double-walled carbon nanotubes, DWCNTs) ด้วยเทคนิคการเคลือบไอระเหยทางเคมีในระบบสุญญากาศ (High-Vacuum chemical vapor deposition, HVCVD) ที่ช่วงอุณหภูมิ 875-1000 องศาเซลเซียส โดยใช้เอทานอลเป็นแหล่งคาร์บอนและ Ammonium iron (III) citrate เป็นโลหะคะตะลิสต์ และทำให้บริสุทธิ์โดยการกักด้วยกรดและความร้อน เพื่อกำจัดโลหะคะตะลิสต์และคาร์บอนอสัณฐาน โครงสร้างและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่าอุณหภูมิสังเคราะห์ที่ดีที่สุดสำหรับ DWCNTs คือ 900 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ด้วย TEM แสดงให้เห็นว่า DWCNTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกเท่ากับ  $1.02 \pm 0.03$  และ  $1.72 \pm 0.05$  นาโนเมตร ตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็นพารามิเตอร์สำคัญที่มีผลต่อโครงสร้าง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความเป็นผลึก และความบริสุทธิ์ของ DWCNTs

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ CNTs แบบผนังชั้นคู่ ด้วยวิธี CVD โดยใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน บนโลหะคะตะลิสต์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันสุญญากาศ CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกักกรดและความร้อน CNTs ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ จะถูกนำไปไฮบริดกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticles, ZnO NPs) โดยโครงสร้าง, สัณฐานวิทยา องค์ประกอบ ความสมบูรณ์และความเป็นผลึกของ CNTs และวัสดุผสม

ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับซิงค์ออกไซด์ (ZnO-CNTs) จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM), เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเอกซเรย์ energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), TEM และรามานสเปกโทรสโกปี เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs และ ZnO-CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) ที่ช่วงความเข้มข้นต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ

### วัตถุประสงค์

- สังเคราะห์ CNTs และ ZnO-CNTs
- ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ CNTs และ ZnO-CNTs
- สร้างตัวตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO ของ CNTs และ ZnO-CNTs สำหรับการตรวจวัดแก๊สที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง
- ทดสอบประสิทธิภาพตัวตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO ของ CNTs และ ZnO-CNTs

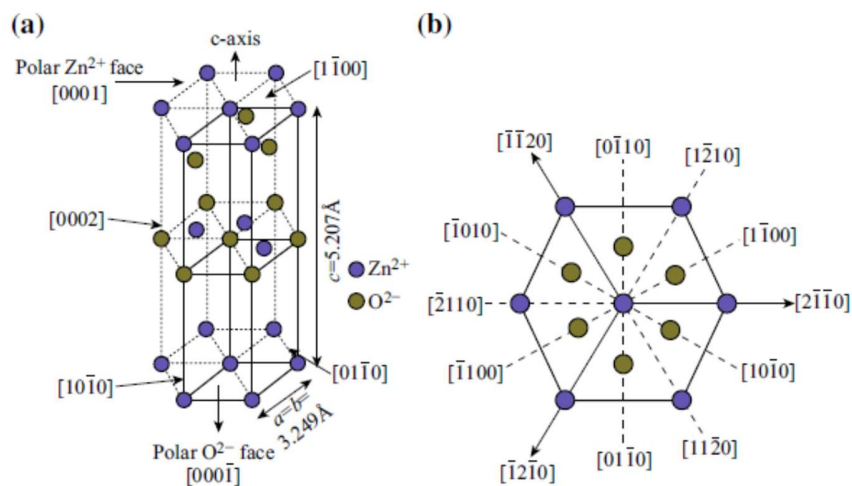
### ขอบเขตการวิจัย

- ศึกษาผลของการผสมระหว่าง CNTs และ ZnO ต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา โครงสร้าง ความเป็นผลึก และความสมบูรณ์ SEM, EDX, TEM, และ รามานสเปกโทรสโกปี
- ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าการเป็นสารกึ่งตัวนำของ CNTs และ ZnO-CNTs
- ศึกษาประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดและทดสอบการตอบสนองของตัวตรวจวัดแก๊ส

### วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุปทฤษฎี และ/หรือ แนวทางความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

ผลของการเพิ่มขึ้นของมลพิษทางอากาศจากหลายๆ ปัจจัย อาทิเช่น ภาวะอุตสาหกรรม ภาคคมนาคม ฯลฯ ในปัจจุบัน ทำให้มีการศึกษาพัฒนาตัวตรวจวัดแก๊สชนิดต่างๆ ที่มีคุณภาพ ตอบสนองได้แม่นยำและรวดเร็ว รวมทั้งสามารถนำมาใช้ทดสอบซ้ำได้ในเวลาอันสั้น การพัฒนาเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊ส เพื่อเตือนภัยและป้องกันให้กับมนุษย์และสิ่งมีชีวิตจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง หลักการตอบสนองแก๊สเซ็นเซอร์ส่วนใหญ่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบนพื้นผิวของวัสดุเซ็นเซอร์ การดูดซับโมเลกุลของแก๊สบนวัสดุที่ใช้เป็นเซ็นเซอร์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง สมบัติทางไฟฟ้าของเซ็นเซอร์ การศึกษาวัสดุที่ใช้มาทำเซ็นเซอร์แก๊สและสามารถตรวจวัดแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงได้รับความสนใจ โดยในปัจจุบันวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำได้รับความสนใจที่จะนำมาใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) เป็นโลหะออกไซด์ ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น มีแถบพลังงานต้องห้าม (energy gap,  $E_g$ ) ที่กว้าง มีโครงสร้างได้หลายแบบ โดยมีรูปร่างแตกต่างกันขึ้นกับเงื่อนไขของการสังเคราะห์ โครงสร้างแบบ Wurtzite เป็นโครงสร้างของ ZnO แบบ hexagonal close

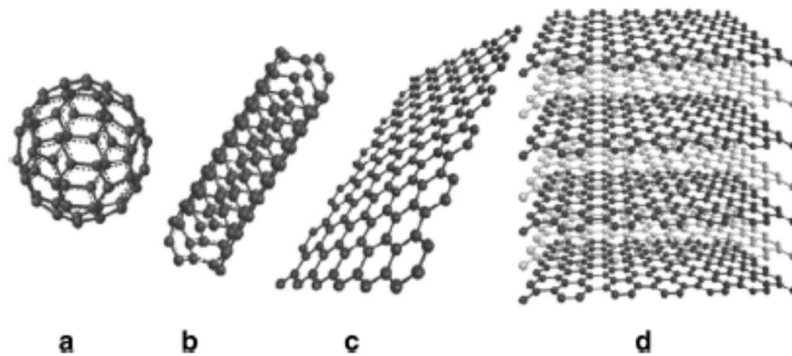
packing (hcp) ที่มีค่าคงที่ของแลตติส(lattice)  $a = 3.245 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.207 \text{ \AA}$  โดย  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{O}^{2-}$  จับด้วยพันธะโคเวเลนต์แบบ  $\text{sp}^3$  โครงสร้างแบบ hcp ของ ZnO ดังแสดงในภาพที่ 1 จากการที่ ZnO มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะหลัก โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนจากชั้นนำไฟฟ้าจะถ่ายเทไปยังโมเลกุลของแก๊สที่มาจับ ทำให้มีความต้านทานสูงขึ้น ทำให้มีการนำ ZnO มาใช้ประโยชน์ในรูปแบบของแก๊สเซ็นเซอร์ อีกปัจจัยที่สำคัญคือ การลดขนาดเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส ดังนั้น การศึกษาเพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO จึงได้รับความสนใจเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดแก๊สพิษ เช่น  $\text{NO}_2$ , CO และแก๊สอื่นๆ นอกจากนี้ ยังพบว่า การเลือกใช้วัสดุที่มีขนาดเล็ก และมีการตอบสนองสูงที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สต่ำ สามารถใช้งานได้นาน วัสดุนาโนเทคโนโลยีอื่นๆ จึงได้รับความสนใจเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะวัสดุกลุ่มอะตอมของคาร์บอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สที่เป็นมลพิษที่อุณหภูมิห้อง มีสมบัติการตอบสนอง นำมากลับมาใช้ใหม่ได้รวดเร็ว และสามารถวัดได้ที่มีความเข้มข้นต่ำได้



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite [13]

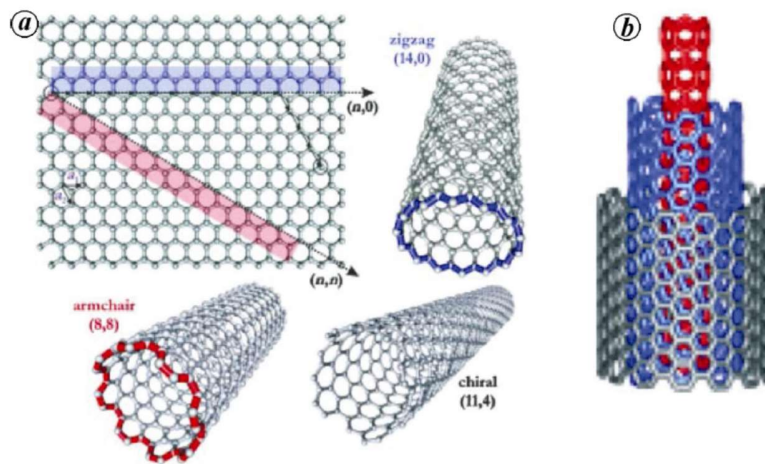
สำหรับกลุ่มวัสดุนาโนคาร์บอน (Nanocarbon materials) ที่มีลักษณะทางโครงสร้างในระดับนาโนเมตร ที่ได้รับความสนใจ ประกอบด้วย ฟูลเลอรีน (Fullerene) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) กราฟีน (Graphene) และกราไฟต์ (Graphite) เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2





ภาพที่ 2 (a-d) แสดงโครงสร้างอะตอมของคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (a) ฟูลเลอรีน, (b) ท่อนาโนคาร์บอน (c) กราฟีน และ (d) กราไฟต์ [18]

จากภาพที่ 2 แสดงภาพโครงสร้างแบบต่างๆของวัสดุคาร์บอน เมื่อพิจารณากรณี CNTs พบว่าโครงสร้างของ CNTs เกิดจากการห่อตัวของแผ่นกราฟีน มีลักษณะเกิดเป็นท่อได้ทั้งแบบผนังชั้นเดียวหรือผนังหลายชั้น โดยทั้งกราฟีนและท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติโดดเด่นทั้งเชิงกลเคมี ความร้อน แสง และไฟฟ้า [19-22] ทั้งโครงสร้างหนึ่งมิติและสองมิติของคาร์บอน จึงได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส เพราะมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของการดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้สูง เนื่องจากทั้งสองโครงสร้างเมื่อมีการจับกับโมเลกุลของแก๊สจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดี สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า ทำให้ CNTs และกราฟีนมีการตอบสนองที่ไวต่อโมเลกุลของแก๊สหลายชนิดที่อุณหภูมิห้อง และสามารถตอบสนองได้ดีกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ดี



ภาพที่ 3 แสดงการม้วนของแผ่นกราฟีนเกิดเป็นท่อแบบผนังชั้นเดียวในรูปแบบต่างๆ (a) zigzag, armchair และ chiral (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น [23]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนของทั้งกราฟีนและ CNTs พบว่า มีรูปแบบพันธะในการจับอยู่ในรูปของพันธะโควาเลนต์  $sp^2$  ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โครงสร้างในระบบแบบ 2 มิติของพันธะระหว่าง C-C ในแผ่นกราฟีนสามารถพิจารณาได้จากเวกเตอร์  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  (Chiral vector) ที่แสดงทิศทางของการห่อตัวของแผ่น กราฟีน เมื่อ  $n$  และ  $m$  คือตัวเลขจำนวนเต็มใดๆ ขณะที่  $\vec{a}_1$  และ  $\vec{a}_2$  คือเวกเตอร์หนึ่งหน่วยของกราฟีน โดยความสัมพันธ์ของดัชนี  $n$  และ  $m$  อยู่ในรูปของสมการ  $n - m = 3q$  กรณีที่  $q$  มีค่าเป็นตัวเลขจำนวนเต็มใดๆ จากลักษณะการห่อตัวของท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดการห่อตัวขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ Armchair, Zigzag และ Chiral ดังแสดงในภาพที่ 3 โดย CNTs สามารถเกิดได้ทั้งแบบผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้น ภายใต้เงื่อนไขทางโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของ CNTs และกราฟีนที่มีสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าที่ดี เมื่อมีการจับกับโมเลกุลของแก๊สในกลุ่มแก๊สพิษ  $NO_2$  และ  $CO$  มีพื้นที่ผิวที่สูงในการจับกับโมเลกุลของแก๊ส และพาหะในการนำไฟฟ้าที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันยังมีงานวิจัยส่วนน้อย ที่สามารถดำเนินการตรวจวัดแก๊สดังกล่าวได้ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 10 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น ทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจ ในการที่จะสังเคราะห์ CNTs แบบผนังชั้นคู่ ที่มีลักษณะเชิงโครงสร้างที่มีความแข็งแรงและความเสถียรสูง อีกทั้งนำไฟฟ้าได้ดี มาผสมร่วมกับโลหะออกไซด์จำพวก  $ZnO$  ในรูปวัสดุผสม (Hybrid materials) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างขนาดเล็ก

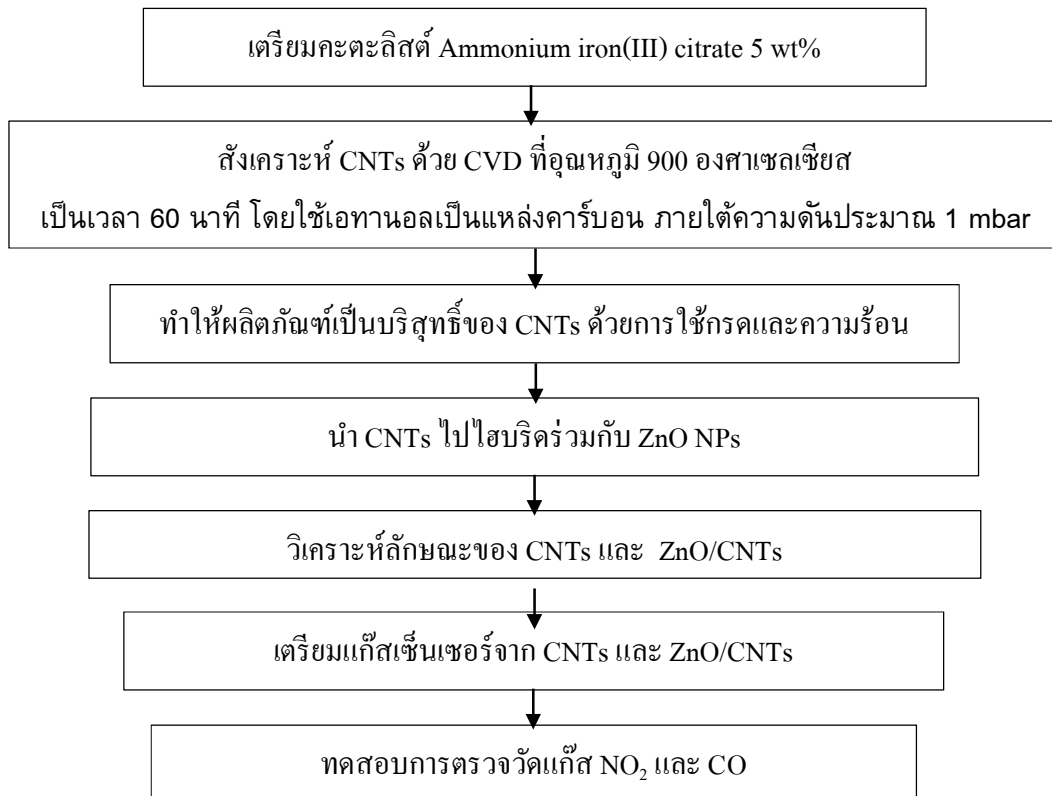
ระดับนาโนเมตร มีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมี แต่มีการตอบสนองต่อโมเลกุลของแก๊สพิษที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง จากสมบัติที่มีความโดดเด่นดังกล่าวของวัสดุทั้งสาม ทำให้ ผู้วิจัยให้ความสนใจต่อการศึกษาวัดคุณสมบัติระหว่าง DWCNTs และ ZnO เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษกลุ่ม NO<sub>2</sub> และ CO และศึกษาประสิทธิภาพของความไว และการตอบสนอง ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สในระดับ ppm ที่อุณหภูมิห้องและช่วงอุณหภูมิสูง รวมทั้งประสิทธิภาพของการนำกลับมาใช้ใหม่ และศึกษาวิธีการในการคัดเลือกแก๊สในการตรวจวัด เพื่อเป็นตัวตรวจวัดและสัญญาณเตือนที่มีประสิทธิภาพในการป้องกันอันตรายจากมลพิษของแก๊สดังกล่าวในสิ่งแวดล้อม

### **ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ**

จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิตบัณฑิต ทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโท-เอก ที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี และพัฒนาองค์ความรู้ของผู้สนใจในการที่จะนำ CNTs ในรูปวัสดุผสมกับวัสดุอื่น ๆ ไปใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ ในเชิงอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น ทั้งในด้านแก๊สเซ็นเซอร์ นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการระดับประเทศ ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับชาติหรือระดับนานาชาติ รวมทั้งสร้างความร่วมมือกับหน่วยงานอื่น ๆ ทั้งในภาครัฐและภาคอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนานำวัสดุผสมดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น ๆ ต่อไป

## ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ CNTs โดยเทคนิค CVD ภายใต้ความดันสุญญากาศ และไฮบริดร่วมกับ ZnO NPs ซึ่งมีขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยดังนี้



## วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมกะตะลิสต์
  - (1) แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide light, MgO)
  - (2) Ammonium iron (III) citrate
  - (3) เอทานอล (Ethanol)
  - (4) เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
  - (5) เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
  - (6) เครื่องชั่งสาร
2. สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs
  - (1) เอทานอล (Ethanol)
  - (2) แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, N<sub>2</sub>)
  - (3) กรดไฮดรอกลอริก (Hydrochloric acid, HCl)
  - (4) น้ำปราศจากไอออน (DI water)
  - (5) เตาเผาอุณหภูมิสูง (Furnace)
  - (6) ท่อควอตซ์ (Quartz tube) และภาชนะควอตซ์ (Quartz boat)
  - (7) เตาเผาอุณหภูมิสูง (Furnace)
  - (8) เครื่องสูบล้อตารี (Rotary pump)
3. สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการไฮบริด CNTs กับ ZnO NPs
  - (1) ซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate)
  - (2) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)
  - (3) เอทานอล (Ethanol)
  - (4) เมทานอล (Methanol)
  - (5) น้ำปราศจากไอออน (DI water)
  - (6) บีกเกอร์, ขวดรูปชมพู่
  - (7) เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
  - (8) เครื่องชั่งสาร
  - (9) กระจกตวง
  - (10) เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuged)

4. สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs
  - (1) เอทานอล (Ethanol)
  - (2) น้ำปราศจากไอออน (DI water)
  - (3) บีกเกอร์
  - (4) เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
  - (5) เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
  - (6) เครื่องชั่งสาร
  - (7) กระจกตวง
  - (8) ไมโครปิเปต (Micropipette)
  - (9) ขั้วไฟฟ้า 4-point-probe
5. สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์
  - (1) อากาศแห้ง (Dry air)
  - (2) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์
  - (3) มัลติมิเตอร์ (Fluke 189)
  - (4) คอมพิวเตอร์
  - (5) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส
  - (6) เครื่องควบคุมระบบให้ความร้อน
6. เครื่องมือวิเคราะห์ชิ้นงาน
  - (1) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)
  - (2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)
  - (3) เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเอกซเรย์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX)
  - (4) เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 1. การเตรียมคະຕະลิสต์

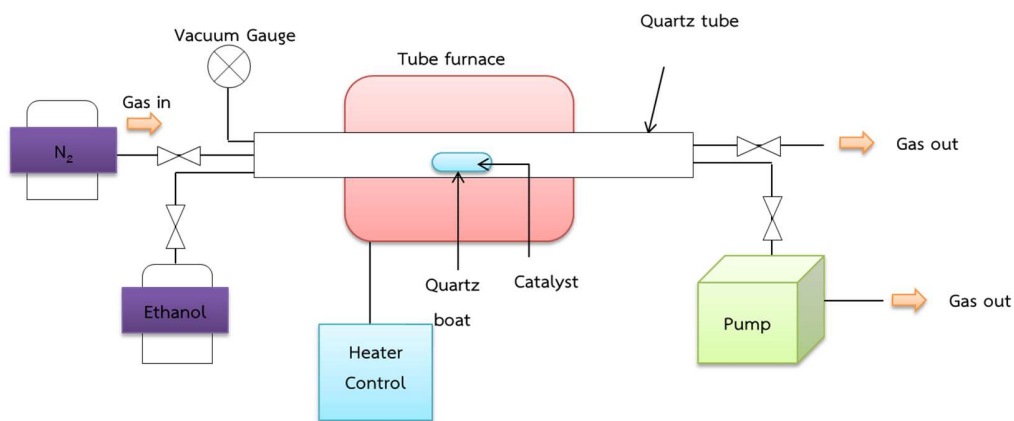
เตรียมคະຕະลิสต์ โดยเตรียมสารละลาย Ammonium iron(III) citrate ที่ความเข้มข้น 5 wt% จำนวน 0.5 กรัม กับแมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide, MgO) จำนวน 9.5 กรัม ละลายใน

เอทานอล นำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที จึงกวนสารด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก โดยให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

## 2. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

CNTs ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ตามภาพที่ 4 ภายใต้ความดันสูญญากาศ (ประมาณ 1 มิลลิบาร์) มีขั้นตอนดังนี้

- (1) ชั่งโลหะคะตะลิสต์บนภาชนะควอทซ์ จำนวน 4 กรัม แล้วนำเข้าไปในท่อควอทซ์ในระบบดังภาพที่ 4
- (2) ทำการให้ความร้อนแก่ระบบ ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 500 sccm จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส
- (3) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึง 900 องศาเซลเซียส ปิดการให้แก๊สไนโตรเจน
- (4) เปิดปั๊ม ปล่อยเอทานอล (120 มิลลิลิตร) เพื่อเป็นแหล่งคาร์บอน ควบคุมความดันที่ประมาณ 1 มิลลิบาร์ เป็นเวลา 60 นาที
- (5) ปิดการให้เอทานอลและปิดระบบให้ความร้อน รอจนระบบเย็นลงที่อุณหภูมิต่ำลง จึงนำ CNTs ตัวอย่างออกจากท่อควอทซ์
- (6) ทำให้ CNTs บริสุทธิ์ด้วยกรดและความร้อนตามตารางที่ 2



ภาพที่ 4 ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNTs

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	900 องศาเซลเซียส
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์	60 นาที
แหล่งกำเนิดคาร์บอน	เอทานอล (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)
โลหะคะตะลิสต์	Ammonium iron (III) citrate (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·xFe <sub>3</sub> <sup>+</sup> ·yNH <sub>3</sub> )

ตารางที่ 2 ขั้นตอนการทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นบริสุทธิ์ ของ CNTs ด้วยการใช้กรดและความร้อน

ขั้นตอนที่	รายละเอียด
1	แช่ในกรดไฮโดรคลอริก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2	ทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลางด้วยน้ำ DI กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ
3	เผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

### 3. การไฮบริด CNTs กับ ZnO NPs

CNTs ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ จะถูกนำไปไฮบริดร่วมกับ ZnO NPs โดยมีรายละเอียดขั้นตอนการเตรียมวัสดุไฮบริดดังนี้

- (1) ชั่งผง CNTs 25 มิลลิกรัม ละลายในน้ำ DI 5 มิลลิลิตร
- (2) นำสารละลาย ZnO NPs ในน้ำกลั่นผสมกับเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.02 M ปริมาตร 100 มิลลิลิตร พร้อมทั้งกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (3) จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลที่ความเข้มข้น 0.002 M ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (NaOH in methanol) กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อสร้าง ZnO NPs บน CNTs
- (4) ตกตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำ DI หลาย ๆ ครั้ง โดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuged)
- (5) นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปละลายในน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารละลายของ ZnO NPs/CNTs



#### 4. ขั้นตอนการเตรียมแก๊สเซ็นเซอร์

##### 1. แก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs

- (1) ชั่งผง CNTs จำนวน 6.75 มิลลิกรัม ผสมกับน้ำ DI ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และเอทานอลปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร
- (2) นำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 10 นาที
- (3) นำแผ่นแก๊สเซ็นเซอร์ไปวางบน Hot plate ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
- (4) หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนแผ่นรองรับแก๊สเซ็นเซอร์ จำนวน 5 หยด หยดละ 10 ไมโครลิตร
- (5) แก๊สเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้จาก CNTs กำหนดเป็น Sensor A

##### 2. แก๊สเซ็นเซอร์จาก ZnO NPs/CNTs

- (1) ชั่งสารละลายของ ZnO NPs/CNTs จำนวน 15 มิลลิกรัม ผสมกับ DI water ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และเอทานอล ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร
- (2) นำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 10 นาที
- (3) นำแผ่นแก๊สเซ็นเซอร์ไปวางบน Hot plate ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
- (4) หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนแผ่นรองรับแก๊สเซ็นเซอร์ จำนวน 5 หยด หยดละ 10 ไมโครลิตร
- (5) แก๊สเซ็นเซอร์ ZnO NPs/CNTs ที่เตรียมได้ กำหนดเป็น Sensor B

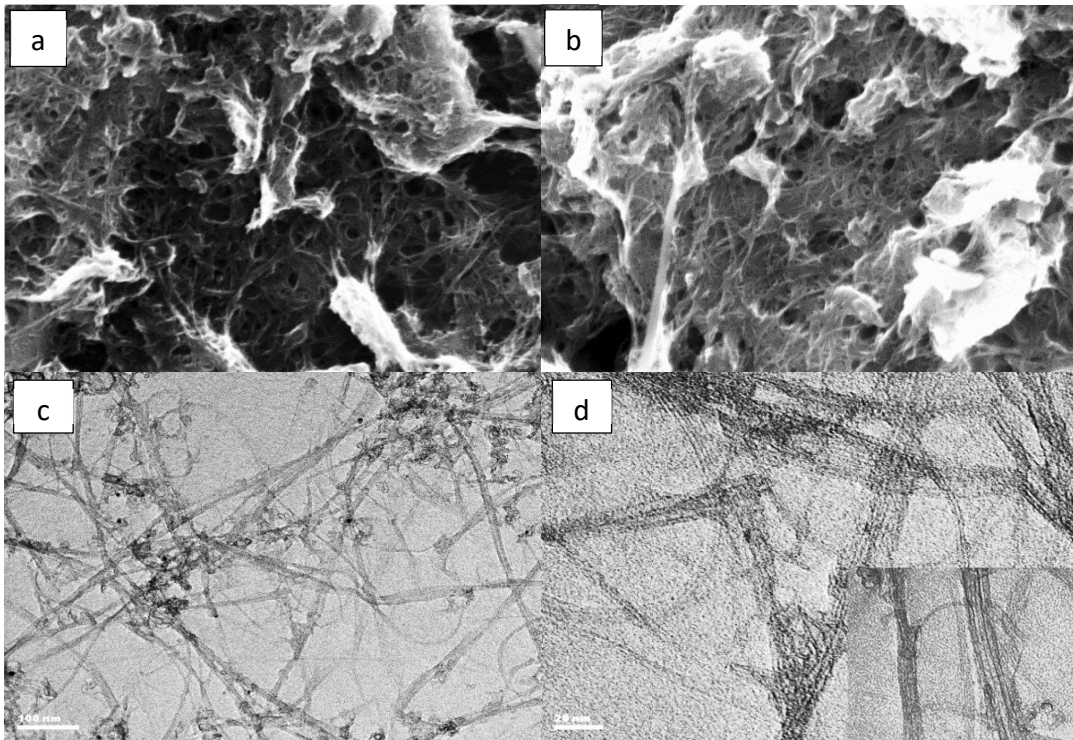
#### 5. ขั้นตอนการทดสอบแก๊สเซ็นเซอร์

แก๊สเซ็นเซอร์ Sensor A และ B ที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปทดสอบตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ระดับความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดต่างๆ โดยมีรายละเอียดการทดสอบดังนี้

- (1) นำ Sensor A และ B ใส่ในภาชนะสำหรับตรวจวัดแก๊ส
- (2) ปลดอากาศเข้าสู่ระบบการตรวจวัดแก๊สด้วยอัตราการไหล 800 sccm เป็นเวลา 15 นาที เพื่อทำการปรับค่าการวัดของระบบกับแก๊สที่ใช้ทดสอบ
- (3) ปลดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm เข้าสู่ระบบการตรวจวัดแก๊ส เป็นเวลา 15 นาที
- (4) อุณหภูมิที่ใช้ในการตรวจวัด ได้แก่ อุณหภูมิห้อง, 75 และ 10 องศาเซลเซียส

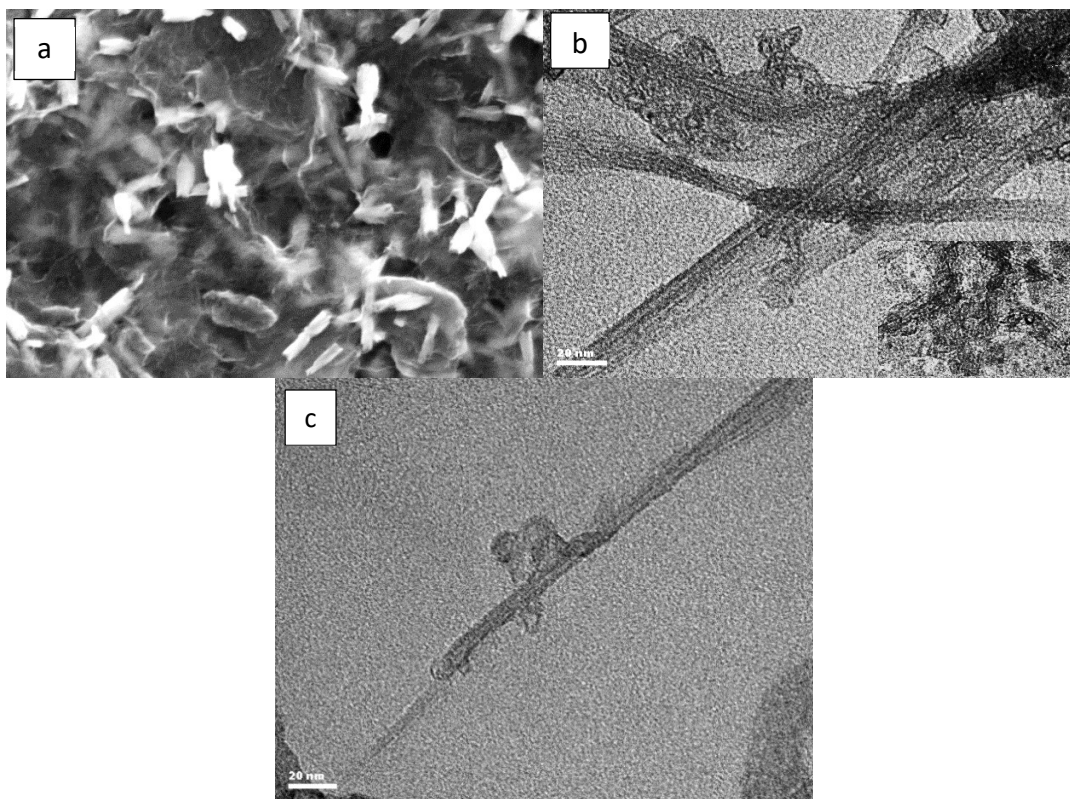
## ผลการทดลอง

### 1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM และ TEM



ภาพที่ 5 (a, b) ภาพ SEM และ (c, d) TEM ของ CNTs

ภาพที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย SEM และ TEM ของ CNTs (a, c) ก่อนและ (b, d) หลังการทำให้บริสุทธิ์ ตามลำดับ ที่สังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขตามตารางที่ 1 ภาพ SEM (a) และ (b) ทำให้เห็นลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของ CNTs ที่มีลักษณะเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างเครือข่าย (Networked structure) ซึ่งกันและกัน และอยู่รวมกันเป็นมัด CNTs (CNTs Bundle ผลการวิเคราะห์ด้วย TEM ดังภาพที่ 5 (c) และ (d) พบว่าก่อนการทำ CNTs ให้บริสุทธิ์ สามารถสังเกตพบคาร์บอนอสัณฐานและโลหะคะตะลิสต์ได้ชัดเจนตามผนังของ CNTs bundles (ภาพที่ 5(c)) อย่างไรก็ตามเมื่อนำ CNTs ไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยความร้อน ตามเงื่อนไขในตารางที่ 2 พบว่าทั้งคาร์บอนอสัณฐานและโลหะคะตะลิสต์ส่วนใหญ่ได้ถูกกำจัดออกจากผนังท่อของ CNTs bundles (ภาพที่ 5(d)) และ CNTs ยังคงสภาพเป็น CNTs ที่มีความสมบูรณ์ทางโครงสร้างเช่นเดิม



ภาพที่ 6 (a) ภาพ SEM และ (b-c) ภาพ TEM ของ ZnO NPs/CNTs

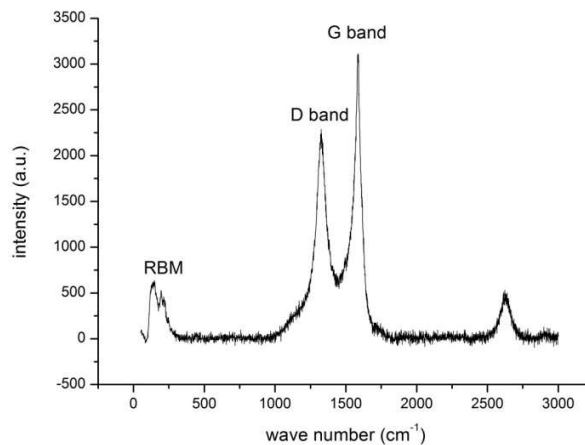
ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ด้วย EDX

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	4.20	14.02
<i>O</i>	14.36	36.00
<i>Zn</i>	81.45	49.99

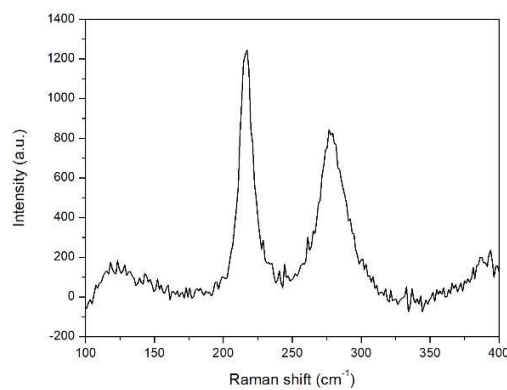
ภาพที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย (a) SEM และ (b-c) TEM ของ CNTs ที่ทำการไฮบริดกับอนุภาค ZnO จะเห็นได้ว่าอนุภาค ZnO บางส่วนจะติดอยู่บน CNTs บางส่วนเติบโตเป็นแบบแท่ง (nano rods) แทรกตัวอยู่ใน Networked CNTs และมีปริมาณการเกิด ZnO ที่มากจนทับและปกคลุม CNTs

ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์วัสดุไฮบริด ZnO นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันการเกิดโครงสร้างของอนุภาค ZnO โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ผลการวิเคราะห์พบว่าปริมาณน้ำหนักของคาร์บอน, ออกซิเจน และซิงค์ มีค่าเท่ากับ 4.20, 14.36 และ 81.45 wt% ตามลำดับ

## 2. ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปี



ภาพที่ 7 รามานสเปกตรัมของ CNTs



ภาพที่ 8 รามานสเปกตรัมของ CNTs บริเวณที่เกิดพีก RBM

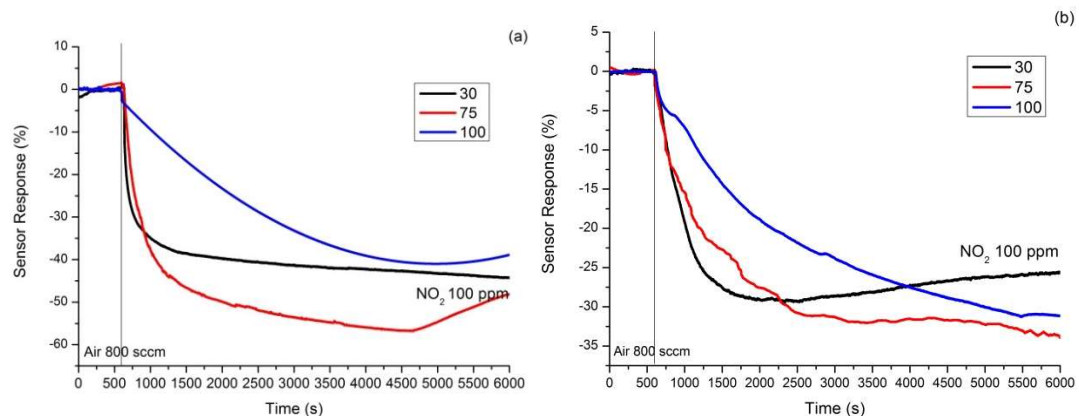
จากภาพ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี พบว่าเกิดพีก D แบนด์ที่  $1326 \text{ cm}^{-1}$  และพีก G แบนด์ที่  $1585 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพีก D แบนด์ แสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบของอะตอมคาร์บอนในชั้นกราฟีนหรือความบกพร่องของโครงสร้างในชั้นกราฟีน ในขณะที่พีก G แบนด์แสดง

ลักษณะโครงสร้างของชั้น กราฟีนของ CNTs โดยที่ค่าความสมบูรณ์ของ CNTs หาได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค I(G)/I(D) พบว่ามีค่าเท่ากับ 1.36 ภาพที่ 8 แสดงรามานสเปกตรัมของ CNTs ที่ช่วงความยาวคลื่น 100-400  $\text{cm}^{-1}$  เมื่อพิจารณาจากความถี่ Radial breathing mode (RBM) ที่บริเวณ 220 และ 275  $\text{cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่า CNTs ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางโครงสร้างเป็นแบบผนังเดี่ยวหรือผนังคู่ ซึ่งปกติพบว่า CNTs แบบผนังหลายชั้นจะไม่ปรากฏพีคในช่วงความถี่นี้ เนื่องจาก CNTs แบบผนังหลายชั้นมีระยะเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดใหญ่และระยะห่างระหว่างผนังมีขนาดเล็ก ทำให้เรโซแนนซ์ที่ควรได้รับจะทะลุผ่านไป ขณะที่การวิเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อสามารถหาได้จากสมการ  $\omega_{\text{RBM}} = 248/d_t$  ที่ช่วงความถี่ RBM [17] โดยค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs ได้แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง CNTs แบบผนังเดี่ยวและแบบผนังสองชั้น

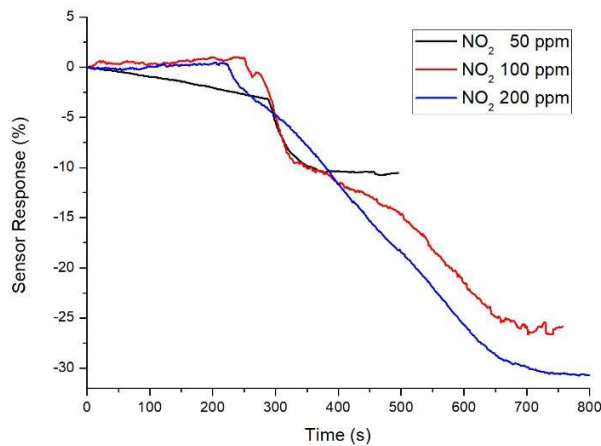
ตารางที่ 4 ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs จากความถี่ในช่วง RBM

$\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1})$	$d_t (\text{nm})$
119.22971	2.08001848
132.60919	1.87015696
151.78291	1.63391254
195.0058	1.27175705
220.80529	1.1231615
220.80529	1.1231615

### 3. ผลการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส



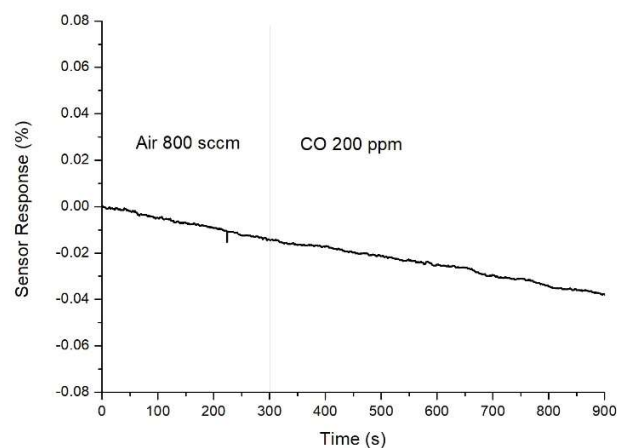
ภาพที่ 9 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส ของแก๊สเซ็นเซอร์ (a) CNTs และ (b) ZnO/CNTs



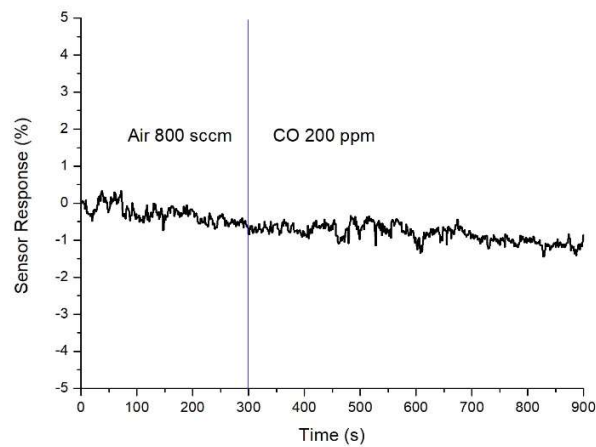
ภาพที่ 10 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ความเข้มข้น 50 ppm, 100 ppm และ 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs

จากภาพที่ 9 (a) การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่มีความเข้มข้น 100 ppm ของแก๊สเซ็นเซอร์ที่ใช้ CNTs พบว่าเมื่อทำการปล่อยแก๊ส  $\text{NO}_2$  เข้าระบบการตรวจวัดเซ็นเซอร์ พบว่าความต้านทานของเซ็นเซอร์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง, 75 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส เท่ากับ 44.28%, 48.15% และ 38.88% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับการตอบสนองที่เวลา 100 นาที หรือ 6000 วินาที จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่สูงที่สุด แต่ใช้เวลาในการอ้อมตัวนานกว่าการตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นแก๊สเซ็นเซอร์ที่ใช้ CNTs ในการตรวจวัด  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้องจะให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด เนื่องจากมีการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ไวที่สุด ทำให้ใช้พลังงานในการวัดแก๊สได้น้อยลง ในขณะที่แก๊สเซ็นเซอร์ที่มีการไฮบริดกับอนุภาคของ ZnO มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง 75 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส เท่ากับ 25.62%, 33.92% และ 31.13% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่าเปอร์เซ็นต์ของการตอบสนองของแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs นั้น ที่อุณหภูมิห้อง 75 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าลดลง มีความเป็นไปได้ว่าวัสดุไฮบริด ZnO มีปริมาณของ ZnO มากจนปกคลุมและปิดทับ CNTs ทำประสิทธิภาพในการวัดแก๊สที่อุณหภูมิดังกล่าวลดลง เนื่องจาก ZnO ที่เข้าไป

ไฮบริดกับ CNTs แสดงบทบาทสำคัญในการตรวจวัดแก๊ส ซึ่งจะทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น ดังนั้น เพื่อกระตุ้นการตอบสนองของวัสดุไฮบริด ZnO ต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  จึงอาจจะต้องวัดในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุแก๊สเซนเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs มีค่าลดลงเมื่อสัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  สาเหตุเนื่องจาก CNTs มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด พี (p-type semiconductor) เมื่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  สัมผัสกับพื้นผิวของ CNTs เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก CNTs ไปยังแก๊ส  $\text{NO}_2$  ส่งผลให้ความหนาแน่นโฮล (Hole) ของ CNTs มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานไฟฟ้าของ CNTs จึงมีค่าลดลง [24] ภาพที่ 10 แสดงการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่มีความเข้มข้น 50, 100 และ 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซนเซอร์ CNTs พบว่าความต้านทานของเซนเซอร์มีค่าลดลงเมื่อสัมผัสกับ โมเลกุลแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ และค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้น 50, 100 และ 200 ppm เท่ากับ ~10%, ~25% และ ~30% ตามลำดับ



ภาพที่ 11 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊ส เซ็นเซอร์ CNTs



ภาพที่ 12 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊ส เซ็นเซอร์ ZnO/CNTs

ภาพที่ 11-12 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้องของแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs พบการทดลองว่าทั้งแก๊สเซ็นเซอร์ทั้งจาก CNTs และ ZnO/CNTs ไม่ตอบสนองกับโมเลกุลของแก๊ส CO สาเหตุเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล CO ที่จับกับ CNTs หรือ ZnO มีค่าต่ำ เป็นผลทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าของแก๊สเซ็นเซอร์ทั้งเมื่อสัมผัสกับโมเลกุล CO จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 9-12 แสดงให้เห็นว่าแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs มีความสามารถในการจำแนก (Selectivity) ระหว่างโมเลกุลแก๊สของ  $\text{NO}_2$  และ CO โดยมีความสามารถในการตอบสนองต่อโมเลกุล  $\text{NO}_2$  แต่ไม่ตอบสนองกับโมเลกุลของ CO



## สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ CNTs ด้วยเทคนิค CVD บนโลหะคะตะลิสต์ ภายใต้ความดันสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าโครงสร้างของ CNTs ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะทางโครงสร้างเป็นผนังชั้นเดี่ยวหรือชั้นคู่ ยืนยันผลการวิเคราะห์ผลได้จาก TEM และรามานสเปกโทรสโกปี และเมื่อนำ CNTs ที่สังเคราะห์ได้ไปไฮบริดกับ อนุภาค ZnO ด้วยวิธีปั่นกววน พบว่าเกิด ZnO ติดอยู่ที่ผนังท่อ CNTs และเกิดทับถมกับ CNTs ปริมาณมาก ซึ่งลักษณะดังกล่าวส่งผลต่อประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส เซ็นเซอร์ของ ZnO/CNTs ต่อการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> กล่าวคือ ทำให้แก๊สเซ็นเซอร์ยากต่อการจับแก๊ส NO<sub>2</sub> ผลการทดสอบการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm พบว่าแก๊สเซ็นเซอร์ จาก CNTs มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส เท่ากับ 44.28%, 48.15% และ 38.88% ตามลำดับ ในขณะที่แก๊สเซ็นเซอร์ที่มีการไฮบริดกับอนุภาค ZnO มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองเท่ากับ 25.62%, 33.92% และ 31.13% ที่อุณหภูมิห้อง, 75 และ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ของแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs มีค่าต่ำกว่าแก๊สเซ็นเซอร์ ZnO/CNTs เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพแก๊สเซ็นเซอร์ให้ดีขึ้น จำเป็นต้องมีการควบคุมอัตราส่วนของการไฮบริดระหว่าง CNTs กับ ZnO โดยการลดปริมาณของ ZnO เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และเมื่อนำแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs ไปตรวจวัดแก๊ส CO ที่ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ทั้งแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs ไม่ตอบสนองต่อโมเลกุลแก๊ส CO เนื่องจากค่าอันตรกิริยาระหว่างวัสดุเซ็นเซอร์กับโมเลกุลแก๊ส CO มีค่าต่ำ จากผลการตรวจวัดทั้งแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO แสดงให้เห็นว่า CNTs และ ZnO/CNTs มีประสิทธิภาพในการจำแนกแก๊สระหว่าง NO<sub>2</sub> และ CO โดยจะตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> เท่านั้น จากคุณสมบัติดังกล่าวทางคณะผู้วิจัยคาดว่าแก๊สเซ็นเซอร์จาก CNTs และ ZnO/CNTs มีความสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดในกรณีที่เป็นแก๊สผสม กล่าวคือ การตรวจวัดแก๊สในกรณีที่มีทั้งแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO ผสมกันอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับการนำแก๊สเซ็นเซอร์ลงไปใช้งานในสถานที่จริง เป็นการยากที่จะควบคุมชนิดและปริมาณแก๊สในสถานการณ์จริงตามท้องถนนที่เป็นลักษณะของมลพิษในรูปแบบแก๊สผสม อย่างไรก็ตามผลการทดลองข้างต้น แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้สามารถตรวจวัดแก๊สผสมได้ด้วยแก๊สเซ็นเซอร์ CNTs และ ZnO/CNTs

### ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีอุปกรณ์ควบคุมการไหลของเอทานอลที่มีความละเอียดกว่าระบบที่มีอยู่เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ CNTs แบบแบบชั้นเดียวหรือผนังคู่ ที่มีคุณภาพสูง
2. ศึกษาเพื่อควบคุมและหาอัตราส่วนระหว่าง CNTs และอนุภาค ZnO ที่เหมาะสมต่อการตอบสนองที่ดีต่อการตรวจวัดแก๊ส
3. ควรพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ CNTs ที่ให้ได้ปริมาณที่สูงขึ้น

### ผลผลิต

- ผลงานตีพิมพ์ Journal of Materials Science- Poland (accepted)
- การยื่นจดสิทธิบัตร
- ผลงานเชิงพาณิชย์
- ผลงานเชิงสาธารณะ

### รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย (NRMS 13 หลัก) 2560A10802065 สัญญาเลขที่ 99/2560

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ...2560..... มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการวัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับการตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร.ชัยศักดิ์ อิศโร

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ (วัน/เดือน/ปี) .1 ตุลาคม 2559..ถึงวันที่ (วัน/เดือน/ปี)..28 กุมภาพันธ์ 2562

#### รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%) ....442,500..... บาท เมื่อวันที่ เดือน ปี.....29 ธันวาคม 2559.

งวดที่ 2 (40%) ....354,000..... บาท เมื่อวันที่ เดือน ปี.....28 มิถุนายน 2560.

งวดที่ 3 (10%) .....88,500..... บาท เมื่อวันที่ เดือน ปี.....

รวม ....885,000.....

#### รายจ่าย

รายงาน	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงินคงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทน	80,000.00	80,000.00	-
2. ค่าจ้าง	150,000.00	150,000.00	-
3. ค่าวัสดุ	326,000.00	326,071.10	-71.10
4. ค่าใช้สอย	240,500.00	240,904.30	-404.30
5. ค่าครุภัณฑ์	-		
6. ค่าใช้จ่ายอื่น ๆ (โปรดระบุเป็นข้อย่อย)	88,500.00	88,500.00	
รวม	885,000.00	885,475.40	-475.40

(.....)

ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

## เอกสารอ้างอิง

- 1) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, (1991), 56-58.
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363 (1993), 603-605.
- 3) T. W. Odom, Current chemistry: electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Australian Journal of Chemistry*, 54 (2001), 601-604.
- 4) S. Hong and S. Myung, Nanotube electronics: a flexible approach to mobility, *Nature Nanotechnology*, 2 (2007), 207-208.
- 5) A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut et al., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39 (2001), 507-514.
- 6) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou et al., Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, 287 (2000), 622-625.
- 7) C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano et al., Sensitivity to NO<sub>2</sub> and cross-sensitivity analysis to NH<sub>3</sub>, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 95 (2003), 195-202.
- 8) J. Li, Y. Lu, Q. L. Ye et al., Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection, *Nano Letters*, 3 (2003), 929-933.
- 9) W. Wongwiriyan, S. I. Honda, H. Konishi et al., Single-walled carbon nanotube thin-film sensor for ultrasensitive gas detection, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005), L482-L484.
- 10) W. Muangrat, T. Chodjarusawad, R. Maolanon et al., Poly(methyl methacrylate) and thiophene-coated single-walled carbon nanotubes for volatile organic compound discrimination,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 55 (2016) 02BD04.
- 11) T. Chobsilp, W. Muangrat, C. Issro et al., Sensitivity enhancement of benzene sensor using ethyl cellulose coated surface-functionalized carbon nanotubes, *Journal of Sensors*, 2018 (2018) 6956973 (1-9).

- 12) W.S. Wang, T.T. Wu, T.H. Chou et al., A ZnO nanorod-based SAW oscillator system for ultraviolet detection, *Nanotechnology*, 20 (2009), 135503.
- 13) R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar et al., Zinc oxide nanostructure for NO<sub>2</sub> gas sensor applications: A review, *Nano-Micro Letters*, 7 (2015) 97-120.
- 14) M.T. Lloyd, Y.J. Lee, R.J. Davis et al., Improved efficiency in Poly(3-hexylthiophene)/zinc oxide solar cells via lithium incorporation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009), 17608-17612.
- 15) M. Chen, Z. Wang, D. Han et al., Porous ZnO polygonal nanoflakes: Synthesis, use in high-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensor, and proposed mechanism of gas sensing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011), 12763-12773.
- 16) A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191-259.
- 17) W. Muangrat, W. Wongwiriyan, V. Yordsri et al., Unravel the active site in nitrogen-doped double-walled carbon nanotubes for nitrogen dioxide gas sensor, *Physica Status Solidi A*, 215 (2018), 1800004 (1-6).
- 18) C. Zhou, S. Chen, J. Lou et al., Graphene cousin: the present and future of graphene, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014), 26(1-9).
- 19) R.S. Ruoff and D.C. Lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, 33 (1995) 925-930.
- 20) D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch and R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress of Materials Science*, 90 (2017), 75-127.
- 21) C. Subramaniam et al., One hundred fold increase in current carrying capacity in carbon nanotube-copper composite, *Nature Communication*, 4 (2013) 1-7.
- 22) K.S. Novoselov et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438 (2005) 197-200.

- 23) S. Ansari, Combination of molecularly imprinted polymers and carbon nanomaterials as a versatile biosensing tool in sample analysis: Recent applications and challenges, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 93 (2017), 134-151.
- 24) W. Muangrat, E. Gallnom, C. Issro et al., Effect of structure and morphology of carbon nanotubes on NO<sub>2</sub> gas sensing, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 34 (2012), 695-699.