



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโน
คาร์บอนให้ได้ปริมาณมาก

โดย ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ

กรกฎาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนให้ได้ปริมาณมาก
(Large-scale synthesis of silicon carbide nanofibers and carbon nanotubes)

ดร. พิสิษฐ์ สิงห์ใจ

หน่วยวิจัยนาโนวัสดุ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้ทุนเมธีวิจัยเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนให้ได้ปริมาณมาก ตามสัญญาเลขที่ RMU4880040 ตั้งแต่วันที่ 29 กรกฎาคม พ.ศ. 2548 ถึง 28 กรกฎาคม พ.ศ. 2551 รวมตลอดระยะเวลาดำเนินการของโครงการ 3 ปี งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจาก ได้รับการสนับสนุนทั้งในเรื่องสถานที่และเครื่องมือวิจัยที่จำเป็นต่างๆ จากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และจากศูนย์เครื่องมือวิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ได้ให้ความเอื้อเฟื้อ และให้การช่วยเหลือแนะนำด้านต่างๆ ในโครงการวิจัยนี้มาโดยตลอด รวมทั้งขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ และนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาทุกคนที่มีส่วนสนับสนุนในงานวิจัยนี้

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4880040

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนให้ได้ปริมาณมาก

ชื่อนักวิจัย: ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail address: singjai@chiangmai.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี ตั้งแต่วันที่ 29 กรกฎาคม พ.ศ. 2548 ถึง 28 กรกฎาคม พ.ศ. 2551

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ โดยวิธีให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า และท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมี การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ เริ่มจากการเอาไส้ดินสอดและเอาผงซิลิกาผสมกับผงแกรไฟต์โดยใช้อัตราส่วนที่เหมาะสม แล้วนำไปขึ้นรูปโดยเป่าอัดไฮดรอลิก เมื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านแท่งสารตั้งต้นนี้ จนกระทั่งอุณหภูมิของแท่งค่อยๆ เพิ่มขึ้นถึง 1,350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีก๊าซอาร์กอนไหลผ่านด้วยอัตราคงที่ ทำให้เกิดสถานะไอของสารตั้งต้นพุ่งกระจายออกมาจากภายในแท่งสาร จนกระทั่งเกิดการสร้างตัวเป็นแผ่นคราบของผลิตภัณฑ์ขึ้นที่บริเวณผิวของแท่งสาร เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ส่วนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเริ่มจากเอาผงโลหะ คะตะลิสต์ซึ่งเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ของนิกเกิล ทาลงบนแผ่นทองแดง แล้วนำไปรีดักชันที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในบรรยากาศที่มีไอของเอทานอลไหลผ่าน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิถึง 700 องศาเซลเซียส เพื่อสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเป็นเวลาต่างๆ กันตั้งแต่ 1 ถึง 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศที่มีไอระเหยของเอทานอลไหลผ่าน ที่ความดันหนึ่งบรรยากาศ จากนั้นจึงได้ทดลองวัดความต้านทานไฟฟ้า หาลักษณะเฉพาะทั้งขนาด รูปร่าง โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน เครื่องวิเคราะห์พลังงานการแผ่รังสีเอกซ์ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์

จากผลการทดลองในกรณีการสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ พบว่าเมื่อเติมอะลูมินาด้วยปริมาณร้อยละ 1 ถึง 3 ลงในสารตั้งต้น จะได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าการไม่เติมอะลูมินา ซึ่งลักษณะเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ที่ได้มีชั้นผิวเคลือบของอะลูมินา และมีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยวชนิดลูกบาศก์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงตั้งแต่ 50 ถึง 200 นาโนเมตร และความยาวหลายนาโนเมตร ผลการจากการทดลองสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนพบว่า ท่อนาโนที่ได้เป็นแบบผนังหลายชั้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 20 ถึง 50 นาโนเมตร และความยาวมากกว่า 10 ไมโครเมตร ปริมาณท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ที่ใช้เวลานานขึ้นทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความบกพร่องของโครงสร้างผลึกสูงขึ้น

คำหลัก : สังเคราะห์, วัสดุนาโน, ท่อนาโนคาร์บอน, เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์

Abstract

Project Code: RMU4880040

Project Title: Large-scale Synthesis of Silicon Carbide Nanofibers and Carbon Nanotubes

Investigator: Dr. Pisith Singjai, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address: singjai@chiangmai.ac.th

Project Period: 3 years, from 29th July 2005 to 28th July 2008

In this work, silicon carbide nanofibers (SiCNFs) and carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by current heating and chemical vapor deposition methods, respectively. The synthesis of SiCNFs was carried out by using pencil rods and mixing and rod forming of silica and graphite powers with an optimum ratio by a hydraulic die forming. The prepared rod was clipped between two copper electrodes and then gradually heated up to 1,350 °C by passing current through it under constant flowing argon at atmospheric pressure. Consequently, vapors of the raw materials diffused from inner to outer rod and formed the product on the rod surface at which the temperature was lower. In the case of CNTs synthesis, nickel catalyst in the form of nickel oxide power was coated on a copper sheet and reduced to form pure nickel powder at 450 °C under flowing ethanol vapor for 30 min. The temperature was then increased to 700 °C as the synthesis temperature and held for 1 to 24 h under the same ethanol flow rate at atmospheric pressure. The as-grown products were then measured for their electrical resistance and characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope, energy dispersive spectrometer, X-ray diffractometer and Raman spectrometer.

The results show that high yield synthesis of SiCNFs were obtained by adding alumina of 1 to 3 wt.% to the raw materials. In this case, a non-uniform layer thickness of alumina coating on the fibers was observed. The as-grown fibers were found to be a single-crystalline cubic structure with sizes of 50-200 nm in diameter and several micrometers in length. CNTs were multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) with diameter in the range of 20 to 50 nm and length of greater than 10 μm. The obtained weight of CNTs increased with increasing the synthesis time. However, at the longer synthesis time, the as-grown CNTs were found to be high density of structural defects.

Keywords: Synthesis, Nanomaterials, Carbon nanotubes, Silicon carbide nanofibers

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์	1
1.2 ท่อนาโนคาร์บอน	1
บทที่ 2 เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	
2.1 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า	6
2.2 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนวิธีตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์	10
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปราย	
3.1 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์จากไส้ดินสอ	24
3.2 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์จากซิลิกาผสมแกรไฟต์เจือด้วยอะลูมินา	31
3.3 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์จากแอลกอฮอล์	34
3.4 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	37
3.5 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	40
3.6 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยเครื่องรามาน (Raman spectrometer)	42
3.7 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน	43
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
4.1 สรุปผลการทดลอง	106
- การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากไส้ดินสอ	
- การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากซิลิกาผสมแกรไฟต์ที่เจือด้วยอะลูมินา	

- การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์
- ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)
- ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยเครื่องรามาน (Raman spectrometer)
- สมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

4.2 ข้อเสนอแนะ

108

บรรณานุกรม

109

OUTPUT

- ผลงานที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวน 11 เรื่อง
- ผลงานวิจัยที่เสนอในที่ประชุมวิชาการ จำนวน 13 เรื่อง
- เขียนบทความทางวิชาการ จำนวน 1 เรื่อง
- ได้ร่วมโครงการกับภาคเอกชน จำนวน 1 โครงการ
- สร้างนักวิจัยใหม่ จำนวน 14 คน
- ผลงานที่ได้รับรางวัล จำนวน 1 รางวัล
- ให้บริการวิชาการเยี่ยมชมหน่วยวิจัยนาโนวัสดุ จำนวน 11 ครั้ง
- รับเชิญเป็นวิทยากร จำนวน 8 ครั้ง
- ปรึกษาท่อนาโนคาร์บอนแก่สถานศึกษาต่างๆ จำนวน 5 ครั้ง

สารบัญรูป

เรื่อง	หน้า
1. แผนภาพแสดงส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้ากระแสสูง	6
2. ภาพการจัดตั้งชุดอุปกรณ์จริง	7
3. ลักษณะของแท่งสารเมื่อให้กระแสมากขึ้น	9
4. แผนภาพอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์	11
5. ระบบการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์ (Infused Alcohol CVD)	12
8. แสดงรูปแบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่แตกต่างกัน	13
9. แผนผังการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน	14
10. ลักษณะภายนอกของเส้นใยนาโนที่เกิดรอบไส้ดินสอ	24
11. ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่กำลังขยาย 250 เท่าของเส้นใยนาโน	25
12. ภาพถ่ายจาก SEI-SEM ของเส้นใยนาโนชนิดเรียบ	26
13. ภาพถ่ายจาก SEI-SEM ของเส้นใยนาโนชนิดลูกบิด	27
14. กราฟแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนาโนแบบ หรือชนิดต่างๆ	28
15. แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนเส้นใยนาโน และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดเรียบ ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM	28
16. แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนลูกบิด และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดลูกบิด ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM	29
17. แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนเส้นที่เชื่อมต่อระหว่างเม็ดลูกบิด และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดลูกบิด ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM	30
18. รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยนาโน	31
19. ภาพ SEM เปรียบเทียบเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ ซึ่งเตรียมได้จากการเจืออะลูมินา	31
20. ผลวิเคราะห์ XRD และผลวิเคราะห์ Raman	32
21. TEM เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์	33
22. ภาพสเปกตรัม EDS	34

23. ภาพถ่าย SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450°C-1h -0.2 ml/min-700°C	35
24. กราฟแสดงการจำแนกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลการทดลอง เงื่อนไข 0.5h-0.2 ml/min-450°C-1h-0.2 ml/min-700°C	35
25. แสดงพื้นที่การวิเคราะห์ และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคEDS-SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450°C-1h-0.2 ml/min-700°C	36
26. แสดงตำแหน่งการวิเคราะห์ และสเปกตรัมองค์ประกอบธาตุแบบจุดโดย EDS-SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450°C -1h-0.2 ml/min-700°C	36
27. กราฟสรุปรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในกระบวนการ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ระยะเวลา 1-24 ชั่วโมง	37
28. ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ทั้งหมด ของการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยปัจจัยที่ ทำการศึกษาคือ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (1-24 ชั่วโมง)	38
29. กราฟแสดงน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากนิกเกิลออกไซด์ จำนวน 0.5 กรัม	39
30. ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย 50,000 เท่า	40
31. ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย 200,000 เท่า	41
32. ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีโลหะคะตะลิสต์อยู่ที่ปลายท่อ	41
33. สเปกตรัมรามานของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง	42
34. กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของ ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง	44
35. กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I_D/I_G และสภาพต้านทานไฟฟ้าของ ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง	44

สารบัญตาราง

เรื่อง	หน้า
1. ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดเรียบที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM	29
2. ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดลูกปัดบริเวณลูกปัดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM	29
3. ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดลูกปัดบริเวณเส้นตรงที่เชื่อมต่อระหว่างเม็ดลูกปัดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM	30
4. การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณแบบพื้นที่ของผลการทดลอง เงื่อนไข 1h-0.2 ml/min-450°C-1h-0.2 ml/min-700°C	36
5. สรุปผลการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	39
6. การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณบริเวณท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้	43

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนวิจัยเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลาง
ในสถาบันอุดมศึกษา

1. โครงการ : การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนให้ได้ปริมาณมาก
 Large-scale synthesis of silicon carbide nanofibers and carbon nanotubes

2. หัวหน้าโครงการ

นายพิศิษฐ์ สิงห์ใจ
 หน่วยงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ.เชียงใหม่ 50200
 โทรศัพท์ (053) 941921-4 ต่อ 610
 โทรสาร (053) 943445
 E-mail : Singjai@chiangmai.ac.th

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย วัสดุศาสตร์ เน้นวัสดุนาโน (Nanomaterials)
 5. ระยะเวลาดำเนินการ 3 ปี (29 กรกฎาคม 2548 ถึง 28 กรกฎาคม 2551)
 6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งอื่นที่ใดบ้าง

☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

7. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย

วัสดุเส้นใยนาโนและท่อนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 นาโนเมตร นั้น ได้รับการพิสูจน์โดยนักวิจัยหลายกลุ่มจากทั่วโลกแล้วว่า มีคุณสมบัติพิเศษบางอย่างเพิ่มขึ้นมา หรือมีคุณสมบัติหลายอย่างดีกว่าวัสดุที่มีขนาดใหญ่กว่า ถึงแม้ว่าระยะเวลาที่นักวิทยาศาสตร์ค้นพบและสามารถสังเคราะห์ซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอน ได้นั้นนานมาแล้ว และทราบเป็นอย่างดีว่า ซิลิคอนคาร์ไบด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูง ทนกำลังไฟได้สูง และใช้ได้ด้วยความถี่สูงเป็นอย่างดี รวมทั้งท่อนาโนคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาและมีสมบัติเชิงกลที่สามารถใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในวัสดุอื่นๆ เพื่อเพิ่มความทนทานต่อแรงดึง ต่อการสึกหรอ และต่อการลุกไหม้ติดไฟ เป็นต้น แต่การสังเคราะห์ซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนให้ได้เป็นเส้นใยนาโน ที่มีคุณภาพสูง ปริมาณมาก และราคาถูกนั้น ยังเป็นเรื่องท้าทายที่นักวิจัยในหลายประเทศกำลังพัฒนาวิจัยเรื่องนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผู้เสนอขอโครงการงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอนขึ้นได้เองแล้ว และมีความตั้งใจอย่างยิ่งที่จะพัฒนาการผลิตเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ และท่อนาโนคาร์บอน จน

สามารถนำเทคโนโลยีและองค์ความรู้ใหม่ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์หลังจากสิ้นสุดโครงการวิจัยนี้

8. วัตถุประสงค์

- 8.1 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์และท่อนาโนคาร์บอน ให้ได้ปริมาณมาก
- 8.2 เพื่อเคลือบเส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ผลิตได้ด้วยอะลูมินาในขั้นตอนเดียวกันกับของสังเคราะห์เส้นใยนี้
- 8.3 เพื่อผลิตเส้นใยนาโนและท่อนาโนให้ได้ปริมาณมากเพียงพอ สำหรับใช้ในการวิจัยเชิงประยุกต์ด้านต่างๆ

9. ระเบียบวิธีวิจัย

- 9.1 ทดลองหาสัดส่วนของแท่งสารที่อัดจากผงแกรไฟต์ผสมกับซิลิกาและปรับเปลี่ยนปริมาณการเติมผงอะลูมินาเพื่อควบคุมการสังเคราะห์และการเคลือบผิวของเส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยอะลูมินา (Al_2O_3 -coated SiC nanofibers) โดยวิธีการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่พัฒนาขึ้น โดยหัวหน้าโครงการวิจัยนี้ (ตีพิมพ์ในวารสาร Chemical Physics Letters)
- 9.2 สร้างเครื่องต้นแบบสำหรับผลิตท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีตกสะสมไอเคมี โดยการเพิ่มขนาดเพื่อให้มีกำลังผลิตมากกว่า 30 กรัม / วัน / เครื่อง

10. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- 10.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 10.2 เครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์
- 10.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
- 10.4 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
- 10.5 เครื่องรามาณ
- 10.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

11. วาสารระดับนานาชาติที่ได้ตีพิมพ์จากงานวิจัยนี้ จำนวน 11 เรื่อง ใน 9 วารสาร

- 11.1 Materials Science and Engineering A 1 เรื่อง (Impact factor 1.490)
- 11.2 Surface and Interface Analysis 1 เรื่อง (Impact factor 1.427)
- 11.3 Inorganic Materials 1 เรื่อง (Impact factor 0.374)
- 11.4 Materials Science and Engineering B 1 เรื่อง (Impact factor 1.331)
- 11.5 Current Applied Physics 2 เรื่อง (Impact factor 1.184)
- 11.6 Key Engineering Materials 2 เรื่อง (Impact factor 0.224)
- 11.7 Thin Solid Films 1 เรื่อง (Impact factor 1.666)
- 11.8 Journal of Materials Processing Technology 1 เรื่อง (Impact factor 0.615)
- 11.9 Journal of nanoscience and nanotechnology 1 เรื่อง (Impact factor 2.194)

12. ประโยชน์ที่ได้รับ

- 12.1 ได้สร้างและพัฒนาเทคโนโลยีสำหรับสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์
- 12.2 ได้ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ สำหรับใช้ในงานวิจัยเชิงประยุกต์
- 12.3 ได้องค์ความรู้ใหม่และผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มี Impact factor สูง
- 12.4 ได้ผลิตนักวิจัยที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์
- 12.5 ได้สร้างชื่อเสียงใหม่ให้กับหน่วยงานต้นสังกัดและหน่วยงานที่ให้ทุนวิจัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์

ซิลิคอนคาร์ไบด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี อีกทั้งยังมีช่องว่างของแถบพลังงานกว้างเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ณ ที่อุณหภูมิสูง ความถี่สูงและในสิ่งแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม นอกจากนี้ยังพบว่าซิลิคอนคาร์ไบด์ที่อยู่ในรูปของแท่งนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์มีสมบัติความยืดหยุ่นและความแข็งแรงสูงกว่าซิลิคอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดใหญ่ อีกทั้งยังสามารถนำไปใช้เป็นวัสดุเสริมกำลังผิวหน้าในเซรามิก โลหะ และใช้เป็นวัสดุประกอบที่นำมาเสริมกำลังในสารโพลิเมอร์ได้

นอกจากนี้ได้มีการสังเคราะห์ซิลิคอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเล็กซึ่งอยู่ในระดับนาโน โดย Han และคณะ^[1] ได้ทำการสังเคราะห์แท่งนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยการผสมผง Si-SiO₂ และท่อนาโนคาร์บอนภายในท่ออะลูมิเนียมภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อยที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส ต่อมา Zhou และคณะ^[2] ได้ศึกษาการเกิดและแพร่กระจายของแท่งนาโนเบต้าซิลิคอนคาร์ไบด์ (β -SiC nanorod) จากสารผสมระหว่างผงแกรไฟต์กับซิลิคอนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนและสังเคราะห์แท่งนาโนเบต้าซิลิคอนคาร์ไบด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-20 นาโนเมตร ยาว 1 ไมโครเมตร เกิดขึ้นบนแผ่นซิลิคอนโดยใช้เหล็กเป็นตัว คัดลิสต์ และใช้เทคนิค CVD (chemical vapor deposition) นอกจากนี้ Liang และคณะ^[3] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนเบต้าซิลิคอนคาร์ไบด์จากการผสมคาร์บอนและ Sol-gel ของ SiO₂ โดยใช้อนุภาคของเหล็กเป็นตัวคัดลิสต์ Zhang และคณะ^[4] ได้สังเคราะห์แท่งนาโนเบต้าซิลิคอนคาร์ไบด์โดยใช้ floating catalyst method ให้เหล็กเป็นตัวคัดลิสต์ จากส่วนผสมของ SiCl₄-C₆H₆-H₂-Ar ที่อุณหภูมิ 1,100-1,200 องศาเซลเซียส

ต่อมาในปี 2002 Singjai และคณะ^[5] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนชนิดลูกปัดซึ่งประกอบด้วยท่อนาโนคาร์บอน ซิลิคอนคาร์ไบด์ อะลูมินา (alumina) ออกไซด์ และสารประกอบอื่นๆ ที่สังเคราะห์ได้จากแท่งดินสอ โดยใช้เทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน

1.2 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) เป็นรูปแบบใหม่ของวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในวงการวิทยาศาสตร์ปัจจุบัน เนื่องจากคุณสมบัติพิเศษของท่อนาโนคาร์บอนที่แข็งแรงและเหนียวกว่า เหล็กกล้า สามารถนำไฟฟ้าหรือกลายเป็นฉนวน (ไม่นำไฟฟ้า) ได้

ขึ้นอยู่กับทิศทางของแนวการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนผนังท่อนาโนคาร์บอน สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสายไฟจิ๋วในเครื่องใช้ไฟฟ้า (nanoelectronics) ใช้ทำ โพรบวัดให้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) นำไปเสริมแรงให้กับวัสดุผสม ทอเป็นเส้นใยที่มีความละเอียดสูงและทนทานกว่าไทเทเนียม หรือผลิตเป็นแบตเตอรี่ที่มีอายุการใช้งานนานนับสิบปี เป็นต้น^[8]

หลังจากปี 1991 ที่สุมิโอะ อิจิมะ (Sumio Iijima) นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่น ได้ค้นพบท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes, CNTs) เป็นครั้งแรก^[6, 7] ท่อนาโนคาร์บอนได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติทางไฟฟ้า^[7, 8] และทางกลที่ดีมาก ได้แก่ การมีอิเล็กตรอนฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Electron) ที่คงที่ ขนาดเล็ก มีน้ำหนักเบา ในขณะที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูง จึงมีการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีอาร์กดิสชาร์จ (Arc Discharge) วิธีระเหิดด้วยแสงเลเซอร์ (Laser Vaporization) วิธีไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอน (Pyrolysis of hydrocarbon) และวิธีตกสะสมไอเคมี (Chemical Vapor Deposition) ซึ่งวิธีสุดท้ายนี้ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีการที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ในปริมาณมาก^[7, 9] มีราคาถูก ซึ่งในงานวิจัยในครั้งนี้เลือกวิธีการนี้เป็นวิธีสังเคราะห์

ปัจจุบันการศึกษาท่อนาโนคาร์บอนพบว่า มีทั้งท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs), ผนังคู่ (Double Walled Carbon Nanotubes, DWCNTs) และผนังเดี่ยว (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)^[9] ซึ่งแต่ละแบบก็เหมาะแก่การประยุกต์ใช้งานที่ต่างกัน การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้มีการพัฒนาทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณเรื่อยมา โดยเมื่อปี 2004 K. Hata และคณะพบว่า การเติมน้ำไอน้ำปริมาณเล็กน้อยให้แก่ระบบสังเคราะห์สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวชนิดวางแนวตั้งตรงได้^[10] ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนชนิดวางแนวตั้งตรงนี้เองเป็นท่อนาโนคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจในศึกษาเป็นอย่างมาก ในปีต่อๆ มานักวิทยาศาสตร์กลุ่มที่สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจึงได้หันมาสนใจผลของไอน้ำที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนกันอย่างแพร่หลาย จนเกิดการค้นพบใหม่อีกหลายครั้ง ไม่เพียงที่จะสามารถสังเคราะห์ชนิดวางแนวตั้งตรงได้เท่านั้น ไอน้ำยังส่งผลให้ปริมาณท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นอีกด้วย^[11] งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของไอน้ำที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดวางแนวตั้งตรง โดยได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดวางแนวตั้งตรง โดยกระบวนการตกสะสมไอเคมี ใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ใช้แผ่นซิลิคอนเป็นฐานรอง และเตรียมโลหะคะตะลิสต์โดยวิธีสปาร์ค ในกระบวนการสังเคราะห์ได้ควบคุมองค์ประกอบต่างๆ

ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ วิธีเตรียมโลหะคะตะลิสต์ ตลอดจนสภาวะบรรยากาศที่ใช้ในการทดลอง

หลังจากสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ โดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) เครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) และเครื่องรามาน (Raman Spectrometer)

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ได้มีการศึกษาค้นคว้าวิจัยการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยหลากหลายเทคนิคที่แตกต่างกัน โดยตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สามารถสรุปคร่าวๆ ได้ดังนี้

Lee และคณะ (2000) ^[12] ศึกษาการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากกระบวนการสะสมไอเคมีด้วยความร้อน (Thermal CVD) บนแผ่นซิลิกอน ที่มีเหล็กเป็นโลหะคะตะลิสต์และให้แก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นเครื่องกำเนิดคาร์บอน ในช่วงอุณหภูมิ 750-950 องศาเซลเซียส พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเป็นแบบปลายปิดและมีรูปร่างคล้ายต้นไม้

Perez-Cabero และคณะ (2004) ^[13] ศึกษาผลกระทบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยมีเหล็กเป็นตัวคะตะลิสต์พบว่า อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ ลักษณะโครงสร้าง และสัณฐานของท่อนาโนคาร์บอน

Jung และคณะ (2001) ^[14] ศึกษาการปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกสะสมไอเคมี (CVD) โดยให้แก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและมีนิกเกิลเป็นโลหะคะตะลิสต์ ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สต่างๆ ได้แก่ N_2 , H_2 , Ar, NH_3 และแก๊สผสมเหล่านี้ พบว่าในสภาวะบรรยากาศแก๊ส NH_3 มีการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนตั้งฉากกับฐานรองที่เป็นแผ่นซิลิกอนดีที่สุด

McEuen และคณะ (2002) ^[15] ยืนยันว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดียวเป็นรากฐานในการผลิตวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ชนิดใหม่ ซึ่งทั้งท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นโลหะ หรือกิ่งตัวนำนั้นเป็นตัวบ่งถึงลักษณะเฉพาะของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ตัวนั้นๆ

Mauron และคณะ (2003) ^[16] ศึกษาการปลูกท่อนาโนคาร์บอนผนังเดียวโดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีแบบที่คะตะลิสต์ลอยอยู่ในของไหล ใช้แก๊สไอโซเพนเทน (C_5H_{10}) และแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน มีผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ที่มีสารละลายเหล็กไนเตรด ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) เกาะอยู่เป็นคะตะลิสต์ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว (SWCNTs) จะถูกสังเคราะห์ขึ้นในอุณหภูมิที่สูงกว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังหลายชั้น (MWCNTs) ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน นอกจากนี้การใช้แหล่งกำเนิดคาร์บอนต่างชนิดกัน อุณหภูมิที่จะทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดียวจะต่างกันด้วย

Marakami และคณะ (2004) ^[17] ปลุกท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวควอตซ์ได้ฟิล์มบางของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวในแนวตั้ง ในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการตกตะกอนไอเคมีอุณหภูมิต่ำ เคลือบฐานรองด้วยอะลูมิเนียม (Dip-Coating method) เอทานอล (Ethanol) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ทำภายใต้บรรยากาศของ $\text{Ar}/\text{H}_2(3\%\text{H}_2)$ 4

Maruyama และคณะ (2005) ^[18] ศึกษาการปลุกท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวชนิดวางแนวตั้งตรง โดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมีจากแอลกอฮอล์ (Alcohol CVD process) พบว่าสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นตั้งตรงกับฐานรองได้หนา 5 ไมโครเมตร และจากการวัดความหนาของฟิล์มโดย SEM แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดของท่อนาโนคาร์บอนไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้น

K. Hata และคณะ (2004) ^[19] ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวชนิดวางแนวตั้งตรง โดยใช้ฟิล์มบางของโลหะ (Fe , Al/Fe , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$) เคลือบบนแผ่นซิลิคอนเป็น อะลูมิเนียม จากการศึกษพบว่าปริมาณไอน้ำปริมาณเล็กน้อยให้กับระบบสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวชนิดแนวตั้งตรงได้ นอกจากนี้ท่อนาโนที่ได้มีความบริสุทธิ์ถึง 99.98% สังเคราะห์ได้สูงสุด 2.5 มิลลิเมตรในเวลา 10 นาที Hata ได้ให้เหตุผลว่าไอน้ำจะเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างอ่อน ที่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนอสัณฐาน แต่ไม่ทำปฏิกิริยากับท่อนาโนคาร์บอน ส่งผลให้โลหะอะลูมิเนียมจะอยู่ในสภาวะพร้อมทำงานอยู่เสมอ

Zhang และคณะ (2005) ^[20] สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมี โดยใช้คลื่นวิทยุความถี่ 13.56 MHz เตรียมโลหะอะลูมิเนียมโดยใช้แผ่นซิลิคอนที่เคลือบผิวด้วยสารซิลิคอนไดออกไซด์ เคลือบทับด้วยฟิล์มบางของเหล็กหนาประมาณ 1-2 Å แหล่งกำเนิดเป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สมีเทน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และอาร์กอน มีสัดส่วนเป็น 66: 12: 1: 21 ตามลำดับ ค้นพบว่าออกซิเจนสามารถช่วยปรับสัดส่วนคาร์บอนและไฮโดรเจนของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และการปรับสัดส่วนของคาร์บอนและไฮโดรเจนที่เหมาะสมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวได้

Futaba และคณะ (2005) ^[21] ได้ปลุกท่อนาโนคาร์บอนจากแก๊สเอทิลีน และทำการศึกษาการเคลื่อนที่ของท่อนาโนคาร์บอน ชนิดวางแนวตั้งตรงจากการเปลี่ยนแปลงของเวลา โดยการศึกษาพบว่าความเร็วการเจริญเติบโตแบบรวดเร็วของท่อนาโนคาร์บอนสามารถอธิบายโดยต้นแบบการทำงานของโลหะอะลูมิเนียมซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี Futaba ศึกษาเปรียบเทียบตัวแปรของน้ำที่มีผลทำให้การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนแตกต่างกัน

Yun และคณะ (2005) ^[22] ได้ศึกษากลไกกระบวนการเกิดที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่เกิดจากการสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนไอเคมีแบบใช้น้ำช่วยมีความยาวมากขึ้นกว่าเดิม โดย Yeo Heung Yun ให้เหตุผลว่าน้ำจะทำให้อะลูมิเนียมทำงานอยู่เสมอ ไม่เพียง

กระบวนการเกิดเท่านั้น Yeo Heung Yun อธิบายอีกว่าขนาดของอนุภาคนาโนของโลหะคะตะลิสต์จะขึ้นอยู่กับความขรุขระของผิวฐานรองรับ ยิ่งมีความหยาบมากกลุ่มอนุภาคที่ได้ก็จะมีขนาดเล็กด้วย

Futaba และคณะ (2006)^[23] ใช้ข้อมูลทางสถิติและการวิเคราะห์ภาพรวมเป็นตัวชี้วัดศักยภาพของน้ำที่ช่วยในการเจริญเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว พร้อมทั้งศึกษาลักษณะเฉพาะของกลุ่มท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว จากการศึกษากลุ่มผิวน้ำของท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าว พบว่าการเติมน้ำทำให้โลหะคะตะลิสต์ทำงานได้ดีขึ้นกว่าเดิม 84% กลุ่มของท่อนาโนคาร์บอนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และมีปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน 3.6% ของปริมาตรทั้งหมด

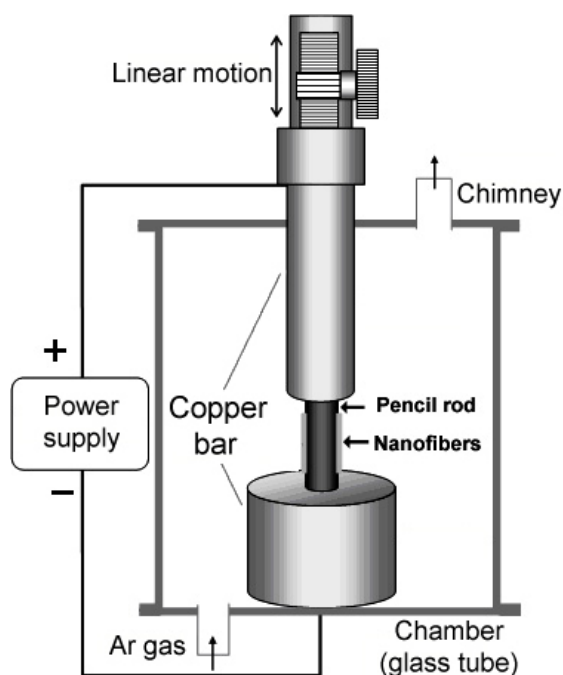
บทที่ 2

เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

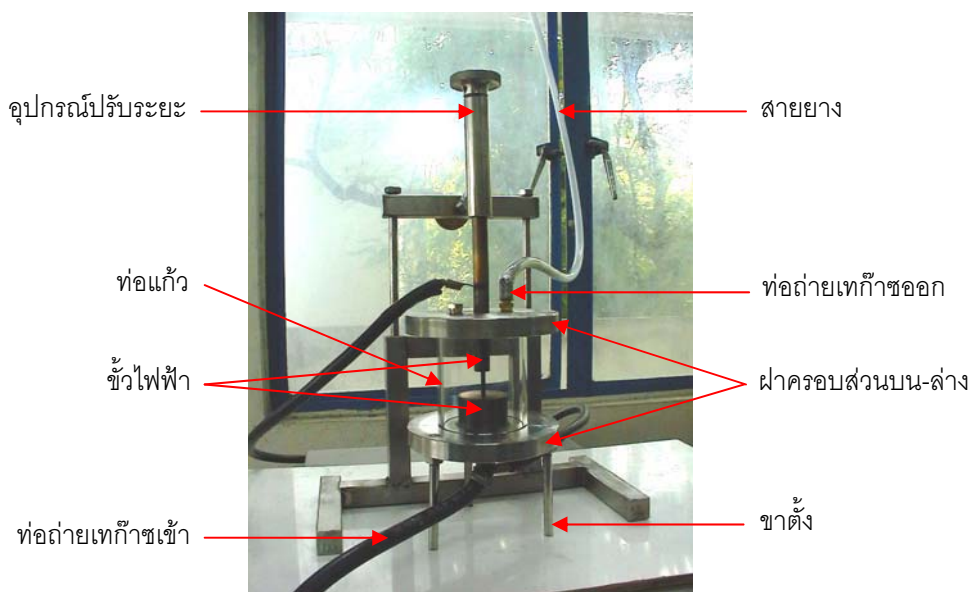
ในการทดลองสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า และการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์ เป็นเทคนิคการสังเคราะห์เส้นใยนาโนและท่อนาโนคาร์บอนตามลำดับซึ่งในงานวิจัยนี้คิดค้นขึ้นเพื่อให้สังเคราะห์วัสดุนาโนดังกล่าวให้ได้ปริมาณมาก ด้วยต้นทุนการผลิตที่ไม่แพงมากนัก มีชุดอุปกรณ์การทดลองดังนี้

2.1 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า

แผนภาพแสดงการติดตั้งชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้ากระแสสูงแสดงดังรูป 2.1 และภาพการจัดตั้งชุดอุปกรณ์จริงดังรูป 2.2



รูป 2.1 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า



รูป 2.2 ภาพการจัดตั้งชุดอุปกรณ์จริง

จากรูป 2.1 และ รูป 2.2 ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์โดยเทคนิคการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าประกอบด้วย

- (1) ฝาครอบส่วนบนพร้อม O-Ring และท่อทองเหลืองสำหรับผ่านก๊าซเฉื่อย (อาร์กอน) ออกจากครอบแก้ว
- (2) ครอบแก้วทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 85 มม. หนาประมาณ 3.5 มม. ยาวประมาณ 100 มม.
- (3) ฝาครอบส่วนล่างทำจากโลหะสแตนเลสพร้อม O-Ring พร้อมขาตั้งทำจากทองเหลือง และท่อทองเหลืองสำหรับผ่านก๊าซเฉื่อยเข้าครอบแก้ว
- (4) ชุดขาตั้งสำหรับยึดขั้วแอโนด พร้อมอุปกรณ์ปรับระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด
- (5) DC Power Supply ยี่ห้อ HEWLETT PACKARD รุ่น 6553 A 0-35 V/0-15A และรุ่น 6572 A 0-20V/0-100 A
- (6) ถังบรรจุก๊าซเฉื่อย (อาร์กอน) พร้อมสายยาง และเกจวัดความดัน
- (7) แท่งสารตั้งต้นก่อนทำการทดลองสังเคราะห์เส้นใยนาโน (แกรไฟต์ผสมซิลิกา) ขนาดความยาวประมาณ 20 มม. เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มม. และใส่ดินสอเบอร์ EE

2.1.1 สารเคมี

- (1) แท่งแกรไฟต์ (Ultra 'F' Purity Electrode Grade)
- (2) ดินสอเบอร์ EE ผลิตโดยบริษัท STAEDTLER ประเทศเยอรมันนี

- (3) ผงซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ยี่ห้อ Fluka
- (4) ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ยี่ห้อ Riedel-deHaen
- (5) ผงเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3)
- (6) กาวน้ำใส และ PVC

2.1.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์อื่น ๆ

- (1) ชุดเป้าอัดสาร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6 มม.
- (2) เครื่องซังไฟฟ้าความละเอียดสูง ยี่ห้อ A2D รุ่น GR-200
- (3) กล้องจุลทรรศน์แสง ยี่ห้อ MEIJO
- (4) ช้อนตักสาร
- (5) ครกบดสาร
- (6) Dropper
- (7) เครื่องอัดแท่งสาร
- (8) นาฬิกาจับเวลา และมัลติมิเตอร์ (ใช้วัดค่าความต้านทานไฟฟ้า)
- (9) มีดคัตเตอร์ และที่คีบสาร
- (10) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JEOL JSM-6335F
- (11) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) รุ่น JEOL JEM-2010
- (12) เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) รุ่น D8 ADVANCE
- (13) เครื่องรามาน (Raman Spectrometer) รุ่น T64000 ผลิตโดยบริษัท HORIBA JOBIN YVON ประเทศฝรั่งเศส

2.1.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากไส้ดินสอเบอร์ EE

- (1) จัดเตรียมอุปกรณ์การทดลองดังรูป 2.2
- (2) วางทางสารตัวอย่างระหว่างแท่งทองแดงที่ใช้เป็นขั้วแคโทดและขั้วแอโนด
- (3) ปิดครอบแก้ว
- (4) ปรับขั้วแอโนดกับขั้วแคโทดให้แนบสนิทกับปลายของแท่งสารตัวอย่าง ทั้งด้านบนและด้านล่าง
- (5) เปิดวาล์วผ่านก๊าซอาร์กอนเข้าสู่ครอบแก้วด้วยอัตราการไหลของก๊าซ ประมาณ 2 ลิตรต่อนาที
- (6) เปิดสวิตช์ DC POWER SUPPLY ปรับค่าแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 35 โวลต์ และ 1 แอมแปร์ สำหรับกระแสไฟฟ้า

- (7) ค่อยๆ เพิ่มค่ากระแสไฟฟ้าอย่างช้าๆ จนแท่งสารตัวอย่างเริ่มแดง ช่วงนี้ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าจะอยู่ที่ประมาณ 16-17 โวลต์ และ 8-9 แอมแปร์ เวลาที่ใช้ในช่วงนี้ประมาณ 10 นาที
- (8) จากนั้นเพิ่มค่ากระแสไฟฟ้าขึ้นไปอีกจนแท่งสารสว่างจ้าดังแสดงในรูป 2.3 ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าในช่วงนี้มีค่าประมาณ 25-35 โวลต์ และ 10-15 แอมแปร์ การเพิ่มค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าในช่วงนี้ใช้เวลาประมาณ 20 นาที หลังจากนั้นบันทึกค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าสุดท้ายที่ใช้ในการทดลอง
- (9) เมื่อเสร็จสิ้นการสังเคราะห์ นำคราบที่เกิดขึ้นรอบๆ แท่งสารไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ, องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ด้วยเครื่อง SEM, EDX, XRD และ TEM



รูป 2.3 ลักษณะของแท่งสารเมื่อให้แรงดันและกระแสไฟฟ้ามากขึ้น

2.1.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากซิลิกาผสมแกรไฟต์เจือด้วยอะลูมินา

- (1) นำผงแกรไฟต์และซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือด้วยอะลูมินา 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาผสมกันโดยใช้ครกและสาก บดสารจนสังเกตเห็นว่าเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นเติม PVA 1.5 มิลลิลิตร เพื่อเป็นตัวประสานระหว่างสารทั้งหมด
- (2) นำสารที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวมาขึ้นรูปโดยใช้แรงอัดจากเครื่องอัดไฮดรอลิก 500 kg ให้เป็นแท่งรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร ยาว 25 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

- (3) นำแท่งสารที่ได้ไปวางระหว่างขั้วไฟฟ้า ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง
- (4) จ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับแท่งสาร ซึ่งวางอยู่ในบรรยากาศของอาร์กอน อัตราการไหล 2 ลิตรต่อนาที โดยจ่ายกำลังไฟฟ้าประมาณ 50 วัตต์ ใช้เวลา 5 นาทีก่อน หลังจากนั้นเพิ่มกำลังไฟฟ้าขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งใช้เวลา 30 นาที จนกระทั่งแท่งสารมีอุณหภูมิประมาณ 1,400 องศาเซลเซียส สามารถสังเกตได้จากไพโรมิเตอร์ (Pyrometer) หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า เส้นใยนาโนจะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของแท่งสาร
- (5) แยกเส้นใยนาโนออกจากแกนข้างใน และนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน, วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์, วิเคราะห์ความเป็นผลึกโดยเครื่องเอ็กซ์เรย์ และวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามาน

2.2 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนวิธีตกสะสมไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์

2.2.1 สารเคมี

- (1) นิกเกิลออกไซด์ (NiO)
- (2) เอทานอล (C_2H_5OH)
- (3) อะซิโตน ($(CH_3)_2CO$)

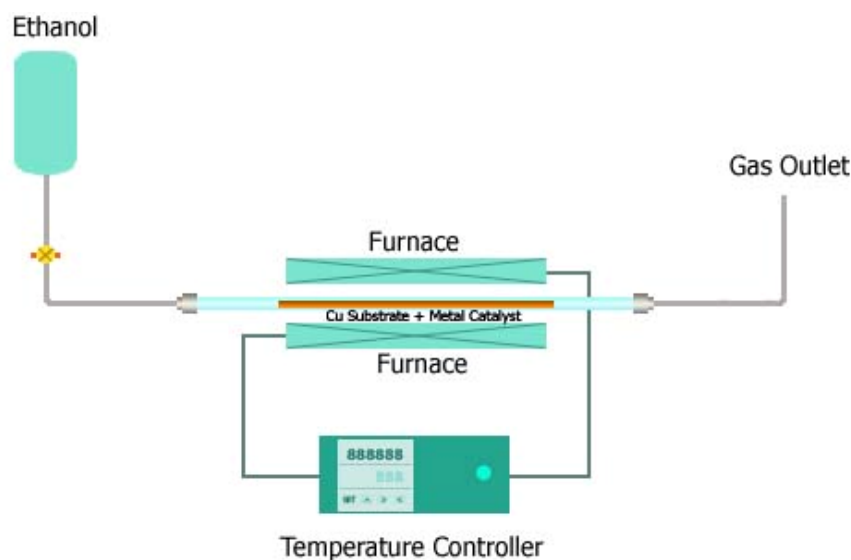
2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- (1) แผ่นทองแดง
- (2) ชุดถุงน้ำเกลือสำหรับใส่เอทานอล
- (3) นาฬิกาจับเวลา
- (4) เครื่องจ่ายไฟฟ้าความละเอียดสูง รุ่น GR 200 ผลิตโดยบริษัท A&D ประเทศญี่ปุ่น
- (5) เตาเผา และท่อเซรามิกส์พอร์ซเลน (porcelain ceramics) ที่ทนความร้อนได้
- (6) ตัวควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) รุ่น DB5090-AK06-VN* ANN1-NNN ผลิตโดยบริษัท J&D JIUH DONG ประเทศไต้หวัน
- (7) เครื่องอัลตราโซนิก รุ่น TRANSSONIC 310 ของบริษัท ELMA ประเทศเยอรมนี
- (8) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมติดตั้งเครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) รุ่น JSM-6335F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น

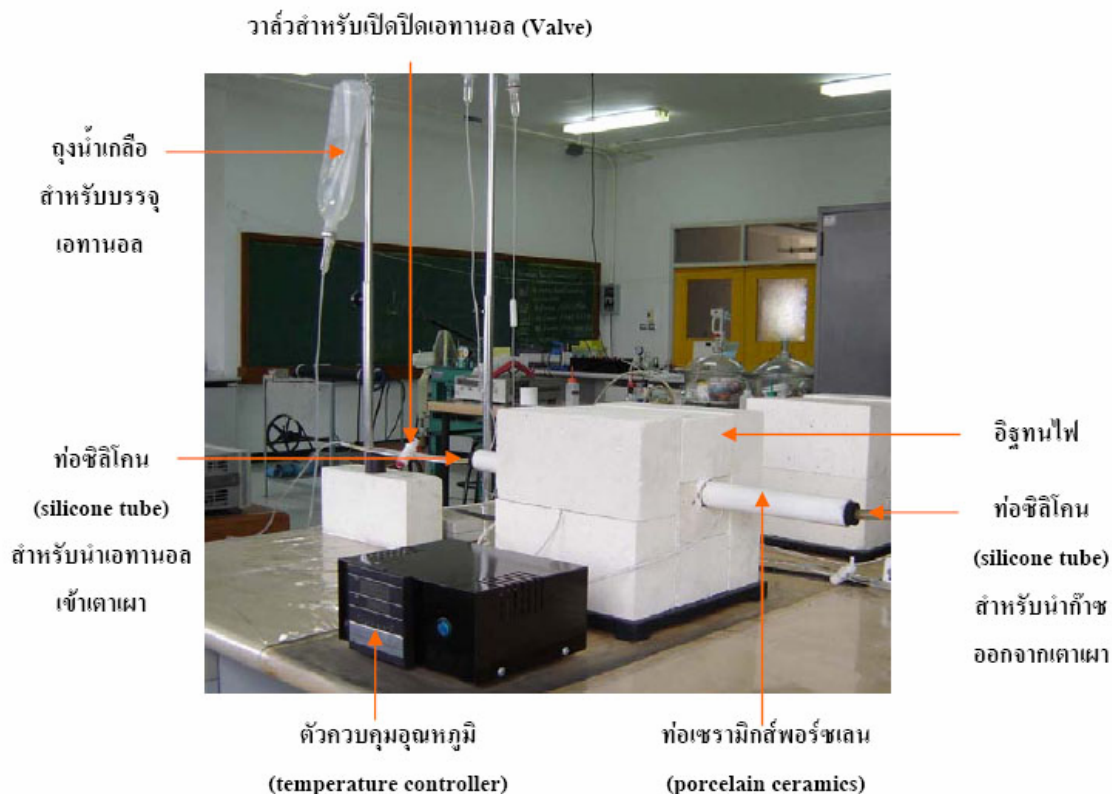
- (9) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พร้อมติดตั้งเครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) รุ่น JEM-2010 ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศไทย
- (10) เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) รุ่น D8ADVANCE ผลิตโดยบริษัท BRUKER
- (11) เครื่องรามาน (Raman Spectrometer) รุ่น T64000 ผลิตโดยบริษัท HORIBA JOBIN YVON ประเทศฝรั่งเศส
- (12) เครื่องอัดไฮโดรลิก
- (13) แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) รุ่น 6553A ยี่ห้อ HP HEWLETT PACKARD (0-35 V, 0-15 A)
- (14) ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (digital multimeter) ยี่ห้อ UNI-T รุ่น UT50E

2.2.3 ขั้นตอนการทดลองสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

การดำเนินงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของนิเกิลออกไซด์ที่ใช้เป็นโลหะคะตะลิสต์ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการทาผงนิเกิลออกไซด์ผสมเอทานอลลงบนแผ่นฐานรองทองแดงก่อนนำเข้าเตาเผา หลังจากนั้นทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยการเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์ (Infused Alcohol CVD) โดยได้ดำเนินงานและศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงในรูป 2.4 และรูป 2.5



รูป 2.4 แผนภาพอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์

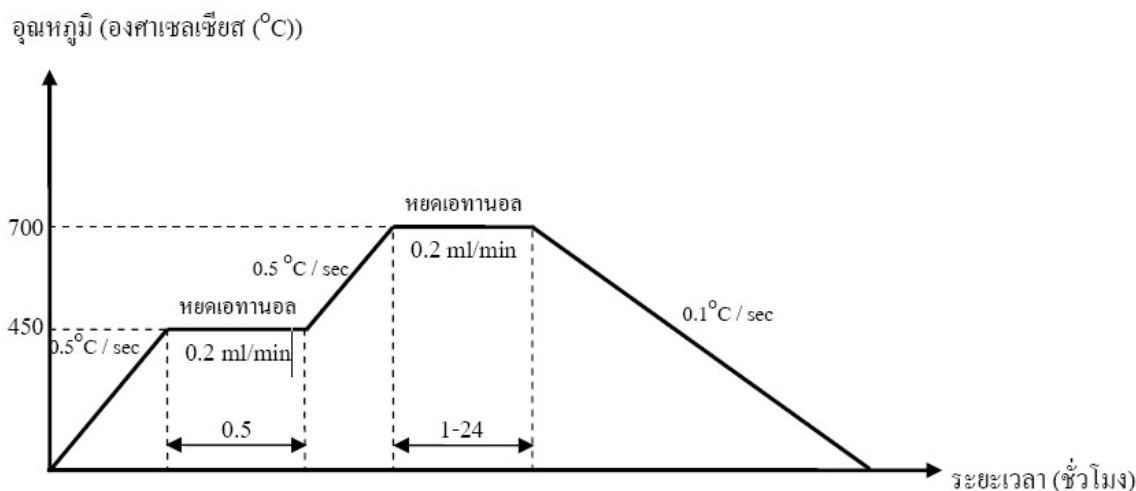


รูป 2.5 ระบบการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน
โดยกระบวนการตกตะกอนไอเคมีแบบหยดแอลกอฮอล์ (Infused Alcohol CVD)

จากรูป 2.4 และ 2.5 โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

- (1) ตัดแผ่นทองแดงขนาดกว้างคูณยาวเท่ากับ 6 x 23 ตารางเซนติเมตร และทำความสะอาดแผ่นทองแดงด้วยเอทานอล
- (2) นำแผ่นทองแดงที่ทำความสะอาดแล้วมาม้วนให้เป็นรูปทรงกระบอก (เพื่อสอดเข้าไปในท่อเซรามิกส์พอร์ซเลนได้)
- (3) ชั่งนิกเกิลออกไซด์ จำนวน 0.5 กรัม ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าความละเอียดสูง
- (4) ทา นิกเกิลออกไซด์ลงบนแผ่นทองแดงรูปทรงกระบอกที่เตรียมไว้ โดยใช้เอทานอลชุบให้เปียก แล้วทำให้บางและสม่ำเสมอทั่วแผ่นทองแดงรูปทรงกระบอก เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด
- (5) นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้อง
- (6) เปิดสวิตช์ตัวควบคุมอุณหภูมิโดยตั้งอุณหภูมิไปที่ 450°C
- (7) หยดเอทานอลในอัตรา 0.2 ml/min เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง (ดังรูป 2.6)
- (8) หยุดหยดเอทานอลและตั้งอุณหภูมิไปที่ 700°C
- (9) หยดเอทานอลในอัตรา 0.2 ml/min เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง
- (10) หยุดหยดเอทานอลและปิดสวิตช์ตัวควบคุมอุณหภูมิ

- (11) รอให้ระบบเย็นตัวลง แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาหาค่าน้ำหนักสุทธิ
- (12) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS



รูป 2.6 แสดงรูปแบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแตกต่างกัน

2.2.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

- (1) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมาชั่ง 0.02 กรัม
- (2) นำมาวางในแผ่นพลาสติกที่เจาะรูเป็นเบ้าขนาด $1 \times 1 \times (1.7 \times 10^{-6}) \text{ cm}^3$ เกือบให้เรียบสม่ำเสมอ แล้วต่อวงจรไฟฟ้าดังรูป 2.7
- (3) อัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคด้วยแรง 5,000 นิวตัน
- (4) เปิดสวิตช์ตัวจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง โดยให้ความต่างศักย์เท่ากับ 20 V และทำการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปตั้งแต่ 0.001-5.000 A แล้วบันทึกค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากผงท่อนาโนคาร์บอนจากดิจิตอลมัลติมิเตอร์
- (5) นำผลการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า เพื่อสามารถคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistance), สภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และสภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ที่เกิดขึ้นได้

การคำนวณค่าสมบัติทางไฟฟ้ามีสมการที่เกี่ยวข้อง ดังนี้
จากกฎของโอห์ม (Ohm's law)

$$V = IR$$

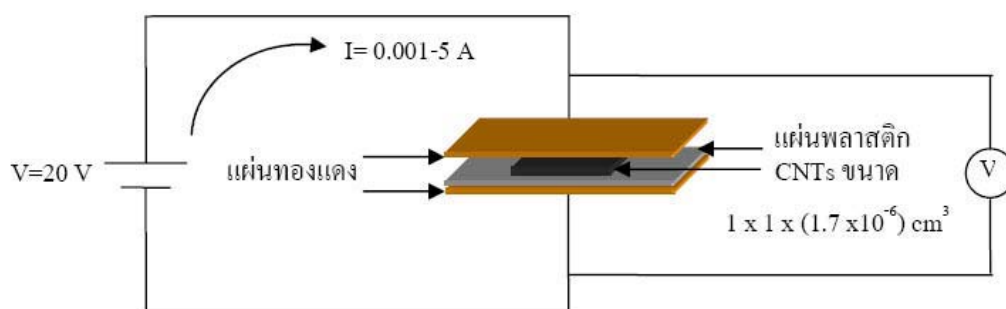
เมื่อ	V	คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (voltage) หน่วย โวลต์ (V)
	I	คือ กระแสไฟฟ้า (current) หน่วย แอมแปร์ (A)
	R	คือ ความต้านทานไฟฟ้า (resistance) หน่วย โอห์ม (Ω)

และ
$$R = \frac{\rho L}{A}$$

เมื่อ	ρ	คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) หน่วย โอห์ม.เมตร ($\Omega \cdot m$)
	L	คือ ระยะทางที่กระแสไหลผ่านสารตัวอย่าง ($1.7 \times 10^{-4} m$)
	A	คือ พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง ($1 \times 10^{-8} m^2$ ($A = 10^{-4} cm^2$))

และ
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

เมื่อ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (conductivity) หน่วย $(\Omega \cdot m)^{-1}$



รูป 2.7 แผนผังการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

บทที่ 3

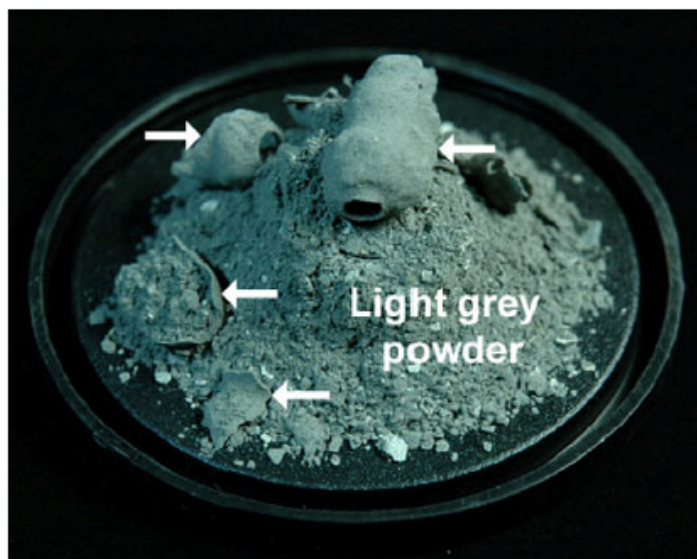
ผลการทดลองและอภิปราย

3.1 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์จากไส้ดินสอ

3.1.1 ขนาด และรูปร่าง

(1) ลักษณะภายนอก

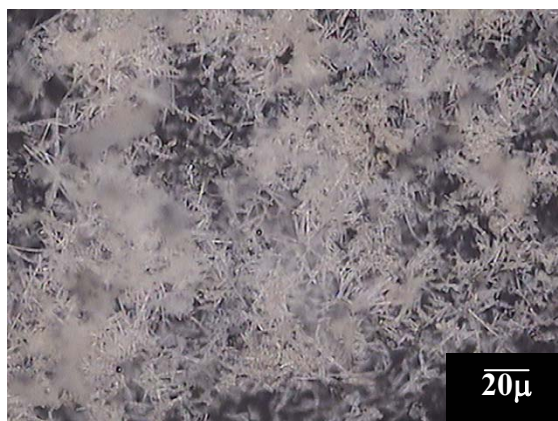
เส้นใยนาโนเกิดขึ้นมาจากบริเวณผิวรอบไส้ดินสอ ในขณะที่ให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าในทิศทางที่ขนานกับไส้ดินสอ ซึ่งกระบวนการเกิดเส้นใยนาโนนั้นเป็นไปในทิศทางเดียวกัน สามารถอธิบายด้วยกลไกการเกิดแบบเปลี่ยนวัฏภาคจากของแข็งไปเป็นของเหลวและก๊าซตามลำดับ สำหรับลักษณะภายนอกของเส้นใยนาโน พบว่ามีสีเทาเกิดขึ้นรอบไส้ดินสอ แสดงดังรูป 3.1 แต่เมื่อนำเส้นใยนาโนมาบดจะมีลักษณะเป็นผงสีเทาอมเขียว



รูป 3.1 ลักษณะภายนอกของเส้นใยนาโนที่เกิดรอบไส้ดินสอ

(2) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสง

เส้นใยนาโนเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่กำลังขยาย 250 เท่าพบว่า มีลักษณะเป็นเส้นตรงสีขาวอมเหลือง และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร แสดงดังรูป 3.2



รูป 3.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่กำลังขยาย 250 เท่าของเส้นใยนาโน

(3) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เส้นใยนาโนเมื่อนำมาถ่ายภาพด้วยเทคนิค SEI-SEM ที่กำลังขยาย 2000, 10000 และ 40000 เท่า ตามลำดับ พบว่า เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็น 2 ชนิดรวมกันคือ

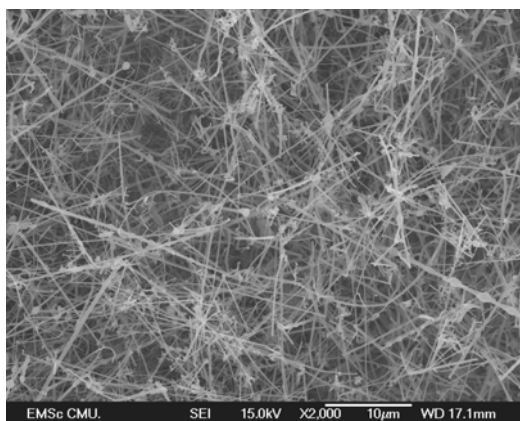
- เส้นใยนาโนชนิดเรียบ (regular nanofiber) มีลักษณะเป็นเส้นตรง ไม่สม่ำเสมอ หักและคดงอเล็กน้อย มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 42-192 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 50-111 ไมโครเมตร แสดงดังรูป 3.3 (ก)-(ค)

- เส้นใยนาโนชนิดลูกปัด (beaded nanofiber) มีลักษณะเป็นเส้นตรงแต่เกิดเม็ดคั่นเป็นช่วงๆ คล้ายเม็ดลูกปัด บริเวณเส้นตรงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 244-301 นาโนเมตร ลูกปัดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 542-833 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 15-21 ไมโครเมตร แสดงดังรูป 3.4 (ก)-(ค) สำหรับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสองชนิดข้างต้น แสดงดังรูป 3.5

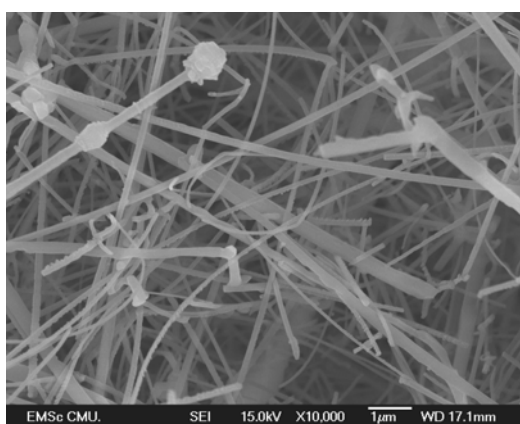
ปัจจัยที่ทำให้เกิดเส้นใยนาโนที่มีรูปร่างและขนาดต่างกัน คือ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ เนื่องจากรูปร่างและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนแปรผันตรงกับระยะเวลา โดยถ้าใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์นาน ผลที่ได้ คือ เส้นใยนาโนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งมีลำดับการเกิดดังนี้ คือ

- เส้นใยนาโนชนิดเรียบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 นาโนเมตร
- เส้นใยนาโนชนิดลูกปัดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 1 ไมโครเมตร โดยเป็นไปตามกลไกโอ-ของเหลว-ก๊าซ คือ โอของโมเลกุลหรืออะตอมที่ระเหยมาจากแท่งสารตั้งต้น เมื่อเย็นตัวลงจะควบแน่นเป็นของเหลวแล้วเกิดการรวมตัวเป็นเม็ดลูกปัดบนเส้นใยนาโนชนิดเรียบและสุดท้าย

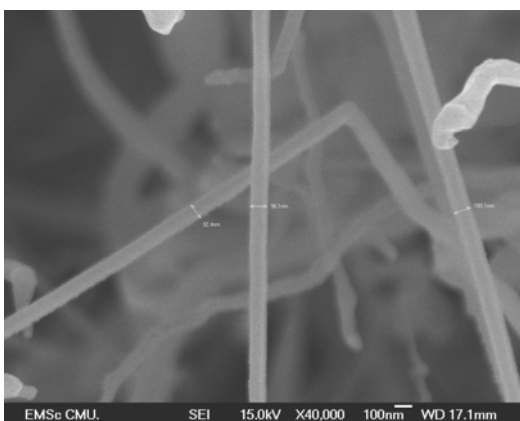
- อาจพบเส้นใยนาโนชนิดเรียบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 1 ไมโครเมตร



(ก)



(ข)



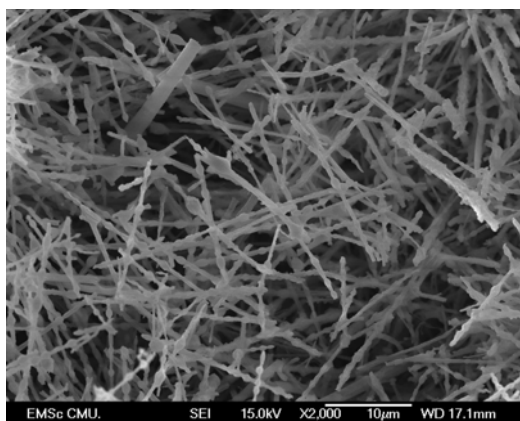
(ค)

รูป 3.3 ภาพถ่ายจาก SEI-SEM ของเส้นใยนาโนชนิดเรียง

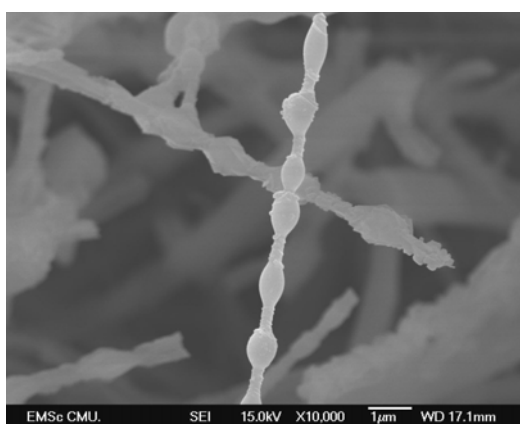
(ก) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

(ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

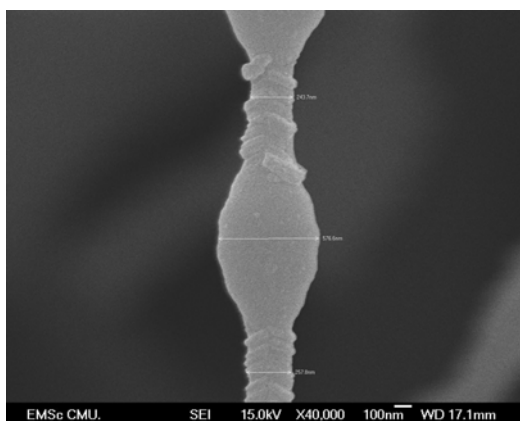
(ค) ที่กำลังขยาย 40000 เท่า



(ก)



(ข)



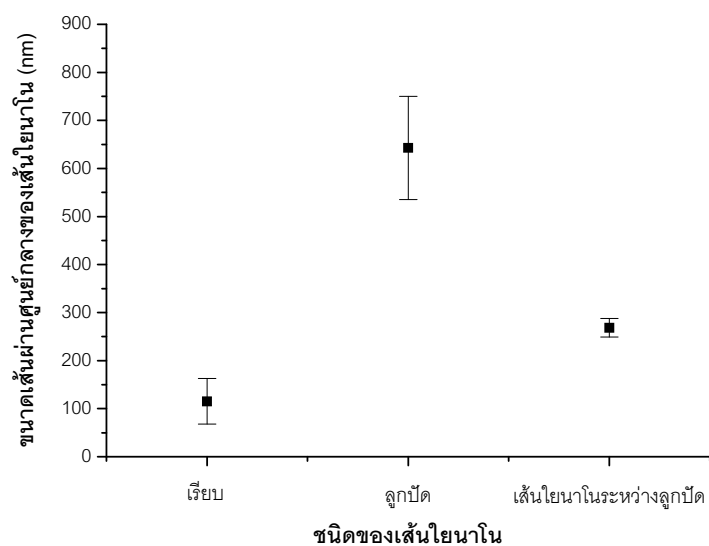
(ค)

รูป 3.4 ภาพถ่ายจาก SEI-SEM ของเส้นใยนาโนชนิดลูกปัด

(ก) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

(ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

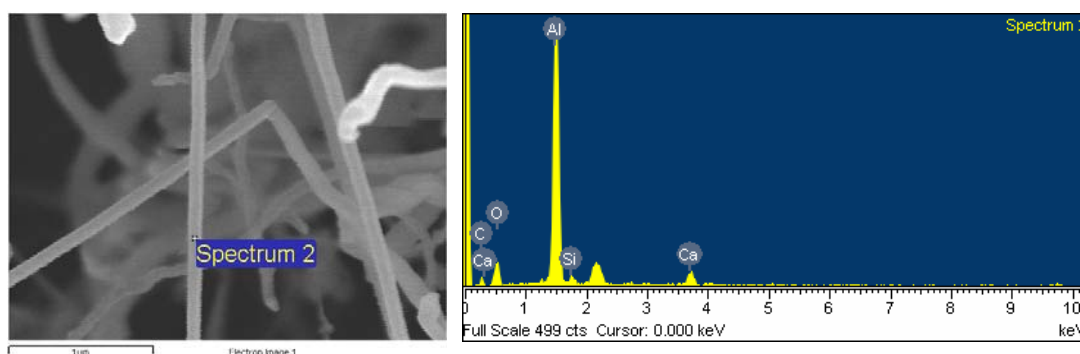
(ค) ที่กำลังขยาย 40000 เท่า



รูป 3.5 กราฟแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนาโนแบบ (หรือชนิด) ต่างๆ

3.1.2 องค์ประกอบทางเคมี

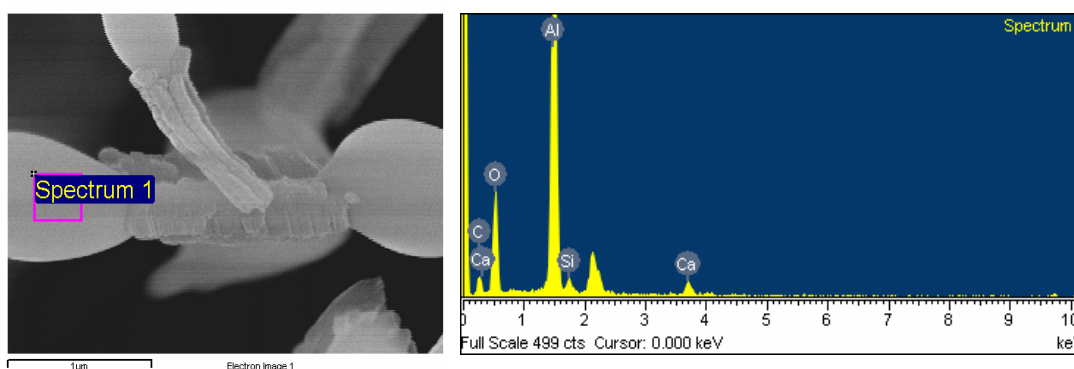
องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยนาโนชนิดเรียงและชนิดลูกปัด วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM แสดงตำแหน่งที่วิเคราะห์และสเปกตรัมสารตัวอย่างที่เกิดขึ้น ดังรูป 3.6-3.8 ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วยธาตุอะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน แคลเซียม และซิลิคอน ซึ่งปรากฏปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดเรียงและชนิดลูกปัด ดังตาราง 3.1-3.3 ตามลำดับ



รูป 3.6 แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนเส้นใยนาโน และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดเรียง ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM

ตาราง 3.1 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดเรียบที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM

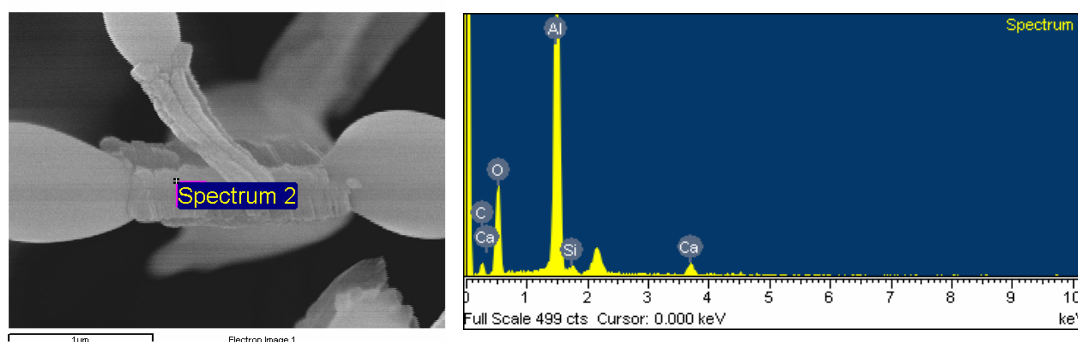
ธาตุองค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก		ร้อยละโดยอะตอม	
	mean	S.D.	mean	S.D.
Al	52.52	1.67	38.62	2.93
O	25.09	4.34	30.91	4.02
C	16.36	1.67	26.91	1.77
Ca	3.63	3.96	1.86	2.04
Si	2.41	0.38	1.71	0.34



รูป 3.7 แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนลูกปัด และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดลูกปัด ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM

ตาราง 3.2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดลูกปัดบริเวณลูกปัดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM

ธาตุองค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก		ร้อยละโดยอะตอม	
	mean	S.D.	mean	S.D.
Al	44.34	2.16	31.51	1.94
O	37.98	2.14	45.49	2.34
C	12.72	1.92	20.28	2.76
Ca	3.22	2.38	1.55	1.16
Si	1.73	0.65	1.18	0.43



รูป 3.8 แสดงตำแหน่งวิเคราะห์บนเส้นที่เชื่อมต่อระหว่างเม็ดลูกปิด และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างเส้นใยนาโนชนิดลูกปิด ซึ่งเกิดจากเทคนิค EDS-SEM

ตาราง 3.3 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดลูกปิดบริเวณเส้นตรงที่เชื่อมต่อระหว่างเม็ดลูกปิดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-SEM

ธาตุองค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก		ร้อยละโดยอะตอม	
	mean	S.D.	mean	S.D.
Al	51.09	9.05	36.99	8.73
O	27.99	9.36	33.68	10.40
C	16.75	5.53	26.79	8.03
Ca	1.70	1.66	0.82	0.78
Si	2.47	0.99	1.72	0.75

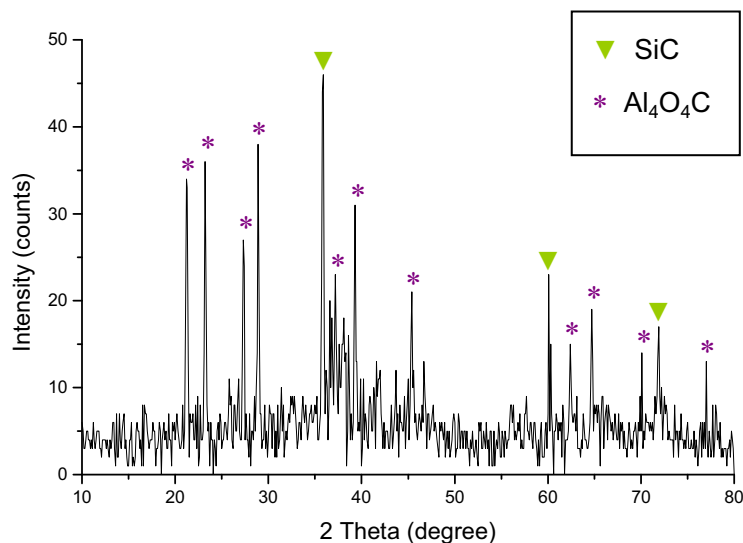
จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเส้นใยนาโนชนิดเรียบ และชนิดลูกปิด รวมทั้งบริเวณเส้นตรงที่เชื่อมต่อระหว่างเม็ดลูกปิด พบว่าเส้นใยนาโนประกอบด้วยธาตุอะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน แคลเซียม และซิลิคอนเหมือนกัน แสดงว่าเส้นใยนาโนทั้งสองชนิดเป็นชนิดเดียวกัน

3.1.3 โครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของเส้นใยนาโนด้วยเทคนิค XRD พบว่าเส้นใยนาโนประกอบด้วยวัฏภาค 2 วัฏภาค ผสมกันอยู่ คือ

(1) ซิลิคอนคาร์ไบด์ (ข้อมูล JC-PDS เลขที่ 73-1665) ที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบคิวบิก (cubic) และ

(2) อะลูมิเนียมเททรอกซีคาร์ไบด์ (ข้อมูล JC-PDS เลขที่ 48-1583) ที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) แสดงดังรูป 3.9

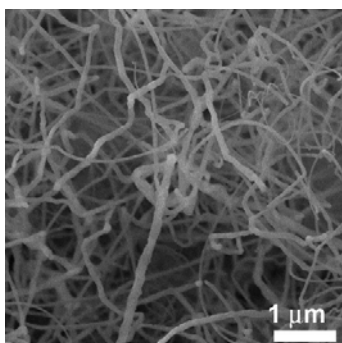


รูป 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยนาโน

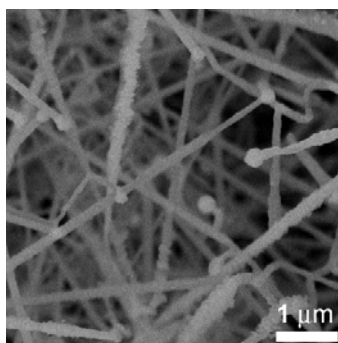
3.2 ลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์จากซิลิกาผสมแกรไฟต์เจือด้วยอะลูมินา

3.2.1 ขนาดและรูปร่าง

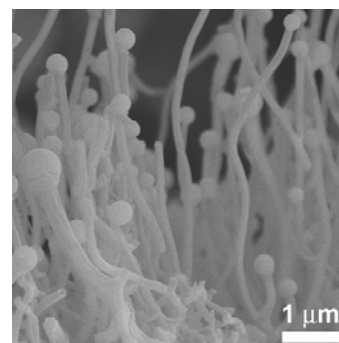
ผลิตภัณฑ์สามารถเกิดขึ้นที่บริเวณผิวของแท่งสารและสามารถแยกออกได้ง่ายจากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังรูป 3.10 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยประมาณ 50-200 นาโนเมตร และมีความยาวหลายไมโครเมตร และยังพบอีกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มการเจือด้วยอะลูมินาจาก 1 ไปเป็น 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าอนุภาคของคะตะลิสต์ที่ปลายของเส้นใยนาโนด้วย



(ก)



(ข)



(ค)

รูป 3.10 ภาพ SEM เปรียบเทียบเส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งเตรียมได้จากการเจืออะลูมินา

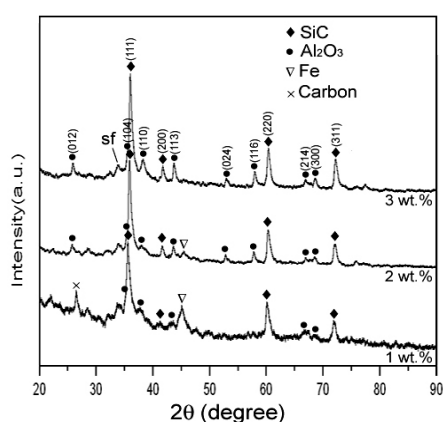
(ก) 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

(ข) 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

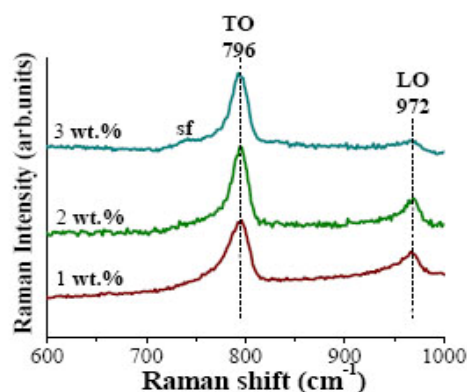
(ค) 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

3.2.2 โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์เส้นใยนาโนด้วยเครื่อง XRD แสดงผลการวิเคราะห์ดังรูป 3.11 (ก) ซึ่งพบเฟสของ β -SiC และ α -Al₂O₃ เป็นหลัก สอดคล้องกับเฟส β -SiC คือ (111), (200), (220) และ (311) จะปรากฏทุกส่วนผสม พิกของ Al₂O₃ เพิ่มขึ้นเมื่อเจือมากขึ้น พิกที่ 45 องศา จะเกิดจากเหล็กซึ่งจะสังเกตได้ทั้งเจือ Al₂O₃ 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์ แต่ไม่พบที่ 3 เปอร์เซ็นต์ เราเชื่อว่าเหล็กที่ปะปนเข้าไปนั้นจะทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ร่วมกับอะลูมิเนียม นอกจากนั้นปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้พบว่าเจือที่ 1 % เป็นเงื่อนไขที่จะได้ปริมาณน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่น และเนื่องมาจากความยากในขั้นตอนการแยกเส้นใยนาโนออกจากแท่งสารจึงทำให้พบคาร์บอนปะปนด้วย



(ก)

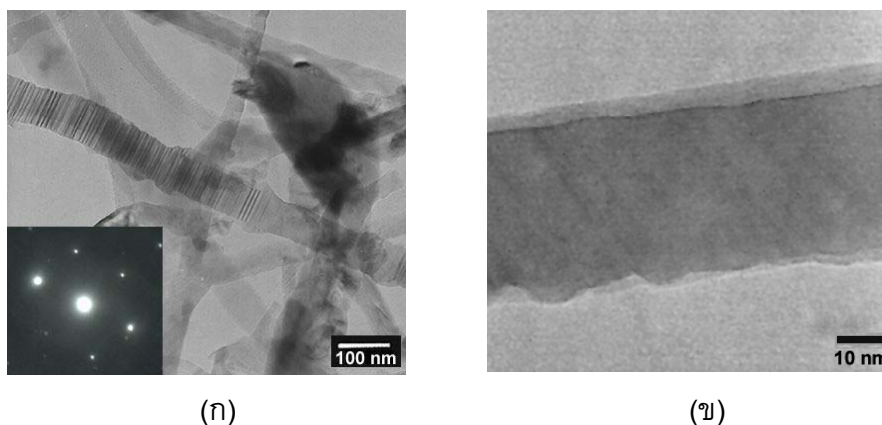


(ข)

รูป 3.11 (ก) ผลวิเคราะห์ XRD

(ข) ผลวิเคราะห์ Raman

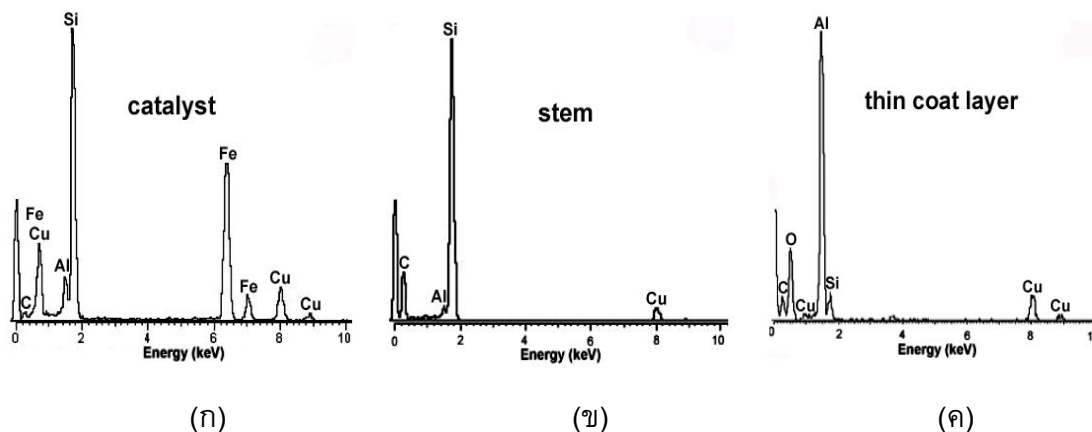
จากการวิเคราะห์เส้นใยนาโนด้วยเครื่องรามานแสดงผลการวิเคราะห์ดังรูป 3.11 (ข) ซึ่งพบเฟสของ β -SiC 2 พิก คือ ที่ตำแหน่ง 796 cm⁻¹ และ 972 cm⁻¹ ซึ่งตรงกับ transversal optic (TO) กับ longitudinal optic (LO) ตามลำดับ และยังพบ stacking faults (sf) ของเส้นใยนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ตำแหน่ง 740 cm⁻¹ อีกด้วย



รูป 3.12 ภาพ TEM (ก) เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ ซึ่งเจือ 1 เปอร์เซ็นต์
(ข) เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ เจือ 2 เปอร์เซ็นต์
แสดงความไม่สม่ำเสมอของชั้นอะลูมินาที่เคลือบ

จากภาพถ่าย TEM ดังรูป 3.12 (ก) แสดงเส้นใยนาโนที่มีโครงสร้างแบบ single-crystalline cubic ซึ่งมีทิศทางการเกิดในระนาบ (111) และตรงกันกับ selected area electron diffraction (SAED) ลักษณะผิวของเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์พบการเคลือบด้วยอะลูมินาแบบไม่สม่ำเสมอ ดังรูป 3.13 (ข) ผลการ EDS ดังรูป 3.13 พบเหล็กและอะลูมิเนียมซึ่งรวมกันเป็นอะตอมที่ปลายของเส้นใยนาโน และยังพบการเคลือบด้วยอะลูมินาอีกด้วย ซึ่งสัมพันธ์กับผล XRD การพบทองแดงเนื่องมาจากการใช้กริดจากทองแดง (copper grid) ในการวิเคราะห์ TEM

การเกิดของเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์เริ่มขึ้นเมื่อเหล็กและอะลูมินาหลอมละลายเป็นก้อนเล็ก ๆ ที่ผิวของแท่งสาร หลังจากนั้นไอของ CO และ SiO จะแตกตัวและค่อย ๆ ละลายเข้าไปในก้อนอะตอมและสร้างตัวเป็นอนุภาคนาโนแบบเหลว ซึ่งมีส่วนผสมของ Si-C-Fe-Al และก๊าซ CO₂ ซึ่งต่อมาจะถูกไล่ออกจากระบบ ในแท่งสาร SiO₂ และ C มีส่วนผสมจำนวนมากกว่า Al₂O₃ ดังนั้นไอของ SiO และ CO จะเข้าไปหลอมละลายและตกตะกอนสร้างตัวเป็นเส้นใย SiC โดยกระบวนการ Vapour-Liquid-Solid (VLS)



รูป 3.13 ภาพสเปกตรัม EDS (ก) คตะลิสต์

(ข) ก้านเส้นใยนาโน

(ค) ชั้นบางๆ ที่เคลือบ เส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์

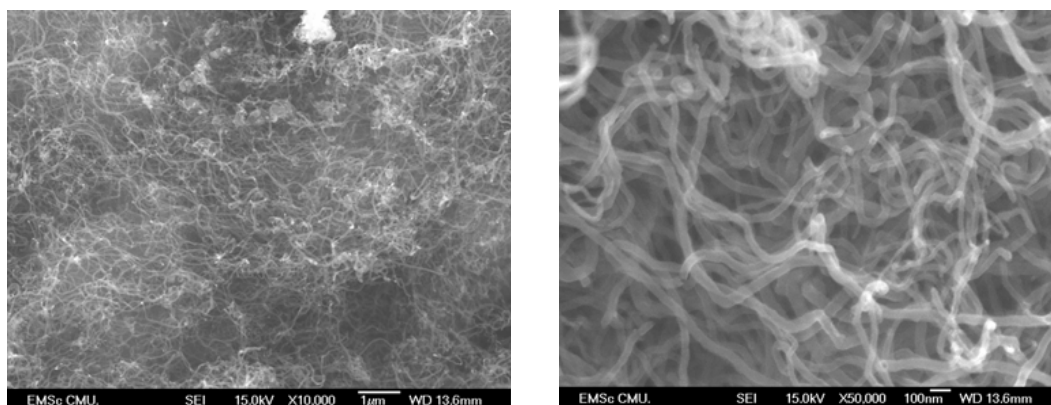
3.2.3 ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของผิวเคลือบและก้านเส้นใย

ผล TEM และ EDS รูป 3.13 (ก), (ข) และ (ค) ยืนยันว่าชั้นบาง ๆ ที่เคลือบเป็น Al_2O_3 มากกว่าจะเป็น SiO เนื่องจาก Al_2O_3 มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของ thermodynamic มากกว่า SiO ดังนั้นเป็นเหตุผลให้เกิดเป็นชั้นเคลือบของ Al_2O_3 ที่ผิวเส้นใยนาโน

3.3 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์จากแอลกอฮอล์

3.3.1 โครงสร้างจุลภาค

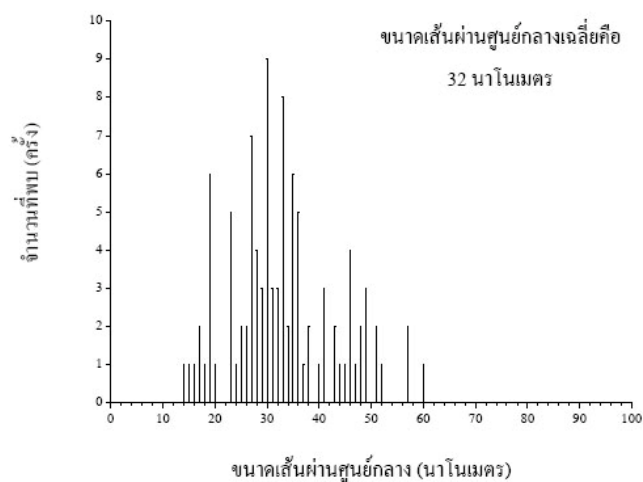
การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าผลการทดลองเงื่อนไข ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 700°C สัญลักณ์ 0.5h-0.2ml/min- 450°C -1h-0.2 ml/min- 700°C ดังรูป 3.14 มีท่อนาโนคาร์บอนที่มีความยาวมากกว่า $1\text{ }\mu\text{m}$ จำนวนมาก โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 14-60 nm และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยคือ 32 nm ดังรูป 3.15 และปริมาณของคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) จำนวนเล็กน้อย



(ก)

(ข)

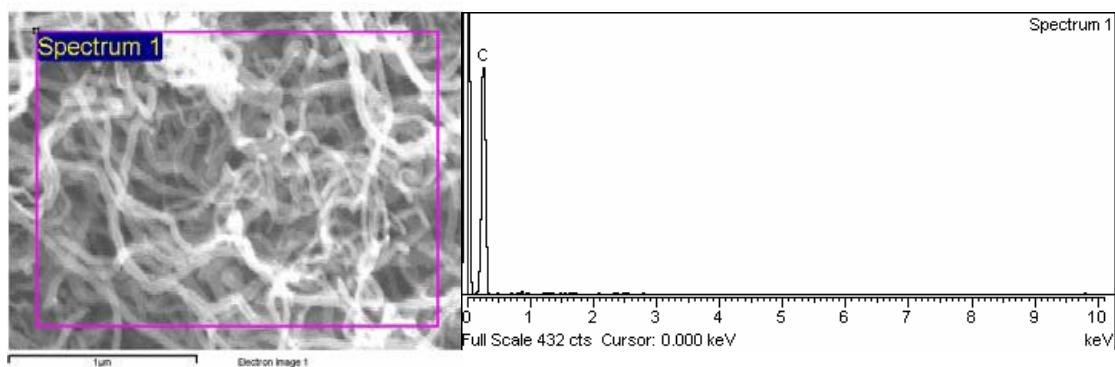
รูป 3.14 ภาพถ่าย SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC ที่กำลังขยาย (ก) 10,000 เท่า และ (ข) 50,000 เท่า



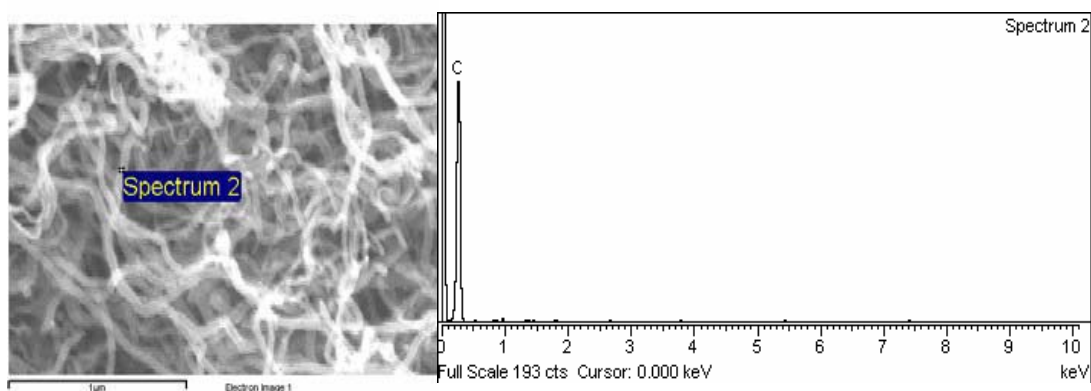
รูป 3.15 กราฟแสดงการจำแนกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC

3.3.2 องค์ประกอบทางเคมี

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (EDS-SEM) แบบพื้นที่ (area analysis) และแบบจุด (point analysis) แสดงดังนี้



รูป 3.16 แสดงพื้นที่การวิเคราะห์ และสเปกตรัมธาตุองค์ประกอบ โดยเทคนิค EDS-SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC



รูป 3.17 แสดงตำแหน่งการวิเคราะห์ และสเปกตรัมองค์ประกอบธาตุแบบจุดโดย EDS-SEM ของผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC

ตาราง 3.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณแบบพื้นที่ของผลการทดลอง
เงื่อนไข 0.5h-0.2ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC

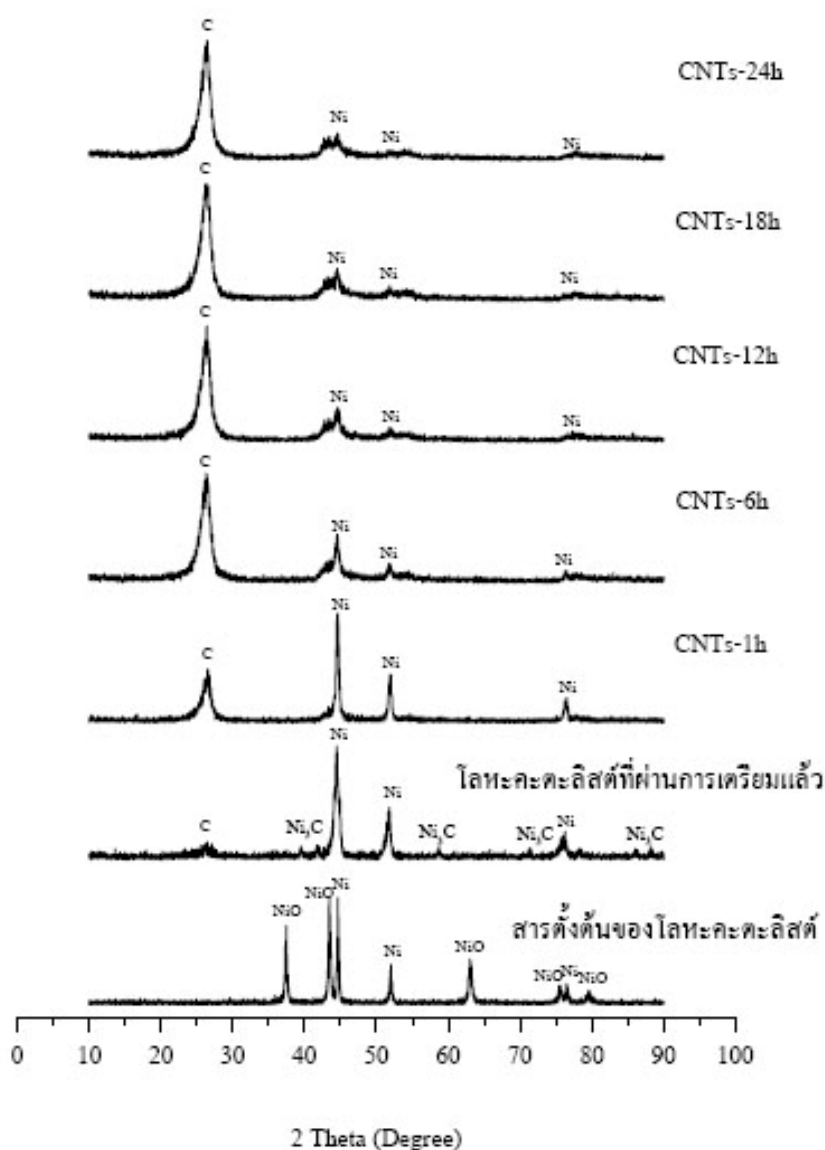
ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (Weight %)	ร้อยละโดยอะตอม (Atomic %)
C K	100.00	100.00
Totals	100.00	100.00

จากการวิเคราะห์ EDS-SEM แบบพื้นที่ (Area analysis) ดังรูป 3.16 และแบบจุด (Point analysis) ดังรูป 3.17 พบว่าผลการทดลองเงื่อนไข 0.5h-0.2 ml/min-450^oC-1h-0.2 ml/min-700^oC มีธาตุองค์ประกอบคือ คาร์บอน และมีปริมาณของธาตุดังตาราง 3.4

3.4 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

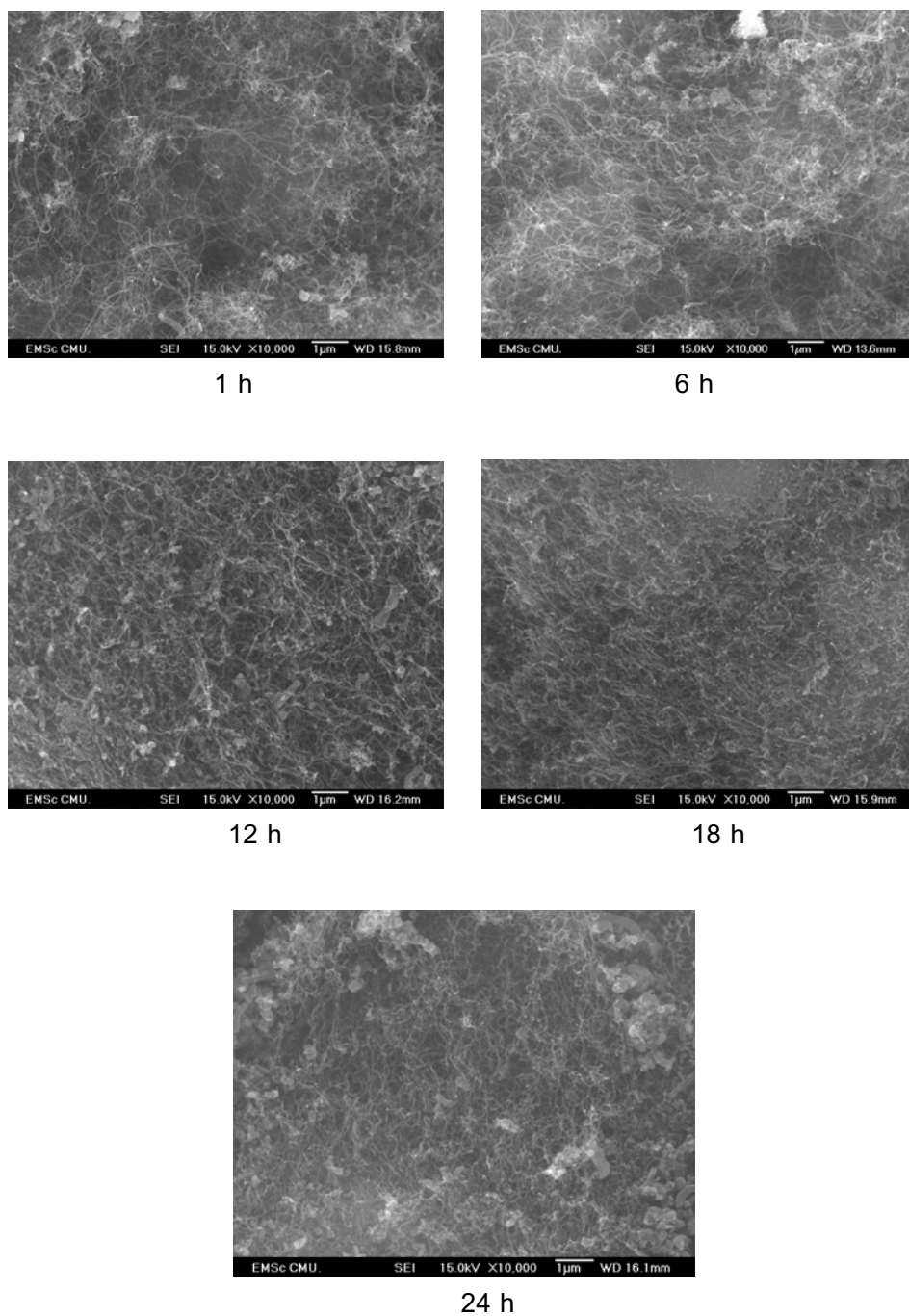
3.4.1 ต่อโครงสร้างผลึก

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารที่เกิดขึ้นทั้งหมดในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้น พบว่านิเกิลออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคะตะลิสต์ เมื่อผ่านการเตรียมด้วยปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 450°C จะทำให้นิเกิลออกไซด์หมดไป และพบนิเกิลที่มีความเข้มของพีคที่สูงมาก โดยมีคาร์บอนและนิเกิลคาร์ไบด์ปนอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น และหลังจากนำโลหะคะตะลิสต์ที่ผ่านการเตรียมแล้วมาสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700°C ที่ระยะเวลา 1-24 ชั่วโมง พบว่า ความเข้มของคาร์บอนเพิ่มขึ้นและความเข้มของนิเกิลลดลงเป็นลำดับ ดังรูป 3.18



รูป 3.18 กราฟสรุปรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ระยะเวลา 1-24 ชั่วโมง

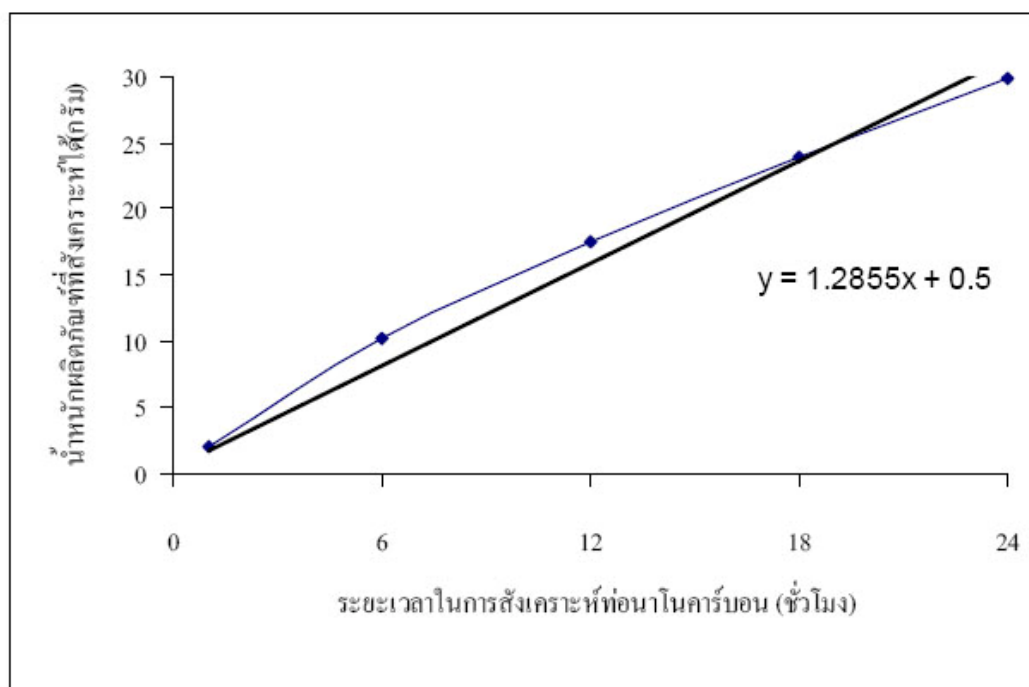
3.4.2 ต่อขนาดรูปร่างและปริมาณท่อนาโนคาร์บอน



รูป 3.19 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (1-24 ชั่วโมง)

ตาราง 3.5 สรุปผลการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

Condition	Mass	Diameter		CNTs		Wastes		
0.5h-0.2 ml/min-450 °C (Time) h-0.2 ml/min-700 °C	Product (g)	Range (nm)	Mean (nm)	Length		Min	Med	Max
				< 100 nm	> 1 μ m			
1	2.15	14-60	32	-	/	/	-	-
6	10.21	14-49	27	-	/	/	-	-
12	17.58	14-50	33	-	/	/	-	-
18	23.92	11-49	30	-	/	-	/	-
24	29.80	12-49	27	-	/	-	-	/



รูป 3.20 กราฟแสดงน้ำหนักของผลิตภัณฑ์
ที่สังเคราะห์ได้จากนิกเกิลออกไซด์จำนวน 0.5 กรัม

จากรูป 3.20 และตาราง 3.5 จะเห็นว่า การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคatalyst ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยปัจจัยที่ได้ทำการศึกษา คือ ระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนใกล้เคียงกันในทุกเงื่อนไขการทดลอง สำหรับปริมาณคาร์บอนอสัณฐานที่พบในเงื่อนไข 1, 6 และ 12 ชั่วโมงนั้น มีจำนวนเล็กน้อย

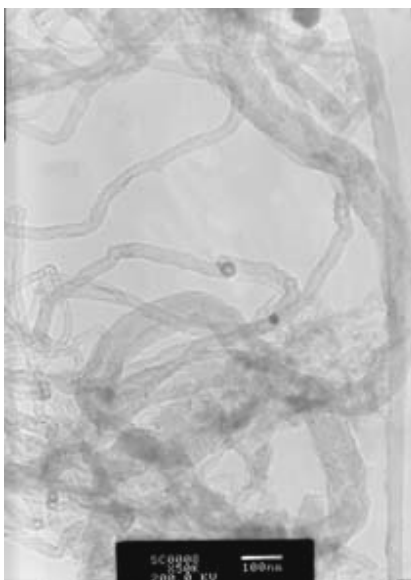
และปริมาณคาร์บอนอสัณฐานได้เพิ่มขึ้นตามลำดับเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเป็น 18 และ 24 ชั่วโมง อีกทั้งยังพบว่า สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในอัตรา 1.28 กรัมต่อชั่วโมง โดยคิดจากน้ำหนักสุทธิของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

โดยสามารถสรุปได้ว่า ระยะเวลาที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน คือ 12 ชั่วโมง เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่เล็ก ถึงแม้จะไม่ใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กที่สุด แต่พบปริมาณคาร์บอนอสัณฐานน้อยที่สุดและยังมีน้ำหนักสุทธิของผลิตภัณฑ์มากที่สุดเมื่อทำการเปรียบเทียบกับเงื่อนไข 1 และ 6 ชั่วโมง ซึ่งมีปริมาณคาร์บอนอสัณฐานพอๆ กัน

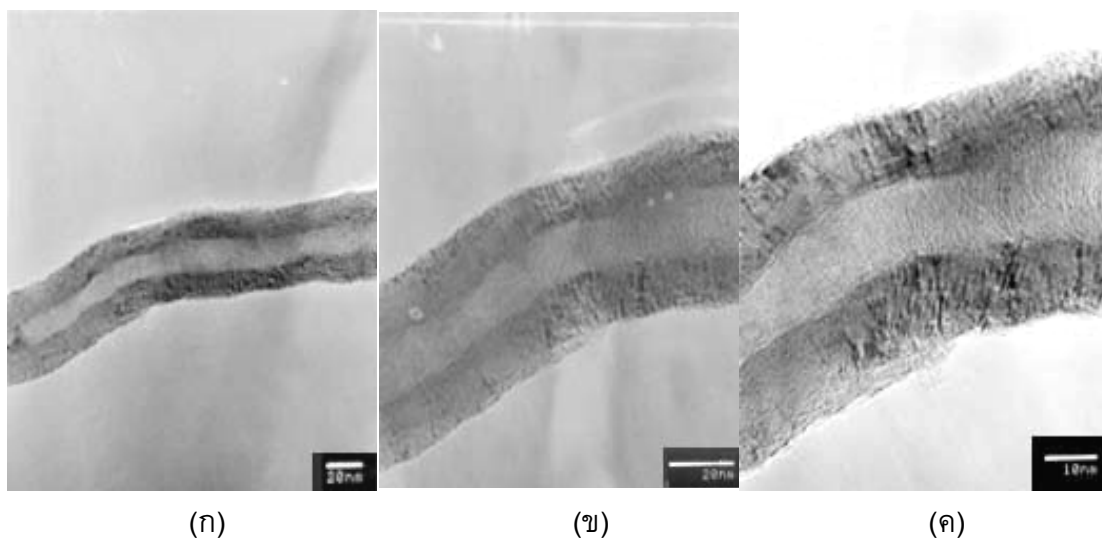
สำหรับในหัวข้อต่อไป จะกล่าวถึงผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากเงื่อนไขดังกล่าวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

3.5 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

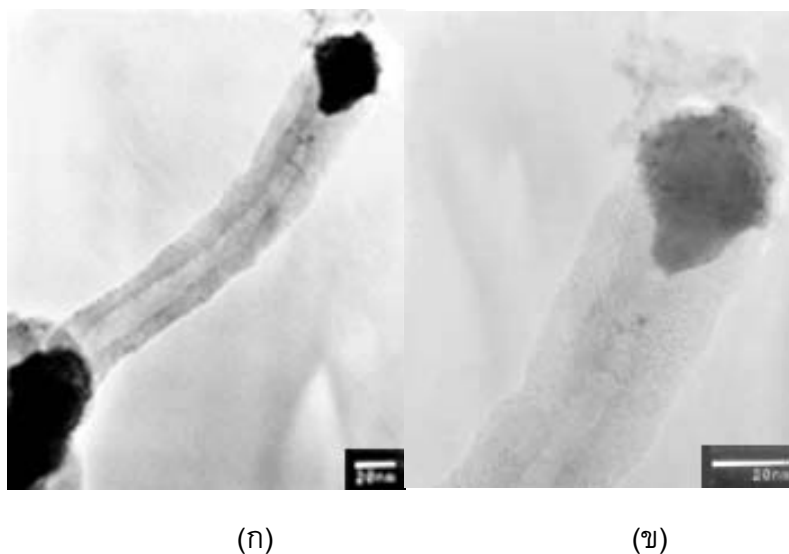
การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่ามีท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมาก ดังรูป 3.21 และ 3.22 โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20-80 นาโนเมตร (ความต่างศักย์ในการเร่งอิเล็กตรอนเท่ากับ 200 กิโลโวลต์ (kV)) และพบท่อนาโนคาร์บอนที่มีโลหะคะตะลิสต์อยู่ที่ปลายท่อด้วย ดังรูป 3.23



รูป 3.21 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย 50,000 เท่า



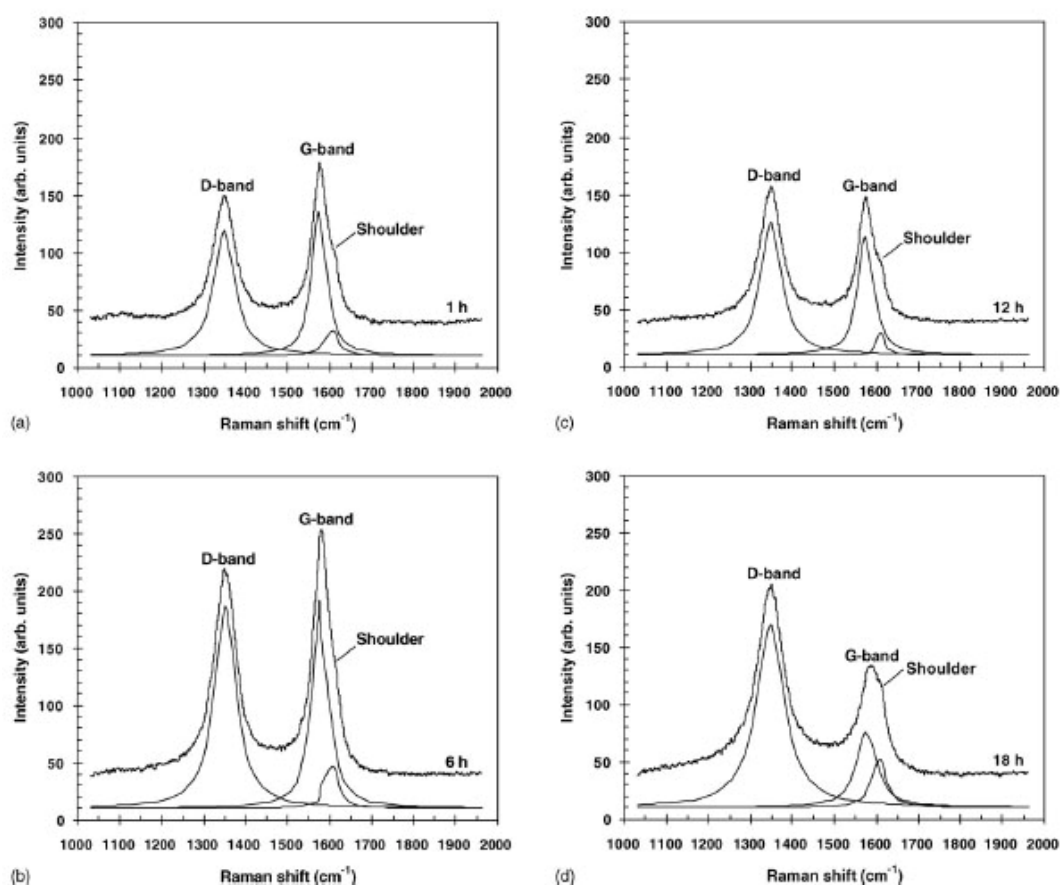
รูป 3.22 (ก) ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย 200,000 เท่า
(ข) 400,000 เท่า และ (ค) 600,000 เท่า



รูป 3.23 (ก) ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีโลหะอะตอมเหลวอยู่ที่ปลายท่อ
ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า และ (ข) 400,000 เท่า

3.6 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยเครื่องรามาน (Raman spectrometer)

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมงก่อนที่จะสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700°C ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง ด้วยเครื่องรามาน (Raman Spectrometer) จะได้สเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Raman Shift กับ Raman Intensity โดยจะพบพีค D-band และ G-band สำหรับท่อนาโนคาร์บอน ซึ่ง Raman Intensity ของ พีค D-band และ G-band ของสเปกตรัมรามาน สามารถนำมาหาอัตราส่วนระหว่าง Raman Intensity ของพีค D-band กับ G-band (I_D/I_G ratio) เพื่อบอกถึงลักษณะการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าค่า I_D/I_G ratio มีค่าน้อย ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ แต่ถ้าค่า I_D/I_G ratio มีค่ามาก ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นไม่เป็นระเบียบ ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานมีดังรูป 3.24 และ ตาราง 3.6



รูป 3.24 สเปกตรัมรามานของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง

ตาราง 3.6 สรุปผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง ด้วยเครื่องรามาน

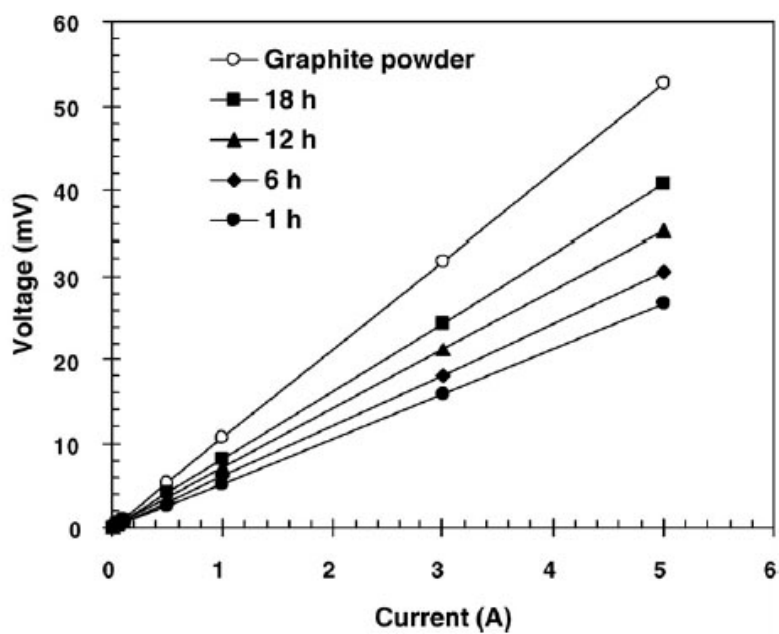
Synthesis time (h)	D-band (cm^{-1})	G-band (cm^{-1})	Shoulder (cm^{-1})	I_D/I_G	I_S/I_D
1	1349	1575	1604	0.84	0.21
6	1351	1578	1606	0.90	0.21
12	1349	1573	1604	1.17	0.22
18	1348	1577	1606	2.37	0.27

จากรูป 3.24 และตาราง 3.6 สามารถสรุปได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง มีค่า I_D/I_G ratio น้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ซึ่งหมายความว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง มีการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นระเบียบมากที่สุด โดยเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น จะพบค่า I_D/I_G ratio สูงขึ้น ซึ่งเกิดจากผนังของท่อนาโนคาร์บอนมีข้อบกพร่องเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั่นเอง

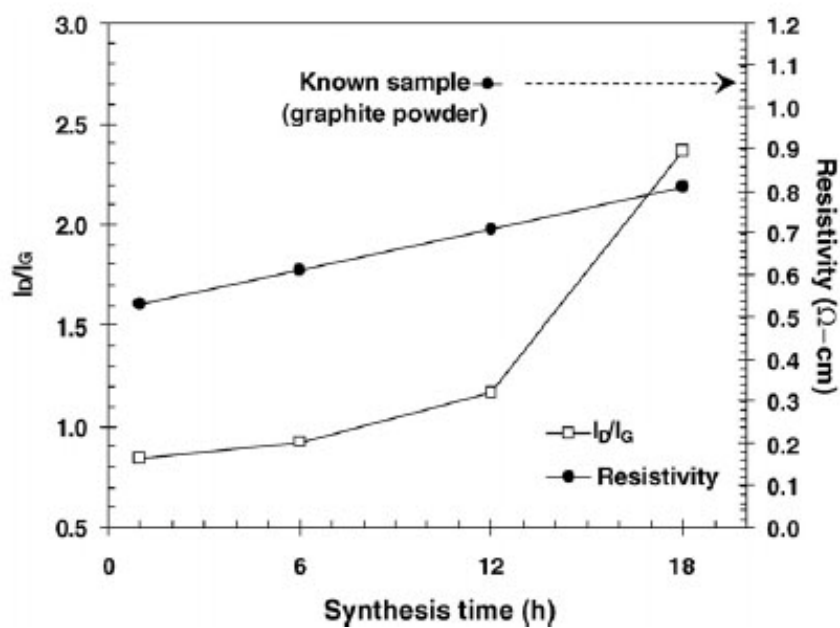
สำหรับในหัวข้อต่อไปจะทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

3.7 ผลการศึกษสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

ผลการศึกษสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมโลหะอะตอมลิสด้วยปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง และนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700°C ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นเส้นตรงดังรูป 3.25 โดยความชัน (slope) ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาสังเคราะห์นานขึ้น ซึ่งความชันของกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้านั้นก็คือ ความต้านทานไฟฟ้า (resistance) ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และ สภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้



รูป 3.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง



รูป 3.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I_D/I_G และสภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง

จากรูป 3.26 จะเห็นได้ว่า สภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นโดยท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง นำไฟฟ้าได้ดีที่สุด โดยมีสภาพต้านทานไฟฟ้า $0.55 \text{ } \Omega\text{-cm}$ สำหรับค่าสภาพนำไฟฟ้ามาตรฐานของท่อนาโนคาร์บอนมีการศึกษาและรวบรวมโดยคณะวิจัยอื่นๆ พบว่า มีค่าอยู่ในเรือน $10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm}$ ^[40] จะเห็นได้ว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้จากงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่า อาจมีสาเหตุจากวิธีการวัดที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ได้มีการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของผงแกรไฟต์เพื่อเปรียบเทียบ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองนี้สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า สภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีความสัมพันธ์กับ I_D/I_G (รูป 3.26) ซึ่งบ่งบอกถึงข้อบกพร่องในผลึกของท่อนาโนคาร์บอน กล่าวคือหากมีข้อบกพร่องของผลึกสูง (I_D/I_G สูง) ก็จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

4.1.1 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากไส้ดินสอ

การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแท่งดินสอเบอร์ EE พบผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่ามีทั้งเส้นใยนาโนของซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) และเส้นใยนาโนของอะลูมิเนียมเททรอกซิลิคอนคาร์ไบด์ ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) ปั่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากมีปริมาณอะลูมินาผสมอยู่ในไส้ดินสอมากกว่า 5 wt. % โดยเส้นใยที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 14-192 nm และความยาวมากกว่า 50-111 μm รูปร่างมีทั้งแบบเส้นเรียบและแบบมีลูกปัดอยู่บนเส้นใยนาโน

4.1.2 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากซิลิกาผสมแกรไฟต์ที่เจือด้วยอะลูมินา

สามารถสังเคราะห์เส้นใยนาโน SiC ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50-200 nm และความยาวหลายไมโครเมตรโดยกระบวนการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าจากแท่งซิลิกาผสมแกรไฟต์เจือด้วยอะลูมินา พบว่ามีชั้นของอะลูมินาเคลือบที่ผิวของเส้นใยนาโนซึ่งมีความหนาไม่สม่ำเสมอเมื่อเพิ่มปริมาณการเจืออะลูมินาจาก 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนบทบาทของเหล็กที่ปนเปื้อนอยู่ในสารตั้งต้นมีผลต่อการเกิดเส้นใย ซึ่งเหล็กทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ร่วมกันกับอะลูมิเนียม นอกจากนี้ปริมาณและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณการเจืออะลูมินา กล่าวคือที่ 3 wt. % จะได้ปริมาณและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยสูงสุด

4.1.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีตกสะสมไอเคมีแบบหยด

แอลกอฮอล์

- (1) ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนใกล้เคียงกันในทุกเงื่อนไขการทดลอง
- (2) ปริมาณขยะหรือโครงสร้างที่ไม่เป็นเส้นที่พบในเงื่อนไข 1, 6 และ 12 ชั่วโมงนั้นมีจำนวนเล็กน้อย และมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามลำดับเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเป็น 18 และ 24 ชั่วโมง
- (3) สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในอัตรา 1.28 กรัมต่อชั่วโมง โดยคิดจากน้ำหนักสุทธิของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้
- (4) ระยะเวลาที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบเตรียมโลหะคะตะลิสต์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน คือ 12 ชั่วโมง เนื่องจากพบปริมาณโครงสร้างที่ไม่เป็นเส้นน้อยและยังมีน้ำหนักของผลิตภัณฑ์มากกว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบกับเงื่อนไข 1 และ 6 ชั่วโมง
- (5) ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบทางเคมีคือ คาร์บอน

(6) โครงสร้างผลึกของท่อนาโนคาร์บอน ประกอบด้วย คาร์บอน (C) มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) แบบ Primitive และซึ่งใช้เป็นคะตะลิสต์นิกเกิล (Ni) มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบลูกบาศก์ (Cubic) แบบ Face-centered (FCC)

4.1.4 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

(1) พบท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมาก โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20-50 nm และพบท่อนาโนคาร์บอนที่มีโลหะคะตะลิสต์อยู่บริเวณปลายท่อและกลางท่อ

(2) บริเวณท่อของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ พบว่า เป็นชั้นของแกรไฟต์ที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบ Hexagonal แบบ Primitive

(3) บริเวณโลหะคะตะลิสต์ที่ปลายท่อนาโนคาร์บอน พบว่าเป็นชั้นของแกรไฟต์ที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) แบบ Primitive และเป็นนิกเกิลที่มีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบลูกบาศก์ (Cubic) แบบ Face-centered (FCC)

4.1.5 ลักษณะเฉพาะของท่อนาโนคาร์บอนโดยเครื่องรามาน (Raman spectrometer)

(1) ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง มีค่า I_D/I_G ratio น้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ แสดงว่ามีการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นระเบียบมากที่สุด

(2) เมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น จะพบค่า I_D/I_G ratio มากขึ้นซึ่งเกิดจากข้อบกพร่องของผนังของท่อนาโนคาร์บอนมีจำนวนเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

4.1.6 สมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

(1) สภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1-18 ชั่วโมง มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

(2) ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง นำไฟฟ้าได้ดีที่สุด โดยมีสภาพต้านทานไฟฟ้า 0.55 Ω -cm และท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) เนื่องจากโดยส่วนใหญ่จะพบท่อนาโนคาร์บอนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำมากกว่าที่มีสมบัติแบบสารตัวนำ (conductor)

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากไส้ดินสอ

- (1) อาจทดลองอัดแท่งไส้ดินสอขึ้นเองโดยการผสมสารประกอบและธาตุต่าง ๆ ที่เป็นส่วนประกอบของไส้ดินสอ
- (2) สามารถนำดินสอยี่ห้อต่าง ๆ กันเพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลที่ได้ว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่อย่างไร
- (3) ควรทดลองใช้เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในเชิงประยุกต์ต่างๆ เช่น นำไปผสมในวัสดุคอมพอสิตสังเคราะห์ เป็นต้น

4.2.2 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากซิลิกาผสมแกรไฟต์เจือด้วยอะลูมินา

- (1) สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ควรใช้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อศึกษาปัจจัยและกลไกที่ทำให้เกิดเส้นใยนาโนได้ดียิ่งขึ้น
- (2) สามารถเติมอะตอมซิลิกอน เช่น เหล็ก หรือนิกเกิลลงไปในสารตั้งต้นเพื่อควบคุมปริมาณและขนาดของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้
- (3) ควรทดลองขยายสเกลให้ใหญ่ขึ้นอีกเพื่อให้การผลิตเส้นใยได้มากขึ้นจนสามารถผลิตได้ในราคาถูกเพื่อนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม

4.2.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนจากแอลกอฮอล์

- (1) ควรทำการเตรียมนิกเกิลออกไซด์ก่อนนำมาทดลอง เช่น ทำการบด (Ball Milling) นำมากัดด้วยกรด เป็นต้น เพื่อให้นิกเกิลออกไซด์มีขนาดเล็กลง และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ
- (2) อาจเพิ่มระบบก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอน เป็นต้น สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีขนาดเล็กลงสำหรับท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นและท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว
- (3) ขณะทำการทดลองควรให้อัตราการหยดของเอทานอลและอุณหภูมิคงที่ตลอดเวลา
- (4) อาจเปลี่ยนชนิดของโลหะอะตอมซิลิกอน เช่น เหล็ก หรือโคบอลต์ เพื่อทำการศึกษาและเปรียบเทียบผลการทดลอง
- (5) ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ยังมีโลหะอะตอมซิลิกอนอยู่ ซึ่งอาจมีทำให้เกิดปัญหาสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป ดังนั้นจึงควรทำการศึกษาทดลองทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความบริสุทธิ์ (Purification) มากขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการกัดด้วยกรด (acid treatment)

บรรณานุกรม

1. Han, W., Fan, S., Li, Q., Liang, W., Gu, B., Yu, D., 1997. Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods. *Chem. Phys. Lett.* 265, 374-378.
2. Zhou, X.T., C.K. Frederick., Au, C.K., Lai, H.L., Peng, H.Y., Bello, Lee, C.S., 2000. Growth and emission properties of β -SiC nanorods. *Mater. Sci. Eng. A* 286, 119-124.
3. Liang, C.H., Meng, G.W., Zhang, L.D., Wu, Y.C., Cui, Z., 2000. Large-scale synthesis of β -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 329, 323-331.
4. Zangs, Y., Wang, N., He., R., Chen, X., and Xhu, J., 2001. Synthesis of SiC nanorods using floating catalyst. *Solid State Commun.* 118, 595-598.
5. Singjai, P., Wongjamras, A., Yu, L.D., Tunkasiri, T., 2002. Production and characterization of beaded nanofibers from current heating of charcoal. *Chem. Phys. Lett.* 366, 51-55.
6. Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58.
7. Daenen, M., de Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K., Veld, M.A.J., 2003. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology.
8. Lin, C.L., Chen, C.F., Shi, S.C., 2004. Field emission properties of aligned carbon nanotubes grown on stainless steel using CH_4/CO_2 reactant gas, *Diamond Related Mater.* 13, 1026.
9. Jung, M., Eun, K.Y., Lee, J.K., Baik, Y.J., Lee, W.R., Park, J.W., 2001. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Diam. Relat. Mater.* 10, 1235-1240.
10. Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., 2004. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 306, 1362-1364.
11. Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y., Yenilmez, E., Wang, Q., McVittie, J.P., Nishi, Y., Gibbons, J., Dai, H., 2005. Ultra-high-Yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *PNAS* 102, 16141-16145.
12. Jung, M., Eun, K.Y., Lee, J.K., Baik, Y.J., Lee, K.R., Park, J.W., 2001. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Diam. Relat. Mater.* 10, 1235-1240.

13. Perez-Cabero, M., Romeo, E., Royo, C., Monzon, A., Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Ramos, I., 2004. Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach. *J. Catal.* 224, 197-205.
14. Sohn, J.I., Nam, C., Lee, S., 2002. Vertically aligned carbon nanotube growth by pulsed laser deposition and thermal chemical vapor deposition methods. *Appl. Surf. Sci.* 197-198, 568-573.
15. McEuen, P.L., Fuhrer, M.S., Park, H., 2002. Single-Walled Carbon Nanotube Electronics. *IEEE T. Nanotechnol.* 1, 78-85.
16. Mauron, P., Emmenegger, C., Sudan, P., Wenger, P., Rentsch, S., Züttel, A., 2003. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO. *Diam. Relat. Mater.* 12, 780-785.
17. Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., Maruyama, S., 2004. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy. *Chem. Phys. Lett.* 358, 298-303.
18. Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y., Edamura, Y., 2005. Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 403, 320-323.
19. Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., 2004. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 306, 1362-1364.
20. Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y., Yenilmez, E., Wang, Q., McVittie, J.P., Nishi, Y., Gibbons, J., Dai, H., 2005. Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *PNAS* 102, 16141-16145.
21. Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M., Iijima, S., 2005. Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by Time-Evolution Analysis. *Phys. Rev. Lett.* 95, 056104.
22. Yun, Y.H., Shanv, V., Tu, Y., Subramaniam, S., Schulz, M.J., 2005. Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 23920-23925.
23. Futaba, D.N., Hata, K., Namai, T., Yamada, T., Mizuno, K., Hayamizu, Y., Yumura, M., Iijima, S., 2006. 84% Catalyst Activity of Water-Assisted Growth of Single Walled Carbon Nanotube Forest Characterization by a Statistical and Macroscopic Approach. *J. Phys. Chem. B* 110, 8035-8038.

OUTPUT จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

ผลงานที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

จำนวน 11 เรื่อง

- [1] P. Singjai, S. Changsarn, S. Thongtem , "Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method" *Materials Science and Engineering A* **443** (2007) 42-46.
- [2] T. Kumpika, W. Thongsuwan, P. Singjai, "Atomic force microscopy imaging of ZnO nanodots deposited on quartz by sparking off different tip shapes" *Surface and Interface Analysis* **39** (2007) 58-63.
- [3] P. Singjai, T. Thongtem, S. Kumfu, S. Thongtem , "Synthesis of CNTs by the ethanolic decomposition over ball-milled Fe_2O_3 painted copper sheets" *Inorganic Materials* **43** (2007) 143-147.
- [4] P. Singjai, T. Jintakosol, S. Singkarat, S. Choopun "Luminescence property and large scale production of ZnO nanowires by current heating deposition" *Materials Science and Engineering B* **137** (2007) 59-62.
- [5] P. Singjai, K. Wongwigkarn, Y. Laosiritaworn, R. Yimnirun, S. Maensiri , "Carbon encapsulated nickel nanoparticles synthesized by a modified alcohol catalytic chemical vapor deposition method" *Current Applied Physics* **7** (2007) 662-666.
- [6] T. Jintakosol, P. Singjai, "Synthesis of silicon carbide nanowires doped with Al_2O_3 " *Key Engineering Materials* **353-358** (2007) 2171-2174.
- [7] T. Kumpika, W. Thongsuwan, P. Singjai, "Optical and electrical properties of ZnO nanoparticle thin films deposited on quartz by sparking process" *Thin Solid Films* **516** (2008) 5640-5644.
- [8] W. Thongsuwan, S. Aukkaravittayapun, P. Singjai, "Preparation of iron oxide nanoparticles by a pyrosol technique" *Key Engineering Materials* **353-358** (2007) 2175-2178.
- [9] W. Thongsuwan, T. Kumpika, P. Singjai, "Photocatalytic property of colloidal TiO_2 nanoparticles prepared by sparking process" *Current Applied Physics* **8** (2008) 563-568.
- [10] P. Prapitpongwanich, K. Pengpat, P. Singjai, "Synthesis of silicon carbide/aluminum tetroxycarbide nanofibers and their application in glass matrix composites" *Journal of Materials Processing Technology* **205** (2008) 168-172.
- [11] N. Songmee, S. Daothong, and P. Singjai, "Negative temperature coefficient of single-walled carbon nanotube-gold nanoparticle hybrid structures" *Journal of nanoscience and nanotechnology* **8** (2008) 2522-2525.

Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method

P. Singjai*, S. Changsarn, S. Thongtem

Nanomaterials Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Received 17 April 2006; received in revised form 10 June 2006; accepted 17 June 2006

Abstract

Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized by infusing alcohol into a tube furnace. A nickel catalyst preparation was made by a reduction reaction of NiO powder by ethanol vapor at 450 °C for 30 min before the MWNT synthesis at 700 °C for 1–18 h. The as-grown MWNTs were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Large quantities of MWNTs, having a diameter in the range of 20–50 nm can be produced from ethanol vapor without a carrier gas by this technique. A method to measure an electrical resistance of bulk MWNTs was carried out under stress between two conducting plates. The result shows an exponentially correlation between the resistivity and the D-band/G-band intensity ratio, suggesting that the measuring method provides a simple tool to monitor the degree of structural defects of MWNTs.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbon nanotubes; Chemical vapor deposition; Electrical resistivity

1. Introduction

Since the discovery of carbon nanotubes (CNTs) by Iijima [1], the field has been developed rapidly because of their unique electronic and mechanical properties. Depending on the detailed atomic structure they are either metallic or semiconducting, as well as a very large Young's modulus in their axial direction [2]. Thus, there are many potential applications of CNTs, such as reinforcement in composite materials [3], hydrogen storage for fuel cells [4,5], electrodes in batteries and capacitors [6,7], field emitting devices [8–10], probe tips for scanning probe microscope (SPM) [11] and gas-sensing devices [12,13].

CNTs can be synthesized by various techniques such as arc discharge, laser ablation and chemical vapor deposition (CVD) [14,15]. Among these synthesis methods, the CVD has shown to be the most potential method to scale up CNTs at a low cost [16–20]. Ethanol, known as a very promising candidate of a low raw material cost by using alcohol catalytic CVD (AC-CVD) was reported by Maruyama et al. [20]. From these facts, several research groups have used ethanol as the carbon source to produce single-walled carbon nanotubes (SWNTs) [20–24] and

MWNTs [25,26] by various CVD methods such as thermal CVD [20], hot-filament CVD [21], cold-wall CVD [22,23] and pulsed laser vaporization [24].

There are some technical difficulties of electrical resistivity measurements on an individual CNT as well as the results are very sample-dependent [27,28]. Thus, Ma et al. [29] have investigated an electrical conductivity of hot-pressed sintered CNTs. The electrical properties and the associated measurement techniques of bulk, bundles or ropes of CNTs provide an alternative approach to study a macroscopic scale of both basic science and applications of CNTs [29,30]. In this work, MWNTs have been synthesized by an infusion CVD method using ethanol as the carbon source. The method to measure electrical resistivity of the bulk MWNTs at room temperature has been demonstrated to monitor the degree of their structural defects.

2. Experimental

A schematic view of the infusion CVD apparatus is shown in Fig. 1. The experiment started with a valve-controlled gravity flow of infusing 0.2 ml/min ethanol into a tube furnace containing 0.5 g nickel oxide powder. The ethanol was then evaporated at its boiling temperature to a vapor form at a

* Corresponding author. Tel.: +66 53 941922x610; fax: +66 53 892271.
E-mail address: singjai@chiangmai.ac.th (P. Singjai).

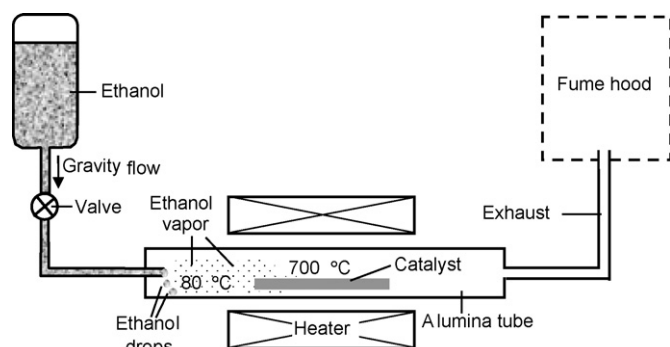


Fig. 1. Schematic diagram of the infusion CVD apparatus.

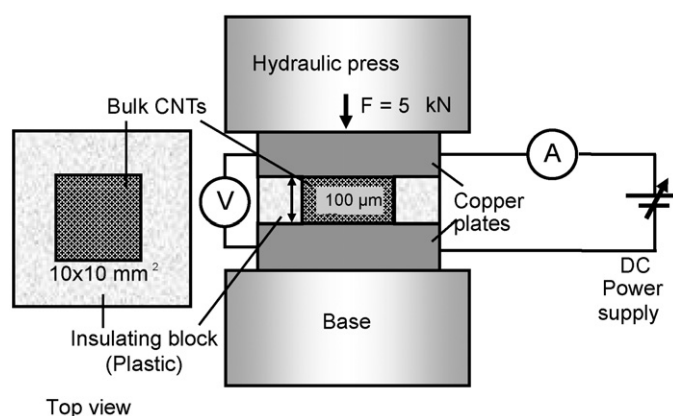


Fig. 2. Schematic diagram of the electrical resistance measurement.

pressure in which the ethanol vapor-flowing tube furnace was occurred. Nickel oxide was reduced by the ethanol vapor at 450 °C for 30 min before the MWNTs were synthesized at 700 °C for 1–18 h. The structure, morphology and quality of the as-prepared product were characterized by using scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6335F), transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2010), X-ray Diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) and Raman spectroscopy (HORIBA JOBIN YVON T64000). An experimental set-up for the electrical resistance measurement of the as-grown sample is shown in Fig. 2. The amount of 20 mg MWNTs was placed into the insulating block area of 10 mm × 10 mm and thickness of 100 µm, estimated from an assumed microscopic density of 2.0 g/cm³. The measurements were carried out under the compressive stress of 3 MPa between two copper plates to obtain *I*–*V* curves of the MWNTs and a known sample (graphite powder, Sigma–Aldrich, –325 mesh, purity >99.99%).

3. Results and discussion

SEM image of the as-grown MWNTs (6 h) is shown in Fig. 3, given the tube diameter in the range of 20–50 nm with the average size of approximately 27 nm and the length of greater than 10 µm. It is noted that a contrast between the tube center and the tube wall of an individual MWNT is apparently seen as well as some bright patches of their cross-sectional orientations. However, some bright particles of Ni catalyst were barely observed

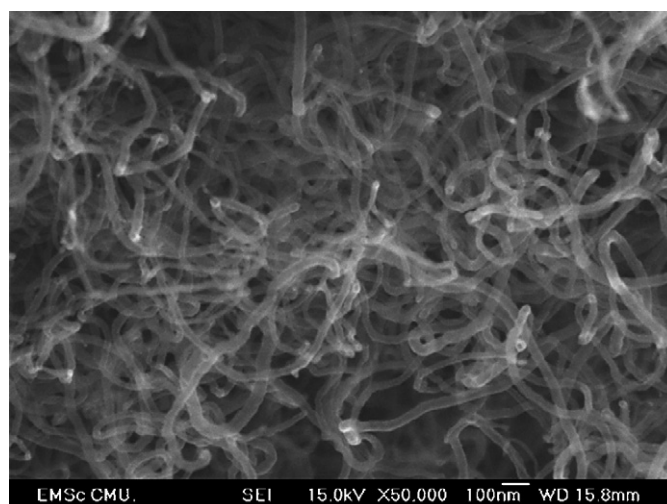


Fig. 3. SEM image of the as-grown MWNTs at the synthesis time of 6 h.

which resulted from a high MWNT to catalyst weight ratio and a high growth rate (1.34 g/h).

Fig. 4 shows the XRD patterns of the as-grown MWNTs (1–18 h). The peak at 26.2° comes from carbon and the small peaks at 44.5°, 51.8° and 76.4° correspond to the FCC structure of the Ni catalyst. The MWNT peak increased with the synthesis time whereas those of nickel decreased, suggesting that the XRD result is in good agreement with the SEM image. Furthermore, the broad MWNT peak, especially from the 18 h synthesized sample reveals greater structural defects.

TEM image and (inset) the associated selected area electron diffraction pattern (SADP) of an individual MWNT are shown in Fig. 5. The fringes of graphite layers show the MWNT structure with some degree of disorder and defects. The hexagonal structure of MWNTs has been confirmed by the corresponding crystallographic (002), (101), (004) and (110) planes.

Fig. 6 shows Raman spectra of the as-grown MWNTs and the three Lorentzian peak fits at the synthesis times of 1–18 h. The

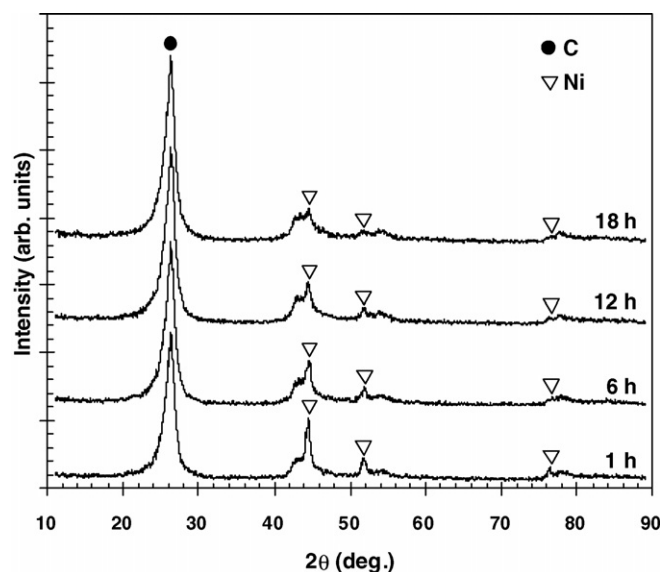


Fig. 4. XRD patterns of as-grown MWNTs at the synthesis times of 1–18 h.

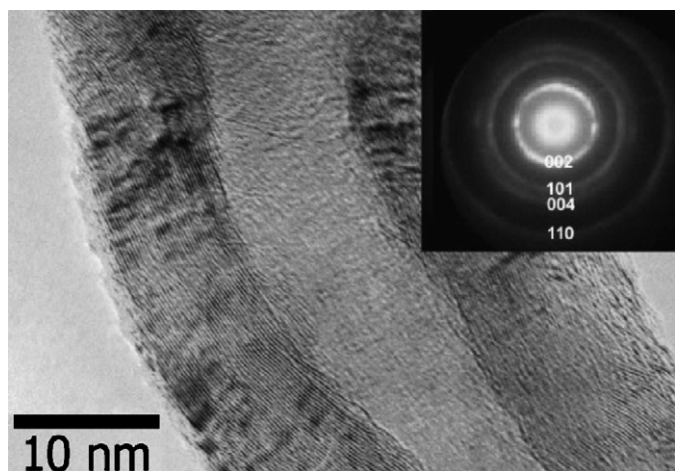


Fig. 5. TEM image and the associated SADP of an individual MWNT.

Table 1

Fits to the Raman spectra for the as-grown MWNTs (1–18 h) including three Lorentzians for each spectrum

Synthesis time (h)	D-band (cm^{-1})	G-band (cm^{-1})	Shoulder (cm^{-1})	I_D/I_G	I_S/I_D
1	1349	1575	1604	0.84	0.21
6	1351	1578	1606	0.90	0.21
12	1349	1573	1604	1.17	0.22
18	1348	1577	1606	2.37	0.27

three Lorentzian peak fits indicate the peak centers at approximately 1349, 1576 and 1605 cm^{-1} which are the disorder-induced vibrational mode (D-band), the in-plane carbon stretching mode (G-band) and the G-band shoulder (I_S) associated with structural defects [31], respectively. The D-band/G-band intensity ratio (I_D/I_G) increased with the synthesis time whereas the I_S/I_D ratio was considered to be unchanged (see Table 1).

Bulk resistance of MWNTs as the Ohmic I – V characteristic is shown in Fig. 7. It is clearly seen that the resistance

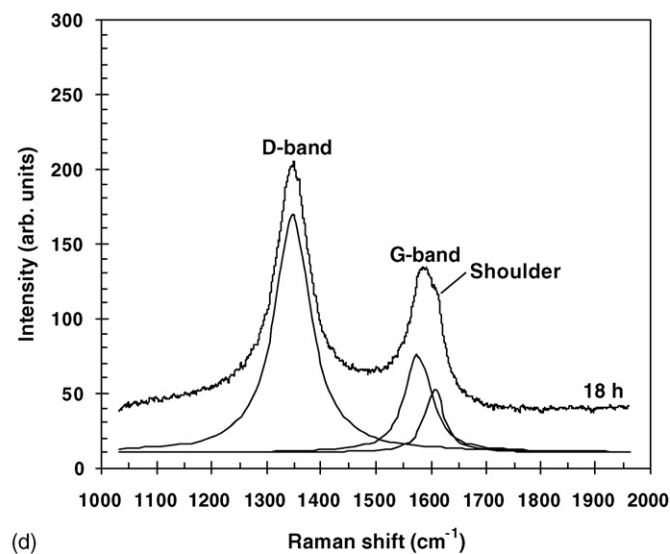
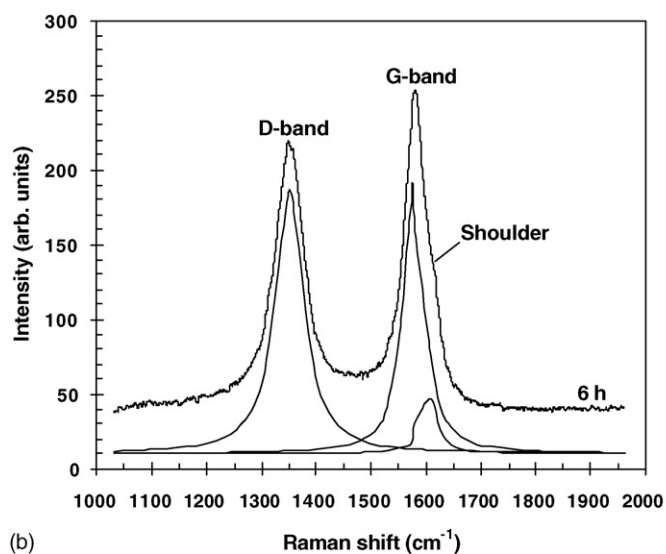
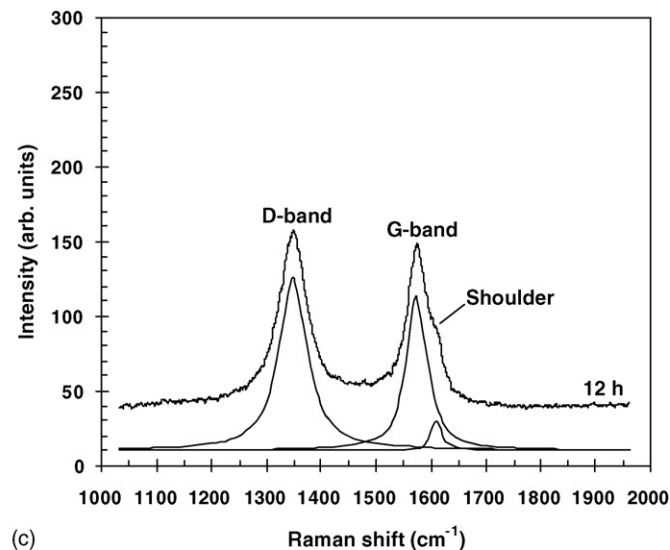
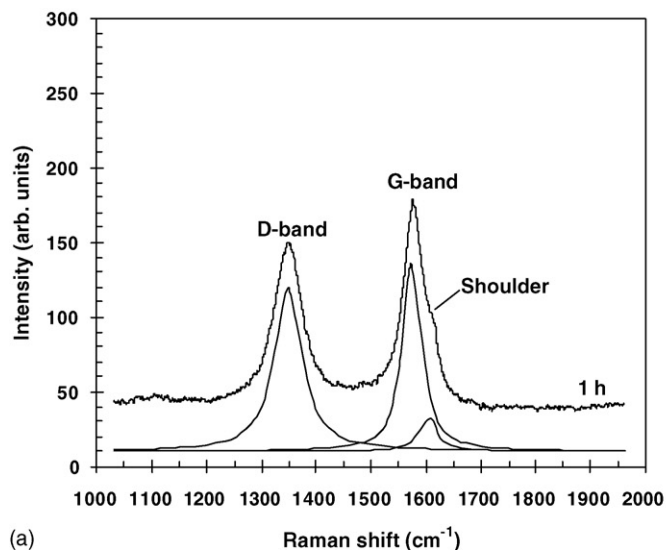


Fig. 6. Raman spectra of the as-grown MWNTs and the three Lorentzian peak fits at the synthesis times of (a) 1 h, (b) 6 h, (c) 12 h and (d) 18 h.

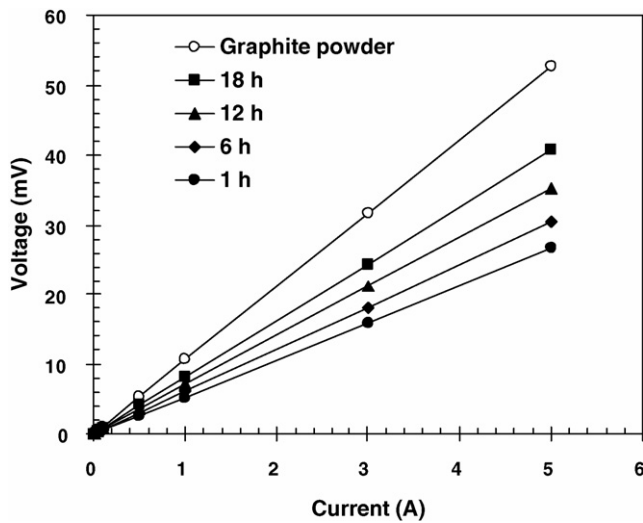


Fig. 7. I – V curves of the as-grown MWNTs and the graphite powder as a known sample.

increases linearly with the synthesis time. The lowest resistivity was estimated to be $0.53 \Omega \text{ cm}$ at the synthesis time of 1 h whereas that of graphite powder as a known sample was twice, i.e. $1.06 \Omega \text{ cm}$. It should be noted that these measurements are highly repeatable and precise from run to run, i.e. with an error from the mean resistivity of less than 1%. However, the resistivity of the MWNTs measured by this technique was three orders of magnitude greater than that of the hot-pressed sintered CNTs ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$) [29]. This can be attributed by the poor inter-tube contacts [30], which resulted from the relatively low compressive stress between two copper plates. Comparisons between bulk MWNT resistivities, measured at room temperature by this technique and by others are summarized in Table 2 [32,33]. As discussed above, the resistivity of bulk CNTs may depend on the measuring condition, however, our measuring method is a relatively simple tool to quantify a resistivity of bulk CNTs.

Fig. 8 shows a comparison of the I_D/I_G ratio and the resistivity of the as-grown MWNTs, the exponentially correlation was observed. The result has been demonstrated that the more synthesis time (>1 h) by this present method, the more structural defects of CNTs were observed. A possible explanation was given that the as-grown CNTs were degraded by an accumulative amount of the decomposed OH radicals. Since, the too-high

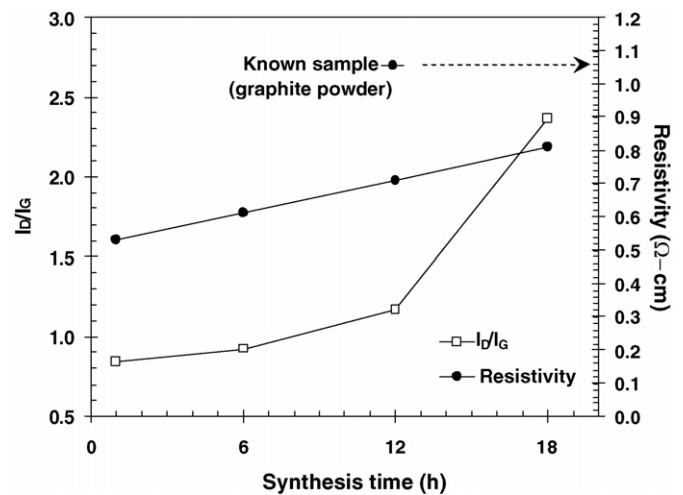


Fig. 8. Comparison of the I_D/I_G ratio as the degree of structural defects and the electrical resistivity of as-grown MWNTs.

amount of such an oxidizer in the reactor would also attack the ordered carbon in the form of CNTs at the high temperature [20,34].

Detailed insights into the mechanism of the CNT growth from ethanol were preliminary discussed, for example in the case of SWNTs by Maruyama et al. [20]. Generally, C atoms and OH species are decomposed on the catalyst surface from alcohol molecules. In the case of this work, the infusion CVD is done at atmospheric pressure in which a relatively high concentration of carbon atoms is obtained and the catalyst size is much greater than a typical SWNT diameter, therefore, the MWNT growth is preferential in this sense. We believe that, the growth mechanism of MWNTs is probably governed by the hollow-cored growth [35]. Namely, after adsorption and decomposition of ethanol molecules at the Ni surface, diffusion of carbon atoms along the external surface is faster than the interior, hence, graphitic hollow-cored CNT is formed.

4. Conclusion

MWNTs have been successfully synthesized from ethanol vapor in the large-scale production system without a carrier gas by the infusion CVD method. The technique for the electrical resistivity measurement of the bulk MWNTs has been demonstrated. The exponentially correlation of the resistivity and the I_D/I_G ratio was observed, suggesting that the measuring method provides the simple tool to monitor the degree of structural defects of CNTs.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF). The authors would like to thank Mr. Thirapol Chinda and Dr. Torranin Chairuangstri for their assistances with FE-SEM and TEM operations and Mr. Ekkapong Kuntaruk for his help in Raman spectroscopy measurement.

Table 2
Comparisons between bulk resistivities of MWNTs, measured at room temperature by this technique and by some previous works

Result from	Measuring condition	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
This work	CNTs under stress between two conducting plates	$(5\text{--}8) \times 10^{-1}$
Ma et al. [29]	Hot-pressed sintered CNTs	$(2\text{--}3) \times 10^{-4}$
Li et al. [32]	Four-point method of CNT ribbons	$(4.4\text{--}12.6) \times 10^{-4}$
Qin et al. [33]	Four-point method of sintered CNTs compact	$(1.2\text{--}1.6) \times 10^{-2}$