



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาการเกาะตัวของสารประกอบอินทรีย์
จำพวกกรดบนโลหะคอปเปอร์เพื่อป้องกันการกัดกร่อนและ
เพื่อการศึกษาการถ่ายทอดอิเล็กตรอนระหว่างโลหะนี้กับ
ตัวรับอิเล็กตรอน

โดย ดร. ไซยา ประสิทธิชัย

สิงหาคม 2563

สัญญาเลขที่ TRG5880234

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาการเกาะตัวของสารประกอบอินทรีย์
จำพวกกรดบนโลหะคอปเปอร์เพื่อป้องกันการกัดกร่อนและ
เพื่อการศึกษาการถ่ายทอดอิเล็กตรอนระหว่างโลหะนี้กับ
ตัวรับอิเล็กตรอน

ดร. ไซยา ประสิทธิ์ชัย
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
ต้นสังกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว.และต้นสังกัดไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract (บทคัดย่อ)

This report will summarize the work done under funding from TRF. It will divide into two parts. The first part study the effect of F-terminated SAM on the surface of Tantalum (Ta) and was found that it can decrease the corrosion rate of Ta under basic conditions. The abstract that will be submitted to journal read, as follows.

“Tantalum (Ta) has been frequently used in microelectronics applications due to its excellent corrosion resistance in most mineral acids. However, under strong basic condition, Ta is instantaneously dissolved. This work primarily focuses on the formation of resistant layer to prevent Ta etching in basic environment. Self-assembled monolayer (SAM) of 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanephosphonic acid (F-OPA) was formed on the surface of Ta. Several factors were explored to achieve high quality of SAM grown on Ta. The integrity of SAM was probed by water contact angle measurement, XPS, FTIR and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Once fully-packed SAM of F-OPA was achieved, it was then tested against concentrated alkaline solution at room temperature. We found that F-OPA was able to resist basic solution at concentration as high as 35% w/v. This finding would be greatly beneficial for researches in selective etching in microelectronics industries”

The second part of the report will explain the use of surface attachment of amino-terminated SAM on the surface of halloysite nanotubes and used as the support structures for CO₂ sensing. The abstract that will be submitted for publication will be read, as follows.

“Alteration of the surface by self-assembled monolayer (SAM) has emerged as the excellent strategy to tune the surface of the materials for interested applications. This paper describe the fabrication of plate electrode by selective modification of the outer surface of halloysite nanotubes (HNTs) with 3-aminopropyl triethoxysilane for CO₂ detection. This ammonium surface functionalized HNTs has been revealed to selectively capture and release CO₂, permitting for the measurement of the amount of CO₂ by electrochemical impedance spectroscopy. We found that the proton conductivity of SAM-

modified HNTs was dropped upon CO₂ binding within 3 minutes. Further measurements of cycling CO₂ adsorption and desorption revealed that this modified material can be reused by heating at low temperature within 30 minutes. Current efforts are being made to correlate the percentage of CO₂ in the gas mixture and proton conductance of surface modified HNT. The results we demonstrate here offer a new path to produce a low-priced material for CO₂ electrochemical sensor.”

Project Code : TRG5880234

Project Title : การศึกษาการเกาะตัวของสารประกอบอินทรีย์จำพวกกรดบนโลหะคอปเปอร์ เพื่อป้องกันการกัดกร่อนและเพื่อการศึกษาการถ่ายทอดอิเล็กตรอนระหว่างโลหะนี้กับ ตัวรับอิเล็กตรอน

Investigator : ดร. ไชยา ประสิทธิ์ชัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail Address : fscicyp@ku.ac.th or chaiya.pr@ku.th

Project Period : 2 ปี

Keywords : Corrosion, self-assembled monolayer, EIS

เนื้อหางานวิจัยประกอบด้วย วัตถุประสงค์ วิธีทดลอง ผลการทดลอง สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต:

ความสำคัญ / ความเป็นมา

การเกาะตัวของสารประกอบอินทรีย์บนพื้นผิวโลหะหรือสารประกอบพอลิเมอร์หลายชนิดส่งผลให้ลักษณะทางกายภาพหรือไฟฟ้าที่พื้นผิวของสารประกอบนั้นเปลี่ยนไป เช่นการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อป้องกันการกัดกร่อนนั้นสามารถถูกทำได้โดยการสร้างself-assembled monolayer (SAM) ของสารประกอบอินทรีย์บางตัวบนพื้นผิวของโลหะ SAMเป็นโครงสร้างสองมิติที่เกิดจากการเกาะกันของสายไฮโดรคาร์บอนที่มีความเป็นระเบียบสูงสายไฮโดรคาร์บอนนี้ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ปลายด้านหนึ่งสำหรับใช้เกาะบนพื้นผิวด้วยการสร้างพันธะโควาเลนต์และปลายอีกด้านหนึ่งจะมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้และเป็นตัวแสดงคุณสมบัติของ SAMด้วยเหตุนี้จึงมีการใช้ประโยชน์ของ SAM อย่างแพร่หลายเมื่อต้องการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของพื้นผิวที่ต้องการ คุณสมบัติหนึ่งที่มีความสำคัญคือคุณสมบัติในการกันน้ำ (water repellent) ซึ่งเป็นที่ต้องการในหลายอุตสาหกรรมเช่นอุตสาหกรรมสารเคลือบกระจก อุตสาหกรรมสีทาบ้านหรือยานพาหนะต่างๆผลิตภัณฑ์กันฝุ่นและสารเคลือบกันน้ำ เป็นต้น

SAM ถูกค้นพบว่าสามารถเกาะบนพื้นผิวของโลหะโดยเฉพาะเหล็กได้ในปีโดย Gawalt และคณะ[Raman, 2006, #1] ต่อมานักวิจัยจึงได้นำ SAM มาเคลือบบนเหล็กและเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อป้องกันน้ำและการกัดกร่อน[Cieslik, 2011 #2; Wang, 2013 #3; Wang, 2013 #4] โดยสายโซ่ที่มีประสิทธิภาพในการกันน้ำมากที่สุดคือสายโซ่แบบที่มีฟลูออรีนเกาะอยู่[Lecollinet, 2009 #5] ความสามารถในการกันน้ำได้ของ SAM ขึ้นอยู่กับความเกาะกันแน่นของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและฟลูออรีนบนปลายสายโซ่โดยทั่วไป SAMจะเกิดปฏิกิริยากับออกไซด์ของเหล็กที่พื้นผิวเกิดเป็นพันธะระหว่างพื้นผิวและสายโซ่ SAM แต่ยังไม่มีการวิจัยใดที่สามารถบอกได้แน่ชัดว่าเหตุใดฟลูออรีนจึงมีประสิทธิภาพดีที่สุดในการกันน้ำและการทนต่อการกัดกร่อนหากเปลี่ยนเป็นสารที่อยู่ในหมู่เดียวกันเช่น คลอรีนกลับทำให้ประสิทธิภาพแย่งลงซึ่งหากสามารถอธิบายเหตุผลได้เราจะมีแนวทางในการพัฒนาและดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่เพื่อเพิ่มสมบัติการป้องกันน้ำและการกัดกร่อนได้ดีขึ้น

กรดอินทรีย์ที่มีลักษณะของสายคาร์บอนเดี่ยวที่มีความยาวมากเกินกว่า 6 อะตอมขึ้นไปเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวที่เป็นโลหะจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีและสร้างพันธะระหว่างพื้นผิวกับกรดนั้นๆ ในสภาวะที่เหมาะสม กรดหลายๆโมเลกุลนี้จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลซึ่งกันและกัน เหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างเครือข่ายที่มีแรงยึดติด 2 ทิศทางในทางตัดขวางและทางขนานเกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางๆของสารอินทรีย์ขนาดความหนาไม่เกิน 2-3 นาโนเมตร และยังทำให้คุณสมบัติทางพื้นผิวของโลหะจะแปรเปลี่ยนไปหลังจากที่แผ่นฟิล์มนี้ถูกสร้างขึ้นแล้ว โดยทั่วไปแล้วความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) จะเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของโลหะและทำให้โมเลกุลของน้ำไม่สามารถแทรกซึมเข้าไปทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้ ความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มบางๆที่สร้างขึ้นมานี้ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันของกรดอินทรีย์ ซึ่งอาจเป็นหมู่คาร์บอซิลิก หมู่ฟอสฟิริก หรือหมู่ไทออล โดยในงานวิจัยนี้จะใช้หัวของ SAM เป็นหมู่คาร์บอซิลิก ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ใช้อย่างแพร่หลายในการยึดติดกับพื้นผิวโลหะ

มีรายงานการทดลองบางชิ้นเสนอว่าฟิล์มบางๆที่เกิดจาก SAM ของสายโซ่คาร์บอนมีประสิทธิภาพสูงในการขับไล่น้ำไม่ให้มาสัมผัสบนพื้นผิวได้ แต่ไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดของการสร้างฟิล์มดังกล่าวว่าความยาว, ลักษณะของสายคาร์บอน และเหตุผลที่เลือกสายคาร์บอนดังกล่าวเพราะอะไร ตลอดจนยังไม่มีผลรายงานใดๆว่าความแข็งแรงของฟิล์มลดลงหรือเพิ่มขึ้นหรือไม่เมื่อสายคาร์บอนนี้มีขนาดสั้นลง งานวิจัยนี้จะเน้นการศึกษาประสิทธิภาพการกันน้ำ (ซึ่งจะบอกความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อน) ของ SAM ที่มาจากสาย fluoroalkyl chain บนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิม เทียบกับสายโซ่ที่มีปลายเป็นอะตอมคลอรีน เพื่อใช้เปรียบเทียบและแสดงถึงปัจจัยสำคัญที่ทำให้สายโซ่ที่เป็นฟลูออรีนจึงสามารถกันน้ำได้ดี เพื่อนำเอาความรู้ไปใช้พัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำและการกัดกร่อน โดยในการทดลองส่วนแรกจะใช้ระเบียบวิธีทางคอมพิวเตอร์มาช่วยศึกษาโครงสร้าง การเรียงตัวกันและสมบัติการกันน้ำของ SAM ที่มีปลายเป็นฟลูออรีนและคลอรีนผลการทดลองที่ได้จากระเบียบวิธีทางคอมพิวเตอร์จะถูกนำไปทดลองจริงในห้องปฏิบัติการทดสอบ

งานวิจัยเกี่ยวกับ SAM เริ่มขึ้นตั้งแต่ประมาณปี ค.ศ.1940 แต่ทว่าเริ่มได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เมื่อเทคนิคในการวิเคราะห์ในระดับพื้นผิวเริ่มก่อตัวขึ้นในช่วงประมาณปี ค.ศ.1970 ซึ่งก่อให้เกิดความเข้าใจอย่างมากขึ้นในส่วนของการเกิด และอันตราย

กิริยาของ SAM บนพื้นผิวที่สนใจ { Ulman, 1996 #6; DiBenedetto, 2009 #7 ; Van Alsten, 1999 #8} ในเริ่มต้นนั้น SAM ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในด้านการปรับปรุงพื้นผิวของโลหะ {Kaur, 2013 #9; Liu, 2009 #10; Ma, 2003 #11; Roberts, 2008 #12; Rogers, 2001 #13} หมู่ฟังก์ชันของ SAM ที่นิยมใช้ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันที่มีโลหะของกัมมันตอยู่หัว เนื่องจากกัมมันตสามารถยึดเกาะกับโลหะในหลายชนิดได้ดี {DiBenedetto, 2009 #7; Hutt, 2005 #14 } การนำไปใช้งานของ SAM บนโลหะนี้โดยส่วนใหญ่จะเกี่ยวกับควบคุมขนาดของอนุภาคให้อยู่ในขนาดที่เหมาะสม และการนำไปตรวจคุณภาพของสารจำเพาะ(sensor) ของโมเลกุลของสารประกอบที่สนใจ { Lin, 2012 #15; Cui, 2001 #16}

ในงานวิจัยนี้จะเลือกศึกษาถึงปัจจัยและการนำไปใช้ประโยชน์ของการรวมตัวของสารประกอบอินทรีย์บนพื้นผิวสองชนิด

- 1) การรวมตัวของกรดอินทรีย์ที่มีปลายหางเป็นหมู่อนุพันธ์ของธาตุ F บนโลหะโดยศึกษาถึงปัจจัยในการเกิดและการสร้างฟิล์มแข็งแรงซึ่งเกิดจากเกาะรวมตัวของกรดอินทรีย์ที่มีปลายหางเป็นหมู่อนุพันธ์ของธาตุ F ดังกล่าว โดยผลงานวิจัยพบว่าฟิล์มดังกล่าวจะผลักดันโมเลกุลของน้ำให้ห่างออกไปจากพื้นผิวประมาณ 2-3 นาโนเมตรซึ่งเป็นระยะห่างที่เพียงพอต่อการป้องกันไม่ให้น้ำเข้ามาใกล้กร่อนพื้นผิว
- 2) การรวมตัวของกรดอินทรีย์ที่มีปลายหางเป็นหมู่อนุพันธ์อะมิโนบนพื้นผิวของสารประกอบรูพรุนฮาโลไฮไดรด์นาโนทิวป์เพื่อใช้ประโยชน์ในการดักจับและตรวจวัดปริมาณก๊าซ CO₂ ในอากาศผสมโดยอาศัยการวัดปริมาณของการนำไฟฟ้าโปรตอนที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งผลของงานวิจัยดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัด CO₂ ได้ที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุดถึง 0.5 %v/v และสามารถประยุกต์ให้เข้า

เอกสารอ้างอิง

- (1) Raman, A.; Dubey, M.; Gouzman, I.; Gawalt, E. S. *Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS316L*. *Langmuir* **2006**, *22*, 6469- 6472.
- (2) Cieslik, M.; Engvall, K.; Pan, J.; Kotarba, A. *Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material*. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 296-301.
- (3) Wang, H.-r.; Xiao, Z.; Qu, J.-e.; Yang, H.-w.; Cao, Z.-y.; Guo, X.-p. *A Comparison Study on Corrosion Resistance of 430 Stainless Steel Surfaces Modified by Alkylsilane and Fluoroalkylsilane SAMs*. *Journal of Iron and Steel Research, International* **2013**, *20*, 75-81.
- (4) Wang, H.-r.; Jiang, Y.; Qu, J.-e.; Cao, Z.-y.; Liu, S.-b.; Guo, X.-p. *Adsorption and Corrosion Inhibition Performances of 1-Tetradecylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on 430 Stainless Steel Surface*. *Journal of Iron and Steel Research, International* **2013**, *20*, 93-98.
- (5) Lecollinet, G.; Delorme, N.; Edely, M.; Gibaud, A.; Bardeau, J. F.; Hindré, F.; Boury, F.; Portet, D. *Self-Assembled Monolayers of Bisphosphonates: Influence of Side Chain Steric Hindrance*. *Langmuir* **2009**, *25*, 7828-7835.
- (6) Ulman, A. *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533-1554.
- (7) DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications*. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1407-1433.
- (8) Van Alsten, J. G. *Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization, and Utility*. *Langmuir* **1999**, *15*, 7605-7614.
- (9) Kaur, I.; Zhao, X.; Bryce, M. R.; Schauer, P. A.; Low, P. J.; Katakly, R. *Modification of Electrode Surfaces by Self-Assembled Monolayers of Thiol-Terminated Oligo(Phenyleneethynylene)s*. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 431-440.
- (10) Liu, S.; Wang, W. M.; Brisenio, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Bao, Z. *Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications*. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1217-1232.
- (11) Ma, H. Y.; Yang, C.; Yin, B. S.; Li, G. Y.; Chen, S. H.; Luo, J. L. *Electrochemical characterization of copper surface modified by n-alkanethiols in chloride-containing solutions*. *Applied Surface Science* **2003**, *218*, 144-154.
- (12) Roberts, M. E.; Mannsfeld, S. C. B.; Queralto, N.; Reese, C.; Locklin, J.; Knoll, W.; Bao, Z. *Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 12134-12139.
- (13) Rogers, J. A.; Bao, Z.; Baldwin, K.; Dodabalapur, A.; Crone, B.; Raju, V. R.; Kuck, V.; Katz, H.; Amundson, K.; Ewing, J.; Drzaic, P. *Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 4835-4840.
- (14) Hutt, D. A.; Liu, C. *Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol*. *Applied Surface Science* **2005**, *252*, 400-411.

- (15) Lin, P.; Yan, F. *Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing*. *Advanced Materials* **2012**, 24, 34-51.
- (16) Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. *Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species*. *Science* **2001**, 293, 1289-1292.

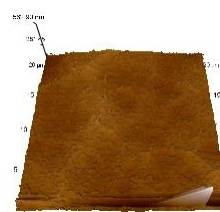
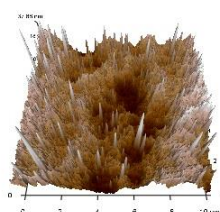
วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่ทำให้ทรานซิสเตอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นธาตุ F ซึ่งสามารถจัดเรียงตัวกันเป็น SAM ที่มีความสามารถในการกันน้ำและการกักกรองได้ดีเป็นอย่างดี
2. เพื่อเกิดการเรียนรู้และพัฒนาความเข้าใจในการทดลองงานด้านเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบสารตัวอย่างโลหะที่ถูกเคลือบด้วย SAM ในการป้องกันการกัดกร่อน
3. เพื่อศึกษาปัจจัยที่ทำให้ทรานซิสเตอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นกลุ่มอะมิโน ซึ่งสามารถจัดเรียงตัวกันเป็น SAM บนสารประกอบฮาโลไฮด์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนไปของค่าการนำไฟฟ้าโปรตอน
4. เพื่อประยุกต์ใช้สารประกอบฮาโลไฮด์ที่ผ่านการดัดแปลงเชิงพื้นผิวแล้วในการสร้างขั้วไฟฟ้าอย่างง่ายและราคาถูกจากเพื่อดักจับและตรวจวัดก๊าซ CO_2 ในของผสม
5. เพื่อส่งเสริมการเรียนรู้และทักษะในด้านการทดลองและกระบวนการตรวจสอบผลการทดลองด้วยเครื่องมือวัดแรงดึงผิว และเครื่องมือวัดคุณภาพของสารเคลือบบนพื้นผิว
6. เพื่อส่งเสริมและสร้างสรรค์การเรียนรู้ของนักวิจัยและผู้ช่วยนักวิจัยตลอดจนผู้ที่เกี่ยวข้องในด้านการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพ

ผลการวิจัย

ผลของการวิจัยแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ

ส่วนที่ 1 การศึกษาการสร้าง SAM ที่มีหมู่ปลายเป็นธาตุ F บนโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อนโดยจากการศึกษาพบว่าเมื่อสร้าง SAM ที่สมบูรณ์แล้วสามารถป้องกันการกัดกร่อนบนพื้นโลหะได้อย่างมีนัยยะสำคัญ โดยหลักฐานในตารางที่ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงค่าความขรุขระของพื้นผิวที่มีและไม่มี SAM ปกคลุม มีความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อผ่านการกัดกร่อนด้วยตัวทำละลายเบสแก่

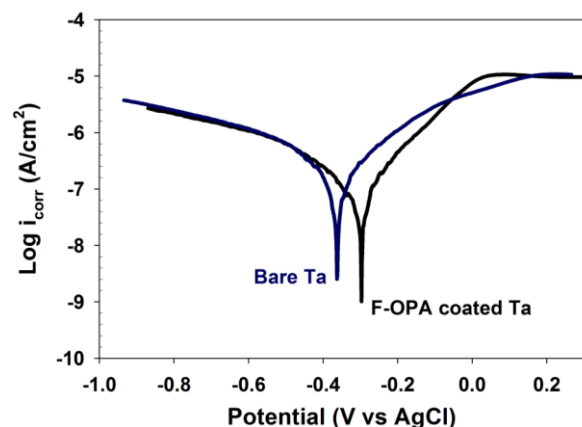


NaOH conc (%w/v)	R_a of Ta (nm)	R_a of F-OPA coated-Ta (nm)
0	0.5	0.4
15	0.5	0.4
30	N/A	0.5
35	N/A	0.7

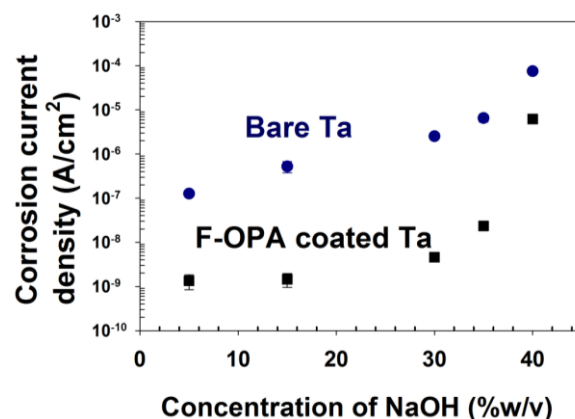
ตารางที่ 1 ผลของความขรุขระ (R_a) ที่ได้จากการวัดด้วย AFM บนพื้นผิวของ Ta ที่มี SAM และไม่มี SAM ปกคลุมหลังจากผ่านการกัดกร่อนด้วยตัวกัดกร่อนเบสที่ความเข้มข้นต่างๆ

โดยที่เมื่อเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อนบนโลหะที่มี SAM และไม่มี SAM จะพบถึงความต่างกันอย่างชัดเจนโดยเฉพาะ

อย่างยิ่งที่ความเข้มข้นของตัวกัดกร่อนต่ำๆ แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการป้องกันการเข้าถึงของน้ำ(และตัวกัดกร่อน) บนพื้นผิวจาก SAM ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

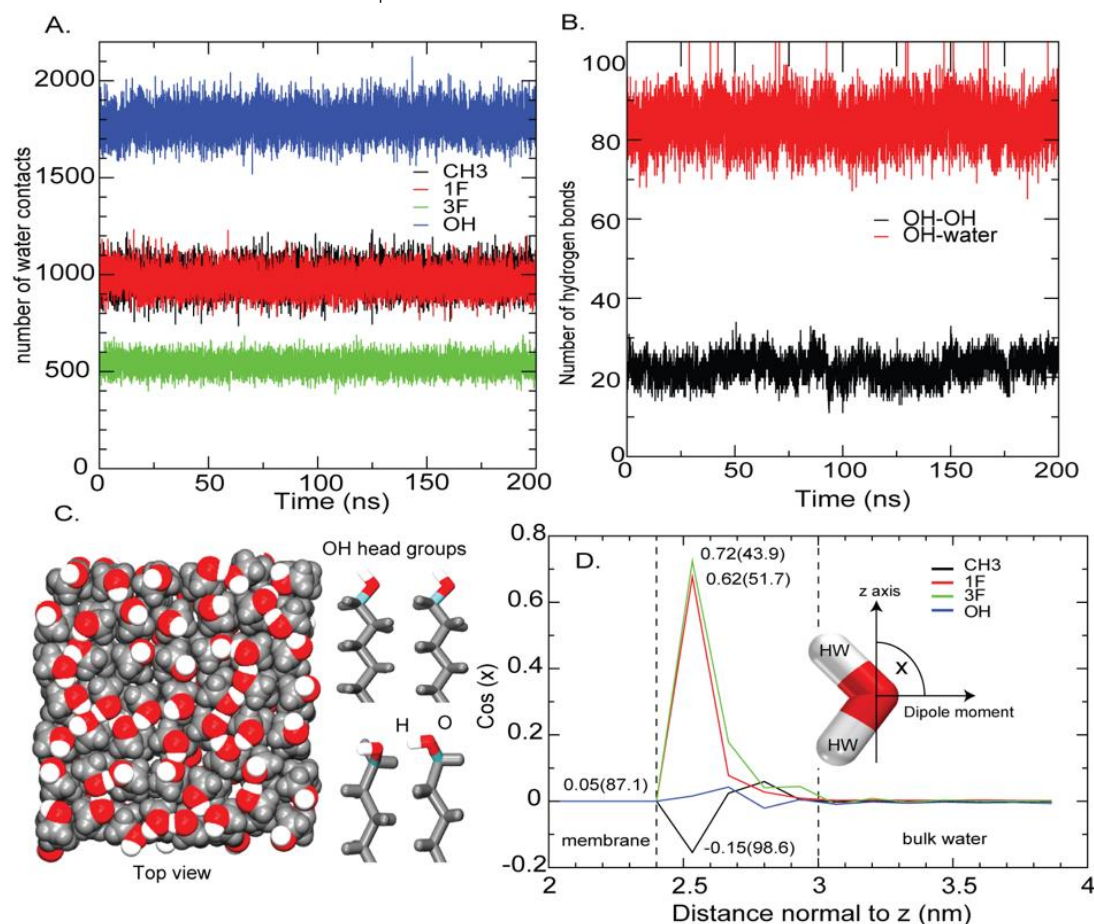


ภาพที่ 1 Anodic polarization curves of Ta in 35 wt % NaOH solution at 25°C



ภาพที่ 2 Corrosion current densities of Ta and F-OPA coated Ta in NaOH solutions at different concentrations

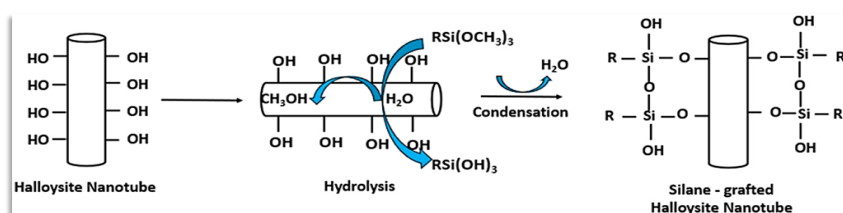
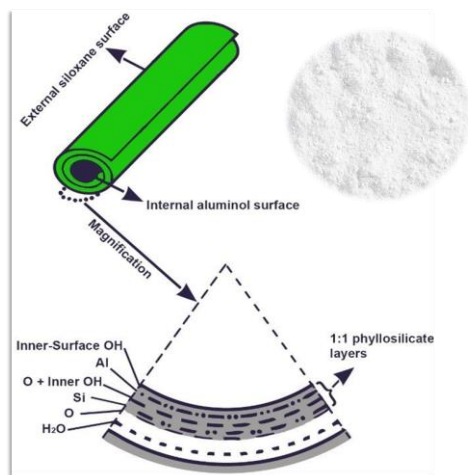
จากผลการทดลองดังกล่าวนำไปสู่การสืบค้นอย่างต่อเนื่องโดยใช้การคำนวณทางคอมพิวเตอร์เพื่ออธิบายถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น ผลสรุปอย่างย่อได้ความว่า โมเลกุลของน้ำ (และตัวกัดกร่อน) บนพื้นผิวที่มีธาตุ F เกาะกันอยู่อย่างหนาแน่นจะจัดเรียงตัวแบบใหม่โดยหันอะตอม H เข้าหาพื้นผิว ซึ่งการจัดเรียงดังกล่าวจะก่อให้เกิดแรงผลักระหว่างโมเลกุลส่งผลให้น้ำ “ลอย” อยู่บนพื้นผิวที่ระยะห่าง 2-3 นาโนเมตรส่งผลให้การเข้าถึงได้ของโมเลกุลน้ำลดลงและลดความสามารถของตัวกัดกร่อนในการเข้าถึงพื้นผิว



ภาพที่ 3 (A) Number of contacts between functional groups on a membrane with water molecules. (B) Average hydrogen bonds between adjacent OH head groups of a membrane (black) and OH groups with water molecules. A top view of OH membrane and

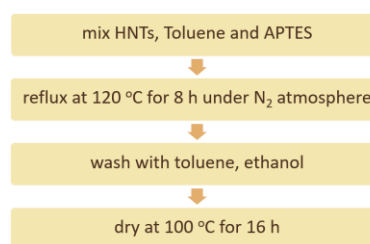
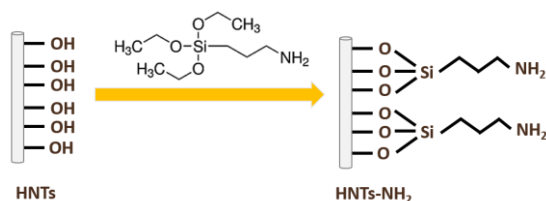
possible contacts of 2 OH head groups are shown in (C). (D) Orientations of interfacial water in all systems. $\cos(\alpha)$ is plotted as a function of distance from a membrane center normal to z axis. The angle (α) is calculated between the water dipole moment and the z axis.

ส่วนที่ 2 การรวมตัวของกรตอินทรีย์ที่มีปลายหางเป็นหมู่อนุพันธ์อะมิโนบนพื้นผิวของสารประกอบรูพรุนฮาโลไซด์นาโนทิวป์เพื่อใช้ประโยชน์ในการดักจับและตรวจวัดปริมาณก๊าซ CO_2 ในอากาศผสมโดยอาศัยการวัดปริมาณของการนำไฟฟ้าโปรตอน



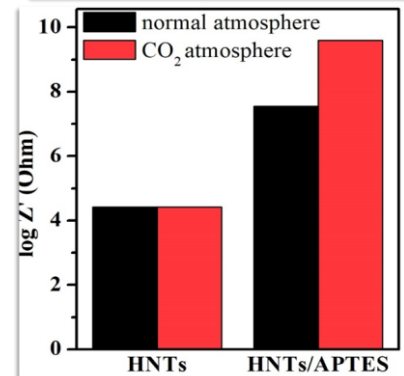
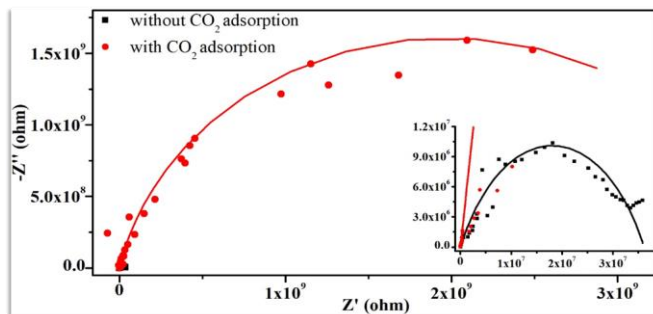
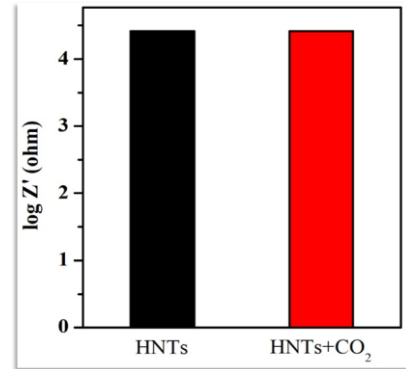
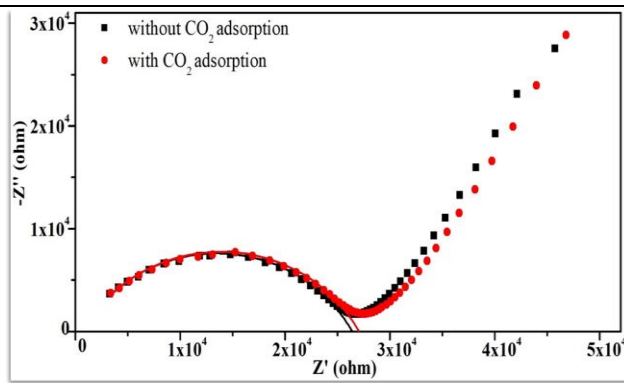
ภาพที่ 4 แสดงถึงลักษณะองค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบรูพรุนฮาโลไซด์นาโนทิวป์

ภาพที่ 5 แสดงถึงกระบวนการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของฮาโลไซด์นาโนทิวป์ด้วยสารประกอบจำพวก silane ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ใดๆที่ต้องการ



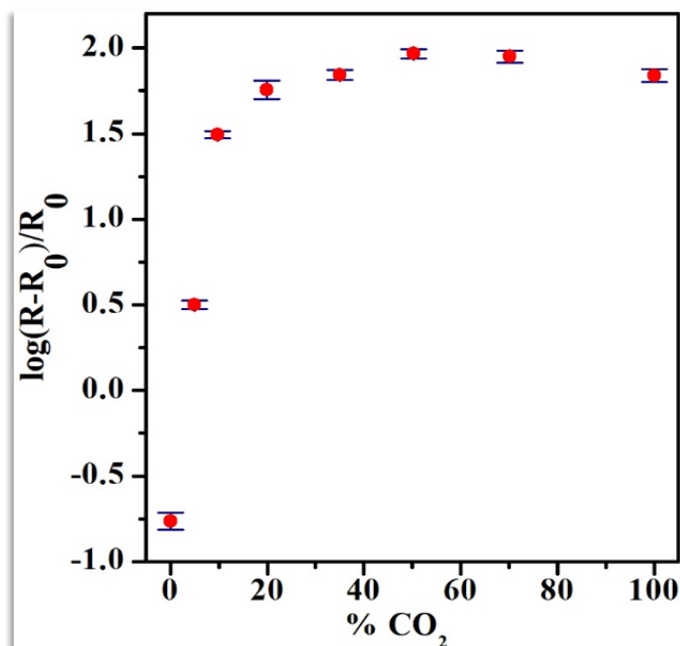
ภาพที่ 6 แสดงถึงขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของสารประกอบฮาโลไซด์ด้วย SAM ที่มีหมู่ปลายหางเป็นหมู่อะมิโน

หลังจากการปรับปรุงพื้นผิวค่าการนำไฟฟ้าโปรตอนหลังจากการดูดซับ CO_2 มีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยยะสำคัญระหว่างสารประกอบฮาโลไซด์บริสุทธิ์และสารประกอบฮาโลไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย SAM ที่มีปลายเป็นหมู่อะมิโน ซึ่งเป็นตัวชี้ชัดว่าการปรับปรุงพื้นผิวสามารถทำให้วัสดุที่ไม่มีความสามารถในการดักจับโมเลกุลจำเพาะใดๆ สามารถเลือกจับกับโมเลกุลที่ต้องการ (CO_2) ได้ดังแสดงในภาพที่ 7



ภาพที่ Z แสดงการเปรียบเทียบถึงค่าการนำไฟฟ้าโปรตอนที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเติมก๊าซ CO₂ ระหว่างสารประกอบฮาโลไซด์และสารประกอบฮาโลไซด์ที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวแล้วด้วยหมู่อะมิโน

โดยที่วัสดุดังกล่าวสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าอย่างง่ายในการตรวจวัดหาปริมาณของก๊าซ CO₂ ในของผสมได้โดยที่มีค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดอยู่ที่ 0.5 w/V โดยที่ราคาของการผลิตของขั้วไฟฟ้าจากวัสดุดังกล่าวมีราคาต่ำกว่า 15 บาท/ชิ้น ซึ่งเป็นราคาที่ต่ำกว่าเครื่องตรวจวัดที่จำหน่ายในท้องตลาดถึง 1,000 เท่า



ภาพที่ Z แสดงการเปรียบเทียบถึงค่าการนำไฟฟ้าโปรตอนที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเติมก๊าซ CO₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆกันของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนามาจากสารประกอบฮาโลไซด์ที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวแล้วด้วยหมู่อะมิโน

สรุปผลการทดลอง

ส่วนที่ 1 กรดอินทรีย์ที่มีธาตุ F ที่ปลายหางเป็นองค์ประกอบเมื่อเกิดการสร้าง SAM ที่สมบูรณ์แบบแล้วซึ่งยืนยันด้วยเทคนิคทางเคมี พื้นผิวและไฟฟ้าเคมีจะยับยั้งการแทรกซึมของน้ำ (และตัวกัฏกร่อน) เข้าไปสัมผัสพื้นผิวของโลหะได้เป็นอย่างดี กระบวนการคำนวณทางคอมพิวเตอร์พบว่า SAM ที่มีหมู่ F เป็นองค์ประกอบดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลของน้ำมีการจัดเรียงตัวโดยหันอะตอม H เข้าสู่พื้นผิวและส่งผลให้โมเลกุลของน้ำลอยอยู่เหนือพื้นผิวและไม่สามารถแทรกซึมเข้าไปสัมผัสผิวของโลหะได้

ส่วนที่ 2 การปรับปรุงพื้นผิวของสารประกอบฮาโลไฮด์ด้วย amino-terminated SAM สามารถดักจับและปลดปล่อยก๊าซ CO_2 ได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่เราพบว่าปริมาณการนำไฟฟ้าโปรตอนจะลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญหลังจากดูดซับ CO_2 โดยที่การลดลงดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณของก๊าซ CO_2 และไม่ขึ้นก๊าซชนิดอื่นในของผสม หลักการดังกล่าวสามารถนำไปใช้ในการผลิตตัวตรวจวัด CO_2 ที่มีความถูกต้องและราคาถูกได้ในอนาคต

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

-กำลังนำส่งเพื่อการตีพิมพ์ในวารสาร ACS Applied Nano Materials ด้วยลักษณะเนื้อหาและรูปแบบที่คล้ายคลึงกันกับเอกสารแนบหมายเลข 4 โดยทั้งนี้ผู้วิจัยจะแจ้งให้สกว. ทราบทันทีเมื่อได้รับการตอบรับใดๆจากทางวารสาร
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ มีการเสริมสร้างนักวิจัยรุ่นใหม่และผลิตบัณฑิตในระดับบัณฑิตศึกษาที่มีประสบการณ์ทางไฟฟ้าเคมีและการปรับปรุงพื้นผิววัสดุให้มีลักษณะที่ก่อให้เกิดประโยชน์
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

-กำลังนำส่งเพื่อการตีพิมพ์ในวารสาร ACS Applied Nano Materials
-ผลงานวิจัยนำส่งเข้าประชุมเชิงวิชาการ 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ณ เมือง Durban สาธารณรัฐแอฟริกาใต้ ระหว่างวันที่ 4-9 สิงหาคม 2562



WWW.PACCON2019.ORG

PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE **2019**

TOGETHER FOR THE BENEFIT OF MANKIND
February 7 - 8, 2019 | BITEC, Bangkok, Thailand



Electrochemical sensor of CO₂ based on surface modification of halloysite nanotube

Orrapa Cheycharoen, Kannika Jeamjumnunja, Chaiya Prasittichai*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*E-mail: fscicyp@ku.ac.th or chaiya.pr@ku.th

Abstract:

Alteration of the surface by self-assembled monolayer (SAM) has emerged as the excellent strategy to tune the surface of the materials for interested applications. This paper describe the fabrication of plate electrode by selective modification of the outer surface of halloysite nanotubes (HNTs) with 3-aminopropyl triethoxysilane for CO₂ detection. This ammonium surface functionalized HNTs has been revealed to selectively capture and release CO₂, permitting for the measurement of the amount of CO₂ by electrochemical impedance spectroscopy. We found that the proton conductivity of SAM-modified HNTs was dropped upon CO₂ binding within 3 minutes. Further measurements of cycling CO₂ adsorption and desorption revealed that this modified material can be reused by heating at low temperature within 30 minutes. Current efforts are being made to correlate the percentage of CO₂ in the gas mixture and proton conductance of surface modified HNT. The results we demonstrate here offer a new path to produce a low-priced material for CO₂ electrochemical sensor

1. Introduction

Carbon dioxide (CO₂) is a colorless gas found around 0.04 %v in air. It is mostly produced by aerobic organisms respiration, organic materials decomposition, combustion and sugars fermentation. There is a correlation between the amount of man-made CO₂ in atmosphere and the rising global temperature. Recently, World Meteorological Organization (WMO) reports the alarming concentration of CO₂ in the atmosphere at 405.5 ppm and project to increase annually in this century.¹

Health-wise, high level of CO₂ in blood and respiratory system leads to sudden unconscious or hearth failure. Hence, monitoring the level of CO₂ in the body is essential, especially for an active person or athlete. Current CO₂ sensors in the market generally use non-dispersive infrared spectroscopy (NDIR) as a detection method.² However, it requires expensive equipment and is easily interfered by other chemical components. Therefore, the development of cheap yet accurate CO₂ sensor needs a new sensible materials and reliable methods.

Halloysite is aluminosilicates mineral clay in kaolin group with nanotubular structure that consists of external siloxane (Si-O-Si)

surface and internal aluminol (Al-OH) surface.³ These surfaces are chemically active and could be altered to serve in several applications. As a result, halloysite has been studied in various field such as drug carrier and delivery tissue regeneration and environmental.⁴

In this work, we selected a silane coupling agent to modify the surface of halloysite 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) was selected to form self-assemble monolayer (SAM) on the surface of halloysite. We chose this SAM to modify the surface of HNTs since there are several reports indicating the ability to capture CO₂ at room temperature.⁵⁻⁸ The surface characterization was performed using scanning electron microscope (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) and Thermogravimetric analysis (TGA). The modified halloysite was fabricated into plate electrode for CO₂ detection. The conductivity of material was measured using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). We found that the proton conductivity of SAM-modified HNTs was dropped upon CO₂ binding.



2. Materials and Methods

2.1 Materials and chemicals

Halloysite nanoclay and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) were purchased from Sigma-Aldrich. Ethanol and hydrochloric acid were obtained from Carlo Erba. Toluene was purchased from Emsure. Conductive Epoxy was purchased from Chemtronics Deionized water, Nickle foam, and Copper wire was received from Kasetsart University. All chemicals were used A.R. grade without further purification.

2.2 Preparation of modified halloysite

First, Halloysite nanoclay (HNTs) was added into round bottom flask and purged with nitrogen gas for 20 minutes. Then, toluene was injected to flask. The mixture solution was continuously stirred under nitrogen atmosphere and heated with an oil bath. APTES was injected into the flask. The reaction mixture was kept at 120 °C for 8 h. The mixture solution was washed with toluene, ethanol and dilute HCl solution for three times, respectively. After that the product, marked as APTES/HNTs, was dried at 100 °C for 16 hr. APTES/HNTs appeared as white powder.

2.3 Preparation of the halloysite and modified halloysite plate electrodes:

Halloysite and modified halloysite was mashed with mortar and pestle. After that, the powder was compressed into plate using hydraulic pressure and KBr pallet holder with nickel foam. Conductive epoxy was used to connect copper wire onto nickel foam at both side of the plate. Each plate was heated in oven for 30 min at 70°C to dry the conductive epoxy.

2.4 Electrochemical measurement

Electrochemical impedance spectroscopy was used to measure the conductivity changing of halloysite and modified halloysite plate. EIS data was collected over a frequency range of 1-10⁶ Hz, with a 20 mV AC perturbation. EIS was performed without applying voltage.

3. Results & Discussion

3.1 Characterization of halloysite and modified halloysite

The morphology of halloysite and modified halloysite were performed using scanning electron microscope (SEM) as shown in Figure 1. In Figure 1a, halloysite exhibit a hollow nanotubular structure, similarly to the morphology of modified halloysite, as displayed in Figure 1b. This reveals that modification method of APTES onto halloysite surface does not destroy the structure of halloysite.

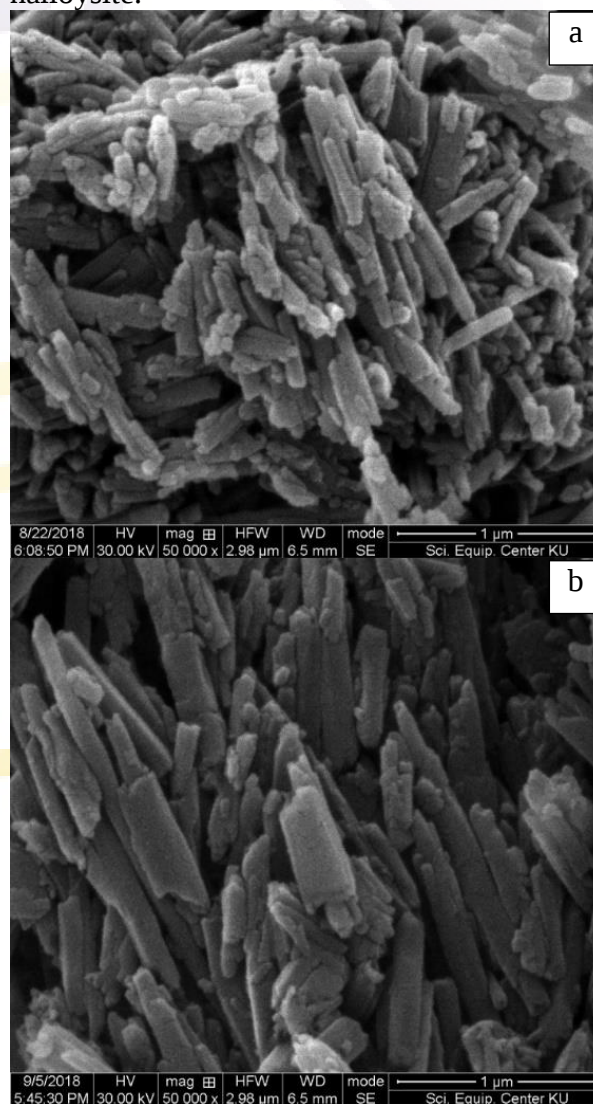


Figure 1 SEM image of (a) halloysite and (b) modified halloysite



WWW.PACCON2019.ORG

PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE **2019**

TOGETHER FOR THE BENEFIT OF MANKIND
February 7 - 8, 2019 | BITEC, Bangkok, Thailand



Figure 2 shows EDS spectrum of halloysite and modified halloysite. After modification, the additional peak of elemental N appears from amine-terminated of APTES, confirming a successful grafting of APTES onto halloysite surface. Thermogravimetric analysis is used to determine the thermal stability of materials.

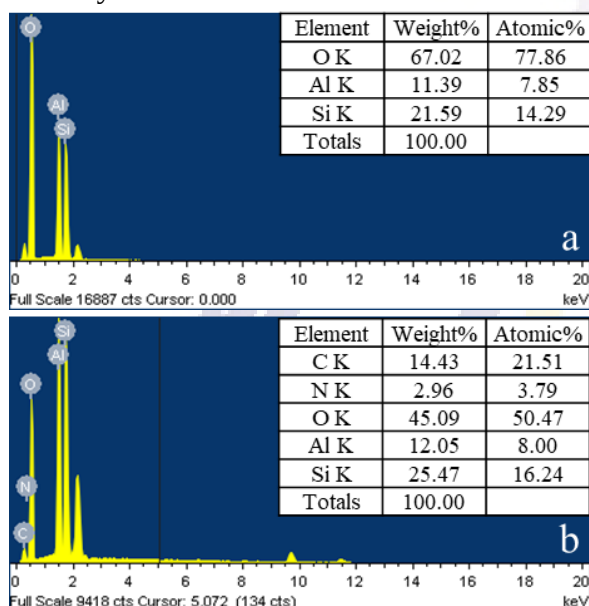


Figure 2 EDS spectra of (a) halloysite and (b) modified halloysite.

TGA curves of HNTs and APTES/HNTs at various concentrations are shown in Figure 3. Unmodified HNTs curve shows two step of weight losses. The first step loss at 30-150 °C is assigned to the desorption of water from HNTs surface. Second step occurs above 350 °C from dihydroxylation of Al-OH and Si-OH of HNTs.^{5, 9-11} TGA curves of APTES/HNTs were observed an additional step weight loss at 200-350 °C. This can be attributable to decomposition of aminosilane grafted on HNTs surface. Step weight loss over 350 °C is assigned for a loss of dihydroxylation of AlOH and SiOH group of HNTs and additional organic decomposition of the silane grafted onto HNT.^{9, 12, 13}

3.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement

An EIS was used to measure proton conductivity of halloysite and modified halloysite. Each plate was placed in oven dry

at 75°C for 20 minutes and cool down to room temperature prior to EIS measurement

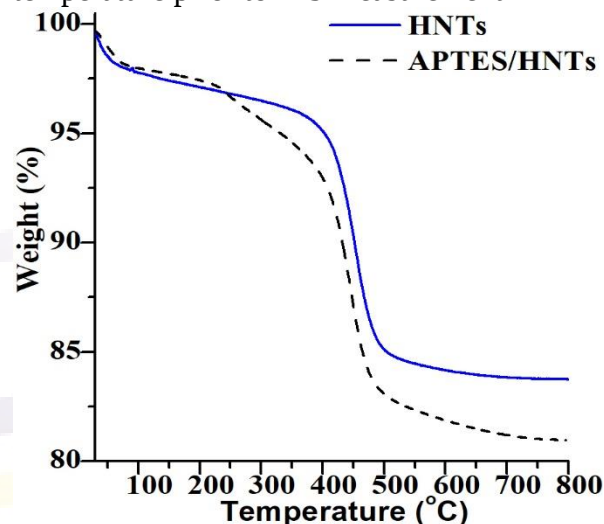


Figure 3 Thermogravimetric analysis curves of HNTs and APTES/HNTs

In Figure 4, the resistance of HNTs is approximately 10,000 ohm. After modification, the resistance increases to approximately 180,000 ohm. We believe that the change of hydroxyl group from water on HNTs surface to amino-silane from APTES is responsible for the major drop in proton conductivity.

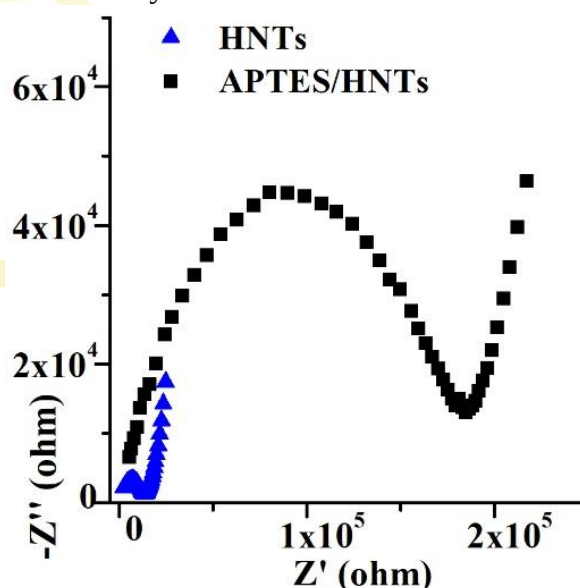


Figure 4 Nyquist plots of EIS plots of HNTs and APTES/HNTs

When a plate electrode is exposed to CO₂ with a rate of 100 ml/min, the proton conductivity of ammonium surface



functionalized HNTs significantly drop, as shown in Figure 5. We believe CO_2 bind with amine-terminated on HNT surface and obstruct the proton hopping ability, resulting in a drop of proton conductivity. The relative change in resistance of APTES/HNTs versus amount of CO_2 (displayed in CO_2 adsorption time) was shown in Figure 6.

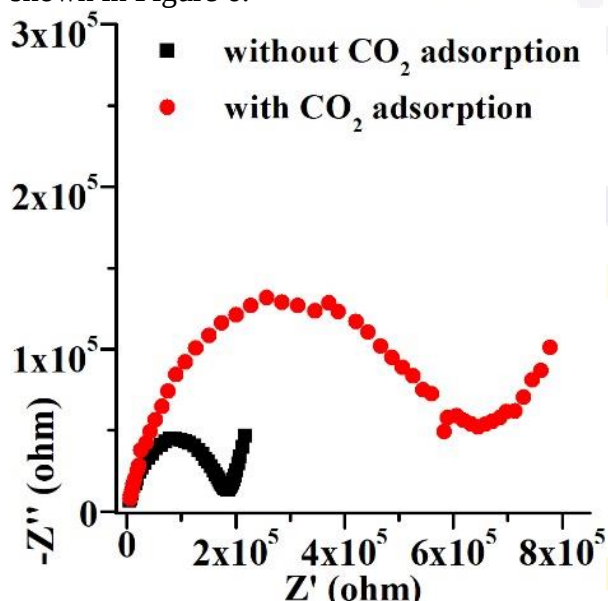


Figure 5 Nyquist plots of EIS plots of APTES/HNTs with and without CO_2 adsorption

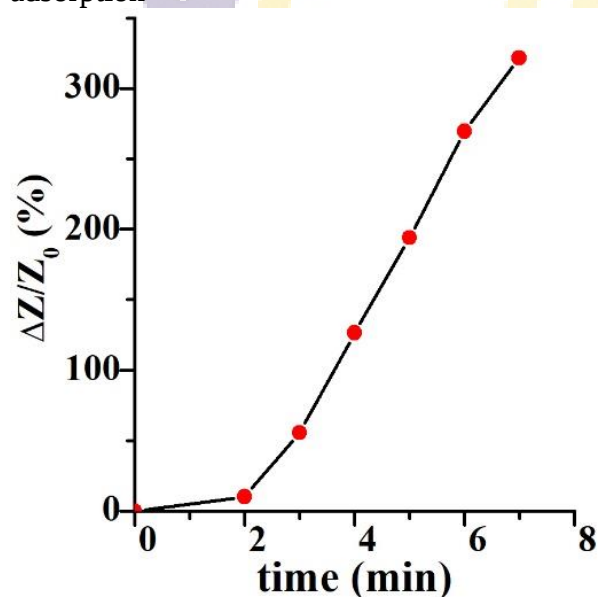


Figure 6 Plot of relative change in impedance versus CO_2 adsorption time

Work is undergoing to correlate the proton conductivity with percentage of CO_2 in a gas mixture. Regardless, we have shown that APTES/HNTs plate could adsorb CO_2 and illustrate the alteration of proton conductivity within minutes. In addition, we show that this plate electrode could be re used for several times. Figure 7 shows the reversible plot of increase and decrease of resistance value after some moderation to the plate electrode.

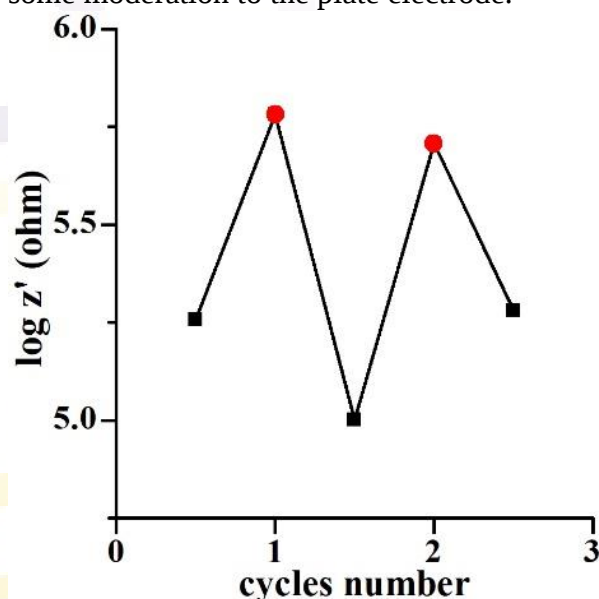


Figure 7 Plot of cycles number versus $\text{Log } Z'$ which system without (■) and with (●) CO_2 adsorption

4. Conclusion

The modified halloysite were capable of capture and release CO_2 at low temperature. We found that the proton conductivity of SAM-modified HNTs was dropped upon CO_2 binding. This fundamental concept could then be used for a fabrication of a low-priced material for CO_2 electrochemical sensor.

Acknowledgements

This work receives financial support from Kasetsart University Research and development institute (KURDI) and a partial funding support from the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC). The facilities support from the Department of



WWW.PACCON2019.ORG

PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE **2019**

TOGETHER FOR THE BENEFIT OF MANKIND
February 7 - 8, 2019 | BITEC, Bangkok, Thailand



Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok.

References

1. AFP, Greenhouse gas levels in atmosphere hit new high: UN. 2018.
2. Hodgkinson, J.; Smith, R.; Ho, W. O.; Saffell, J. R.; Tatam, R. P., Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μ m in a compact and optically efficient sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 186, 580-588.
3. Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F., Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science* **2015**, 112-113, 75-93.
4. Massaro, M.; Cavallaro, G.; Colletti, C. G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Noto, R.; Riela, S., Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release. *Journal of Materials Chemistry B* **2018**, 6 (21), 3415-3433.
5. Jana, S.; Das, S.; Ghosh, C.; Maity, A.; Pradhan, M., Halloysite Nanotubes Capturing Isotope Selective Atmospheric CO₂. *Scientific Reports* **2015**, 5, 8711.
6. Pinto, M. L.; Mafra, L.; Guil, J. M.; Pires, J.; Rocha, J., Adsorption and Activation of CO₂ by Amine-Modified Nanoporous Materials Studied by Solid-State NMR and ¹³CO₂ Adsorption. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (6), 1387-1395.
7. Vilarrasa-García, E.; Cecilia, J. A.; Santos, S. M. L.; Cavalcante, C. L.; Jiménez-Jiménez, J.; Azevedo, D. C. S.; Rodríguez-Castellón, E., CO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 187, 125-134.
8. Wang, L.; Ma, L.; Wang, A.; Liu, Q.; Zhang, T., CO₂ Adsorption on SBA-15 Modified by Aminosilane. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, 28 (9), 805-810.
9. Carli, L.; Daitx, T.; Soares, G.; Crespo, J.; Mauler, R., The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science* **2013**, 87, 311-319.
10. Li, H.; Zhu, X.; Xu, J.; Peng, W.; Zhong, S.; Wang, Y., The combination of adsorption by functionalized halloysite nanotubes and encapsulation by polyelectrolyte coatings for sustained drug delivery. *RSC Advances* **2016**, 6 (59), 54463-54470.
11. Yuan, P.; Southon, P. D.; Liu, Z.; Green, M. E. R.; Hook, J. M.; Antill, S. J.; Kepert, C. J., Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (40), 15742-15751.
12. Raji, M.; Mekhzoum, M. E. M.; Rodrigue, D.; Qaiss, A. e. k.; Bouhfid, R., Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* **2018**, 146, 106-115.
13. Sahiner, N.; Sengel, S. B., Environmentally benign halloysite clay nanotubes as alternative catalyst to metal nanoparticles in H₂ production from methanolysis of sodium borohydride. *Fuel Processing Technology* **2017**, 158, 1-8.