

การปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์โดยใช้เส้นลวดความร้อนโดยวิธี CVD  
Growth of Carbon Nanotubes Using Hot-Filament Enhanced CVD Technique



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน... 61511  
วัน,เดือน,ปี... 1.8.ค.ศ. 2549

b.....  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2547

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยใช้เส้นลวดความร้อนโดยวิธี CVD  
Growth of Carbon Nanotubes Using Hot-filament Enhanced CVD Technique



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2547

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาโทชั้นปีการศึกษา 2547

ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เรื่อง การปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์โดยใช้เส้นลวดความร้อนโดยวิธี CVD

Growth of Carbon Nanotubes Using Hot-filament Enhanced CVD Technique

ผู้จัดทำ

นาย ณัฐวุฒิ หาญสันเทียะ 45015232



(ดร.สุรัชย์ ชัยสิทธิ์ศักดิ์)

อาจารย์ที่ปรึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์ปีการศึกษา 2547

ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เรื่อง การปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยใช้เส้นลวดความร้อนโดยวิธี CVD

Growth of Carbon Nanotubes Using Hot-filament Enhanced CVD Technique

ผู้จัดทำ

นาย ณัฐวุฒิ หาญสันเทียะ 45015232

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.สุริชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Growth of Carbon Nanotubes Using Hot-filament Enhanced CVD Technique

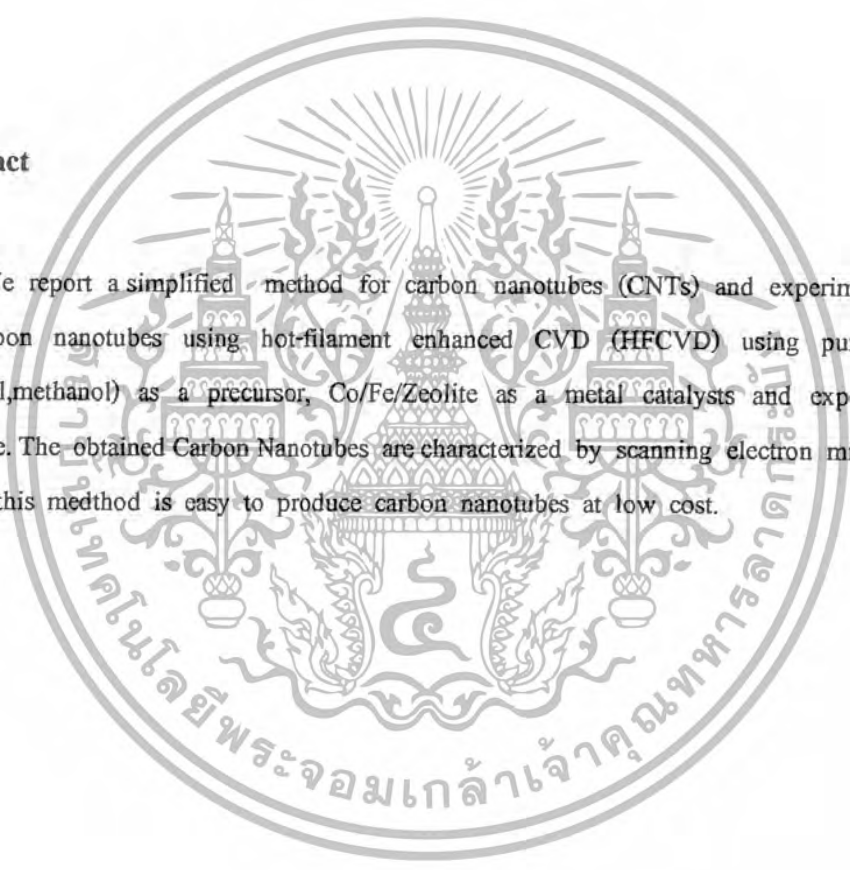
Mr.Natawut Hansuntia

Dr.Sutichai Chaisitsak (Advisor)

Educational Year 2004

## Abstract

We report a simplified method for carbon nanotubes (CNTs) and experiment the synthesis of carbon nanotubes using hot-filament enhanced CVD (HFCVD) using pure alcohol vapor (ethanol, methanol) as a precursor, Co/Fe/Zeolite as a metal catalysts and experimented at low pressure. The obtained Carbon Nanotubes are characterized by scanning electron microscopy (SEM). Using this method is easy to produce carbon nanotubes at low cost.



# การปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยใช้เส้นลวดความร้อนโดยวิธี CVD

นาย ณัฐวุฒิ หาญตันเทียบะ

ดร.สุริชัช ชัยสิทธิ์ศักดิ์ (อาจารย์ที่ปรึกษา)

ปีการศึกษา 2547

## บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการแสดงวิธีที่ง่าย- สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งเป็นการทดลองการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี Hot-Filament Enhanced CVD (HFCVD) โดยการใช้ Alcohol บริสุทธิ์ (Ethanol, Methanol) เป็นสารเริ่มต้น โดยให้ Co/Fe/Zeolite เป็น Catalysts โดยได้ทำการทดลองที่ความดันที่บรรยากาศต่าง ๆ จากนั้นนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ ไปตรวจสอบคุณสมบัติต่าง ๆ โดยใช้ SEM (Scanning electron microscopy) ซึ่งวิธีการนี้สามารถทำได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายไม่สูง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1 บทนำ	1
แนวคิดในการทำปฏิกิริยานิพนธ์	1
วัตถุประสงค์ในการทำปฏิกิริยานิพนธ์	1
บทที่ 2 ทฤษฎีเกี่ยวกับคาร์บอนนาโนทิวบ์	2
2.1 ประวัติที่มาของคาร์บอนนาโนทิวบ์	2
2.2 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์	2
2.3 พื้นฐานเบื้องต้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์	4
บทที่ 3 วิธีการสังเคราะห์และการนำไปประยุกต์ใช้งาน	13
3.1 การสังเคราะห์ Carbon Nanotube	13
3.1.1 วิธี Arc discharge	13
3.1.2 วิธี Laser ablation	15
3.1.3 วิธี Chemical vapor deposition	16
3.1.3.1 วิธี Thermal chemical vapor deposition	16
3.1.3.2 วิธี Plasma enhanced chemical vapor deposition	16
3.1.3.3 วิธี Vapor phase growth	17
3.1.3.4 วิธี High pressure CO disproportionate process	17
3.1.3.5 วิธี Hot filament enhance CVD(HF-CVD)	17
3.2 วิธีการสังเคราะห์	20
3.3 การนำไปประยุกต์ใช้งาน	24
บทที่ 4 การทดลองและผลการทดลอง	22
4.2 สารเคมีที่ใช้เป็น Catalysts ในการทดลอง	23
4.3 การทดลองและขั้นตอนในการทดลอง	23
4.3.1 การเตรียมสารในการทดลอง	23
4.3.2 วิธีการปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์	24
4.3.3 การกำหนดเงื่อนไขในการทดลอง	24
4.4 ปัญหาที่เกิดขึ้นในการทดลอง	24
4.5 ผลการทดลอง	25

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 5</b> <b>สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง</b>	<b>28</b>
5.1 <b>สรุปผลการทดลอง</b>	28
5.2 <b>วิจารณ์ผลการทดลอง</b>	28



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบระหว่างFullerenesกับNanotube	3
รูปที่ 2.2 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Single Walled	4
รูปที่ 2.3 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Multi Walled	5
รูปที่ 2.4 ลักษณะของเวกเตอร์ Chiral	7
รูปที่ 2.5 เลขคู่จำนวนเต็ม (m,n)	8
รูปที่ 2.6 เป็น Models ของ SWNT	10
รูปที่ 2.7 การม้วนแบบ Zigzag นาโนทิวป์ (n,0)	11
รูปที่ 2.8 การม้วนแบบ Armchair นาโนทิวป์ (n,n)	12
รูปที่ 3.1 โครงสร้างของวิธี Arc discharge	14
รูปที่ 3.2 โครงสร้างของวิธี Laser ablation	15
รูปที่ 3.3 โครงสร้างของวิธี HFCVD	17
รูปที่ 3.4 เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)	19
รูปที่ 4.1 โครงสร้างเครื่องปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์	22
รูปที่ 4.5.1 ผลการทดลอง Sample 1และ2	25
รูปที่ 4.5.2 ผลการทดลอง Sample 3และ4	26
รูปที่ 4.5.3 ผลการทดลอง Sample 5และ6	27



## บทที่ 1

### บทนำ

#### แนวคิดในการทำปริญญานิพนธ์

ในปัจจุบันในการพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ นั้น ได้มีการพัฒนาควบคู่ไปกับการดำรงชีวิตของมนุษย์ และอุตสาหกรรมด้านอิเล็กทรอนิกส์ก็เป็นอุตสาหกรรมหนึ่ง ที่ได้พัฒนากันอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถสังเกตได้จากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการในการลดกระแสไฟฟ้าให้มีขนาดลดลง และความต้องการในการเพิ่มประสิทธิภาพ เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องอำนวยความสะดวกที่ใช้กันในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์พกพาขนาดเล็ก และ โทรศัพท์มือถือขนาดเล็กบางเบา เป็นต้น สิ่งต่างๆเหล่านี้สามารถทำได้จากเทคโนโลยีระดับนาโนเมตร

นาโนเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมมากในปัจจุบันก็คือคาร์บอนนาโนทิวบ์ ( Carbon Nanotubes: CNTs) ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นเป็นพิเศษไม่เหมือนใครของวัสดุชนิดนี้คือเป็นได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และตัวนำไฟฟ้า ซึ่งมีคุณสมบัตินำความร้อนได้ดี มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก ซึ่งในคุณสมบัติเด่นเหล่านี้เองสามารถนำไปประยุกต์ในวงการอุตสาหกรรมต่างๆอย่างมากมาย

คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถสังเคราะห์ได้โดยหลากหลายวิธี แต่วิธีที่มีประสิทธิภาพนั้นมี 3 วิธีด้วยกันคือวิธี Arc Discharge, วิธี Laser Ablation และ CVD ซึ่งวิธี CVD นั้นสามารถทำได้หลายแบบวิธีและในการทำปริญญานิพนธ์นี้ได้เลือกใช้วิธีแบบ Hot Filament Enhanced CVD Technique ซึ่งข้อดีของวิธีนี้ก็คือเป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายต่ำและยังสามารถพัฒนาไปได้อีก

#### วัตถุประสงค์ในการทำปริญญานิพนธ์

1. เพื่อศึกษาการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูง ด้วยวิธี Hot Filament Enhanced CVD Technique
2. เพื่อศึกษาสภาวะสังเคราะห์และคุณสมบัติของตัวเร่ง ที่มีผลต่อการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์
3. เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

## บทที่ 2

### ทฤษฎีเกี่ยวกับคาร์บอนนาโนทิวป์

#### 2.1 ประวัติที่มาของคาร์บอนนาโนทิวป์

ฟูลเลอร์เร็นซ์เช่น  $C_{60}$  และ  $C_{70}$  มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมกลวงปิด ซึ่งเป็นวัสดุในกลุ่มของคาร์บอนที่มีคุณสมบัติพิเศษที่ไม่สามารถพบในสารอื่นๆมาก่อน ฟูลเลอร์เร็นซ์ได้ถูกค้นพบในปี 1985 ค้นพบโดย Kroto และ Smalley หลังจากนั้นในปี 1991 คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ถูกค้นพบโดยนักวิจัยที่ชื่อ Iijima คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกค้นพบนี้มีขนาดความยาวได้ถึงหลายไมครอน และเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กระดับนาโนเมตร คาร์บอนนาโนทิวป์สามารถเกือบจะเป็นหนึ่งมิติของฟูลเลอร์เร็นซ์ เพราะฉะนั้นวัสดุชิ้นนี้จึงถูกคาดการณ์ว่าจะนำมาใช้งานในงานอิเล็กทรอนิกส์ แม็คคานิกส์ และทางไบโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการเริ่มต้นการศึกษาทฤษฎีต่างๆของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ให้ความสนใจไปยังคุณสมบัติของโครงสร้างที่เกือบจะเป็นหนึ่งมิติและคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

#### 2.2 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์

โครงสร้างที่แปลกประหลาดของฟูลเลอร์เร็นซ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม เป็นรูปกรวย ท่อ และที่รูปร่างซับซ้อนกว่านี้ โดยในที่นี้จะอธิบายหนึ่งในโครงสร้างที่มีลักษณะที่สำคัญที่รู้จักกันดี SWNT สามารถพิจารณาได้จากการห่อแผ่น graphene โดยปกติคาร์บอนนาโนทิวป์จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1000 เท่า ซึ่งทำให้มันสามารถถูกมองเป็นโครงสร้างหนึ่งมิติได้

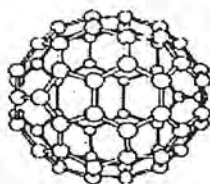
รายละเอียดเกี่ยวกับ SWNT ประกอบด้วยสองส่วนที่แยกออกจากกันที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันทางฟิสิกส์และเคมี ส่วนแรกคือส่วนหนึ่งของท่อ และส่วนที่สองคือฝาปิดของท่อ โดยส่วนฝาปิดของท่อมีลักษณะเหมือนที่ได้มาจากฟูลเลอร์เร็นซ์

คุณสมบัติของ SWNT คือการประกอบเป็นรูปทรงกระบอกโดยสร้างขึ้นมาจากแผ่น Graphene ที่มีขนาดแน่นอน และหุ้มขึ้นมาในทิศทางที่แน่นอนทำให้เป็นทรงกระบอกที่สมมาตรกัน เราสามารถม้วนแผ่นได้ในทิศทางที่แตกต่างกันเพื่อสร้างเป็นทรงกระบอกได้ คาร์บอนสองอะตอม แผ่น Graphene จะถูกเลือกตัวที่หนึ่งใช้เป็นจุดเริ่มต้น โดยแผ่นจะหมุนจนกระทั่งอะตอมตัวที่สองมาประกบกัน โดยเวกเตอร์จากอะตอมแรก ไปอีกอะตอมหนึ่งเรียกว่า chiral เวกเตอร์ และความยาวของมันเท่ากับเส้นรอบวงของนาโนทิวป์ โดยทิศทางของแกนนาโนทิวป์จะตั้งฉากกับ chiral เวกเตอร์นี้

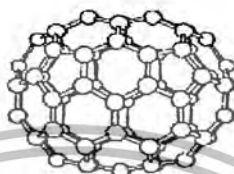
SWNT ที่มี chiral เวกเตอร์แตกต่างกัน จะมีคุณสมบัติไม่เหมือนกัน เช่น คุณสมบัติทางแสงและคุณสมบัติทางแม็คคานิกส์และความนำทางไฟฟ้า

## Fullerenes

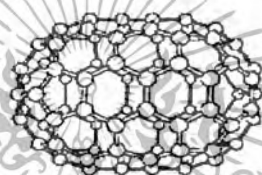
**C60**



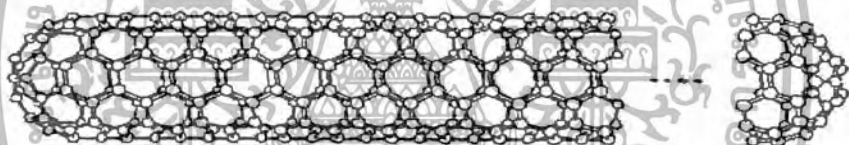
**C70**



**C80 isomer**



**nanotube**



รูปที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง Fullerenes กับ Nanotube

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

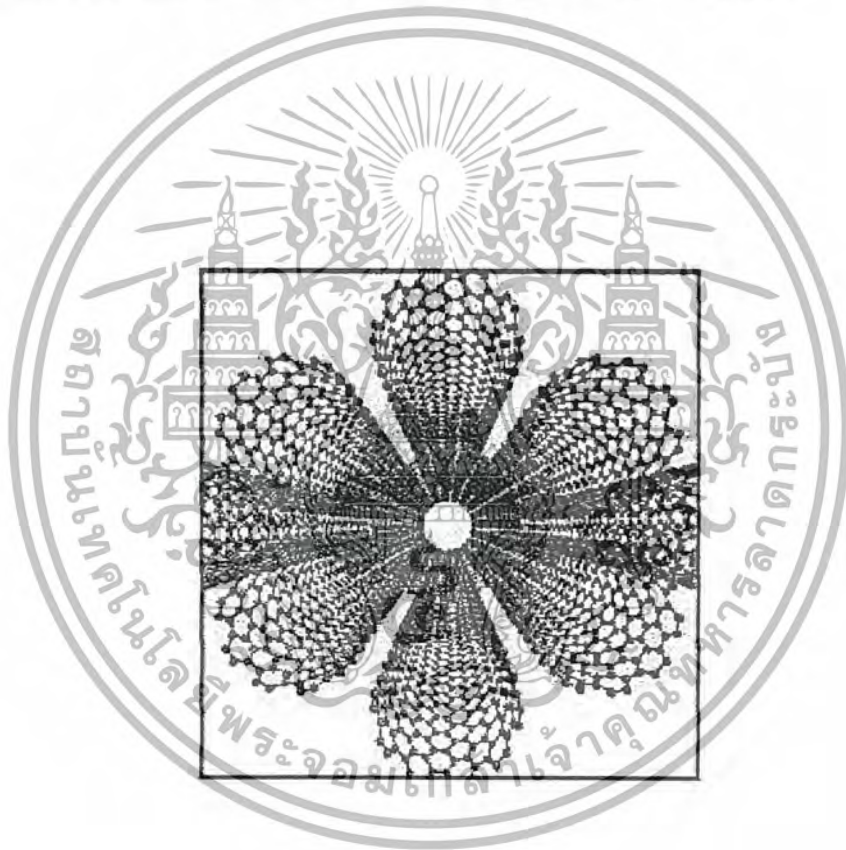
### 2.3 พื้นฐานเบื้องต้นของคาร์บอนนาโนทิวป์

โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถตรวจสอบได้โดยวิธี Transmission Electron Microscopy (TEM) และ Scanning Tunneling Microscopy (STM) ซึ่งเป็นการยืนยันโดยตรงว่า นาโนทิวป์มีโครงสร้างทรงกระบอกที่เกิดจากแลททิซที่มีลักษณะเป็นรังผึ้ง ซึ่งอยู่ในลักษณะของแผ่นของ Graphite ที่มีลักษณะเป็นชั้นของอะตอมเพียงชั้นเดียวเรียกว่าแผ่น Graphene

คาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon Nanotube) สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิดใหญ่ๆคือ

#### 1. Single Walled Nanotube

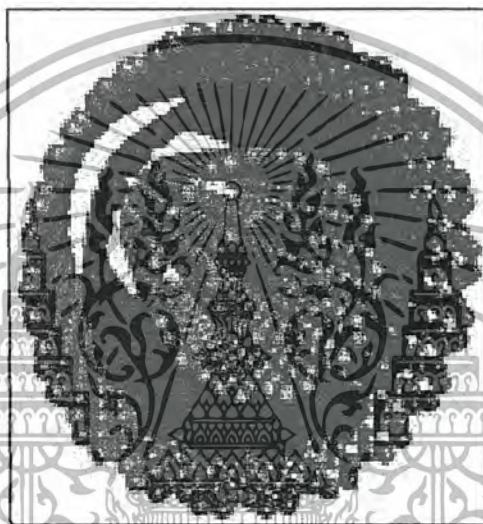
มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง ซึ่งเหมือนการม้วนแผ่น Graphene Sheet ให้เป็นท่อทรงกระบอก ภายในกลวง โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.4 - 4 nm ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Single Walled

## 2. Multi walled Nanotube

มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกับ Single Walled Nanotube ซ้อนกันเป็นชั้นหลายๆชั้น โดยแต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 nm. โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในประมาณ 1.5 - 15 nm. และมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกประมาณ 2.5 - 30 nm. ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Multi Walled

ในโครงสร้างของ SWNT สามารถอธิบายได้ในรูปแบบ 1 มิติ ในหนึ่งหน่วยของเซลล์ ซึ่งกำหนดได้โดยเวกเตอร์  $Ch$  และ  $T$  ในรูปที่ 2.4 เส้นรอบวงของคาร์บอนนาโนทิวป์สามารถแสดงได้โดย Chiral เวกเตอร์  $Ch = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$  โดยโครงสร้างในรูปที่ 2.4 โครงสร้างขึ้นอยู่กับคู่ของจำนวนเต็ม  $(n, m)$  ซึ่งเป็นตัวบอกถึง Chiral เวกเตอร์ โดยโครงสร้างของนาโนทิวป์เกิดจากการม้วนแผ่น Graphene เป็นรูปทรงกระบอกซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.6 โดย Zigzag และ Armchair นาโนทิวป์ตามลำดับ เช่นเดียวกับมุม Chiral ที่  $\theta = 0, \theta = 30$  โดย Chiral นาโนทิวป์ สามารถมีมุม  $\theta$  ได้ระหว่าง 0-30 องศา โดยจุดที่ตัดกันของเวกเตอร์  $OB$  (ตั้งฉากกับ  $Ch$ ) ที่จุดแลตทิซแรกแสดงถึง Translation vector  $T$  โดยในหนึ่งหน่วยเซลล์ของแลตทิซ 1 มิติ เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า กำหนดโดยเวกเตอร์  $Ch$  และ  $T$

โดยทรงกระบอกนั้นเชื่อมต่อกับ Caps (รูปที่ 2.6) โดยเกิดจากการประกบกันที่ปลายทั้งสอง  
 เวกเตอร์ Ch โดยทรงกระบอกนั้นสร้างขึ้นร่วมกันตามแนวของเส้น OB และ AB' ในรูปที่ 2.4 โดย  
 เส้นตรง OB และ AB' ทั้งสองเวกเตอร์จะตั้งฉากกับเวกเตอร์ Ch ที่ปลายแต่ละข้างของเวกเตอร์ Ch โดย  
 การแสดง สำหรับ Ch =  $na_1 + ma_2$  เช่น เวกเตอร์ (n,0) หรือ (0,m) จะแสดงถึง Zigzag นาโนทิวบ์  
 ส่วน (n,n) จะแสดงถึง Armchair นาโนทิวบ์ ส่วนเวกเตอร์ (n,m) ใช้แสดงถึง Chiral นาโนทิวบ์ โดย  
 เส้นผ่านศูนย์กลางนาโนทิวบ์ dt แสดงได้โดย

$$dt = \sqrt{3} ac - c(m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi$$

โดย Ch เป็นความยาวของเวกเตอร์ Ch และ ac-c เป็นความยาวของพันธะคาร์บอน (1.42Å)

มุม  $\theta$  ของ Chiral นาโนทิวบ์แสดงโดย

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}n/(2m+n)]$$

เพราะฉะนั้น  $\theta = 30^\circ$  สำหรับ (n,n) Armchair นาโนทิวบ์ และ (n,0) Zigzag นาโนทิวบ์จะมี  $\theta = 60^\circ$  จากรูป  
 2.4 ถ้ากำหนดมุมระหว่าง  $0 < \theta < 30^\circ$  ที่  $\theta = 0^\circ$  จะเป็น Zigzag นาโนทิวบ์ จะเป็นระนาบกระจกซึ่งกันและ  
 กัน ด้วยเหตุนี้เราจึงพิจารณาเป็น Achiral โดยเส้นผ่านศูนย์กลางนาโนทิวบ์ที่แตกต่างกันและมุม Chiral  
 ก่อให้เกิดความแตกต่างกันในคุณสมบัติที่หลากหลายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ที่เวกเตอร์สมมาตร  
 $R = (y / x)$  ของกลุ่มที่สมมาตรกันของนาโนทิวบ์ แสดงในรูป 2.4 โดยทั้ง Translation unit หรือ  
 Pitch และมุมของการหมุน ได้แสดงไว้ โดยจำนวนรูปหกเหลี่ยม N ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ของ Chiral นา  
 โนทิวบ์แสดงได้โดยจำนวนเต็ม (n,m) ดังนี้

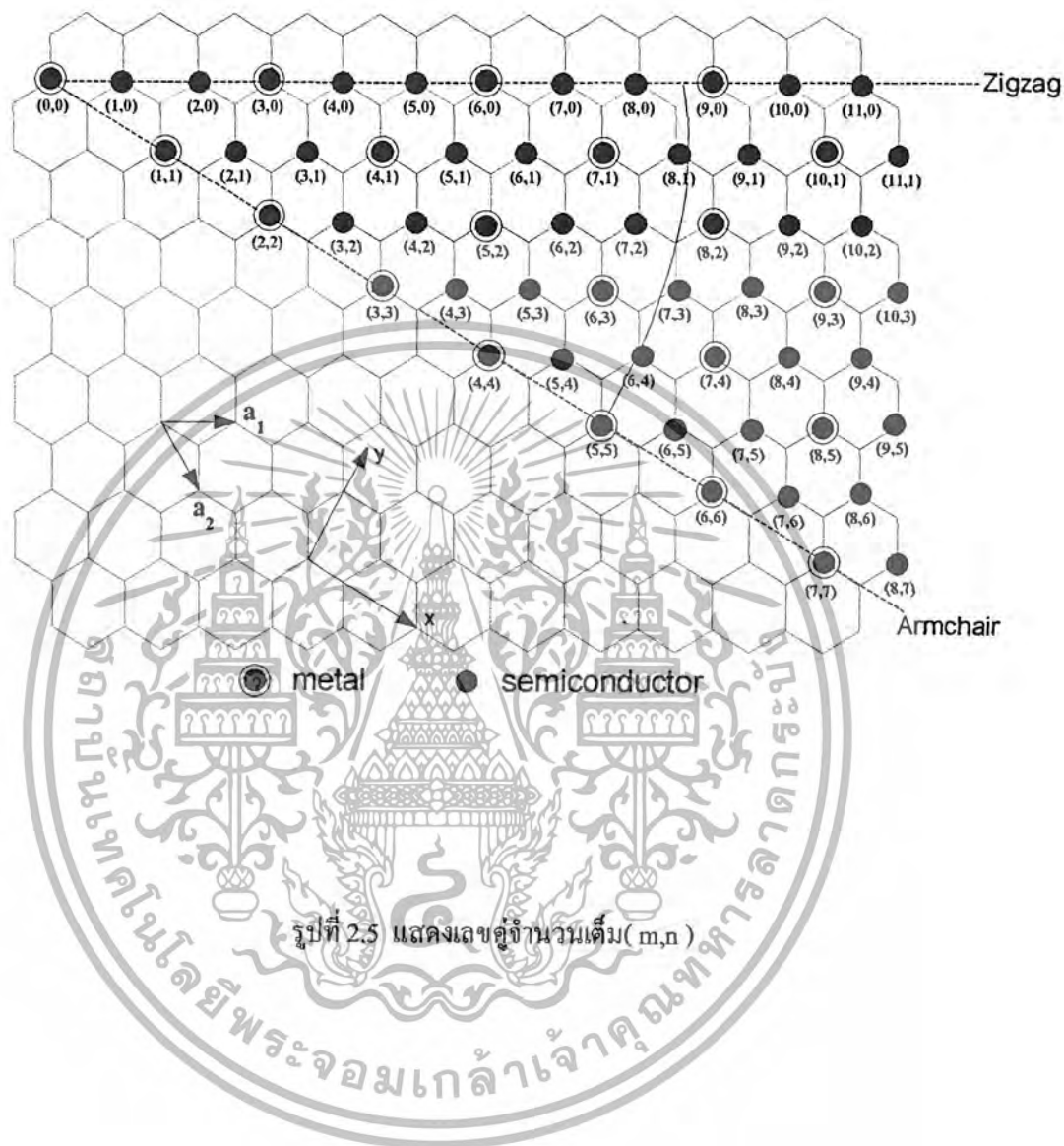
$$N = 2(m^2 + n^2 + nm) / dR$$

โดย  $dR = d$  ถ้า n-m ไม่เป็นจำนวนเท่าของ 3d หรือ  $dR = 3d$  ถ้า n-m เป็นจำนวนเท่าของ 3d และ d เป็น  
 ตัวหารร่วมมากของ (n,m) โดยรูปหกเหลี่ยมแต่ละอันในแลตทิซรูปรังผึ้ง (รูปที่ 2.4) ประกอบด้วย  
 คาร์บอน 2 อะตอม โดยพื้นที่ของยูนิทเซลล์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์จะมีขนาดใหญ่เป็นจำนวน N เท่า  
 ของชั้น Graphene และด้วยเหตุนี้พื้นที่ยูนิทเซลล์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์จึงเป็นสัดส่วนกัน  $1/N$  เท่า



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของเวกเตอร์ Chiral

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



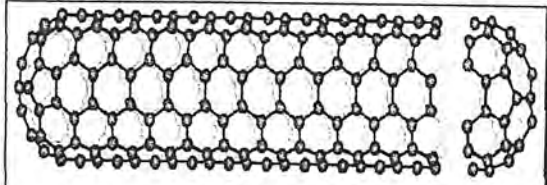
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.4 Chiral เวกเตอร์ OA หรือ  $Ch = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$  เป็นตัวกำหนดบนแลตทิซรูปร่างสี่เหลี่ยมของอะตอมคาร์บอน โดยยูนิทเวกเตอร์  $\hat{a}_1$  และ  $\hat{a}_2$  และมุม Chiral ตามแนวแกนซิกแซก โดยแกนซิกแซกนี้จะมี  $\theta = 0$  นอกจากนี้ยังมีแลตทิซเวกเตอร์  $OB = T$  ของนาโนทิวบ์ใน 1 มิติ และยังมีมุมการหมุน และ Translation ที่ประกอบด้วยตัวดำเนินการสมมาตรพื้นฐาน  $R = (v / t)$  สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยในไดอะแกรมนี้ได้แสดงโครงสร้างของ  $(n,m) = (4,2)$

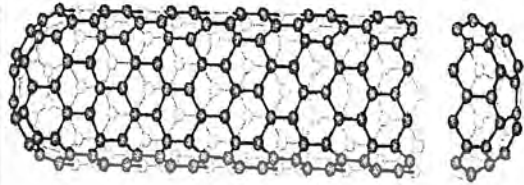
รูปที่ 2.5 เวกเตอร์ที่สามารถเป็นไปได้ โดยขึ้นอยู่กับเลขคู่ของจำนวนเต็ม  $(n,m)$  สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยทั่วไป โดยรวมถึง Zigzag, Armchair และ Chiral นาโนทิวบ์ โดยข้างใต้จำนวนเต็ม  $(n,m)$  เป็นตัวเลขของ Caps ที่แตกต่าง ที่สามารถต่อร่วมกันอย่างต่อเนื่องกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยจุดที่มีวงกลมล้อมรอบแสดงถึงนาโนทิวบ์ที่เป็นโลหะ ส่วนที่เป็นจุดธรรมดาแสดงเป็นเซมิคอนดักเตอร์



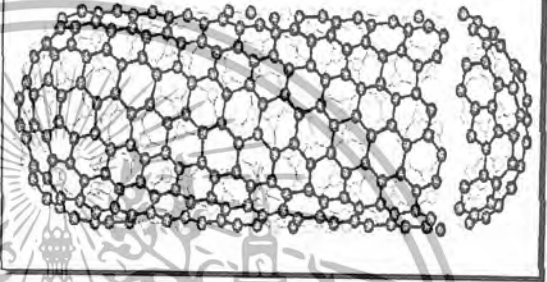
(a) Armchair



(b) Zigzag

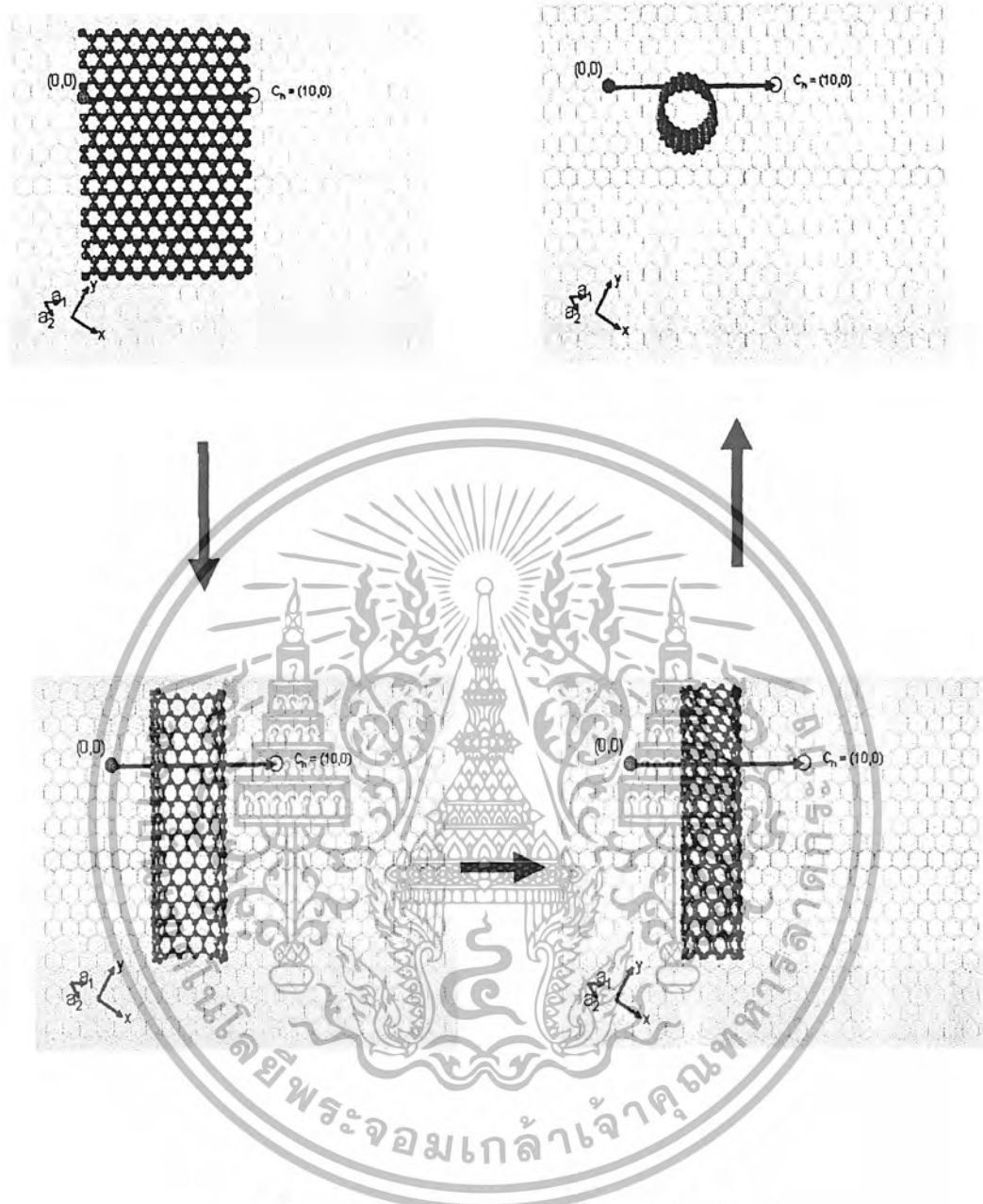


(c) Chiral



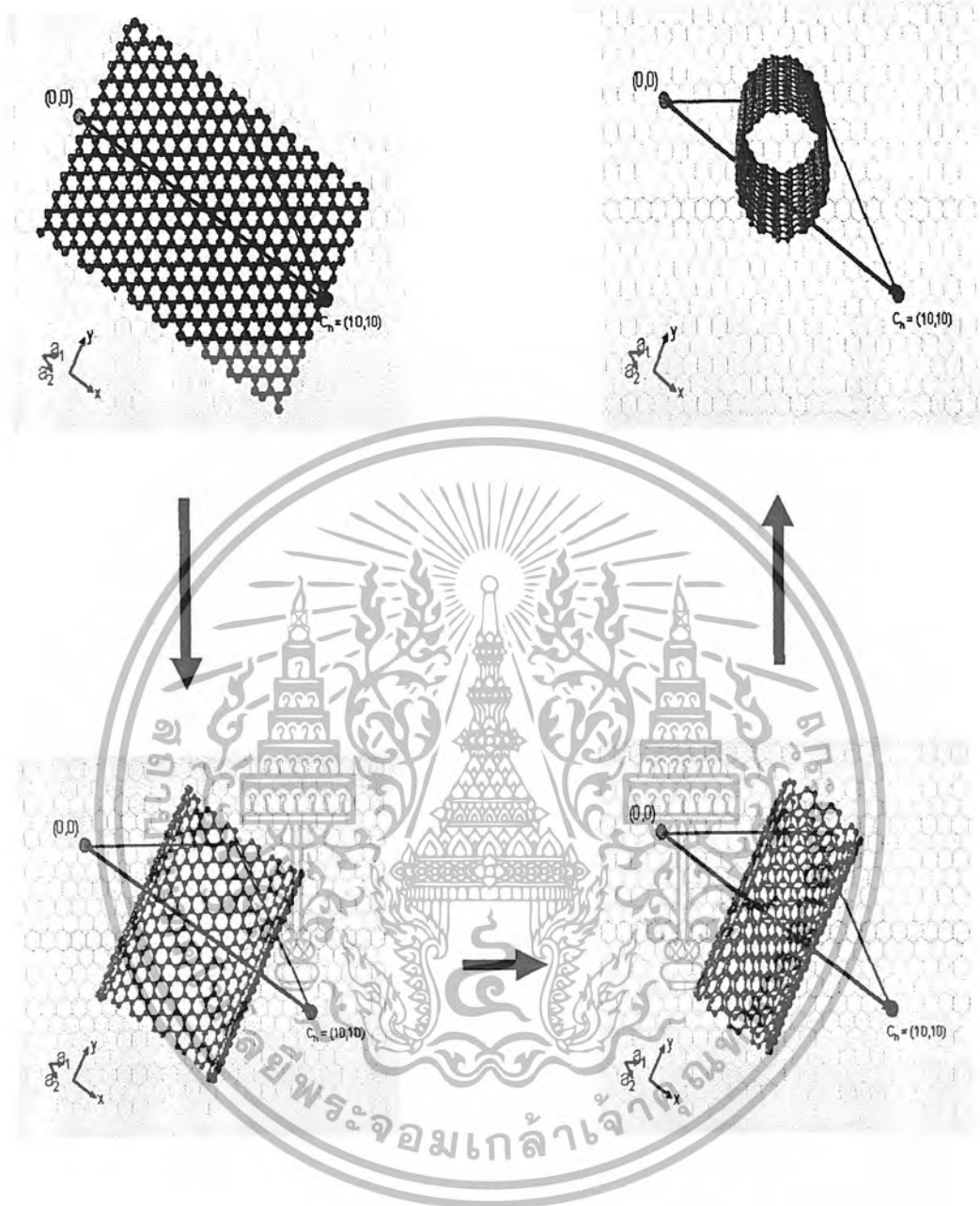
รูปที่ 2.6 เป็น Models ของ SWNT

- (a)  $\theta=30$  แสดงเป็นทิศทางของ Armchair นาโนทิวป์  $(n,n)$   
 (b)  $\theta=0$  แสดงเป็นทิศทางของ Zigzag นาโนทิวป์  $(n,0)$   
 (c)  $0<\theta<30$  แสดงเป็นทิศทางของ Chiral นาโนทิวป์  $(n,m)$



รูปที่ 2.7 แสดงการม้วนแบบ Zigzag นาโนทิวป์  $(n,0)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 แสดงการม้วนแบบ Armchair นาโนทิวส์  $(n,n)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการสังเคราะห์และการนำไปประยุกต์ใช้งาน

#### 3.1 การสังเคราะห์ Carbon nanotube

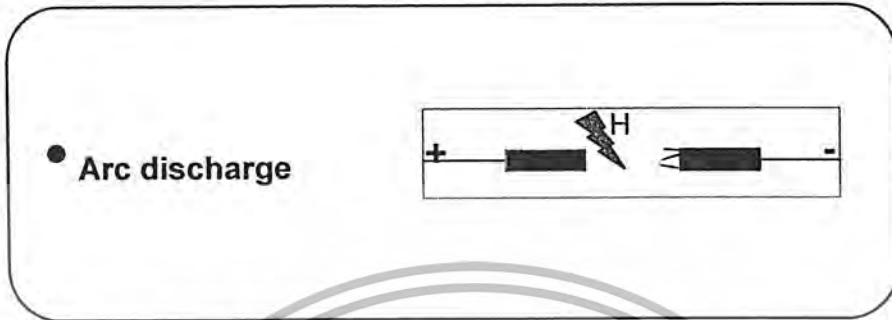
ในส่วนนี้จะเป็นการอธิบายถึงเทคนิควิธีการต่างๆ ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ที่มีอยู่ในปัจจุบันพอสังเขป โดยเริ่มจากกระบวนการปลูกผลึกซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานของทุกเทคนิค ซึ่งแต่ละเทคนิคก็จะมีวิธีการที่แตกต่างกันออกไป สิ่งที่น่าสนใจคือ วิธีการใหม่ๆ ของแต่ละเทคนิคและความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์

คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถถูกสังเคราะห์ได้จาก 3 เทคนิคหลักๆ คือ 1) วิธี arc discharge 2) วิธี laser ablation และ 3) วิธี chemical vapor deposition (CVD) ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์พยายามคิดค้นวิธีการที่จะสังเคราะห์ทิวบ์ที่บริสุทธิ์ มีคุณภาพสูง มีความบริสุทธิ์สูง ให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณมาก และราคาประหยัด วิธี arc discharge จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยการอาร์คระหว่างขั้วทั้ง 2 ของแท่งคาร์บอนหรือแท่ง graphite และจะใช้โลหะตัวเร่งหรืออาจไม่ใช้โลหะตัวเร่งก็ได้ คาร์บอนนาโนทิวบ์จะเกิดบนส่วนที่หลุดออกมาจากแท่ง carbon หรือแท่ง graphite ที่ถูกอาร์ค วิธี arc discharge นี้จะได้คาร์บอนนาโนทิวบ์จำนวนมากแต่ทิวบ์ที่ได้จะไม่บริสุทธิ์ วิธี laser ablation จะใช้ลำแสงเลเซอร์พลังงานสูงยิงไปที่คาร์บอนภายในระบบซึ่งเป็นห้องทำปฏิกิริยาที่เต็มไปด้วยก๊าซเฉื่อยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จากวิธี laser ablation จะสะอาดมาก ส่วนวิธี chemical vapor deposition (CVD) นั้นเป็นวิธีที่ใช้แพร่หลายในกระบวนการผลิตเชิงรวม จะได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีคุณภาพดี ทิวบ์ที่ได้จากวิธี CVD นี้จะมีขนาดยาวมากและ สามารถควบคุมความยาวของทิวบ์ได้และที่สำคัญ วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายจึงเหมาะสมที่จะนำไปใช้ผลิตในเชิงพาณิชย์

##### 3.1.1 วิธี Arc discharge

สำหรับวิธี arc discharge เป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยการอาร์คที่ปลายทั้ง 2 ของแท่ง graphite (หรือแท่งคาร์บอน) 2 แท่งในระบบซึ่งเป็นห้องทำปฏิกิริยาที่เต็มไปด้วยก๊าซเฉื่อย อาจเป็นฮีเลียม (helium) ผสมกับอาร์กอน (argon) หรือไนโตรเจนเหลว ที่ความดันต่ำโดยใช้ไฟฟ้ากระแสสูงเพื่อไปอาร์คแท่ง graphite ทำให้บริเวณที่ถูกอาร์คมีอุณหภูมิสูงและมีบางส่วนของแท่งคาร์บอนหลุดกระเด็นออกมารอบๆ แท่งคาร์บอน ทำให้เกิดมีคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปเกาะอยู่บนส่วนที่หลุดออกมา ขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับส่วนผสมระหว่าง ก๊าซฮีเลียมกับก๊าซอาร์กอน ทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่และการนำความร้อนมีค่าต่างกัน จึงมีผลกระทบกับความเร็วในการแพร่ของโลหะตัวเร่ง และการเย็นตัวของแท่งคาร์บอนและอนุภาคของโลหะตัวเร่ง เป็นผลให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้มีขนาดต่างกัน

ออกไปและด้วยวิธีการนี้ยังสามารถที่จะเลือกให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ส่วนมากที่สังเคราะห์ได้เป็นชนิด SWNT หรือ MWNT โดยในรูปที่ 3.1 จะแสดงการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยใช้วิธีนี้

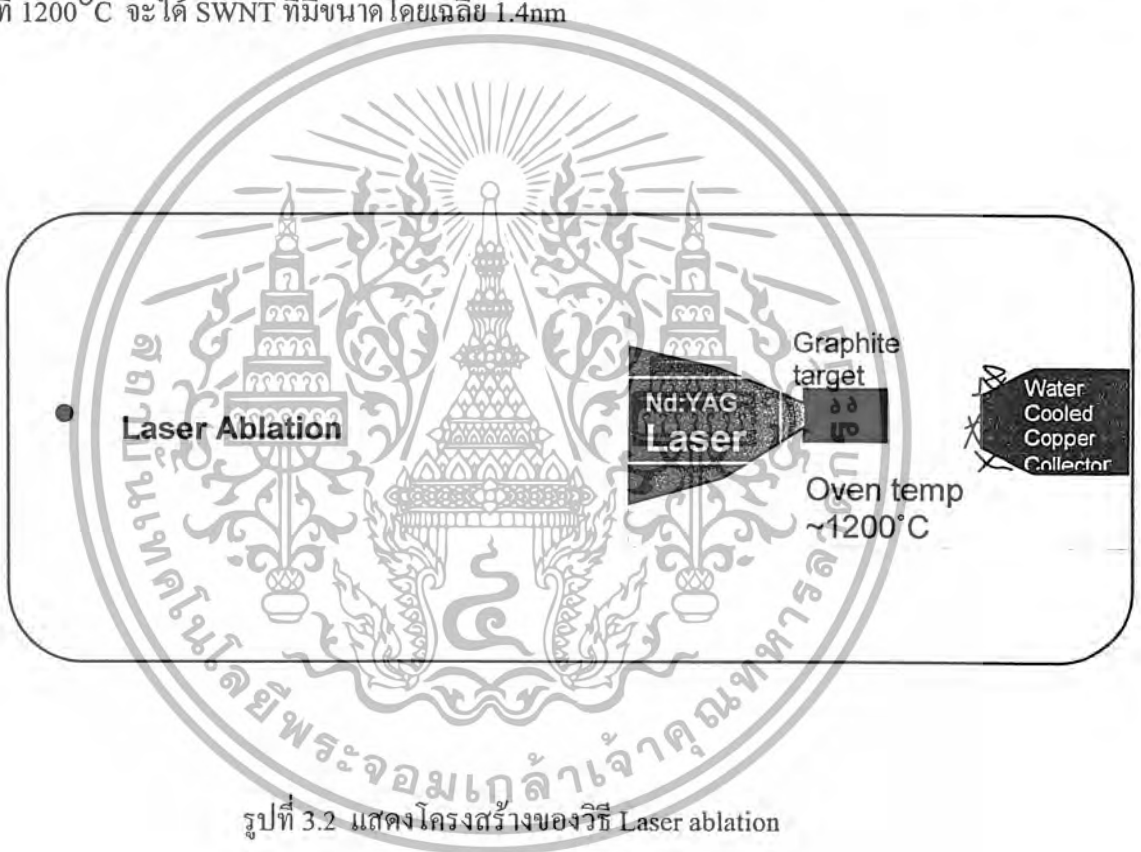


รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างของวิธี Arc discharge

หากต้องการให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ ส่วนมากที่สังเคราะห์ให้ได้เป็นชนิด SWNT จะต้องใช้แท่ง graphite ที่โด๊ปด้วยเหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), หรือ โมลิบดีนัม (Mo) ที่ขั้วแอโนด และหากต้องการให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ส่วนมากที่สังเคราะห์ได้เป็นชนิด MWNT ต้องใช้แท่ง graphite บริสุทธิ์ ด้วยวิธี arc discharge นี้จะทำให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่สะอาด ปะปนกับ เขม่า, โลหะตัวเร่ง และ อะตอมคาร์บอนที่มีรูปร่างไม่แน่นอน จึงต้องผ่านการแยกให้เหลือเฉพาะคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งยุ่งยาก และคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้ก็ยังคงต่ำอยู่คือจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอสั้นบ้างยาวบ้าง

### 3.1.2 วิธี Laser ablation

ในปี 1995 คณะของ Prof. Smalley ได้ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยการใช้แสงเลเซอร์พลังงานสูง มีหลักการคือใช้แสงเลเซอร์พลังงานสูงยิงไปที่เป้าหมายซึ่งเป็นแท่ง graphite ที่อยู่ในระบบ ซึ่งเป็นห้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ  $1200^{\circ}\text{C}$  ภายในเต็มไปด้วยก๊าซ helium หรือ ก๊าซ argon ทำให้แท่ง graphite ละเหยออกเป็นไอของคาร์บอน โดยแสงเลเซอร์ที่ใช้จะมี 2 ชนิดคือ pulsed laser และ continuous laser สิ่งที่แตกต่างกันระหว่าง pulsed laser กับ continuous laser ก็คือ pulsed laser ต้องใช้ความเข้มของแสงสูงมากทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน แต่ปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จะมีมากกว่า 70 % และมีความบริสุทธิ์สูงมาก ส่วนขนาดของ SWNT ที่ได้จะอยู่ในช่วง 1-2 nm ส่วนกรณีของ continuous laser ที่  $1200^{\circ}\text{C}$  จะได้ SWNT ที่มีขนาดโดยเฉลี่ย 1.4nm



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างของวิธี Laser ablation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 Chemical vapor deposition

Chemical vapor deposition (CVD) เป็นการสังเคราะห์ โดยให้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ ไหลผ่านและใช้ แหล่งกำเนิดความร้อน เช่น จากขดลวดความร้อนหรือพลาสมา (plasma) เพื่อถ่ายพลังงานไปทำให้โมเลกุลของก๊าซคาร์บอนเช่น methane , carbon monoxide และ acetylene โดยพลังงานความร้อนจะทำให้โมเลกุลของก๊าซเกิดเป็นอะตอมคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง โดยมีโลหะตัวเร่งช่วยเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดจับตัวกันเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์

การเตรียมโลหะตัวเร่ง โดยทั่วไปจะเค็มโลหะทรานซิชันไปที่ฐานรอง จากนั้นใช้สารเคมีหรือความร้อนทำเพื่อทำให้เกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กๆ (ระดับนาโนเมตร) โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์จะเกิดบนตำแหน่งที่มีอนุภาคของโลหะเท่านั้น ที่อุณหภูมิประมาณ 650-900°C ปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์จากวิธี CVD จะอยู่ที่ประมาณ 30-90% ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของปฏิกิริยา

ที่กล่าวมาเป็นหลักการพื้นฐานของวิธี CVD แต่ล่าสุด ได้มีการพัฒนาเทคนิควิธีการต่างๆกันออกไป ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งสามารถแยกได้เป็น 5 วิธีใหญ่ๆคือ Thermal CVD , Plasma enhance CVD ( PE-CVD ), Hot filament enhance CVD ( HF-CVD ), Vapor phase growth และ High pressure CO disproportionate process

#### 3.1.3.1 Thermal chemical vapor deposition

วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเตรียมชั้นออกไซด์ของซิลิกอน(Si) วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบันเนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ทั้ง SWNT และ MWNT ใช้โลหะตัวเร่ง เช่น เหล็ก(Fe) โคบอลต์(Co) นิกเกิล(Ni) โมลิบดีนัม(Mo) หรือ alloy ของโลหะเหล่านี้ คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จากวิธีนี้จะมีความยาวอยู่ในช่วง 0.6-4 nm

#### 3.1.3.2 Plasma enhanced chemical vapor deposition

เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400°C โลหะตัวเร่งที่ใช้คือ เหล็ก(Fe) นิกเกิล(Ni) และ โคบอลต์(Co) นอกจากนี้วิธีนี้ยังสามารถกำหนดทิศทางการเกิดของทิวบ์ได้ง่ายอีกด้วย แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือโดยส่วนมากจะสังเคราะห์ได้แค่ MWNT เท่านั้น ไม่สามารถสังเคราะห์ SWNT ได้ แต่ปัจจุบันมีรายงานว่าสามารถสังเคราะห์ SWCNT โดยวิธีนี้ได้แล้ว แต่ยังมีข้อที่ต้องศึกษาเพิ่มเติมอีก

### 3.1.3.3 Vapor phase growth

เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นก๊าซของโลหะเช่น Ferrocene (สารประกอบของเหล็ก) แทนที่จะเป็นโลหะ วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ครั้งละเป็นจำนวนมากๆและทิวป์จะมีขนาดยาวมากๆ (มากกว่า 20  $\mu\text{m}$ ) แต่เนื่องจากวิธีนี้มักจะใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกายจึงต้องระมัดระวังอย่างมากนอกจากนี้วิธีนี้ยังยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งที่จะเกิดทิวป์อีกด้วย

### 3.1.3.4 High pressure CO disproportionation process

วิธีนี้จะคล้ายกับวิธี Vapor phase growth คือใช้ก๊าซของโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ CO เป็นแหล่งคาร์บอน นอกจากนี้จะต้องทำการสังเคราะห์ที่ความดันสูง จึงต้องระมัดระวังอันตรายจากก๊าซในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้การควบคุมทิศทางและตำแหน่งที่จะเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ยาก แต่ทิวป์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงมากประมาณ 80% มีสิ่งเจือปนน้อยมาก และมีปริมาณที่มาก

### 3.1.3.5 Hot filament enhance CVD (HF-CVD)

สำหรับวิธีนี้จะมีหลักการคล้ายกับวิธี Thermal CVD แต่จะใช้ขดลวดความร้อน (filament) ที่อุณหภูมิสูงในการให้ความร้อนดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างของวิธีHFCVD

HF-CVD นี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ในการสร้างฟิล์มเพชร และ ฟิล์มDiamond like Carbon ทั้งในห้องปฏิบัติการและในทางเชิงพาณิชย์

หลักการของวิธีนี้คือใช้ไฟฟ้ากระแสสูงจ่ายให้กับขดลวดความร้อนเพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นที่ขดลวด มีฐานรองสำหรับวางโลหะตัวเร่งที่เป็นโลหะเช่น เหล็ก(Fe) โคบอล(Co) และ นิกเกิล (Ni) ภายในระบบซึ่งเป็นห้องทำปฏิกิริยาจะมีท่อนำก๊าซ ซึ่งเป็นก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบเช่น ไอของแอลกอฮอล์หรือ มีเทน เข้ามาภายในระบบ โดยให้ก๊าซไหลผ่านขดลวดความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1600-2000° C เมื่อ โมเลกุลของก๊าซมีอุณหภูมิสูงและถูกเร่งปฏิกิริยาโดยโลหะตัวเร่งอะตอมคาร์บอนขนาดเล็กๆจะแตกตัวออกจากโมเลกุลของก๊าซและ ไปจับตัวกันบนโลหะตัวเร่งเกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ จากโครงสร้างของเครื่องสังเคราะห์ในรูปที่ 3.3 จะเห็นเป็นวิธีที่สามารถทำได้ง่าย และประหยัดค่าใช้จ่ายคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จากวิธีนี้จะอยู่ที่ 30-90 % ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ ชนิดและปริมาณของโลหะตัวเร่งที่ใช้ อัตราการไหลของก๊าซและอื่นๆ

### 3.2 วิธีการสังเคราะห์

การวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี การวิเคราะห์ทางโครงสร้างสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ SEM , TEM , STM หรือ AFM เป็นต้น วิธี TEM และ STM เป็นวิธีที่สามารถยืนยันโดยตรงว่าทิวบ์ที่สร้างขึ้นมีลักษณะทางโครงสร้าง การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นอย่างไร แต่วิธีทั้งสองนี้ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง จึงทำให้ไม่สามารถทำได้ง่ายๆ วิธี AFM เป็นวิธีที่ง่ายอีกวิธีหนึ่งในการตรวจสอบขนาดของทิวบ์ ส่วนวิธี SEM เป็นวิธีที่สามารถดูภาพรวมของทิวบ์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้ สามารถดูลักษณะของทิวบ์ได้อย่างคร่าวๆ ทั้งนี้เนื่องจากขีดจำกัดการขยายของวิธีนี้ แต่เนื่องจากเครื่อง SEM เป็นเครื่องมือพื้นฐานในการวิเคราะห์ในทางวิศวกรรมและวิทยาศาสตร์ทำให้ง่ายต่อการใช้ นอกจากนี้ยังมีวิธีวิเคราะห์ทางค่านแสงเช่น วิธี Raman spectroscopy เป็นต้น ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และความสมบูรณ์ของทิวบ์ แต่ในวิทยานิพนธ์นี้จะไม่ขอกล่าวถึงในรายละเอียด

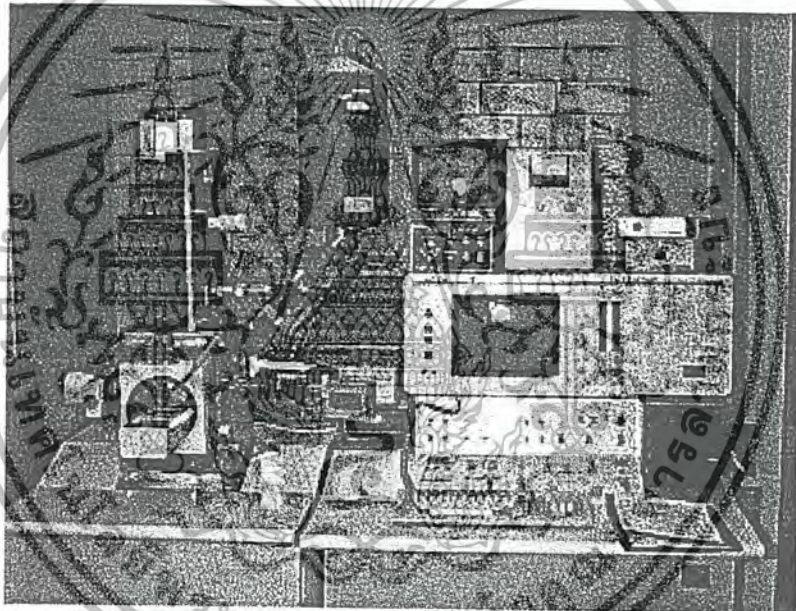
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน ( Scanning Electron Microscopy , SEM )

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 3.4 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของวัสดุ โดยอาศัยการกวาด ของลำอิเล็กตรอน ไปบนผิววัสดุแทนการใช้แสงธรรมดา ซึ่งจะทำให้มีกำลังขยายสูงกว่า กล้องจุลทรรศน์ธรรมดา โดยสามารถขยายภาพได้มากกว่า 1,000 เท่า จนถึงระดับ 500,000 เท่าขึ้นไป และยังมีอุปกรณ์ Energy Dispersive System (EDS) สำหรับช่วยวิเคราะห์ธาตุ

องค์ประกอบของวัสดุ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณอีกด้วย ใช้ในการศึกษาวัสดุได้หลายชนิด ทั้งโลหะ, เซรามิก, พอลิเมอร์และสิ่งทอ

#### FE – SEM (Filed – Emission SEM)

- กำลังการขยายได้ 100 - 500,000 เท่า โดยมีความละเอียดในการแยกภาพ (Resolution) น้อยกว่า100nm.
- มีชุด EDS สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุได้ตั้งแต่ธาตุโบรอนจนถึงยูเรเนียม
- สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยที่เป็น Non-conducting material ได้



รูปที่ 3.4 เครื่อง Scanning Electron Microscopy , SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 การนำไปประยุกต์ใช้งาน

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ มีคุณสมบัติเด่นหลายประการ คือเป็นได้ทั้งตัวนำ และสารกึ่งตัวนำ มีความแข็งแรงสูงแต่เบา ทั้งยังมีความยืดหยุ่นที่ดี มีเสถียรภาพดี ไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมีใดๆ และสามารถจับยึดกับโมเลกุลของก๊าซและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ เช่นชนิดของทิวบ์ (MWNT และ SWNT) ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลาง และลักษณะการม้วนตัวของทิวบ์

**ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานที่สำคัญของคาร์บอนนาโนทิวบ์มีดังนี้**

1. ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีค่าขงมอดูลัสสูง สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี จึงสามารถนำมาผสมในวัสดุอื่นๆเพื่อให้ได้วัสดุที่เบาและมีคุณสมบัติทางกลศาสตร์ที่ดี หรือมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี โดยเมื่อไม่นานมานี้ นักวิทยาศาสตร์ขององค์การนาซา(NASA) ประสบความสำเร็จในการผสมคาร์บอนนาโนทิวบ์ลงในโพลีเมอร์ ซึ่งนี่อาจเป็นการก้าวไปสู่การสังเคราะห์พลาสติกที่สามารถนำไฟฟ้าได้และความแข็งแรงมากกว่าเหล็กก็เป็นได้
2. ประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวน้อยมากๆ(ค่า Respect-ratio สูง) ทั้งยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีและมีเสถียรภาพที่ดีทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้โดยใช้แรงขับเคลื่อนไฟฟ้าต่ำจึงเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ในอุปกรณ์เช่น จอแสดงผล หลอดไฟฟ้าประหยัดพลังงาน แหล่งกำเนิด X-ray ขนาดเล็ก และ แหล่งกำเนิดไมโครเวฟขนาดเล็ก เป็นต้น
3. ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์เทียบเท่ากับ 1 มิติจึงทำให้มีการนำไฟฟ้าแบบ ballistic คือไม่มีการกระจัดกระจายของอิเล็กตรอนตลอดความยาวของทิวบ์ ทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เหมาะในวงจรรนาโนอิเล็กทรอนิกส์ได้ และนอกจากนี้ คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำได้อีกด้วย โดยเมื่อไม่นานมานี้ บริษัท ไอบีเอ็ม และกลุ่มของ Prof Dekker ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างทรานซิสเตอร์ และลอจิกเกตจากSWNT เป็นครั้งแรกของโลก ซึ่งสามารถนำไปใช้ในคอมพิวเตอร์ในอนาคตได้ ทำให้ลดขนาดของอุปกรณ์และปริมาณในการกินกระแสไฟฟ้าลงได้
4. นำไปสร้างเป็นนาโนโพรบ (Probe) และเซ็นเซอร์ เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร มีความยืดหยุ่นสูง จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นโพรบของเครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างของสารในระดับอะตอม เช่น Scanning Probe Microscope (SPM) , Atomic Force Microscopy (AFM) และ ประดิษฐ์เป็นนาโนคีบ(Nano-Tweezers) และยังสามารถดัดแปลง โดยนำ Functional group ต่างๆเช่น -COOH มายึดติดที่ปลายทิวบ์เพื่อนำไปใช้ในด้านชีววิทยาและการแพทย์ได้นอกจากนี้คาร์บอน

นาโนทิวบ์ยังสามารถนำมาสร้างเป็นเซนเซอร์ทางเคมีได้ อีกด้วย เช่นทำเป็นเซนเซอร์ก๊าซเช่น  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  ได้โดยตรวจสอบจากค่าความต้านทานของทิวบ์ที่เปลี่ยนไป เป็นต้น

5. ใช้ในการกักเก็บพลังงาน เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กในระดับนาโนเมตรและมีพื้นผิวที่มากทำให้เป็นที่สนใจที่จะนำมาใช้ในการเก็บไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม โดยมีนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Dillon แสดงผลการคำนวณว่า SWNT จะสามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้มากขึ้น เมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวบ์มากขึ้นและมีความเป็นไปได้ที่จะเก็บไฮโดรเจนได้ได้ถึง 6.5% โดยน้ำหนักซึ่งเป็นค่าที่สามารถนำไปใช้ในทางปฏิบัติได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

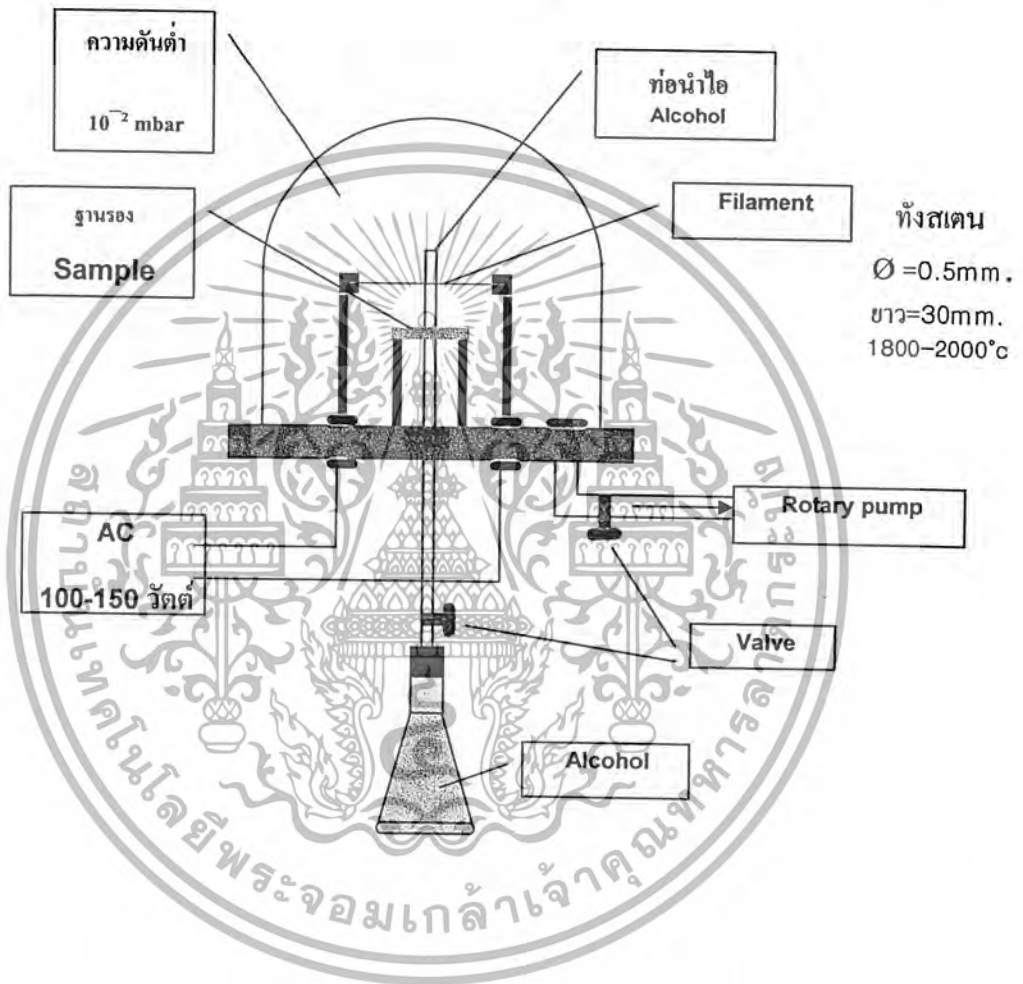
## บทที่ 4

## การทดลองและผลการทดลอง

ในบทนี้จะอธิบายถึงโครงสร้างของเครื่องสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ปัญหาที่เกิดขึ้นในการทดลองและผลที่ได้จากการทดลอง มีรายละเอียดดังนี้

## 4.1 แสดงโครงสร้างของเครื่องสังเคราะห์ CNT

โครงสร้างของเครื่องสังเคราะห์CNT สามารถแสดงได้ดังรูปที่4.1 ประกอบด้วยดังแสดงต่อไปนี้



รูปที่ 4.1 โครงสร้างเครื่องปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 สารเคมีที่ใช้เป็น Catalysts ในการทดลอง

ในการทดลองนี้ได้ใช้ Ethanol และ Methanol เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและใช้เหล็กและโคบอลต์เป็นโลหะตัวเร่ง สารเคมีที่ใช้เตรียมโลหะตัวเร่งมีชนิดและปริมาณดังต่อไปนี้

- แอลกอฮอล์ (Alcohol ) แบบ Ethanol , Methanol 10 mL
- โคบอลต์ (Cobalt acetate) 0.018 g
- เหล็ก ( Iron acetate ) 0.027 g
- Zeolite 0.250 g

## 4.3 การทดลองและขั้นตอนในการทดลอง

### 4.3.1 การเตรียมสารทำ Catalyst ในการทดลอง

#### ➤ Co+Fe บนแผ่น Si :

ใช้ Co+Fe ผสมเข้ากับ Alcohol ตามอัตราส่วนที่กำหนด เพื่อทำ Catalysts หลังจากนั้นนำสารไปไว้ในเครื่อง Ultra sonic เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารที่ผสมกันนั้นละลายเข้ากันได้ จากนั้นนำ Catalysts ที่ได้ไปหยดใส่ซิลิคอนที่เตรียมไว้ในเครื่อง Spin โดยกำหนดเวลา 20 วินาทีต่อ 2000 รอบ หลังจากนั้นนำซิลิคอนที่ถูกหยดแล้วไปเข้าตู้อบ โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่  $80^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

#### ➤ Co+Fe+Zeolite บนแผ่น Si :

ใช้ Co+Fe+Zeolite ผสมเข้ากับ Alcohol ตามอัตราส่วนที่กำหนด เพื่อทำ Catalysts หลังจากนั้นนำสารไปไว้ในเครื่อง Ultra sonic เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารที่ผสมกันนั้นละลายเข้ากันได้ จากนั้นนำ Catalysts ที่ได้ไปหยดใส่ซิลิคอนที่เตรียมไว้ในเครื่อง Spin โดยกำหนดเวลา 20 วินาทีต่อ 2000 รอบ หลังจากนั้นนำซิลิคอนที่ถูกหยดแล้วไปเข้าตู้อบ โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่  $80^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

#### ➤ Co+Fe+Zeolite แบบผง :

ใช้ Co+Fe+Zeolite ผสมเข้ากับ Alcohol ตามอัตราส่วนที่กำหนดเพื่อทำ Catalysts หลังจากนั้นนำสารไปไว้ในเครื่อง Ultra sonic เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารที่ผสมกันนั้นละลายเข้ากันได้ จากนั้นนำ Catalysts ที่ได้แล้วนำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

#### 4.32 วิธีการปลุกคาร์บอนนาโนทิวบ์

- 1.) นำแผ่น Si ที่เคลือบด้วย Catalyst วางที่ฐานรอง Sample แล้วปิดฝาครอบให้สนิท
- 2.) เปิดปั๊มดูดอากาศเพื่อให้ความดันลดลงไปที่ประมาณ  $10^{-2}$  mbar
- 3.) เปิดควาล์ว Alcohol ( Ethanol , Methanol )
- 4.) จ่ายไฟกระแสสลับที่ปรับค่าได้ให้กับ Filament เพื่อให้เกิดความร้อนที่ Filament (1800-2200°C)
- 5.) ใช้เวลาประมาณ 5 นาที ในการปลุกคาร์บอนนาโนทิวบ์

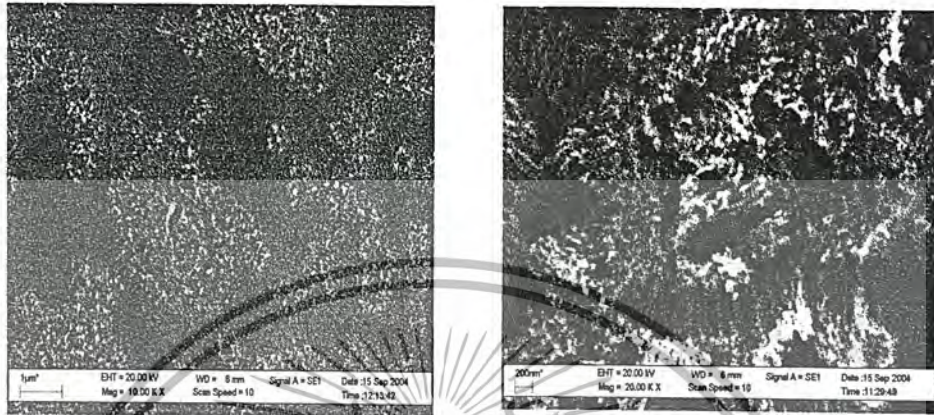
#### 4.3.3 การกำหนดเงื่อนไขในการทดลอง

Sample	ระยะห่าง SubstrateกับFilament	Catalyst	V , I	Time (min)	Alcohol
1	4 mm.	Co+Fe (Si)	4V , 25A	5	Ethanol
2	3 mm.	Co+Fe (Si)	4V , 28A	5	Ethanol
3	3.5 mm.	Co+Fe+Zeolite (Si)	4V , 25A	5	Ethanol
4	3.5 mm.	Co+Fe+Zeolite (Si)	4V , 25A	5	Methanol
5	3 mm.	Co+Fe+Zeolite (Si)	4V , 28A	5	Ethanol
6	3 mm.	Co+Fe+Zeolite (N)	4V , 28A	5	Ethanol

#### 4.4 ปัญหาที่เกิดในการทดลอง

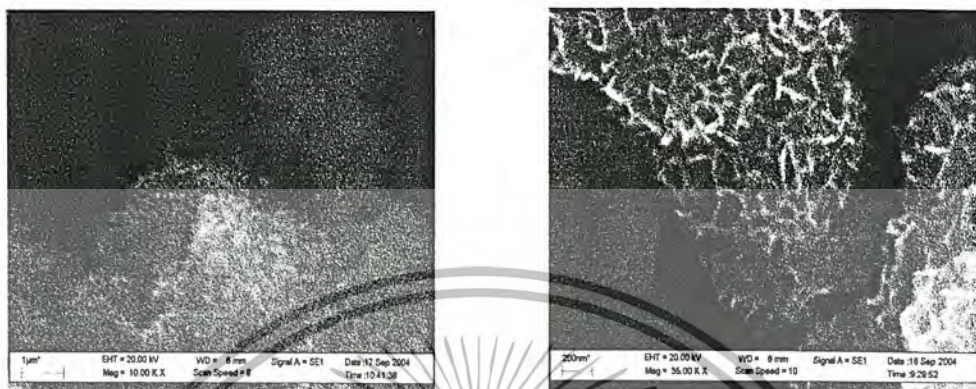
- เครื่องปลุกคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นยังเกิดการ LEAK อยู่ ซึ่งในการทดลองนั้นเมื่อเครื่อง เกิดการ LEAK จะทำให้ Filament ที่เกิดความร้อนนั้นเกิดการ Oxidize ขึ้น และในการตรวจสอบนั้นทำได้ยากและใช้เวลาในการหามานมากเพราะเป็นการ LEAK ที่น้อยมากซึ่งต้องใช้เกจวัดความดันมาช่วยในการหาจุด LEAK ที่เกิดขึ้น
- ซิลิคอนที่เคลือบด้วย Catalysts ที่วางอยู่ในเครื่องนั้นจะเกิดการปลิวเนื่องจากการเปิด PUMP ในตอนแรก ดังนั้นจึงแก้ไขโดยการใส่ Valve ที่ PUMP และที่ Alcohol

#### 4.5 ผลการทดลอง



รูปที่ 4.5.1 ภาพที่ได้จาก SEM (Scanning Electron Microscopy) ของ Sample 1 และ 2

จากรูปที่ 4.5.1 เมื่อเราให้ Sample ที่ 1 และ 2 ใช้ Ethanol เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยให้ทั้งสอง Sample ใช้ Catalyst ที่มี Fe+Co โดยพิจารณาให้ที่อุณหภูมิต่างกันจะพบว่าที่อุณหภูมิสูง โอกาสที่จะเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ นั้นมีมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ โดยการเปรียบเทียบกันของ Sample 1 (ที่อุณหภูมิต่ำ) และ Sample 2 (ที่อุณหภูมิสูง)

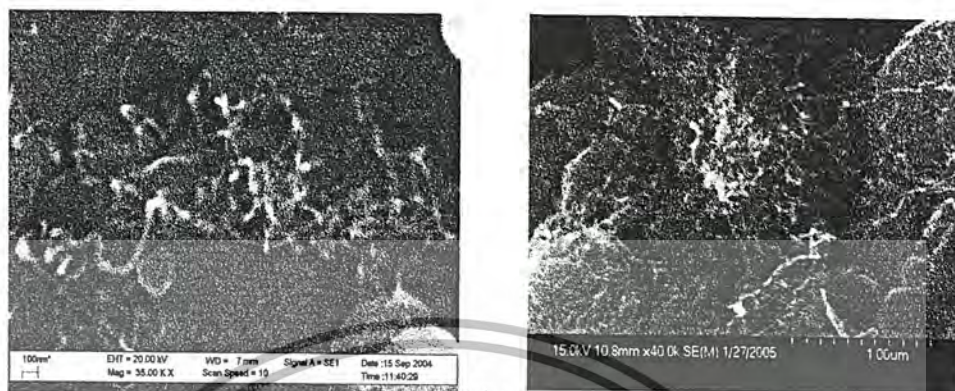


Sample 3

Sample 4

รูปที่ 4.5.2 ภาพที่ได้จาก SEM (Scanning Electron Microscopy) ของ Sample 3 และ 4

จากรูปที่ 4.5.2 เมื่อนำ Sample ที่ 3 ที่ใช้ Ethanol เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอน และ Sample ที่ 4 ที่ใช้ Methanol เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอน โดยให้ทั้งสอง Sample ใช้ Catalyst ที่มี Fe+Co+Zeolite มาทำการเปรียบเทียบกัน จะสังเกตได้ว่า Ethanol นั้นจะมีโอกาสการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ดีกว่า Methanol ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่า ใน Ethanol มีส่วนผสมของคาร์บอนมากกว่า Methanol



Sample 5

Sample 6

รูปที่ 4.5.3 ภาพที่ได้จาก SEM(Scanning Electron Microscopy) ของ Sample 5 และ 6

จากรูปที่ 4.5.3 เมื่อนำ Sample 5 แบบที่ Spin และ Sample 6 ที่เป็นแบบผง Catalyst มาพิจารณา โดยทั้งสอง Sample ใช้ Catalyst ที่มี Fe+Co+Zeolite และใช้ Alcohol แบบ Ethanol เป็นแหล่งจ่ายคาร์บอน ก็ทำให้ทราบอีกอย่างหนึ่งว่าเมื่อเราใช้ผง Catalyst จำนวนหนึ่งมาวางแทนที่ Silicon ที่ Spin มาผลที่ได้คือ อัตราการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นจะมีโอกาสเกิดได้มากกว่าหนาแน่นกว่าการใช้ Silicon ที่เคลือบด้วย Catalyst และทำให้ทราบว่า การใช้ Catalyst ที่มากจะมีโอกาสในการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ง่ายกว่าการใช้ Catalyst ที่น้อยกว่า

จากรูปที่ 4.5.1 Sample 2 (ไม่มี Zeolite) และจากรูปที่ 4.5.2 Sample 3 (มี Zeolite) จะเห็นว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จาก Sample 3 มีขนาดเล็กกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จาก Sample 2 เนื่องจาก Zeolite มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุนสามารถกำหนดขนาดของโลหะ Catalyst ได้ ทำให้เป็นผลทำให้ขนาดของทิวบ์ที่ได้มีขนาดเล็กกว่า

## บทที่ 5

### สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการทดลองนี้เป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธีการง่ายๆและ ราคาไม่แพง โดยการทดลองการสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) โดยวิธี hot-filament enhanced chemical vapors deposition (HF-CVD) ที่ความดันต่ำ ( $10^{-2}$  mbar) และสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ Alcohol (Ethanol , Methanol) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ในการทดลองเมื่อใช้ Alcohol แบบ Ethanol จะเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ดีกว่าแบบ Methanol ที่อุณหภูมิสูง และทิวบ์ที่สร้างขึ้นสามารถกำหนดให้มีขนาดเล็กได้โดยใช้ Catalyst ที่มีส่วนผสมของ Zeolite และสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM)

#### 5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

การปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้ทำการทดลองไปแล้วนั้น การกำหนดหรือควบคุมอุณหภูมินั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการทดลอง ถ้าอุณหภูมินั้นมากหรือน้อยเกินไปก็จะไม่เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์หรือเกิดแต่ก็น้อยมากและ ในการทดลองช่วงแรกๆนั้นเครื่องปลูกคาร์บอนนาโนทิวบ์นี้ก็ยังมีปัญหาอยู่เช่น ยังเกิดการ Leak ของเครื่องซึ่งจะทำให้ในขณะที่ทำการทดลองอยู่นั้น Filament ได้เกิดการ Oxidize ขึ้น แต่ก็ได้ทำการปรับปรุงแก้ไขให้ดีขึ้นแล้วและ ในต่อไปในอนาคตนั้นยังจะสามารถพัฒนาการปลูกให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ให้มีประสิทธิภาพมากที่สุด



## References

- [http://www.nanotechworld.co.kr/eng/e\\_product\\_swnt.php](http://www.nanotechworld.co.kr/eng/e_product_swnt.php)  
<http://www.nyu.edu/projects/nanotechnology/nanocsweb/system.htm>  
R.Bacon, J.Appl.Phys.31,283-290  
<http://www.applied-nanotech.com/cntproperties.htm>  
[http://online.itp.ucsb.edu/online/qhall\\_c98/dekker/oh/01.html](http://online.itp.ucsb.edu/online/qhall_c98/dekker/oh/01.html)  
<http://cnst.rice.edu/reshome.html>  
<http://sb2.epfl.ch/instituts/akarimi/index.html>  
[http://online.itp.ucsb.edu/online/qhall\\_c98/dekker/oh/01.html](http://online.itp.ucsb.edu/online/qhall_c98/dekker/oh/01.html)  
<http://www.physics.umd.edu/condmat/mfuhrer/ntresearch.htm>  
<http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-8/iss-6/p18.html>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้