

การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO_2 โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและ
ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง
อังค์สุภา เนียมแสง¹, ชัยศักดิ์ อีสโร^{1*} และเอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา²

Preparation of NO_2 Gas Sensing by Using CN-NTs and BCN-NTs Synthesized
from Solid Precursor

Arngsupha Niamsang¹, Chaisak Issro^{1*} and Ekapong Suwattanamala²

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131

¹Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131

* Corresponding author. E-mail address: chaisak@buu.ac.th

Received: 23 March 2017; Accepted: 22 June 2017

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมีโดยการผสมสารตั้งต้นที่ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 900°C จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าเกิดความบกพร่องขึ้นบริเวณโครงสร้างท่อและภายในท่อ แสดงโครงสร้างคล้ายปล้องไม้ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CN-NTs และ BCN-NTs อยู่ในช่วง 145.9 ± 11.5 นาโนเมตร และ 67.9 ± 7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการตรวจสอบความบกพร่องในท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกตรัมโดยใช้อัตราส่วน I_D/I_G ซึ่งผลแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน I_D/I_G ของ CN-NTs และ BCN-NTs มีค่าเท่ากับ 1.10 และ 1.57 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนจากเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) สามารถยืนยันได้ว่า CN-NTs และ BCN-NTs มีอะตอมไนโตรเจนและ/หรืออะตอมโบรอนอยู่ จากผล XPS ของ CN-NTs แสดง 2 ชนิดความแตกต่างของไนโตรเจนที่รวมอยู่ภายในโครงสร้างของท่อคือ Quaternary nitrogen และ Graphitic-N-O ขณะที่ BCN-NTs มีปริมาณของโบรอนในปริมาณที่ต่ำและมีรูปแบบการรวมตัวของไนโตรเจนภายในท่อได้หลายชนิด ผลการตรวจวัดแก๊ส NO_2 พบว่า CN-NTs มีการตอบสนองที่รวดเร็วและมีการคืนตัวที่สมบูรณ์ เป็นไปได้ว่าความบกพร่องในโครงสร้างของท่อจากการเจืออะตอมไนโตรเจนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊ส NO_2 ในอีกด้านหนึ่ง BCN-NTs มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ช้าและมีการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากอะตอมโบรอนที่ถูกเจือมีการยึดเกาะที่แข็งแกร่งกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ดังนั้นการสังเคราะห์ BCN-NTs ยังคงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมโบรอนที่เจือและควบคุมองค์ประกอบของธาตุให้เหมาะสมของงานวิจัยในอนาคต

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน โบรอนคาร์บอนไนไตรด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สเซ็นเซอร์

Abstract

Nitrogen doped carbon nanotubes (CN-NTs) and boron and nitrogen doped carbon nanotubes (BCN-NTs) were obtained for applied to nitrogen dioxide (NO_2) gas sensing. The CN-NTs and BCN-NTs in this research were synthesized by the chemical vapor deposition method at 900°C using a mixture of imidazole/ferrocene/boric acid as a precursor. Our results showed that defect in tube structure and the tubes exhibited Bamboo-like structure from transmission electron microscopy (TEM) analysis. The average diameter of CN-NTs and BCN-NTs was in the range of 145.9 ± 11.5 nm and 67.9 ± 7.5 nm, respectively. Investigation of the defect in carbon nanotubes was determined from Raman spectrum by using the I_D/I_G ratio. It presented that the I_D/I_G ratio of CN-NTs and BCN-NTs were 1.10 and 1.57, respectively. The elemental analysis of the carbon nanotubes were performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for confirming that CN-NTs and BCN-NTs contained nitrogen and/or boron atoms. The CN-NTs from XPS results presented two different types of nitrogen incorporation in the nanotubes structure as Quaternary nitrogen and



Graphitic-N-O, while the BCN-NTs exhibited low boron content and having many types of nitrogen incorporation in nanotubes. The NO_2 gas detection on CN-NTs showed faster response time and the complete recovery. The defect structure of nanotubes from nitrogen atoms doped in carbon nanotubes may response for the improved NO_2 adsorption on CN-NTs. On the other hand, BCN-NTs showed long response time to NO_2 and incomplete recovery because boron atoms dopant has strong binding to NO_2 molecules. Therefore, the synthesis of BCN-NTs is still needed to study for increased quantity of boron atoms and controlled compositions of element in appropriate ratio in the future work.

Keywords: Nitrogen doped carbon nanotubes, Boron carbon nitride, Nitrogen dioxide, Gas sensor

บทนำ

เนื่องจากปัจจุบันโลกมีปัญหาด้านมลพิษทางอากาศ มีการปล่อยแก๊สชนิดต่าง ๆ ออกสู่สิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก ทำให้แต่ละปีมีปริมาณการสะสมของแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นและมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สพิษในสิ่งแวดล้อมเพื่อช่วยป้องกันและหาวิธีลดปริมาณแก๊สพิษในบริเวณที่มีความเสี่ยงที่อาจเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) ถูกค้นพบในปี 1991 โดย Iijima (1991) และต่อมาได้ถูกพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากขึ้น เนื่องจากมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวสูงและมีความแข็งแรงยืดหยุ่นสูง รวมทั้งมีสมบัติในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดี (Kaushik & Majumder, 2015) จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell), แบตเตอรี่, ตัวเก็บประจุและเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สพิษชนิดต่าง ๆ เป็นต้น (Elrouby, 2013) ต่อมาได้มีการพัฒนาสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการเจืออะตอมของโบรอนหรือไนโตรเจนเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) เป็นต้น เนื่องจากการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูกปรับเปลี่ยนสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีเกิดขึ้น โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงสภาพการละลายได้และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิวการเจืออะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจนทำให้มีความหนาแน่นของความบกพร่องภายในโครงสร้างของท่อเพิ่มขึ้น และภายในท่อยังแสดงลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไม้ (Bamboo-like structure) (Adjizian et al., 2014) การเจืออะตอมไนโตรเจนทำให้

เกิดความบกพร่องเพิ่มขึ้นในโครงสร้างท่อและมีส่วนช่วยในการยึดเกาะกับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เรียกว่าการดูดซับทางเคมี (Bai & Zhou, 2007) โดยปฏิกิริยาระหว่างแก๊ส NO_2 กับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการยึดเกาะที่แข็งแรงกว่าท่อนาโนคาร์บอนเพียงเล็กน้อย ซึ่งจากผลการวิจัยก่อนหน้านี้ได้รายงานวาท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีสมบัติในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ได้ดี จากการศึกษาท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น 2 ชั้น คือ ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน เพื่อนำมาตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 50, 100, 200, 500 ppb และ 1 ppm พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีการตอบสนองที่น้อยต่อแก๊ส NO_2 แต่ในทางตรงกันข้ามทั้งท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนแสดงการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ได้สูง โดยความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ที่สามารถตรวจวัดได้คือตั้งแต่ 50 ppb ขึ้นไป พบว่าการตอบสนองของตัวตรวจวัดมีค่าเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มความเข้มข้นของ NO_2 และเริ่มอิ่มตัวที่ความเข้มข้นสูง นอกจากนี้ยังพบว่าในท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการคืนตัวได้อย่างสมบูรณ์แต่มีการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์เกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน (Adjizian et al., 2014) งานวิจัยต่อมาได้มีศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชัน B-, N- และ O- ที่ถูกเจือในท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนถูกนำมาตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200, 500 และ 1000 ppb ภายใต้อุณหภูมิห้อง และพบว่าท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สพิษที่เป็นอันตรายได้ดีเนื่องจากปรากฏความบกพร่องภายในโครงสร้าง เช่น ไพริดีนไนโตรเจน (pyridine-type) อยู่บริเวณพื้นผิวและมีการคืนตัวที่สมบูรณ์หลังการตรวจวัดแก๊ส แต่ในท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนมีการคืนตัวที่ต่ำเนื่องจากอะตอมโบรอนมีการยึดเกาะกับโมเลกุล NO_2 ที่

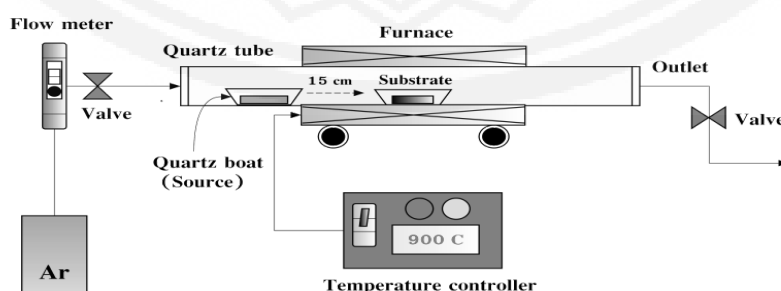
แข็งแรงกว่า ทำให้ยากต่อการกำจัดโมเลกุล NO_2 ออกไป (Leghrib, Felten, Pireaux, & Llobet, 2011) สำหรับในกรณีการเจือทั้งอะตอมโบรอนและไนโตรเจนพร้อมกันในท่อนาโนคาร์บอน (BCN-NTs) ได้มีการศึกษาโดยใช้การสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD ด้วยอัตราส่วนของ B, C และ N เท่ากับ 1:4:1 เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ตรวจวัดแก๊ส NO_x ที่ความเข้มข้น 0.97–97 ppm พบว่า BCN-NTs มีการตอบสนองที่ดีและรวดเร็ว ผลเกิดจากโครงสร้างท่อที่เป็นเอกลักษณ์และมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้นหลังจากเจือด้วยอะตอม B และ N ในท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งอะตอม B และ N มีผลทำให้เกิดโฮลหรืออิเล็กตรอนขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนทำให้ท่อนี้มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อีกทั้งโมเลกุลแก๊ส NO_x ยังสามารถจับกับอะตอม N ในผนัง BCN-NTs ได้ สำหรับในส่วนของ การเจือ B นั้นทำให้มีความสามารถในการยึดเกาะเชิงเคมีกับ NO_x ได้สูงขึ้น (Yang et al., 2013)

งานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาผลของการสังเคราะห์ CN-NTs และ BCN-NTs จากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง แทนการใช้สารตั้งต้นในรูปของเหลวและแก๊สเพื่อนำมาทดสอบตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้ อุณหภูมิห้อง เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงตัวตรวจวัดที่มีคุณภาพ โดยทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างและความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนหลังจากการเจือโบรอนและไนโตรเจนที่มีผลต่อการตรวจวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิค SEM, TEM และรามานสเปกโทรสโกปีรวมทั้งวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและชนิดพันธะภายใน CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS เพื่อใช้เป็นข้อมูลและพัฒนาวัสดุในการประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สต่อไป

วิธีการศึกษาและวัสดุอุปกรณ์

1. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

ในกระบวนการสังเคราะห์ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (CVD) ด้วยสารตั้งต้นชนิดของแข็งประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ในการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ CN-NTs (1) ใช้แผ่นรองรับที่ประกอบด้วยซิลิโคนโรด ทองคำที่เคลือบบนแผ่น SiO_2/Si โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม และเฟอร์โรซีน 1.0 กรัม ส่วนที่ (2) BCN-NTs สังเคราะห์โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม เฟอร์โรซีน 1.0 กรัม และกรดบอริก 1.0 กรัม ผสมในภาชนะควอทซ์ ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์ทั้ง 2 แก๊สอาร์กอนถูกปล่อยเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 500 sccm และลดลงเหลือ 300 sccm เมื่ออุณหภูมิของระบบมีค่า 900 °C เคลื่อนเตาจากบริเวณที่วางวัสดุรองรับมายังบริเวณที่วางภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนและปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน องค์ประกอบของระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค CVD แสดงดังในรูปที่ 1 นำตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ศึกษาความสมบูรณ์และความบกพร่องของโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์ชนิดพันธะและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ของตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด



รูปที่ 1 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (CVD system)



2. การตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

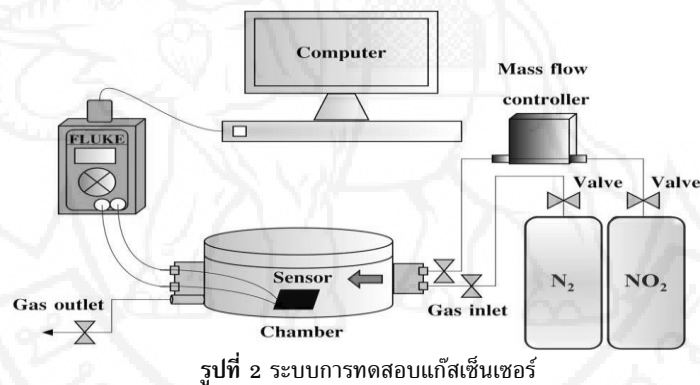
ตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ระบบการทดสอบแก๊สแสดงดังรูปที่ 2 โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้ ปรับบรรยากาศภายในระบบการวัดโดยปล่อยแก๊สไนโตรเจน (N_2) พร้อมกับวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวตรวจวัด ทำการทดสอบการตอบสนองของตัวตรวจวัดโดย

ปล่อยแก๊ส NO_2 เข้าสู่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สังเกตการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดหลังจากนั้นหยุดการปล่อยแก๊ส NO_2 และปล่อยแก๊ส N_2 เข้าไปในระบบอีกครั้งเปิดระบบให้ความร้อนแก่ตัวตรวจวัดแก๊สที่อุณหภูมิ 100°C เพื่อกำจัดโมเลกุลของแก๊ส NO_2 โดยสามารถพิจารณาหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ได้จากค่าการตอบสนอง (Response) ตามสมการที่ 1 (Adjizian et al., 2014)

$$\text{Response (\%)} = \frac{|R_{\text{NO}_2} - R_{\text{N}_2}|}{R_{\text{N}_2}} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ R_{NO_2} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดขณะปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และ R_{N_2} คือ

ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวตรวจวัดภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

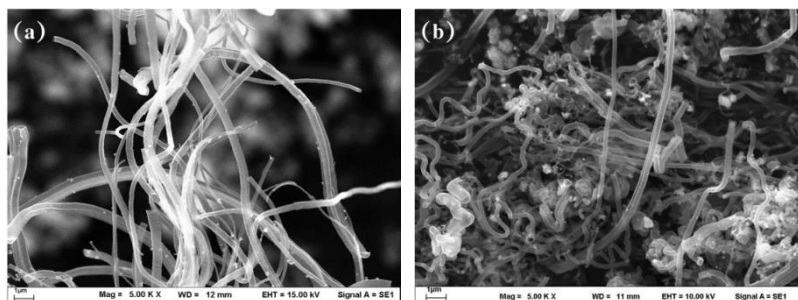


ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

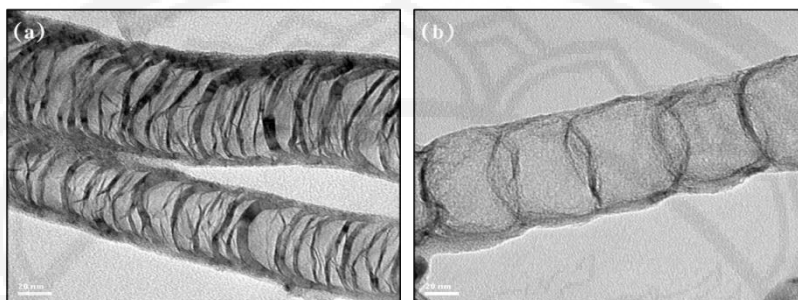
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้อง SEM ในรูปที่ 3 แสดงลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจน ประกอบด้วยรูป (a) CN-NTs และ (b)

BCN-NTs เมื่อพิจารณาต่อจากรูปที่ 3(a) พบว่า CN-NTs มีลักษณะท่อที่ยาวไม่สม่ำเสมอและท่อมขนาดใหญ่ และรูป 3(b) แสดง BCN-NTs ที่มีลักษณะท่อโค้งงอรวมกันเป็นกลุ่มอะมอร์ฟัสคาร์บอน ท่อมมีความยาวแตกต่างกัน



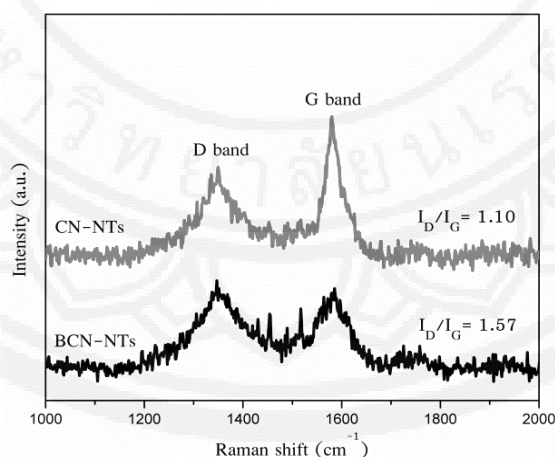
รูปที่ 3 ภาพ SEM ของ (a) CN-NTs และ (b) BCN-NTs



รูปที่ 4 ภาพ TEM ของ (a) CN-NTs และ (b) BCN-NTs

เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายด้วยกล้อง TEM ของ CN-NTs ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่าในรูป (a) CN-NTs ซึ่งเป็นท่อคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของไนโตรเจนแสดงท่อที่มีขนาดใหญ่ ผนังท่อบาง และมีลักษณะโครงสร้างภายในคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) ซึ่งองค์ประกอบภายในท่อมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน พบว่าท่อมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ

145.9±11.5 นาโนเมตร และ (b) BCN-NTs ท่อคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน มีลักษณะของผนังท่อบางและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่เช่นเดียวกัน แต่มีความถี่ของการเกิดปล้องไผ่ลดลง ลักษณะปล้องไผ่ค่อนข้างห่างโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 67.9±7.5 นาโนเมตร



รูปที่ 5 รามานสเปกตรัมของ (a) CN-NTs และ (b) BCN-NTs

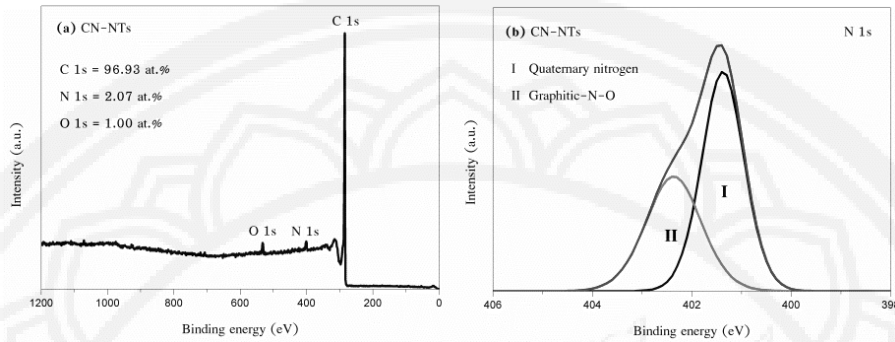
ผลจากการวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องของ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของชั้นแกรไฟีน ที่บริเวณตำแหน่ง 1580 cm⁻¹ และเกิดพีค

D แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้างของชั้นแกรไฟีนภายใน CN-NTs ที่บริเวณตำแหน่ง 1350 cm⁻¹ หาค่าอัตราส่วน I_D/I_G ได้เท่ากับ 1.10 และในส่วนของ BCN-NTs พบว่าเกิดพีค G



แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1584 cm^{-1} และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1347 cm^{-1} มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G อยู่ที่ 1.57 จากผลการวิเคราะห์ที่สังเกตเห็นได้ว่า BCN-NTs มีอัตราส่วน I_D/I_G มากที่สุด ซึ่งแสดงผลโครงสร้างของ BCN-NTs มีความบกพร่องภายในท่อมากกว่า CN-NTs สอดคล้องกับปริมาณของสารตั้งต้นที่มีปริมาณการ

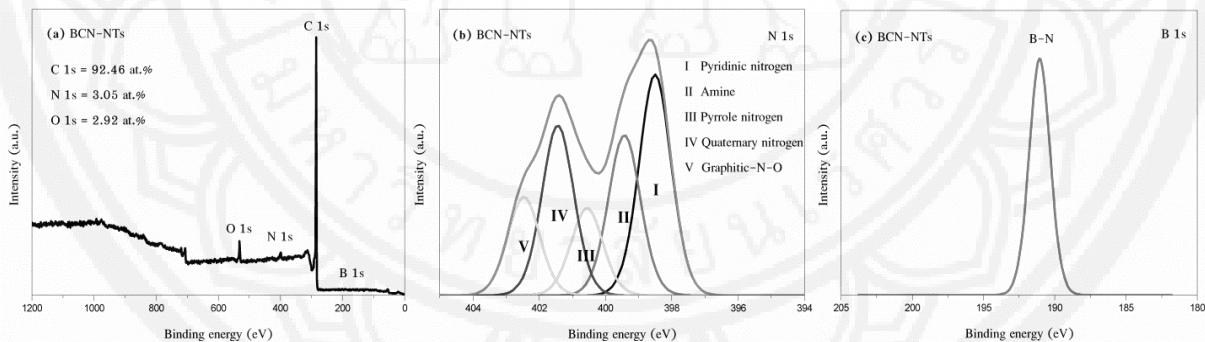
เจือของอะตอม B และ N ในปริมาณที่สูง ทำให้ใน BCN-NTs มีโครงสร้างการแทรกตัวของอะตอม B และ N บริเวณท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ ซึ่งสัมพันธ์กับผลของการวิเคราะห์ห่องค์ประกอบของธาตุภายในท่อด้วยเทคนิค XPS ที่สามารถพบได้ว่าทั้งอะตอมของ C, B และ N เกิดอยู่ภายในท่อ มีการยึดเกาะด้วยพันธะแบบต่าง ๆ



รูปที่ 6 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs (a) สเปกตรัมของ CN-NTs ที่พลังงานยึดเหนี่ยวพันธะในช่วง 0-1200 eV และ (b) สเปกตรัมของ N 1s ของ CN-NTs

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุจาก XPS สเปกตรัม ในรูป 6(a) ของ CN-NTs พบสเปกตรัมของ C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.4 eV, 401.4 eV และ 532.4 eV ตามลำดับ สำหรับรูปที่ 6(b) แสดง XPS สเปกตรัมของพันธะอะตอมของไนโตรเจนที่

ปรากฏโดยประกอบไปด้วย 2 พันธะหลัก ที่ระดับพลังงาน 401.4 eV (Quaternary nitrogen) (Kelemen, Gorbaty, & Kwiatek, 1995) และ 402.4 eV (Graphitic-N-O) (Artyushkova et al., 2013)



รูปที่ 7 XPS สเปกตรัมของ BCN-NTs (a) สเปกตรัมของ BCN-NTs ที่พลังงานยึดเหนี่ยวพันธะในช่วง 0-1200 eV (b) สเปกตรัมของ N 1s และ (c) สเปกตรัมของ B 1s ของ BCN-NTs

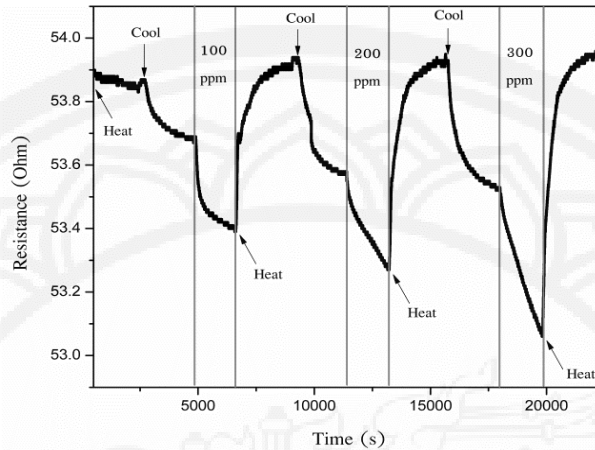
รูปที่ 7 (a-c) แสดงผลการวิเคราะห์ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS ในรูปที่ 7(a) แสดงผลของสเปกตรัมอะตอมของธาตุต่าง ๆ ภายในท่อ ซึ่งพบว่ามีองค์ประกอบของอะตอม B, C, N และ O อยู่ภายในท่อ ปรากฏสเปกตรัมของ B 1s, C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 191.0 eV, 284.8 eV, 398.8 eV และ 531.8 eV ตามลำดับ แต่ในส่วนของพีค B 1s ปรากฏให้เห็น

ความเข้มที่ต่ำ เมื่อพิจารณาการเกิดพันธะของอะตอมแต่ละชนิดภายใน BCN-NTs ในรูป 7(b) แสดงการแจกแจงพันธะของอะตอมไนโตรเจนที่ปรากฏในรูปของพันธะต่าง ๆ สามารถจำแนกได้ 5 แบบ ตามระดับพลังงานพันธะ โดยพบว่าการเกิดพันธะในรูปของ Pyridinic nitrogen, Amine และ Quaternary nitrogen เกิดขึ้นได้ในปริมาณความเข้มที่สูงกว่าพันธะอื่น ๆ กรณีพันธะของอะตอม

โบรอนสังเกตได้จากสเปกตรัมในรูปที่ 7(c) แสดงการเกิดพันธะระหว่าง B กับ N แต่ไม่พบพันธะระหว่าง C กับ B เนื่องจากมีปริมาณอะตอมของโบรอนเจือได้ปริมาณที่น้อยในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

2. ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)

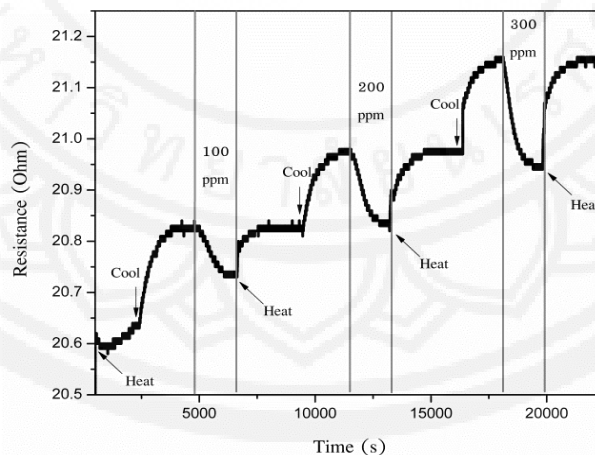
จากการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CN-NTs และ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับ



รูปที่ 8 ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CN-NTs

แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ CN-NTs ที่ระดับความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่างกัน ดังรูปที่ 8 พบการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง มีความเสถียรหลังการคืนตัว สังเกตค่าความต้านทานไฟฟ้าหลังการคืนตัวแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงการกำจัดแก๊ส NO_2 ที่ยึดเกาะได้

เกือบหมด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สในการทดสอบ การตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 มีค่าเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ต่ำ แต่มีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่ำเนื่องจากมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูง



รูปที่ 9 ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ BCN-NTs

จากรูปที่ 9 แสดงการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นเดียวกับกรณีของ CN-NTs พบว่าการตอบสนองของ BCN-NTs มีความไม่เสถียรเมื่อทำการคืนตัว ภายใต้การให้ความร้อนในบรรยากาศของ

ไนโตรเจน แต่ค่าการตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และมีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่ใกล้เคียงกับ CN-NTs ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่มีปริมาณของอะตอมโบรอนแทรกตัวอยู่ภายในท่อในปริมาณที่ต่ำ



และปริมาณอะตอมของไนโตรเจนส่วนใหญ่ที่ยึดเกาะเป็นการยึดเกาะบริเวณผนังท่อทั้งในรูปโมเลกุลและเกิดพันธะกับออกซิเจน ทำให้โมเลกุลของแก๊ส NO_2 มีโอกาสจับผนังท่อได้ค่อนข้างยาก ประกอบกับอะตอมของโบรอนเมื่อจับกับแก๊ส NO_2 จะมีพันธะที่แข็งแรงกว่ากรณีจับกับอะตอม

ของไนโตรเจน ทำให้ยากต่อการคืนตัวของท่อ BCN-NTs สำหรับรายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองแสดงในตารางที่ 1 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด ภายใต้การทดสอบของแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm

ตารางที่ 1 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ CN-NTs และ BCN-NTs

NO_2 (ppm)	ตัวอย่าง	$\Delta R (R-R_0) (\Omega)$	$(R-R_0/R_0) \times 100 (\%)$	เวลาในการตอบสนอง(วินาที)
100	CN-NTs	-0.3	-0.56	18
	BCN-NTs	-0.12	-0.58	23
200	CN-NTs	-0.35	-0.65	15
	BCN-NTs	-0.16	-0.76	18
300	CN-NTs	-0.45	-0.84	12
	BCN-NTs	-0.22	-1.04	16

จากตารางที่ 1 แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับ BCN-NTs โดยใน CN-NTs มีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วที่สุด คือ 18, 15 และ 12 วินาที ที่ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 100, 200 และ 300 ppm ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 ทั้งนี้เนื่องจาก CN-NTs มีลักษณะของพันธะในการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในท่อในปริมาณที่สูงทำให้อะตอมไนโตรเจนช่วยในการยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของแก๊ส NO_2 ได้ดีกว่าท่อชนิดอื่น สำหรับ BCN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าต่ำ สาเหตุอาจเกิดจากปริมาณอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่แทรกตัวในท่อที่มีปริมาณที่น้อยส่วนใหญ่อะตอมไนโตรเจนเกาะบริเวณผนังท่อ สังเกตจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ทำให้การตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 มีปริมาณต่ำ รวมทั้งอะตอมโบรอนยังไม่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมของคาร์บอนภายในท่อ โดยจะจับในรูปพันธะ B-N ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส NO_2 ลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมโบรอนที่เชื่อให้สามารถแทรกตัวภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนให้มีปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งอาจส่งผลในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊ส NO_2 ได้ในปริมาณที่สูงขึ้น

สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ด้วยเทคนิค CVD เพื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิห้อง จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค SEM พบว่าใน BCN-NTs แสดงโครงสร้างความบกพร่องที่สูง สังเกตได้จากท่อมีลักษณะโค้งงอและมีขนาดไม่สม่ำเสมอ พบกลุ่มอะมอร์ฟัสคาร์บอนในปริมาณที่มากกว่า CN-NTs และเมื่อทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างภายในท่อด้วยเทคนิค TEM พบว่าทั้ง CN-NTs และ BCN-NTs แสดงลักษณะโครงสร้างของท่อคล้ายปล้องไฟ แต่ใน CN-NTs มีความถี่ของชั้นปล้องไฟที่สูงและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า BCN-NTs ซึ่งจากผลรามานสเปกตรัมสามารถวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องที่เกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนได้จากการหาอัตราส่วน I_D/I_G พบว่าใน BCN-NTs แสดงค่าอัตราส่วน I_D/I_G ที่สูงมากกว่า CN-NTs สอดคล้องกับการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนในปริมาณที่สูงส่งผลทำให้ท่อแสดงความบกพร่องสูงขึ้น และสามารถยืนยันการมีอยู่ของปริมาณธาตุไนโตรเจนและ/หรือโบรอนใน CN-NTs และ BCN-NTs ได้ด้วยเทคนิค XPS พบว่าจากผลการวิเคราะห์ CN-NTs มีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนได้ดีกว่า BCN-NTs



เนื่องจากใน BCN-NTs โมเลกุลส่วนใหญ่ที่เจือจะยึดเกาะที่บริเวณผิวของท่อ ไม่สามารถแทรกตัวอยู่ภายใต้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน อีกทั้งยังเจือโบรอนได้ในปริมาณที่ต่ำ หลังจากการนำท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิดมาทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO₂ พบว่า CN-NTs มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ได้รวดเร็วกว่า BCN-NTs สังเกตได้จากหลังกระบวนการตรวจวัดแก๊ส CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้ามากกว่า BCN-NTs และมีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส NO₂ และมีการคืนตัวที่สมบูรณ์หลังจากถูกให้ความร้อนเพื่อกำจัดโมเลกุลแก๊ส NO₂ แต่ใน BCN-NTs มีการตอบสนองที่ช้าต่อแก๊ส NO₂ และเกิดการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากอะตอมของโบรอนที่ถูกเจือใน BCN-NTs มีการยึดเกาะที่แข็งแกร่งกับโมเลกุล NO₂ จึงทำให้ยากต่อการคืนตัวส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สในครั้งต่อไปลดลง จากผลการวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างท่อจากการเจือด้วยอะตอมไนโตรเจนมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO₂ ดังนั้น CN-NTs จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการตรวจวัดแก๊ส NO₂ นอกจากนี้หากสามารถควบคุมองค์ประกอบของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนที่เจือในท่อนาโนคาร์บอนได้ในอัตราส่วนที่เหมาะสม อาจเป็นแนวทางในการช่วยพัฒนาประสิทธิภาพของ BCN-NTs ต่อการตรวจวัดแก๊ส NO₂ ได้ดียิ่งขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และจากทุนสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปีงบประมาณ 2557

เอกสารอ้างอิง

Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., ... & Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662-673.

Artyushkova, K., Kiefer, B., Halevi, B., Knop-Gericke, A., Schlogl, R., & Atanassov, P. (2013). Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures. *Chemical Communications*, 49(25), 2539-2541.

Bai, L., & Zhou, Z. (2007). Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors. *Carbon*, 45(10), 2105-2110.

Elrouby, M. (2013). Electrochemical applications of carbon nanotube. *Journal of Nanotechnology & Advanced Materials*, 1, 23-38.

Kaushik, B. K., & Majumder, M. K. (2015). *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects*. New Delhi: Springer India.

Kelemen, S. R., Gorbaty, M. L., & Kwiatek, P. J. (1995). Quantification of nitrogen forms in coals. *Energieia*, 6, 1-5.

Leghrib, R., Felten, A., Pireaux, J. J., & Llobet, E. (2011). Gas sensors based on doped-CNT/SnO₂ composites for NO₂ detection at room temperature. *Thin Solid Films*, 520(3), 966-970.

Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

Yang, Y., Zhang, Z. F., Kan, K., Ge, Y. L., Sun, Y. L. & Shi, K. Y. (2013). Preparation and characterization of BCN nanotubes and their sensitivity to NO_x at room temperature. *Advanced Materials Research*, 616-618, 1778-1782.