รายงานฉบับสมบูรณ์ (ปีที่ ๑)

โครงงานวิจัยทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน

เรื่อง

การสังเคราะห์ และประยุกต์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตร จากผลพลอยได้ของไบโอดีเซล

เสนอ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล และคณะวิจัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร

ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนุภาค

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีงบประมาณ ๒๕๕๐

สารบัญ

หน้า

เลขหมู่
เลขทะเบียน 013722
วัน, เดือน, ปี 21 ก.ค. 51

บทที่

1 บทนำ 1

1.1. ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย 1

1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย 3

1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย 2

1.4 การดำเนินงานวิจัยในช่วงเดือนตุลาคม 2549 ถึงมีนาคม 2550 3

2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 4

3 วิธีดำเนินงานวิจัย 6

3.1 การติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง 6

3.1.1 อุปกรณ์การทดลอง 7

3.1.2 สารเคมี 7

3.2 ขั้นตอนการทดลอง 8

3.3 ตัวแปรที่ศึกษา 8

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ 9

3.4.1 Scanning Electron Microscope (SEM) 9

3.4.2 Transmission Electron Microscopy (TEM) 10

3.4.3 Dynamic Light Scattering (DLS) 11

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ หน้า

3.4.4 Raman Spectroscopy 12

4 ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง 13

4.1 ผลกระทบของอุณหภูมิในการไพโรไลซิส 13

4.1.1 การกระจายของอุณหภูมิ 13

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน 14

ก) การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค SEM 14

ข) การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค TEM 21

ค) การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค DLS 24

ง) การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy 27

4.2 อิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีน

ต่อลักษณะโครงสร้างของอนุภาค ด้วยเทคนิค SEM และ TEM 28

5 สรุปผลการทดลอง และแผนงานที่จะดำเนินการต่อไป 36

กิตติกรรมประกาศ 37

รายการอ้างอิง 39

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีเริ่มเข้ามามีบทบาทในการใช้ชีวิตของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น และยังได้รับความสนใจในการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่านาโนเทคโนโลยีจะเข้ามามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อมวลมนุษยชาติในอนาคต ส่วนสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อนาโนเทคโนโลยีโดยตรง ก็คือ การสังเคราะห์วัสดุแบบใหม่ที่มีสมบัติจำเพาะ อาทิเช่น ขนาดที่ควบคุมได้ให้เล็กถึงระดับนาโนเมตร ทั้งนี้มันจะเป็นวิธีการที่ทำให้ได้มาซึ่งวัสดุใหม่ที่มีสมบัติพิเศษแตกต่างไปจากวัสดุพื้นฐานที่มีใช้งานกันมาในอดีต

จากการค้นพบฟูลเรอรีน หรือ C_{60} โดย Kroto และ Smalley ในปี 1985 รวมทั้งความบังเอิญในการพบท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตร (Carbon Nanotube) โดย Iijima ในปี 1991 ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรของคาร์บอนที่มีคุณสมบัติพิเศษมากมาย ส่งผลให้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรจากธาตุคาร์บอน รวมทั้งธาตุชนิดอื่นๆ ติดตามมาเป็นจำนวนมาก ในบรรดาอนุภาคระดับนาโนเมตรทั้งหลาย อนุภาคระดับนาโนเมตรของคาร์บอนเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากคุณสมบัติเด่นหลากหลายประการ เช่น ความสามารถในการนำไฟฟ้าในทิศทางเฉพาะ ความแข็งแรงเนื่องจากการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของผลึกภายในอนุภาค ดังนั้นทั่วโลกจึงให้ความสนใจกับการสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวเป็นอย่างมาก รวมถึงประเทศไทยโดยรัฐบาลได้พยายามผลักดันให้เกิดการรวมพลังกันของนักวิจัยไทยเพื่อช่วยการสร้างงานวิจัย และพัฒนาด้านนาโนเทคโนโลยีนี้ เพื่อให้สามารถนำไปสู่การพัฒนาอุตสาหกรรมของประเทศให้ไม่ช้าไปกว่าประเทศอื่นๆ

ในเวลาเดียวกัน เนื่องจากปัจจุบันความต้องการพลังงานเชื้อเพลิงทวีเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้น้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งเป็นแหล่งเชื้องเพลิงที่สำคัญมีราคาสูงขึ้นมาก ทำให้มีความพยายามในการผลิตเชื้อเพลิงจากสาร ชีวภาพ เพื่อลดภาระการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ อย่างไรก็ตาม ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลนั้นจะทำให้เกิดผลพลอยซึ่งเป็นกลีเซลรอลประมาณ 10-15 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นมีการคาดการณ์ว่านับตั้งแต่ปี 2554 เป็นต้นไป จะมีกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นถึง 100 ล้านลิตรต่อปี และปริมาณดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆทุกปี ทั้งนี้ แม้ว่ากลีเซลรอลบริสุทธิ์นั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่น เช่น เป็นส่วนประกอบของเครื่องสำอาง แต่กลีเซลรอลที่ได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลนั้นมีสิ่งปนเปื้อนอยู่มาก การทำให้บริสุทธิ์ หรือนำไปผ่านขบวนการผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลอีกครั้งหนึ่งก็เป็นการเพิ่มต้นทุน ดังนั้นการค้นหาทางเลือกใหม่ เพื่อนำผลพลอยได้ดังกล่าวมาสร้าง

มูลค่าเพิ่มจึงนับเป็นประเด็นที่มีความสำคัญ ในโครงงานนี้ตั้งเป้าหมายในการนำกลีเซอรอลนี้ไปใช้ในการผลิตอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรซึ่งมีมูลค่าเพิ่มสูงมากกว่าโดยใช้วิธีไพโรไลซีสร่วมของเฟอร์โรซีน กับกลีเซอรอลซึ่งจะเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับของเสียดังกล่าวได้อย่างมาก ดังนั้นโครงงานวิจัยนี้จึงเป็นการนำประเด็นความจำเป็นในการพัฒนานาโนเทคโนโลยีเพื่อผลิตวัสดุแบบใหม่ และความจำเป็นในการนำของเสียอุตสาหกรรมประเภทกลีเซอรอลมาใช้ประโยชน์มาเป็นมูลเหตุจูงใจของโครงการ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

โครงงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการนำกลีเซอรอล ซึ่งเป็นผลพลอยได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาทำการบำบัดเบื้องต้น และจึงทำการไพโรไลซิสร่วมกับเฟอโรซีนในบรรยากาศของไฮโดรเจนเพื่อสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตร ซึ่งคาดว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสร้างเซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซในอนาคตต่อไป

1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยนี้ จะจำกัดเฉพาะการวิจัยพัฒนาเพื่อค้นคว้าวิธีสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรภายในห้องปฏิบัติการ โดยนำผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งคือ กลีเซอรอล มาไพโรไลซิสร่วมกับเฟอโรซีน จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์เพื่อคัดแยกองค์ประกอบหลัก แล้วจึงนำมาบำบัดเบื้องต้นโดยการเผาไหม้ในบรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อกำจัดสารเจือปนอื่นที่ไม่ต้องการ แล้วจึงนำมาไพโรไลซิสซ้ำในบรรยากาศของไฮโดรเจน โดยจะทำการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสให้อยู่ในช่วง 850 – 1200 องศาเซลเซียส แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาว่าเป็นอนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรประเภทใด ในสัดส่วนเท่าใด เพื่อหาแนวทางในการพัฒนาต่อไปสำหรับการผลิตในระดับที่ใหญ่ขึ้น จากนั้นในขั้นสุดท้ายจะทดลองนำอนุภาคคาร์บอนที่ผลิตได้ไปทดลองใช้เป็นส่วนประกอบของเซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซประเภท เช่น คาร์บอนไดออกไซด์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 การดำเนินงานวิจัยในช่วงเดือนตุลาคม 2549 ถึงมีนาคม 2550

การดำเนินงานวิจัยได้มีความก้าวหน้าไปตามแผนงานที่ได้วางไว้ทุกประการดังแสดงในตารางติดตามงานข้างล่างนี้

การดำเนินงาน	ไตรมาส			
	1	2	3	4
1. ศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยและสำรวจผลงานวิจัยที่มีส่วนเกี่ยวข้อง	◄———	———	———	———►
2. ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองการไพโรไลซิส		◄——►		
3. ทำการทดลองเพื่อหาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรจากกลีเซอรอล		◄———	———►	
4. ทำการทดลองเพื่อสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรจากกลีเซอรอล โดยเปลี่ยนค่าตัวแปรที่ต้องการศึกษา			◄———	———►
5. นำอนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนมาวิเคาะห์เพื่อศึกษาและประเมินลักษณะอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้				◄——►
6. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง พร้อมทั้งหาความคุ้มค่าในการสังเคราะห์				◄——►
7. เขียนรางงานเสอนผลงานวิจัย				◄——►

หมายเหตุ □ แผนการ

◄——► การดำเนินงานจริง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แม้ในปัจจุบันจะมีผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และประยุกต์ใช้อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตร เป็นจำนวนมาก ในการดำเนินงานวิจัย คณะนักวิจัยได้ทำการสำรวจเอกสารอ้างอิง ที่เป็นพื้นฐานสำคัญในการสังเคราะห์โดยใช้วิธีไพโรไลซิสซึ่งเป็นงานวิจัยที่มีการประยุกต์ใช้ในการผลิตอนุภาคคาร์บอนอื่นๆในอุตสาหกรรม พบว่าปัจจุบัน มีผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรเป็นจำนวนมาก แต่ทั้งนี้ในบรรดาผลงานวิจัยดังกล่าว เมื่อทำการศึกษาในเบื้องต้น โดยพิจารณาถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรโดยใช้วิธีไพโรไลซิส พบว่ามีงานที่เป็นประโยชน์ในการพัฒนาเป็นงานวิจัยใหม่ดังต่อไปนี้

Sano และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรจากเฟอร์โรซีน ด้วยวิธีการไพโลไรซิส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตรและอนุภาคคาร์บอนที่เป็นแคปซูลในระดับนาโนเมตรได้ และพบว่า จะเกิดท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตรมากตรงตำแหน่งที่อุณหภูมิสูง และมีความเข้มข้นของปริมาณกลุ่มคาร์บอน (carbonaceous precursors) มาก คือ บริเวณต้นท่อ ส่วนอนุภาคคาร์บอนที่เป็นแคปซูลในระดับนาโนเมตรนั้นจะเกิดบริเวณ ตำแหน่งปลายท่อ คือ ตำแหน่งที่อุณหภูมิต่ำและมีความเข้มข้นของปริมาณกลุ่มคาร์บอน(carbonaceous precursors) น้อย เพราะบริเวณนี้ปริมาณคาร์บอนที่จะตกลงมาเกิดเป็นท่อคาร์บอนนั้นไม่เพียงพอจึงเกิดเป็นอนุภาคแคปซูลคาร์บอน และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 11-30 นาโนเมตร

Lee และคณะ ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของอุณหภูมิในการเกิดเป็นท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตรโดยใช้เฟอร์โรซีนและอะเซตทาลีน(acetylene) เป็นแหล่งป้อนคาร์บอน สังเคราะห์ด้วยวิธีไพโลไรซีส ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการไพโลไรซีสขึ้น อัตราการเกิดท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตรจะเพิ่มสูงขึ้น ความยาวของท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตรที่ได้จะมีค่าเฉลี่ยยาวขึ้น และการจัดเรียงตัวของชั้นคาร์บอนก็จะมีระเบียบมากขึ้น ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนั้นจะอยู่ในช่วง 10-30 นาโนเมตรในทุกช่วงอุณหภูมิ

ต่อมา Bai และคณะ ได้ศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีนที่มีต่อการสังเคราะห์อนุภาคท่อคาร์บอนในระดับนาโนเมตร และพบว่าจะสามารถ

ควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และโครงสร้างของอนุภาคท่อคาร์บอน และอนุภาคเส้นใยคาร์บอนได้ ด้วยการปรับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีน โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อคาร์บอนและอนุภาคเส้นใยคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีนลดลง ในขณะที่ลักษณะอนุภาคคาร์บอนเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีนด้วย กล่าวคือ จะเกิดท่อคาร์บอนผนังเดี่ยว ท่อคาร์บอนผนังหลายชั้น และ อนุภาคคาร์บอนแบบแคปซูล ที่สัดส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีนจากมากไปน้อย ตามลำดับ และพบว่าปริมาณสิ่งปนเปื้อนจะลดลงเมื่อสัดส่วนโมลระหว่างเฟอร์โรซีนและเบนซีนเพิ่มขึ้น สำหรับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของอนุภาคท่อคาร์บอนนั้นขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกนั้นจะขึ้นกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน และปริมาณความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนที่ป้อนเข้าไปด้วย

Hou และคณะ ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์แคปซูลคาร์บอนในระดับนาโนเมตร โดยการคาร์บอไนซ์เซชันร่วมกันระหว่างน้ำมันอะโรมาติกหนัก และเฟอร์โรซีน โดยใช้สัดส่วนเฟอร์โรซีน เพิ่มจาก 2 จนถึง 45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าในการคาร์บอไนซ์ร่วมที่อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณสัดส่วนเฟอร์โรซีนต่ำ (2 - 25 % wt) จะทำให้ได้อนุภาคคาร์บอนแบบแคปซูลที่มีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 15 ถึง 50 นาโนเมตร และทำให้ร้อยละผลได้มีค่าประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่สังเคาะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 15-45 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเฟอร์โรซีนมากขึ้น (30-45 % wt) กลับพบว่ามีท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่มีอนุภาคเหล็กภายใน โดยท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 35-50 นาโนเมตรและความยาวในช่วง 10 จนถึง 100 นาโนเมตร

ในปี 2548 Charinpanitkul และคณะ ได้ริเริ่มทดสอบความเป็นไปได้ในการใช้วัตถุดิบราคาถูกเช่น แนฟธาลีนมาผสมกับเฟอโรซีนเพื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตร ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่า การไพโรไลซิสร่วมระหว่างเฟอโรซีนและแนฟธาลีนสามารถทำให้ได้ท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่มีความบริสุทธิ์สูง และในเวลาเดียวกันยังได้อนุภาคคาร์บอนแบบแคปซูลที่มีอนุภาคเหล็กอยู่ภายใน แต่ทั้งนี้ผลผลิตที่ได้ยังมีปริมาณไม่สูงนัก และจากการวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น ยังพบว่าการค้นหาวัตถุดิบอื่นยังมีความเป็นไปได้ในการพัฒนาวิจัยต่อไปในอนาคต

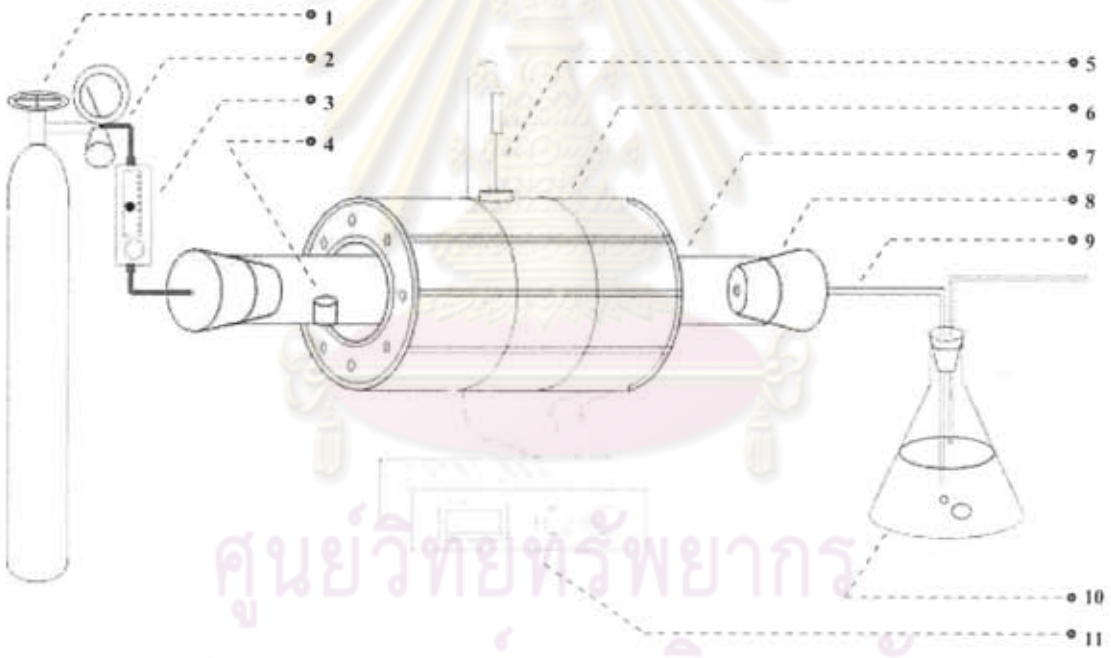
อย่างไรก็ตาม เท่าที่ได้ทำการสำรวจยังไม่พบว่ามีการนำของเสีย หรือผลพลอยได้จากการผลิตทางอุตสาหกรรม อาทิเช่น กลีเซอรอลมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรแต่อย่างใด ดังนั้นการศึกษาวิจัยนี้จึงนับเป็นประเด็นใหม่ที่คาดว่าจะเป็นประโยชน์ในอนาคต คณะวิจัยจึงได้ทำการศึกษาโดยทดลองใช้วิธีการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลโดยมีเฟอโรซีนเป็นแหล่งป้อนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการทดลองจะได้รายงานให้ทราบในลำดับต่อไป

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 การติดตั้งอุปกรณ์ทดลอง

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการไพโรไลซิสร่วมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน เพราะวิธีการไพโรไลซิสเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน เครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆก็สามารถหาได้ง่าย อีกทั้งยังเป็นวิธีเดียวที่สามารถใช้สารตั้งต้นที่เป็นของเหลว (กลีเซอรอล) ในการสังเคราะห์เป็นอนุภาคนาโนคาร์บอน ซึ่งแบบแปรนชุดเครื่องมืออุปกรณ์ทดลองแสดงดังรูปต่อไปนี้



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องมืออุปกรณ์การทดลอง

1. ก๊าซไนโตรเจน 2. เล็กกูเรเตอร์ 3. โฟรมิเตอร์
4. ถ้วยคาร์บอน 5. เทอร์โทคัพเปอร์ 6. เตาไฟฟ้า
7. ท่อควอทซ์ 8. จุกยาง 9. สายยาง
10. อุปกรณ์ดักก๊าซ 11. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.1 อุปกรณ์การทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ประกอบด้วย

1. เตาไฟฟ้า ASH รุ่นARF-30M ให้ความร้อนโดยขดลวดไฟฟ้า มีขนาด 18 * 18 * 30 เซนติเมตร สามารถปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 200 - 1200 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อนประมาณ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที
2. ท่อควอทซ์ทนความร้อน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ยาว 60 เซนติเมตร และหนา 2 มิลลิเมตร
3. จุกยางปิดปลายท่อควอทซ์ เบอร์ 11
4. ถ้วยคาร์บอน บรรจุสารตั้งต้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 เซนติเมตร สูง 1 เซนติเมตร หนา 1 มิลลิเมตร
5. ก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ (TIG) ใช้เป็นก๊าซตัวพา
6. โรตามิเตอร์ (Kofloc) ซึ่งสามารถปรับอัตราการไหลก๊าซได้ระหว่าง10- 100 ml/min
7. ท่อสแตนเลสนำก๊าซตัวขนาด 1 หุน
8. ท่อซิลิโคน นำก๊าซออก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร
9. อุปกรณ์ดักเก็บก๊าซขาออก ประกอบด้วย ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 ml จุกยางเบอร์ 14 และท่อแก้วขนาด1 เซนติเมตร
10. ครกบดสาร

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ประกอบด้วย

1. กลีเซอรอล (Ajax finechem 99.5%)
2. เฟอร์โรซีน (Sigma-Aldrich, ≥98% Fe)
3. โทลูอีน (BHD 99.5%)
4. กรดไฮโดรคอริก (J.T.baker)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

การทดลองเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน จากกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีนนั้นมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ใส่ท่อควอทซ์ในเตาไฟฟ้า แล้วปรับตั้งอุณหภูมิเตา ตามอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา
2. ชั่งเฟอร์โรซีน (Sigma-Aldrich, ≥98% Fe) น้ำหนัก 0.1 กรัม ผสมกับกลีเซอรอลตามสัดส่วนที่ต้องการศึกษา (ใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 1 ต่อ 5 1 ต่อ 10 และ 1 ต่อ 20) ใส่ลงในถ้วยคาร์บอน แล้ววางในท่อควอทซ์ ณ ตำแหน่งที่มีอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้กลีซอลรอลสามารถระเหยได้ (กลีเซอรอลระเหยที่ 290 องศาเซลเซียส เฟอร์โรซีนระเหยที่ 249 องศาเซลเซียส MSDS)
3. ปิดจุกยางที่ปลายท่อควอทซ์ทั้งสองด้าน เปิดก๊าซตัวพา (อาร์กอน) ให้ไหลผ่านเข้าไปในท่อควอทซ์โดยปรับให้อัตราการไหลมีค่าตามที่กำหนด (50 และ 100 ml/min)
4. ก๊าซตัวพาจะพัดเอาไอของสารตั้งต้นเข้าสู่บริเวณกลางท่อที่มีอุณหภูมิสูง แล้วเกิดการแตกตัวเป็นกลุ่มอะตอมคาร์บอนและกลุ่มอะตอมเหล็ก และปฏิกิริยาการก่อตัวขึ้น ใช้เวลาทั้งสิ้น 30 นาที
5. หลังจากเสร็จปฏิกิริยา ปิดเตา ปิดก๊าซตัวพา รอจนเตาไฟฟ้าเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง เกิดผลิตภัณฑ์เป็นชั้นฟิลม์ของคาร์บอนเกาะรอบผนังท่อคอวทซ์ด้านใน เก็บผลิตภัณฑ์ใส่ขวดเก็บสารเพื่อนำไปวิเคราะห์

3.3 ตัวแปรที่ศึกษา

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนคือ

1. อุณหภูมิในการไพโรไลซิส ใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสในช่วง 850 – 1200 องศาเซลเซียส
2. สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีน เป็น 5 ต่อ1 10 ต่อ1 และ 20 ต่อ1
3. อัตราการไหลของก๊าซตัวพา เป็น 50 มิลิลิตรต่อนาที และ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

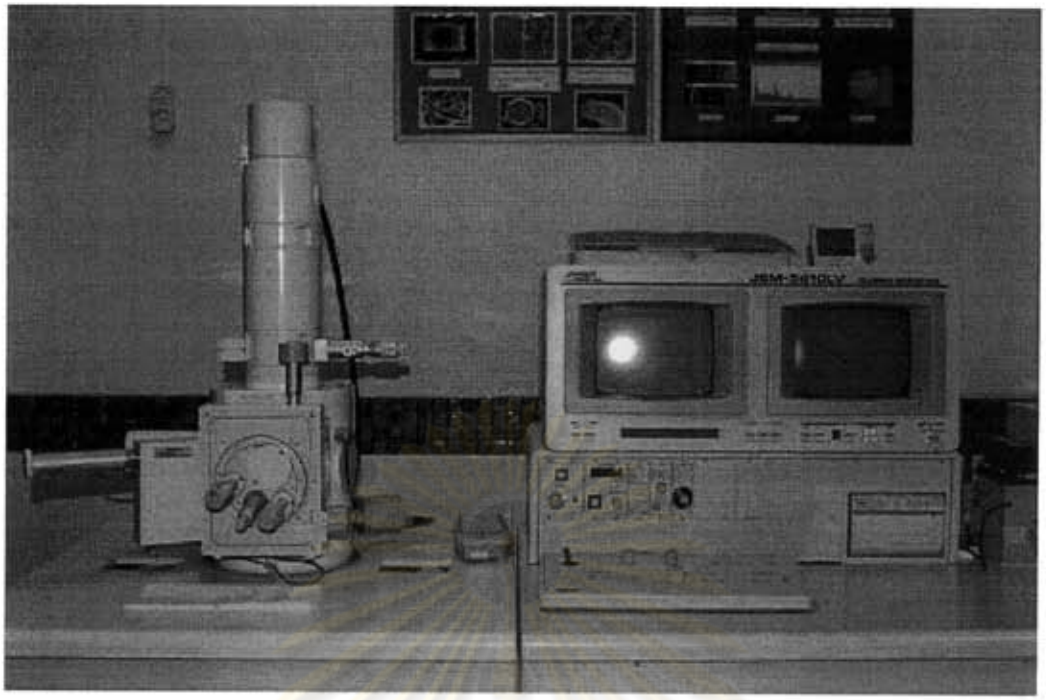
3.4 การวิเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน

ในเบื้องต้น จะนำอนุภาคคาร์บอนที่สังเคราะห์ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีดำดังแสดงในรูปที่ 3.2 ไปวิเคราะห์โครงสร้างภายนอกโดยใช้เทคนิค SEM และทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างการจัดเรียงตัวภายในโดยใช้เทคนิค TEM จากนั้นจึงวิเคราะห์ความเป็นผลึกโดยรวมโดยเทคนิค Raman และในที่สุดจะวิเคราะห์ขนาด และการกระจายขนาดของอนุภาคคาร์บอนนั้นด้วยวิธี DLS

รูปที่ 3.2 อนุภาคนาโนคาร์บอน

3.4.1 Scanning electron microscope (SEM)

นำอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายนอกด้วยเทคนิค SEM โดยใช้เครื่อง SEM ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV ดังรูปที่ 3.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง แล้วตรวจจับลำอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมานำค่าที่ได้แปลงออกมาเป็นรูปภาพ วิธีนี้ได้ภาพพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยสามารถตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ ก่อนการวิเคราะห์เตรียมอนุภาคนาโนคาร์บอนโดยการบดด้วยครก ให้ละเอียดเพื่อให้อนุภาคนาโนคาร์บอนเกิดการกระจายตัวที่ดี จากนั้นใช้เทปกาวสองหน้าทาบลงบนผงอนุภาคนาโนคาร์บอน ให้อนุภาคนาโนคาร์บอนติดเป็นฟิล์มบางๆบนเทปกาวสองหน้า แล้วนำเทปกาวสองหน้าที่มีฟิล์มบางๆของอนุภาคนาโนคาร์บอนไปติดบนเป้าโลหะ หลักจากนั้นนำไปฉาบทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น

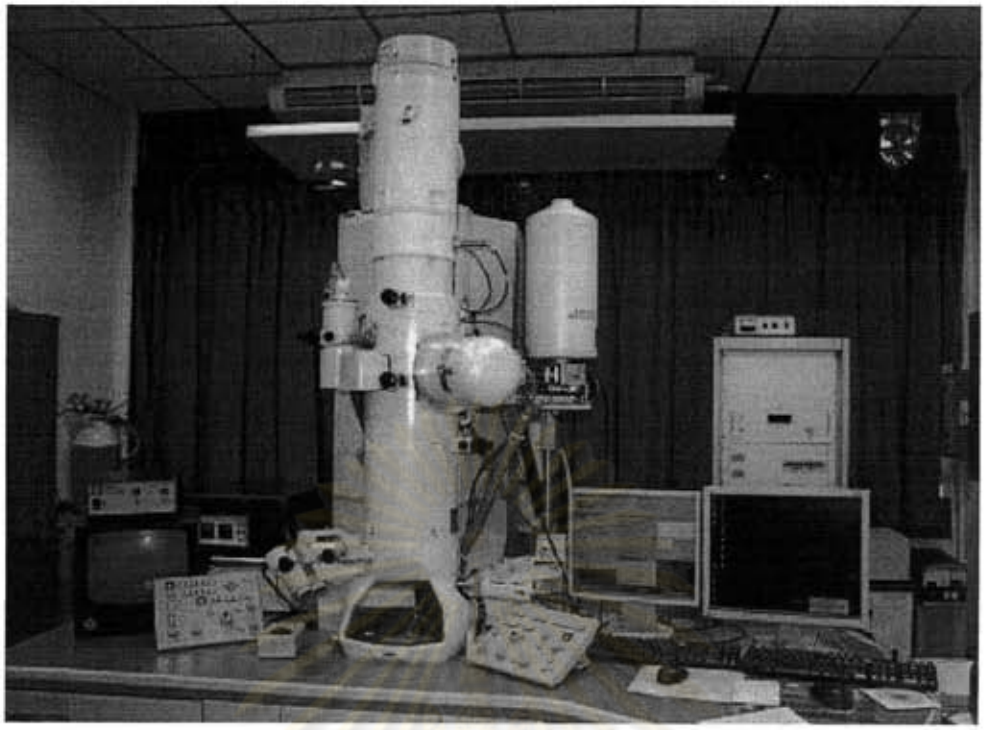


รูปที่ 3.3 เครื่อง Scanning electron microscope (SEM)

3.4.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่ใช้วิเคราะห์เป็นเครื่อง JEOL รุ่น JAM-2100 ดังรูปที่ 3.4 เทคนิคนี้ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนส่องผ่านสารตัวอย่าง ทำให้สามารถตรวจสอบโครงสร้างภายในของสารตัวอย่างได้ วิธีเตรียมอนุภาคนาโนคาร์บอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM นำอนุภาคนาโนคาร์บอนมากระจายตัวด้วยครก แล้วนำอนุภาคนาโนคาร์บบอนที่บดจนละเอียดแล้วนั้นไปแขวนลอยในโทลูอีน นำเอาอนุภาคนาโนคาร์บอนที่แขนวลอยในโทลูอีนไปอัลตราโซนิคอีกครั้งเพื่อให้อนุภาคนาโนคาร์บอนที่เตรียมได้เกิดการกระจายตัวอย่างเต็มที่ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าสารแขวนลอบของอนุภาคนาโนคาร์บอนในโทลูอีนมีความเป็นเนื้อเดียว แล้วนำไปเจือจางอีกครั้งจนอนุภาคนาโนคาร์บอนที่แขวนลอยในโทลูอีนมีลักษณะใส หลดลงบนกริด รอจนโทลูอีนละเหยจนหมด อนุภาคนาโนคาร์บอนที่กระจายตัวดีจะติดอยู่บนกริดนั้น นำกริดที่เตรียมไว้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.4 เครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)

3.4.3 Dynamic Light Scattering (DLS)

การหาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอนใช้เทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS) โดยใช้เครื่อง ZETASIZER 300HSA ดังรูปที่ 3.5 เทคนิค DLS นั้นเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-invasive) อนุภาคที่อยู่ในสารแขวนลอยจะเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่ม หรือที่เรียกว่า Brownian motion การเคลื่อนที่ของอนุภาคคำนวณได้จากความหนืด อุณหภูมิของสารแขวนลอย และขนาดของอนุภาค ดังนั้นจึงทำให้สามารถทราบค่าของขนาดอนุภาค ได้เมื่อทราบค่าความหนืดและอุณหภูมิของสารแขวนลอย เทคนิค DLS จะทำการคำนวณการเคลื่อนที่ของอนุภาคด้วยการใช้แสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดเป็นตัวอ้างอิง เมื่ออนุภาคสารตัวอย่างถูกลำแสง แสงเลเซอร์จะกระเจิงออก ความเข้มของแสงกระเจิงที่มุมต่างๆ จะขึ้นกับความเร็วในการแพร่ของอนุภาค แล้วใช้เครื่องตรวจวัดทำการเก็บค่าความเข้มแสงที่มุมต่างๆ การวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธีนี้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่วัดได้ไม่ใช่ขนาดจริงแต่เป็น hydrodynamic diameter ขนาดที่วัดได้จึงอาจแตกต่างไปจากขนาดที่ได้จากรูปถ่าย SEM วิธีการเตรียมตัวอย่าง นำอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ต้องการวิเคราะห์มาบดด้วยครกเพื่อให้กระจายตัว จากนั้นนำไปแขวนลอยในโทลูอีน นำสารแขวนลอยที่ได้ไปอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้กระจากตัว จากนั้นนำสารแขนวลอยเจือจากด้วยโทลูอีกอีกครั้ง จนสารแขวนลอยมีลักษณะใสนำไปอัลตราโซนิคอีกครั้ง เป็นเวลา 15 นาที

รูปที่ 3.5 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS)

3.4.4 Raman Spectroscopy

นำอนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ใส่ในตัวรองรับ ของเครื่อง Raman spectroscopy จากนั้นเครื่องจะยิงแสงเลเซอร์ โดยตั้งความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ที่ความยาว 514.5 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ในกรณีของอนุภาคนาโนคาร์บอน จะปรากฏพีคหลักๆขึ้น 2 พีค ที่ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 1200 ถึง 1800 cm^{-1} พีคแรกพบที่ 1590 cm^{-1} (Graphite peak, G peak) อีกหนึ่งพีคจะพบที่ 1340 cm^{-1} (Disordered peak, D peak) พีคที่พบที่ 1590 cm^{-1}นั้น แสดงถึงอนุภาคนาโนคาร์บอนที่นำมาวิเคราะห์มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ส่วนพีคที่1340 cm^{-1} นั้น แสดงถึงอนุภาคนาโนคาร์บอนมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ หากสัดส่วนระหว่าง พีค G กับพีค D มีค่าสูงมากแสดงถึงคาร์บอนที่วิเคราะห์นั้นมีความเป็นระเบียบจัดเรียงโครงสร้างดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

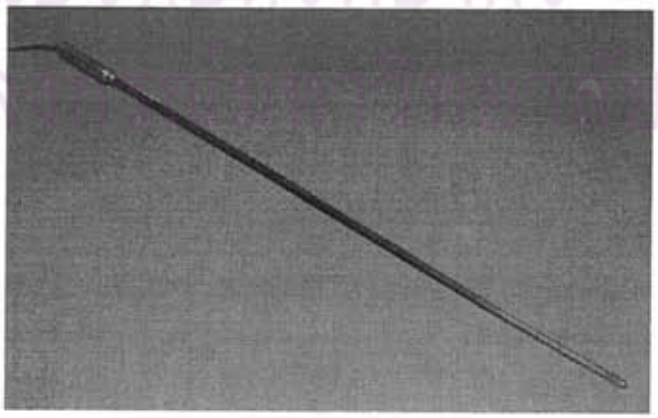
ผลการดำเนินการวิจัย

ในช่วงเวลา 1 ปีแรกที่ผ่านมา คณะวิจัยได้ดำเนินการวิจัย และได้รับผลการศึกษาเพิ่มเติม ซึ่งเกี่ยวข้องกับผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน ทั้งนี้ตัวแปรที่สนใจศึกษาได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส อัตราส่วนของสารตั้งต้นคือกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีน และอัตราการไหลของตัวพาคือก๊าซอาร์กอน ในรายงานฉบับนี้ได้นำเสนอข้อมูลเพิ่มเติมจากรายงานความก้าวหน้าฉบับที่ 1 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

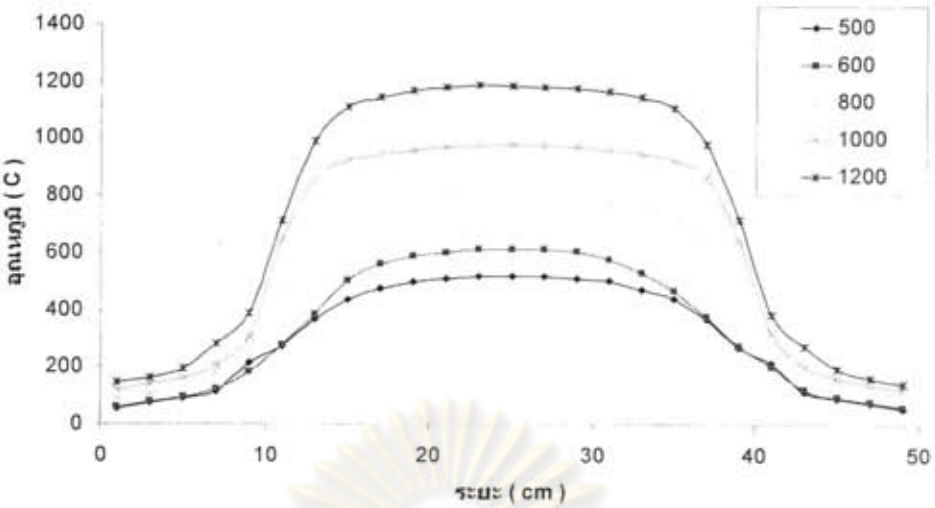
4.1 อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

4.1.1 การกระจายตัวของอุณหภูมิในเตาไฟฟ้า

อันดับแรกทำการตรวจวัดการกระจายตัวของอุณหภูมิในเตาที่ใช้ในการ สังเคราะห์อนุภาคคาร์บอน ด้วยเทอร์โมคัพเปอร์ (Thermocouple) ชนิด K ดังรูปที่ 4.1 โดยทำการวัดอุณหภูมิในท่อควอทซ์ทุกๆ 2 เซนติเมตร พบว่าการกระจายตัวของอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูปพบว่าบริเวณกลางเตาจะมีอุณหภูมิที่ค่อนข้างคงที่ และอุณหภูมิจะลดต่ำลงเมื่อระยะห่างจากช่วงกลางเตามากขึ้น ดังนั้นในการทดลองสังเคราะห์ อนุภาคนาโนคาร์บอนจะแบ่งเก็บตัวอย่างเป็นสามช่วงดังนี้ ช่วงแรก 0 – 15 เซนติเมตร อุณหภูมิของช่วงนี้จะเพิ่มสูงขึ้น ช่วงที่สอง 15 – 35 เซนติเมตรซึ่งเป็นช่วงที่อุณหภูมิคงที่ และช่วงสุดท้ายคือ 35 – 50 เซนติเมตร เป็นช่วงที่อุณหภูมิลดลง และจากการทดลองพบว่าช่วงที่เหมาะสมในการวางสารตั้งต้นคือระยะห่างจากปลายท่อควอทซ์ประมาณ 10 เซนติเมตร ซึ่งเป็นช่วงที่มีอุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสซึ่งเพียงพอที่จะทำให้กลีเซอรอล และเฟอร์โรซีนระเหยเป็นไอได้



รูปที่ 4.1 เทอร์โมคัพเปอร์ (Thermocouple) ชนิด K



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของอุณหภูมิภายในท่อควอทซ์

จากนั้นทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส โดยทำการปรับค่าตัวแปรอื่นคงที่และทำการปรับค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสตามค่าที่ต้องการศึกษา โดยจะทำการศึกษาที่อุณหภูมิสองค่าคือ 850 1000 และ 1200 องศาเซลเซียสตามลำดับ เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของอนุภาคคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ การศึกษาวิเคราะห์ชนิดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน

ก) การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค SEM

เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการสังเคราะห์ จะพบว่ามีอนุภาคคาร์บอนเกาะบนผนังท่อควอร์ท ทำการเก็บตัวอย่างทั้งสามส่วนได้แก่ ต้นท่อ กลางท่อ และปลายท่อ จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค SEM และ TEM เพื่อตรวจสอบลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ ได้ผลการทดลองดังนี้

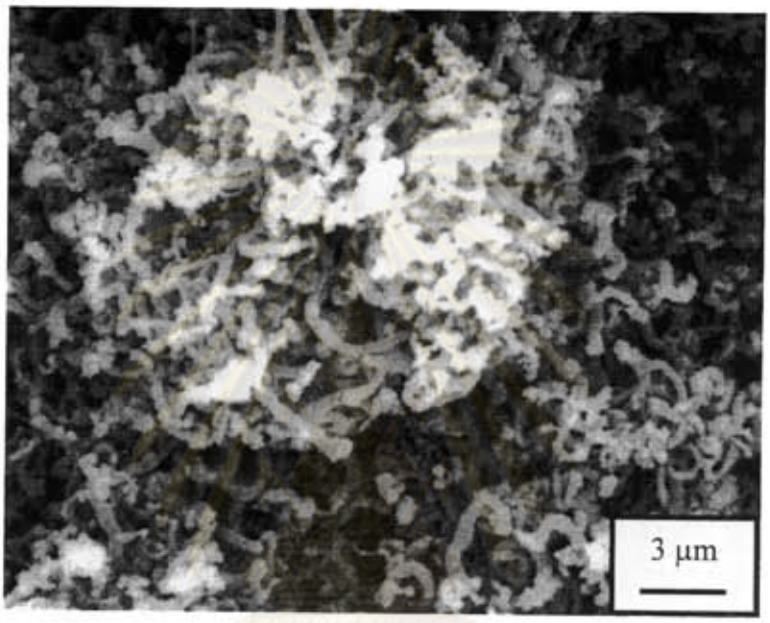
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตำแหน่งต้นท่อ (0-15 เซนติเมตร)

เมื่อทำการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 และอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน 50 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส 850 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์สัณฐานรูปร่างด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดังรูปที่ 4.3 พบท่อคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300-500 นาโนเมตร ซึ่งเป็นท่อคาร์บนที่มีขนาดใหญ่ไม่นับว่าเป็นท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากเป็นที่ยอมรับกันว่าท่อที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร จึงจะจัดว่าเป็นท่อนาโนคาร์บอน

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็น 1000 และ 1200 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยควบคุมสภาวะให้ตัวแปรอื่นคงที่พบว่ามีท่อคาร์บอนเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดประมาณ 100-500 นาโน ซึ่งเมตรกระจายตัวไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในภาพที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

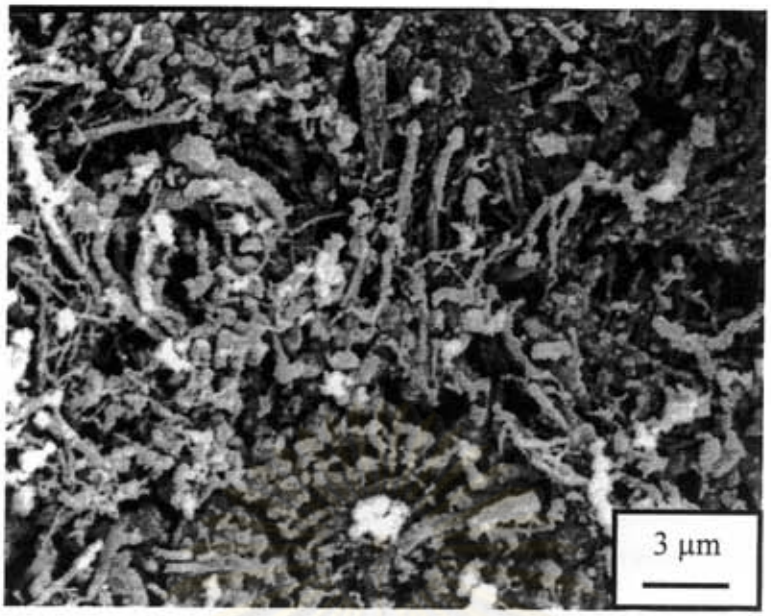
จากผลการทดลองจะสังเกตได้ว่าไม่ว่าทำการปรับอุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่ 850 1000 หรือ 1200 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ณ ตำแหน่งต้นท่อนี้จะมีขนาดที่ใหญ่กว่า 100 นาโนเมตรทั้งสิ้น



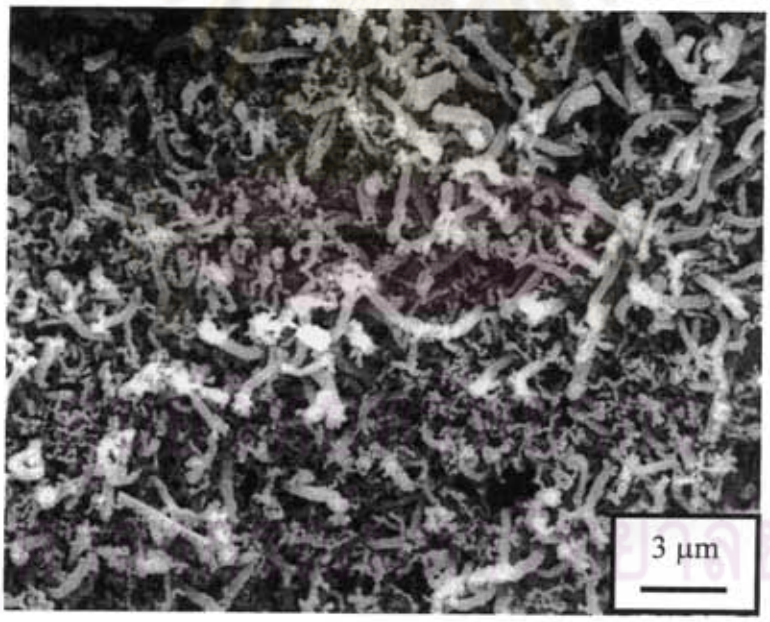
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ต้นท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I33470288



รูปที่ 4.4 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ต้นท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

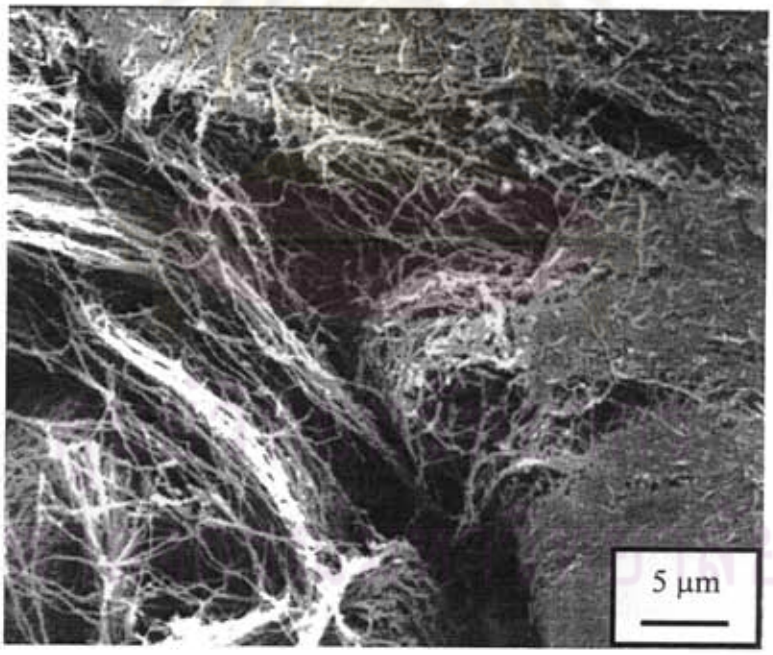


รูปที่ 4.5 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ต้นท่อ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

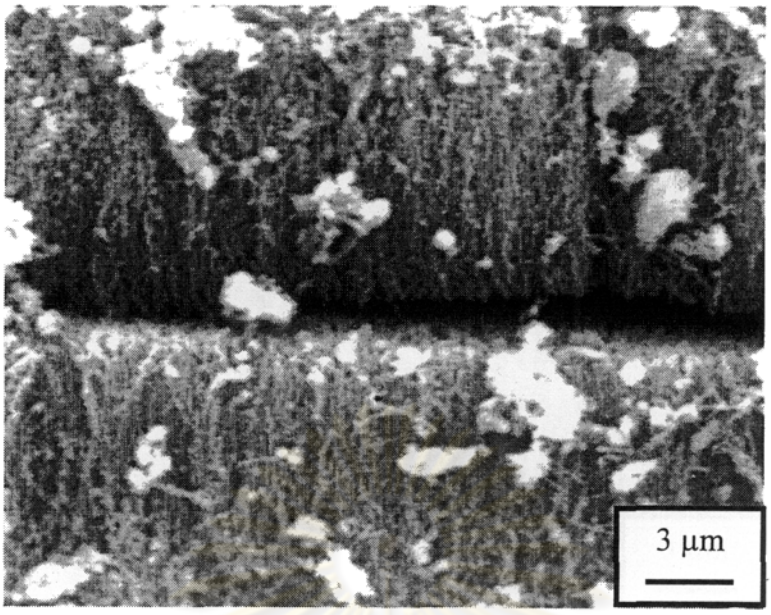
ตำแหน่งกลางท่อ (15-35 เซนติเมตร)

ในช่วงกลางท่อ เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 และอัตราการไหลของก๊าซตัวพาเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างอนุภาคพบว่า ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 850 องศาเซลเซียส พบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้นละเอียดโดยมีขนาดสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน มีการกระจายตัวดีโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์ที่วัดจากภาพถ่ายประมาณ 20-40 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 15 ไมโครเมตร อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างบริสุทธิ์ ดังรูปที่ 4.6 จากภาพถ่าย SEM แต่ยังไม่สามารถสรุปได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นี้เป็นท่อนาโนคาร์บอนหรือเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอนต้องตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM จะทำให้ทราบถึงลักษณะภายในว่าเป็นท่อกลวงหรือไม่ ซึ่งจะทำการเสนอผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ต่อไป

เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสเป็น 1000 องศาเซลเซียส โดยสภาวะอื่นกำหนดให้คงเดิม พบว่ายังสามารถสังเคราะห์เส้นนาโนคาร์บอนได้เช่นเดียวกัน แต่มีลักษณะของเส้นนาโนคาร์บอนที่ต่างไปเล็กน้อยคือ พบเส้นนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 - 30 นาโนเมตร และยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร โดยมีการจัดเรียงตัวของเส้นนาโนอย่างเป็นระเบียบ โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่สม่ำเสมอ และพบอนุภาคเจือปนเล็กน้อยดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง กลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

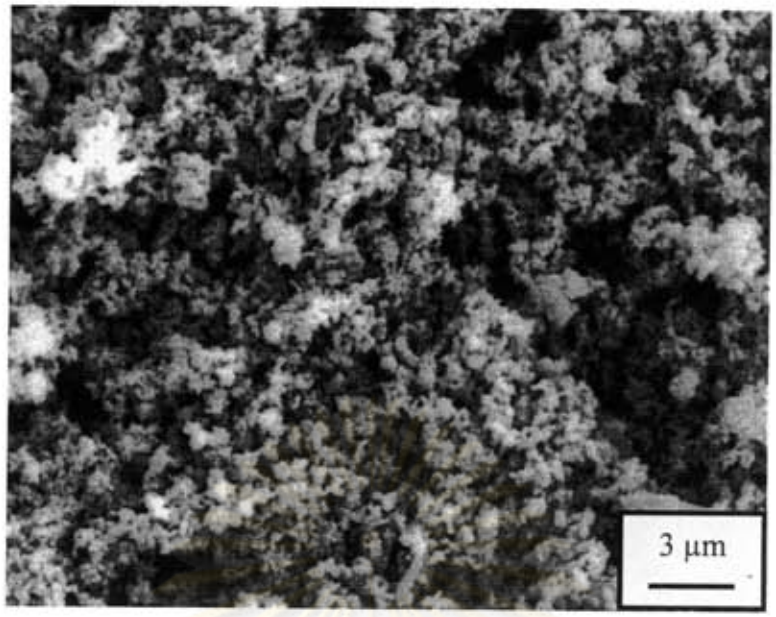


รูปที่ 4.7 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง กลางท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสสูงจนถึง 1200 องศาเซลเซียส จะไม่พบอนุภาคคาร์บอนบริเวณกลางท่อควอทซ์นี้เลย เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสนั้น อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานสูงเกินไปเนื่องจากอุณหภูมิของเตาไฟฟ้าที่สูง ทำให้อะตอมของคาร์บอนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกลางท่อนี้ จะระเหยล่องลอยไปจนถึงตำแหน่งปลายท่อควอทซ์

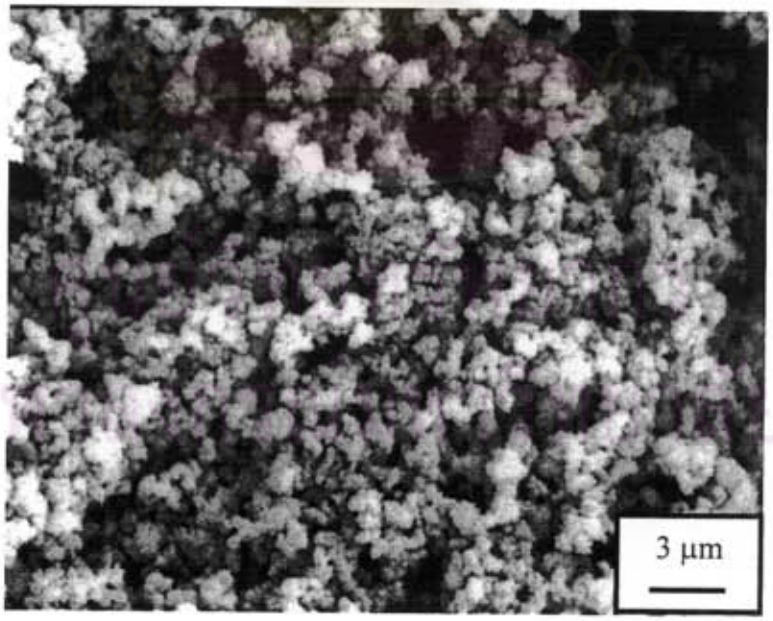
ตำแหน่งปลายท่อ (35 - 50 เซนติเมตร)

เมื่อนำเอาอนุภาคคาร์บอนที่สังคราะห์ได้บริเวณปลายท่อควอทซ์มาวิเคราะห์ พบว่าที่อุณหภูมิการไพโรไลซิสเป็น 850 องศาเซลเซียส อนุภาคจะมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ โดยแต่ละอนุภาคนั้นมีลัษณะกลมแตกต่างจากช่วงต้นท่อและกลางท่อที่มีลักษณะเป็นเส้นและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM ประมาณ 50 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM นี้ยังบอกแน่ชัดไม่ได้ว่าอนุภาคที่มีลัษณะเป็นก้อนกลมนี้จะเป็นอนุภาคนาโนคาร์บอนชนิดใด ต้องทำการวิเคราะห์ซ้ำด้วยเทคนิค TEM เพื่อยืนยันชนิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้



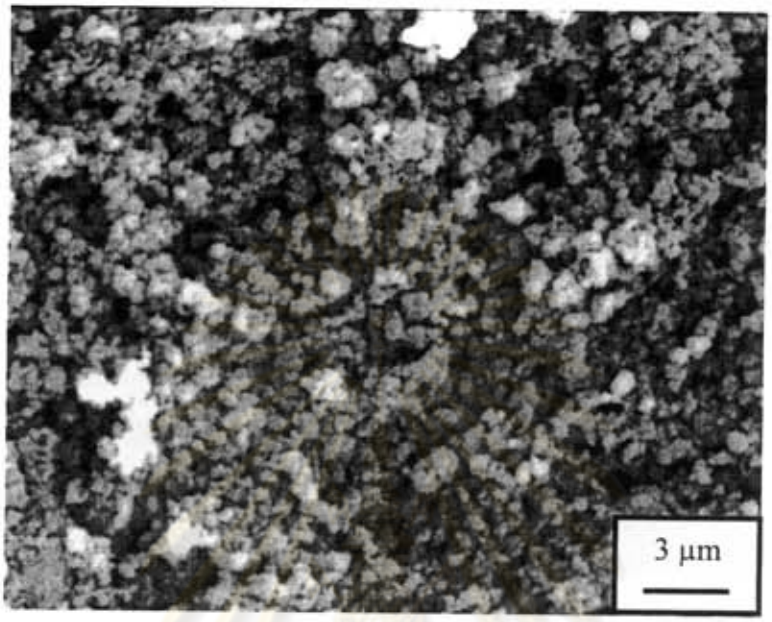
รูปที่ 4.8 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

เมื่อปรับอุณหภูมิการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นนั้นเป็น 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส อนุภาคที่พบบริเวณปลายท่อควอทซ์ ก็ยังคงมีลักษณะกลมเช่นเดียวกันและจะพบว่าขนาดของอนุภาคจะมี



รูปที่ 4.9 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ขนาดใหญ่ขึ้น และเกาะกันอย่างหนาแน่นขึ้นเมื่ออุณหภูมิการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงถึงอนุภาคนาโนคาร์บอนที่พบบริเวณปลายท่อควอทซ์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 1000 และ 1200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ภาพ SEM อนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง ปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

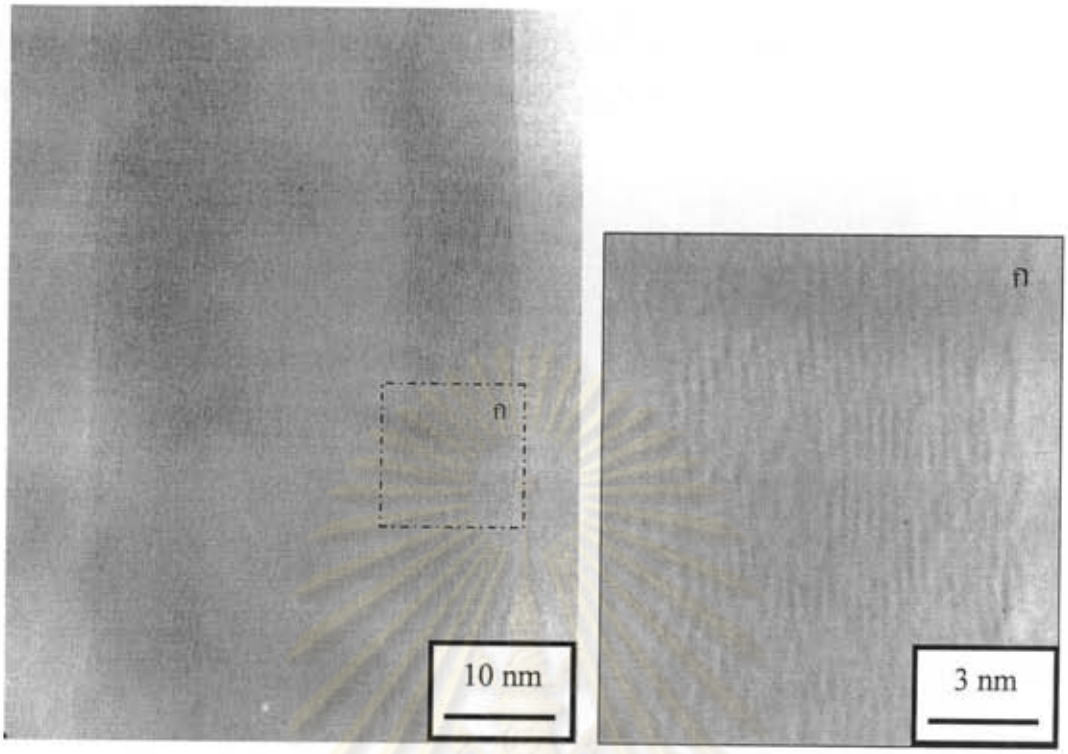
ข) การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค TEM

หลังจากได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แล้ว ทำให้ทราบถึงลักษณะรูปร่างภายนอกของอนุภาคคาร์บอน อนุภาคคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายในด้วยเทคนิค TEM เพื่อทราบถึงชนิดของอนุภาค และขนาดที่แน่นอน โดยเลือกอนุภาคคาร์บอนที่ตำแหน่งกลางท่อมาวิเคราะห์พบว่า

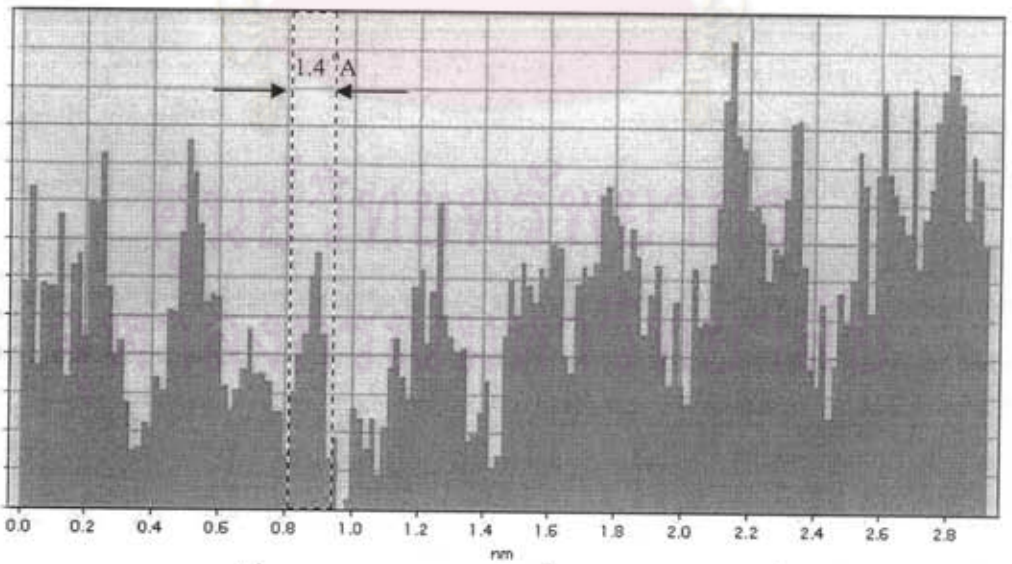
ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 850 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าเส้นนาโนคาร์บอนที่พบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM นั้น คือท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากพบว่าภายในมีลักษณะกลวง โดยท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้นั้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-40 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.11 นอกจากนั้นภายในท่อนาโนคาร์บอน ยังพบอนุภาคเหล็กซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จากโมเลกุลของเฟอร์โรซีนอีกด้วย และเมื่อทำการเพิ่มกำลังขยายของเครื่อง TEM พบว่าอนุภาคท่อที่ได้นั้นเป็นอนุภาคท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังหลายชั้น โดยมีจำนวนชั้นของผนังคาร์บอนประมาณ 10-30 ชั้น ดังรูปที่ 4.12 เมื่อตรวจสอบโดยใช้ซอฟแวร์ของเครื่อง TEM พบว่าระยะห่างระหว่างชั้นของผนังท่อคาร์บอนมีค่าประมาณ 1.4 อังสตรอม ดังกราฟรูปที่ 4.13

รูปที่ 4.11 ภาพ TEM ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง กลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



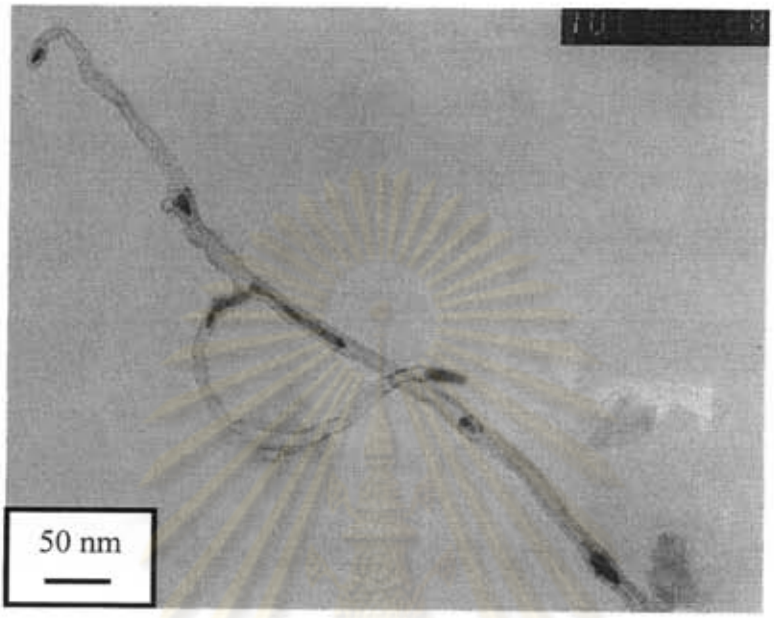
รูปที่ 4.12 ภาพ TEM กำลังขยายสูงแสดงชั้นผนังของท่อนาโนคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.13 ความหนาของแต่ละชั้นผนังของท่อนาโนคาร์บอน

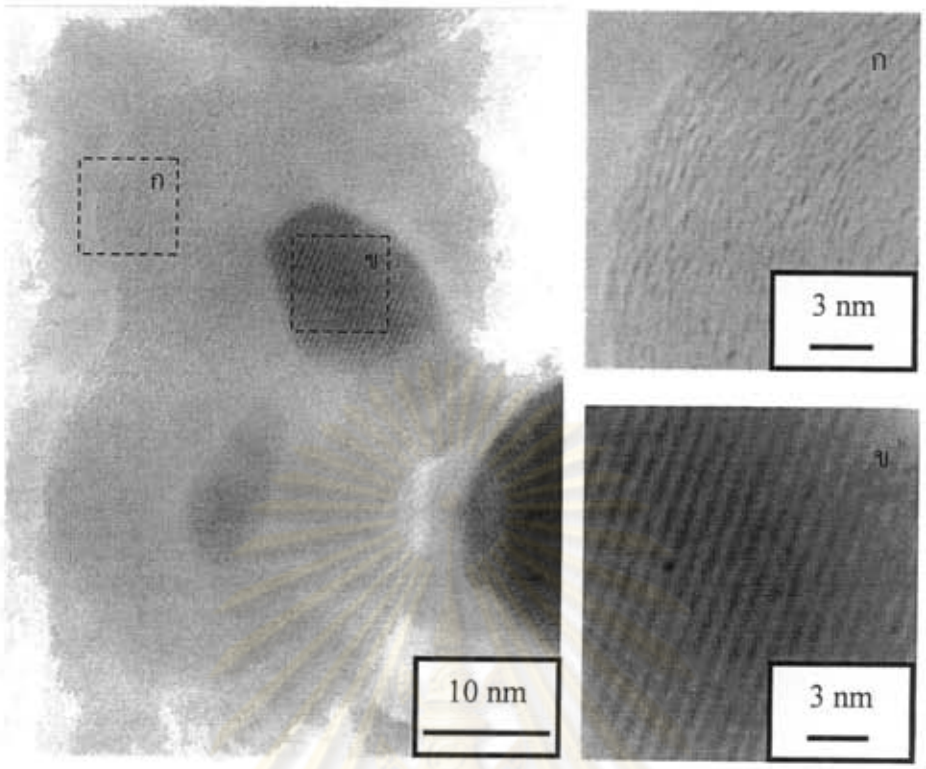
เมื่อทำการวิเคราะห์อนุภาคท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ 1000 องศาเซลเซียส พบอนุภาคท่อนาโนคาร์บอนซึ่งภายในท่อมีอนุภาคเหล็กอยู่เช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 850

องศาเซลเซียส แต่ท่อนาโนคาร์บอนนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กกว่า และมีความคดงอมากกว่า โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 นาโนเมตร และพบอนุภาคคาร์บอนอสัญฐาน (Amorphous carbon) เจือปนอยู่จำนวนหนึ่ง ดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ภาพ TEM ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่ง กลางท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ส่วนอนุภาคคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้บริเวณปลายท่อคอวทซ์นั้น เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้น เป็นอนุภาคแคปซูลนาโนคาร์บอนดังรูปที่ 4.15 โดยอนุภาคจะมีแผ่นกราฟีนห่อหุ้มอนุภาคเหล็กเอาไว้ โดยแคปซูลนาโนคาร์บอนที่พบนั้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตร มีชั้นผนังกราฟีนคาร์บอนประมาณ 50 ชั้น และพบว่าอนุภาคของเหล็กที่ถูกห่อหุ้มนั้นมีขนาดประมาณ 20- 30 นาโนเมตรและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ทั้งนี้สามารถวัดระยะการจัดเรียงเรียงตัวของโมเลกุลเหล็กได้ประมาณ 6 อังสตรอม (จากภาพถ่าย TEMกำลังขยายสูง)

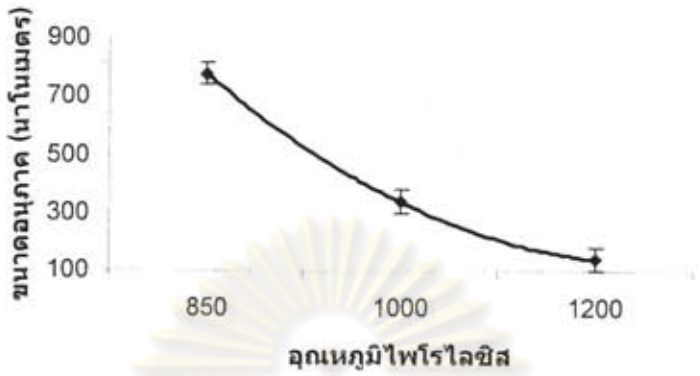


รูปที่ 4.15 ภาพ TEM แคปซูลนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ตำแหน่งปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

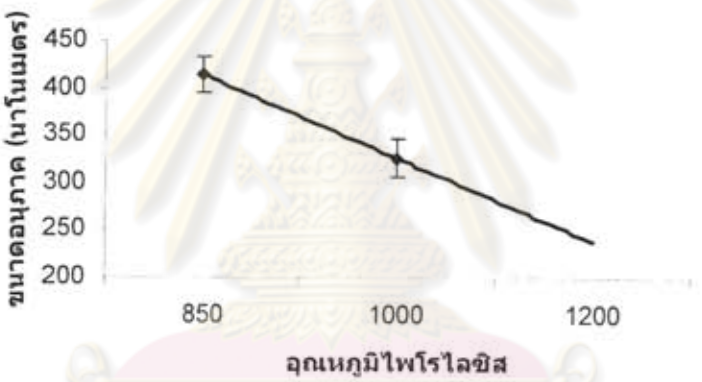
ค) การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค DLS

เมื่อนำอนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มาตรวจวัดขนาดด้วยเทคนิค DLS เพื่อเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิสต่างๆกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสเพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคนาโนคาร์บอนบริเวณต้นท่อและกลางท่อมีขนาดเล็กลง ดังกราฟรูปที่ 4.16 และกราฟรูปที่ 4.17 แต่อนุภาคคาร์บอนที่บริเวณปลายท่อจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิส ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มอัตราการแพร่ของกลุ่มอะตอมคาร์บอนสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ทำให้อัตราการแพร่ผ่านสูงกว่าอัตราการแพร่ที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ส่งผลให้ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลง สอดคล้องกับการสังเกตจากภาพถ่าย TEM ซึ่งพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ขนาดและความเป็นระเบียบของท่อนาโนคาร์บอนลดลง ในทางกลับกัน ที่บริเวณปลายท่อควอทซ์ซึ่งเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำลงสูงขึ้น ปริมาณกลุ่มคาร์บอนอะตอมที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาบริเวณต้นท่อและกลางท่อ จึงไหลมาเกิดปฏิกิริยาบริเวณ

ปลายท่อควอทซ์มากขึ้น ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ตรงตำแหน่งปลายท่อควอทซ์มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังกราฟรูปที่ 4.18

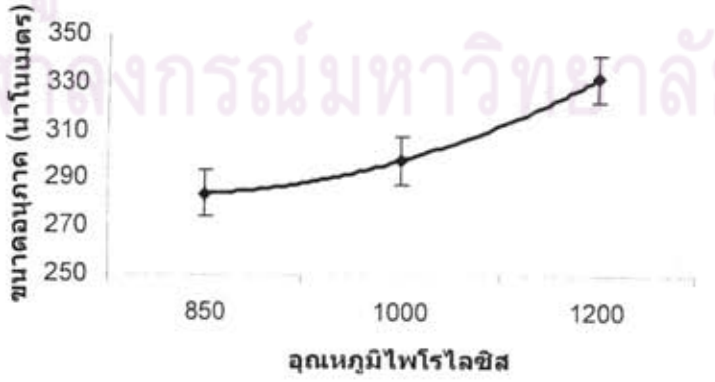


รูปที่ 4.16 ขนาดของอนุภาคบริเวณต้นท่อควอทซ์ต่ออุณหภูมิไพโรไลซิส



รูปที่ 4.17 ขนาดของอนุภาคบริเวณกลางท่อควอทซ์ต่ออุณหภูมิไพโรไลซิส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



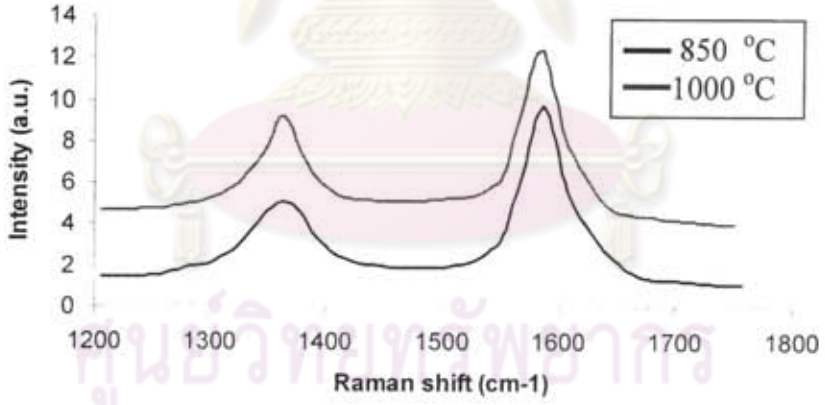
รูปที่ 4.18 ขนาดของอนุภาคบริเวณปลายท่อควอทซ์ต่ออุณหภูมิไพโรไลซิส

เมื่อสังเกตุขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DLS พบว่าขนาดที่วิเคราะห์ได้มีขนาดที่ใหญ่กว่าขนาดที่สังเกตุได้จากรูปภาพจากเทคนิค SEM และ TEM ทั้งนี้เพราะเทคนิค DLS นั้นทำการวัดขนาดอนุภาคโดยมีสมมุติฐานให้รูปทรงของอนุภาคที่วัดมีสัณฐานเป็นทรงกลม การสมมุติให้อนุภาคท่อนาโนคาร์บอนซึ่งมีสัณฐานเป็นทรงกระบอก ที่มีขนาดความยาวมากกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300 เท่า คือมีขนาดความยาวของท่อประมาณ 10 - 15 ไมโครเมตรแต่เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีค่าเพียง 30 นาโนเมตรเท่านั้น ส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทรงกลมเทียบเท่าที่ใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางท่อท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากภาพถ่าย TEM และ SEM

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ง) การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อตรวจสอบการจัดเรียงตัว และโครงสร้างความเป็นผลึกของตัวอย่าง เมื่อนำอนุภาคท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิส 850 องศาเซลเซียส และ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเฟอร์โรซีนต่อกลีเซอรอลเป็น 1 ต่อ 5 มาทำการวิเคราะห์ด้วย Raman Spectroscopy ได้ผลดังกราฟรูปที่ 9 จากการวิเคราะห์จะปรากฏความเข้มของสัญญาณ Raman ขึ้น 2 พีค คือพีคตรงตำแหน่งประมาณ 1340-1350 cm^{-1} และพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1580-1590 cm^{-1} ซึ่งพีคที่ปรากฏบริเวณ 1340-1350 cm^{-1} นั้นแสดงถึงการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอย่างไม่เป็นระเบียบหรือที่เรียกว่าพีค D (disorder peak) ส่วนพีคที่พบบริเวณ 1580-1590 cm^{-1} นั้นแสดงถึงคาร์บอนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบ เรียกว่าพีค G (graphitic peak) สัดส่วนความเข้มของสัญญาณ Raman ที่ Raman shift 1350 cm^{-1} (D peak) เทียบกับความเข้มของสัญญาณ Raman ที่ Raman shift 1580 cm^{-1} (G peak) ซึ่งเรียกว่า I_D/I_G มีค่าเท่ากับ 0.46 ที่ 850 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 1000 องศาเซลเซียส มีค่า สัดส่วน I_D/I_G เป็น 0.5 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสส่งผลให้ค่าสัดส่วน I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.19 รามานสเปคตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 850 และ 1000 องศาเซลเซียส

การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการไพโรไลซิสนั้นส่งผลให้สารตั้งต้นระเหยอย่างรวดเร็ว อีกทั้งทำให้เกิดกลุ่มคาร์บอนอะตอมที่แตกตัวจากโมเลกุลของสารตั้งต้นสามารถแพร่ได้รวดเร็วขึ้น Lee และคณะ ได้รายงานว่าการแพร่ของกลุ่มคาร์บอนอะตอมที่เกิดจากการสลายตัวของเฟอร์โรซีนจะเกิดการแพร่ไปบนผิวของโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อการแพร่เกิดขึ้นมากทำให้กลุ่มอะตอมคาร์บอนสามารถทำปฏิกิริยาเป็นท่อนาโนคาร์บอน และกลุ่มอะตอมคาร์บอนอีกส่วน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หนึ่งซึ่งระเหยออกมามากขึ้นก่อตัวเป็นคาร์บอนอสัญฐานที่มากขึ้น ส่งผลให้ค่าสัดส่วน I_D/I_G สูงขึ้น ซึ่งหมายความว่า ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคนาโนคาร์บอนที่เป็นอสัญฐานในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM

4.2 อิทธิพลสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีนต่อลักษณะโครงสร้างของอนุภาคนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิค SEM และ TEM

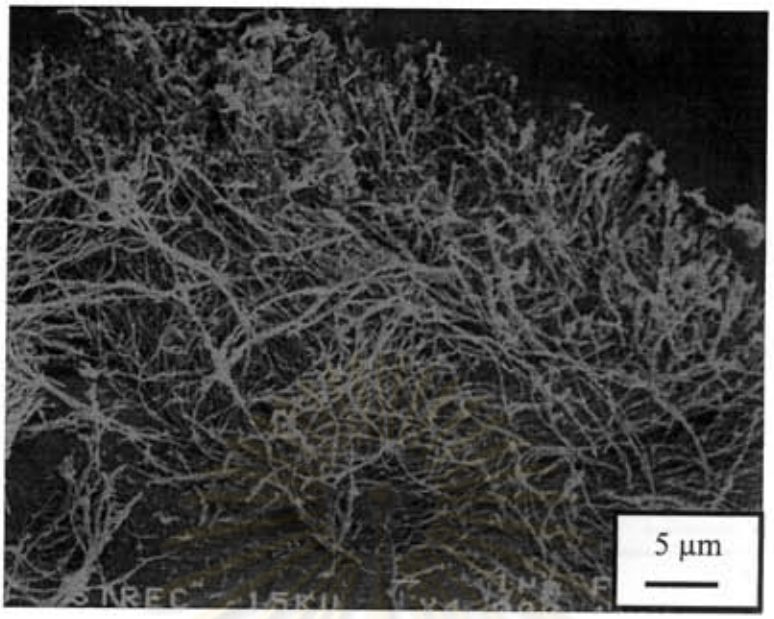
ในการทดลอง เพื่อทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของสัดส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นสองชนิด คือ กลีเซอรอล และเฟอร์โรซีน อาศัยสมมติฐานว่าการเพิ่มสัดส่วนกลีเซอรอลให้มากขึ้นนั้นเป็นการลดต้นทุนการผลิต เพราะกลีเซอรอลมีราคาถูกกว่าเฟอร์โรซีน โดยจะศึกษาสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอล และเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 10 ต่อ 1 และ 20 ต่อ 1 ตามลำดับ แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค SEM TEM DLS และ Raman spectroscopy

เมื่อทำการศึกษาผลกระทบของสัดส่วนโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีน โดยกำหนดให้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสและอัตราการไหลของก๊าซตัวพามีค่าคงที่ คือที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 850 องศาเซลเซียส อัตราการไหลก๊าซตัวพา 50 มิลลิลิตรต่อนาที เพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีนจาก 5 ต่อ1 เป็น 10 ต่อ1 และ 20 ต่อ1 ตามลำดับ นำอนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้บริเวณกลางท่อคอวทซ์ไปวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดังนี้

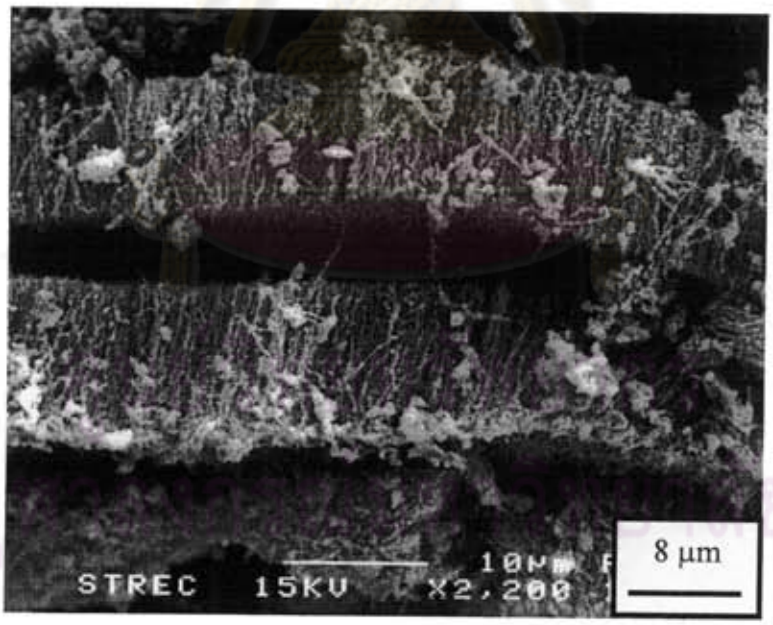
ที่สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีน เป็น 5 ต่อ 1 พบว่าสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูง เส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของท่อมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-40 นาโนเมตร และยาวประมาณ 15 ไมโครเมตรดังรูปที่ 4.20

เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีนเป็น 10 ต่อ 1 พบท่อนาโนคาร์บอน โดยมีลักษณะที่เกาะรวมกันเป็นบึกหนาแน่นมากขึ้น และสังเกตพบอนุภาคเจือปนปะปนอยู่กับท่อนาโนคาร์บอนเล็กน้อย ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อใกล้เคียงกันคือประมาณ 40-50 นาโนเมตรและ ยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.21

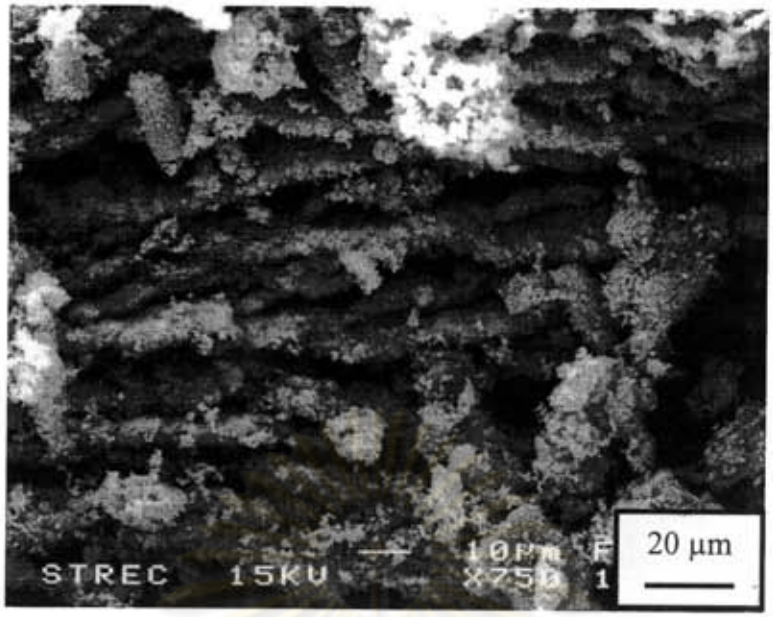
ที่สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนมากขึ้นเป็น 20 ต่อ 1 ยังคงพบท่อนาโนคาร์บอนแต่มีความหนาแน่นมากขึ้นกว่าเดิม พบเป็นชั้นของท่อนาโนคาร์บอนจำนวนมาก ทั้งยังพบอนุภาคคาร์บอนไร้รูปร่างเจือปนร่วมด้วยโดยท่อนาโนคาร์บอนที่พบมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50-80 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 6-10 ไมโครเมตรดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.20 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งกลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1
อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

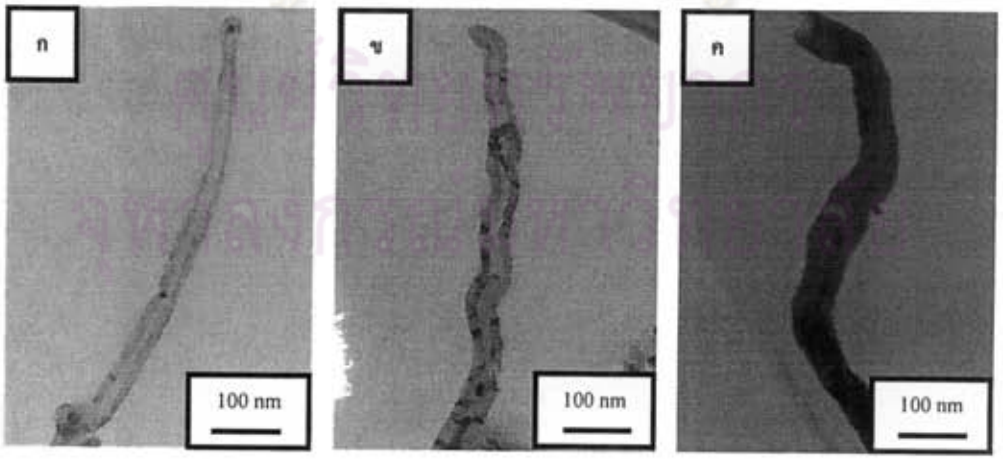


รูปที่ 4.21 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งกลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 10 ต่อ 1
อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.22 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งกลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 20 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าวมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ได้ผลดังรูปที่ 4.23 แสดงภาพนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5ต่อ1 10ต่อ1 และ 20ต่อ1 ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของกลีเซอรอลทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น จาก 30 นาโนเมตร เป็น 50 นาโนเมตร และ 80 นาโนเมตร ตามลำดับ



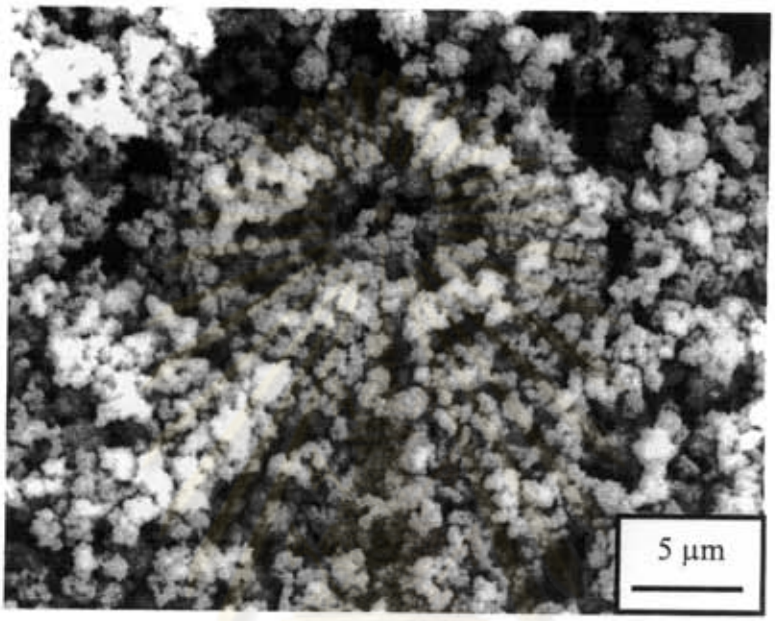
รูปที่ 4.23 ภาพ TEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งกลางท่อ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีน ก) 5:1 ข) 10:1 ค) 20:1

การเพิ่มสัดส่วนโดยมวลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีน โดยการเพิ่มปริมาณกลีซอรอลแต่ปริมาณของเฟอร์โรซีน ซึ่งมีองค์ประกอบของเหล็กที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะยังคงที่เปรียบเสมือนการเพิ่มสารตั้งต้นโดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่าเดิม การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการไพโรไลซิสร่วมนั้น สารตั้งต้นคือกลุ่มอะตอมคาร์บอน เมื่อสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จะเกิดปฏิกิริยาเป็นอนุภาคนาโนคาร์บอน โดยอะตอมคาร์บอนจะแพร่เข้าสู่อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแล้วเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนขึ้นในที่สุด หากเพิ่มปริมาณกลุ่มอะตอมคาร์บอน โดยการเพิ่มจำนวนกลีเซอรอลให้มากขึ้นนั้น จำนวนความเข้มข้นของกลุ่มอะตอมคาร์บอนจะมีค่ามากขึ้น มากกว่าอัตราการแพร่ของอะตอมคาร์บอนเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ทำให้อะตอมคาร์บอนส่วนหนึ่งห่อหุ้มปกคลุมอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีจำนวนชั้นผนังมากขึ้น เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้น แต่ถ้าปริมาณคาร์บอนที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมากๆส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนั้นหมดความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้ปฏิกิริยาการเกิดท่อนาโนคาร์บอนสิ้นสุดลงส่งผลให้ท่อนาโนคาร์บอนสั้นลง ส่วนปริมาณคาร์บอนอีกส่วนหนึ่งที่ไม่ได้สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นท่อนาโนคาร์บอนได้ เกิดเป็นเพียงอนุภาคคาร์บอนไร้รูปร่าง

ส่งผลให้เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้น มีความยาวลดลง และมีปริมาณคาร์บอนไร้รูปร่างเจือปนมากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

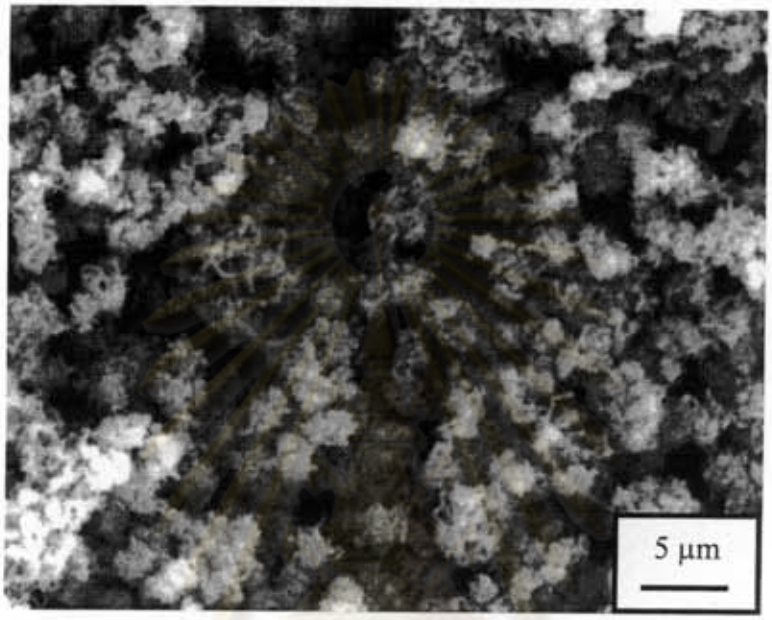
เมื่อพิจาณาผลิตภัณฑ์คาร์บอนทางด้านปลายท่อควอทซ์พบว่า การเพิ่มปริมาณกลีเซอรอล ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะต่างไปจากเดิมคือ ที่สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อุณหภูมิไพโรไลซิส 1000 องศาเซลเซียส อัตราการไหลก๊าซตัวพาเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นอนุภาคแคปซูลนาโนคาร์บอนซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50-70 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

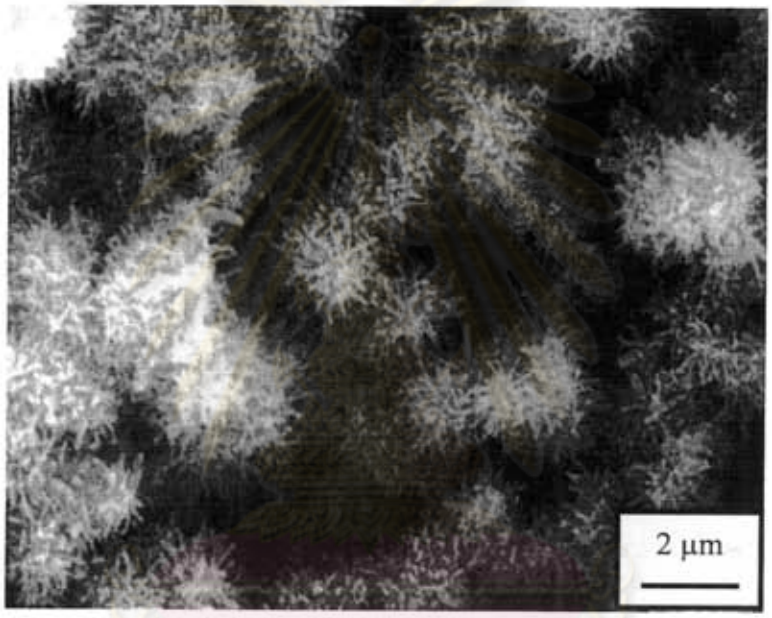
เมื่อเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลมากขึ้น คือให้ปริมาณสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 10 ต่อ 1 โดยให้ตัวแปรอื่นๆมีค่าคงที่ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นกลุ่มของแคปซูลนาโนคาร์บอนเกาะตัวกันโดยมีขนาดของกลุ่มอนุภาคประมาณ 300 นาโนเมตร ขนาดของแต่ละกลุ่มอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีเส้นใยท่อนาโนคาร์บอนเล็กน้อยงอกออกจากกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวดังรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 10 ต่อ 1
อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

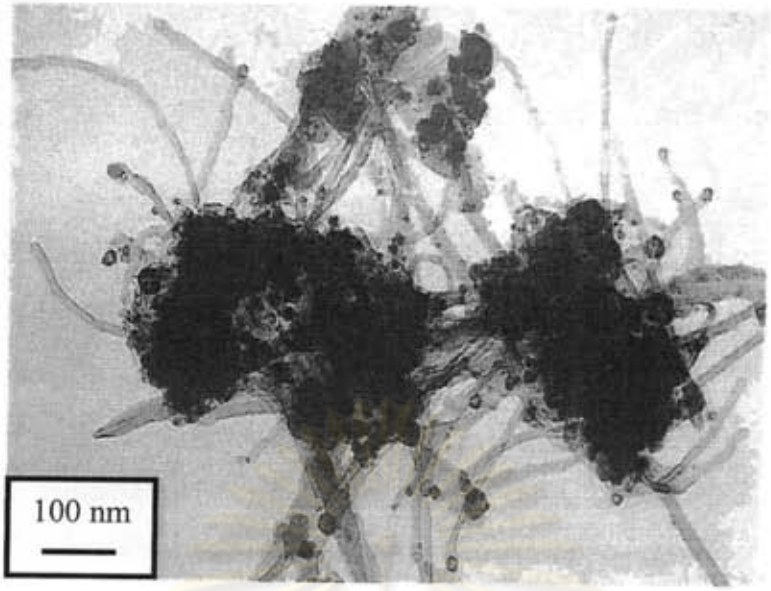
เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลให้มากขึ้น จนมีสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเพิ่มเป็น 20 ต่อ 1 พบลักษณะอนุภาคซึ่งแตกต่างไปจากเดิม คือพบกลุ่มอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้นยื่นออกมาจากศูนย์กลางกลุ่มอนุภาค ลักษณะคล้ายหอยแมน และมีขนาดที่สม่ำเสมอ ใกล้เคียงกันทุกๆอนุภาคดังรูปที่ 4.26 อนุภาคที่พบมีเส้นผ่านศูนย์กลางจากปลายเส้นด้านหนึ่งไปจนถึงเส้นอีกด้านหนึ่งยาวประมาณ 1 ไมโครเมตร โดยแต่ละเส้นมีความยากประมาณ 400 นาโนเมตร กลุ่มอนุภาคศูนย์กลางมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 นาโนเมตร อนุภาคชนิดนี้ยังไม่ค้นพบในผลงานวิจัยใดๆ จึงคาดว่าน่าจะเป็นอนุภาคนาโนคาร์บอนชนิดใหม่ที่สามารถสังเคราะห์ได้



รูปที่ 4.26 ภาพ SEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 20 ต่อ 1
อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ต่อมา ได้นำอนุภาคลักษณะพิเศษที่มีหนามล้อมรอบมีลักษณะคล้ายหอยแมนซึ่งตรวจพบในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM มาวิเคราะห์โดยละเอียดด้วยเทคนิค TEM พบว่าหนามที่ยื่นออกมาจากแกนกลางของอนุภาคคือท่อนาโนคาร์บอนและแกนกลางของกลุ่มอนุภาคพิเศษเหล่านี้ก็คือกลุ่มของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะขนาด 10-20 นาโนเมตร เกาะรวมกันจนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 นาโนเมตร อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล่านี้เป็นสาเหตุทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนงอกขึ้นบนกลุ่มอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซึ่งเป็นแกนกลาง ดังรูปที่ 4.27 ทำให้เกิดลักษณะการงอกของท่อนาโนคาร์บอนรอบๆกลุ่มอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีลักษณะคล้ายหอยแมน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.27 ภาพ TEM ท่อนาโนคาร์บอน ตำแหน่งปลายท่อ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 20 ต่อ 1
อัตราการไหลก๊าซอาร์กอนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

สภาวะที่เกิดอนุภาคชนิดใหม่ที่มีลักษณะคล้ายหอยแม่นนี้ เป็นสภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลและเฟอร์โรซีนมากคือ 20 ต่อ 1 อัตราส่วนของกลีเซอรอลที่มากนี้ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนอะตอมมากขึ้นไปด้วย การที่ปริมาณคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นนั้นส่งผลต่อเนื่องให้เกิดการงอกของท่อนาโนคาร์บอนที่มากขึ้น ดังเห็นได้จากเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซรอลและเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 นั้น ไม่พบอนุภาคพิเศษนี้ พบเพียงแคปซูลนาโนคาร์บอนที่เกาะรวมกลุ่มกันเท่านั้น ทั้งนี้เพราะปริมาณคาร์บอนอาจมีไม่เพียงพอในการงอกเป็นท่อนาโนคาร์บอนได้แค่เพียงปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเกิดเป็นแคปซูลนาโนคาร์บอน และเพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเฟอร์โรซีนเป็น 10 ต่อ 1 พบท่อนาโนคาร์บอนงอกขึ้นบนกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเล็กน้อย

ดังนั้น จากผลการวิจัยที่ได้รายงาน และอภิปรายข้างต้น คณะผู้วิจัยพบว่า มีเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนที่มีลักษณะสมบัติแตกต่างกัน โดยอาศัยกลีเซอรีนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล ในขั้นตอนต่อไป การปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์เพื่อให้สามารถทำการผลิตอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรได้ในปริมาณมาก รวมทั้งการทดลองนำไปประยุกต์ใช้ เช่น การประดิษฐ์เซนเซอร์สำหรับตรวจจับก๊าซมลพิษ นับเป็นประเด็นวิจัยที่จะทำให้งานวิจัยพื้นฐานนี้เกิดประโยชน์ในอนาคต

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในช่วง 1 ปีแรก คณะวิจัยได้ทำการจัดสร้างเครื่องมือ ตรวจวัดค่าการกระจายอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ และศึกษาทดลองเบื้องต้น รวมทั้งวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ ซึ่งผลการทดลองสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

เนื่องจากปฏิกรณ์ที่ใช้มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกที่วางอยู่ในเตาไฟฟ้า ทำให้มีลักษณะของการกระจายอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ แตกต่างกัน อุณหภูมินั้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา จึส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เก็บได้จากตำแหน่งที่แตกต่างกันในปฏิกรณ์มีความแตกต่างกันด้วย ในการศึกษานี้ทำการเก็บตัวอย่างที่ 3 ตำแหน่ง ซึ่งแต่ละตำแหน่งจะสามารถสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนแตกต่างกัน คือ ต้นท่อ 0-15 เซนติเมตร พบอนุภาคท่อคาร์บอนขนาดตั้งแต่ 100-500 นาโนเมตร ตำแหน่งกลางท่อ คือ 15-35 เซนติเมตร พบอนุภาคท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 – 50 นาโนเมตร ยาวประมาณ 10- 15 ไมโครเมตร ส่วนทางปลายท่อคือ 35 – 50 เซนติเมตร พบอนุภาคแคปซูลนาโนคาร์บอนมีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร

สำหรับผลการตรวจวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัย TEM DSL และ RAMAN Spectroscopy สามารถสรุปได้ดังนี้

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ทำให้สามารถระบุโครงสร้างภายในและชนิด ของอนุภาคนาโนคาร์บอนได้อย่างแม่นยำยิ่งขึ้น จากผลการทดลองพบว่าโดยรวมอนุภาคที่ทำการสังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่จะเป็น ท่อนาโนคาร์บอน และ แคปซูลนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะเป็นท่อคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นโดยมีผนังประมาณ 10 – 30 ชั้น และมีอนุภาคเหล็กแทรกตัวอยู่ภายใน ส่วนอนุภาค แคปซูลนาโนเกิดจากการที่แผ่น กราฟีนหุ้มอนุภาคเหล็กเอาไว้ เมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DSL พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสเพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคนาโนคาร์บอนบริเวณต้นท่อและกลางท่อมีขนาดเล็กลง แต่อนุภาคคาร์บอนที่บริเวณปลายท่อจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิส นอกจากนั้นเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค RAMAN จะพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสส่งผลให้ค่าสัดส่วน ID/IG มีค่าเพิ่มขึ้น โดยสัญลักษณ์ D แสดงถึงการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอย่างไม่เป็นระเบียบหรือที่เรียกว่าพีค D (disorder peak) และสัญลักษณ์ G นั้นแสดงถึงคาร์บอนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบ เรียกว่าพีค G ดังนั้นเมื่อสัดส่วน ID/IG มีค่าเพิ่มขึ้นจึงแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการไพโรไลซิสจะส่งผลให้การจัดเรียงตัวของอุณภาคคาร์บอนเป็นระเบียบน้อยลง

เมื่อทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยการเปลี่ยนปลงสัดส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างกลีเซอรอล และเฟอร์โรซีนเป็น 5 ต่อ 1 10 ต่อ 1 และ 20 ต่อ 1 ตามลำดับพบว่าที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 850 องศาเซลเซียส การเพิ่มปริมาณกลีซอลรอลซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอนโดยที่คงปริมาณตัวเร่งไว้เท่าเดิมจะทำให้อนุภาคท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น แต่ความยาวของอนุภาคมีค่าลดลง และมีปริมาณปริมาณคาร์บอนที่ไร้รูปร่างมากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอที่จะทำให้กลุ่มอะตอมคาร์บอนเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ทั้งหมด นอกจากนี้ ในส่วนของการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสพบว่า ที่สัดส่วนเฟอร์โรซีนต่ำๆอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นแคปซูล แต่เมื่อสัดส่วนเฟอร์โรซีนเพิ่มขึ้นจะทำพบอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายหอยแม่นซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าและคล้ายท่อนาโนคาร์บอนงอกอยู่บนแคปซูล เนื่องจากที่อัตราส่วนเฟอร์โรซีนต่ำ จำนวนอะตอมคาร์บอนไม่เพียงพอที่จะก่อให้เกิดท่องอกอยู่บนแคปซูลได้

ดังนั้นในช่วงที่สามจึงสามารถสรุปได้ว่าการดำเนินงานสำเร็จไปตามแผนการที่วางไว้ โดยเครื่องมือทดลองที่จัดสร้างขึ้น ซึ่งสามารถนำมาใช้งานในการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัตถุดิบซึ่งเป็นกลีเซอรอล และมีเฟอโรซีนเป็นแหล่งป้อนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในลำดับต่อไปจะเป็นการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยอื่นๆ เช่น อัตราการป้อนก๊าซตัวพา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะด้านเทคโนโลยีอนุภาค ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์นี้ ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดินจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีงบประมาณ 2550

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- Y. Ando, X.H. Zhao, T. Sugai and M. Kumar, Growing carbon nanotubes, Materialstoday, October 2004
- N. Sano, H. Akazawa, T. Kikuchi and T. Kanki, Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen, Carbon, 41 (2003) 2159–2179
- Y.T. Lee, N.S. Kim, J.H. Park, J.B. Han, Y.S. Choi, H. Ryu and H.J. Lee, Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of errocene and acetylene in the range between 700 and 1000□°C, Chemical Physics Letters, 372 (2003) 853–859
- S. Bai, F. Li, Q.H. Yang, H.K. Cheng and J.B. Bai, Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures, Chemical Physics Letters, 376 (2003) 83–89
- J.P. Huo, H.H. Song and X.H. Chen, Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene, Carbon, 42(2004) 3177–3182
- T. Charinpanitkul, P. Puengjinda, N. Sano, T. Kanki, and W. Tanthapanichakoon, "Synthesis of carbon nanoparticle by using co-pyrolysis of ferrocene and naphthalene," Chiengmai Uinversity Journal of Science, in Press.
- ปราโมทย์ ผึ้งจินดา. การสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรโดยอาศัยการไพโรไรซิสระหว่างเฟอโรซีนและแนฟทาลีน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลกรณ์มหาวิทยาลัย. 2547

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย