
วัสดุผสมของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นชนิดดัดแปรกับวัสดุไอโอโนเมอร์
เพื่อการประยุกต์ใช้ในการตรวจจับแก๊ส

Modified Multiwalled Carbon Nanotube and Ionomer Composites for Gas Sensing Applications

ชัยศักดิ์ อีสโร¹ วรวุฒิ เมืองรัตน์² และ พรเพ็ญ อาทรกิจวัฒน์^{3*}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

³ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Chaisak Issro¹, Worawut Muangrat² and Pornpen Atorngitjawat^{3*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University

²Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Rambhai Barni Rajabhat University

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University.

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (MWNTs) สามารถดัดแปรโครงสร้างที่พื้นผิวโดยทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกและกรดไนตริก โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน หลังจากปรับปรุงพื้นผิว พื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนจะอยู่ในรูปของกรดคาร์บอกซิลิก (MWNTs-COOH) ไอโอโนเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือซิลเวอร์ซิลิโพลีเมอร์ (SPS2Ag) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างพอลิไธรีน และ พรอไฟไอนิล ซัลเฟต แล้วเปลี่ยนหมู่กรดบางส่วนให้เป็นไอออนซิลเวอร์โดยปฏิกิริยาสะเทินกับซิลเวอร์ไนเตรต วัสดุผสมระหว่าง MWNTs-COOH และ SPS2Ag ถูกเตรียมขึ้นในอัตราส่วน 20:80, 30:70 และ 40:60 ซึ่งจะเรียกชื่อในงานวิจัยนี้ว่า 20CNTs, 30CNTs และ 40CNTs ตามลำดับ ลักษณะสัณฐานวิทยาที่พื้นผิว และพันธะระหว่าง MWNTs-COOH และ SPS2Ag ศึกษาได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการศึกษาพบว่า ตัวอย่าง 40CNTs แสดงพันธะไฮโดรเจนระหว่าง COOH และ SO₃H มากที่สุด จากการวัดความสามารถในการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และแอมโมเนียของวัสดุผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ อุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่า 40CNTs มีความสามารถในการตรวจจับแก๊สที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการสร้างพันธะทางกายภาพระหว่าง MWNTs-COOH และ SPS2Ag

คำสำคัญ : การตรวจจับแก๊ส ท่อนาโนคาร์บอน ไอโอโนเมอร์ วัสดุผสม

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

Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs) were surface-modified by reacting with sulfuric acid and nitric acid via oxidation reaction. The surface of modified MWNTs is in a carboxylic acid form (MWNTs-COOH). Silver sulfonated polystyrene (SPS2Ag) ionomers used in this research were prepared via the sulfonation of polystyrene and propionyl sulfate followed by partial neutralization with silver nitrate. Three composites were prepared based on the ratio of MWNTs-COOH and SPS2Ag, which are 20:80, 30:70 and 40:60, and referred to as 20CNTs, 30CNTs and 40CNTs respectively. The surface-morphology and bonding between MWNTs-COOH and SPS2Ag were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy and Scanning Electron Microscopy techniques. The results show that 40CNTs exhibits the highest hydrogen bonding between COOH and SO_3H . The measurement of nitrogen dioxide and ammonia gas sensing at various concentrations and room temperature displays that 40CNTs is the best in gas sensing due to a physical bonding between MWNTs-COOH and SPS2Ag.

Keywords : Gas Sensing, Carbon Nanotube, Ionomer, Composite

บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) มีส่วนสำคัญและดึงดูดความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถตรวจจับโมเลกุลของแก๊สได้ดีเหมาะสำหรับเป็นวัสดุแก๊สเซ็นเซอร์ เพื่อใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิง ตัวแปลงแสง หรือ เป็นตัวตรวจจับแก๊ส นอกจากนี้สมบัติเฉพาะทางอิเล็กทรอนิกส์และทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนแล้วการมีขนาดท่อที่เล็กยอมเพิ่มพื้นที่ผิวในการตรวจจับแก๊ส ซึ่งน่าจะเป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่สำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์ในอนาคต จากผลของการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการศึกษาทั้งในเชิงทฤษฎีและการทดลองซึ่งทำให้ทราบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนหลังจากการตรวจจับโมเลกุลของแก๊ส โดยมีการศึกษาในท่อนาโนคาร์บอนทั้งชนิดท่อผนังชั้นเดียว (single walled nanotubes, SWNTs) (Belin, & Epron, 2005) และชนิดผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes, MWNTs) (Popov, 2004) ผลจากการศึกษาดังกล่าว ทำให้ทราบถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในท่อนาโนคาร์บอนหลังการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สว่าก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญ เช่น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนทั้งนี้เนื่องจากเกิดการยึดเหนี่ยวด้วยแรงอย่างอ่อนระหว่างโมเลกุลของแก๊สและอะตอมบริเวณผิวของท่อนาโนคาร์บอน และทำให้มีการถ่ายเทประจุเกิดขึ้นในบริเวณดังกล่าว และที่สมบัติที่น่าสนใจอีกประเภทคือ ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติที่ไวต่อการตรวจจับแก๊สได้หลายชนิดในสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิห้อง เช่น แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์, แก๊สออกซิเจน, แก๊สแอมโมเนีย, แก๊สไนโตรเจน, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สไฮโดรเจน และ น้ำ เป็นต้น (Cantalini *et al.*, 2003; Chopra, Pham *et al.* 2002; Kumar, & Ramaprabhu, 2007; Lee *et al.*, 2006; Star *et al.*, 2004; Valentini *et al.*, 2003) แต่อย่างไรก็ตามการที่จะนำ CNTs มาใช้ประโยชน์ในการตรวจจับแก๊สยังมีข้อจำกัด เนื่องจากความยากในการขึ้นรูปท่อนาโนคาร์บอนให้อยู่ในรูปแบบต่างๆ จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูกจำกัดในการนำไปใช้งาน ดังนั้นการใช้พอลิเมอร์ผสมท่อนาโนคาร์บอนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถขึ้นรูปท่อนาโนคาร์บอนให้อยู่ในรูปแบบต่างๆ และนำมาซึ่งประโยชน์ในการนำมาใช้งานได้กว้างขวางขึ้น ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้พอลิเมอร์ที่จะนำมาใช้เป็นชนิดที่รู้จักในนามของไอออนเมอร์ (ionomer) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีหมู่กรดติดอยู่กับโครงสร้างหลัก โดยไฮโดรเจนโปรตอนสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนบวกของโลหะซึ่งจะให้สมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ทั่วไป นอกจากนี้การรวมกันของกลุ่มไอออนิกนี้ ยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยง

พอลิเมอร์โมเลกุล ในรูปแบบชั่วคราว ซึ่งทำให้ไอออนเมอร์ มีสมบัติทางกลที่ดีกว่าพอลิเมอร์อื่นๆ อีกด้วย (Atorngitjwat, & Runt, 2007; Eisenberg, & Kim, 1998; Schlick, 1996) ดังนั้น ไอออนเมอร์จึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้ประโยชน์ร่วมกับท่อนาโนคาร์บอน โดยการสร้างพันธะยึดเหนี่ยวทางกายภาพระหว่างอะตอมที่ผิวของท่อนาโนคาร์บอนชนิดดัดแปรกับไอออนเมอร์ (Ayhan, 2004; Cristiane, Giacommo, & Macro, 2003; Lee *et al.*, 2005; Ramanathan *et al.*, 2005) เพื่อประสิทธิภาพในการนำไปใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส งานวิจัยนี้ใช้ไอออนเมอร์ชนิดซิลเวอร์ซัลโฟเนต พอลิสไตรีน ผสมกับท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น ที่ทำการดัดแปรพื้นผิวให้อยู่ในรูปแบบของกรดคาร์บอกซิลิก แล้วทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS จาก Dow Chemical) ไตคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2 จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) คลอโรฟอร์ม (CHCl_3 จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) เมทานอล (CH_3OH จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) พรอไพโอนิล ซัลเฟต ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$ จาก Fluka) และ N,N-dimethylformamide (DMF จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3 จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) กรดไนตริกเข้มข้น (conc. HNO_3 จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) กรดซัลฟูริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4 จาก $\text{QR}\ddot{\text{e}}\text{C}^{\text{TM}}$) ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (MWNTs, 95% purity, 8-15 nm diameter จาก Nanostructured & Amorphous Materials Inc)

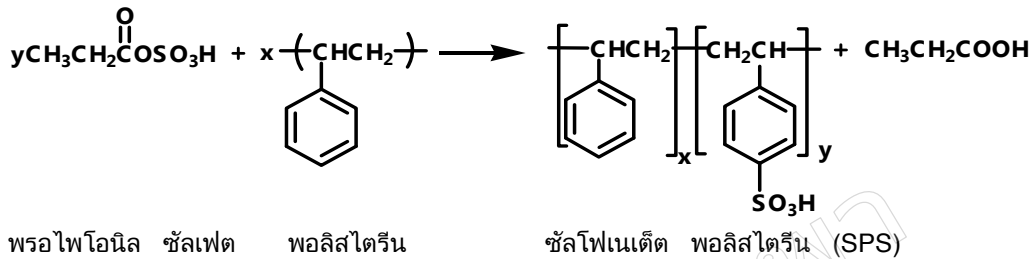
เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น FT-IR PerkinElmer system 2000 สำหรับศึกษาโครงสร้างทางเคมีและการเกิดพันธะไฮโดรเจน และเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น LEO1450VP สำหรับศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาที่พื้นผิวของวัสดุผสม

การทดลอง

การสังเคราะห์ซัลโฟเนต พอลิสไตรีน (sulfonated polystyrene, SPS)

ละลาย พอลิสไตรีนน้ำหนัก 10 กรัม ด้วยไตคลอโรมีเทนในขวดสามคอที่อุณหภูมิ 40°C เติมพรอไพโอนิลซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ โดยใช้ปริมาตรพรอไพโอนิลซัลเฟต 0.6 มิลลิลิตร

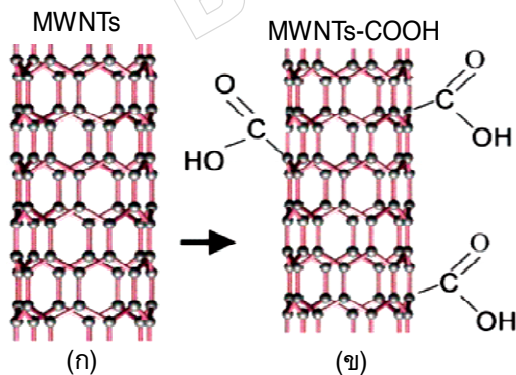
ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (กวนตลอดเวลา) เติมไอโซพโรพิล แอลกอฮอล์ เพื่อหยุดปฏิกิริยา และตกตะกอนสาร กรองสารและล้างด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล ทำสารที่เตรียมได้ (SPS) (ภาพที่ 1) ให้แห้งโดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 2 วัน หลังจากนั้นนำไปอบในตู้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 วัน ไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อหาปริมาณกรดที่แน่นอนของ



ภาพที่ 1 โครงสร้างของซัลโฟเนตพอลิสไตรีน

การปรับปรุงผิวท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

นำท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (ภาพที่ 2 ก) ใส่ในสารละลายผสมของกรดไนตริกเข้มข้น และกรดซัลฟริกเข้มข้น ในอัตราส่วน 1:3 (Ramanathan et al., 2005) กวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40°C เติมน้ำ และตั้งทิ้งไว้เพื่อให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่ตัดแปรรูปผิวให้อยู่ในรูปของกรด (MWNTs-COOH) ตกตะกอนลงมา (ภาพที่ 2 ข) ล้างกรดที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง จนแน่ใจว่าไม่มีกรดเหลืออยู่โดยทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส นำตะกอนผงของ MWNTs-COOH ไปอบที่อุณหภูมิ 170 °C ในตู้สุญญากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง



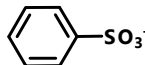
ภาพที่ 2 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (ก) ก่อนตัดแปรรูปผิว และ (ข) หลังจากตัดแปรรูปผิว (Ramanathan et al., 2005)

SPS นำสารมาทำปฏิกิริยาสะเทินโดยใช้ ซิลเวอร์ไนเตรต (พารักษ์ พิบูลศาสนกุล และจตุพร วุฒิกนกกาญจน์, 2550; Atorngitjwat et al., 2006) และจากการนำซัลโฟเนตพอลิสไตรีนมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ทราบว่าปริมาณจำนวนโมลของกรดที่ได้เท่ากับ 2 เเปอร์เซ็นต์

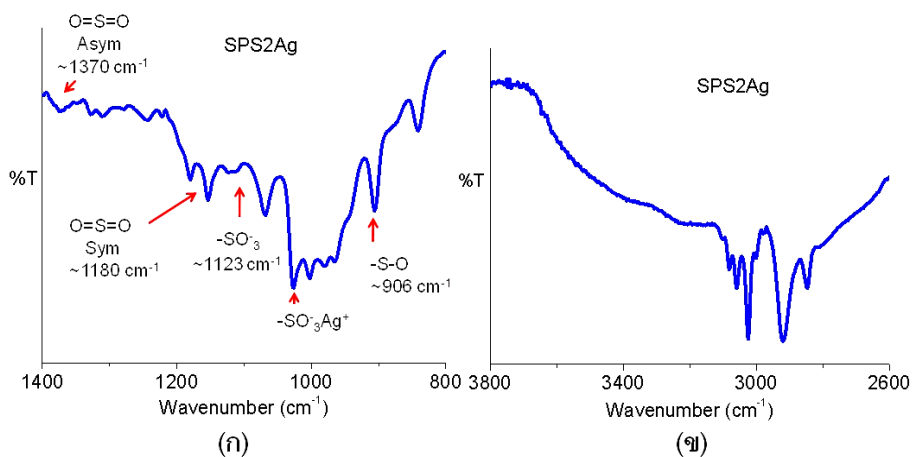
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของ SPS2Ag

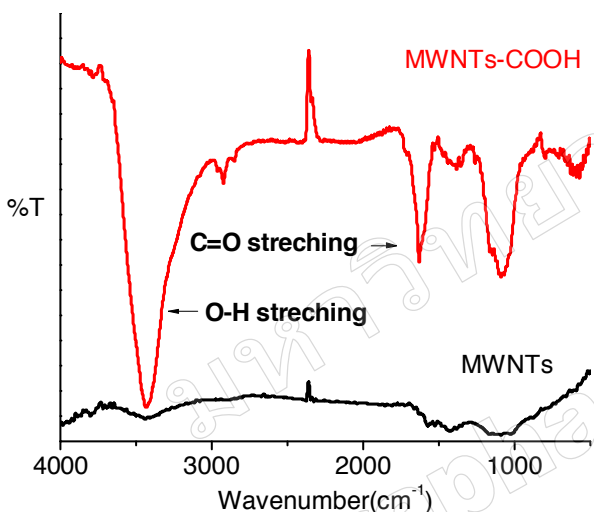
เมื่อเทียบผลจากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของ SPS2Ag กับเอกสารอ้างอิง (Atorngitjwat et al., 2006; Cristiane et al., 2003) แสดงให้เห็นว่า SPS2Ag มีโครงสร้างของหมู่ซัลโฟเนตในช่วง 800 ถึง 1400 cm^{-1} ซึ่งจะปรากฏพิกที่สำคัญดังภาพที่ 3 ก

จากภาพที่ 3 ก ตำแหน่งที่เลขคลื่นประมาณ 1370 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของ O=S=O (asymmetric) ที่เลขคลื่นประมาณ 1180 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของ O=S=O (symmetric) ที่เลขคลื่นประมาณ 1123 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของ  ที่เลขคลื่นประมาณ 1027 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของ SO_3^-Ag^+ ที่เลขคลื่นประมาณ 906 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของ -S-O (Atorngitjwat et al., 2006) และช่วงเลขคลื่น 3200-3700 cm^{-1} จะปรากฏพิกของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ไม่ได้เปลี่ยนเป็นไอออนของโลหะเงิน แสดงดังภาพที่ 3 ข การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ MWNTs-COOH

ศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีซึ่งจะให้อินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4 โดยจะพบพิก O-H stretching ของ COOH ที่เลขคลื่น 3400 cm^{-1} และพบ C=O stretching ของ COOH ที่อยู่คู่กับพันธะของ C-C ที่เลขคลื่น ~1600 cm^{-1} ซึ่งไม่พบใน MWNTs ที่ยังไม่เติมหมู่ฟังก์ชัน



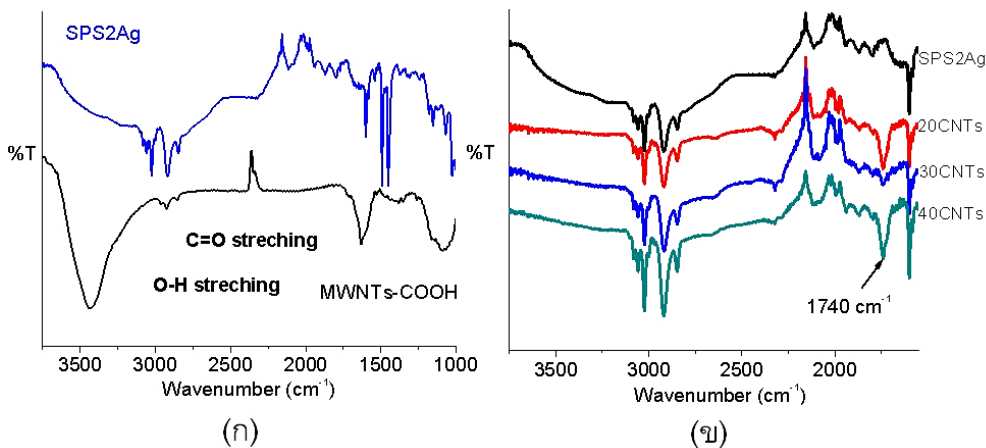
ภาพที่ 3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (ก) SPS2Ag ที่ช่วงเลขคลื่น 800–1400 cm^{-1} และ (ข) หมู่ไฮดรอกซี (-OH) ของ SPS2Ag ที่ช่วงเลขคลื่น 2600–3800 cm^{-1}



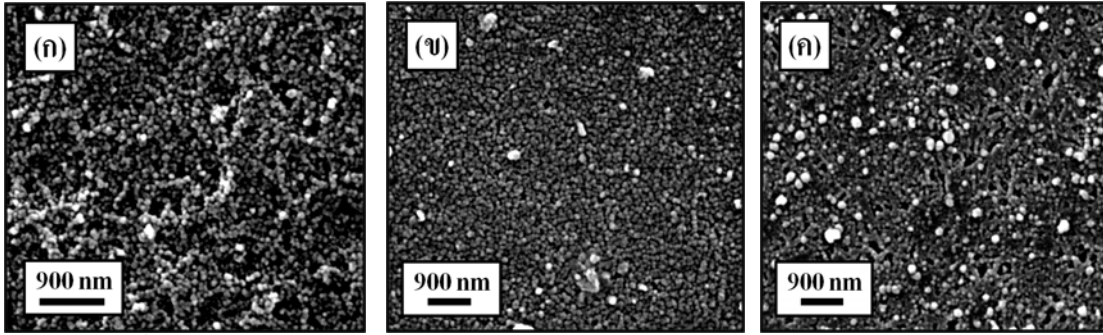
ภาพที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ MWNTs เทียบกับ MWNTs-COOH

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของวัสดุผสมระหว่าง MWNTs-COOH และ SPS2Ag

ภาพที่ 5 ก และ ข แสดงโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของ 20CNTs, 30CNTs, 40CNTs เทียบกับ SPS2Ag และ MWNTs-COOH ซึ่งจะพบว่า ตำแหน่งเลขคลื่นของ 20CNTs, 30CNTs, 40CNTs ปรากฏลักษณะส่วนใหญ่เช่นเดียวกับ SPS2Ag แต่มีตำแหน่งที่ต่างจาก SPS2Ag คือ ที่ช่วงเลขคลื่น 1740 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีค C=O stretching ของ COOH ปรากฏอย่างชัดเจนสำหรับ 20CNTs และ 40CNTs แต่พบเพียงเล็กน้อยสำหรับ 30CNTs แสดงว่าที่ 30CNTs มีการสูญเสีย MWNTs-COOH ในขณะที่เตรียมตัวอย่างและไม่ปรากฏพีคหมู่ไฮดรอกซีของหมู่กรดซัลฟูริกที่ไม่ได้เปลี่ยนเป็นไอออนของโลหะเงิน ที่ช่วงเลขคลื่น $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ และนอกจากนี้ยังพบว่า พันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิกและหมู่กรดซัลฟูริกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MWNTs-COOH มากขึ้น ($40\text{CNTs} > 30\text{CNTs} > 20\text{CNTs}$)



ภาพที่ 5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (ก) MWNTs-COOH และ SPS2Ag และ (ข) SPS2Ag, 20CNTs, 30CNTs และ 40CNTs



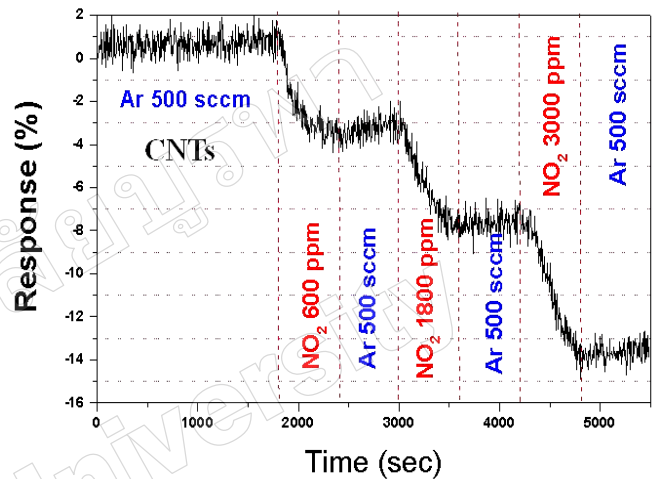
ภาพที่ 6 ภาพจากการศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) 20CNTs (ข) 30CNTs และ (ค) 40CNTs

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาที่พื้นผิวของวัสดุผสม

ภาพที่ 6 ก ข และ ค แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ 20CNTs, 30CNTs และ 40CNTs ซึ่งเป็นการแสดงถึงลักษณะของพื้นผิวของวัสดุผสม จากภาพพบว่า MWNTs-COOH ของสารตัวอย่าง 20CNTs และ 30CNTs ยังมีส่วนที่อยู่กันอย่างอิสระไม่ถูกยึดด้วย SPS2Ag (ภาพที่ 6 ก และ ข) แต่มีการยึดเกาะระหว่าง MWNTs-COOH และ SPS2Ag บนพื้นผิวของ 40CNTs (ภาพที่ 6 ค) ตารางที่ 1 เป็นผลการวิเคราะห์ธาตุที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง 20CNTs, 30CNTs และ 40CNTs โดยเฉลี่ยจาก 4 ตำแหน่งของพื้นผิวพบว่า สารตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุที่สำคัญคือ C, O, Al, Si, และ Ag จากข้อมูลในตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าซิลิเกตที่เป็นองค์ประกอบส่วนน้อยของท่อนาโนคาร์บอนอยู่ในรูปของ Tectosilicates $[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]^{x-}$ เพราะพบธาตุ Al นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณคาร์บอนพบมากที่สุดใน 30CNTs แต่พบปริมาณอลูมิเนียมและเงินในปริมาณที่น้อยสุด ปริมาณเงินที่พบมาจาก SPS2Ag

ทดสอบการตรวจจับแก๊สโดยวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า

ขั้นตอนการทดสอบการตรวจจับแก๊สของตัวอย่างที่เตรียมได้ เริ่มต้นด้วยการปรับระบบการทดสอบให้อยู่ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (เนื่องจากแก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สเฉื่อยและไม่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การตอบสนองในการตรวจวัด) โดยทำการปล่อยแก๊สที่ต้องการตรวจวัดในแต่ละความเข้มข้น จากนั้นทำการปล่อยแก๊ส



ภาพที่ 7 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิห้อง

อาร์กอนทุกครั้งเพื่อกำจัดแก๊สที่ทดสอบในระบบก่อนทำการปล่อยแก๊สที่ตรวจวัดในความเข้มข้นถัดไป การศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส สามารถพิจารณาได้จากค่า

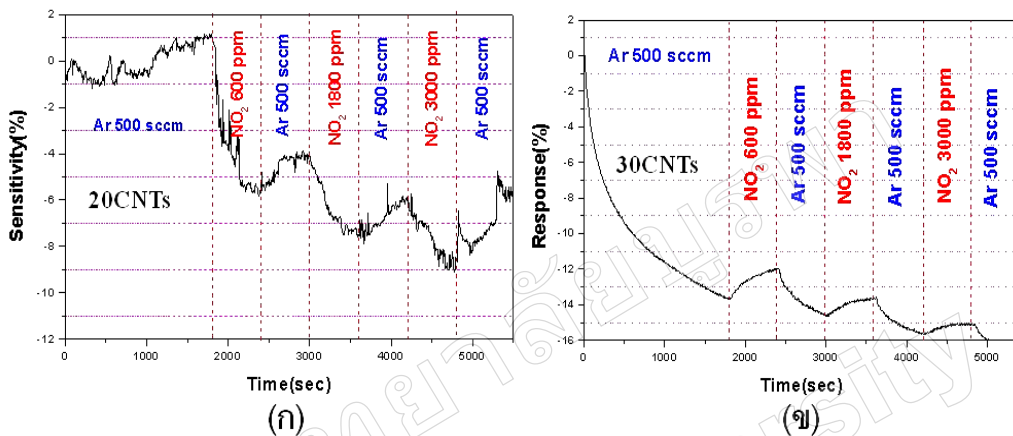
$$\text{Response (\%)} = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{Ar}}}{R_{\text{Ar}}} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ R_{gas} คือ ความต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่างขณะปล่อยแก๊สที่ทดสอบ และ R_{Ar} คือ ความต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่างภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน

ตารางที่ 1 อัตราส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ 20CNTs, 30CNTs และ 40CNTs

Sample	C (Wt%/At%)	O (Wt%/At%)	Al (Wt%/At%)	Si (Wt%/At%)	Ag (Wt%/At%)
20CNTs	57.46/78.03	16.06/16.39	1.43/0.86	2.08/1.21	22.97/3.51
30CNTs	66.28/79.49	19.22/17.31	0.88/0.47	2.40/1.23	11.22/1.50
40CNTs	55.25/71.99	22.34/22.41	1.69/0.98	3.72/2.08	17.00/2.55

ภาพที่ 7 แสดงผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 600, 1800 และ 3000 ppm ของท่อานาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่ไม่ได้ทำการผสมกับ SPS2Ag บนแผ่นวงจรลายทองคำ โดยทำการละลายท่อานาโนคาร์บอนในเอทานอลและหยดลงบนแผ่นวงจรโดยให้มีการกระจายตัวทั่วแผ่น จากผลการทดสอบพบว่าท่อานาโนคาร์บอนมีการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ และเมื่อความเข้มข้นของแก๊สเพิ่มขึ้นจะมีการตอบสนองที่เพิ่มขึ้น ที่ความเข้มข้น 600 ppm



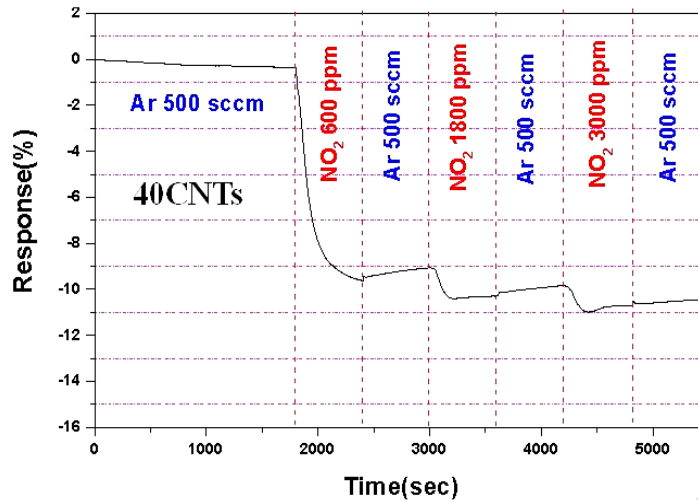
ภาพที่ 8 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ (ก) 20CNTs และ (ข) 30CNTs ที่อุณหภูมิห้อง

ภาพที่ 8 ก แสดงผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ 20CNTs ที่ความเข้มข้น 600, 1800 และ 3000 ppm จากผลการวัดค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนอง พบว่า ตัวอย่างที่เตรียมในสัดส่วนดังกล่าวนี้ มีการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในปริมาณที่ต่ำและมีสัญญาณรบกวนเกิดขึ้น โดยในแต่ละความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปล่อยเข้าสู่ระบบ มีความไม่เสถียรต่อการตอบสนองของการตรวจวัดแก๊ส สาเหตุอาจเกิดจากปริมาณอัตราส่วนของ MWNTs-COOH ในตัวอย่างผสมมีปริมาณที่น้อยเกินไป และเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ต่ำ ทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับท่อานาโนคาร์บอนเกิดขึ้นได้น้อย จึงมีสัญญาณต่ำ ภาพที่ 8 ข แสดงผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สของ 30CNTs ที่ความเข้มข้น 600, 1800 และ 3000 ppm ของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์มีผลการตอบสนองที่ไม่สอดคล้องกับพฤติกรรมการตอบสนองทางไฟฟ้าของท่อานาโนคาร์บอน เมื่อสัมผัสกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่ปริมาณส่วนใหญ่ของ MWNTs-COOH ยังคงสภาพของท่อานาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปรับปรุง ซึ่งสังเกตได้จากผลของการทดสอบจากฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

มีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เริ่มต้นต่ำ และเมื่อใช้แก๊สอาร์กอนกำจัดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ออกจากระบบ ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สจะมีค่าคงที่ หรือกล่าวได้ว่าแก๊สอาร์กอนสามารถกำจัดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ออกจากผิวของท่อานาโนคาร์บอนได้บางส่วนหรือในปริมาณที่น้อย และสัญญาณที่วัดได้ขณะทำการทดสอบมีสัญญาณรบกวนเกิดขึ้นค่อนข้างมาก อาจเกิดจากการกระจายตัวของท่อานาโนคาร์บอนบนแผ่นวงจรไม่สม่ำเสมอ

(รูปที่ 5 ข) โดยมีพิก C=O ของ COOH ที่ต่ำกว่า 20CNTs และ 40CNTs นอกจากนี้ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยังพิสูจน์ได้ว่าปริมาณของ MWNTs-COOH ถูกยึดเกาะโดย SPS2Ag ได้น้อยมากเมื่อเทียบกับ 40CNTs จึงทำให้ได้ผลการทดลองที่ไม่สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อานาโนคาร์บอนในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

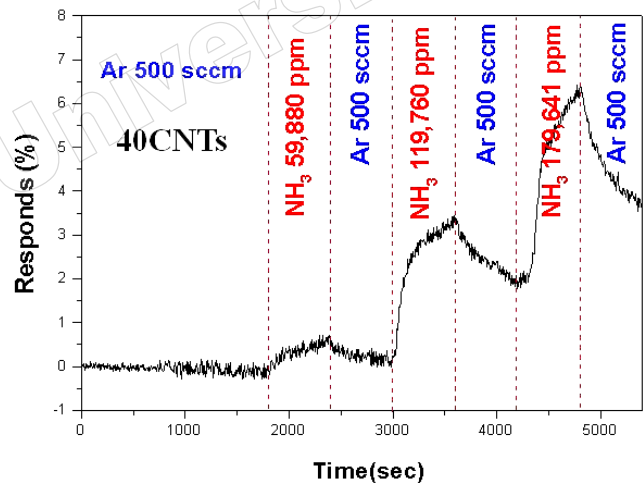
ภาพที่ 9 แสดงผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของ 40CNTs ที่ความเข้มข้น 600, 1800 และ 3000 ppm โดยเริ่มต้นทำการปรับระบบด้วยการปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 500 sccm สังเกตได้ว่าตัวตรวจวัดแก๊สไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองทางไฟฟ้าโดยมีค่าค่อนข้างคงที่ แสดงว่าโมเลกุลของแก๊สอาร์กอนไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าของวัสดุผสมของท่อานาโนคาร์บอนและไอโอโนเมอร์ เมื่อทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เข้าสู่ระบบแทนแก๊สอาร์กอนที่ความเข้มข้น 600 ppm จากผลการทดลอง พบว่าตัวอย่างมีการตอบสนองทางไฟฟ้าเกิดขึ้นชัดเจน ในช่วงเริ่มต้นของการปล่อยแก๊สและเริ่ม



ภาพที่ 9 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆของ 40CNTs ที่อุณหภูมิห้อง

ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้เวลานานขึ้น สาเหตุเนื่องจากการยึดเกาะของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์กับตัวอย่างเริ่มอิมิตัว โดยค่าการตอบสนองในช่วงแรกจะมีค่าสูงประมาณ 10% หลังจากนั้นค่าการตอบสนองจะเริ่มคงที่ และเมื่อทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบอีกครั้ง เพื่อกำจัดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ออกจากระบบ จะมีโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์บางส่วนที่สามารถหลุดออกจากผิวของตัวอย่างไปได้ ทำให้ค่าผลของการตอบสนองมีค่าเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ส่วนใหญ่ยังเกาะติดกับตัวอย่าง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เข้าสู่ระบบที่ความเข้มข้น 1800 และ 3000 ppm ตัวอย่างมีค่าการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาในระบบมีปริมาณที่เพิ่มขึ้น และสามารถเข้าไปยึดเกาะในบริเวณที่ว่างในส่วนที่สามารถยึดเกาะได้ของตัวอย่างมากขึ้น ซึ่งการยึดเกาะของโมเลกุลของแก๊สและตัวอย่างอาจเกิดได้ทั้งในรูปของพันธะทางเคมีหรือทางกายภาพ ผลของการยึดเกาะในรูปพันธะดังกล่าว ทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นผ่านทางไอออนเมอร์มายังผนังท่อนาโนคาร์บอน โดยอิเล็กตรอนจากผนังท่อนาโนคาร์บอนจะมีการถ่ายเทไปยังโมเลกุลแก๊ส และจากสมบัติทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนพบว่า มีสัดส่วนประมาณ 2 ใน 3 ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเมื่อมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้น อิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนจะถ่ายเทมายังโมเลกุลของแก๊ส ทำให้ความหนาแน่นโฮลของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น และท่อนาโนคาร์บอนมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น เนื่องจาก

มีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) สังกะตจากค่าความต้านทานที่ลดลง (สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่มีค่าติดลบ)



ภาพที่ 10 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆของ 40CNTs ที่อุณหภูมิห้อง

ภาพที่ 10 แสดงผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียของ 40CNTs ที่อุณหภูมิห้อง และความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียที่สูงกว่าแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองยังมีค่าที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และเมื่อพิจารณาผลการทดลองการตรวจจับแก๊สแอมโมเนีย โดยสังเกตค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส

ผลเกิดจากเมื่อโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียสัมผัสกับผนังของท่อ นาโนคาร์บอนเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลแก๊สและท่อ นาโนคาร์บอน อิเล็กตรอนจากโมเลกุลของแก๊สจะถ่ายเทไปยังผนังของท่อ นาโนคาร์บอน ทำให้ท่อ นาโนคาร์บอนที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำมีปริมาณของโฮลที่ลดลงมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำลง จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่า ในการทดสอบแก๊สทั้งสามชนิดของตัวอย่างท่อ นาโนคาร์บอนผสมไอโอโนเมอร์ ที่ 40CNTs มีการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ดีที่สุด ทั้งนี้เกิดจากความสามารถในการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างผนังท่อ นาโนคาร์บอนและแก๊สชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติแตกต่างกัน

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ซิลโฟเนตเต็ด พอลิสไตรีน สามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาซิลโฟเนชันระหว่างพอลิสไตรีน และพรอไพโอซิลเพต การศึกษาโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของ SPS2Ag โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบพิกที่สามารถยืนยันโครงสร้าง และพบพิกของหมู่ไฮดรอกซี การดัดแปรพื้นผิวของท่อ นาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นให้อยู่ในรูปของกรดคาร์บอกซิลิก สามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายกรดเข้มข้นซิลฟูริกและกรดไนตริกในอัตราส่วน 3:1 และหลังจากการล้างและอบให้แห้งจะได้ MWNTs-COOH ในปริมาณ 82% โดยน้ำหนักเทียบกับ MWNTs ที่ใช้ อัตราส่วนผสมของ MWNTs-COOH และ SPS2Ag ที่ 40:60 มีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง COOH และ SO₃H ที่ดีที่สุด จากการทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนีย พบว่าอัตราส่วนผสมของ MWNTs-COOH และ SPS2Ag ที่ 40:60 มีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงการตอบสนองสูงสุด และมีการตอบสนองค่อนข้างสูงในช่วงเริ่มต้นของการทดสอบการตรวจจับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงการตอบสนองต่างจากเดิมเพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งปริมาณการตอบสนองดังกล่าวมีค่าสูงเพียงพอต่อการนำไปใช้ประโยชน์ในการตรวจจับแก๊ส ในขณะที่ความสามารถในการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียให้ค่าที่ต่ำกว่า

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากทุนสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปีงบประมาณ 2553

เอกสารอ้างอิง

- พารักษ์ พิบูลศาสนกุล และจตุพร วุฒิกนกกาญจน์. (2550). การเตรียมและศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างซิลโฟเนตพอลิสไตรีนกับพอลิไวนิลลิทีนฟลูออไรด์. ใน *การประชุมวิชาการด้านพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ ครั้งที่ 1 วันที่ 31 สิงหาคม 2550*. โรงแรมเดอะทวิน ทาวเวอร์ กรุงเทพฯ.
- Atorngitjwat, P., Klein, R. J., & Runt, J. (2006). Dynamics of Sulfonation Polystyrene Copolymers Using Broadband Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules*, 39, 1815-1820.
- Atorngitjwat, P., & Runt, J. (2007). Dynamics of Sulfonated Polystyrene Ionomers Using Broadband. *Macromolecules*, 40, 991-996.
- Ayhan, B. (2004). Anhydrous proton conductive polystyrene sulfonic acid membranes. *Turkish Journal of Biology*, 29, 117-123.
- Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nano-tubes: A review. *Material Science and Engineering B*, 119, 105-118.
- Cantalini, C., Valentini, L., Lozzi, L., Armentano, I., Kenny, J. M., & Santucci, S. (2003). NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Sensors and Actuators B*, 93, 333-337.
- Chopra, S., Pham, A., Gaillard, J., Parker, A., & Rao, A. M. (2002). Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Applied Physics Letters*, 80, 4632-4635.
- Cristiane, R. M., Giacommo, R., & Macro-A, D. P. (2003). Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(5), 797-802.
- Eisenberg, A., & Kim, J-S. (1998). *Introduction to Ionomers*, John Wiley & Sons : New York.
- Kumar, M. K., & Ramaprabhu, S. (2007). Palladium dispersed multi walled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2518-2526.

- Lee, K. M., Li, L., & Dai, L. (2005). Asymmetric End-Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4122-4123.
- Lee, Y. D., Cho, W. S., Moon, S., Lee, Y. H., Kim, J. K., Nahm, S., & Ju, B. K. (2006). Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect. *Chemical Physics Letters*, 433, 105-106.
- Popov, V. N. (2004). Carbon nanotubes: Properties and application. *Materials Science and Engineering R*, 43, 61-102.
- Ramanathan, T., Fisher, F. T., Ruoff, R. S., & Brinson, L. C. (2005). Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chemistry of Materials*, 17, 1290-1295.
- Schlick, S. (1996). *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*, CRC Press : New York.
- Star, A., Han, T-R., Joshi, V., Gabriel, J-CP., & Gruener, G. (2004). Nanoelectronic carbon dioxide sensors. *Advanced Materials*, 16, 2049-2052.
- Valentini, L., Lozzi, L., Cantalini, C., Armentano, I., Kenny, J. M., Ottaviano, L., & Santucci, S. (2003). Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films. *Thin Solid Films*, 436, 95-100.