

# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การผลิตอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยใช้เทคนิคการปล่อยอาร์คไฟฟ้า

Production of Nanoparticles Using Arc Discharge Technique

โดย

ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล และคณะฯ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจากโครงการวิจัยร่วมภาครัฐ-เอกชน

ประจำปีงบประมาณ 2546-2547

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยใช้เทคนิคการปล่อยอาร์คไฟฟ้า

คณะผู้วิจัย

สังกัด

. ศ.ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

. รศ. ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

. นาย ปุณศักดิ์ มุทธากาญจน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่

เลขทะเบียน 013603

วัน, เดือน, ปี 20 พ.ศ. 51

## บทคัดย่อ

การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวเป็นวิธีใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการผลิตอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรโดยมีต้นทุนที่ต่ำกว่าวิธีอื่น ในงานนี้ได้มีการศึกษาถึงผลของของเหลวอินทรีย์เช่น แอลกอฮอล์ ( $C_mH_{2m+1}OH$ ,  $m=1-8$ ) อัลเคน ( $C_mH_{2m+2}$ ,  $m=6-7$ ) และสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ ,  $n=1-2$ ) รวมทั้งผลของสารละลายเกลืออนินทรีย์ อาทิเช่น  $Na_2CO_3$ ,  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$  และ  $FeSO_4$  ที่มีต่อโครงสร้างและค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่มีอนุภาคนาโนคาร์บอนอยู่ในปริมาณที่สูง จากการศึกษาพบว่าพลาสมาในคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นและอนุภาคพอลิอิมิดสามารถสังเคราะห์ได้ในความเข้มข้นสูง โดยอนุภาคที่ได้จะเกาะอยู่ที่ปลายขั้วคาโทด เมื่อของเหลวอินทรีย์ถูกใช้ในการอาร์ค ไม่เพียงแต่แท่งกราไฟต์อิเล็กโทรดเท่านั้นที่ช่วยจ่ายคาร์บอนให้กับระบบ แต่ของเหลวอินทรีย์เหล่านี้ยังสามารถเป็นแหล่งคาร์บอนได้อีกทางหนึ่ง ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มค่าผลได้มากกว่า 8 -100 เท่าเมื่อเทียบกับการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ

ในกรณีของสารละลายเกลืออนินทรีย์ การใช้ไอออนผสมเข้าไปในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในปริมาณระหว่าง 0.01 ถึง 0.05 M สามารถช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้การเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนดีขึ้น นอกจากนี้ชนิดของสารประกอบโลหะผลพลอยได้ที่มีรูปร่างแบบต่างๆ นั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยการปรับความเข้มข้นของสารละลายเกลือที่ใช้

นอกจากนี้เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิว (monoolein) ในการเตรียมสารละลายผสมระหว่างของเหลวอินทรีย์และน้ำเพื่อใช้เป็นของเหลวสำหรับการอาร์ค จากการศึกษาพบว่าความดันไอของเฮกเซนลดลงประมาณ 1500 ถึง 10000 เท่า เมื่อเทียบกับกรณีเฮกเซนบริสุทธิ์ ซึ่งเทคนิคนี้เป็นทางเลือกใหม่ ในการเพิ่มคาร์บอนในระบบไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาโดยมีความปลอดภัยกว่าการใช้สารอินทรีย์บริสุทธิ์ซึ่งมีความดันไอของของเหลวสูง

## Abstract

'Arc in liquid' method has been recently developed as a low-cost technique to fabricate carbon nanostructures. In this work, the effects of organic liquid such as alcohols ( $C_mH_{2m+1}OH$ ,  $m=1-8$ ), alkanes ( $C_mH_{2m+2}$ ,  $m=6-7$ ), and aromatic compounds ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ ,  $n=1-2$ ) as well as inorganic salt solution such as  $Na_2CO_3$ ,  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$  and  $FeSO_4$  on the product structures and yield of nanocarbon-rich deposits were investigated. Multi-walled carbon nanotubes (MW-CNTs) and polyhedral nanoparticles were successfully produced with high concentration as the hard deposit formed at the cathode tip in all condition. When organic compounds were applied as liquid media, not only graphite electrodes but also organic liquid compounds as an additional carbon source to produce carbon nanoparticles which lead to approximately 8-100 times higher yield than the 'arc in water' system.

For inorganic salt solution system, the existence of ions, even only a little amount (0.01-0.05 M), in reaction zone could play an important role as a catalyst to enhance the formation rate of CNPs. Additionally, metallic byproduct compounds with various shapes depending on the aqueous concentration could be found in the synthesized products.

By using surfactant (monoolein) to prepare the organic liquid-water mixture to accommodate the arc, n-hexane of which vapor pressure is 1,500-10,000 times lower than pure n-hexane compound, could be obtained. This is an effectively alternative method to provide more carbon atoms for reaction which could provide higher safety than using pure organic liquid.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานการวิจัยนี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการวิจัยร่วมภาครัฐและเอกชน จากสำนักงบประมาณแผ่นดิน ผู้เขียนและคณะขอขอบคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ Dr. Tatsuo Kanki และ Dr.Noriaki Sano แห่ง University of Hyogo ที่ได้ให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ต่อโครงการวิจัย รวมทั้งให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้คำปรึกษาแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อโครงการวิจัยโดยตลอด

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก HUMAP และ AIEJ สำหรับการวิจัยระยะสั้นที่ University of Hyogo สำหรับ รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล และนายปูลศักดิ์ มุทธากาญจน์

ขอขอบคุณ Dr. Tatsuo Kanki ที่ได้ทุ่มเทการทำงานตลอด จนวาระสุดท้ายของชีวิต ขอให้วิญญาณของท่านจงไปสู่สุคติด้วย

ขอขอบคุณ นายปูลศักดิ์ มุทธากาญจน์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ทำหน้าที่ผู้ช่วยวิจัยของโครงการนี้อย่างวิริยะอุตสาหะจนประสบความสำเร็จด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้เขียนขอขอบคุณทุกท่านที่ได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้ ที่ได้ช่วยเหลือผู้เขียนโดยประการทั้งปวง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	ค
ABSTRACT.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
ดัชนีคำย่อ.....	ฐ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	5
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	5
<b>บทที่ 2 รายงานที่มีผู้ทำการศึกษามาแล้ว</b>	
2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลว	6
2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยใช้การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในบรรยากาศของก๊าซ	12
2.3 การวิเคราะห์ ตรวจสอบสมบัติของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้	15
<b>บทที่ 3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง</b>	
3.1 อนุภาคนาโนคาร์บอน (Carbon nanoparticles, CNPs)	16
3.1.1 C <sub>60</sub> : Buckminsterfullerene	16

3.1.2	ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs)	17
3.1.3	อนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอม (Carbon nano onion)	20
3.1.4	คาร์บอนนาโนแคปซูล (Carbon nanocapsules) และอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-shelled carbon nanoparticles)	23
3.1.5	คาร์บอนนาโนฮอร์น (Carbon nanohorns, CNHs)	24
3.2	กลไกการเกิดอนุภาคนาโนคาร์บอนโดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ	25
3.2.1	กลไกการเกิดฟองก๊าซ (Gas bubbles)	25
3.2.2	การเกิดอนุภาคนาโนเมตร	25
3.2.3	การลอยตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอน	30

#### บทที่ 4 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

4.1	วิธีการทดลอง	31
4.1.1	การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์	31
4.1.2	การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลายเกลืออนินทรีย์	32
4.1.3	การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในระบบของสารลดแรงตึงผิว	34
4.2	การเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์	35
4.2.1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	35
4.2.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)	36
4.2.3	Dynamic Light Scattering (DLS)	36
4.2.4	การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิครามาน (Raman Spectroscopy)	38

4.2.5 Ultraviolet-visible light (UV-vis) absorption spectrometer	38
--	----

## บทที่ 5 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

5.1 ผลของของเหลวอินทรีย์	40
5.1.1 ผลของอัตราส่วนโมลาร์ของสารผสม $H_2O-C_2H_5OH$ และ $H_2O-CH_3OH$	40
5.1.1.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง	40
5.1.1.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	44
5.1.1.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	47
5.1.1.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	51
5.1.1.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	53
5.1.1.6 อัตราการระเหยของของเหลว	54
5.1.2 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในแอลกอฮอล์ ( $C_mH_{2m+1}OH$ , $m=1-8$ )	56
5.1.2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง	56
5.1.2.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	58
5.1.2.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	60
5.1.2.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	61
5.1.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	63
5.1.2.6 อัตราการระเหยของของเหลว	63



5.1.3 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในอัลเคน ( $C_mH_{2m+2}$ , $m=6-7$ )	65
5.1.3.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง	65
5.1.3.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	67
5.1.3.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	68
5.1.3.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	69
5.1.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	71
5.1.3.6 อัตราการระเหยของของเหลว	71
5.1.4 ผลของสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ , $n=1,2$ )	72
5.1.4.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง	72
5.1.4.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	74
5.1.4.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	75
5.1.4.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	76
5.1.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	76
5.1.5 ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว (ไมโนโอเลอิน)	79
5.1.5.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง	79
5.1.5.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	80
5.1.5.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	82

	ญ
	หน้า
5.1.5.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	84
5.1.5.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	85
5.1.5.6 การวัดและคำนวณค่าความดันไอของของเหลว ที่ใช้ในการอาร์ค	86
5.2 ผลของสารอินทรีย์	91
5.2.1 ผลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	91
5.2.1.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง	91
5.2.1.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	92
5.2.1.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	93
5.2.1.4 การกระจายขนาดของอนุภาค	95
5.2.1.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	96
5.2.2 ผลของสารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน ( $\text{NiSO}_4$ , $\text{CoSO}_4$ และ $\text{FeSO}_4$ )	98
5.2.2.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง	98
5.2.2.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้	99
5.2.2.3 เปอร์เซ็นต์ของโลหะในผลิตภัณฑ์	105
5.2.2.4 การวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)	106
5.2.2.5 Energy Dispersive X-ray pattern (EDX)	109

5.2.2.6	อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์	111
5.2.2.7	การกระจายขนาดของอนุภาค	113
5.2.2.8	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)	114

## บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนแนะ

6.1	สรุปผลการทดลอง	116
6.1.1	ผลของของเหลวอินทรีย์	116
6.1.1.1	ผลของอัตราส่วนโมลาร์ของสารผสม $H_2O-C_2H_5OH$ และ $H_2O-CH_3OH$	116
6.1.1.2	ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในแอลกอฮอล์ $(C_mH_{2m+1}OH, m=1-8)$	117
6.1.1.3	ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในอัลเคน $(C_mH_{2m+2}, m=6-7)$	118
6.1.1.4	ผลของสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}, n=1,2$ )	119
6.1.1.5	ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน)	119
6.1.2	ผลของสารอนินทรีย์	120
6.1.2.1	ผลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ )	120
6.1.2.2	ผลของสารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน $(NiSO_4, CoSO_4$ และ $FeSO_4)$	120

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

## บรรณานุกรม



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ดัชนีคำย่อ

MW-CNTs, MWNTs	Multi-walled carbon nanotubes
SW-CNTs, SWNTs	Single-walled carbon nanotubes
DW-CNTs	Double-walled carbon nanotubes
CNPs	Carbon nanoparticles
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
XRD	X-ray diffraction
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscope
DLS	Dynamic Light Scattering
RBM	Radial Breathing Mode
CNTs	Carbon nanotubes
SWNHs	Single-walled nanohorns
DC	Direct Current
AC	Alternating Current
EDX	Energy Dispersive X-Ray

## บทที่

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในปัจจุบันนี้การสังเคราะห์ การตัดแยก และการประยุกต์ใช้อุณหภูมิการ์บอน ได้มีการวิจัยกันอย่างแพร่หลายตั้งแต่มีการค้นพบฟูลเลอร์รีน (Fullerene) และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) ซึ่งอุณหภูมิการ์บอนที่เป็นที่รู้จักกันดีในปัจจุบัน ได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (SWNTs) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWNTs) คาร์บอนนาโนฮอร์น (carbon nanohorn) คาร์บอนนาโนอินเนียน (carbon nano onions) และคาร์บอนนาโนแคปซูล (metal-filled carbon nanocapsules) โดยเชื่อว่าวัสดุเหล่านี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายทาง [1] ยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นวัสดุสำหรับเก็บกักก๊าซ (อาร์กอน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน) หรือเป็นส่วนผสมในวัสดุคอมโพสิตเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิเมอร์ ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าประสิทธิภาพสูง ใช้เป็นสวิตช์ระดับนาโน ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับสารเคมี และใช้เป็นสารหล่อลื่นประสิทธิภาพสูง เป็นต้น

ทั้งนี้ยังมีผู้เสนอวิธีการผลิตอนุภาคระดับนาโนเมตรหลายแบบ อาทิเช่น การใช้เลเซอร์ยิงไปที่คาร์บอนเป้าหมาย (laser ablation) การไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (thermal pyrolysis of gas species) วิธีซีวีดี (plasma-enhanced chemical vapor deposition) วิธีอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) และการปล่อยอาร์คไฟฟ้าที่ความดันต่ำ (arc discharge in reduced-pressure gases) แต่วิธีที่กล่าวมานี้เป็นวิธีที่ต้องดำเนินการภายใต้สภาวะความดันที่สูง หรืออุณหภูมิที่สูง

มาก หรือที่ความดันที่ต่ำระดับสูญญากาศ ส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในการลงทุนและดำเนินการมีค่าสูงตามไปด้วย ดังนั้นจึงได้มีผู้เสนอวิธีการผลิตอนุภาคคาร์บอนแบบใหม่ คือ การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่ประหยัดเนื่องจากมีเพียงแท่งคาร์บอนอิเล็กโทรดกับน้ำเท่านั้นที่ใช้ นอกจากนี้วิธีนี้ยังสามารถใช้ผลิตอนุภาคนาโนแบบอื่นๆ ได้นอกเหนือจากคาร์บอน และของเหลวที่ใช้ก็ไม่จำเป็นจะต้องเป็นน้ำเพียงอย่างเดียว

วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวนี้นี้ เมื่อใช้น้ำหรือไนโตรเจนเหลวเป็นของเหลวสำหรับทำการอาร์ค อนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะเกิดขึ้นมาจากไอของคาร์บอนจากแท่งแกรไฟต์ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงด้วยความร้อนที่ปล่อยมาจากอาร์คพลาสมา เมื่อไอคาร์บอนมาสัมผัสผิวของเหลวของเหลวเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นสารสำหรับหล่อเย็น (quenching) เพื่อให้ไอของคาร์บอนกลับมาเป็นเฟสของแข็งอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งตัวแปรที่สำคัญที่มีผลในการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอน ประกอบไปด้วย ความหนาแน่นของกระแส [2] ความดันของอากาศในภาชนะ [3] และอัตราการไหลของของเหลวที่บริเวณที่เกิดพลาสมา [4]

ในบรรดาตัวแปรเหล่านี้ องค์ประกอบของก๊าซในฟองอากาศที่บริเวณอาร์คพลาสมา ก็เป็นตัวแปรที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่ยังไม่ค่อยมีผู้ทำการศึกษา โดยแนวทางหนึ่งในการเพิ่มปริมาณไอของคาร์บอนที่บริเวณอาร์คพลาสมา คือ การใช้ของเหลวที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในโมเลกุลเป็นของเหลวในการอาร์ค ซึ่งคาร์บอนในโมเลกุลของของเหลวนี้จะเป็นแหล่งคาร์บอนพิเศษนอกเหนือจากแท่งแกรไฟต์ โดยคาดหวังว่าจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอน เพื่อนำไปขยายขนาด (scale-up) การผลิตในอนาคตได้ เนื่องจากการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำนั้น ปริมาณของคาร์บอนที่จ่ายให้กับระบบถูกจำกัดด้วยอัตราการระเหยของคาร์บอนที่มาจากแท่งแกรไฟต์ เพื่อทดสอบสมมติฐานนี้ของเหลวที่มี

องค์ประกอบของคาร์บอนในโมเลกุล อาทิเช่น แอลกอฮอล์ อัลเคน และสารประกอบอะโรแมติก รวมทั้งสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จึงถูกใช้เป็นของเหลวสำหรับทำการอาร์ค นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิว ยังถูกใช้เพื่อให้น้ำและของเหลวอินทรีย์ผสมเข้ากันได้กลายเป็นคอลลอยด์ที่มีปริมาณของ สารอินทรีย์ปนอยู่ในปริมาณที่สูงและใช้เป็นของเหลวสำหรับทำการอาร์คที่มีแหล่งคาร์บอนใน ปริมาณสูง

อีกแนวทางหนึ่งที่น่าคิดว่าจะสามารถเพิ่มค่าผลได้ (yield) และอัตราการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนได้ คือ การใช้สารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน อาทิเช่น Ni Co และ Fe ใน ของเหลว เพื่อทำตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับระบบ โดยในงานนี้จะกล่าวถึงผลของสารประกอบ เหล่านี้ต่อค่าผลได้และอัตราการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนต่อไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลว และศึกษาผลของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ใส่ไปในระบบต่อโครงสร้างและค่าผลได้ของอนุภาคนาโนคาร์บอน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

### 1.3.1 ออกแบบและจัดสร้างอุปกรณ์การทดลอง

### 1.3.2 ศึกษาผลของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่กระแส 50 A

#### 1.3.2.1 ผลของของเหลวอินทรีย์

- สารผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำ (เอทานอลและเมทานอล)
- แอลกอฮอล์ ( $C_m H_{2m+1} OH$ ,  $m=1-8$ )
- อัลเคน ( $C_m H_{2m+2}$ ,  $m=6-7$ )
- สารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ ,  $n=1-2$ )
- สารลดแรงตึงผิว (Mondolein,  $C_{17}H_{35}COO-CH_2CH(OH)CH_2OH$ )

#### 1.3.2.2 ผลของสารละลายเกลืออนินทรีย์

- สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ )
- สารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน ( $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $FeSO_4$ )

1.3.3 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้ SEM (Scanning Electron Microscopy) TEM (Transmission Electron Microscopy) XRD (X-ray diffraction) และ Raman Spectroscopy

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ค้นหาและสำรวจรายงานที่มีผู้ทำการศึกษามาแล้ว
- 1.4.2 ออกแบบและจัดสร้างอุปกรณ์การทดลอง
- 1.4.3 ทำการทดลองเพื่อยืนยันผลของวิธีการอาร์คไฟฟ้าแบบทั่วไป
- 1.4.4 ทำการทดลองโดยปรับเปลี่ยนชนิดของของเหลวที่ใช้ในการทดลอง (สารอินทรีย์ และสารละลายเกลืออนินทรีย์)
- 1.4.5 ศึกษาและทำการประมาณสมบัติของอนุภาคที่ได้
- 1.4.6 อภิปรายและสรุปผลการทดลอง
- 1.4.7 จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์

#### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้รับทราบถึงความรู้ของกลไกการเกิดอาร์คไฟฟ้าอย่างชัดเจนยิ่งขึ้น
- 1.5.2 เข้าใจถึงผลของชนิดของของเหลวที่ใช้และสารเติมต่อโครงสร้างและค่าผลได้ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้
- 1.5.3 ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อขยายขนาดการผลิตอนุภาคนาโนคาร์บอนในระดับอุตสาหกรรมได้

## รายงานที่มีผู้ทำการศึกษามาแล้ว

### 2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลว

N. Sano, H. Wang, I. Alexandron และคณะ [2] ได้ศึกษาการใช้วิธีปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน อาทิเช่น spherical carbon onions และ elongated fullerene-like nanoparticles ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่สูงโดยไม่ต้องมีระบบสุญญากาศเหมือนวิธีอื่นๆ โดยอนุภาคที่ได้จะสามารถพบได้จากผลิตภัณฑ์ที่ลอยอยู่ในน้ำ จากการวิเคราะห์ด้วย HRTEM และ SEM พบว่าอนุภาคที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 4 ถึง 36 นาโนเมตร ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าประมาณ 984.3 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ N. Sano และคณะยังได้เสนอกลไกการเกิดของ carbon onion รวมถึงให้ข้อเสนอแนะด้วยว่าลักษณะสมบัติทางฟิสิกส์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถปรับแต่งได้โดยการปรับเปลี่ยนความต่างศักย์ระหว่างแท่งอิเล็กโทรด

N. Sano, M. Naito, M. Chhowalla และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MW-CNTs) โดยใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำที่มีการควบคุมความดันอากาศเหนือผิวน้ำระหว่าง 400-760 Torr ระหว่างแท่งกราฟไฟต์อิเล็กโทรด 2 แท่ง นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคที่เก็บได้จากก้นภาชนะจะพบ MW-CNTs ในปริมาณที่สูงมาก จากการวิเคราะห์ด้วย Dynamic light scattering (DLS) ของสารแขวนลอยของ MW-

CNTs พบว่าค่าเฉลี่ยของขนาดของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อลดความดันลง นอกจากนี้ผลของ Raman spectroscopy ยังแสดงว่าปริมาณของ disordered carbon มีค่าน้อยเมื่อทำการทดลองในสภาวะที่ความดันต่ำ และยิ่งไปกว่านั้นยังพบอีกว่าค่าผลได้ของอนุภาคที่เกาะอยู่ที่ปลายหัวคาโทดนั้นไม่ขึ้นกับความดัน รวมทั้งยังสามารถสรุปได้ว่าสมบัติทางฟิสิกส์ของ MW-CNTs สามารถควบคุมได้โดยการปรับความดันของระบบ

N. Sano, T. Charinpanitkul, T. Kanki และ W. Tanthapanichakoon [4] ศึกษาผลของ force convection jet ต่ออาร์คพลาสมาเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน อาทิเช่น MW-CNTs และ multi-shelled nanoparticles โดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ จากการศึกษาพบว่าจะมีอัตราการพ่นน้ำที่เหมาะสมเพียงค่าเดียวที่จะทำให้ได้ค่าผลได้สูงที่สุด ค่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาคสูงสุด โดยจะพบว่าที่ convection flow rate ที่ 1.36 ลิตรต่อนาที ค่าผลได้และอัตราการเกิดของ CNPs จะมีค่าเท่ากับ 48.5 เปอร์เซ็นต์และ 9.32 กรัมต่อชั่วโมง ตามลำดับ

H.W. Zhu, X.S. Li, B. Jiang และคณะ [5] ได้ใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำเพื่อผลิตท่อนาโนคาร์บอน จากการศึกษาพบว่าท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ที่ความบริสุทธิ์สูงสุด (20%) และค่าผลได้สูงสุด (7 มิลลิกรัมต่อนาที) สามารถสังเคราะห์ได้เมื่อใช้สารละลายเกลือ อาทิเช่น  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  หรือ  $\text{FeSO}_4$  เป็นของเหลวในการอาร์ค จากข้อมูลของ Resonance Raman spectrum ของ multiwalled carbon nanotubes (MW-CNTs) และ RBM peaks ก็ยืนยันให้เห็นว่า MW-CNTs ในความเข้มข้นที่สูง สามารถเตรียมได้โดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ

N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla และคณะ [6] ใช้การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำระหว่างแท่งคาโทดที่ทำจากแกรไฟต์และอโนดที่ทำจากโมลิบดีนัมผสมกับผงโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) เพื่อผลิต closed caged fullerene-like  $\text{MoS}_2$  nano-particles จากการศึกษาโดยเก็บรวบรวมข้อมูลของ polyhedral fullerene-like  $\text{MoS}_2$  nano-particles ทั้งหมดประมาณ 150 ตัวอย่างและวิเคราะห์ด้วย TEM พบว่าโดยส่วนใหญ่แล้วผลิตภัณฑ์จะประกอบไปด้วยชั้นประมาณ 2-3 ชั้นและมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 5-15 นาโนเมตร

X. Li, H. Zhu, B. Jiang และคณะ [7] ใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำแต่ดัดแปลงอุปกรณ์ให้น้ำเข้าไปบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด (WPAD) ด้วยการใช้แท่งแกรไฟต์ปิดไว้ เพื่อผลิตท่อนาโนคาร์บอนในปริมาณมาก จากการศึกษาพบว่าวิธีนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยอัตราการผลิตและค่าผลได้ที่สูงกว่าวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำแบบปกติ เนื่องจากแท่งแกรไฟต์ที่ปิดบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาช่วยป้องกันปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างคาร์บอนกับน้ำได้

S. Cui, P. Scharff, C. Siegmund และคณะ [8] ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (MW-CNTs) โดยใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในไฮโดรเจนเหลวด้วยแอโนดที่ทำจากสารผสมระหว่าง  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  และผงแกรไฟต์ โดยสัดส่วนของ Fe, Co, และ Ni คิดเป็น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในผงแกรไฟต์ จากการศึกษาพบว่าค่าใช้จ่ายในการผลิต MW-CNTs ด้วยวิธีนี้ลดลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ระบบยังมีความปลอดภัยมากกว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในบรรยากาศของฮีเลียมหรือไฮโดรเจนอีกด้วย

H. Lange, M. Sioda, A. Huczko และคณะ [9] สังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน อาทิ onions, nanotubes และ encapsulates) โดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำระหว่างแท่งแกรไฟต์บริสุทธิ์กับแท่งแกรไฟต์ที่มีการอัดตัวแรงปฏิกิริยาได้ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะละเอียดและเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบคล้ายกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในบรรยากาศของฮีเลียม จากการวิเคราะห์แสงที่ปล่อยออกมาจากพลาสมาด้วยพบว่ามีส่วนประกอบของธาตุ H, O, C และ C<sub>2</sub> และลักษณะของแสงที่ปล่อยออกมายังมีผลกับอุณหภูมิของพลาสมาด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าอนุมูลของ C<sub>2</sub> ที่ปล่อยออกมามีค่าระหว่าง 10<sup>15</sup>- 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแกรไฟต์ในอาร์ค และอุณหภูมิของพลาสมาก็อยู่ในช่วง 4000 ถึง 6500 เคลวิน

M. V. Antisari, R. Marazzi, และ R. Krsmanovic [10] ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนหลายชั้น multi-walled carbon nanotubes (MW-CNTs) ด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวระหว่างแท่งแกรไฟต์บริสุทธิ์ จากการศึกษาพบว่าทั้งไนโตรเจนเหลวและน้ำบริสุทธิ์สามารถใช้เป็นของเหลวในการอาร์คเพื่อผลิตกลุ่มก้อนของอนุภาคนาโนคาร์บอนได้ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้และพื้นผิวของสารตั้งต้นก่อนทำปฏิกิริยามีผลต่อการเสื่อมตัวของ MW-CNTs การเสื่อมตัวเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยการ overheating ประกอบกับความหนาแน่นของกระแสที่สูงในระบบของการสังเคราะห์ MW-CNTs แต่การเสื่อมตัวเหล่านี้จะพบได้มากขึ้นหากใช้น้ำเป็นของเหลวในการอาร์ค ทั้งนี้เนื่องจากว่าสมบัติในการหล่อเย็นของไนโตรเจนเหลวที่ดีกว่าน้ำ

L. P. Biro, Z. E. Horvarth, L. Szalmas และคณะ [11] ทำการสังเคราะห์ MWNTs ด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าด้วยไฟกระแสสลับในน้ำระหว่างแท่งคาร์บอนอิเล็กโทรดสองแท่ง จากการศึกษาพบว่าที่ความต่างศักย์ 40 โวลต์ พลาสมาจะเสถียรที่สุดในช่วงกระแส 85-45 แอมแปร์ นอกจากนี้ยังพบว่าที่กระแสต่ำ จะช่วยในการเพิ่มสัดส่วนของท่อนาโนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่ได้

N. Sano [12] ใช้เบนซีน (benzene,  $C_6H_6$ ) เป็นของเหลวสำหรับทำการอาร์ค จากการศึกษาพบว่าในผลิตภัณฑ์ที่เกาะอยู่ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะพบแกรไฟต์เป็นส่วนใหญ่ โดยจะพบ multi-shelled nanoparticles ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10-30 นาโนเมตรเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบอีกว่าท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) และฟูลเลอร์รีน (fullerene) ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ที่สภาวะนี้ซึ่งแตกต่างกับการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำหรือในโตรเจนเหลว

N. Sano [13] ใช้วิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำที่มีการพ่นก๊าซไนโตรเจนไปบริเวณพลาสมาเพื่อผลิตคาร์บอนนาโนฮอร์นแบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanohorns, SWNHs) ในระบบนี้อาร์คพลาสมาจะถูกแยกออกจากน้ำโดยลิ้นเชิงด้วยแท่งแกรไฟต์บางกับกระแสของไนโตรเจนที่พ่นเข้ามาในระบบ ซึ่งจะช่วยให้ก๊าซที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา เช่น  $H_2O$ ,  $CO$  และ  $H_2$  ออกจากพลาสมาโซน จากการศึกษาพบว่าคาร์บอนนาโนฮอร์นจะพบในปริมาณมากบริเวณอนุภาคที่ลอยอยู่ในน้ำ ซึ่งขนาดเฉลี่ยของนาโนฮอร์นซึ่งวัดโดยวิธีการ dynamic light scattering มีค่าประมาณ 70 นาโนเมตร

N. Sano, J. Nakano, และ T. Kanki [14] ได้ทำการสังเคราะห์ single-wall carbon nanotubes และ nanohorns ด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในไนโตรเจนเหลวกับคอมโพสิตอิเล็กโทรดระหว่างแกรไฟต์กับนิเกิล จากการศึกษาพบว่าการใช้ความเข้มข้นของนิเกิลในคอมโพสิตอาโนดที่ไม่สูงมากนัก (ประมาณ 1.8-4.6 mol %) และการทำให้พลาสมาเกิดขึ้นบรรยากาศของสารที่ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรที่สำคัญที่จะทำให้ได้สารผสมระหว่าง SWCNTs-SWNHs

N. Sano [15] สังเคราะห์ Gd-included SWNHs และ SWNTs ได้โดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำที่มีการพ่นก๊าซไนโตรเจนไปยังอาร์คพลาสมา ด้วยคาโทดที่ทำจากแกรไฟต์และอาโนดที่มีการเติมด้วยโลหะ จากการศึกษาพบว่าวิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่จะผลิต metal-hybridized single-wall particles ได้ในต้นทุนที่ต่ำ โดย Gd-included SWNHs และ SWNTs ที่เกิดจากการปลุกบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเกตได้จากอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำ จากการวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy ของอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำพบว่าโครงสร้างของอนุภาคที่ได้จะขึ้นอยู่กับเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งอิเล็กโทรด นอกจากนี้อนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะจะสามารถสังเกตเห็น Gd-stuffed MWNTs และ multi-shelled CNPs ได้

L. A. Montoro, R. C. Z. Lofrano, และ J. M. Rosolen [16] ได้รายงานจากสังเคราะห์ SWNTs และ MWNTs ที่มีการเรียงตัวที่เป็นระเบียบสูงได้โดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $H_3VO_4$  ระหว่างแท่งแกรไฟต์อิเล็กโทรดสองแท่ง



M. T. Beck, Z. Dinya, และ S. Keki [17] ใช้การปล่อยอาร์คไฟฟ้ากระแสตรงในโหลอื่นด้วยอิเล็กโทรดที่ทำจากแกรไฟต์ จากการศึกษาพบว่ามีสารประกอบอะโรแมติกแบบ polycyclic ที่มีเลขมวลมากกว่า 604 เป็นปริมาณมากในของเหลวที่เหลือจากการอาร์ค

M. T. Beck, Z. Dinya, S. Keki, และ L. Papp [18] ทำการทดลองโดยทดลองปล่อยอาร์คไฟฟ้ากระแสตรงในโหลอื่นต่อจากการทดลองที่แล้ว แต่เพิ่มความต่างศักย์ให้เป็น 20 kV และทดลองใช้แท่งแกรไฟต์ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง จากการศึกษาพบว่านอกเหนือจากสารประกอบอะโรแมติกแบบ polycyclic แล้วยังสามารถพบ  $C_{60}$  ฟูลเลอร์ได้ในของเหลวที่เหลือจากการอาร์คอีกด้วย

## 2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยใช้การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในบรรยากาศของก๊าซ

X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang และคณะ [19] ทำการเตรียม multi-walled carbon nanotubes ที่มีขนาดยาวและละเอียดกับอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบอื่นด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าระหว่างแท่งแกรไฟต์อิเล็กโทรดในก๊าซไฮโดรเจน ท่อนาโนคาร์บอนเหล่านี้จะพบในบริเวณอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด นอกจากนี้อันธรูปของคาร์บอนแบบใหม่ที่มีชื่อว่า petal-like graphite sheets ยังสามารถถูกพบได้บริเวณรอบๆ อนุภาคที่เกาะปลายขั้วคาโทด

H. Zeng, L. Zhu, G. Hao และ R. Sheng [20] ใช้การปล่อยอาร์คไฟฟ้ากระแสสลับในก๊าซฮีเลียมที่มีความดันต่ำเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน จากการศึกษาพบว่าสามารถพบ carbon nanocapsule, carbon cone-shaped nanotube และ toroidal nanotube ใน soot (แต่

ไม่ใช่ในอนุภาคที่เกาะปลายชั่วคราว) นอกจากนี้ยังได้เสนอความแตกต่างของกลไกของการเกิดอนุภาคนาโนคาร์บอนระหว่างการปล่อยอาร์คไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสสลับอีกด้วย

J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya และคณะ [21] ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังคู่ (DW-CNTs) ด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซผสมระหว่างอาร์กอนกับไฮโดรเจน (1:1 โดยปริมาตร) ที่ความดัน 350 ทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของผง Ni, Co, Fe และ S ที่เตรียมโดยการอบในก๊าซเฉื่อยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าที่สภาวะนี้สามารถสังเคราะห์กลุ่มของ DW-CNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกในช่วง 1.9 ถึง 5 นาโนเมตรและเส้นผ่านศูนย์กลางภายในช่วง 1.1 ถึง 4.2 นาโนเมตร

M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy และคณะ [22] ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นกระแสและความดันด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซต่อค่าผลได้และความบริสุทธิ์ของ multi-walled nanotube ใน carbon soot ซึ่งทราบเข้ามาที่ได้จะถูกวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเชิงปริมาณด้วย electron paramagnetic resonance และเครื่อง thermogravimetric จากการศึกษาพบว่าค่าผลได้และความบริสุทธิ์ของ CNTs เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นของกระแสและความดันจนถึงค่าค่าหนึ่ง (195 แอมแปร์ต่อตร.ซม. และความดันของฮีเลียม 500 ทอร์) ที่สภาวะนี้ค่าผลได้มีค่า 24 มิลลิกรัมต่อนาที และทราบเข้มาว่าจะมีท่อนาโนคาร์บอนปนอยู่ 48 เปอร์เซ็นต์โดยมวล

Y. Wang, Z. Zhang, H. Liu และคณะ [23] สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว (SWNTs) ด้วยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซฮีเลียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง nickel และ yttrium จากการศึกษาพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของ SWNTs อยู่ในช่วงระหว่าง 1.2-1.6 นาโนเมตร โดยส่วนใหญ่แล้วจะพบที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.43 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบอีกว่าความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อค่าผลได้ของ SWNTs แต่มีผลเพียงเล็กน้อยต่อการกระจายขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของ SWNTs

Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, และ S. Iijima [24] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ multiwalled carbon nanotubes (MW-CNTs) ในระดับอุตสาหกรรมโดยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซไฮโดรเจนด้วยการป้อนแท่งคาร์บอนอิเล็กโทรดอย่างอัตโนมัติ จากนั้นจึงนำ MW-CNTs ไปทำให้บริสุทธิ์โดยการล้างในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารผสมระหว่างกรดซัลฟูริกและกรดไนตริก ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้วมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 1.3 นาโนเมตร

M. Nishio, S. Akita, และ Y. Nakayama [25] ศึกษาผลของการหล่อเย็นบริเวณอาร์คพลาสมาในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซฮีเลียม จากการศึกษาพบว่าอัตราการหล่อเย็นมีผลอย่างมากต่อค่าผลได้ของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถพบได้ทั้งด้านอาโนดและคาโทด และการศึกษาด้วย optical emission spectra จากอาร์คพลาสมาแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิของอาร์คพลาสมาจะเพิ่มขึ้นที่อัตราการหล่อเย็นที่เหมาะสม.

### 2.3 การวิเคราะห์ ตรวจสอบสมบัติของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้

Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama และคณะ [26] ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของ MW-CNTs ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซไฮโดรเจนและทำให้บริสุทธิ์โดยใช้ระบบการให้ความร้อนด้วยแสงอินฟราเรด จากการศึกษาพบว่า MW-CNTs ที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้วมีการเรียงตัวของแผ่นแกรไฟต์เป็นระเบียบมาก และมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $1.85 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  ตลอดแนวยาวของท่อ นอกจากนี้ยังพบว่ามีความหนาแน่นของกระแสมากกว่า  $10^7 \text{ Acm}^{-2}$ .

X. Zhao, Y. Ando, L. C. Qin และคณะ [27] ทำการศึกษาสมบัติของ MW-CNTs ที่ได้จากการเตรียมด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในก๊าซไฮโดรเจน โดยได้ศึกษาสมบัติของ MW-CNTs ด้วยวิธีการ micro, polarized, resonance และเทคนิค surface-enhanced Raman scattering นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของ MW-CNTs สามารถประมาณได้ด้วยโหมด RBMs โดยท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุดมีค่าประมาณ 0.4 นาโนเมตร และพีคของแกรไฟต์ (G mode) ของ MW-CNTs ยังสามารถพบได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

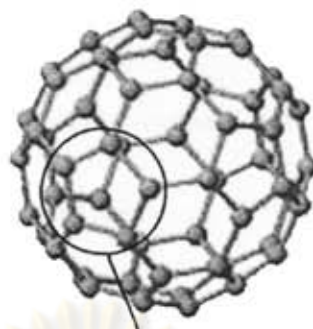
### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 3.1 อนุภาคนาโนคาร์บอน (Carbon nanoparticles, CNPs)

โดยปกติแล้วอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าจะประกอบไปด้วย ฟูลเลอร์รีน ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) คาร์บอนนาโนอันเนียน (carbon nano onions) คาร์บอนนาโนแคปซูล (carbon nanocapsules) อนุภาคนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-shelled carbon nanoparticles) และคาร์บอนนาโนฮอร์น (carbon nanohorns, CNHs) ในบรรดาทั้งหมดที่ได้กล่าวมานี้ ท่อนาโนคาร์บอนมีความสำคัญและมีคุณค่าสูงที่สุดเนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างเห็นเด่นชัดที่สุด

##### 3.1.1 $C_{60}$ : Buckminsterfullerene [1]

เมื่อหลายศตวรรษก่อน นักวิทยาศาสตร์เชื่อว่าคาร์บอนมีอยู่เพียง 2 สันฐานเท่านั้น คือ แกรไฟต์และเพชร แต่ในปี ค.ศ.1985 อันยรูปใหม่ของคาร์บอน คือ  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและถูกค้นพบครั้งแรกโดย H. W. Kroto ซึ่งโครงสร้างของ  $C_{60}$  fullerene เป็นดังแสดงในรูปที่ 3.1



Pentagonal ring

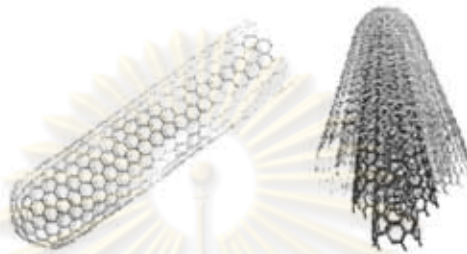
รูปที่ 3.1 C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene [28]

อนุภาคฟูลเลอร์รีน C<sub>60</sub> ประกอบไปด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมสร้างพันธะและจัดเรียงกันเป็นรูปทรงกลม (ลักษณะคล้ายลูกฟุตบอล) โดยในโมเลกุลของ C<sub>60</sub> จะประกอบไปด้วยพันธะ  $sp^2$  hybridized carbon (เช่นเดียวกับในแกรไฟต์) ซึ่งจะปรากฏในโมเลกุลของฟูลเลอร์รีนเป็นวงแหวนห้าเหลี่ยม ดังแสดงในรูปที่ 3.1

### 3.1.2 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) [1]

ท่อนาโนคาร์บอนจัดว่าเป็นรูปหนึ่งของฟูลเลอร์รีนที่มีลักษณะยาวขึ้นเป็นรูปท่อทรงกระบอก ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 โดย S. Iijima นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นซึ่งเสนอว่ามีโครงสร้างของอนุภาคแบบหนึ่งประกอบด้วยแกรไฟต์ม้วนกันเป็นรูปท่อทรงกระบอกหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes: MW-CNTs) ถูกผลิตขึ้นได้ใน Kratschmer-Huffman fullerene reactor ภายใต้สภาวะกระแสต่ำ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าระยะห่างระหว่างผนังแต่ละชั้นมีค่าเท่ากับ 3.4 อังสตรอม ซึ่งค่านี้มีค่ามากกว่าระยะห่างระหว่างชั้นแกรไฟต์เพียงเล็กน้อย (3.35 อังสตรอม) ถ้าจะพิจารณาชนิดของ CNTs โดยใช้ลักษณะของผนังเป็นเกณฑ์จะสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ประเภทแรก คือ ท่อนาโนคาร์บอน

แบบผนังเดี่ยว (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) ประเภทที่สอง คือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) ซึ่งโครงสร้างของอนุภาคเหล่านี้เป็นดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) (ซ้าย) และท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) (ขวา) [29]

#### โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนจากการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน [1]

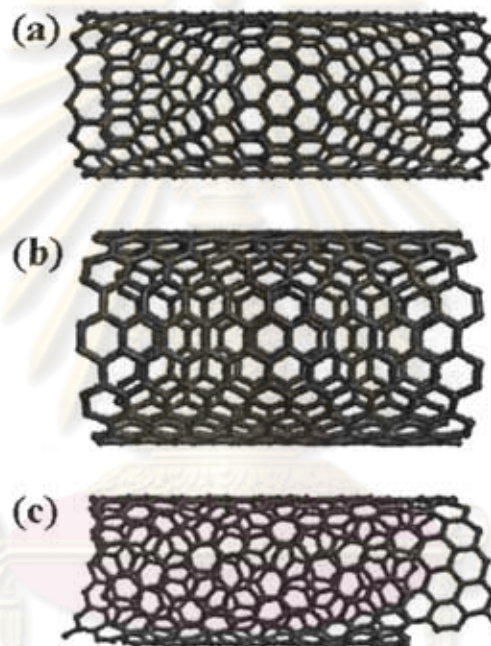
ในทางทฤษฎีจะพบว่ามีหลายวิธีที่จะสร้างท่อนาโนคาร์บอนโดยการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ที่มีโครงสร้างภายในเป็นรูปหกเหลี่ยมในหลายๆ ทิศทาง

การจัดเรียงแผ่นแกรไฟต์แบบ non-chiral ดังแสดงในรูปที่ 3.3a-b ซึ่งแลทธิขรูปหกเหลี่ยมที่บริเวณส่วนหัวและท้ายของท่อจัดวางตัวขนานกัน จะมีลักษณะการจัดเรียงตัว 2 รูปแบบคือ

1. การจัดเรียงตัวแบบอาร์มแชร์ (armchair) ซึ่งการจัดเรียงตัวแบบนี้ พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมบนด้านตรงกันข้ามของแต่ละรูปหกเหลี่ยม วางตัวตั้งฉากกับแนวแกนของท่อ

2. การจัดเรียงตัวแบบซิกแซก (zigzag) การจัดเรียงตัวแบบนี้ พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมบนด้านตรงกันข้ามของแต่ละรูปหกเหลี่ยม จัดเรียงในแนวขนานกับทิศทางของท่อ

ส่วนการโครงสร้างแบบไครอล (chiral) หรือเฮลิคอลล (helical) นั้น พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมจะจัดเรียงตัวทำมุมกับแนวแกนของท่อ (ดังแสดงในรูปที่ 3.3c)



รูปที่ 3.3 แบบจำลองโมเลกุลท่อนานาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว รูปแบบการจัดโครงสร้างแบบต่างๆ

(a) การจัดเรียงตัวแบบ zigzag, (b) การจัดเรียงตัวแบบ armchair,

(c) โครงสร้างแบบ chiral [1]

ปัจจุบันสามารถผลิตท่อนาโนคาร์บอนได้หลายวิธี อาทิเช่น การปล่อยอาร์คไฟฟ้า การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งวัสดุขนาดนาโน



เมตรที่ผลิตได้เหล่านี้มีลักษณะรูปร่างต่างๆ เช่น เป็นเส้นตรง หยักลอน เป็นเกลียวและเป็น  
ขด เป็นต้น

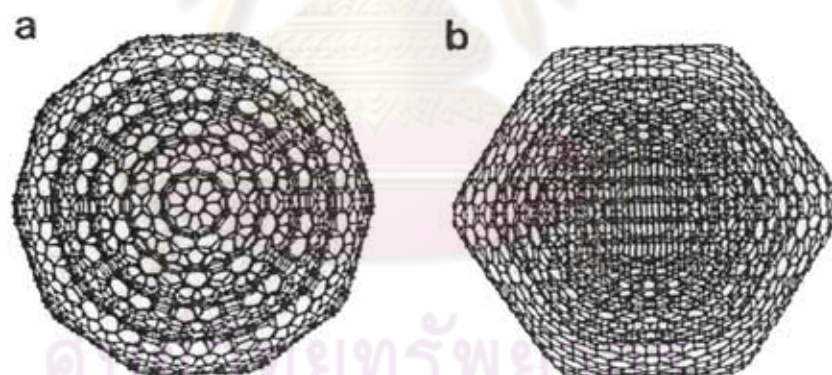
ในปี 1992 ได้มีการทำนายทางทฤษฎีไว้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวอาจมี  
สมบัติเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำขึ้นกับลักษณะการบิดเกลียวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  
ท่อ ในขณะที่ปกติแกรไฟต์สามารถแสดงคุณสมบัติที่เป็นสารกึ่งโลหะเท่านั้น ในช่วงกลาง  
และปลายทศวรรษ 1990 ได้มีการวัดคุณสมบัติของกลุ่มท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นและ  
เกลียวของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว พบว่าคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของท่อนาโน  
คาร์บอนแท้จริงแล้วนั้นขึ้นอยู่กับ ดิกรีของการเกิด graphitization, chirality และขนาดของ  
เส้นผ่านศูนย์กลาง ต่อมาได้มีการวัดค่ายังมอดูลัสซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนผนัง  
หลายชั้นนั้นมีความแข็งแรงกว่าเส้นใยคาร์บอนทั่วไป และยังมีความยืดหยุ่นมากกว่า

### 3.1.3 อนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอม (Carbon nano onion) [29]

อนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอม (carbon nano onion) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของ  
ชั้นในสุดประมาณ 0.7-1 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของ  $C_{60}$  มาก  
อนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอมมักมีรูปทรงกึ่งทรงกลมดังแสดงในรูปที่ 3.4

รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างอะตอมของอนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอมนั้น เป็น  
ประเด็นที่ได้รับการอภิปรายกันอย่างมากมาย นักเขียนบางท่านได้ตั้งสมมติฐานไว้ว่า  
อนุภาครูปหัวหอมนี้ประกอบไปด้วยกลุ่มรังของฟูลเลอร์ินดังที่ H.W. Kroto ได้กล่าวไว้ใน  
บทความใน Ugarte's paper นอกจากนี้ ยังมีแบบจำลองโครงสร้างของคาร์บอนรูปหัวหอม  
ซึ่งประกอบขึ้นจาก concentric 'magic number' fullerenes (หรือ Goldberg Type I) ซึ่ง

ฟูลเลอร์ีนเหล่านี้มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับ  $N$  ซึ่ง  $N = 60b^2$  ดังนั้นเมื่อค่า  $b$  เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 จะได้  $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{960}$  and  $C_{1500}$  (ซึ่งทุกตัวมีสมมาตร  $I_h$ ) ในโครงสร้างรูปหัวหอมซึ่งสร้างจากฟูลเลอร์ีนเหล่านี้จะมีระยะห่างระหว่างชั้นประมาณ 0.34 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างชั้นแกรไฟต์และมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองมาก แต่ปัญหาที่อาจจะเกิดเกี่ยวกับแบบจำลองนี้คือ การศึกษาทางทฤษฎีหลายงานกล่าวไว้ว่าฟูลเลอร์ีนที่มีขนาดใหญ่ (มีขนาดตั้งแต่  $C_{240}$  ขึ้นไป) น่าจะมีขอบที่เป็นรูปหน้าตัดมากกว่าที่จะเป็นทรงกลม อย่างไรก็ตามเหลี่ยมหน้าตัดนี้จะปรากฏในทิศทางที่แน่นอนเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งภาพที่ได้จากการทดลองที่ปรากฏออกมาเป็นขอบเหลี่ยมมากกว่าทรงกลม



รูปที่ 3.4 โครงสร้างนาโนคาร์บอนรูปหัวหอมแสดงในสองมุมมองคือ ในแนวแกนสมมาตร (a)  $C_5$  และ (b)  $C_2$  [29]

อย่างไรก็ดี กลุ่มนักวิจัยชาวญี่ปุ่นนำโดย Kunio Takayanagi ได้กล่าวไว้ว่า คาร์บอนรูปหัวหอมนี้วางตัวในแนวแกน  $C_5$  ซึ่งขนานกับลำแสงอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นผลมาจากแรงกระทำของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าของเลนส์ โดยจะสามารถอธิบายลักษณะรูปร่างทรง

กลมของคาร์บอนรูปหัวหอม และผลจากการวิเคราะห์ภาพที่มีความคมชัดสูงโดย Zwanger และ Banhart ก็สนับสนุนแบบจำลอง Goldberg-fullerene นี้

ได้มีงานวิจัยอื่นๆ ที่พยายามจะอธิบายโครงสร้างที่เป็นรูปทรงกลมของคาร์บอนรูปหัวหอม โดยการนำเอารูปทรงอื่นใส่ไปในโครงสร้างนี้ ซึ่งพบว่าเมื่อใส่วงแหวนห้าเหลี่ยมผสมกับวงแหวนหกเหลี่ยมลงในโครงสร้างรูปหัวหอม ผลที่ได้ทำให้ได้ลักษณะโครงสร้างที่ค่อนข้างกลมมากกว่าที่ได้จากฟูลเลอร์ีน ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งได้มาจากการงานของ Humberto และ Mauricio Terrones ซึ่งแสดงให้เห็นที่ประกอบไปด้วยคาร์บอนอะตอม 1,500 อะตอม เป็นวงแหวนห้าเหลี่ยม 132 วง และเป็นวงแหวนหกเหลี่ยม 120 วง ลักษณะที่เป็นทรงกลมที่ได้นี้ น่าเป็นแบบจำลองที่ใกล้เคียงความเป็นจริงมากกว่าแบบจำลองที่เกิดจากฟูลเลอร์ีนเพียงอย่างเดียว



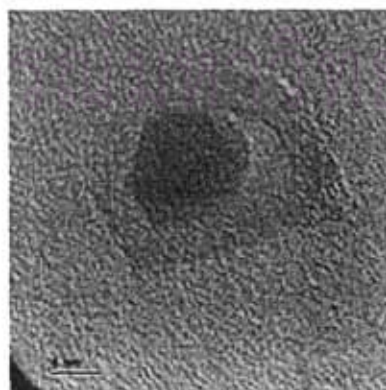
รูปที่ 3.5 แบบจำลองโครงสร้างอนุภาคคาร์บอนนาโนรูปหัวหอมของ Terrones

ซึ่งมีส่วนประกอบของรูปห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยม [29]

### 3.1.4 คาร์บอนนาโนแคปซูล (Carbon nanocapsules) และอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-shelled carbon nanoparticles)

ได้มีผู้เสนอไว้ว่า อนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนเมตรที่มีคาร์บอนเคลือบอยู่นั้นอาจมีประโยชน์ใช้งานที่สำคัญ เช่น เป็นแหล่งเก็บข้อมูลแม่เหล็กไฟฟ้า การถ่ายภาพเอ็กซเรย์และภาพการสั่นของสนามแม่เหล็ก โดยในรูปที่ 3.6 ได้แสดงตัวอย่างของคาร์บอนนาโนแคปซูล (carbon nanocapsule) ซึ่งประกอบไปด้วย Xd ซึ่งถูกหุ้มด้วยชั้นแกรฟีน การม้วนตัวของชั้นคาร์บอน อาจแยกอนุภาคแม่เหล็กออกจากกัน เป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการแรงกระทำระหว่างกันเมื่ออนุภาคแม่เหล็กเหล่านี้มาอยู่ใกล้กัน นอกจากนี้สมบัติความหล่อลื่นของแกรไฟต์ที่บริเวณผิวอาจช่วยในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้ โดยศักยภาพในการใช้ประโยชน์ของอนุภาคคาร์บอนนาโนแคปซูลเหล่านี้ ได้กระตุ้นนักวิจัยให้สนใจในการหุ้มสารแม่เหล็กไว้ในคาร์บอนขนาดนาโนเมตร

อนุภาคคาร์บอนนาโนแคปซูลซึ่งปราศจากโลหะเป็นอนุภาคแกน สามารถเรียกได้ว่าเป็นอนุภาคนาโนที่มีผนังหลายชั้น ซึ่งประกอบไปด้วยชั้นแผ่นของแกรฟีนมากมายและมีรูปทรงหลากหลาย เช่น รูปทรงกลม รูปหลายเหลี่ยม หรือมีลักษณะเป็นท่อสั้นๆ



รูปที่ 3.6 ภายถ่าย TEM ของ Xd carbon nanocapsule [30]

### 3.1.5 คาร์บอนนาโนฮอร์น (Carbon nanohorns, CNHs) [31]

นาโนฮอร์น (Nanohorns) เป็นอนุภาคคาร์บอนนาโนอีกรูปแบบหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องมาจากมันมีรูปร่างคล้ายเขา โดยถูกค้นพบโดยกลุ่มวิจัยของ Dr. Sumio Iijima นาโนฮอร์น มีโครงสร้างคาร์บอนอะตอมที่มีลักษณะเป็นแกรไฟต์เช่นเดียวกับท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 สมบัติหลักของนาโนฮอร์น คือ มันจะเกิดการรวมกลุ่มกันจนมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร (อนุภาคทุติยภูมิ) ซึ่งมีข้อดีคือ เมื่อใช้กลุ่มอนุภาคเหล่านี้เป็นขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นและสามารถให้ก๊าซและของเหลวสามารถซึมผ่านเข้าด้านในได้ง่าย นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนเมตรแล้ว นาโนฮอร์นยังเป็นวัสดุที่มีราคาถูก เนื่องจากสามารถเตรียมให้มีความบริสุทธิ์ได้ง่ายกว่า



รูปที่ 3.7 แบบจำลอง และภาพ TEM ของ Carbon nanohorns (CNHs) [31,32]

เซลล์เชื้อเพลิงที่พัฒนาให้มีขนาดจิ๋ว ซึ่งถูกจัดประเภทเป็น polymer electrolyte fuel cell (PEFC) ที่ใช้คาร์บอนนาโนฮอร์นเป็นอิเล็กโทรดสำหรับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตทินัมกระจายตัวบนผิวของคาร์บอนนาโนฮอร์น ซึ่งขนาดของอนุภาคแพลตทินัมนี้มีขนาดเล็กกว่าครึ่งหนึ่งของแพลตทินัมที่อยู่บนถ่านกัมมันต์ (acetylene black) ที่ใช้วิธีการฝังบนตัวรองรับวิธีเดียวกัน โดยขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น

ตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งในการวัดการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเชื่อกันว่ายังมีขนาดเล็กเท่าไรจะยิ่งทำงานได้ดี

แม้ว่าเหตุผลที่ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กลงในกรณีของคาร์บอนนาโนสอร์รับจะยังไม่ชัดเจนนัก แต่เชื่อกันว่าลักษณะพิเศษของรูปร่างอนุภาคที่เกิดจากการรวมกลุ่มของคาร์บอนนาโนสอร์รับเหล่านี้อาจป้องกันไม่ให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสัมผัสกันและเกิดการขยายขนาด รวมทั้งคาดหวังว่าการเปลี่ยนรูปต่อไปของคาร์บอนนาโนสอร์รับจะทำให้สภาพการกระจายตัวและคุณสมบัติแบดเดอริ์ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น นอกจากนี้เนื่องจากคาร์บอนนาโนสอร์รับผลิตได้โดยวิธีการระเหยโดยใช้แสงเลเซอร์ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินั่มถูกระเหยอย่างต่อเนื่อง อนุภาคแพลตตินั่มจะเกาะติดกับคาร์บอนนาโนสอร์รับ และถ้าหากใช้วิธีการนี้ในการเตรียมจะลดความยุ่งยากของการฝังตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวรองรับโดยกระบวนการเปียกและช่วยลดค่าใช้จ่ายลงอย่างมาก

### 3.2 กลไกการเกิดอนุภาคนาโนคาร์บอนโดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ [2]

N. Sano และคณะประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคคาร์บอนขนาดนาโนเมตรโดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำกลั่น และได้กระบวนการเกิดอนุภาคคาร์บอนขนาดนาโนเมตรนี้ไว้ซึ่งกลไกการเกิดสามารถสรุปได้ดังนี้

#### 3.2.1 กลไกการเกิดฟองก๊าซ (Gas bubbles) [2]

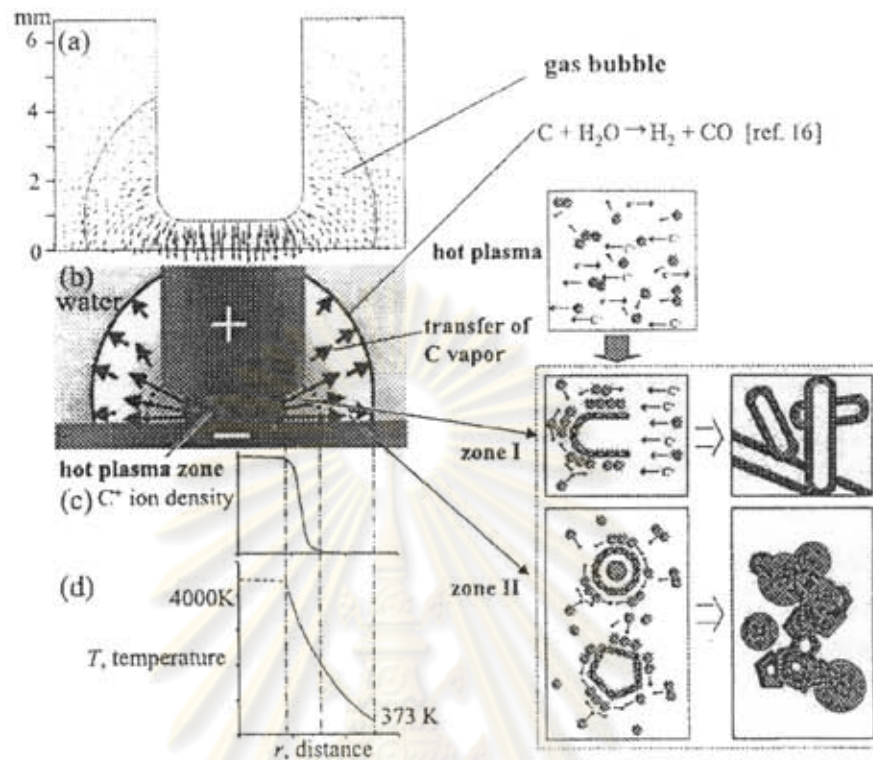
การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำจะให้อนุภาคคาร์บอนรูปหัวหอมและโครงสร้างที่มีรูปร่างยาวๆ เช่น ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งซาโนและคณะได้เสนอแบบจำลองเบื้องต้นในการ

อธิบายกลไกการผลิตของอนุภาคขนาดนาโนเมตรทั้งสองชนิดนี้ ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ซึ่งได้อธิบายแบบจำลองในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โดยเกิดพลาสมาระหว่างขั้วไฟฟ้าซึ่งมีฟองก๊าซเกิดขึ้นรอบๆ เนื่องจากการระเหยของของเหลวบริเวณรอบๆ ขั้วไฟฟ้า ในขณะที่อุณหภูมิในการอาร์คจะสูงประมาณ 4000 เคลวิน (อุณหภูมิของการระเหิดคาร์บอน) ซึ่งแท้จริงแล้วฟองก๊าซเหล่านี้จัดเป็นเครื่องปฏิกรณ์หล่อเย็นขนาดไมโคร (a microwater-cooling reaction chamber) ซึ่งสามารถทำให้การอาร์คเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว โดยองค์ประกอบของก๊าซเหล่านี้ส่วนใหญ่ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของไออะตอมคาร์บอนและน้ำดังแสดงในสมการที่ 3.1



ในการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลว (gas-liquid interface) ไออะตอมคาร์บอนต้องเกิดขึ้นที่บริเวณนี้ ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่สามารถยอมรับได้ว่าเกิดไออะตอมคาร์บอนเป็นฟองขึ้นในการอาร์คไฟฟ้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.8 กลไกการเกิดอนุภาคนาโนเมตรในการปล่อยอาร์คไฟฟ้า (Sano และคณะ [2])

(a) สนามไฟฟ้าสัมพันธ์ (แสดงโดยลูกศร) ระหว่างแท่งแอโนดและแคโทดที่มีฟองก๊าซล้อมรอบในน้ำ

(b) ทิศทางการขยายตัวของความร้อนจากพลาสมาไปยังบริเวณผิวรอยต่อของน้ำ

(c) การกระจายความหนาแน่นจำนวนไอออน

(d) Temperature gradient ที่ได้จากสมการ (3.2) โดยมีสมมติฐานว่า  $q_c$ ,  $Q_r$

และ  $dT/dt = 0$

นอกจากนี้ในรูปนี้ยังได้แสดงการเกิดของอนุภาคนาโนเมตรที่เป็นเส้นยาวในบริเวณ

(I) และที่มีลักษณะรูปหัวหอมในบริเวณ (II)



### 3.2.2 การเกิดอนุภาคนาโนเมตร [2]

การเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างรวดเร็วในฟองก๊าซจากบริเวณพลาสมาร้อนไปยังบริเวณผิวสัมผัสรอยต่อระหว่างก๊าซและน้ำนั้น มีความจำเป็นเป็นอย่างยิ่งเพื่อให้ไอคาร์บอนกลายเป็นของแข็ง ซึ่งบริเวณพลาสมานั้นจะมีอุณหภูมิประมาณ 4000 เคลวิน (จุดหลอมเหลวและจุดเดือดของแกรไฟต์คือ 3823 และ 4203 เคลวิน ตามลำดับ) ในขณะที่อุณหภูมิที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างก๊าซและน้ำอยู่ที่จุดเดือดของน้ำ คือที่ 373 เคลวิน

ในการประมาณการเส้นเกรเดียนของอุณหภูมิ (temperature gradient) นั้น สามารถตั้งสมมติฐานอย่างง่าย คือ การถ่ายโอนความร้อนเกิดในทิศทางแนวรัศมีจากศูนย์กลางของพลาสมา ดังนั้นสมการสมดุลความร้อนสามารถแสดงได้ดังนี้ คือ

$$-\frac{d}{dr}(4\pi r^2 q_k) - \frac{d}{dr}(4\pi r^2 q_c) + 4\pi r^2 Q_R = 4\pi r^2 \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad \dots \text{(สมการ 3.2)}$$

เมื่อ  $r$ ,  $q_r$ ,  $q_c$ ,  $Q_R$ ,  $C_p$ ,  $T$ , และ  $t$  คือ ระยะทางจากจุดศูนย์กลางการอาร์ค อัตราการถ่ายโอนความร้อนโดยการนำ อัตราการถ่ายโอนความร้อนโดยการพา ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นของก๊าซ ค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซ อุณหภูมิ และเวลา ตามลำดับ ในการทำสมการให้ง่ายขึ้นจะสมมติให้  $q_c$ ,  $Q_R$ , และ  $dT/dt$  มีค่าเป็นศูนย์ ถ้าแสดงค่า  $q_k$  ในรูปของกฎการนำความร้อนฟูริเยร์กับค่าคงที่  $k$  จะได้ว่า

$$q_k = -k dT/dr$$

โดยมีเงื่อนไขขอบเขตคือ  $T = 4000 \text{ K}$  ที่  $r = 2 \text{ mm}$

และ  $T = 373 \text{ K}$  ที่  $r = 5 \text{ mm}$

จะเห็นได้ว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในฟองก๊าซมีค่าประมาณ 1209 เคลวินต่อมิลลิเมตร ซึ่งการคำนวณอย่างง่าย ๆ นี้สามารถประมาณการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้อย่างหยาบๆ เท่านั้น

ในความเป็นจริงแล้วค่า,  $q_c$ ,  $Q_r$ , และ  $dT/dt$  น่าจะมีนัยสำคัญในระบบจริงและค่าตัวแปรทุกตัวต้องขึ้นอยู่กับระยะทางและเวลา ดังนั้นอัตราการขยายตัวของไออะตอมคาร์บอนจากบริเวณพลาสมาร้อนไปยังบริเวณที่เย็นสามารถประมาณการได้อย่างง่าย ๆ ถ้าแกรไฟต์ในแท่งอาโนดที่ถูกใช้ทั้งหมดเป็นไอคาร์บอน อัตราการขยายตัวของไอคาร์บอนสามารถคำนวณได้  $5.30 \times 10^{-5}$  ลูกบาศก์เมตรต่อวินาทีที่อุณหภูมิ 4000 เคลวิน เมื่อคิดโดยใช้สภาวะก๊าซในอุดมคติที่ความดัน 1 บรรยากาศ และถ้าสมมติให้บริเวณพลาสมาที่มีรูปทรงกระบอกซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นาโนเมตร ความเร็วในการขยายตัวสามารถหาได้โดยการหาอัตราการขยายขนาดหารด้วยพื้นที่หน้าตัด จะได้ค่าอัตราเร็วเป็น 4.2 เมตรต่อวินาที ซึ่งความเร็วในการขยายตัวที่เร็วนี้ช่วยให้ไออะตอมคาร์บอนสามารถถ่ายโอนไปยังบริเวณที่เย็นได้อย่างทันท่วงที โดยบริเวณพื้นที่เย็นนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสองส่วนคือ (I) ส่วนที่เกิดการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของไออะตอมคาร์บอนอยู่ภายในกระแสของไอออนติดกับบริเวณพลาสมาร้อน และส่วน (II) ส่วนที่ไม่มีกระแสของไอออนภายนอกบริเวณ (I)

แม้ว่าจะไม่พบการกระจายตัวของความหนาแน่นกระแสไอออนในระบบ แต่สามารถสร้างแผนที่จำลองสนามไฟฟ้า ซึ่งใกล้เคียงกับรูปร่างของขั้วไฟฟ้าในรูป 3.8a ซึ่งแบบจำลองนี้ไม่รวมผลของการขยายตัวของไออะตอมคาร์บอน ในบริเวณที่ (I) คาดว่าจะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้นยาว เช่น ท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจาก their epitaxial growth ในกระแสคาร์บอนไอออน ในทางตรงกันข้าม บริเวณที่ II มักเกิด three-

dimensional (3D) isotropic growth ของอนุภาคขนาดนาโนเมตร เนื่องมาจากการไม่มีสมมาตรในแนวแกน ในกรณีนี้อาจเกิดอนุภาครูปหัวหอมขึ้น

### 3.2.3 การลอยตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอน [2]

หลังจากการเกิดอนุภาครูปหัวหอม อนุภาครูปหัวหอมเหล่านี้จะเกิดการรวมตัวเป็น van der Waals crystals ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดย N. Sano และคณะ [2] พบว่ากลุ่มอนุภาคเหล่านี้จะลอยตัวอยู่บริเวณด้านบนของผิวหน้า และมันจะยังคงลอยตัวอยู่อย่างนี้แม้ว่าจะทำการกระจายตัวโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกแล้วก็ตาม เพื่อที่จะศึกษาถึงกลไกที่น่าเชื่อถือของการลอยตัวของอนุภาคเหล่านี้ โดยคำนวณจากค่าความหนาแน่นจริง จากการคำนวณให้ค่าความหนาแน่นเฉลี่ยของอนุภาคนี้ เป็น 1.64 กรัมต่อลบ.ซม.เป็นที่น่าสนใจว่า ค่าความหนาแน่นนี้มีค่าสูงกว่าน้ำ แม้ว่าจะมีค่าต่ำกว่าแกรไฟต์ (2.25 กรัมต่อลบ.ซม.) ค่าความหนาแน่นนี้เทียบได้กับค่าความหนาแน่นของอนุภาคขนาดนาโนเมตรที่ทราบกันดีอยู่แล้ว เช่น  $C_{60}$  และท่อขนาดนาโนเมตร (ซึ่งไม่ลอย) ซึ่งมีค่าความหนาแน่น 1.72 และ 1.2-2.0 กรัมต่อลบ.ซม. ตามลำดับ ดังนั้นการลอยตัวของอนุภาคเหล่านี้ ไม่สามารถอธิบายได้ด้วยน้ำหนัก แต่สามารถอธิบายได้ด้วยคุณสมบัติทางพื้นผิวที่มีลักษณะไม่ชอบน้ำ ในความเป็นจริงแล้ว อนุภาคเหล่านี้สามารถกระจายตัวได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อะซีโตน โทลูอีน และเฮกเซน เมื่อทำการอาร์คในระบบที่เป็นน้ำ อนุภาครูปหัวหอมมักจะเกิดการรวมตัวกันและลอยตัวซึ่งสามารถแยกออกได้จากผลิตภัณฑ์ตัวอื่นซึ่งจะจมอยู่ที่บริเวณส่วนก้นของภาชนะ

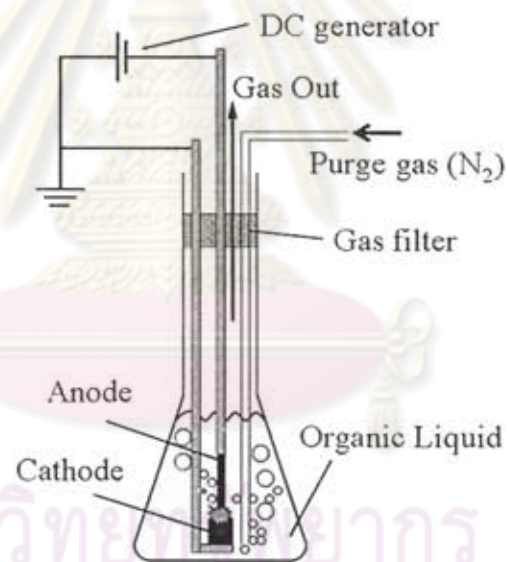
## บทที่ 4

### เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

#### 4.1 วิธีการทดลอง

##### 4.1.1 การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์

แผนภาพแสดงการต่ออุปกรณ์ในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน เป็นดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงอุปกรณ์การทดลองสำหรับปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์

อุปกรณ์ในการทดลองประกอบไปด้วย เครื่องเชื่อมไฟฟ้าที่ถูกดัดแปลงไว้สำหรับปล่อยไฟฟ้ากระแสตรงให้กับระบบ (IKURA ARC, IS-160D) เพื่อสำหรับปล่อยอาร์คพลาสมา แท่งแกรไฟต์อิเล็กโทรดบริสุทธิ์ (99.999%, ToyoTanso) รูปทรงกระบอกตันสำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดและขั้วคาโทด ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 และ 20 มิลลิเมตร

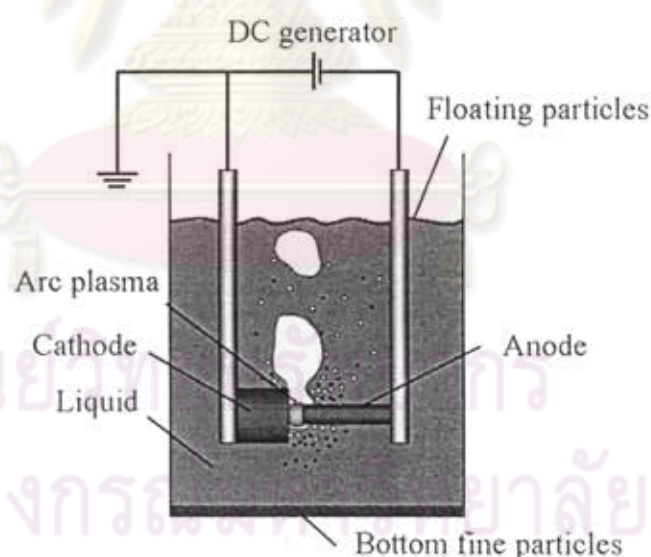
ตามลำดับ โดยความยาวของแอโนด คือ 5 ซม. ในขณะที่ความยาวของแคโทดมีค่าเท่ากับ 2 ซม. อิเล็กโทรดทั้งสองถูกจัดวางในแนวตั้งภายในบีกเกอร์ Pyrex ที่มีของเหลวอินทรีย์อยู่ 300 มิลลิลิตร โดยในระบบจะมีการไล่อากาศภายในด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อป้องกันการระเบิดและไฟไหม้ในระหว่างการทดลอง ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาทีจะถูกปล่อยออกมาก่อนการอาร์คประมาณ 5 นาที หลังจากนั้นจะปล่อยต่อเนื่องตลอดทั้งการทดลอง อาร์คพลาสมาจะเริ่มต้นด้วยการสัมผัสกันระหว่างแท่งอิเล็กโทรดทั้งคู่ และระยะห่างระหว่างแท่งอิเล็กโทรดทั้งสองถูกควบคุมไว้ที่ประมาณ 1 มิลลิเมตร เพื่อรักษากระแสให้คงที่ที่ 50 A และความต่างศักย์ที่ 20-25 V เป็นเวลา 3 นาที ค่าการแกว่งของกระแสและความต่างศักย์ของระบบสังเกตได้จากแอมมิเตอร์และเครื่องบันทึก (Data recorder) ตามลำดับ

หลังจากจบการทดลอง จะพบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอยู่ 3 ชนิด ชนิดแรก คือผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด โดยผลิตภัณฑ์ส่วนนี้จะมีอนุภาคนาโนคาร์บอนปนอยู่ในปริมาณที่สูง ชนิดที่สอง คือ ผลิตภัณฑ์ที่จมอยู่ใต้ภาชนะ และชนิดที่สาม คือ ผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนด หลังจากนั้นภาชนะที่ใส่ของเหลวจะถูกทิ้งไว้ประมาณ 1 วันเพื่อให้อนุภาคแต่ละส่วนแยกออกจากกันอย่างสมบูรณ์ ต่อจากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยอะซิโตนและน้ำ ตามลำดับ เพื่อล้างของเหลวอินทรีย์ที่ติดกับอนุภาคออก จากนั้นจึงนำไปอบในเตาอบประมาณ 1 วันและเก็บใส่ขวดตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ต่อไป

#### 4.1.2 การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลายเกลืออนินทรีย์

อุปกรณ์การทดลองในกรณีนี้เป็นดังแสดงในรูปที่ 4.2 เครื่องเชื่อมไฟฟ้าถูกดัดแปลงมาเพื่อให้ไฟฟ้ากระแสตรงกับระบบ ขั้วแกรไฟต์คาโทด (เส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มม. ความ

ยาว 2 ซม.) และขั้วแกรไฟต์อาโนด (เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มม. ความยาว 5 ซม.) ถูกวางใน  
 แนวนอนใต้สารละลายเกลืออนินทรีย์ 2.5 ลิตรที่มีความลึกจากผิวหน้า 3 ซม. สารละลายของ  
 $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ถูกเตรียมโดยการชั่งสารเคมีตามความเข้มข้นที่  
 ต้องการ หลังจากนั้นจึงนำไปละลายกับน้ำกลั่นใน Erlenmeyer flasks ในขณะที่แท่ง  
 จับอิเล็กโทรดถูกทำด้วยแกรไฟต์ที่มีความบริสุทธิ์เหมือนกับขั้วอิเล็กโทรด ทั้งนี้เพื่อป้องกัน  
 ปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสที่อาจเกิดขึ้นระหว่างการทดลอง การทดลองเริ่มต้นโดยเลื่อนแท่ง  
 แอโนดเข้าไปใกล้กับขั้วคาโทดที่อยู่กับที่ ระยะห่างระหว่างแอโนดและคาโทดถูกควบคุมไว้ที่  
 1 มิลลิเมตร เพื่อรักษากระแสให้คงที่ที่ 50 A และความต่างศักย์ที่ 20-25 V โดยระยะเวลา  
 ในการทดลองแต่ละครั้งเท่ากับ 10 นาที



รูปที่ 4.2 แสดงอุปกรณ์การทดลองสำหรับปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลายเกลืออนินทรีย์

หลังจากการทดลองจะพบผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นอยู่สามแห่ง คือ อนุภาคที่เกาะที่ปลาย  
 ขั้วคาโทด อนุภาคที่ลอยเหนือผิวสารละลาย และอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ โดยภาชนะจะ

ถูกทิ้งไว้ประมาณ 1 วันเพื่อให้อนุภาคแยกออกจากกันโดยสมบูรณ์ จากนั้นอนุภาคจะถูกล้างด้วยน้ำ de-ionized ประมาณ 5-6 ครั้งเพื่อล้างเอาสารประกอบโลหะที่ยังตกค้างอยู่ในตัวอย่าง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกอบไว้ในเตาอบประมาณ 1 วันและเก็บไว้ในขวดเก็บตัวอย่างเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

#### 4.1.3 การปล่อยอาร์คไฟฟ้าในระบบของสารลดแรงตึงผิว

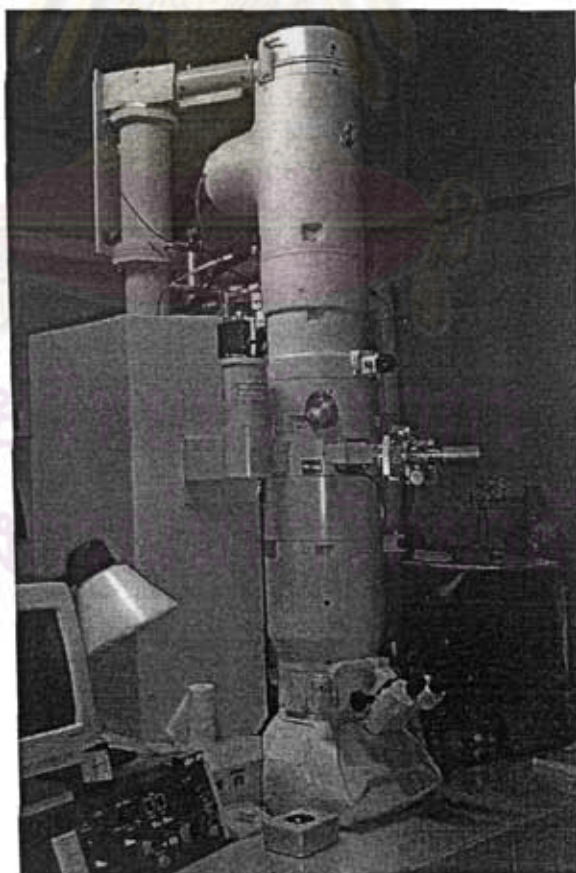
อุปกรณ์การทดลองในกรณีนี้จะเหมือนกับการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์ โดยของเหลวที่ใช้ในการทดลองจะประกอบไปด้วยน้ำ เฮกเซน ( $C_6H_{14}$ ) และสารลดแรงตึงผิว (mono-olein,  $C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$ ) ปริมาตรของน้ำและเฮกเซนที่ใช้ คือ 300 และ 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ สารลดแรงตึงผิวจะถูกปรับเปลี่ยนปริมาณ 5 ค่า 0.0003, 0.003, 0.03, 0.3, และ 3 กรัม ตามลำดับ หลังจากนั้นสารทั้งสามชนิดจะถูกผสมด้วยกันในบีกเกอร์ขนาด 2 ลิตรด้วย high-power ultrasonic disperser เป็นเวลา 5 นาที ของเหลวที่ได้จะแยกออกเป็น 2 เฟส จากนั้นของเหลวจะถูกทิ้งไว้เพื่อให้เข้าสู่สมดุลประมาณ 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นของเหลวที่มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำสูงจะถูกเก็บไว้ใช้ในการทดลองต่อไป

หลังจากการทดลอง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีอยู่ 2 อย่าง คือ อนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดและอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ จากนั้นอนุภาคเหล่านี้จะถูกล้างด้วยอะซิโตนเพื่อล้างคราบอิมัลชันที่เหลืออยู่ในตัวอย่างออก ต่อจากนั้นจึงนำไปอบและเก็บใส่ขวดเก็บตัวอย่างเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

## 4.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์

### 4.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM สามารถเตรียมได้โดยบดอนุภาคคาร์บอนที่ต้องการส่องด้วยไม้หินขนาดเล็ก หลังจากนั้นจึงนำไปกระจายตัวในโหลอื่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (150 W) เป็นเวลาประมาณ 1-2 นาทีให้แน่ใจว่ามีการกระจายตัวอย่างดี ต่อจากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้หยดลงบนแท่งคอปเปอร์กริด (Cu grid) ที่มีการเคลือบด้วยคาร์บอนที่มีรูพรุน เมื่อโหลอื่นระเหยหมดแล้วจึงนำ specimens ใส่ไปในเครื่อง TEM จากนั้นจึงรอประมาณ 30 นาทีเพื่อให้เข้าสู่สภาวะ steady state จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (JEOL 2010)



#### 4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)

ตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FESEM สามารถเตรียมได้โดยบดอนุภาคคาร์บอนที่ต้องการส่องด้วยโมหินขนาดเล็กเช่นเดียวกับตัวอย่าง TEM ต่อจากนั้นจึงนำคาร์บอนผงที่บดแล้วไปวางบนคาร์บอนเทปแล้วนำไปแปะบน microscope grid จากนั้นจึงนำไปใส่ในเครื่อง FESEM แล้วจึงเริ่มทำการวิเคราะห์



รูปที่ 4.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)

(HITACHI, S-900)

#### 4.2.3 Dynamic Light Scattering (DLS)

DLS เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาขนาดการกระจายขนาดของอนุภาค โดยอาศัยการกระเจิงของแสงของอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในตัวทำละลาย เช่น โทลูอิน อะซีโตน หรือเอ

ทานอล โดยค่าที่ได้ออกมาจะเรียกว่าเป็น hydrodynamic diameter ซึ่งอาจจะไม่ใช่เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคจริงๆ ก็ได้ถ้าอนุภาคมีโครงสร้างที่ซับซ้อน แต่อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ด้วย DLS สามารถใช้ดูแนวโน้มการกระจายตัวของอนุภาคได้ การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วย DLS สามารถทำได้โดยการบดตัวอย่างให้ละเอียดในไม้มิน หลังจากนั้นจึงนำไปกระจายตัวในโหลอื่นด้วยอัลตราโซนิก (150 W) ประมาณ 1 นาที หลังจากนั้นจึงนำมาเจือจางในโหลอื่นอีกครั้งหนึ่งจนสีดูใส แต่เมื่อมองใกล้ๆ แล้วยังเห็นอนุภาคกระจายตัวอยู่ จากนั้นจึงนำไปกระจายตัวด้วยอัลตราโซนิกอีก 1 นาทีแล้วจึงใส่เทใส่เซลล์สำหรับวิเคราะห์ต่อไป เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) เป็นดังแสดงในรูปที่

4.5



รูปที่ 4.5 Dynamic Light Scattering (DLS)

(MALVERN ZETASIZER300HSA)

#### 4.2.4 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิครามาน (Raman Spectroscopy)

ตัวอย่างของการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy สามารถเตรียมได้โดยอัดผงคาร์บอนที่ต้องการวัดไปในรูของแท่น specimen holder จากนั้นจึงยิงแสง Ar ion laser (514 nm) ที่อุณหภูมิห้องลงไป ในกรณีของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากการทดลองนี้ จะสามารถพบพีคได้ที่ค่าความยาวคลื่นสองค่าระหว่างช่วง 1200 และ 1800  $\text{cm}^{-1}$  พีคแรกที่จะเห็นได้เด่นชัดจะอยู่ที่ความยาวคลื่น 1590  $\text{cm}^{-1}$  (Graphite band, G band) และอีกพีคหนึ่งจะอยู่ที่ความยาวคลื่น 1340  $\text{cm}^{-1}$  (Disordered band, D band) โดย Raman spectroscopy เป็นดังแสดงในรูปที่ 4.6

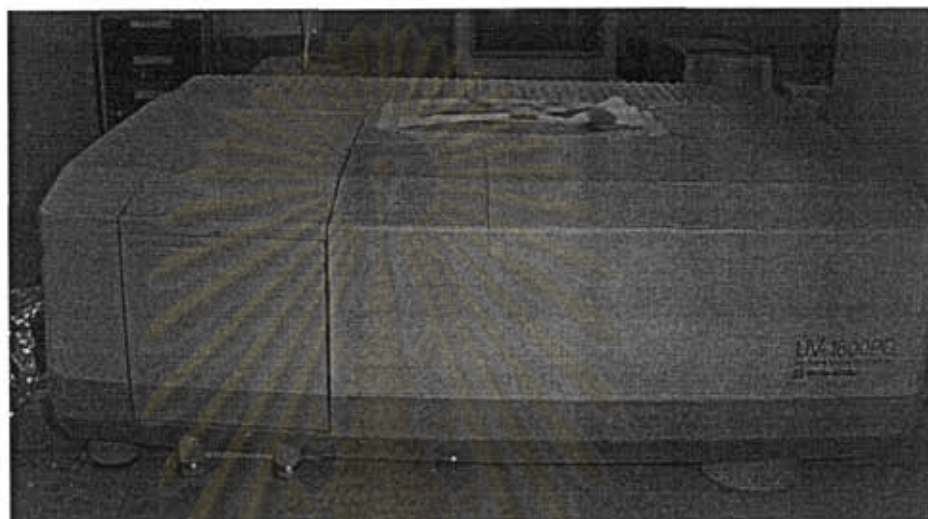


รูปที่ 4.6 Raman Spectroscopy (JASCO, NR1100)

#### 4.2.5 Ultraviolet-visible light (UV-vis) absorption spectrometer

UV-vis spectrometer เป็นดังแสดงในรูปที่ 4.7 เครื่องมือวิเคราะห์นี้จะใช้วัดค่าการดูดซับแสงของตัวอย่างเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน สามารถเตรียมการทดลองได้โดยการใส่

ของเหลวที่ต้องการวัดในเซลล์แรกและของเหลวตัวอย่างในเซลล์ที่สอง UV-vis spectra จะ  
เทียบความแตกต่างในการดูดซับแสงของทั้งสองสารในรูปฟังก์ชันของค่าการดูดซับและ  
ความยาวคลื่น



รูปที่ 4.7 UV-vis absorption spectrometer (Shimadzu, UV-1600PC)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 5.1 ผลของของเหลวอินทรีย์

##### 5.1.1 ผลของอัตราส่วนโมลาร์ของสารผสม $H_2O-C_2H_5OH$ และ $H_2O-CH_3OH$

###### 5.1.1.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

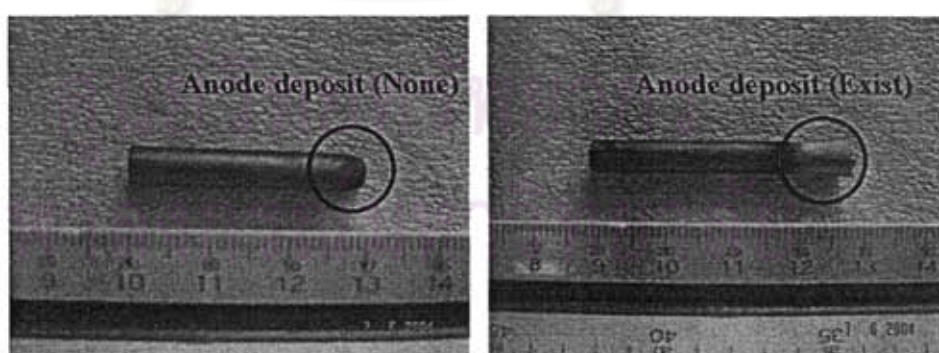
ในโมเลกุลของสารอินทรีย์จะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนเป็นหลัก ดังนั้นการใช้ของเหลวอินทรีย์เหล่านี้เป็นของเหลวในการอาร์ค โดยมีสมมติฐานที่ว่าอะตอมของคาร์บอนที่มาจากสารอินทรีย์เหล่านี้จะช่วยเป็นแหล่งคาร์บอนเสริม นอกเหนือจากแท่งแกรไฟต์อิเล็กโทรด เพื่อช่วยทำให้เกิดการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนเหล่านี้ได้ดีขึ้น

สำหรับกรณีของสารผสมระหว่าง  $H_2O-C_2H_5OH$  ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้เป็นดังแสดงในตารางที่ 5.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ  $C_2H_5OH$  จะทำให้อาร์คพลาสมามีความเสถียรมากขึ้นและมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์บางอย่างมาเกาะที่ปลายขั้วแอโนด ซึ่งสามารถสังเกตได้จากสีที่ปลายขั้วแอโนดเปลี่ยนจากสีดำเป็นสีเทา จากตารางที่ 5.1 คำว่า 'very stable' หมายความว่าอาร์คพลาสมามีความสว่างของแสงที่คงที่และมีการแกว่งของความต่างศักย์ตลอดการทดลองไม่เกิน 1.5 โวลต์

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าความเสถียรของอาร์คพลาสมาและสีของของเหลวหลังการทดลองในสารผสมระหว่าง  $C_2H_5OH-H_2O$  โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของเอทานอล

Concentration	$C_2H_5OH$				
	0	25.0	50.0	75.0	100
vol %	0	25.0	50.0	75.0	100
wt %	0	20.8	44.1	70.3	100
mol %	0	9.3	23.6	48.1	100
1. Stability of arc plasma	O	O	O	OO	OO
2. Color at the anode tip	B	B	S	S	S
3. Residual liquid color	X	light yellow	yellow	light brown	brown
4. UV-VIS graph area (nm)	0	0.2	0.3	1.6	36.9

Note: O = stable, OO = very stable, X = colorless, B = black, S = shiny



รูปที่ 5.1 แท่งอโนดอิเล็กโทรดหลังการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ (ซ้าย)

และใน  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ (ขวา)

จากรูปที่ 5.1 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดซึ่งโดยปกติจะไม่พบในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ สามารถพบได้ในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ โดยจะสังเกตได้ว่ามีสีเทาอยู่ที่ปลายขั้วแอโนด

นอกจากนี้ยังมีสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (byproducts) เกิดขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้โดยสีของของเหลวหลังการอาร์คเปลี่ยนไป ดังแสดงในตารางที่ 5.1 จากตารางนี้จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 25 50 75 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สีของของเหลวจะเปลี่ยนเป็นเหลืองอ่อน เหลือง น้ำตาลอ่อนและน้ำตาล ตามลำดับ โดยสามารถสันนิษฐานได้ว่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์พลอยได้เหล่านี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $C_2H_5OH$  ซึ่งสามารถสังเกตได้จากพื้นที่ใต้กราฟของเครื่อง UV-VIS ที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลเพิ่มขึ้น

ในกรณีของสารผสมระหว่าง  $CH_3OH-H_2O$  ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถสังเกตได้จากตารางที่ 5.2 จากตารางนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของ  $CH_3OH$  เพิ่มขึ้นจะทำให้อาร์คพลาสมา มีความเสถียรมากขึ้นเช่นเดียวกับกรณีของสารผสมระหว่าง  $C_2H_5OH$  และ  $H_2O$  ในขณะที่สีของผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดส่วนใหญ่จะมีสีดำ โดยกรณีของการอาร์คใน  $CH_3OH$  บริสุทธิ์เท่านั้นที่ปลายขั้วแอโนดมีสีเงิน (พบอนุภาคบางชนิดเกาะอยู่)

เมื่อพิจารณาของเหลวหลังจากการทดลอง พบว่าของเหลวไม่มีสีซึ่งคล้ายกับกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ แต่จากการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดซับแสงของของเหลวที่ได้ก่อนและหลังการทดลองมีค่าต่างกัน แสดงให้เห็นว่ามีสารประกอบอินทรีย์บางชนิดที่ไม่มีสีในรูปของผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-products) ใน

ของเหลวที่เหลือหลังการทดลอง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์อินทรีย์พลอยได้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  เช่นเดียวกับกรณีของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  แต่ในงานนี้จะไม่ได้วิเคราะห์ถึงชนิดของสารที่เจือปนอยู่ แต่คาดว่าองค์ประกอบของสารอาจจะประกอบไปด้วย polyynes ซึ่งเป็นไปตามผลการศึกษาของ F. Cataldo [33] โดยนักวิจัยท่านนี้ได้ตรวจพบ H-terminated polyynes โดยวิธีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารอินทรีย์ เช่น เมทานอลหรือเฮกเซน

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าความเสถียรของอาร์คพลาสมาและสีของของเหลวหลังการทดลองในสารผสมระหว่าง  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของแอลกอฮอล์

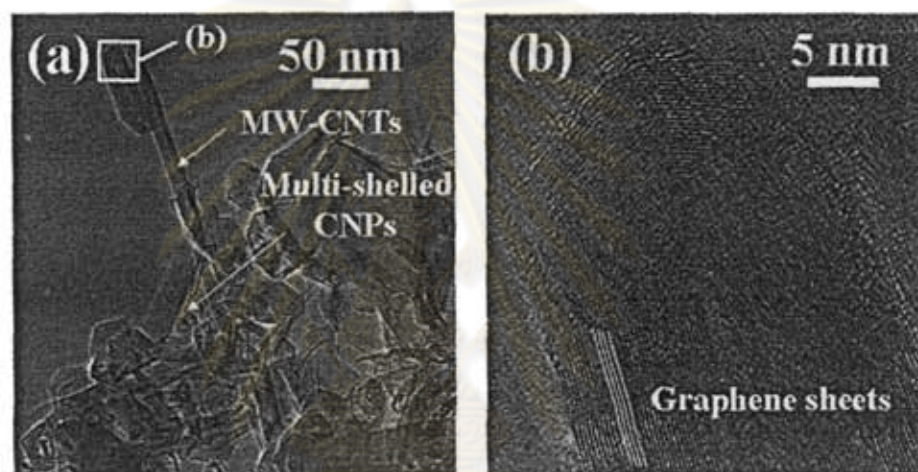
Concentration	$\text{CH}_3\text{OH}$				
vol%	0	25.0	50.0	75.0	100
wt %	0	20.9	44.2	70.4	100
mol %	0	12.9	30.8	57.2	100
1. Stability of arc plasma	O	O	O	O	OO
2. Color at the anode tip	B	B	B	B	S
3. Residual liquid color	X	X	X	X	X
4. UV-VIS graph area (nm)	0	0.6	1.5	11.6	41.3

Note: O = stable, OO = very stable, X = colorless, B = black, S = silver



### 5.1.1.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

หลังจากการทดลองจะพบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามส่วน คือ ผลิตภัณฑ์ที่ปลายชั่วคราว ปลายชั่วคราวแอโนด (สีเงิน) และผลิตภัณฑ์ที่จมอยู่ใต้ภาชนะ โดยทั่วไปแล้วจะไม่พบผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายชั่วคราวแอโนด และเป็นที่น่าสังเกตว่าจะไม่มีอนุภาคที่ลอยอยู่เหนือน้ำ ในกรณีของสารผสมระหว่าง  $C_2H_5OH-H_2O$  และ  $CH_3OH-H_2O$



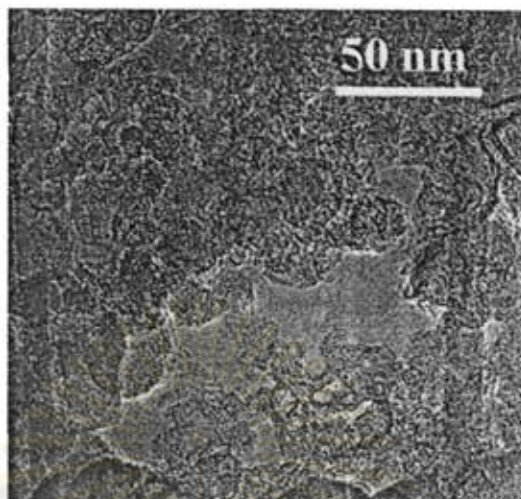
รูปที่ 5.2 ภาพถ่าย TEM จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ (a) ผลิตภัณฑ์ที่ปลายชั่วคราวซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วย MW-CNTs และ multi-shelled CNPs และ (b) ภาพขยายของ MW-CNTs ที่ได้

จากรูปที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกาะปลายชั่วคราวคาโทดในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน  $C_2H_5OH-H_2O$  จะประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอน (CNPs) หลายชนิดผสมกัน ซึ่งประกอบไปด้วย MW-CNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย 10-30 นาโนเมตร และความยาวต่อ 70-400 นาโนเมตร รวมทั้งพบอนุภาคนาโนแบบหลายชั้น (multi-shelled carbon nanoparticles) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 20 ถึง 50 นาโนเมตร เป็นที่น่าสังเกตว่าอนุภาคเหล่านี้สามารถพบได้โดยทั่วไปในการวิเคราะห์ด้วย TEM

ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโนเหล่านี้อยู่ในระดับที่สูง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าความเข้มข้นของ CNPs จะอยู่ในระดับ 65-70 เปอร์เซ็นต์โดยอาศัยการวิเคราะห์ด้วย TEM

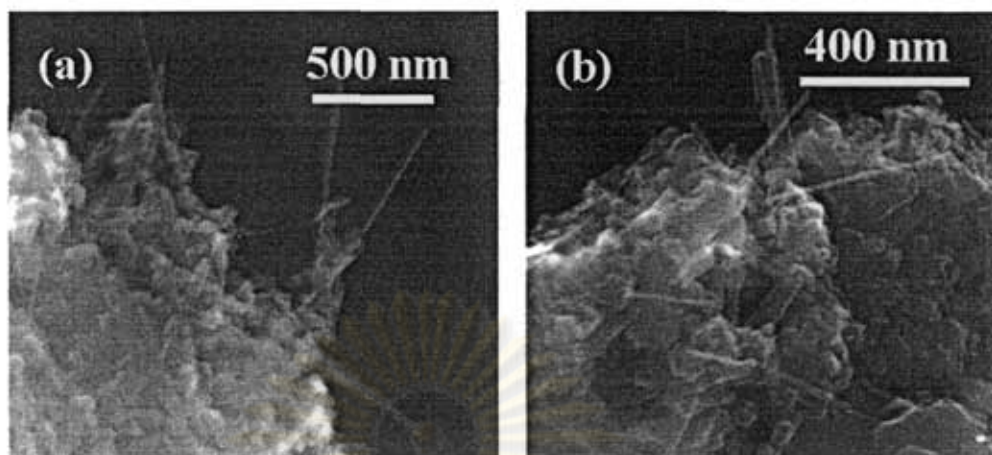
เมื่อพิจารณาถึงผลิตภัณฑ์ที่จมอยู่ใต้ภาชนะ (bottom particles) จะพบว่าโดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และโครงสร้าง amorphous ดังแสดงในรูปที่ 5.3 แต่อย่างไรก็ดีจะพบว่าปริมาณของ CNPs มีค่าต่ำที่สุดในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในเอทานอลบริสุทธิ์ แต่ความเข้มข้นของ CNPs เพิ่มขึ้นจนถึง 40-50% ในระบบของสารผสมระหว่าง  $C_2H_5OH-H_2O$  ซึ่งปกติแล้วการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ (ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับศูนย์) ปริมาณของ CNPs ในผลิตภัณฑ์ก้นบีกเกอร์จะอยู่ที่ประมาณ 50% ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าอัตราการหล่อเย็น (quenching rate) ในกรณีของ  $C_2H_5OH$  ต่ำกว่าในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ โดยจะมีผลทำให้อนุภาคที่มาเกาะที่ปลายขั้วอิเล็กโทรดมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะมีปริมาณลดลง ส่วนอนุภาคที่เกาะปลายขั้วอิเล็กโทรดจะพบแต่แกรไฟต์และ disordered carbons และจะไม่พบ CNPs

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.3 ภาพถ่าย TEM จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ อนุภาคที่จมได้ภาชนะซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และโครงสร้างแบบ amorphous

สำหรับระบบของสารผสมระหว่าง  $CH_3OH-H_2O$  ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.4 โดยอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดจะพบ CNPs ที่ประกอบด้วย MW-CNTs และ multi-walled carbon nanoparticles ซึ่งคล้ายกับกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในระบบของเอทานอล นอกจากนี้ CNPs ยังสามารถพบได้ในอนุภาคที่จมอยู่ได้ภาชนะในทุกสภาวะ นอกเหนือจากอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด โดยความเข้มข้นของ CNPs ในอนุภาคที่เกาะปลายขั้วคาโทดจะมากกว่าในอนุภาคที่จมอยู่ได้ภาชนะ โดยปกติแล้ว CNPs จะไม่พบในอนุภาคที่จมอยู่ได้ภาชนะในระบบของเอทานอล ส่วนอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดจะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และ amorphous carbon คล้ายกับระบบของสารผสมระหว่าง  $C_2H_5OH-H_2O$

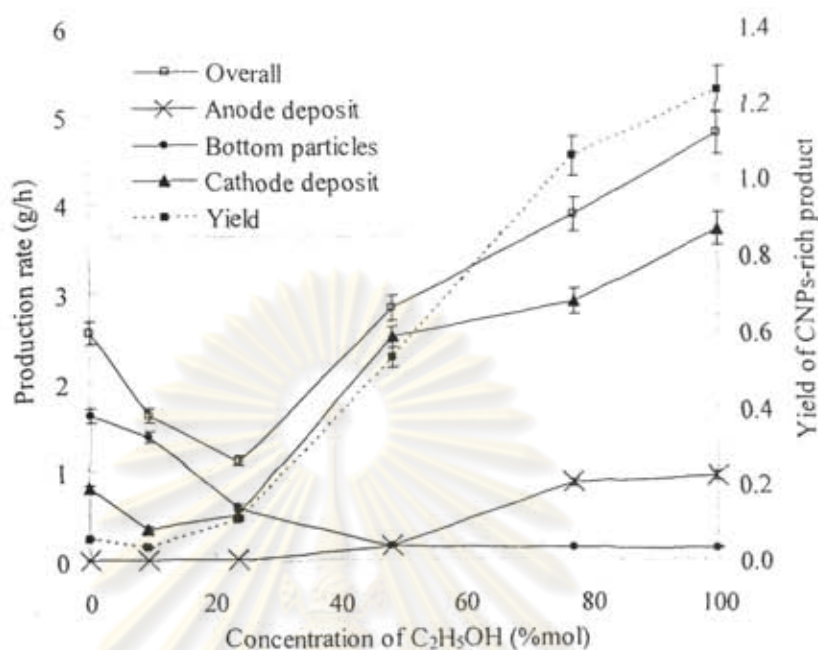


รูปที่ 5.4 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน  $\text{CH}_3\text{OH}$  บริสุทธิ์

(a) อนุภาคที่เกาะปลายชั่วคราวและ (b) อนุภาคที่จมอยู่ใต้อาชนะ

### 5.1.1.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าของสารผสมระหว่าง  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดของอนุภาคที่เกาะปลายชั่วคราวลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในช่วงที่ความเข้มข้นต่ำๆ (น้อยกว่า 10 โมล%) เมื่อผ่านจากจุดนี้ไปอัตราการเกิดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจนถึงที่อัตราการเกิด 3.5 กรัมต่อชั่วโมงซึ่งมีค่าสูงกว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำถึง 4.5 เท่า



รูปที่ 5.5 ผลของความเข้มข้นของ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ต่ออัตราการผลิต

และค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของอนุภาคที่เพิ่มขึ้นในกรณีของเอทานอล ทั้งนี้เป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของไอคาร์บอนในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาที่อาร์คพลาสมา ซึ่งในเอทานอลบริสุทธิ์จะมีจำนวนอะตอมคาร์บอนอยู่ในฟองอากาศตามทฤษฎีประมาณ  $4.17 \times 10^{19}$  อะตอมต่อลูกบาศก์เมตร โดยค่านี้สามารถคำนวณได้จากกฎของก๊าซในอุดมคติ  $PV = nRT$  เมื่อ  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $R = 82.057 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{gmole} \cdot \text{K}$ ,  $T = 78.4 \text{ }^\circ\text{C}$  (จุดเดือดของ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) และ  $1 \text{ gmole} = 6.02 \times 10^{23}$  อะตอม นอกจากนี้การที่ค่าความร้อนในการกลายเป็นไอของ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับน้ำทำให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการหล่อเย็นของระบบได้ดีขึ้น โดยสมมติฐานนี้สามารถพิสูจน์ได้โดยวัดการดูดซับความร้อนของ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH บริสุทธิ์เทียบกับน้ำ โดยความร้อนที่ปล่อยมาจากอาร์คพลาสมาสามารถคำนวณได้จากกำลังและ

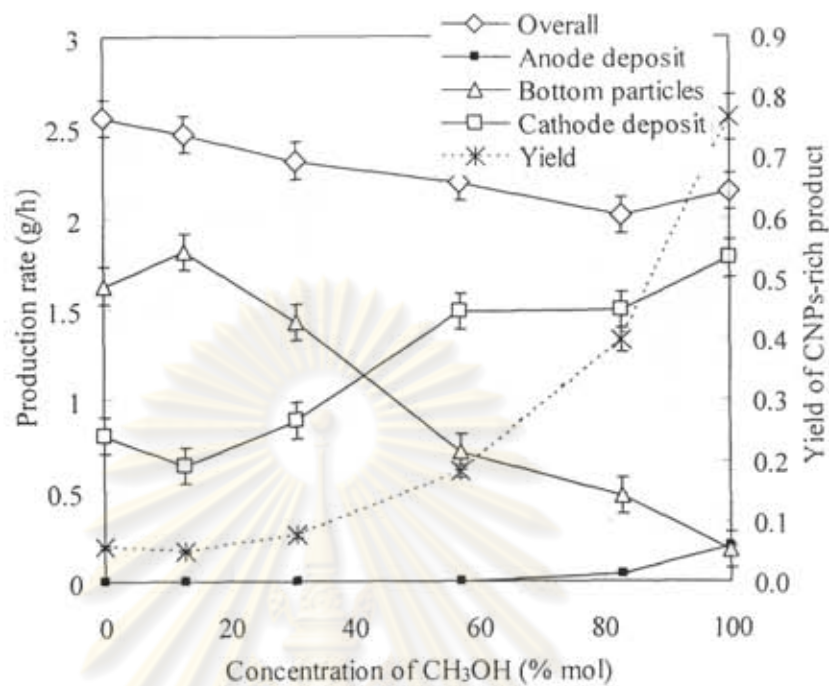
ประสิทธิภาพของเครื่องกำเนิดไฟฟ้า ซึ่งจากการคำนวณพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับความร้อนของ  $C_2H_5OH$  และน้ำมีค่าเท่ากับ 77.6% และ 60% ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ  $C_2H_5OH$  เพิ่มขึ้น อัตราการถ่ายเทความร้อนออกจากระบบจะมากขึ้น ทำให้อุณหภูมิของตัวกลับมาเป็นของแข็งได้อย่างรวดเร็ว ทำให้แนวโน้มที่จะเกิดอนุภาคเกาะที่ปลายขั้วอิเล็กโทรดง่ายกว่าอนุภาคที่จมอยู่ใต้อ่างน้ำ

สำหรับค่าผลได้ของอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดซึ่งมีความเข้มข้นของ CNPs มากที่สุด สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วคาโทดต่อน้ำหนักของแท่งกราไฟต์อิเล็กโทรดแล้ว ยังมีแหล่งจ่ายคาร์บอนอีกแหล่งหนึ่งซึ่งก็คือของเหลวอินทรีย์ โดยจากรูปที่ 5.5 จะเห็นได้ว่าในกรณีของ  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์มีค่าสูงถึง 123% ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า  $C_2H_5OH$  สามารถเป็นแหล่งจ่ายคาร์บอนได้อีกทางหนึ่ง ซึ่งโดยปกติแล้วการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ อะตอมของคาร์บอนจะมาจากแท่งกราไฟต์อิเล็กโทรดเพียงอย่างเดียว ทำให้ค่าผลได้ที่ได้มีค่าออกมาต่ำคือประมาณ 0.1 เท่านั้น เนื่องจากอะตอมของไฮโดรเจนถูกจำกัดด้วยอัตราการกลายเป็นไอของแกรไฟต์ แต่สำหรับกรณีของเอทานอล ค่าผลได้ที่ได้ในกรณี  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์มีค่าสูงกว่าประมาณ 12 เท่าของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำธรรมดา รวมทั้งผลที่ได้ยังยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าแหล่งจ่ายคาร์บอนในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าส่วนใหญ่จะมาจากเอทานอล

สำหรับกรณีของสารผสมระหว่าง  $CH_3OH-H_2O$  อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์และค่าผลได้เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของเมทานอลเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.6 จากรูปแสดงให้เห็น

เห็นว่ากรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำจะให้ค่าอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์สูงสุดที่ 2.6 กรัมต่อชั่วโมง ส่วนอัตราการเกิดของอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ในช่วงต้นจนถึงที่ความเข้มข้นประมาณ 10-15 % โมล โดยเห็นจากจุดนี้ไปค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอล นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  เพิ่มขึ้น ปริมาณของอนุภาคที่จมอยู่ได้ภาชนะจะลดลงในขณะที่อนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ส่วนอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์รวมจะมีค่าลดลง เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  มีค่ามากขึ้น ค่าผลได้ของอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ซึ่งปรากฏนี้สามารถอธิบายได้โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  จะทำให้มีปริมาณของคาร์บอนเพิ่มขึ้นในฟองอากาศบริเวณอาร์คพลาสมา จากการคำนวณด้วยกฎของก๊าซในอุดมคติ (ideal gas law) จะมีปริมาณอะตอมคาร์บอนประมาณ  $2.17 \times 10^{19}$  อะตอมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรในกรณีของเมทานอลบริสุทธิ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



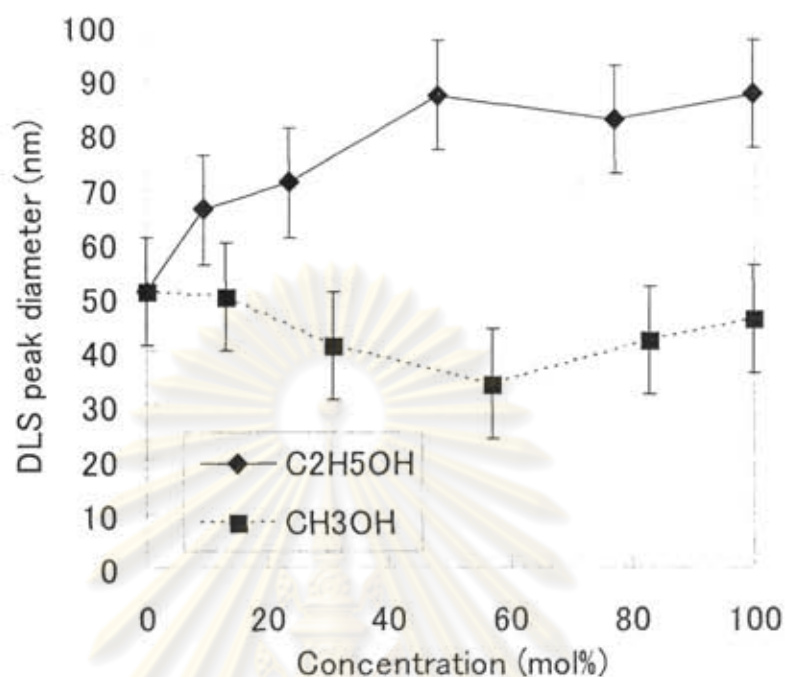
รูปที่ 5.6 ผลของความเข้มข้น CH<sub>3</sub>OH ต่ออัตราการผลิต  
และค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

#### 5.1.1.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

การกระจายขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาคในผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณที่สูงซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DLS เป็นดังแสดงในรูปที่

5.7 ซึ่งโดยทั่วไปเป็นที่ทราบกันดีว่าการกระจายขนาดของอนุภาคจะนิยมนำเสนอในรูปของ log-normal





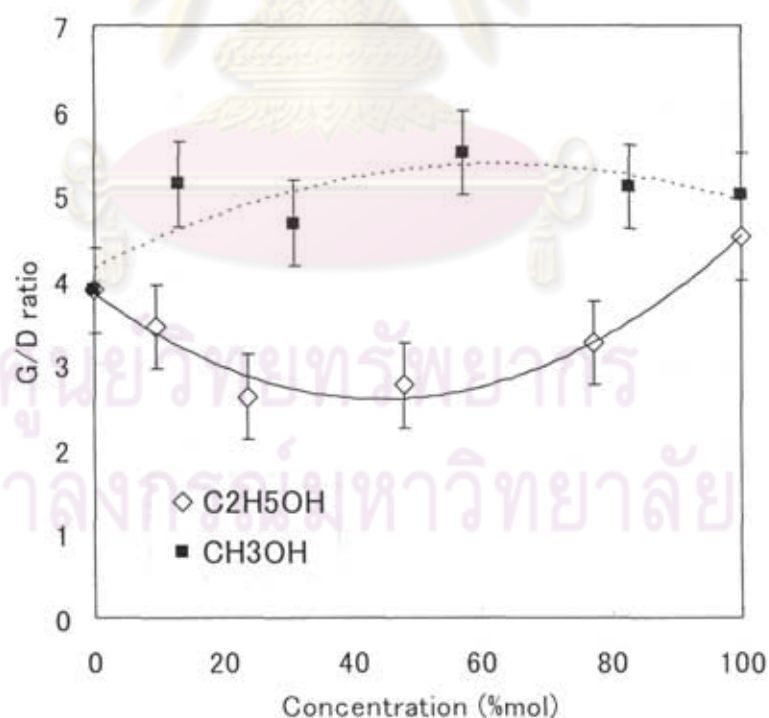
รูปที่ 5.7 ผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ต่อการกระจายขนาดของอนุภาคในผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณที่สูง

สำหรับกรณีของ  $\text{CH}_3\text{OH}$  จากรูปที่ 5.7 จะเห็นได้ว่าค่า hydrodynamic diameter โดยเฉลี่ยจะอยู่ระหว่าง 25 ถึง 60 นาโนเมตร และกรณีของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ค่า hydrodynamic diameter ของอนุภาคโดยเฉลี่ยจะอยู่ระหว่าง 40 ถึง 100 นาโนเมตร นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า ขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาคในกรณีของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอล จากผลที่ได้สามารถสันนิษฐานได้ว่าค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของอนุภาคที่มี aspect ratio ที่สูง เช่น ท่อนาโนคาร์บอนในกรณีของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  จะมากกว่าในกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ เนื่องจากความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในกรณีของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  มีค่าสูงกว่าในน้ำ ส่งผลให้มีคาร์บอนส่งไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โอกาสที่จะเกิดอนุภาคที่มี aspect ratio สูงก็จะมี

มากกว่า และที่ยิ่งไปกว่านั้น ค่าขนาดเฉลี่ยของ CNPs ในกรณีของ  $C_2H_5OH$  มีค่าสูงกว่ากรณีของ  $CH_3OH$  เนื่องจากปริมาณของอะตอมคาร์บอนในกรณีของ  $C_2H_5OH$  สูงกว่าในกรณีของ  $CH_3OH$  เมื่อความเข้มข้นเท่ากัน ทำให้การเกิดอนุภาคที่มีลักษณะยาวในกรณีของ  $C_2H_5OH$  จะเห็นได้เด่นชัดกว่า

#### 5.1.1.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

อัตราส่วนระหว่างพีคของแกรไฟต์ (G-band,  $1,580\text{ cm}^{-1}$ ) ต่อพีคของ disorder carbon (D-band,  $1,353\text{ cm}^{-1}$ ) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานในผลิตภัณฑ์ที่มี CNPs ประกอบอยู่เป็นหลักเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.8



รูปที่ 5.8 ผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ต่อค่าอัตราส่วน G/D ในผลิตภัณฑ์ที่มีอนุภาคนาโนคาร์บอนในความเข้มข้นที่สูง

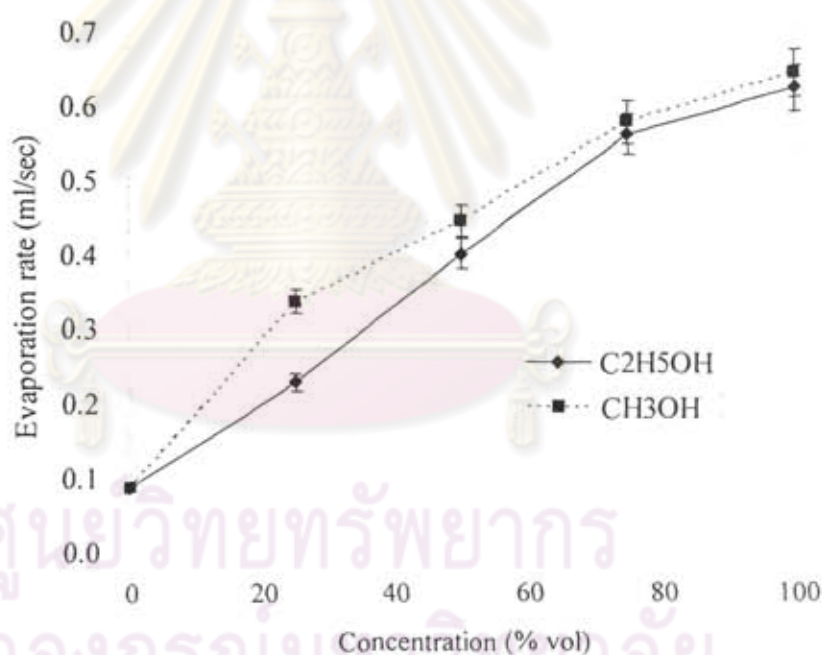
เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $C_2H_5OH$  อัตราส่วน G/D ในผลิตภัณฑ์จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.7 ถึง 4.5 จากรูปจะเห็นได้ว่า ค่าอัตราส่วนของ G/D จะมีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์เป็นของเหลวในการอาร์ค และมีค่าต่ำที่สุดเมื่อมีความเข้มข้นของ  $C_2H_5OH$  ประมาณ 30 โมล% ทั้งนี้เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำๆ (0-30 โมล%) สารประกอบที่ได้จากการออกซิไดซ์ของน้ำจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของคาร์บอนทำให้หยุดยั้งการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอน ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคาร์บอนที่ไม่มีชั้นของแกรไฟต์อยู่ ส่งผลให้พีคของแกรไฟต์มีค่าน้อย หลังจากความเข้มข้นมากกว่า 30 โมล% ความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในระบบที่มาจาก  $C_2H_5OH$  จะช่วยทำให้การฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอนเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ทำให้อัตราส่วนของ G/D มีค่าเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน สำหรับกรณีของ  $CH_3OH$  ค่าอัตราส่วนของ G/D จะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเนื่องจากความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในกรณีของ  $CH_3OH$  มีค่าน้อยกว่าในกรณีของ  $C_2H_5OH$ .

#### 5.1.1.6 อัตราการระเหยของของเหลว

ถึงแม้ว่าการเพิ่มจำนวนอะตอมคาร์บอนด้วยการใช้แอลกอฮอล์จะเป็นทางเลือกใหม่ในการเพิ่มแหล่งจ่ายคาร์บอนให้กับระบบ แต่เนื่องจากแอลกอฮอล์เป็นสารระเหยง่าย จึงทำให้มีแอลกอฮอล์บางส่วนระเหยออกไปจากระบบ

อัตราการระเหยของของเหลวสามารถคำนวณได้โดยการวัดปริมาณของของเหลวที่หายไปเทียบกับเวลาที่ใช้ในการอาร์ค สำหรับกรณีของ  $C_2H_5OH$  บริสุทธิ์ น้ำหนักของแท่งอาโนดที่ใช้ไปและน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.15 กรัมและ 0.24 กรัมตามลำดับ ดังนั้นจึงคาดว่าอะตอมของคาร์บอนจะต้องมาจาก  $C_2H_5OH$  ประมาณ 0.09

กรัม แต่ปริมาณของ  $C_2H_5OH$  ที่หายไประหว่างการทดลองมีค่าเท่ากับ 110 มิลลิลิตรซึ่งคิดเป็นน้ำหนักของ  $C_2H_5OH$  เท่ากับ 86.5 กรัม ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า  $C_2H_5OH$  หายไปด้วยการระเหยเป็นส่วนใหญ่ ในทำนองเดียวกัน  $CH_3OH$  ก็จะไปอันเนื่องมาจากการระเหยเป็นหลัก จากรูปที่ 5.9 แสดงให้เห็นว่าอัตราการระเหยของแอลกอฮอล์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ และอัตราการระเหยของ  $C_2H_5OH$  มีค่าต่ำกว่า  $CH_3OH$  ที่ความเข้มข้นเดียวกันทั้งนี้เนื่องจากค่าความดันไอที่ต่างกัน



รูปที่ 5.9 ผลของความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ต่ออัตราการระเหยของของเหลว

ระหว่างการปล่อยอาร์คไฟฟ้า

### 5.1.2 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในแอลกอฮอล์ ( $C_mH_{2m+1}OH$ , $m=1-8$ )

#### 5.1.2.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

ในส่วนนี้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลต่างๆกัน

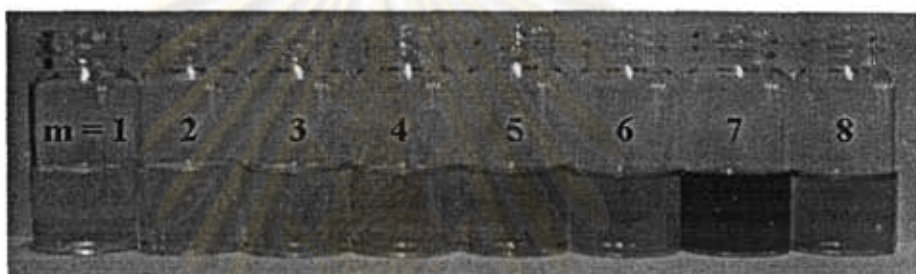
( $C_mH_{2m+1}OH$ ,  $m=1-8$ ) จะถูกใช้เพื่อเป็นของเหลวในการอาร์ค แต่ในกรณีนี้จะใช้แต่แอลกอฮอล์บริสุทธิ์เท่านั้นเนื่องจากแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงๆ จะไม่สามารถละลายน้ำได้ โดยปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลองในแต่ละกรณีเป็นดังแสดงในตารางที่ 5.3 จากตารางนี้จะเห็นได้ว่าอาร์คพลาสมามีความเสถียรในทุกกรณี โดยสามารถสรุปได้ส่วนหนึ่งว่าการเพิ่มแหล่งคาร์บอนให้กับระบบโดยการใช้แอลกอฮอล์เป็นของเหลวในการอาร์คจะช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับอาร์คพลาสมาได้

ตารางที่ 5.3 แสดงค่าความเสถียรของอาร์คพลาสมาและสีของของเหลวหลังการทดลอง ด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์โดยการปรับเปลี่ยนจำนวนอะตอมคาร์บอน

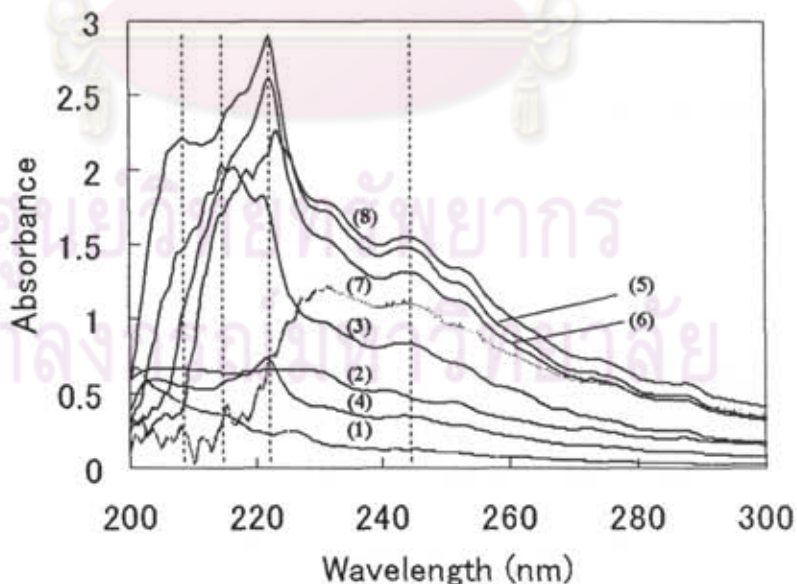
Substances	Alcohol							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Number of carbon atoms in molecule (m)								
1. Arc plasma	OO	OO	OO	OO	OO	OO	OO	OO
2. Residual liquid color	X	light yellow	yellow	dark yellow	light orange	orange	black	orange

Note: OO = very stable      X = colorless

นอกจากนี้ของเหลวอินทรีย์พลอยได้ (byproducts) หลายชนิดยังสามารถสังเกตเห็นได้ในของเหลวที่เหลือหลังจากการอาร์ค ซึ่งจะมีสีแตกต่างกันไปตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 5.3 และรูปที่ 5.10 จากการวิเคราะห์ UV-VIS ของเหลวได้ผลเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.11 ซึ่งจะเห็นได้ว่าองค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์พลอยได้ (byproducts) ที่ได้จะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์

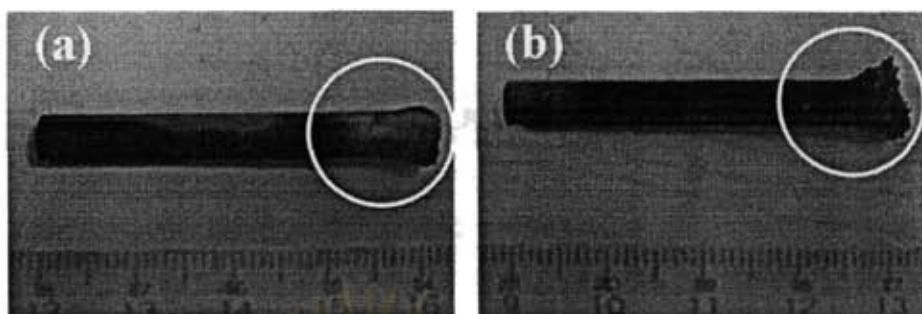


รูปที่ 5.10 สีของของเหลวหลังการทดลองด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์ ( $C_mH_{2m+1}OH$ )



รูปที่ 5.11 แสดงการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS กับของเหลวที่เหลือหลังการทดลอง

ในกรณีของแอลกอฮอล์



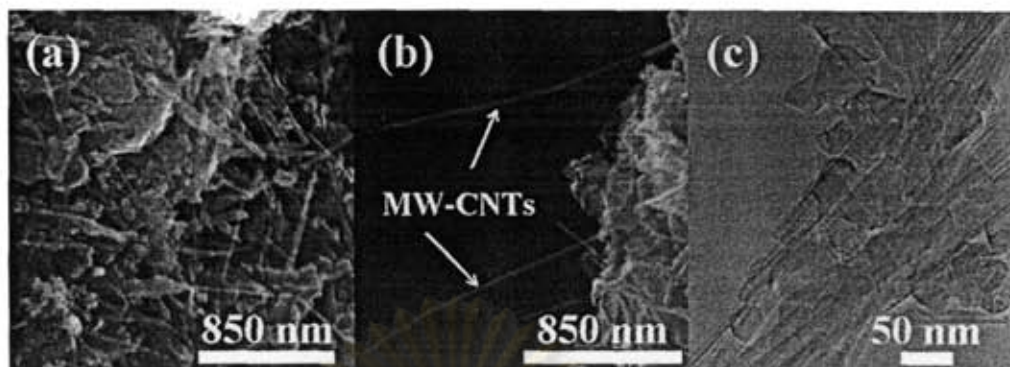
รูปที่ 5.12 แท่งนาโนหลังจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน (a) โพรพานอล ( $m=3$ ) 100% และ  
(b) เฮกซานอล ( $m=6$ ) 100%

นอกจากนี้อนุภาคที่เกาะที่ปลายหัวนาโนยังมีลักษณะต่างกันไปตามชนิดของ แอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.12 จากการทดลองพบว่าการใช้แอลกอฮอล์ที่มี มวลโมเลกุลสูงจะทำให้ปริมาณของอนุภาคที่เกาะที่ปลายหัวนาโนยิ่งเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนที่จ่ายให้กับระบบมากกว่า

#### 5.1.2.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ภาพถ่าย FESEM และ TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าใน แอลกอฮอล์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.13

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.13 ภาพถ่ายด้วยกล้องไมโครสโคปของอนุภาคที่เกาะที่ปลายข้าวคาโทด

(a) ภาพถ่าย FESEM จากกรณีของเพนทานอล ( $m=5$ ) 100%,

(b) ภาพถ่าย FESEM จากกรณีของออกทานอล ( $m=8$ ) 100%

และ (c) ภาพถ่าย TEM จากกรณีของเฮปทานอล ( $m=7$ ) 100%

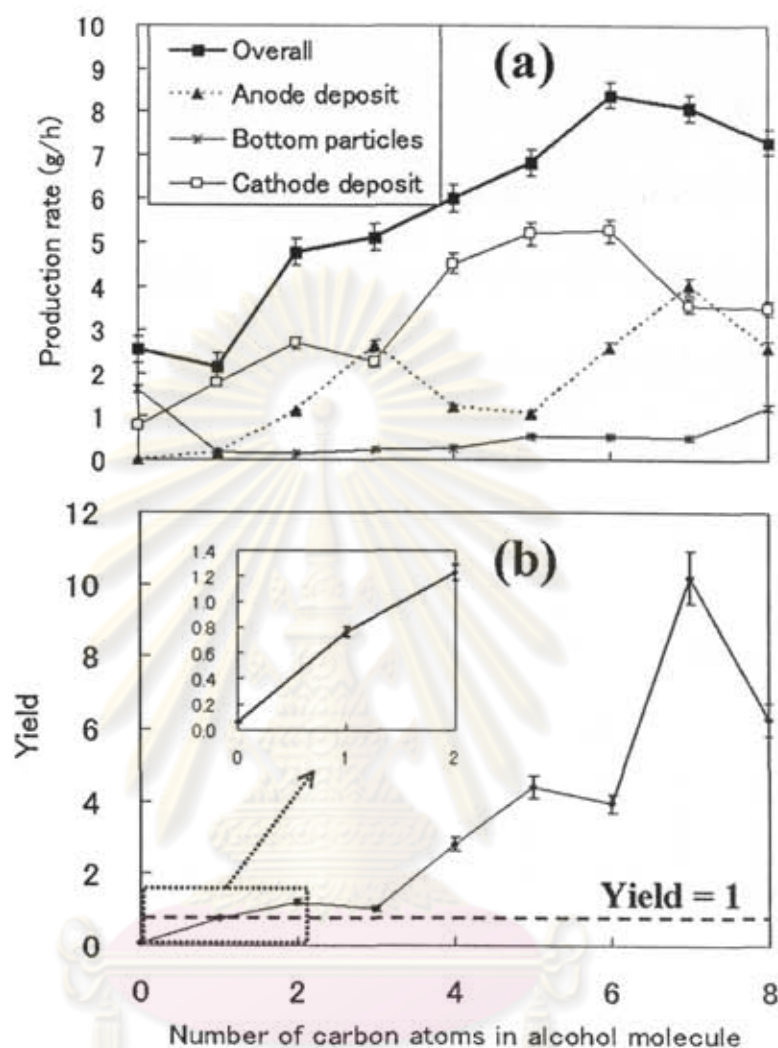
จากรูปที่ 5.13 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เกาะที่ปลายข้าวคาโทดจะประกอบด้วย CNPs ในความเข้มข้นที่สูง ซึ่งจะพบว่า มี MW-CNTs และ multi-shelled CNPs เป็นส่วน ใหญ่ จากการวิเคราะห์พบว่า MW-CNTs ที่สังเคราะห์ได้จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก อยู่ระหว่าง 10 ถึง 20 นาโนเมตร และความยาวตั้งแต่ 400 นาโนเมตรจนถึง 1 ไมครอน ในขณะที่ multi-shelled CNPs จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20-70 นาโนเมตร นอกจากนี้โครงสร้างคาร์บอนแบบอื่นๆ เช่น แกรไฟต์และ amorphous carbon ยัง สามารถถูกพบได้ เป็นที่น่าสังเกตว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนที่พบในผลิตภัณฑ์จะมีความ เข้มข้นมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์จากการวิเคราะห์ด้วย TEM ในหลายๆ ตำแหน่ง ในขณะที่ อนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะจะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และ amorphous carbon เป็นส่วน ใหญ่ และความเข้มข้นของ CNPs ในผลิตภัณฑ์ส่วนนี้จะมีค่าน้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วน



ผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนด อนุภาคส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยแกรไฟต์และ disordered carbon และจะไม่พบ CNPs ในผลิตภัณฑ์ส่วนนี้

### 5.1.2.3 อัตราการผลิตและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.14a ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอน (n) สูงขึ้น อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์รวมและอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 6 เมื่อผ่านจุดนี้ไป อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์จะมีค่าลดลง ส่วนอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณที่สูงและจำนวนอะตอมคาร์บอนในแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.14b จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าผลได้จะเพิ่มขึ้นจนมีค่าเท่ากับ 10 ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 7 ซึ่งในกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำจะได้ค่าผลได้อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 เท่านั้น จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นว่าค่าผลได้สูงสุดที่ได้จากกรณีของเฮปทานอลจะมีค่าสูงกว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำประมาณ 100 เท่า ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ส่วนหนึ่งว่าแหล่งคาร์บอนหลักในการผลิตอนุภาคนาโนคาร์บอนมาจากอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์



รูปที่ 5.14 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์ต่อ (a) อัตราการเกิดของ

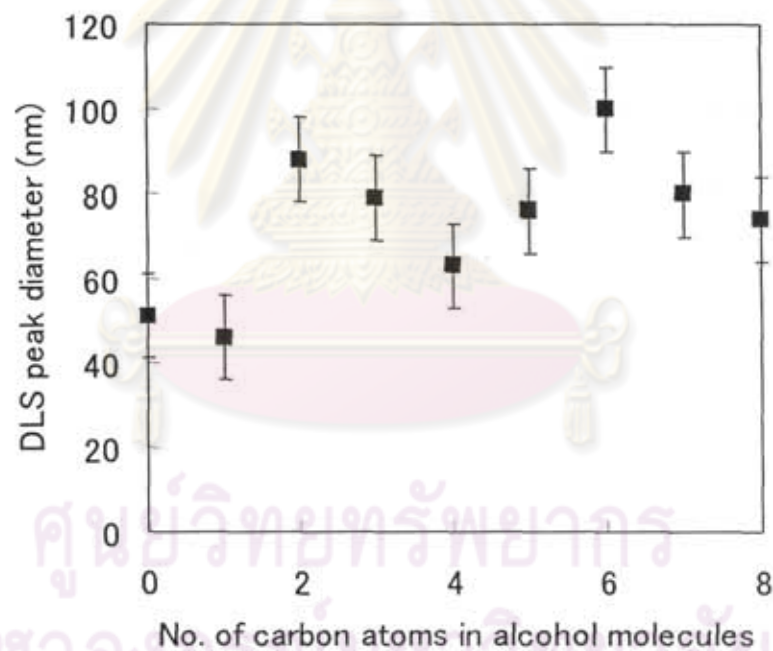
ผลิตภัณฑ์ (b) ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนที่สูง

## จุพาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 5.1.2.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

การกระจายขนาดของอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DLS เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.15 จากรูปแสดงให้เห็นว่าสำหรับทุกกรณีในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์จะได้อนุภาคนาโนที่มีขนาดระหว่าง 40 ถึง 110 นาโนเมตร และเป็นที่น่าสังเกตว่าการปล่อย

อาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์จะได้อนุภาคนาโนคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่กว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ โดยสามารถสันนิษฐานได้ว่าค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของ MW-CNTs ต่ออนุภาคนาโนคาร์บอนชนิดอื่นที่ได้จากกรณีของแอลกอฮอล์จะมีค่ามากกว่าในกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับภาพถ่ายจากไมโครสโคป ทั้งนี้เนื่องจากการที่ความเข้มข้นที่สูงของคาร์บอนในของเหลวจะทำให้มีคาร์บอนเข้ามาเสริมในการฟอร์มตัวของอนุภาคอย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์นาโนที่มี aspect ratio สูง

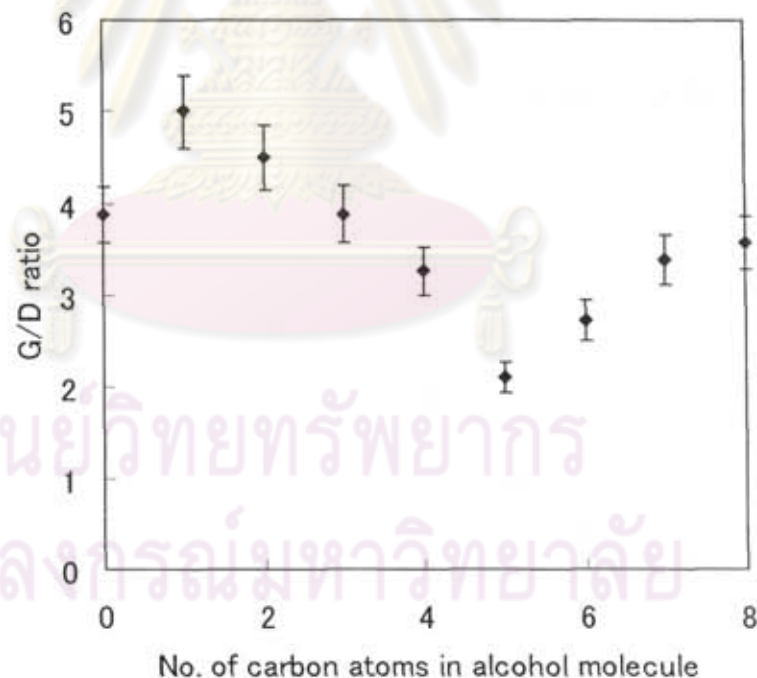


รูปที่ 5.15 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์ต่อค่าการกระจายขนาด

ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด

### 5.1.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

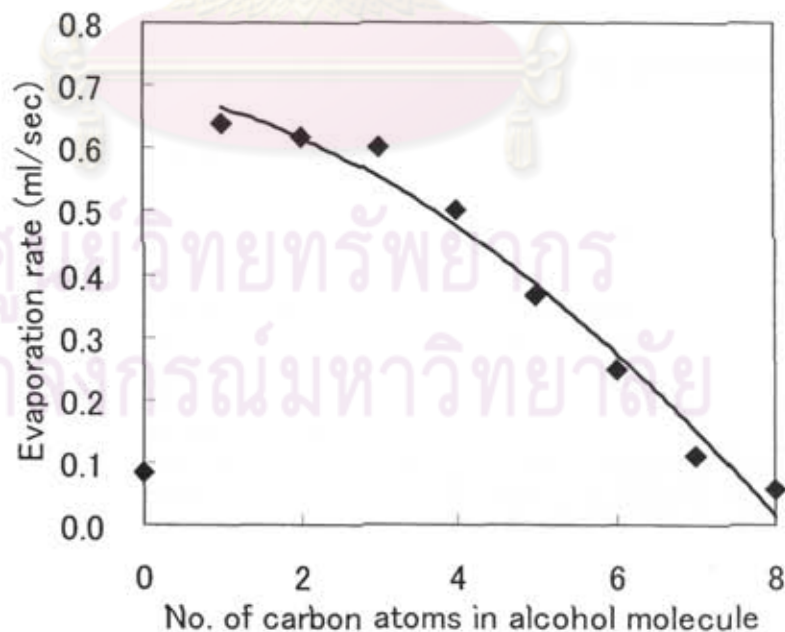
อัตราส่วนของ G/D ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.16 จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น อัตราส่วนของ G/D จะลดลงจนถึงที่  $m = 5$  เมื่อผ่านจุดนี้ไปค่าอัตราส่วนจะมีค่าเพิ่มขึ้น จากผลที่ได้จะเห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอน และอนุภาคชนิดอื่น เช่น แกรไฟต์และ amorphous carbon จากการที่แนวโน้มของกราฟเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.16 น่าจะเป็นเพราะว่าความแตกต่างด้านความเข้มข้นของอนุภาคที่ไม่ใช่อนุภาคนาโนทั้งนี้ต้องมีการวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่นเพื่อยืนยันต่อไป



รูปที่ 5.16 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์ต่ออัตราส่วนของ G/D ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

### 5.1.2.6 อัตราการระเหยของของเหลว

จากการศึกษาในกรณีของเฮปทานอล ( $m=7$ ) น้ำหนักของแก๊สอินทรีย์ที่ใช้ไปและ น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.01 และ 0.4 กรัม ตามลำดับ นั้นหมายความว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นใช้แหล่งคาร์บอนจากเฮปทานอลประมาณ 0.39 กรัม แต่ในการทดลองพบว่า มีปริมาณของเฮปทานอลที่หายไปคิดเป็นน้ำหนัก 16.1 กรัม ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเฮปทานอลที่หายไปส่วนใหญ่เนื่องมาจากการระเหยโดยความร้อนที่เกิดขึ้นมาจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าเช่นเดียวกับกรณีของสารผสมระหว่าง แอลกอฮอล์กับน้ำ จากรูปที่ 5.17 แสดงถึงอัตราการระเหยของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด ระหว่างการทดลอง ซึ่งจะพบว่าอัตราการระเหยของแอลกอฮอล์มีค่าน้อยลงเมื่อจำนวน อะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้น จะมีแรงวนเดอร์วาลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานความร้อนในการระเหยมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.17 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์ต่ออัตราการระเหยของ

แอลกอฮอล์ระหว่างการปล่อยอาร์คไฟฟ้า

### 5.1.3 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในอัลเคน ( $C_mH_{2m+2}$ , $m=6-7$ )

#### 5.1.3.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

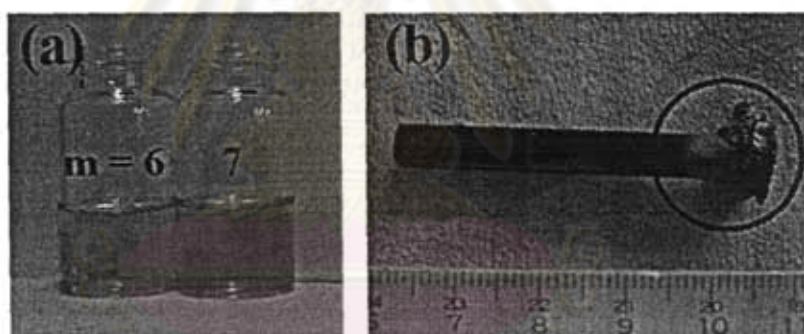
ในส่วนนี้อัลเคนถูกใช้เพื่อเป็นของเหลวสำหรับการทดลอง ซึ่งคาดหวังว่าอัลเคนจะให้ผลดีกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ เนื่องจากโมเลกุลของอัลเคนจะไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอันเนื่องมาจากออกซิเจน โดยคาดว่าน่าจะได้ค่าผลได้ที่สูงขึ้น โดยอัลเคนที่ใช้จะมีมวลโมเลกุลค่อนข้างสูง ( $C_mH_{2m+2}$ ,  $m=6,7$ ) ทั้งนี้เนื่องจากว่า  $C_mH_{2m+2}$  ( $m=1-4$ ) มีสถานะเป็นก๊าซที่สภาวะปกติและความดันไอของ  $C_5H_{12}$  มีค่าสูง ซึ่งก็เป็นการยากที่จะรักษาอาร์คพลาสมาให้เสถียร โดยปรากฏการณ์ที่สังเกตได้หลังจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในอัลเคนเป็นดังแสดงในตารางที่ 5.4 ซึ่งจะเห็นว่าอาร์คพลาสมาในทุกกรณีมีความเสถียร

ตารางที่ 5.4 อาร์คพลาสมาและของเหลวที่เหลือหลังการทดลองในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในอัลเคน โดยเปลี่ยนจำนวนอะตอมคาร์บอน

Substances	Alkane	
	1	2
Number of carbon atoms In molecule (m)	1	2
1. Arc plasma	OO	OO
2. Residual liquid color	yellow	dark yellow

Note: OO = very stable

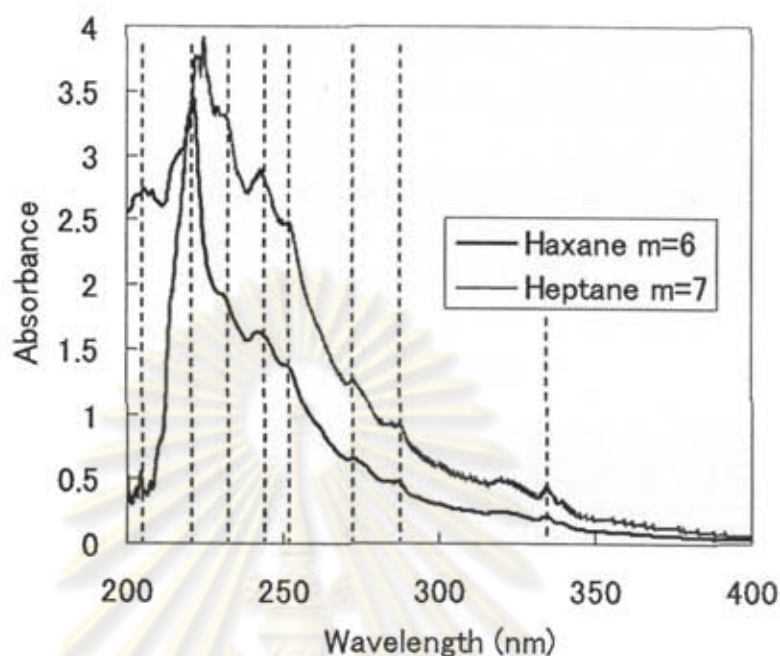
นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์พลอยได้อินทรีย์หลายชนิดยังสามารถพบได้ในของเหลวที่เหลือหลังจากการทดลอง โดยจะสามารถสังเกตได้จากสีของของเหลวดังแสดงในตารางที่ 5.4 และรูปที่ 5.18 (a) เมื่อการปล่อยอาร์คไฟฟ้าหยุดลง อนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดจะสามารถพบได้เป็นดังรูปที่ 5.18 (b) ซึ่งคล้ายกับในกรณีของแอลกอฮอล์ จากผลการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS ของของเหลวที่เหลือจากการทดลองด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในอัลเคนเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.19 โดยจากรูปจะเห็นได้ว่า ผลิตภัณฑ์พลอยได้ส่วนใหญ่ในกรณีของอัลเคนจะมีองค์ประกอบเหมือนกัน แต่จะแตกต่างกันในด้านปริมาณ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของอัลเคน



รูปที่ 5.18 (a) สีของของเหลวที่เหลือหลังจากการอาร์คในกรณีของอัลเคน ( $C_mH_{2m+2}$ ) และ

(b) อนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแอโนดในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในเฮปเทน ( $m=7$ )

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



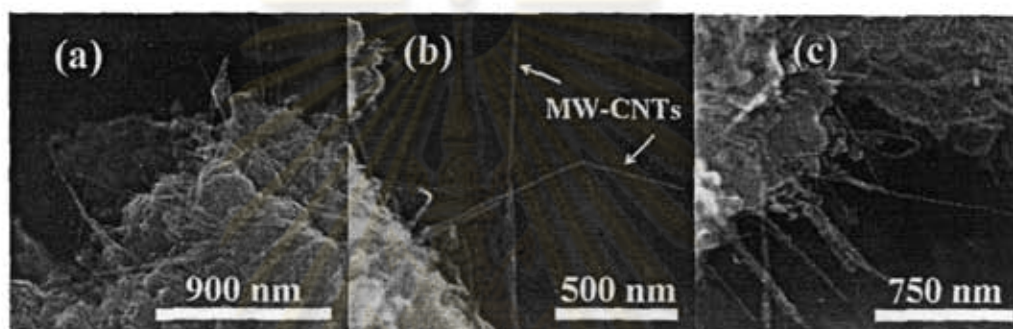
รูปที่ 5.19 การวิเคราะห์ด้วย UV-VIS ของของเหลวที่เหลือหลังการทดลองในกรณีของอัลเคน

#### 5.1.3.2 ภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง

ภาพถ่าย FESEM ในรูปที่ 5.20 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในอัลเคนจะประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอน อาทิ เช่น MW-CNTs และ multi-walled CNPs ซึ่งจะเหมือนกับกรณีของแอลกอฮอล์ โดย MW-CNTs ที่ได้จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 นาโนเมตร และความยาวตั้งแต่ 500 นาโนเมตรถึง 1 ไมครอน ในขณะที่ shelled particles จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 20-70 นาโนเมตร โดยอนุภาคเหล่านี้จะมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 50-60% โดยการวิเคราะห์ในหลายๆ ตำแหน่งบนตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถพบคาร์บอนในรูปแบบอื่นด้วย อาทิ เช่น แกรไฟต์ amorphous carbons



สำหรับอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ อนุภาคส่วนใหญ่จะประกอบด้วยแกรไฟต์และ amorphous carbons แต่อย่างไรก็ตาม multi-shelled CNPs ก็สามารถพบได้ในความบริสุทธิ์ที่น้อยกว่า 5% และทำยที่สุดผลิตภัณฑ์หลักที่พบในอนุภาคที่เกาะที่ปลายหัวคาโทด คือ แกรไฟต์และ disordered carbon ในขณะที่จะไม่พบอนุภาคนาโนคาร์บอนเลย เหมือนกับกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์



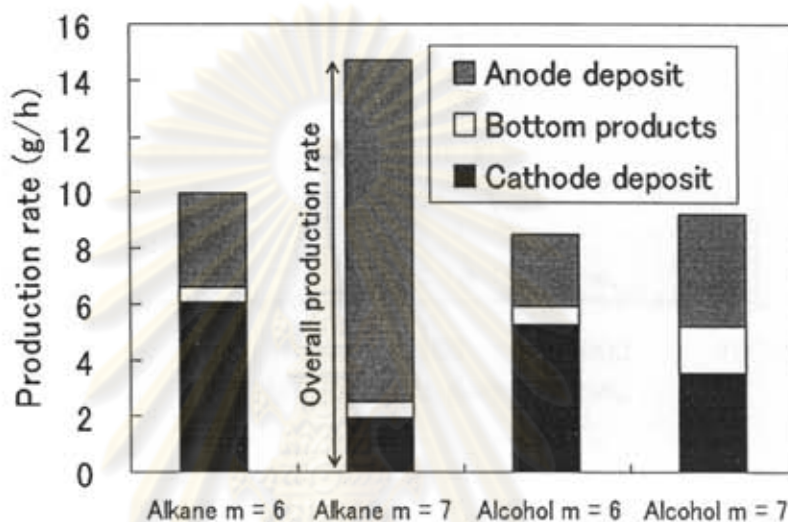
รูปที่ 5.20 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคที่เกาะที่ปลายหัวคาโทด ในกรณีของ

(a) เฮกเซน ( $m=6$ ) 100%, (b-c) เฮปเทน ( $m=7$ ) 100%

### 5.1.3.3 อัตราการเกิดและค่าผลได้

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.21 จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่ออัลเคนถูกใช้เป็นของเหลวในการอาร์ค อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์รวมมีค่าสูงกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากว่า ออกซิเจนในโมเลกุลของแอลกอฮอล์สามารถเป็นตัวออกซิไดซ์ได้ ซึ่งสามารถช่วยลดอัตราการเกิดของ amorphous carbon ในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ [34] สำหรับค่าผลได้ของการเกิดอนุภาคที่เกาะที่ปลายหัวคาโทด ค่าผลได้ในกรณีของเฮกเซน ( $m=6$ ) และเฮปเทน ( $m=7$ ) คือ 2.7 และ 1.3 ตามลำดับ ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโน

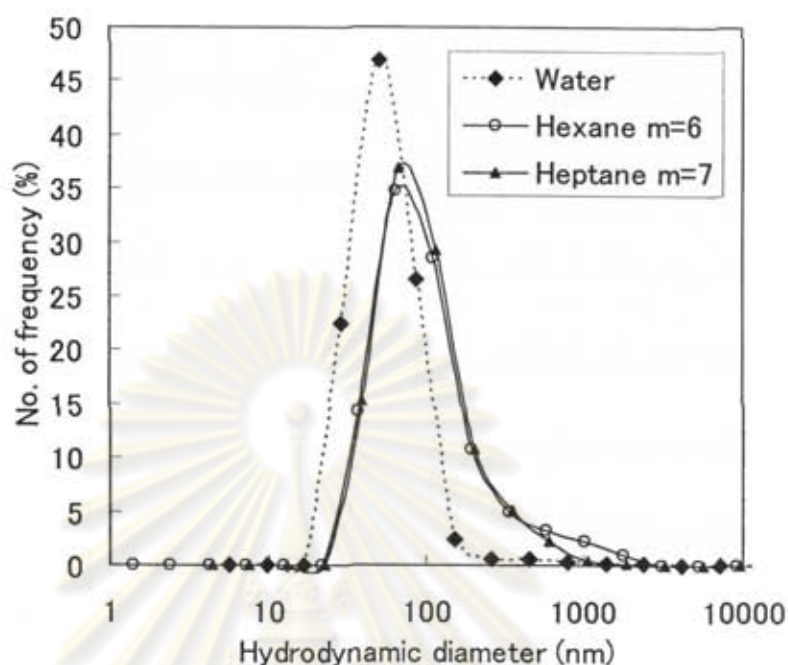
คาร์บอนในกรณีของแอลกอฮอล์จะสูงกว่ากรณีของอัลเคน นอกจากนี้ ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเดียวกัน ค่าผลได้ของอนุภาคนาโนคาร์บอนในกรณีของอัลเคนจะมีค่าต่ำกว่ากรณีของแอลกอฮอล์ ทั้งนี้เนื่องจากผลของออกซิเจนดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น



รูปที่ 5.21 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของอัลเคนต่ออัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์เปรียบเทียบกับกรณีของแอลกอฮอล์

#### 5.1.3.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

ขนาดโดยเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณสูง ซึ่งวิเคราะห์โดยเครื่อง DLS เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.22



รูปที่ 5.22 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของอัลเคนต่อค่าการกระจายขนาด  
ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด

จากรูปที่ 5.22 แสดงให้เห็นว่าค่า hydrodynamic diameter ในกรณีของเฮกเซน (m=6) เฮปเทน (m=7) และกรณีของน้ำมีค่าเท่ากับ 70 68 และ 51 ตามลำดับ จากผลที่ได้จะเห็นว่า ค่าขนาดโดยเฉลี่ยในกรณีของอัลเคนจะมีค่าสูงกว่ากรณีของน้ำ ทั้งนี้เนื่องจากการที่ความเข้มข้นที่สูงของคาร์บอนในของเหลวจะทำให้มีคาร์บอนเข้ามาเสริมในการฟอร์มตัวของอนุภาคอย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์นาโนที่มี aspect ratio สูงเป็นปริมาณมากตามไปด้วย ซึ่งก็เป็นเช่นเดียวกับกรณีของแอลกอฮอล์

#### 5.1.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยรามานพบว่า อัตราส่วนของ G/D ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในกรณีของเฮกเซนและเฮปเทนมีค่าประมาณ 1 ถึง 1.2 อัตราส่วนของ G/D ในกรณีนี้จะมีค่าต่ำกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเดียวกัน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนมีค่าประมาณ 50-60% ซึ่งผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นจะประกอบไปด้วยแกรไฟต์ amorphous carbon nanoclusters และ disordered carbon โดยในบรรดาผลิตภัณฑ์ทั้งหมดนี้ ปริมาณของ disordered carbon จะมีค่าสูงกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ส่งผลให้ในการวิเคราะห์ด้วยรามานนั้นจะได้พีคของ D-band ที่สูงตามไปด้วย

#### 5.1.3.6 อัตราการระเหยของของเหลว

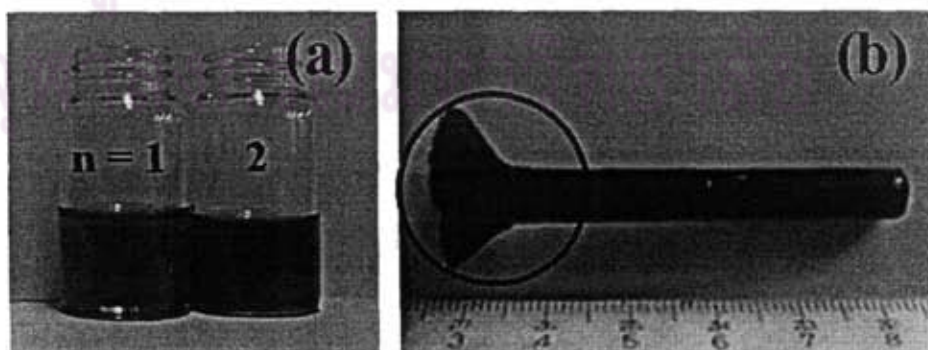
อัตราการระเหยของของเหลวในกรณีของเฮกเซน ( $m=6$ ) เฮปเทน ( $m=7$ ) เฮกซานอล ( $m=6$ ) และเฮปทานอล ( $m=7$ ) มีค่าเท่ากับ 6,000 4,500 890 และ 400 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการระเหยจะมีค่าต่ำลงเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้อัตราการระเหยในกรณีของอัลเคนจะสูงกว่าในกรณีของแอลกอฮอล์ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน ทั้งนี้เนื่องจากว่าโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะมีแรงระหว่างพันธะ คือ แรงวันเดอร์วาลที่บริเวณหมู่ฮัลคิล และมีพันธะไฮโดรเจนที่หมู่ไฮดรอกซิล ในขณะที่โมเลกุลของอัลเคนจะยึดเหนี่ยวด้วยแรงวันเดอร์วาลเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงทำให้ต้องใช้พลังงานมากกว่าในการที่จะทำให้แอลกอฮอล์ระเหยได้

#### 5.1.4 ผลของสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ , $n=1,2$ )

##### 5.1.4.1 ปฏิกิริยาที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

ในส่วนนี้สารประกอบอะโรแมติกได้ถูกใช้เป็นของเหลวสำหรับการอาร์ค ทั้งนี้เนื่องจากในโมเลกุลของสารเหล่านี้ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ อันจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้น รวมทั้งอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อไฮโดรเจนที่สูงกว่าอัลเคนที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน ซึ่งคาดหวังว่าน่าจะมีแหล่งคาร์บอนเสริมจ่ายให้กับระบบที่ตึกกว่ากรณีของอัลเคน นอกจากนี้ยังมีพันธะคู่ภายในวงแหวนเบนซีนซึ่งน่าจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่ากรณีที่มีพันธะเดี่ยวเพียงอย่างเดียว ดังนั้นสารประกอบอะโรแมติกที่มีสูตรโครงสร้าง  $C_6H_6-C_nH_{2n}$  อาทิเช่น โทลูอีน ( $n=1$ ) และเอทิลเบนซีน ( $n=2$ ) จึงถูกใช้เพื่อการทดลองนี้

ในระหว่างการทดลอง อาร์คพลาสมาจะไม่เสถียรเหมือนกับกรณีของเหลวอินทรีย์ชนิดอื่น และจะสามารถสังเกตเห็นกลุ่มควันสีขาวจำนวนมากลอยอยู่เหนือผิวหน้าของของเหลว จากผลการทดลองที่ได้สามารถสันนิษฐานได้ว่า วงแหวนเบนซีนในโมเลกุลเหล่านี้สามารถมีผลในการยับยั้งความเสถียรของอาร์คพลาสมาได้

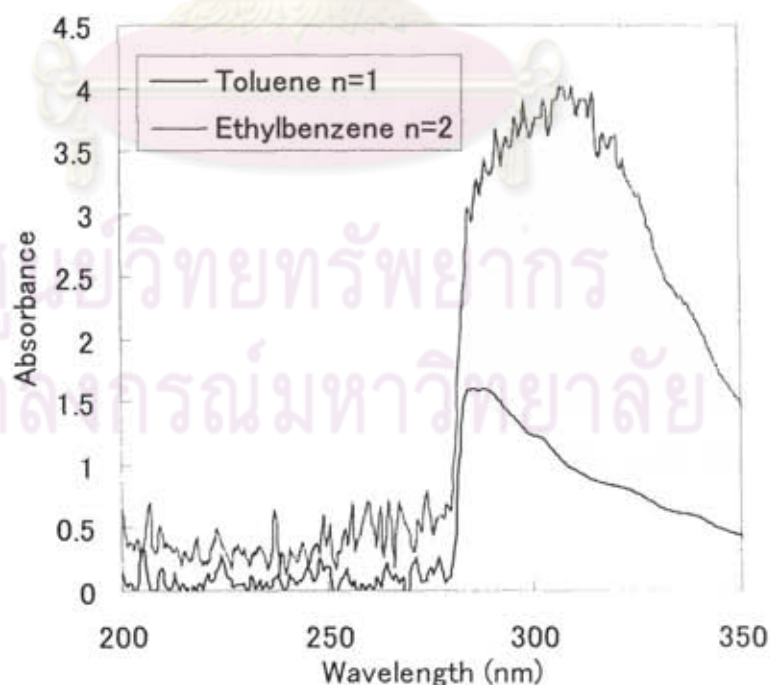


รูปที่ 5.23 (a) สีของของเหลวหลังการทดลองด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารประกอบอะโรแมติก

( $C_6H_6CH_2$ ) และ (b) แท่งเอาโนดหลังจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในโทลูอีน ( $n=1$ )

หลังจากการทดลองพบว่าจะมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นอยู่ 3 ชนิดเช่นเดียวกับกรณีของ แอลกอฮอล์และอัลเคน เป็นที่น่าสังเกตว่าอนุภาคที่เกาะปลายโซ่แอลโนจะมีลักษณะ คล้ายรูปขามดังแสดงในรูปที่ 5.23 (b) โดยอนุภาคที่เกาะปลายโซ่แอลโนแบบนี้จะพบใน กรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในเบนซินด้วย ซึ่งได้รายงานไว้โดย N. Sano [12]

นอกจากนี้สีของของเหลวที่เหลือหลังการทดลองจะเปลี่ยนเป็นสีดำสนิท เนื่อง จากมีอนุภาคของคาร์บอนกระจายตัวอยู่ทั่วของเหลว แต่เมื่อร่อนกระทั่งอนุภาคเหล่านี้ ตกตะกอน สีของของเหลวในกรณีของโทลูอินและเอทิลเบนซินจะเปลี่ยนเป็นสีแดงและ น้ำตาล ตามลำดับ ซึ่งเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.23 (a) ส่วนการวัดการดูดซับแสงด้วยเครื่อง UV-VIS นั้น รูปที่ 5.24 ได้แสดงให้เห็นว่ามีสารอินทรีย์พลอยได้ (byproducts) ซึ่งเป็นคน ละชนิดกับกรณีของแอลกอฮอล์และอัลเคนเกิดขึ้นด้วยในของเหลว



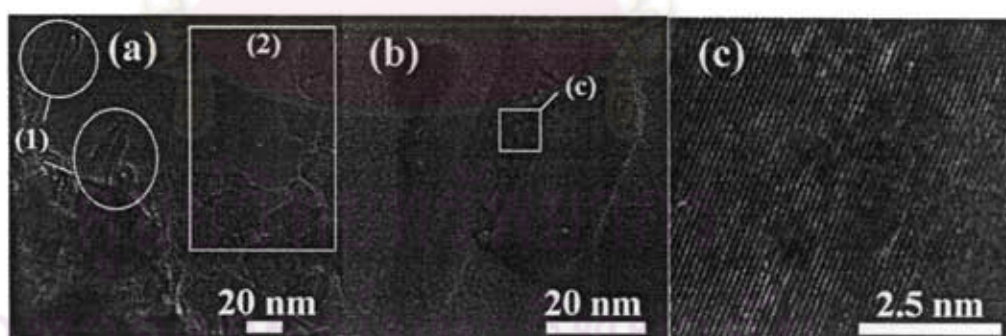
รูปที่ 5.24 แสดงการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS กับของเหลวที่เหลือหลังการทดลอง

ในกรณีของสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_5CH_2$ ,  $n=1-2$ )

#### 5.1.4.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารประกอบอะโรแมติกเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.25 จากรูปจะเห็นได้ว่าในอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทดจะประกอบด้วย MW-CNTs และ multi-shelled CNPs (ดังแสดงในรูปที่ 5.25 (a1)) amorphous carbon (รูปที่ 5.25 (a2)), และ disordered carbons ทั้งในกรณีของโทลูอีน ( $n=1$ ) และเอทิลเบนซีน ( $n=2$ ) โดยจะพบว่า disordered carbon จะมีปริมาณมากที่สุด ในบรรดาผลิตภัณฑ์ทั้งหมด จากการวิเคราะห์ด้วย TEM พบว่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนน่าจะมีค่าต่ำกว่า 10 เปอร์เซ็นต์

ส่วนในอนุภาคที่จมใต้ภาชนะและอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแอโนด จะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และ disordered carbons โดยที่จะไม่พบอนุภาคนาโนคาร์บอนเลย



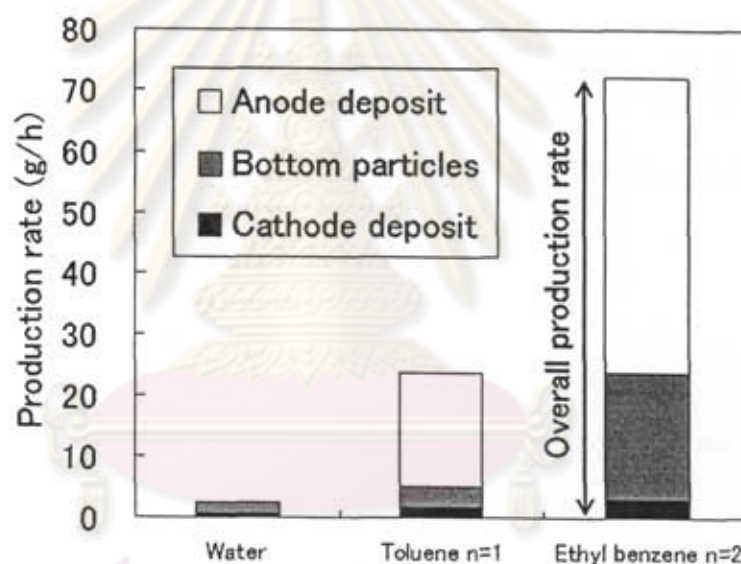
รูปที่ 5.25 ภาพถ่าย TEM ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในโทลูอีน (อนุภาคที่ปลายขั้วคาโทด)

(a) ภาพถ่ายโดยรวมของผลิตภัณฑ์, (b) MW-CNTs กับ shell-particles และ

(c) ภาพขยายของชั้นแกรไฟต์ในรูป (b)

#### 5.1.4.3 อัตราการผลิตและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.26 ซึ่งจะเห็นได้ว่าในกรณีของสารอะโรแมติก ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ คือ อนุภาคที่เกาะปลายขั้วแอโนดซึ่งจะประกอบไปด้วยแกรไฟต์ โครงสร้าง amorphous และ disordered carbon ในปริมาณที่สูง โดยที่อนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะจะพบมากเป็นลำดับถัดมา และอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดจะพบน้อยที่สุด



รูปที่ 5.26 ผลของสารประกอบอะโรแมติกต่ออัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์

จากรูปที่ 5.26 จะเห็นได้ว่าปริมาณของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดจะมีค่าไม่แตกต่างกันมากในแต่ละกรณี และความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ส่วนนี้ก็มีค่าต่ำ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบอะโรแมติกไม่เหมาะสมจะใช้เป็นของเหลวในการอาร์คเพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน



#### 5.1.4.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

ขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DLS ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ โทลูอิน ( $n=1$ ) และเอทิลเบนซีน ( $n=2$ ) มีค่าเท่ากับ 51 102 และ 105 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ที่ได้ก็สอดคล้องกับกรณีของของเหลวอินทรีย์ชนิดอื่นที่ว่า เมื่อมีแหล่งคาร์บอนเสริมจากของเหลว ถ้ายังมีปริมาณมากจะทำให้การฟอร์มตัวของอนุภาคเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์นาโนที่มี aspect ratio สูงกว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมหรือทรงเหลี่ยม นอกจากนี้ยังอาจวิเคราะห์ได้อีกว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย disorder carbon ซึ่งขนาดของอนุภาคเหล่านี้จะใหญ่กว่าอนุภาคนาโนคาร์บอน นั่นก็เป็นเหตุผลว่าทำไมการวิเคราะห์ด้วย DLS ค่าขนาดของอนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่กว่าในกรณีของน้ำ

#### 5.1.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

อัตราส่วนของ G/D ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ โทลูอิน ( $n=1$ ) และเอทิลเบนซีน ( $n=2$ ) มีค่าเท่ากับ 3.9 1.1 และ 0.9 ตามลำดับ จากผลที่ได้จะเห็นได้ว่า D-peak จะมีค่าเพิ่มขึ้นในกรณีของสารประกอบอะโรแมติก ทั้งนี้เนื่องจากในกรณีของสารประกอบอะโรแมติกจะมีความเข้มข้นของ disordered carbon ในผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ซึ่งก็สอดคล้องกับภาพถ่ายจากไมโครสโคปและการกระจายขนาดของอนุภาคดังที่ได้แสดงมาแล้วในข้างต้น

ดังนั้นโดยสรุปแล้ว ในกรณีของของเหลวอินทรีย์ทั้งหมด ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์ได้สรุปไว้ในตารางที่ 5.5 สำหรับในกรณีของเบนซีนบริสุทธิ์จะอาศัยผลการทดลองที่ได้จากรายงานของ N. Sano [12]

ตารางที่ 5.5 ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์

Type of products	Alcohol	Alkane	Aromatics compounds		
			Benzene	Toluene	Ethylbenzene
Cathode deposit	ABC	ABC	BC*	ABC	ABC
Bottom particles	BC	BC	C	C	C
Anode deposit	C	C	C	C	C

A = MW-CNTs

B = multi-shelled CNPs

C = other carbon structures (graphite, amorphous, and disordered carbons)

\* No CNTs were found

จากตารางที่ 5.5 จะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนไม่สามารถพบในผลิตภัณฑ์ที่เกาะที่ปลายแอโนดในทุกกรณีของของเหลวอินทรีย์ สำหรับอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะนั้น อนุภาคนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-shelled particles) สามารถสังเกตได้ในกรณี

ของแอลกอฮอล์และอัลเคนเท่านั้น แต่ว่าจะมีในปริมาณน้อยมาก (น้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์) และไม่สามารถเจือท่อนานาโนคาร์บอนได้

สำหรับอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด อนุภาคนาโนคาร์บอนเช่น MW-CNTs และ multi-shelled CNPs สามารถสังเกตได้ แต่จะไม่พบท่อนานาโนคาร์บอนเฉพาะกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในเบนซินเท่านั้น จากผลที่ได้นี้สามารถยืนยันได้ดีว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์นั้น จะใช้คาร์บอนที่มาจากหมู่อัลคิลเท่านั้น นอกจากนี้ในอนุภาคที่เกาะปลายขั้วคาโทดนั้น ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในกรณีของแอลกอฮอล์และอัลเคนจะมีค่าสูงกว่ากรณีของสารประกอบอะโรแมติก โดยจากการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่าย TEM ในหลายๆ ตำแหน่งนั้น พบว่าความเข้มข้นในกรณีของแอลกอฮอล์และอัลเคนจะมีค่าประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ในกรณีของสารประกอบอะโรแมติกจะมีค่าน้อยกว่า 30 เปอร์เซ็นต์

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 5.1.5 ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน)

#### 5.1.5.1 ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

ในการทดลองส่วนที่ผ่านมา ของเหลวอินทรีย์บริสุทธิ์จะถูกใช้เพื่อเป็นของเหลวในการอาร์คและเป็นแหล่งคาร์บอนเสริมให้กับระบบ นอกเหนือจากแท่งอิเล็กโทรดเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตาม ปรากฏการณ์ที่สังเกตได้ระหว่างการทำอาร์คคือ การเกิดไฟไหม้หรือระเบิดได้ระหว่างการทดลอง ดังนั้นในส่วนนี้ สารลดแรงตึงผิวจะถูกใช้เพื่อทำให้ของเหลวอินทรีย์และน้ำสามารถผสมเข้ากันได้ และทำให้ระบบมีความดันไอของสารอินทรีย์ที่ต่ำลง เพื่อเป็นแนวทางใหม่ในการปรับปรุงระบบให้มีความปลอดภัยกว่าการใช้ของเหลวอินทรีย์บริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว โดยของเหลวอินทรีย์ที่ใช้ คือ เฮกเซน ( $C_6H_{14}$ ) ทั้งนี้เนื่องจากเฮกเซนมีความดันไอที่สูงกว่าแอลกอฮอล์และสารอะโรแมติกที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน นอกจากนี้เฮกเซนยังไม่ละลายน้ำ ซึ่งจะทำให้เห็นผลของสารลดแรงตึงผิวได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น สำหรับสารลดแรงตึงผิวจะเลือกใช้โมโนโอเลอิน (monoolein,  $C_{17}H_{35}COO-CH_2CH(OH)CH_2OH$ ) ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวนี้เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภท non-ionic ซึ่งจะทำให้ไม่มีผลของแรงทางไฟฟ้าต่อคาร์บอนเรดิคัลในบริเวณอาร์คพลาสมา

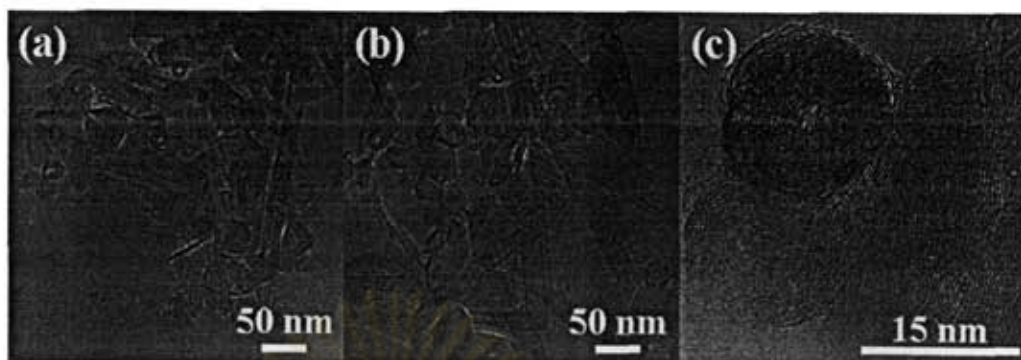
ในระหว่างการทดลองจะพบว่าอาร์คพลาสมาจะมีความเสถียรมาก ของเหลวก่อนการทดลองจะมีสีขาวขุ่นและจะใสขึ้นเมื่อเริ่มปล่อยอาร์คไฟฟ้าลงไป หลังจากเสร็จสิ้นการทดลองจะพบผลิตภัณฑ์อยู่ 2 ชนิด โดยชนิดแรกคืออนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด (cathode deposit) และอีกชนิดหนึ่งคือ อนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ (bottom product) แต่จากกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำนั้น จะสามารถพบอนุภาคที่ลอยอยู่บนน้ำได้

ด้วย จากปรากฏการณ์เหล่านี้สามารถสันนิษฐานได้ว่าสารลดแรงตึงผิวสามารถช่วยลดความหนาแน่นของของเหลวในระบบได้ ทำให้ไม่มีอนุภาคที่ลอยอยู่เหนือน้ำเลย

#### 5.1.5.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ผลิตภัณฑ์ที่พบจะมีเพียงอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด และอนุภาคที่จมได้ ภาชนะเท่านั้น ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.27 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนหลายชนิด เช่น อนุภาคนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-shelled particles) กับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MW-CNTs) และอนุภาคนาโนคาร์บอนรูปหัวหอม (carbon nanooonion) สามารถสังเคราะห์ได้ โดยจะพบว่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนเหล่านี้มีค่ามากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์

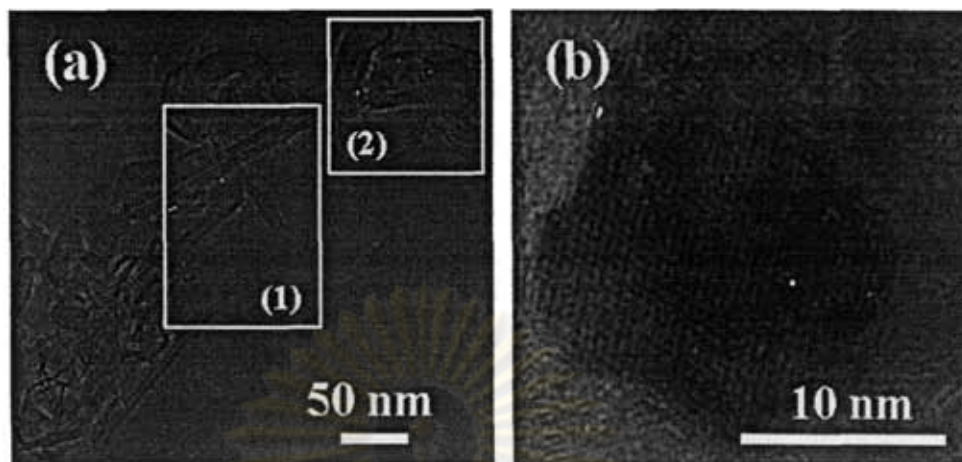
จากรูปที่ 5.27 (a-b) แสดงให้เห็นถึงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่พบในอนุภาคที่เกาะปลายขั้วคาโทดและรูปที่ 5.27 (c) แสดงถึงภาพขยายของอนุภาคนาโนคาร์บอนรูปหัวหอม ซึ่งประกอบไปด้วยชั้นแกรไฟต์มากกว่า 20 ชั้น ซึ่งพบในอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด ในบรรดาอนุภาคนาโนคาร์บอนที่พบทั้งหมด ปริมาณของ multi-shelled CNPs จะมากกว่า MW-CNTs และอนุภาคนาโนคาร์บอนรูปหัวหอม (carbon nano-onion) ตามลำดับ นอกจากนี้ amorphous carbon รวมทั้งแกรไฟต์สามารถพบได้ในอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดด้วย แต่จะมีปริมาณที่น้อยมาก



รูปที่ 5.27 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่เกาะปลายหัวคาโทดที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในระบบของสารลดแรงตึงผิว (a-b) ปริมาณโมโนโอเลอิน 0.3 กรัม และ (c) ปริมาณโมโนโอเลอิน 3 กรัม

สำหรับอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ ภาพถ่าย TEM เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.28 (a) ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีอนุภาคหลายชนิดเกิดขึ้น ในสไลด์เลียม-1 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคนาโนคาร์บอน เช่น multi-shelled CNPs และ MW-CNTs ในความเข้มข้นประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์เมื่อใช้ปริมาณโมโนโอเลอิน 0.003 กรัม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโมโนโอเลอินไปถึง 3 กรัม ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะลดลงจนเหลือ 10 เปอร์เซ็นต์ ส่วนในสไลด์เลียม-2 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ประกอบไปด้วยแกรไฟต์และ disordered carbon เป็นส่วนใหญ่ และสุดท้าย ในรูปที่ 5.28 (b) จะแสดงให้เห็นถึงภาพขยายของชั้นแกรไฟต์ในสองมิติ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

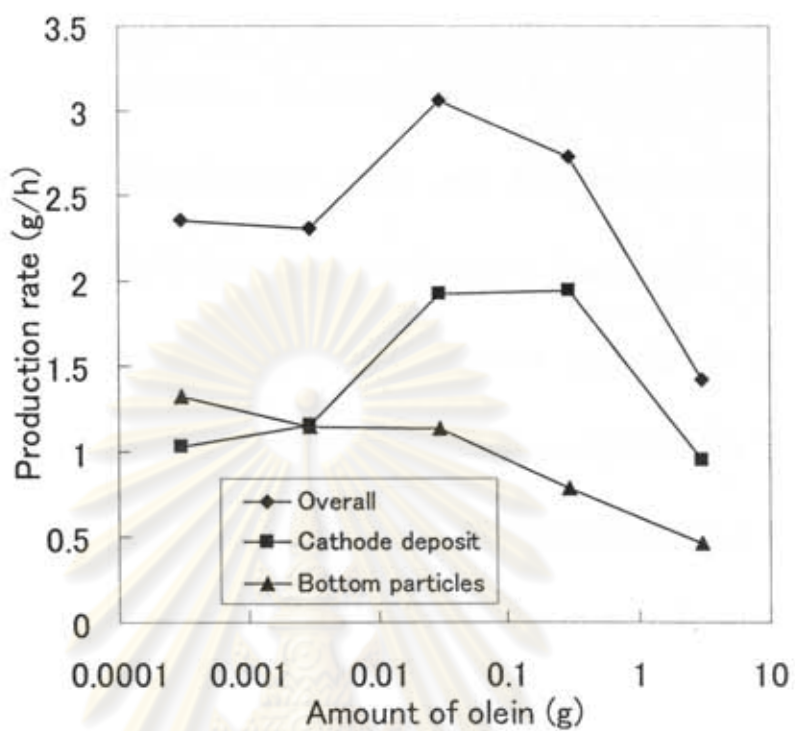


รูปที่ 5.28 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่เกาะปลายชั่วคราวที่ได้อาจจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในระบบของสารลดแรงตึงผิว (a) ปริมาณโมโนโอเลอิน 0.003 กรัม และ (b) ปริมาณโมโนโอเลอิน 3 กรัม

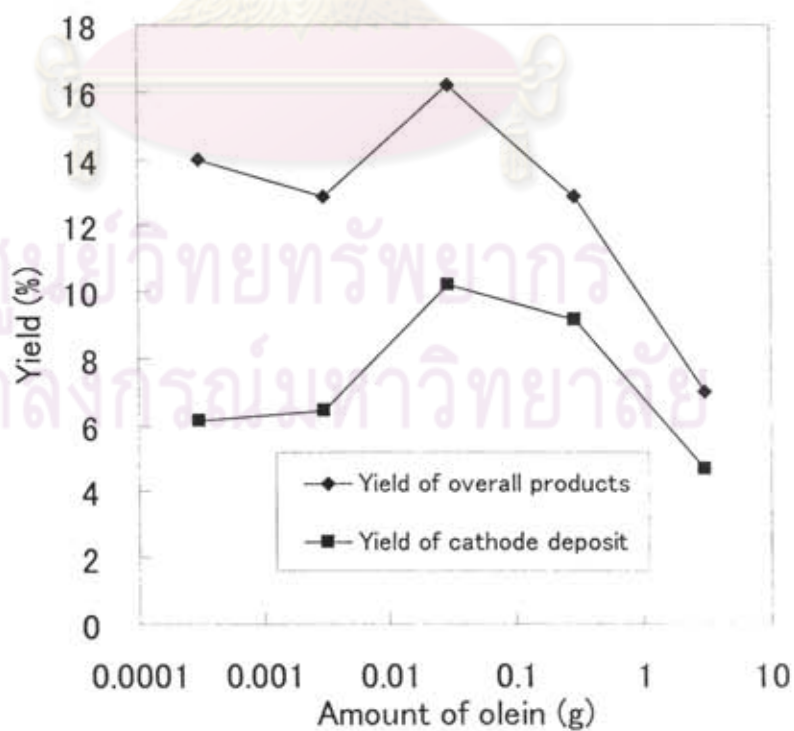
#### 5.1.5.3 อัตราการผลิตและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.29 ในรูปความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใส่เข้าไป จากรูปจะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดของอนุภาคที่ปลายชั่วคราวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของโมโนโอเลอินเพิ่มขึ้นในช่วงที่ต้องใช้ความเข้มข้นของโมโนโอเลอินน้อยมากๆ (น้อยกว่า 0.01 กรัม) และอัตราการเกิดจะสูงที่สุดที่ปริมาณโมโนโอเลอินเท่ากับ 0.3 กรัม เมื่อผ่านจุดนี้ไปอัตราการเกิดจะลดลงเมื่อปริมาณของโมโนโอเลอินเพิ่มขึ้น

สำหรับอนุภาคที่จมได้ภาชนะนั้น อัตราการเกิดจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น โดยที่อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์รวมนั้นจะสูงที่สุดที่ปริมาณโมโนโอเลอินเท่ากับ 0.03 กรัม หลังจากจุดนี้ไปอัตราการเกิดจะลดลงเมื่อปริมาณของโมโนโอเลอินเพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.29 ผลของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน) ต่ออัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์



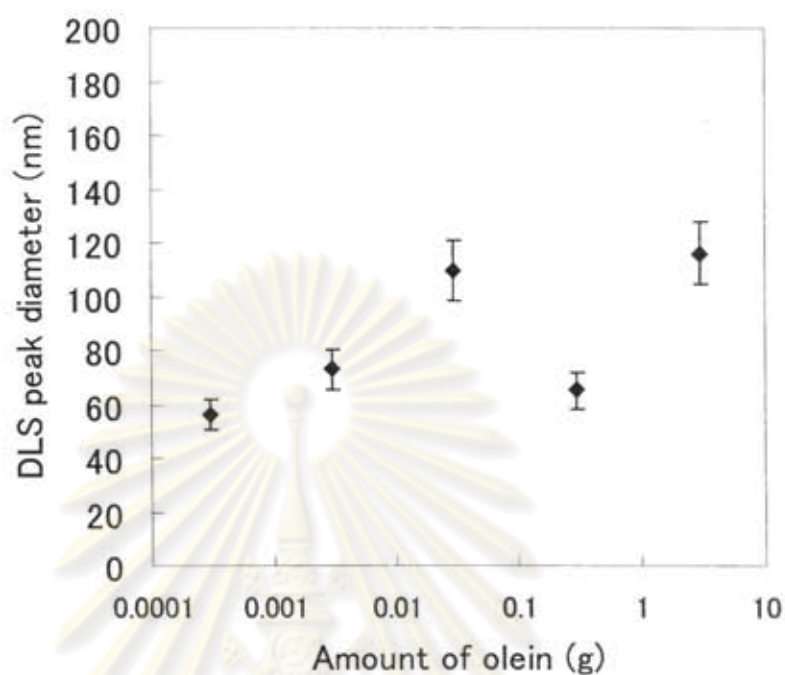
รูปที่ 5.30 ผลของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน) ต่อค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์



ค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์รวมและอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแคโทดที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณสูงเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.30 โดยสมมติว่าที่สภาวะที่มีปริมาณของโมโนโอเลอิน 0.0001 กรัม มีลักษณะเหมือนกับการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำเนื่องจากปริมาณของเฮกเซนจะเจือจางมาก โดยจากรูปที่ 5.30 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ในช่วงปริมาณของโมโนโอเลอินระหว่าง 0.01 ถึง 0.1 กรัม ค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์จะมีค่าสูงกว่าในกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ นอกจากนี้ค่าผลได้ (yield) ของทั้งสองกรณีจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่ปริมาณโมโนโอเลอินประมาณ 0.03 กรัม จากผลที่ได้สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณของโมโนโอเลอินที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนอยู่ในช่วงระหว่าง 0.01 ถึง 0.1 กรัม

#### 5.1.5.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

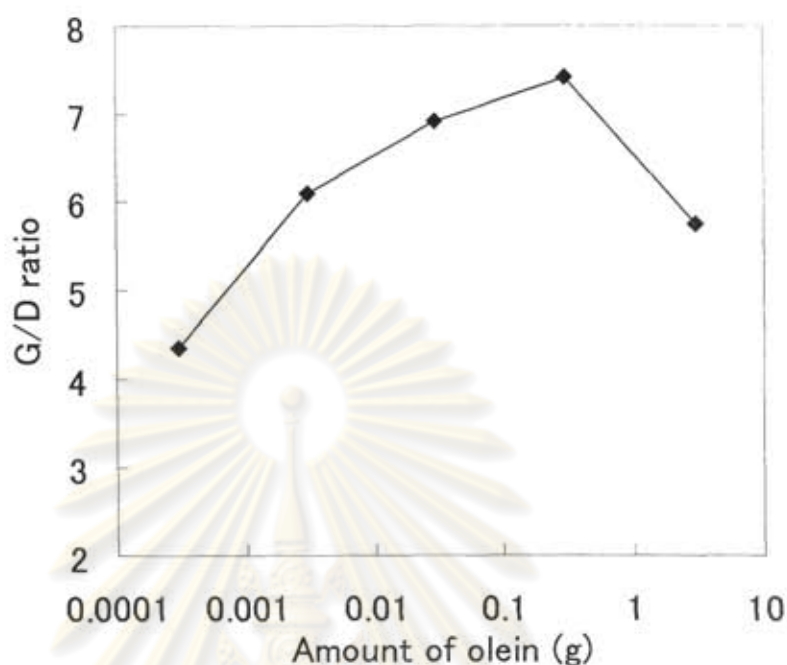
การกระจายขนาดของผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนในปริมาณสูงที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DLS เป็นดังแสดงในรูป 5.31 จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่า hydrodynamic diameter ของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 50 ถึง 130 นาโนเมตร ซึ่งจะสูงกว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำธรรมดา จากผลที่ได้สามารถสันนิษฐานได้ว่าสารลดแรงตึงผิวจะช่วยในการจับโมเลกุลของสารอินทรีย์ให้สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำได้ ส่งผลให้มีแหล่งคาร์บอนเสริมในระบบ โดยแหล่งคาร์บอนเสริมนี้ไม่ได้มาจากโมเลกุลของสารอินทรีย์เท่านั้น แต่ยังมาจากโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเองอีกด้วย ด้วยเหตุนี้ผลิตภัณฑ์นาโนที่มี aspect ratio สูงจึงเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องในระบบนี้



รูปที่ 5.31 ผลของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน) ต่อค่าการกระจายขนาด  
ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายข้าวคั่วทอด

#### 5.1.5.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

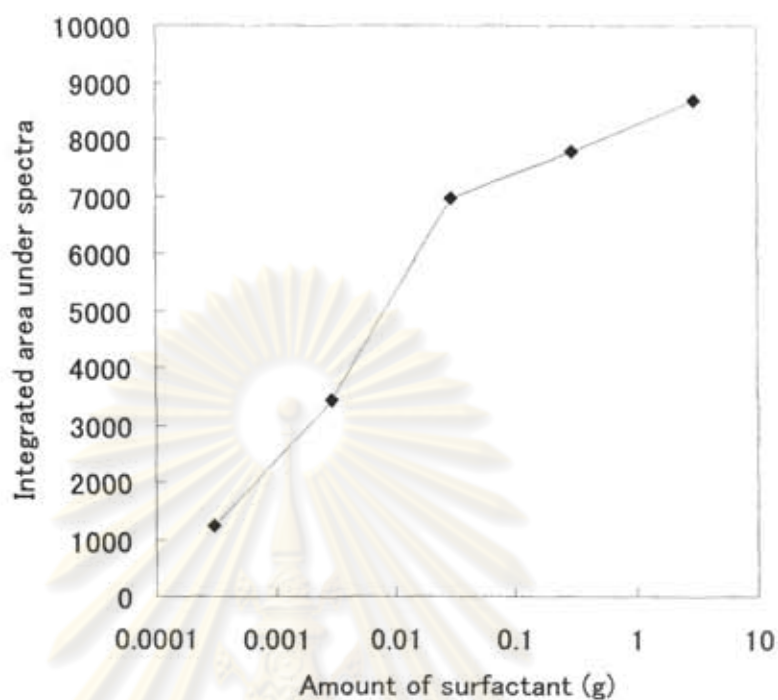
อัตราส่วนของ G/D ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในกรณีนี้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.32 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ G/D จะมีค่าสูงที่สุดที่สภาวะปริมาณของโมโนโอเลอิน 0.3 กรัม นอกจากนี้ยังพบว่าค่าอัตราส่วนของ G/D จะมีค่าส่วนใหญ่อยู่ในช่วงระหว่าง 4.3 ถึง 7.5



รูปที่ 5.32 ผลของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน) ต่ออัตราส่วนของ G/D ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายข้าวคั่วทอด

#### 5.1.5.6 การวัดและคำนวณค่าความดันไอของของเหลวที่ใช้ในการอาร์ค

ความดันไอของสารอินทรีย์ (เฮกเซน) ในของเหลวสามารถประมาณได้โดยการทดลองคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของเฮกเซนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยก๊าซโครมาโตกราฟี (GC) แล้วเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์เฮกเซนบริสุทธิ์ โดยปกติแล้วเป็นที่ทราบกันดีว่าค่าความดันไอของสารใดๆ ในแต่ละอุณหภูมิสามารถคำนวณในทางทฤษฎีได้จาก Antoine laws แต่ในการที่คำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟนี้ ค่าความดันไอที่ได้จะมาจาก การประมาณอย่างหยาบๆ เท่านั้น แต่เพียงเท่านี้ก็สามารถเห็นความสัมพันธ์ของความดันไอกับปริมาณของสารลดแรงตึงผิวได้ ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟของของเฮกเซนในของเหลวที่เตรียมไว้สำหรับทำการอาร์คเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.33



รูปที่ 5.33 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของเฮกเซนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC กับปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้

จากรูปที่ 5.33 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ใต้กราฟของเฮกเซนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ

ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น จากผลที่ได้ยืนยันได้ว่าการใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เพิ่มขึ้น จะทำให้เฮกเซนสามารถถูกจับเข้าไปเป็นเนื้อเดียวในของเหลวที่ใช้ในการ

อาร์คได้มากขึ้น

ตารางที่ 5.6 ผลของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน) ต่อค่าความดันไอของเฮกเซน

Amount of olein (g)	Integrated area	Vapor pressure of n-hexane at 13°C (Pa)
Pure Hexane	13356593.0	11,704.7
3 g	8685.2	7.6
0.3 g	7794.0	6.8
0.03 g	6962.6	6.1
0.003 g	3412.2	3.0
0.0003 g	1236.0	1.1

ความดันไอของเฮกเซนในของเหลวที่ใช้ในการอาร์คสามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 5.6 จากตารางจะเห็นได้ว่าสารลดแรงตึงผิวสามารถช่วยลดความดันไอของเฮกเซนในระบบได้ประมาณ 1,500 ถึง 10,000 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีนี้เฮกเซนเหลวบริสุทธิ์ การที่ทำให้ความดันไอของเฮกเซนลดลงนี้สามารถเป็นทางเลือกใหม่ที่ปลอดภัยกว่าการใช้สารอินทรีย์บริสุทธิ์เป็นของเหลวในการอาร์ค ด้วยเหตุนี้การใช้สารลดแรงตึงผิวในการผสมสารอินทรีย์และน้ำเข้าด้วยกันจึงเป็นแนวทางใหม่ในการช่วยเพิ่มคาร์บอนเสริมเข้าไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (อาร์คพลาสมา) ซึ่งจะช่วยให้ค่าผลได้และอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สูงขึ้น

ตารางที่ 5.7 ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ อัตราการเกิดของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด และความดันไอของเฮกเซน เปรียบเทียบกันเมื่อเฮกเซนบริสุทธิ์ น้ำบริสุทธิ์ และระบบของสารลดแรงตึงผิวเป็นของเหลวในการอาร์ค ตามลำดับ

Condition	CNPs at cathode deposit (%Purity)	Production rate of cathode deposit (g/h)	Vapor pressure of n-hexane at 13 °C (Pa)
Pure n-hexane	>70 %	6.1	11,704.7
Water + n-hexane	70-80%	between 1 and 2	1-8
Pure Water	60-70%	0.8	0

ในตาราง 5.7 จะเปรียบเทียบความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ อัตราการเกิดของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด และความดันไอของเฮกเซน เมื่อเฮกเซนบริสุทธิ์ น้ำบริสุทธิ์ และระบบของสารลดแรงตึงผิวเป็นของเหลวในการอาร์ค ตามลำดับ โดยจะเห็นได้ว่าทั้งกรณีของเฮกเซนบริสุทธิ์และระบบของสารลดแรงตึงผิว ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะมีค่ามากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ซึ่งจะสูงกว่าการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำบริสุทธิ์ นอกจากนี้ อัตราการเกิดของอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดในระบบของสารลดแรงตึงผิวก็มากกว่าในกรณีของน้ำบริสุทธิ์ แต่จะน้อยกว่าในกรณีของเฮกเซนบริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในกรณีเฮกเซนบริสุทธิ์จะสูงกว่าในระบบของสารลดแรงตึงผิว และในกรณีของน้ำบริสุทธิ์จะไม่มีแหล่งคาร์บอนเสริมที่มาจากของเหลวส่งไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเลย จึงได้อัตราการเกิดลดหลั่นเป็นลำดับ ส่วน

ความดันไอของเฮกเซนในกรณีของระบบสารลดแรงตึงผิวจะน้อยกว่ากรณีเฮกเซนบริสุทธิ์  
ดังนั้นระบบไล่อากาศจึงไม่จำเป็นในระบบของสารลดแรงตึงผิว ส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในการ  
ติดตั้งจะต่ำลง โดยสรุปแล้วการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำร่วมกับสารลดแรงตึงผิวนั้นจึงเป็น  
อีกทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มค่าผลได้และอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ในการผลิตอนุภาค  
นาโนคาร์บอนให้สูงขึ้น



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 5.2 ผลของสารอินทรีย์

### 5.2.1 ผลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

#### 5.2.1.1 ปฏิกิริยาที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

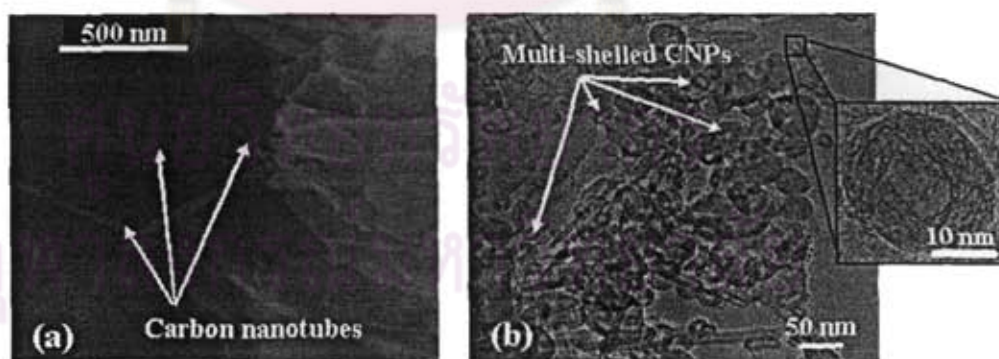
โซเดียมคาร์บอเนตจะประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลคล้ายกับกรณีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งก็คาดหวังว่าการใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นของเหลวในการอาร์คจะช่วยเพิ่มคาร์บอนเสริมเข้าไปในระบบเพื่อให้ได้ค่าผลได้ที่สูงขึ้น นอกจากนี้การไอออนบวกของโซเดียมก็อาจจะช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับระบบเพื่อช่วยในการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ดีขึ้น

ในการทดลองจะใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0.01 ถึง 1.0 โมลาร์เป็นของเหลวสำหรับทำการอาร์ค เมื่อเริ่มการทดลองจะสามารถสังเกตเห็นฟองก๊าซเล็กๆ เป็นปริมาณมากจากขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองข้าง อีกทั้งยังมีอนุภาคเล็กๆ สีดำรวมทั้งฟองก๊าซออกมาจากบริเวณอาร์คพลาสมา หลังจากเสร็จสิ้นการทดลองจะพบอนุภาคละเอียดจำนวนมากกระจายอยู่ในสารละลาย โดยสีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองและเข้มข้นเรื่อยๆ เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตมากขึ้น ในขณะที่อาร์คพลาสมามีแนวโน้มที่จะไม่เสถียรขึ้น สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ อนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด และอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ



### 5.2.1.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ภาพถ่ายไมโครสโคปของอนุภาคที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.34 โดยในรูปที่ 5.34 (a) นั้น จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอนที่มีรูปร่างแตกต่างกัน ซึ่งเหมือนกับการทดลองในส่วนที่แล้ว โดยอนุภาคนาโนคาร์บอนจะประกอบด้วยท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MW-CNTs) และ polyhedral crystalline carbon shells รวมทั้ง amorphous carbon ด้วย จากการวิเคราะห์ภาพถ่ายหลายๆ จุด พบว่าปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะมีประมาณ 60-70% ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าอนุภาคที่แตกต่างกันนี้มาจากสถานะในแต่ละจุดที่แตกต่างกันที่บริเวณอาร์คพลาสมาอันเนื่องมาจากการกวนผสมจากแรงดันของฟองก๊าซที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลองระหว่างอิเล็กโทรด



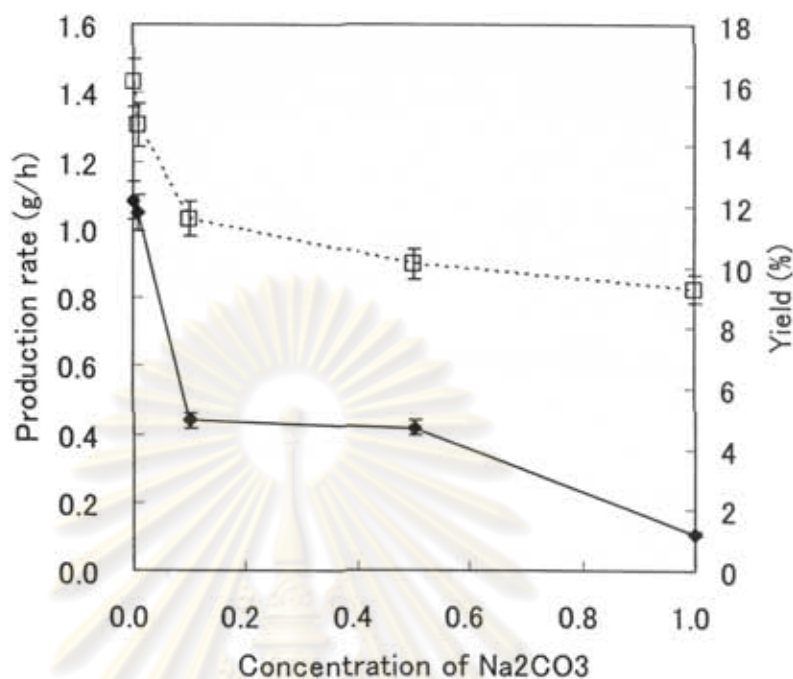
รูปที่ 5.34 ภาพถ่ายไมโครสโคปของอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแคโทดที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.1 M (a) ภาพถ่าย FESEM ของ MW-CNTs และ (b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ผสมกันอยู่

ในขณะที่เดียวกันภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 5.34 (b) แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ผสมกันอยู่ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.1 โมลาร์ โดยจะเห็นได้ว่า MW-CNTs จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 30 ถึง 40 นาโนเมตร ในขณะที่ความยาวของท่อจะอยู่ที่ประมาณ 700 นาโนเมตร โดยอนุภาครูปร่างใกล้เคียงทรงกลมของ polyhedral particles จะมีขนาดอยู่ในช่วง 20-120 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับกรณีของน้ำบริสุทธิ์พบว่าแตกต่างกันเล็กน้อย เพราะว่าในกรณีของสารละลายนี้จะมี amorphous carbons แทรกอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย ซึ่งขนาดของมันก็มีขนาดใหญ่กว่า polyhedral particle โดยทั่วไป

นอกจากนี้ยังพบอีกว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นจนถึง 0.1 โมลาร์ ปริมาณของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะน้อยลง ยกตัวอย่างในกรณีของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.5 และ 1.0 โมลาร์ ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะอยู่ที่ประมาณ 40 และ 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จากผลที่ได้สามารถสันนิษฐานได้ว่าการเพิ่มไอออนเข้าไปในระบบเพียงเล็กน้อยในบริเวณอาร์คพลาสมาจะสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาในการเกิด elongated MW-CNTs ได้ แต่อย่างไรก็ดีจะไม่สามารถพบคาร์บอนนาโนแคปซูล หรือสารประกอบโลหะในรูปแคปซูลในผลิตภัณฑ์ที่ได้เลย

### 5.2.1.3 อัตราการผลิตและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.35 ในรูปของความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต



รูปที่ 5.35 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตต่อ

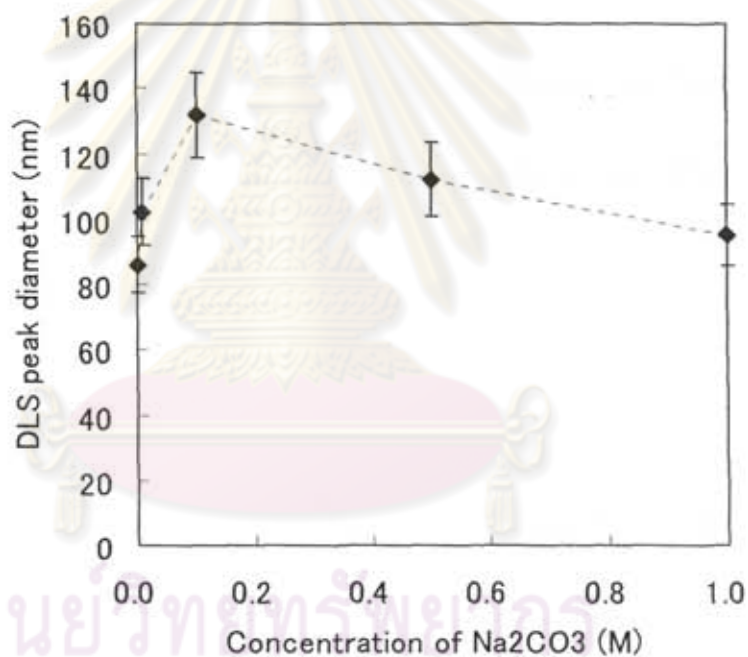
อัตราการเกิดและค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

จะเห็นได้จากรูปที่ 5.35 ว่าทั้งอัตราการเกิดและค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าอาร์คพลาสมามีแนวโน้มที่จะไม่เสถียร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งผลที่ได้นี้สามารถสันนิษฐานได้ว่าความเข้มข้นของไอออนที่สูงเกินไปจะมีผลของแรงทางไฟฟ้าต่อคาร์บอนเรดิคอลที่บริเวณอาร์คพลาสมา ซึ่งจะรบกวนการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอน ทั้งนี้เนื่องจากกระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านได้ทั่วสารละลาย ทำให้ฟลักซ์ของกระแสที่ผ่านขั้วอิเล็กโทรดมีค่าน้อยลง อย่างไรก็ตามจะพบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่สูงที่สุดที่ทำให้เกิดอาร์คพลาสมาได้จะ

อยู่ที่ความเข้มข้นประมาณ 2.09 โมลาร์ (จุดอิ่มตัวของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 25 °C คือ 3.45 โมลาร์)

#### 5.2.1.4 การกระจายขนาดของอนุภาค

การกระจายขนาดของอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DLS เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.36 ซึ่งจะเป็นการวัดโดยใช้หลักการทางสถิติ



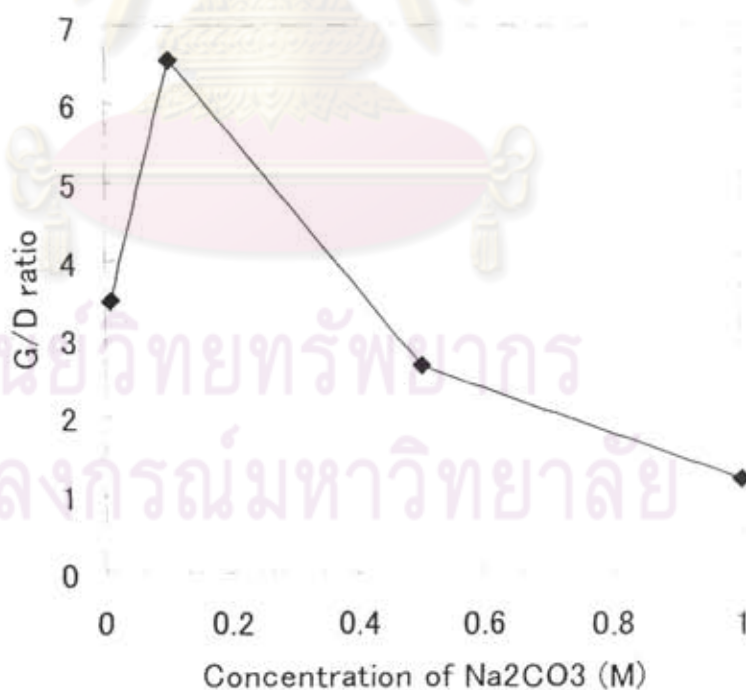
รูปที่ 5.36 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตต่อค่าการกระจายขนาดในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายนิ้วคาโอด

รูปที่ 5.36 แสดงให้เห็นถึงผลของการเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตไปในน้ำในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้ได้ค่า hydrodynamic diameter ที่เพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง

ระหว่าง 90 ถึง 140 นาโนเมตร ซึ่งจะมีค่ามากกว่าในกรณีของน้ำบริสุทธิ์ (ประมาณ 85 นาโนเมตร) ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับภาพถ่ายไมโครสโคปที่ได้แสดงไว้แล้วในรูปที่ 5.34

#### 5.2.1.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

อัตราส่วนระหว่าง G-band ต่อ D-band (อัตราส่วนของ G/D) ในกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานของอนุภาคที่มีความเข้มข้นของนาโนคาร์บอนเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.37 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีการเรียงตัวของชั้นแกรไฟต์ดีที่สุดในที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.1 โมลาร์ ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับภาพถ่ายไมโครสโคปและการวิเคราะห์การกระจายขนาดด้วย DLS



รูปที่ 5.37 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตต่ออัตราส่วน

ของ G/D ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วคาโทด

ดังนั้นโดยสรุปแล้วสามารถกล่าวได้ว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนจะอยู่ที่ประมาณ 0.1 โมลาร์



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 5.2.2 ผลของสารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน ( $\text{NiSO}_4$ , $\text{CoSO}_4$ และ $\text{FeSO}_4$ )

### 5.2.2.1 ปฏิกิริยาการที่สังเกตได้ระหว่างการทดลอง

ในส่วนนี้ สารละลายเกลือของโลหะทรานซิชันจะถูกใช้เพื่อเป็นของเหลวในการอาร์ค ซึ่งเคยมีผู้ทำการศึกษาแล้วว่าโลหะเหล่านี้สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มค่าผลได้และอัตราการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอนได้ ดังนั้นสารละลายของ  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_4$  จะถูกเลือกใช้เพื่อเป็นของเหลวในการทดลอง

ในกรณีของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  เมื่อเริ่มการทดลองจะสามารถสังเกตเห็นฟองก๊าซเล็กๆ เป็นปริมาณมากจากขั้วแคโทด สีของสารละลายก่อนการทดลองจะเป็นสีเขียวและเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้มเมื่อเริ่มการทดลอง ทั้งนี้เนื่องจากมีอนุภาคสีดำของคาร์บอนกระจายตัวอยู่ โดยหลังจากการทดลองจะมีผลิตภัณฑ์ 3 แบบเกิดขึ้น คือ อนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด (cathode deposit) อนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำ (floating particles) และอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ (sediment particles) โดยปริมาณของอนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  เพิ่มขึ้น ความเสถียรของอาร์คพลาสมาจะคล้ายกับกรณีของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่ว่าอาร์คพลาสมามีแนวโน้มที่จะไม่เสถียร เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  มากขึ้น แต่ที่ความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  ต่ำๆ (0.02 M) อาร์คพลาสมาจะมีความเสถียรอยู่ นอกจากนี้ยังมีกลิ่นคล้ายสารประกอบซัลเฟอร์เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง ซึ่งคาดว่าอาจจะเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยต้องมีการวิเคราะห์อย่างละเอียดต่อไป

ในกรณีของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  ลักษณะโดยทั่วไปจะเหมือนกับระบบของ  $\text{NiSO}_4$  คือ เมื่อเริ่มการทดลองจะสามารถสังเกตเห็นฟองก๊าซเล็กๆ เป็นปริมาณมากจากขั้วแคโทด สีของสารละลายก่อนการทดลองจะมีสีแดงและเปลี่ยนเป็นสีแดงเข้มเมื่อเริ่มการ

ทดลอง ทั้งนี้เนื่องจากมีผลิตภัณฑ์สีดำของคาร์บอนกระจายตัวอยู่ หลังการทดลองจะมีผลิตภัณฑ์ 3 แบบเกิดขึ้น คือ อนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด (cathode deposit) อนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำ (floating particles) และอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะ (sediment particles) โดยผลิตภัณฑ์หลัก คือ อนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะซึ่งจะมีสีออกเทาปนกับสีดำของคาร์บอน เบื้องต้นสันนิษฐานว่าอนุภาคเหล่านี้คือ สารประกอบโคบอลต์ซึ่งต้องวิเคราะห์โดยละเอียดด้วย XRD ต่อไป ปริมาณของอนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{CoSO}_4$  เพิ่มขึ้น สำหรับความเสถียรของอาร์คพลาสติกนั้น อาร์คพลาสติกมีแนวโน้มที่จะไม่เสถียร เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{CoSO}_4$  มากขึ้น แต่ในขณะที่ความเข้มข้นของ  $\text{CoSO}_4$  ต่ำๆ (0.02 M) อาร์คพลาสติกจะยังมีความเสถียรอยู่

ในกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  จะคล้ายกับสองกรณีที่ได้กล่าวมาแล้ว คือ จะสามารถสังเกตเห็นฟองก๊าซเล็กๆ เป็นปริมาณมากจากขั้วแคโทดเมื่อเริ่มการทดลอง สีของสารละลายก่อนการทดลองจะมีสีเหลืองอ่อนและเปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่อเริ่มการทดลอง และหลังจากการทดลองจะมีผลิตภัณฑ์ 3 แบบเกิดขึ้น ซึ่งปริมาณของอนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  เพิ่มขึ้น และอาร์คพลาสติกมีแนวโน้มที่จะไม่เสถียรเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  แต่ในขณะที่ความเข้มข้นต่ำๆ (0.02 M) อาร์คพลาสติกจะยังมีความเสถียรอยู่

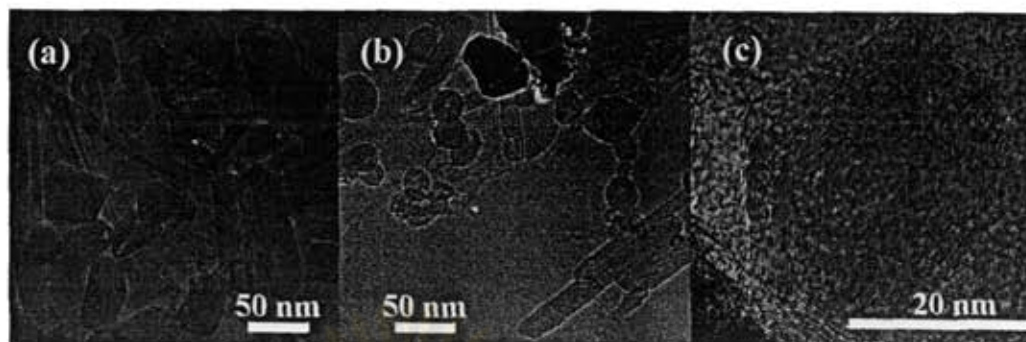
#### 5.2.2.2 การวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ในการทดลองจะมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นอยู่ 3 ชนิด แต่ในระหว่างการทดลองจะมีอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทดบางส่วนกระเด็นหลุดไปปนกับอนุภาคที่จมใต้ภาชนะ



เนื่องจากแรงดันของฟองก๊าซและความดันจากอาร์คพลาสมา ซึ่งเป็นการยากในการจะแยกผลิตภัณฑ์เหล่านี้ออกจากกัน และเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้อนุภาคที่จมได้ภาชนะดูมีปริมาณมาก ดังนั้นในส่วนนี้อนุภาคที่จมได้ภาชนะจะหมายถึง อนุภาคผสมระหว่างอนุภาคที่จมได้ภาชนะจริงๆ และอนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด

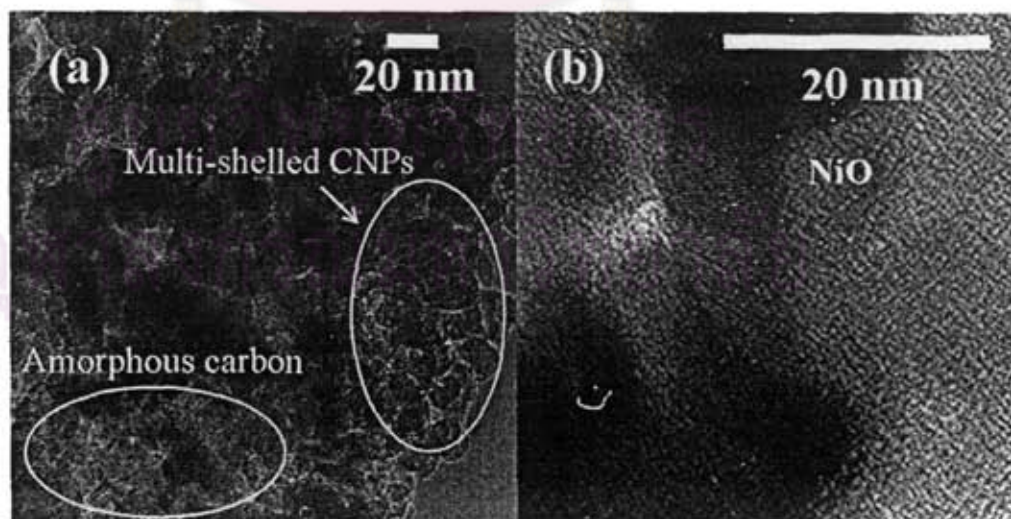
ในกรณีของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่จมอยู่ได้ภาชนะเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.38 จากรูปจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์จะประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอนหลายชนิดผสมกันและสารประกอบของนิกเกิลในรูปร่างต่างๆ กัน โดยที่อนุภาคนาโนคาร์บอนจะประกอบด้วย MW-CNTs และ polyhedral crystalline carbon shells และจากรูปจะเห็นว่าอนุภาคที่ใกล้เคียงทรงกลมของ polyhedral particles มีขนาดตั้งแต่ 20 ถึง 70 นาโนเมตร ในขณะที่ MW-CNTs ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10 ถึง 20 นาโนเมตรและความยาวที่ระหว่าง 200 ถึง 300 นาโนเมตรก็สามารถพบได้ นอกจากนี้ยังพบพบสารประกอบนิกเกิลที่มีรูปร่างต่างๆ เช่น รูปเข็ม รูปทรงกลมและรูปทรงหลายเหลี่ยม และมีขนาดตั้งแต่ 20 นาโนเมตรถึง 1 ไมครอน โดยชนิดของสารประกอบนั้นจะนำไปวิเคราะห์ชนิดของสารด้วย XRD ซึ่งผลที่ได้จะกล่าวในภายหลัง สำหรับอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้พบว่าจะมีความบริสุทธิ์อยู่ระหว่าง 60-70% เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  0.02 M และความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น อัตราส่วนของ shelled particles ต่อ elongated nano-carbons มีค่าประมาณ 7:3 ที่ความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  0.02 M นอกจากนี้ยังพบ amorphous carbon และแกรไฟต์ด้วยในผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามการกระจายขนาดของอนุภาคเหล่านี้จะมีค่าสูงกว่าขนาดของ multi-shelled particles



รูปที่ 5.38 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะในกรณีของ

(a, b)  $\text{NiSO}_4$  0.02 M และ (c)  $\text{NiSO}_4$  0.2 M

สำหรับอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำนั้น จากรูปที่ 5.39a แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยแกรไฟต์และ amorphous carbon โดยจะพบ multi-shelled CNPs ได้ในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น โดยความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนจากการสังเคราะห์จะน้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ สารประกอบนิกเกิล อาทิเช่น NiO และ  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ซึ่งมีทั้งรูปเข็มและรูปทรงหลายเหลี่ยมสามารถพบได้ในอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำ ซึ่งจะเห็นว่าไม่มีโลหะหรือสารประกอบโลหะในลักษณะแคปซูลปนกับอนุภาคนาโนคาร์บอนในภาพถ่าย TEM เลย

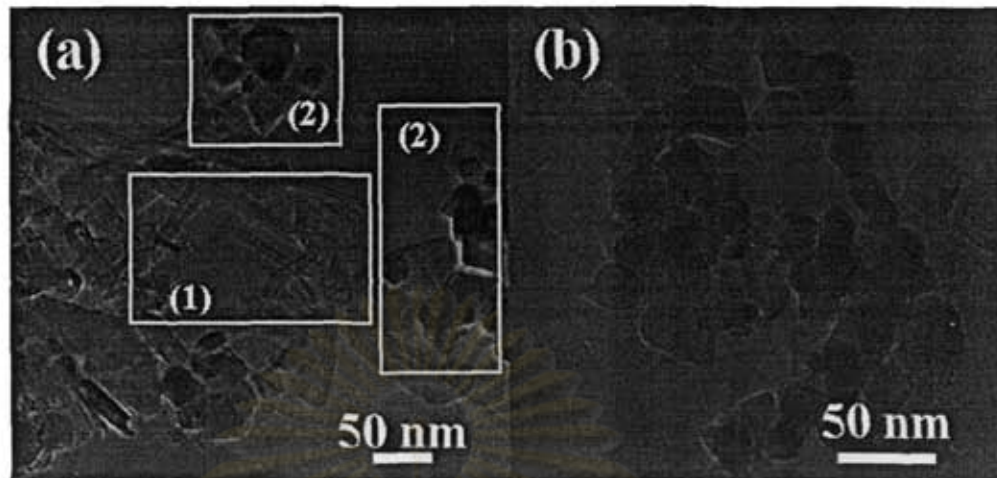


รูปที่ 5.39 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำ

(a)  $\text{NiSO}_4$  0.02 M และ (b)  $\text{NiSO}_4$  0.1 M

ในกรณีของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.40 จากรูปจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์จะประกอบด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอนปนอยู่กับสารประกอบ Co ที่มีรูปร่างต่างๆ กันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก คล้ายกับกรณีของ  $\text{NiSO}_4$  ในรูปที่ 5.40 (a) รูปสี่เหลี่ยม-1 จะเห็นว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนจะประกอบด้วย MW-CNTs และ polyhedral crystalline carbon shells โดย shelled particles ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 20 ถึง 60 นาโนเมตร และ MW-CNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 10 ถึง 20 นาโนเมตร ความยาวตั้งแต่ 100 ถึง 600 นาโนเมตร โดยในรูปสี่เหลี่ยม-2 แสดงถึงสารประกอบโคบอลต์ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 30 นาโนเมตรถึงมากกว่า 1 ไมครอนซึ่งมีรูปร่างหลายแบบเช่น รูปเข็ม รูปทรงกลม และรูปทรงหลายเหลี่ยม โดยความเข้มข้นของสารประกอบโคบอลต์จะมากขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายดังแสดงในรูปที่ 5.40 จากการวิเคราะห์ด้วย TEM ในหลายๆ ตำแหน่งพบว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีความเข้มข้นประมาณ 60-70% ที่กรณีของ  $\text{CoSO}_4$  0.02 M โดยที่ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

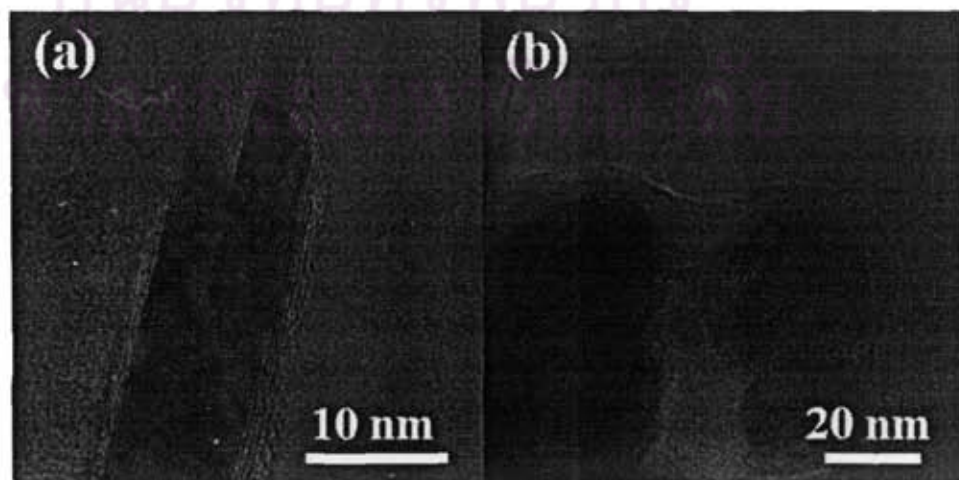
ที่สภาวะนี้ อนุภาคที่มีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมของสารประกอบโคบอลต์จะเป็นผลิตภัณฑ์หลัก อัตราส่วนของ shelled particles ต่อ elongated nano-carbons มีค่าประมาณ 3:1 ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  0.02 M นอกจากนี้ยังพบ amorphous carbon และแกรไฟต์ด้วยในผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามก็ตีการกระจายขนาดเฉลี่ยของอนุภาคจะสูงกว่าขนาดของ multi-shelled particles และจะเห็นได้ว่าไม่มีโลหะหรือสารประกอบโลหะในลักษณะแคปซูลปนกับอนุภาคนาโนคาร์บอนในภาพถ่าย TEM เลย



รูปที่ 5.40 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะในกรณีของ

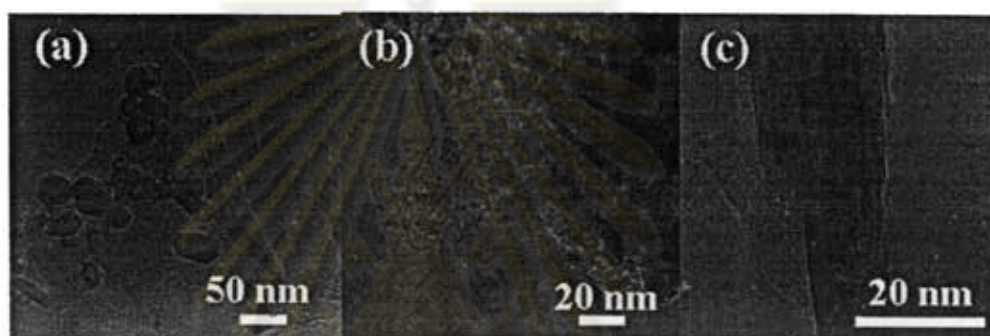
(a)  $\text{CoSO}_4$  0.2 M และ (b)  $\text{CoSO}_4$  0.3 M

สำหรับอนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำจะเห็นได้จากรูปที่ 5.41 ผลึกภัณฑ์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยแกรไฟต์และโครงสร้างแบบ amorphous โดยจะสามารถพบ multi-shelled CNPs ได้ในปริมาณน้อยมาก โดยที่ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะมีค่าน้อยกว่า 10% ในรูปที่ 5.41 (a) จะแสดงให้เห็นถึงสารประกอบโคบอลต์ที่มีรูปร่างเข็ม และในรูปที่ 5.41 (b) จะมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และจะเห็นได้ว่าไม่มีโลหะหรือสารประกอบโลหะในลักษณะแคปซูลปนอยู่กับอนุภาคนาโนคาร์บอนในภาพถ่าย TEM



รูปที่ 5.41 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่ลอยเหนือน้ำในกรณี  $\text{CoSO}_4$  0.02 M

ในกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่จมอยู่ใต้ภาชนะเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.42a ซึ่งจะเห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะประกอบด้วยอนุภาคนาโนคาร์บอนผสมกับสารประกอบของเหล็กที่มีรูปร่างต่างๆ กัน ซึ่งคล้ายกับสองกรณีที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 5.42 ภาพถ่าย TEM ของ (a) อนุภาคที่จมใต้ภาชนะ  $\text{FeSO}_4$  0.02 M (b) อนุภาคที่จมใต้ภาชนะ  $\text{FeSO}_4$  0.3 M และ (c) อนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำ  $\text{FeSO}_4$  0.02 M

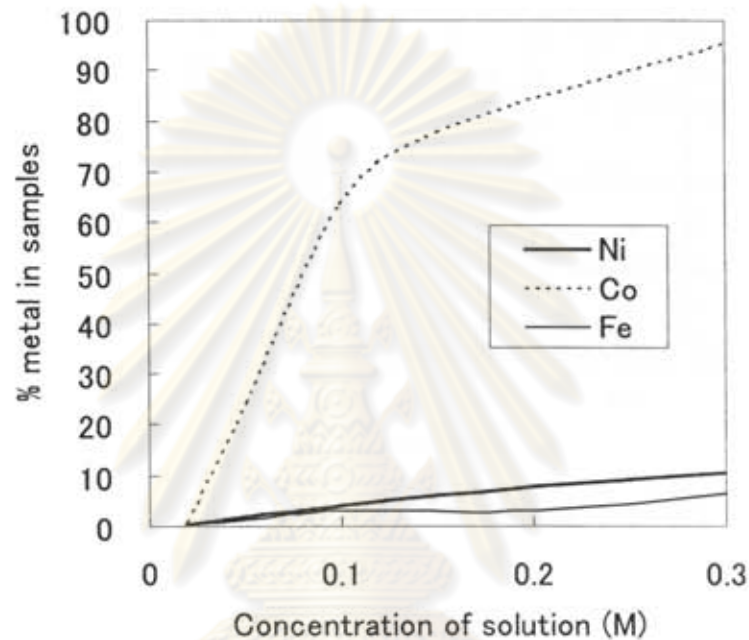
จากรูปที่ 5.42 (a) จะเห็นว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนส่วนใหญ่จะประกอบด้วย MW-CNTs ผสมกับ polyhedral crystalline carbon shells โดยที่ multi-shelled CNPs จะมีขนาดตั้งแต่ 20 ถึง 70 นาโนเมตรในขณะที่ MW-CNTs จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางท่อระหว่าง 10 ถึง 20 นาโนเมตรและความยาวประมาณ 100 ถึง 600 นาโนเมตร ส่วนสารประกอบของเหล็กก็จะมีขนาดตั้งแต่ 30 นาโนเมตรจนถึง 1 ไมครอน จากการวิเคราะห์ด้วย TEM ในหลายๆ ตำแหน่งพบว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีความเข้มข้นประมาณ 60-70% ที่กรณีของ  $\text{FeSO}_4$  0.02 M โดยที่ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งเหมือนกับสองกรณีที่ผ่านมา

ความเข้มข้นของสารประกอบของเหล็กจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  ซึ่งจะได้ผลเป็นดังแสดงในรูปที่ 5.42 (b) อัตราส่วนของ shelled particles ต่อ elongated nano-carbons มีค่าประมาณ 3:1 ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.02 M นอกจากนี้ยังพบ amorphous carbon และแกรไฟต์ด้วยในผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามการกระจายขนาดเฉลี่ยของอนุภาคจะสูงกว่า multi-shelled particles และจะเห็นได้ว่าไม่มีโลหะหรือสารประกอบโลหะในลักษณะแคปซูลปนอยู่กับอนุภาคนาโนคาร์บอนในภาพถ่าย สำหรับอนุภาคที่ลอยเหนือผิวน้ำ ผลิตภัณฑ์หลักจะประกอบด้วยสารประกอบของเหล็กที่มีรูปร่างหลายแบบ อาทิเช่น รูปเข็มและรูปทรงกลม รวมทั้งสามารถพบ amorphous carbon และแกรไฟต์ได้ในขณะที่จะไม่ม้อนุภาคนาโนคาร์บอนปนอยู่เลย

### 5.2.2.3 เปอร์เซ็นต์ของโลหะในผลิตภัณฑ์

เปอร์เซ็นต์ของโลหะในผลิตภัณฑ์ในแต่ละสภาวะสามารถหาได้จากการนำผลิตภัณฑ์ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมงแล้ววัดน้ำหนักของสารที่เหลืออยู่ ซึ่งก็คือสารประกอบโลหะออกไซด์ โดยที่จะสมมติว่าที่อุณหภูมินี้ คาร์บอนจะถูกเผาอย่างสมบูรณ์ โดยผลที่ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.43 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์ของโลหะจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย โดยการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของโลหะในกรณีของ Ni และ Fe ดูจะมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง ในขณะที่กรณีของ Co จะเป็นลักษณะของลอการิทึม เปอร์เซ็นต์ของโลหะที่สูงสุดสำหรับกรณีของ Ni และ Fe จะน้อยกว่า 10% เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 0.3 M แต่ในกรณีของ Co จะมีค่าสูงถึงประมาณ 95% ทั้งนี้เนื่องจากผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-products)

เนื่องจากปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสในกรณีของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  จะปนเปื้อนไปในผลิตภัณฑ์ด้วย ซึ่งจะไม่พบปฏิกิริยานี้ในกรณีของ  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{NiSO}_4$  อันมีสาเหตุเนื่องมาจากความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ ( $E^\circ$ ) ในแต่ละระบบ

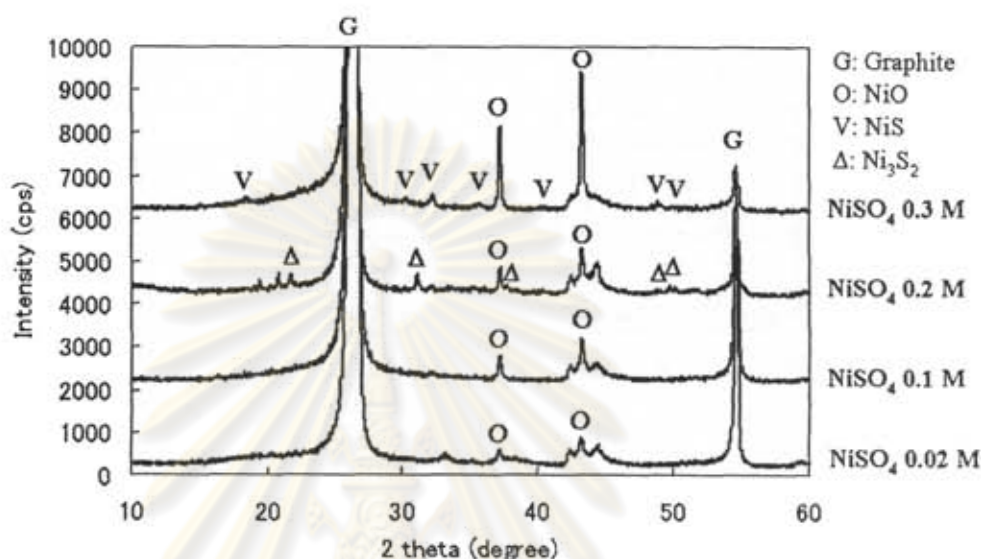


รูปที่ 5.43 ผลของความเข้มข้นของสารละลายต่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะในผลิตภัณฑ์

#### 5.2.2.4 การวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

การวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  ได้สรุปไว้ในรูปที่ 5.44 จากรูปจะเห็นได้ว่าสารประกอบ Ni หลายชนิด อาทิเช่น  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiS}$  และ  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  สามารถถูกตรวจพบได้ โดยจะเห็นว่า  $\text{NiO}$  นั้นสามารถพบได้ทุกความเข้มข้นของสารละลาย เป็นที่น่าสังเกตว่าที่ความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  น้อยกว่า 0.1 M นั้นจะไม่พบ  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  เลย แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  จนถึง 0.2 M จะสามารถสังเคราะห์  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ได้ และที่มากไปกว่านี้ที่ความเข้มข้นของ  $\text{NiSO}_4$  0.3

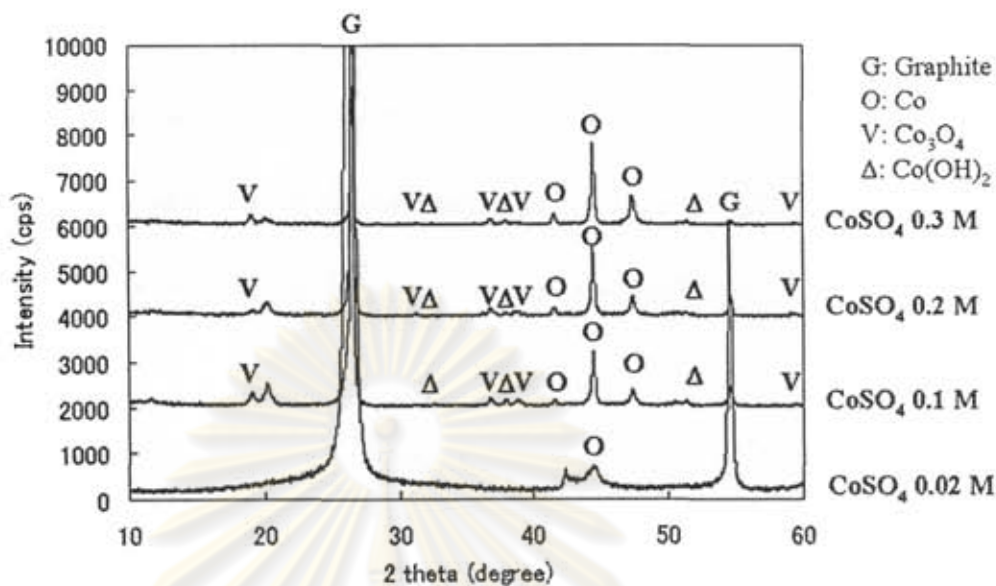
M จะสามารถพบ NiS ได้แต่จะไม่พบ  $Ni_3S_2$  เลย ซึ่งจากผลที่ได้สามารถสรุปได้เบื้องต้นว่า ความเข้มข้นของ  $NiSO_4$  จะมีผลต่อการฟอร์มตัวของสารประกอบ  $Ni_xS_y$



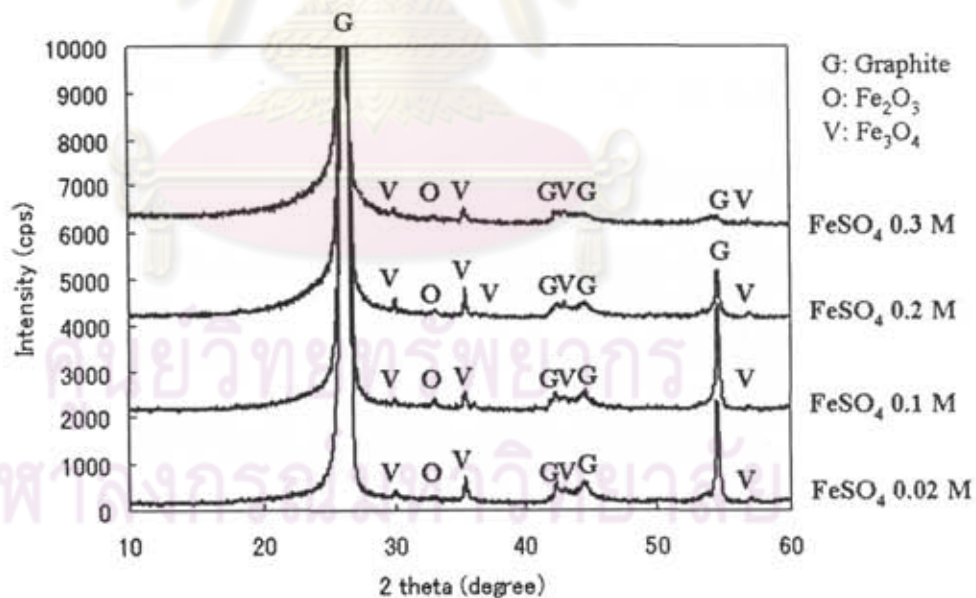
รูปที่ 5.44 การวัด XRD ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $NiSO_4$

ในกรณีของสารละลาย  $CoSO_4$  จะสามารถพบ Co ปริสุทธิ์  $Co_3O_4$  และ  $Co(OH)_2$  ได้จากการวัด XRD เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.45 ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของโลหะในกรณีของโคบอลต์ จะสูงกว่ากรณี Ni และ Fe ที่ความเข้มข้นเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นของสารละลายน้อยกว่า 0.1 M จะพบแค่ Co ปริสุทธิ์เจือปนในผลิตภัณฑ์เท่านั้น แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมากกว่า 0.1 M จะพบสารประกอบ  $Co_3O_4$  และ  $Co(OH)_2$  ในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าความเข้มข้นของ  $CoSO_4$  สามารถช่วยในการเลือกเกิดของสารประกอบโคบอลต์ในผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งคล้ายกับกรณีของ  $NiSO_4$  อย่างไรก็ตามในแบบนี้จะไม่พบสารประกอบซัลไฟด์ซึ่งจะแตกต่างจากระบบของ  $NiSO_4$





รูปที่ 5.45 การวัด XRD ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{CoSO}_4$



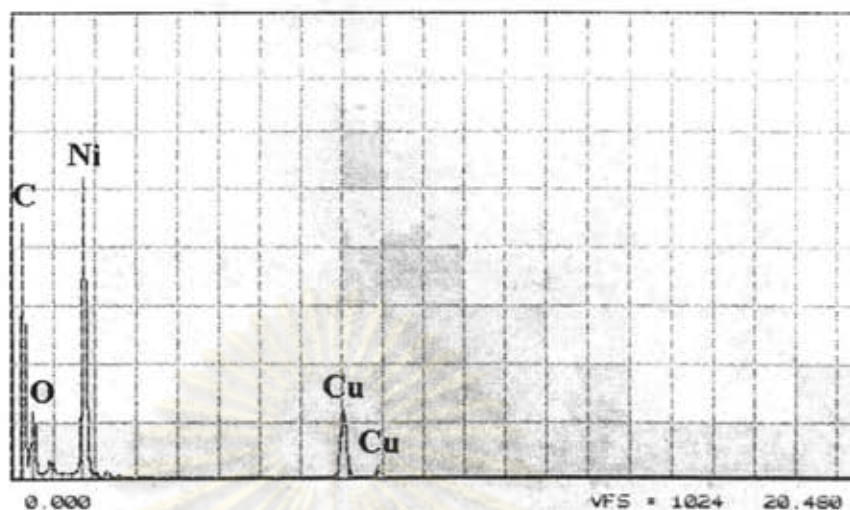
รูปที่ 5.46 การวัด XRD ในกรณีของการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{FeSO}_4$

ในกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  รูปที่ 5.46 จะแสดงให้เห็นว่าทุกความเข้มข้นของสารละลายจะประกอบไปด้วยออกไซด์ของเหล็ก เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematite) และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetite) โดยสามารถสรุปได้ว่าความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  จะไม่มีผลต่อการฟอร์มตัวของสารประกอบโลหะ ซึ่งจะแตกต่างจากสองกรณีที่ได้กล่าวมาแล้ว

#### 5.2.2.5 Energy Dispersive X-ray pattern (EDX)

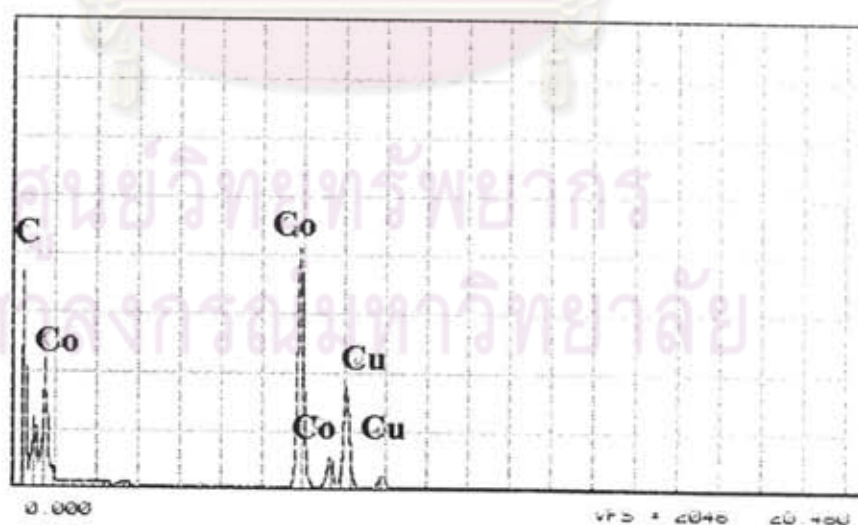
การวัดด้วย EDX ของสารสามารถทำได้โดยยิงรังสีเอกซ์ไปยังตัวอย่างที่ต้องการวัดแล้วดูการปลดปล่อยพลังงานที่ออกมาจากตัวอย่าง โดยการปลดปล่อยพลังงานนี้จะขึ้นกับปัจจัยหลายๆ อย่าง เช่น จำนวนชั้นของอิเล็กตรอน และจำนวนอิเล็กตรอนในวงนอกสุด ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าพลังงานที่ปล่อยออกมาขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุที่ปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ โดยการใช้ EDX นั้นสามารถใช้ได้โดยเลือกโหมดๆ หนึ่งในเครื่อง TEM

การวิเคราะห์ด้วย EDX ด้วยการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.47 ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่ว่า  $\text{NiO}$  สามารถพบได้ในทุกความเข้มข้น ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่า  $\text{Cu}$  สามารถถูกพบได้ ทั้งนี้เนื่องจากตัว TEM grid ที่ใช้เป็นตัวอย่างสำหรับเตรียมตัวอย่างส่อง TEM นั้นทำมาจากทองแดง

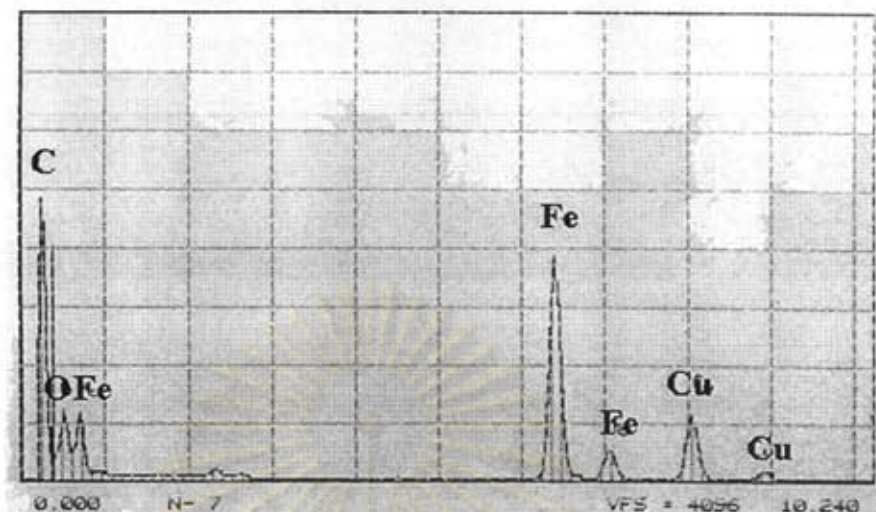


รูปที่ 5.47 การวัด EDX ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{NiSO}_4$

ในกรณีของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  ผลของการวิเคราะห์ด้วย EDX เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.48 จะเห็นได้ว่า Co สามารถพบได้ในผลิตภัณฑ์ทุกความเข้มข้นซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD และเช่นเดียวกับกรณีของ  $\text{NiSO}_4$  ที่ว่าทองแดงสามารถตรวจพบได้



รูปที่ 5.48 การวัด EDX ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{CoSO}_4$

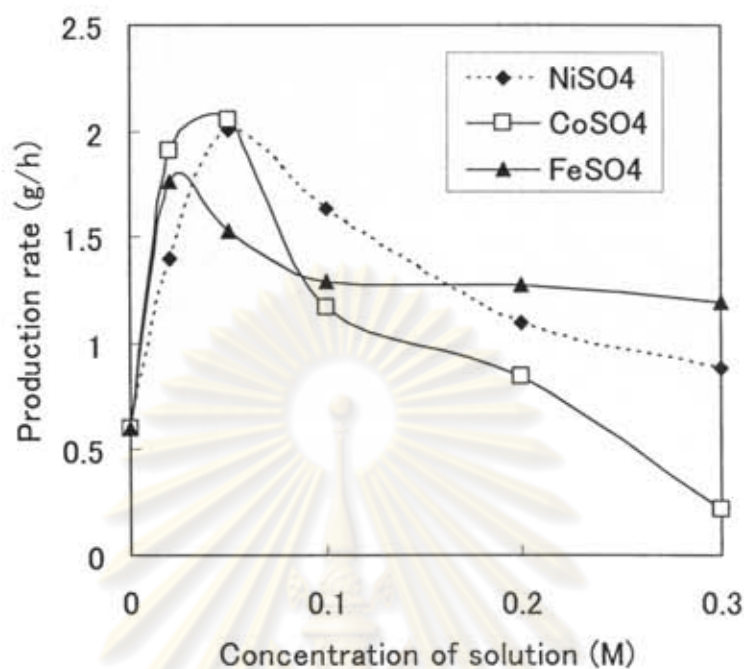


รูปที่ 5.49 การวัด EDX ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{FeSO}_4$

ในกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  ผลของการวิเคราะห์ด้วย EDX เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.49 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเหล็กออกไซด์สามารถพบได้ในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD และเช่นเดียวกับสองกรณีที่ผ่านมาที่ว่าทองแดงสามารถตรวจพบได้

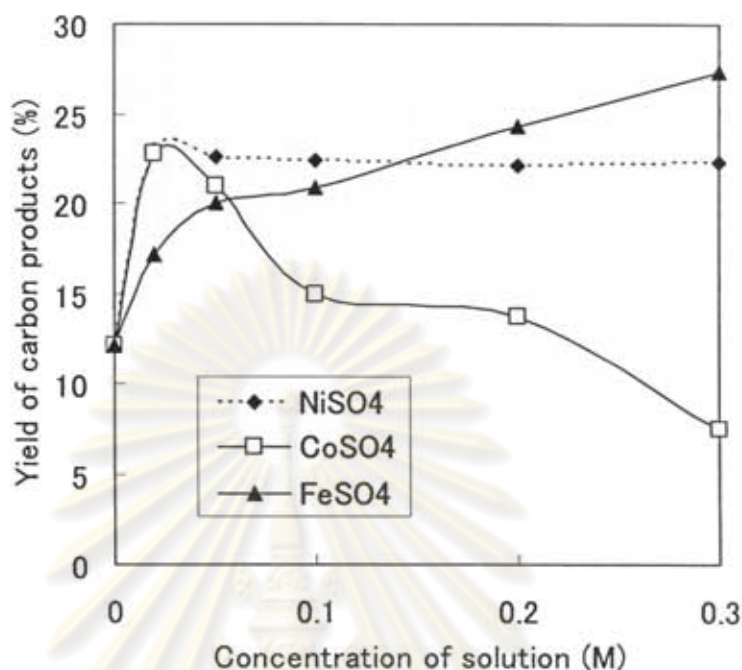
#### 5.2.2.6 อัตราการผลิตและค่าผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์

อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.50 ซึ่งจะเห็นได้ว่าจะมีค่าที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์สูงที่สุดในแต่ละสารละลายเกลือ โดยจากผลจะเห็นว่าค่าอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สูงที่สุดในกรณีของ  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_4$  จะอยู่ที่ความเข้มข้นประมาณ 0.05 0.05 และ 0.02 โมลาร์ตามลำดับ



รูปที่ 5.50 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือต่ออัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์คาร์บอน

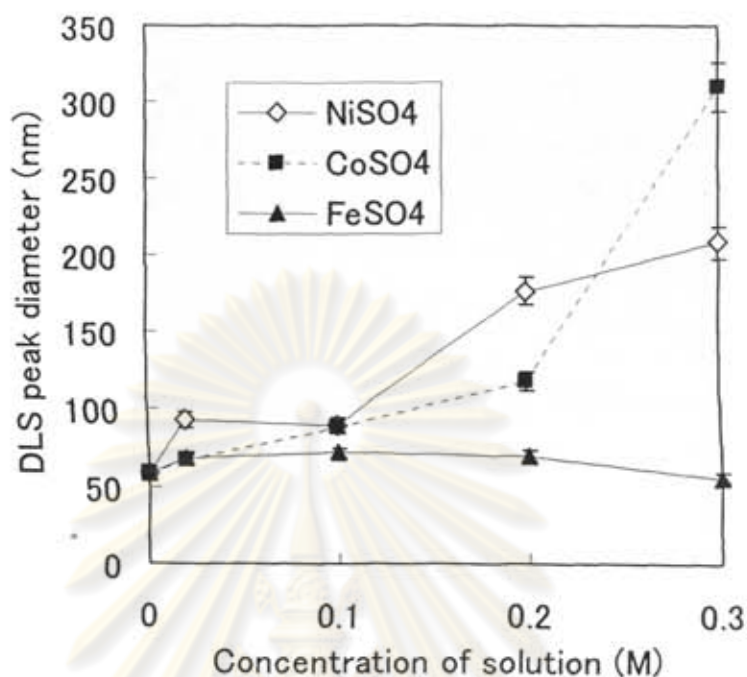
ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์คาร์บอน (ไม่รวมสารประกอบโลหะ) เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.51 จากรูปจะเห็นได้ว่าในกรณีของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  ค่าผลได้ของคาร์บอนดูจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย ส่วนกรณีของสารละลาย  $\text{CoSO}_4$  จะมีความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าผลได้สูงที่สุด โดยจะอยู่ความเข้มข้นของ  $\text{CoSO}_4$  เท่ากับ 0.03 M ซึ่งถ้าผ่านจุดนี้ ค่าผลได้จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น และสุดท้ายสำหรับกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  ค่าผลได้มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.51 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือต่อค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์คาร์บอน

#### 5.2.2.7 การกระจายขนาดของอนุภาค

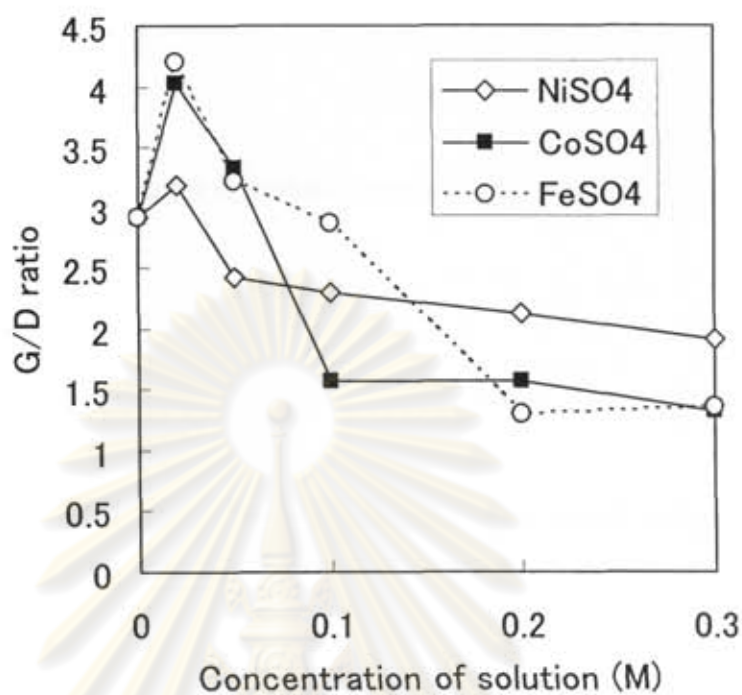
การกระจายขนาดของอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DLS เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.52 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายเกลือ จากรูปจะเห็นได้ว่าทั้งกรณีของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  และ  $\text{CoSO}_4$  ค่าขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นจะทำให้มีปริมาณของสารประกอบโลหะมากขึ้นในผลิตภัณฑ์ ซึ่งขนาดของมันจะใหญ่กว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนโดยทั่วไป แต่สำหรับกรณีของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  ความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{FeSO}_4$  ไม่มีผลต่อการกระจายขนาดของอนุภาค



รูปที่ 5.52 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือต่อค่าการกระจายขนาดของผลิตภัณฑ์ที่ได้

#### 5.2.2.8 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopic analysis)

อัตราส่วนระหว่าง G-band ต่อ D-band (อัตราส่วนของ G/D) ในกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานของผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 5.53 ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการใส่ไอออนของโลหะไปเพียงเล็กน้อยในระบบ โลหะเหล่านี้จะสามารถช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยทำให้การฟอร์มตัวเกิดเป็นอนุภาคนาโนคาร์บอนได้ดีขึ้น โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ อัตราส่วนของ G/D จะมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเจือปนของสารประกอบโลหะในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อช่วยทำให้ค่าผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นจะอยู่ที่ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 0.03 M โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด จะให้ผลเป็นไปในแนวทางเดียวกันหมด



รูปที่ 5.53 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือต่ออัตราส่วนของ G/D ของผลิตภัณฑ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 6

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 6.1 สรุปผลการทดลอง

##### 6.1.1 ผลของของเหลวอินทรีย์

##### 6.1.1.1 ผลของอัตราส่วนโมลาร์ของสารผสม $H_2O-C_2H_5OH$ และ $H_2O-CH_3OH$

- อนุภาคนาโนคาร์บอนที่พบจะประกอบไปด้วยท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MW-CNTs) และอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi-shelled carbon nanoparticles) และจะพบในปริมาณที่มากกว่ากรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ โดยจะพบที่อนุภาคที่เกาะที่ปลายขั้วแคโทด (cathode tip) เป็นหลัก
- อาร์คพลาสมาจะมีความเสถียรขึ้น เมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น
- ผลิตรังสีที่เกาะปลายขั้วอิเล็กโทรดจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น ในขณะที่อนุภาคที่จมได้ภาชนะจะมีปริมาณลดลง เมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น

- แอลกอฮอล์สามารถใช้เป็นแหล่งคาร์บอนเสริม เพื่อเพิ่มจำนวนอะตอมคาร์บอนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ นอกเหนือจากการใช้แท่งแกรไฟต์เพียงอย่างเดียว
- ขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของน้ำบริสุทธิ์
- อัตราการระเหยของแอลกอฮอล์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอลกอฮอล์
- มีผลิตภัณฑ์พลอยได้อินทรีย์ (organic byproducts) เกิดขึ้นในของเหลวหลังจากการทดลอง เมื่อใช้แอลกอฮอล์เป็นของเหลวในการอาร์ค โดยปริมาณของสารเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของแอลกอฮอล์

#### 6.1.1.2 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในแอลกอฮอล์ ( $C_mH_{2m+1}OH$ , $m=1-8$ )

- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีสามส่วน คือ อนุภาคที่เกาะปลายซิวแคโทด อนุภาคที่จมใต้ภาชนะ และอนุภาคที่เกาะปลายซิวแอโนด
- อาร์คพลาสมามีความเสถียรมากในทุกกรณี
- ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนในอนุภาคที่เกาะปลายซิวแคโทดมีค่าประมาณ 60-70%
- มีผลิตภัณฑ์พลอยได้อินทรีย์ (organic byproducts) เกิดขึ้นในของเหลวหลังจากการทดลอง โดยชนิดและปริมาณจะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลแอลกอฮอล์

- ขนาดของอนุภาคที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนสูงจะเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น
- แอลกอฮอล์สามารถใช้เป็นแหล่งคาร์บอนเสริม เพื่อเพิ่มจำนวนอะตอมคาร์บอนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ นอกเหนือจากการใช้แก๊สแกรไฟต์เพียงอย่างเดียว ซึ่งจะทำให้ค่าผลได้ของอนุภาคที่มีความเข้มข้นของอนุภาคนาโนคาร์บอนสูงเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 8 ถึง 100 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับกรปล่อยอาร์คไฟฟ้าในน้ำ
- อัตราการระเหยของแอลกอฮอล์จะมีค่าน้อยลง เมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น

#### 6.1.1.3 ผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนในอัลเคน ( $C_mH_{2m+2}$ , $m=6-7$ )

- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีสามส่วน คือ อนุภาคที่เกาะปลายหัวแคโทด อนุภาคที่จมได้ภาชนะ และอนุภาคที่เกาะปลายหัวแอโนด ซึ่งคล้ายกับกรณีการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในแอลกอฮอล์
- ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนในอนุภาคที่เกาะปลายหัวแคโทดมีค่าประมาณ 60-70%
- มีผลิตภัณฑ์พลอยได้อินทรีย์ (organic byproducts) เกิดขึ้นในของเหลวหลังจากการทดลอง ซึ่งชนิดของสารจะแตกต่างจากกรณีของแอลกอฮอล์
- ขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของน้ำบริสุทธิ์

#### 6.1.1.4 ผลของสารประกอบอะโรแมติก ( $C_6H_6-C_nH_{2n}$ , $n=1,2$ )

- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีสามส่วน คือ อนุภาคที่เกาะปลายโซ่แคโทด อนุภาคที่จมใต้ภาชนะ และอนุภาคที่เกาะปลายโซ่แอโนด
- อาร์คพลาสมาไม่เสถียรเหมือนกับกรณีของแอลกอฮอล์และอัลเคน
- ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนในอนุภาคที่เกาะปลายโซ่แคโทดมีค่าต่ำกว่า 30%
- การฟอร์มตัวของท่อนาโนคาร์บอนจากการปล่อยอาร์คไฟฟ้าในของเหลวอินทรีย์ จะใช้อะตอมคาร์บอนที่มาจากหมู่อัลคิลเท่านั้น (ไม่ได้มาจากวงแหวนของเบนซีน)

#### 6.1.1.5 ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว (โมโนโอเลอิน)

- ปริมาณของโมโนโอเลอินที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้ค่าผลได้และอัตราการเกิดของอนุภาคนาโนคาร์บอน อยู่ที่ 0.01 ถึง 0.1 กรัม
- ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนคาร์บอนในอนุภาคที่เกาะปลายโซ่แคโทดจะสูงกว่าในกรณีของน้ำบริสุทธิ์
- การใช้สารลดแรงตึงผิวในการเตรียมของเหลวผสมระหว่างสารอินทรีย์และน้ำเพื่อใช้ในการอาร์คนั้น จะทำให้ค่าความดันไอของสารอินทรีย์ (เฮกเซน) ลดลงประมาณ 1,500-10,000 เท่าเมื่อเทียบกับกรณีของเฮกเซนบริสุทธิ์ วิธีนี้เป็นแนวทางใหม่ในการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาซึ่งมีความปลอดภัยกว่าการใช้ของเหลวอินทรีย์บริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว

## 6.1.2 ผลของสารอนินทรีย์

### 6.1.2.1 ผลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

- อาร์คพลาสมาจะมีความเสถียรลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  มากขึ้น
- ค่าผลได้และอัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  มากขึ้น
- ความเข้มข้นของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่สูงที่สุดที่ทำให้เกิดอาร์คพลาสมาได้อยู่ที่ประมาณ 2.09 M
- ขนาดของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้ในระบบของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จะมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของน้ำบริสุทธิ์

### 6.1.2.2 ผลของสารละลายเกลือของโลหะทรานซิชัน ( $\text{NiSO}_4$ , $\text{CoSO}_4$ และ $\text{FeSO}_4$ )

- การใส่ไอออนบวกเข้าไปเพียงเล็กน้อย สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาในการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนคาร์บอนให้ดีขึ้นได้
- อนุภาคนาโนคาร์บอน ซึ่งประกอบไปด้วย MW-CNTs และอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม (polyhedral particles) สามารถพบได้ในปริมาณสูงที่อนุภาคที่เกาะปลายขั้วแคโทด
- สารประกอบโลหะที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (Metallic byproducts) ที่มีรูปทรงแตกต่างกันสามารถสังเคราะห์ได้ โดยใช้สารละลายเกลือของโลหะทรานซิชันเป็นของเหลวในการอาร์ค

- เปอร์เซ็นต์ของโลหะในผลิตภัณฑ์นั้นจะเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเกลือเพิ่มขึ้น ในขณะที่อาร์คพลาสมามีแนวโน้มที่จะไม่เสถียร
- ชนิดของสารประกอบโลหะที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีรูปร่างต่างๆ กัน เช่น รูปเข็ม หรือรูปทรงกลม สามารถสังเคราะห์ได้ในกรณีของสารละลาย  $\text{NiSO}_4$  และ  $\text{CoSO}_4$  โดยการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลาย
- ความเข้มข้นของสารละลายที่จะทำให้ได้ค่าผลได้และการจัดเรียงโครงสร้างที่ดีที่สุดอยู่ในช่วงระหว่าง 0.01 ถึง 0.05 M โดยขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายที่ใช้
- ขนาดของอนุภาคนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการประมาณอุณหภูมิในการปล่อยอาร์คไฟฟ้าที่บริเวณอาร์คพลาสมาด้วยเมื่อสารอินทรีย์ถูกใช้ป็นของเหลวในการอาร์ค
- ศึกษาการขยายขนาดของอุปกรณ์การปล่อยอาร์คไฟฟ้า เพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรม
- ควรมีการศึกษาโดยใช้สารละลายน้ำตาล เพื่อเป็นแหล่งคาร์บอนเสริมอีกทางหนึ่งในการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา
- ศึกษาชนิดของผลิตภัณฑ์พลอยได้ (byproducts) ที่เกิดขึ้นในของเหลวหลังจากการทดลองเมื่อสารอินทรีย์ถูกใช้ป็นของเหลวในการอาร์ค

## บรรณานุกรม

- [1] M. Terrones. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. International Materials Reviews 49, 6 (2004): 325-377.
- [2] Sano N., Wang H., Alexandron I., Chhowalla M., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J., and Iimura, K. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. J. App. Phys. 92, 5 (2002): 2783-2788.
- [3] Sano N., Naito M., Chhowalla M., Kikuchi T., Matsuda S., Iimura K., Wang H., Kanki T., and Amaratunga, G.A.J. Pressure effects on nanotubes formation using the submerged arc in water method. Chem. Phys. Lett. 378 (2003): 29-34.
- [4] Sano N., Charinpanitkul T., Kanki T., and Tanthapanichakoon, W. Controlled synthesis of carbon nanoparticles by arc in water method with forced convective jet. J. Appl. Phys. 96 (2004): 645-649.
- [5] Zhu H.W., Li X.S., Jiang B., Xu C.L., Zhu Y.F., Wu D.H., and Chen, X.H. Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique. Chem. Phys. Lett. 366 (2002): 664-669.

- [6] Sano N., Wang H., Chhowalla M., Alexandrou I., Amaratunga G.A.J., Naito M., and Kanki, T. Fabrication of inorganic molybdenum disulfide fullerenes by arc in water. *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003): 331-337.
- [7] Li X., Zhu H., Jiang B., Ding J., Xu C., Wu, D. High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by water-protected arc discharge method. Letter to the editor/ *Carbon* 411 (2002): 1664-1666.
- [8] Cui S., Scharff P., Siegmund C., Spiess L., Romanus H., Schawohl J., Risch K., Schneider D., and Klotzer, S. Preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under a nitrogen atmosphere. Letter to the editor/ *Carbon* 411 (2002): 1645-1687.
- [9] Lange H., Sioda M., Huczko A., Zhu Y.Q., Kroto H.W., and Walton, D.R.M. Nanocarbon production by arc discharge in water. *Carbon* 41 (2003): 1617-1623.
- [10] Antisari M. V., Marazzi R., and Krsmanovic, R. Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. *Carbon* 41 (2003): 2393-2401.
- [11] Biro L. P., Horvarth Z. E., Szalmas L., Kertesz K., Weber F., Juhasz G., Radnoczi G., and Gyulai, J. Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc. *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003): 399-402.



- [12] Sano N. Formation of multi-shelled carbon nanoparticles by arc discharge in liquid benzene. Mat. Chem. Phys. 88 (2004): 235-238.
- [13] Sano N. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection. J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004): 17-20.
- [14] Sano N., Nakano J., and Kanki, T. Synthesis of single-wall carbon nanotubes and nanohorns by arc in liquid nitrogen. Letters to the editor/ Carbon 42 (2004): 667-691.
- [15] Sano N. Separated syntheses of Gd-hybridized single-walled carbon nanohorns, single-wall nanotubes and multi-wall nanostructures by arc discharge in water with support of gas injection. Letters to the editor/ Carbon 43 (2005): 447-453.
- [16] Montoro L. A., Lofrano R. C. Z., and Rosolen, J. M. Synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes by arc-water method. Letters to the editor/ Carbon 43 (2005): 195-213.
- [17] Beck M.T., Dinya Z., and Keki, S. Formation of polycyclic aromatic compounds upon electric discharges in liquid toluene. Tetrahedron 48, 23 (1992): 4919-4928.
- [18] Beck M.T., Dinya Z., Keki S., and Papp, L. Formation of C<sub>60</sub> and polycyclic aromatic hydrocarbons upon electric discharges in liquid toluene. Tetrahedron 49, 1 (1993): 285-290.

- [19] Zhao X., Ohkohchi M., Wang M., Iijima S., Ichihashi T. and Ando, Y. Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Carbon* 35, 6 (1997): 775-781.
- [20] Zeng H., Zhu L., Hao G., and Sheng, R. Synthesis of various forms of carbon nanotubes by AC arc discharge. *Carbon* 36, 3 (1998): 259-261.
- [21] Hutchison J.L., Kiselev N. A., Krinichnaya E. P., Krestinin A. V., Loutfy R. O., Morawsky A. P., Muradyan V. E., Obraztsova E. D., Sloan J., Terekhov S. V., and Zakharov, D. N. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon* 39 (2001): 761-770.
- [22] Cadek M., Murphy R., McCarthy B., Drury A., Lahr B., Barklie R. C., in het Panhuis M., Coleman J. N., and Blau, W. J. Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 40 (2002): 923-928.
- [23] Wang Y., Zhang Z., Liu H., Xu X., Pan G., Guo Z., Liu Y., Han X., and Lan, G. The effect of catalyst concentration on the synthesis of single-wall carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002): 2089-2095.
- [24] Ando Y., Zhao X., Inoue S., and Iijima, S. Mass production of multiwalled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Journal of Crystal Growth* 237-239 (2002): 1926-1930.

- [25] Nishio M., Akita S., and Nakayama, Y. Cooling effect on the growth of carbon nanotubes and optical emission spectroscopy in short-period arc-discharge. Thin Solid Films 464-465 (2004): 304-307.
- [26] Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., Sakai G., and Kaneto, K. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. International Journal of Inorganic Materials 1 (1999): 77-82.
- [27] Zhao X., Ando Y., Qin L. C., Kataura H., Maniwa Y., and Saito, R. Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes. Physica B 323 (2002): 265-266.
- [28] <http://www.sussex.ac.uk/.../images/c60a.gif>.
- [29] <http://students.chem.tue.nl/ifp03/default.htm>.
- [29] Harris P. J. F. Carbon nanotubes and related structures. United Kingdom: Cambridge University Press, 1999.
- [30] [http://www.itri.org.tw/.../materials\\_chem/XD92-05.jsp](http://www.itri.org.tw/.../materials_chem/XD92-05.jsp).
- [31] <http://www.labs.nec.co.jp/Eng/Topics/data/r010830/>.
- [32] [http://www.arc.eee.tut.ac.jp/.../pics/Nanohorn\\_01.jpg](http://www.arc.eee.tut.ac.jp/.../pics/Nanohorn_01.jpg).
- [33] Cataldo, F. Synthesis of polyynes in a submerged electric arc in organic solvents. Carbon 42 (2004): 129-142.

- [34] Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. Science 306 (2004): 1362-1364.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย