

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

# โครงการ การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและในโตรเจนสำหรับ ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ The Doping of Carbon Nanotubes with Boron and Nitrogen for Applications in Gas Sensor and Water Treatment

โดย

นายชัยศักดิ์ อิส โร และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปึงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา

## รหัสโครงการ 2558A10802394 สัญญาเลขที่ 29/2558

### รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและในโตรเจนสำหรับ ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ The Doping of Carbon Nanotubes with Boron and Nitrogen for Applications in Gas Sensor and Water Treatment

โดย

นายชัยศักดิ์ อิส โร และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปึงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา

ชันวาคม / พ.ศ. 2560

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องนี้ได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุคหนุน รัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงาน งานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 29/2558

งานวิจัขนี้ได้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และเดิมอนุภาคนาโนของเหล็กเพื่อนำมาทคสอบ เพื่อศึกษาการดูดซับโลหะหนักและจุลินทรีย์ ซึ่ง ทางผู้วิจัขมีเป้าหมายเพื่อพัฒนางานทางด้านวัสดุศาสตร์เกี่ยวกับสมบัติของท่อนาโนการ์บอนเจือ ด้วยอะตอมโบรอนและในโตรเจนมาใช้ให้เกิดประโยชน์เป็นตัวดูดซับโลหะหนักและจุลินทรีย์ใน น้ำ โดยงานวิจัยนี้ไม่สามารถดำเนินเสร็จลุล่วงไปได้ ถ้าขาดการสนับสนุนจากบุคคลและหน่วยงาน ต่างๆ ที่ได้รับคำปรึกษาและขอความอนุเคราะห์ในการขอใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิเคราะห์ ทั้งนี้ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าสูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย บูรพา ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง ผศ. ดร. การะเกด เทศศรี ห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ภาควิชาเกมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความ อนุเคราะห์สถานที่และคำแนะนำในเรื่องการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และ วัสดุผสม ระหว่างท่อนาโนการ์บอนและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ห้องปฏิบัติการทางจุลชีววิทยา ที่ให้ กวามอนุเคราะห์ในการตรวจเชื้อแบกทีเรีย และสูนย์ห้องปฏิบัติการวิจัย กละวิทยาศาสตร์ที่ให้กวาม อนุเคราะห์เกรื่องมืออะตอมมิกแอบซอร์บชัน ในการตรวจวิเกราะห์หาปริมาณโลหะ รวมทั้งนิสิต ปริญญาตรี โทและบุคคลอื่นๆ ผู้ที่มีส่วนร่วมสนับสนุนงานวิจัยนี้

สุดท้ายขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพาและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การ สนับสนุนทุนวิจัยให้ทางคณะวิจัยได้มีโอกาสศึกษาและพัฒนางานวิจัยจนสำเร็จลุล่วง

> ชัยศักดิ์ อิสโร เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้แสดงการพัฒนาตัวกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่กระจายตัวบนกระดาษกรอง เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักและเชื้ออีโคไล ภายใต้การ (MWCNT/paper) ้ปรับปรุงท่อนาโนคาร์บอนที่เงื่อนไขต่างๆ ทั้งที่มีการปรับสภาพพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนและ การเติมอนุภาคนาโนของเหล็กร่วมกับท่อนาโนคาร์บอน เมื่อนำตัวกรองจากวัสดุผสมระหว่างท่อ นาโนการ์บอนเจือในโตรเจนกับอนุภากนาโนแม่เหล็กของเหล็กออกไซด์ (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/ paper) มาทดสอบกับสารละลายของ Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup> ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวกรองดังกล่าวมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารละลาย Cu<sup>2+</sup> มีค่าสูงกว่าสารละลาย Cr<sup>2+</sup> เนื่องจาก ้ประจุที่พื้นผิวของไอออนของทองแคงมีค่ามากกว่าประจุที่พื้นผิวของไอออนของโครเมียมและเมื่อ นำตัวอย่างตัวกรองแต่ละชนิดมาทำการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup> ผลการเปรียบเทียบค่า ประสิทธิภาพของการดูคซับไอออนของ  $\mathrm{Cu}^{2+}$  พบว่าตัวอย่างตัวกรองของ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT /paper>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper> N-MWCNT-COOH/paper > MWCNT-COOH/paper > MWCNT /paper ตามลำคับ นอกจากนี้ เมื่อนำวัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนกับอนุภาค นาโนแม่เหล็กของเหล็กออกไซด์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) มาใช้เป็นตัวดูดซับเชื้ออีโคไลในการบำบัด น้ำ เพื่อศึกษาการดูคซับเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ 3.02 ± 0.07, 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL ผลจำนวนของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอยู่กับเวลาที่สัมผัสกับ  $\mathrm{Fe}_*\mathrm{O}_4/$ N-MWCNT โดยแสดงเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโกไลที่รอดชีวิตเพิ่มขึ้น เมื่อสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT ที่เวลามากขึ้นและเมื่อจำนวนเชื้อเริ่มต้นมีปริมาณน้อย

#### Abstract

In this research, the development of filters from carbon nanotubes distributed on filter paper (MWCNT/paper) was used to study the adsorption capacity of heavy metals and E.coli bacteria. Under the modified carbon nanotube conditions using improved the surface and the addition of iron nanoparticles onto the carbon nanotube surface were done. The filter derived from the nitrogen doped-carbon nanotube/ iron oxide magnetic nanoparticle composites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper) was tested with a solution of Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>2+</sup> at 1.5 mg/L for 1 hour. The obtained results showed that the percentage removal of  $Cu^{2+}$  solution is higher than that of  $\mathrm{Cr}^{2^{+}}$ , which due to the higher charge on the surface of the copper ions compared with the charge on the surface of the ions of chromium. As a comparison result, the order of efficiency of adsorption of Cu<sup>2</sup> <sup>+</sup>in sample filters are Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper > N-MWCNT-COOH/paper > MWCNT-COOH/paper > MWCNT/paper, respectively. In addition, the nitrogen doped-carbon nanotube / iron oxide magnetic nanoparticle composites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ N-MWCNT) is used an adsorbent for E-coli in the treatment of water using the various E.coli initial concentrations of  $3.02 \pm 0.07$ ,  $4.02 \pm 0.07$  and  $5.02 \pm 0.07 \log \text{CFU} / \text{mL}$ . The reducing of survival of number of E. coli depends on the contact time with  $Fe_3O_4$  / N-MWCNT. The percentage reduction rate of survival of E. coli increases when the contact time with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / N-MWCNT increases and the initial number of E.coil is less.

## สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสที่สอง)	3
1.4 ทฤษฎี สมมติฐาน (ถ้ำมี) และ กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาคว่าจะได้รับจากโครงการ	5
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและในโตรเจน	ı 5
2.2 อนุภาคนาโนแม่เหล็ก	9
2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก	10
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	11
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	11
3.2 สารเคมี	11
3.3 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนด้วยกรด	12
3.4 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนด้วยเบส	12
3.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวท่อนาโนการ์บอน	13
เจือในโตรเจนที่ปรับสภาพผิวด้วยเบส	
3.6 การสร้างกระคาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนและท่อนาโน	13
คาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว	
3.7 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย ${ m Cu}^{^{2+}}$ และ ${ m Cr}^{^{2+}}$	14
3.8 การศึกษาการดูคซับสารละลาย ${\rm Cu}^{^{2+}}$ และ ${\rm Cr}^{^{2+}}$	14
3.9 การศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ	14

4.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์	17
บนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอน	
4.2 ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพ	18
พื้นผิวด้วยกรดและท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภากนาโนของเหล็ก	
ออกไซค์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว	
4.3 ผลการศึกษาการดูคซับสารละลาย Cu <sup>2+</sup> และ Cr <sup>2+</sup>	20
4.4 ผลการศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ	25
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	29
5.1 สรุปผลการทคลอง	29
5.2 ข้อเสนอแนะ	30
ผลผลิต	31
รายงานการเงิน	32
บรรณานุกรม	33
	-
ภาคผนวก	36
	• -
กวร าผหม าภุณเนรษหร	- 38

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 เงื่อนไขของสารละลายผสมในแต่ละชุดการทดลอง	15
4.1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูคซับสารละลาย Cu <sup>2+</sup> ของตัวดูคซับที่มี	25
ท่อนาโนคาร์บอนเป็นองค์ประกอบของงานวิจัยนี้และงานวิจัยก่อนหน้านี้	
4.2 แสดงเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิต	28
หลังจากสัมผัสกับFe₃O₄/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที	

## สารบัญภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
or 1 1	
2.1 แสดงลักษณะของทอทอ BC₄N	6
2.2 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องใผ่ (bamboo-like structure) ของ BCN-NTs	8
2.3 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N	9
2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กโดยวิธีตกตะกอนร่วม	10
3.1 สารละลายผสมของ Fe <sub>3</sub> O4/N-MWCNT โซเดียมคลอไรด์และเชื้ออีโคไล ก่อนและหลัง	16
การแขก Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWCNTออกจากสารละลายผสม	
4.1 ภาพถ่ายจาก SEM ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของ	18
ท่อนาโนการ์บอนที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe $_3\mathrm{O}_4$ ต่าง ๆ	
4.2 ภาพถ่ายจาก TEM ของ N-MWCNT-COOHs และ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWCNT และ การกระจาย	19
ตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านสูนย์กลางของอนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจ่ายตัวบน	
พื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจน	
4.3 สเปกตรัม FTIR ของ N-MWCNT-COOHและ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWCNT	20
4.4 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu <sup>2+</sup> และ Cr <sup>2+</sup>	21
4.5 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูคซับสารละลายของ Cu <sup>2+</sup> และ Cr <sup>2+</sup> ที่ความเข้มข้น 1.5	22
mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระคาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และกระคาษกรอง	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWCNT/paper	
4.6 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu <sup>2+</sup> ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็น	24
เวลา 1 ชั่วโมง ของกระดาษกรอง MWCNT/paper, MWCNT-COOH/paper,	
$Fe_3O_4/MWCNT/paper$ , N-MWCNT-COOH/paper $II$ េះ $Fe_3O_4/N$ -MWCNT/paper	
4.7 โกโลนีของเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจากสัมผัล	27
กับ Fe₃O₄/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที	

บทที่ 1

### บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหามลพิษเกิดขึ้นได้หลากหลายรูปแบบทั้งมลพิษทางเสียง มลพิษทางอากาส และมลพิษทางน้ำ ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตชนิดอื่น ๆ โดยเฉพาะมลพิษทางน้ำนั้น ส่งผลกระทบที่รุนแรงต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในน้ำทั้งในน้ำเก็มและน้ำจืดและส่งผลทำให้เกิดภาวะ โลกร้อน ทั้งนี้มลพิษทางน้ำเกิดขึ้นจากหลายสาเหตุ เช่น กราบน้ำมัน สิ่งปฏิกูล โลหะหนัก สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารเกมีที่ถูกทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงสิ่งมีชีวิตจำพวก จุลินทรีย์ เละแบกทีเรียที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำและรบกวนสิ่งมีชีวิตชนิดอื่น เป็นด้น ทำให้เกิด ปัญหาต่างๆ ตามมา เช่น ปัญหาการขาดแกลนน้ำบริสุทธิ์ ทำให้ปัจจุบันหลายหน่วยงานทั้งภาครัฐ และเอกชนมีความสนใจในการบำบัดน้ำเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการเปลี่ยนน้ำเสียให้เป็นน้ำ บริสุทธิ์หรือการกำจัดเชื้อโรคที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งมีหลายเทคนิกวิธีที่ถูกนำมาพัฒนาเพื่อ ประยุกต์ใช้ในการกรองน้ำ เช่น ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration), อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration), นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) และ<u>ออสโมชิส</u>ผันกลับ(Reverse osmosis)โดยนา โนฟิลเตรชันมักถูกเลือกนำมาใช้ในการกรองน้ำเนื่องจากมีความละเอียดสูงและใช้เวลาในการ ดำเนินการน้อย วัสดุนาโนชนิดต่าง ๆ ที่ถูกนำมาใช้ ได้แก่ ไทเทเนียม เงิน ทองกำ ผงเหล็ก ถ่านกัม มันต์ และท่อนาโนการ์บอน เป็นต้น เนื่องจากวัสดุนาโนดังที่กล่าวมาข้างต้นนั้นมีสมบัติในการดูด ซับความเป็นพิษในน้ำได้ดี

ท่อนาโนการ์บอน (Carbon nanotubes; CNTs) ถูกก้นพบในปี 1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ ชาวญี่ปุ่น ชื่อศาสตราจารย์ซูมิโอะอิจิมา (Prof. Sumiolijima)(Ijima, 1991)โดยท่อนาโนการ์บอน เป็นวัสดุนาโนอีกหนึ่งชนิดที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในงานด้านสิ่งแวดล้อมและทางอิเล็กทรอนิกส์ มากมาย ด้วยสมบัติของท่อนาโนการ์บอนที่สามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี มีความยืดหยุ่น มีความแข็งแรงสูง และมีสมบัติที่ดีเยี่ยมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการดูดซับสารพิษในน้ำ เนื่องจากท่อนาโนการ์บอนนั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้มีพื้นที่ผิวที่ สูงซึ่งมีส่วนช่วยในการดูดซับสารพิษได้ดี อีกทั้งท่อนาโนการ์บอนมีสมบัติในการต่อด้านการเกิด Bio-fouling เช่น สิ่งมีชีวิตจำพวกจุลินทรีย์หรือพืชชนิดต่าง ๆ ที่มายึดเกาะบนพื้นผิวที่เปียก ซึ่งเป็น สาเหตุหลักที่ทำให้เกิดปัญหาการทำงานได้ไม่เต็มประสิทธิภาพและเกิดการเสื่อมสภาพของตัววัสดุ จึงมีการนำท่อนาโนการ์บอนมาใช้เป็นวัสดุด้นแบบเพื่อใช้เป็นส่วนประกอบร่วมกับวัสดุชนิดอื่น เช่น พอลิเมอร์หรือเรียกว่าเยื่อแผ่น (Membranes) เช่น polysulfone membrane(Choi, Jeal, & Kim, 2006)และ polyethersulfone membrane(Celik, Park, & Choi, 2011)และหมู่ฟังก์ชันการ์บอกซิลิก (carboxylic groups) มักถูกนำมาเจือในท่อนาโนคาร์บอนเพื่อป้องกันการยึดเกาะของ Bio-fouling และมีการค้นพบการสร้างหมู่ฟังก์ชันให้กับท่อนาโนคาร์บอนด้วยอนุภาคนาโนที่มีสมบัติในการ ต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย เช่น อนุภาคเงิน (Ag) (Seo et al., 2014)หรือไทเทเนียมออกไซค์ (TiO<sub>2</sub>) (Yu, Yu, Ho, Jiang, & Zhang, 2002)ซึ่งช่วยต่อต้านเชื้อแบคทีเรียจำพวกE. coli(Escherichia coli) และ Pseudomonas ได้ (Chou, Yu, & Yang, 2005)อนุภาคของเงินมักถูกนำมาเงือในท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากมีสมบัติที่ช่วยในการกระจายตัวของยาต้านจุลชีพ (Gunawan et al., 2011) ทำให้มี ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดีมากขึ้น ต่อมาได้มีการศึกษาวิจัยการนำท่อนาโน ้ การ์บอนที่เจือด้วยอะตอมของธาตุในโตรเจน (N-CNTs) มาบำบัดน้ำเสียโดยได้มีการนำท่อนาโน คาร์บอนเจือในโตรเจนมาผสมกับ polyethersulfone membrane ซึ่งส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ้งองโครงสร้างทั้งทางเคมีและทางกายภาพ และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิวหรือเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะ ให้สูงขึ้นทำให้สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการคูดจับกับสารพิษในน้ำได้คื(Phao, Nxumalo, Mamba, & Mhlanga, 2013)และ ได้มีการสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่าง ในโตรเจนและอนุภาค TiO, ซึ่งมี ผลช่วยในการสลายตัวของสีย้อมเอโซและฟีนอล(Liu, Chen, Li, &Burda, 2005)ต่อมาจึงได้มีการ ้ปรับปรงประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนให้ดียิ่งขึ้นด้วยการสร้างหม่ฟังก์ชันของธาตจำพวก เหล็กออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เข้าไปในท่อนาโนการ์บอน เช่น ฮีมาไทต์ (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) และแมกนีไทต์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ซึ่งอนุภาคของเหล็กเหมาะสมอย่างยิ่งกับการกำจัดโลหะหนักและพวกโลหะออกไซด์ เช่น แคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว ปรอท และสารหนู เป็นต้น จากผลการศึกษาวิจัยพบว่า Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>และ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> มีความสามารถกำจัดพวกสารหนูได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Lai, &Chen,2001 ; Onyango, Kojima,Matsuda,&Ochieng, 2003)นอกจากนี้พบว่าใน Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง(Yavuz et al., 2006)และเมื่อนำอนุภาค Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>มาผสมกับวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ทำให้มีความสามารถในการกำจัด ใอออนของโลหะหนัก เช่น ทองแดง นิกเกิล และโคบอลต์ได้ดี (Takafuji, Ide, Ihara, &Xu, 2004) ้โดยการเจือหมู่ฟังก์ชันจำพวกผงเหล็กลงไปในท่อนาโนการ์บอนทำให้เกิดการดูดซับทั้งทาง ้กายภาพและทางเคมีเกิดขึ้น เนื่องจากการเจืออนุภาคเหล็กออกไซด์ทำให้ช่วยเพิ่มพื้นที่แอคทีพไซท์ (Active Site) ในท่อนาโนการ์บอน ซึ่งส่งผลต่อการช่วยดูดจับกับสารพิษในน้ำได้ดีกว่าท่อนาโน ้ การ์บอนที่ปราศจากการเจือ และเมื่อนำวัสดุทั้งสองมารวมกันอยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม อาจมี ประสิทธิภาพในการคักจับสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ในแหล่งน้ำที่ดีขึ้น

โครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่ถูก เจือด้วยอะตอมของโบรอนและในโตรเจนและสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่างผนังท่อกับอนุภากแมกนี ใทต์หรือเหล็กออกไซด์(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)โดยวิธีการทางเกมีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสิ่งปนเปื้อน ในน้ำได้แก่ โลหะหนัก และ จุลินทรีย์ ตรวจสอบโครงสร้างและความบกพร่องของวัสดุผสม ระหว่างท่อนาโนการ์บอนที่เจือด้วยอะตอมโบรอนและในโตรเจนและอนุภากแมกนีไทต์ และ ศึกษาองค์ประกอบธาตุภายในของวัสดุผสมดังกล่าวจากนั้นนำวัสดุผสมดังกล่าวทำหน้าที่เป็นตัวดูด ซับ (Adsorbent / Substrate) เพื่อศึกษาเชิงเปรียบเทียบของประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งปนเปื้อน ประเภทโลหะหนักระหว่าง ทองแดง และโครเมียม ตลอดจน จุลินทรีย์ประเภทเชื้อแบคทีเรียจำพวก *E. coli(Escherichia coli)* โดยวิเกราะห์จากน้ำเสียสังเกราะห์ที่มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ ดังกล่าวก่อนและ หลังการบำบัดด้วยตัวดูดซับและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งเจือปนเมื่อใช้ท่อนาโน การ์บอนที่ปราสจากการเจือและการผสมกับอนุภากแมกนีไทต์เป็นตัวดูดซับนอกจากนี้วัสดุผสม ระหว่างท่อนาโนการ์บอนที่เจือและอนุภากแมกนีไทต์จัดเป็นตัวดูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็ก สามารถ แขกตัวดูดซับออกมาได้อย่างง่ายจากสารละลายต่างๆ ได้อย่างรวดเร็ว ง่ายดาย และประหยัดเวลา

### 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

 ศึกษาปริมาณและผลในการยึดเกาะของอะตอม โบรอนและ ในโตรเจนกับท่อนาโน การ์บอน และสภาพความบกพร่องของท่อนาโนการ์บอนที่เกิดขึ้น เนื่องจากการเติมอะตอม โบรอน และ ในโตรเจน

ศึกษาสมบัติการเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการเติมอะตอม
 โบรอนและ ในโตรเจน

-ศึกษาหมู่พึงก์ชันที่สามารถจับกันระหว่างอนุภาคแมกนี้ไทต์กับท่อนาโนคาร์บอนชนิด เติมสารเจืออะตอมโบรอนและ ในโตรเจน

 สึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสิ่งเจือปนประเภท โลหะหนักและจุลินทรย์จำพวก แบกมีเรียด้วยวัสดุผสมระหว่างอนุภากแมกนีไทต์และท่อนาโนการ์บอนผนังหลายชั้นชนิดเจือด้วย อะตอมโบรอนและในโตรเจน

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสที่สอง)

ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อนาโน
 การ์บอนชนิดเติมสารเงือ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของท่อนาโนการ์บอนต่ออนุภาค
 นาโนเหล็กออกไซด์

 วิเคราะห์โครงสร้าง และ สัณฐานวิทยาของวัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือ โดยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี และกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอน

-ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสิ่งเจือปนประเภทโลหะหนัก ได้แก่ ทองแดง และ โครเมียม และสิ่งเจือปนประเภทจุลินทรีย์จำพวกแบคมีเรียชนิด E. coli โดยกระบวนการดูดซับซึ่ง ใช้วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือและอนุภากแม่เหล็กแมกนีไทต์เป็นตัวดูดซับ

### 1.4 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ ขึ้นอยู่กับขนาดเส้นผ่าน สูนย์กลางและการท่อตัวของแผ่นกราฟืน เมื่อพิจารณาสมบัติการเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของ ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ในโครงสร้าง 2 มิติของแผ่นกราฟืน ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสมบัติ เป็นโลหะ และนอกเหนือจากเงื่อนไขดังกล่าว ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จากลักษณะการท่อตัวของท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดการท่อตัวขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ Armchair, Zigzag และ Chiral และภายใต้เงื่อนไขของความเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของท่อนาโน คาร์บอนนี้ ท่อนาโนคาร์บอนที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานด้องห้ามที่มีค่า ลดลงเมื่อขนาดเส้นผ่านสูนย์กลางของท่อมีขนาดเพิ่มขึ้น จากการพิจารณาภายใต้เงื่อนดังกล่าว สัตส่วนของความเป็นโลหะและสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดขึ้นประมาณ 1 ใน 3 และ 2 ใน 3 ตามลำดับ และมักพบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านสูนย์กลางใหญ่มี แนวโน้มของการมีสมบัติเป็นโลหะได้ในปริมาณที่สูงที่อุณหภูมิห้อง ในปัจจุบันสามารถ สังเคราะห์ท่อนาโนการ์บอนได้ทั้งชนิดผนังชั้นเดียว (Single walled carbon nanotubes) และ แบบผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes)

สำหรับการเติมอะตอมหรือโมเลกุลชนิดอื่นลงในท่อนาโนการ์บอน สามารถมี รูปแบบของการยึดเกาะของอะตอมหรือโมเลกุลกับท่อนาโนการ์บอนได้หลายรูปแบบ เช่น การ แทรกตัวอยู่ภายในท่อ (Endohedral doping) การยึดเกาะกับผนังภายนอกท่อ(Exohedral doping) การแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของผนังท่อ (Intercalation) หรือภายในผนังท่อ (Substitution) จาก การศึกษาแบบจำลองโกรงสร้างของท่อนาโนการ์บอนที่มีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลที่ผ่านมา พบว่า โบรอนและในโตรเจนสามารถแทรกตัวและจับกับอะตอมของการ์บอนในผนังท่อนาโน การ์บอนได้หลายรูปแบบ โดยท่อนาโนการ์บอนชนิดเติมสารเงือมีสมบัติทั้งทางเกมีและทาง กายภาพที่เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นทางกณะผู้วิจัยมีกวามสนใจ ในการที่จะสังเคราะห์ท่อนาโน การ์บอนโดยการเติมอะตอมของโบรอนและในโตรเจนลงไปพร้อมกัน เพื่อให้ท่อนาโนการ์บอนมี สมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำที่เพิ่มขึ้น รวมทั้ง กำหนดความเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนการ์บอน ทั้งที่อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) หรือชนิดเอ็น (n-type) ได้ ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะ ขึ้นกับจำนวนอะตอมของโบรอนและ ในโตรเจนที่เติมในโครงสร้างของท่อนาโนการ์บอน และการ นำท่อนาโนการ์บอนชนิดเติมดังกล่าว มาศึกษาการดูดซับแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แอมโมเนีย และ ในโตรเจนไดออกไซด์ เป็นด้น นอกจากนี้ ผลของการแทรกตัวของอะตอมโบรอน และ ในโตรเจนในโครงสร้างของท่อนาโนการ์บอนอาจมีผลทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้าง เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าว อาจมีอิทธิพลต่อการดูดซับแก๊สทั้งในเชิงกายภาพและเชิงเคมีระหว่างตัวผนัง ท่อกับโมเลกุลของแก๊ส รวมทั้งทำการศึกษาผลของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมโบรอนและ ในโตรเจนผสมกับอนุภาคของเหล็กออกไซด์ด้วยการสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่างผนังท่อกับอนุภาค แมกนีไทต์ (Fe,O4) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสิ่งปนเปื้อนในน้ำ

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิต บัณฑิต ทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโทที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทกโนโลยี และ พัฒนาองก์กวามรู้ของผู้สนใจในการที่จะนำท่อนาโนการ์บอนชนิดเติมไปใช้ประโยชน์ด้านต่างๆใน เชิงอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น ทั้งในด้านเซ็นเซอร์และการบำบัดน้ำเสีย สำหรับวัสดุผสมระหว่าง อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อนาโนการ์บอนชนิดเติมสารเจือที่สังเคราะห์ขึ้น จัดเป็นตัวดูดซับ ที่มีสมบัติแม่เหล็กและตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก จึงน่าจะสามารถแยกตัวดูดซับนี้ ออกมาจากสารละลายได้อย่างรวดเร็ว ง่ายดาย และประหยัดเวลาในกระบวนการบำบัดน้ำเสียใน อนาคต นอกจากนี้ผู้วิจัยกาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการ ระดับประเทส ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับชาติหรือระดับนานาชาติ ร่วมทั้งสร้างกวามร่วมมือ กับหน่วยงานอื่นๆ ทั้งในภาครัฐและภากอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนานำท่อนาโนการ์บอนชนิดเติมไป ใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นๆ ต่อไป

# บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและในโตรเจน

แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลที่ผ่านมา พบว่า โบรอนและในโตรเจนสามารถแทรกตัวและจับกับอะตอมของคาร์บอนในผนังท่อนาโน การ์บอนได้หลายรูปแบบ สำหรับในกรณีของท่อ BC4N สามารถเกิดได้ 4 รูปแบบ ดังแสดงใน ภาพที่ 2.1 นอกจากนี้ยังพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือมีสมบัติทั้งทางเกมีและทาง กายภาพที่เปลี่ยนแปลงไป



ภาพที่ 2.1 (6,6) ของท่อ BC<sub>4</sub>N(a) อะตอมของ B และ N แทรกตัวในโครงสร้างของท่อนา โนคาร์บอนแบบไม่เป็นระเบียบ (b) B และ N แทรกตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละวงของท่อนา โนคาร์บอน (c) BN<sub>3</sub> และ NB<sub>3</sub> จับกับอะตอมของคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบ (d) BN<sub>3</sub> และNB<sub>3</sub> เชื่อมต่อกับพันธะ B-N และจับกับอะตอมของการ์บอนอย่างเป็นระเบียบ (Raidongiaet al., 2008)

แต่เนื่องจาก ผลของการเติมอะตอมของโบรอนหรือในโตรเจนเพียงอย่างเดียวในท่อนา โนคาร์บอนนั้นทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีสภาพได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ เกิดขึ้น ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยการเติมอะตอมทั้งโบรอนและในโตรเจนพร้อมกัน ท่อนาโน คาร์บอนจะมีสภาพการเกิดเป็นท่อแบบสารกึ่งตัวนำในปริมาณที่สูง นอกจากนี้อะตอมของ โบรอนยังช่วยทำหน้าในกระบวนการเกิดท่อนาโนการ์บอนได้ดีขึ้น และมีสมบัติด้านทานการ เกิดออกซิเดชันที่สูงขึ้น ขณะที่อะตอมในโตรเจนมีสมบัติที่ตรงกับข้ามกับอะตอมโบรอน ดังนั้น อะตอมทั้งสองจึงมีส่วนสำคัญในการควบคุมสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน โดยการเติมอะตอม โบรอนและในโตรเจนมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบพลังงานต้องห้ามของท่อนาโน การ์บอนขึ้น ซึ่งมีผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์และชั้นตัวนำ และสถานะ ของอิเล็กตรอนในชั้นเฟอร์มิขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นอะตอมของสารที่เจือในท่อ CNTs

การรวมตัวของกลุ่มธาตุเบาเป็นสารประกอบของ โบรอน การ์บอน และ ในโตรเจน ใด้รับ กวามสนใจ เนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย และมีสมบัติที่เฉพาะ จากเหตุผลที่ ทราบว่ากราไฟต์มีลักษณะเป็นกึ่งโลหะและโครงสร้างของโบรอนในเตรตแบบเฮกซะโกนอลมี ลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำที่แถบพลังงานเกิน 5 อิเล็กตรอนโวลต์ ความสนใจของการนำธาตุเบาทั้ง สามมารวมกันในรูปสารประกอบ BCN เพื่อปรับเปลี่ยนแถบพลังงานที่ขึ้นกับการปรับเปลี่ยน สัดส่วนในส่วนของกราไฟต์กับ BN นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเพื่อนำท่อโบรอนการ์บอนในไตรด์ (BCN-NTs)ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น วัสดุที่มีความแข็งสูง ต่อมามีการศึกษาโครงสร้างใน กลุ่มของท่อนาโนของสารประกอบของ B-C-N มากขึ้น ทำให้พบสมบัติที่แตกต่างจากกรณีของ สารประกอบที่อยู่ในรูปของฟิล์มและแบบแผ่น โดยท่อนาโนของ BCN จะมีแถบพลังงานอยู่ ระหว่าง ท่อนาโนของ BN และ CNTs

วัสดุ BCN ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบชั้นของกราไฟต์ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1986 โดยกลุ่มวิจัยของ Bartlett ภายใต้กระบวนสังเคราะห์แบบไพโรไลซิส (pyrolysis) ด้วยสารตั้งค้น ของ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>และ BCl<sub>3</sub>องค์ประกอบของวัสดุที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 400 °C และ 700 °C อยู่ในรูป ของสารประกอบ B<sub>0.485</sub>C<sub>0.02</sub>N<sub>0.485</sub>และ B<sub>0.30</sub>C<sub>0.35</sub>N<sub>0.35</sub>ตามลำดับ ในปี 1996 กลุ่ม Watanabeและคณะ ได้ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในชั้นของสารประกอบ BC<sub>2</sub>N โดยเครื่อง Scanning tunneling microscopy(STM) และคำนวณหาสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำ พบว่ามีแถบพลังงานอยู่ที่ 2.0 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งสอดกล้องกับผลการคำนวณเชิงทฤษฏีที่ผ่านมา ที่แสดงว่าโครงสร้างของ สารประกอบ BCN มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ มีโครงสร้างได้ทั้งในรูป BCN-NTs, BCN-SWCNTs และ BCN-MWCNTs

สำหรับโครงสร้างและองค์ประกอบของ BCN-NTs นั้น สามารถพบได้ 3 แบบ ในรูปแบบท่อนาโน คือ Hollow tubular, Bamboo like และ Cactus like จากผลงานวิจัยที่ผ่านมาลักษณะ โครงสร้างของ ท่อจะสัมพันธ์กับวิธีการสังเคราะห์ กรณีมีองค์ประกอบของในโตรเจนในปริมาณที่ต่ำมักเกิดใน รูปแบบ Hollow tubular ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ของ BCN-NTs มักจะเกิดท่อในรูป โครงสร้างของ Bamboo like และ Cactus likeซึ่งลักษณะ โครงสร้างแบบ Bamboo like ของ BCN-NTs มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับท่อนาโนการ์บอนชนิดเจือในโตรเจน (CN-NTs) แต่ลักษณะของ ้ปล้องจะมีความไม่สม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับท่อ CN-NTs และมีความไม่เป็นระเบียบสูง ปัจจัยที่มีผล มักขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบของอะตอม B และ N ในโครงสร้างของท่อ



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องใผ่ (Bamboo-like structure) ของ BCN-NTs (Yap, 2009)

จากภาพที่ 2.2 แสดงผลของอะตอม B และ N ต่อโครงสร้างของ BCN-NTs ที่มีความ แตกต่างจาก CNTs บริสุทธิ์โดยโครงสร้างในชั้นกราไฟต์เกิดในแนวขวางมีช่องว่างบริเวณตรง กลางของท่อ BCN-NTs เกิดขึ้นเห็นได้ชัด เนื่องจากผลของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ใน ชั้นของกราไฟต์ ทำให้เกิดการบิดตัวในชั้นของกราไฟต์ เพื่อลดพลังงานของระบบ มีผลทำให้ ลักษณะของปล้องในแนวขวางของท่อมีจำนวนและลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นกับปริมาณ องค์ประกอบอะตอมของ B และ N ภายในท่อ จำนวนปล้องตามแนวขวางเพิ่มขึ้นตามจำนวน อะตอมของ B และ N ที่เพิ่มขึ้นภายในท่อ CNTs

การเกิดท่อในรูป Cactus likeมักเกิดบริเวณผิว ที่มีลักษณะเกิดจากการสปินของชั้นกรา ใฟต์ที่ยื่นออกมาจากผิวของท่อ ทำให้มีลักษณะคล้ายต้นกระบองเพชร ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ชั้นขอ งกราไฟต์บริเวณที่ใกล้กับบริเวณที่เกิดสปิน เกิดลักษณะที่ไม่ขนานกับผนังของท่อ เนื่องจาก ผลข้างเกียงของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ในท่อแต่อย่างไรก็ตาม รายละเอียดของกลไก ของกวามเข้มข้นของอะตอมที่เจือต่อโครงสร้างของท่อ BCN-NTs ยังไม่มีแบบจำลองใดอธิบาย หรือเสนอได้อย่างชัดเจน แต่ที่สามารถพิจารณาได้ถึงการแจกแจงของอะตอมภายในท่อ BCN-NTs นั้น มาจากกลไกของการสังเคราะห์ รวมทั้งตัวแปรในการสังเคราะห์ ทั้ง อุณหภูมิ อัตราการแพร่ ของอะตอม เป็นต้น



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N(Yap, 2009)

#### 2.2 อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Magnetic nanoparticles)

วัสดุนาโน (Nanomaterials) คือ วัสดุที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร และมีลักษณะ เฉพาะที่สำคัญ คือ มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวและปริมาตรสูง (Surface-to-volume ratio) ทำให้วัสดุ นาโนมีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่นอกจากนี้วัสดุนาโนที่มีสมบัติ ทางแม่เหล็กที่เรียกว่าอนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Magnetic nanoparticles) เช่น อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Fe<sup>2+</sup>และ Fe<sup>3+</sup>ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:2 โดยแมกนี ไทต์มีคุณสมบัติเป็นสารเฟอ โรแมกเนดิก (Ferromagnetic) สามารถเตรียมได้หลายวิธียกตัวอย่าง เช่น การแตกสลาขสารเหล็กอินทรีย์ด้วยความร้อน (Thermal decomposition) และการตกตะกอน ร่วม (Co-precipitation) ระหว่างเกลือของ Fe<sup>3+</sup>และ Fe<sup>2+</sup>ในสารละลายเบส ซึ่งวิธีหลังเป็นวิธีที่ทำใด้ อย่างง่ายและสามารถผลิตได้ในปริมาณมากโดยทั่วไปจะเตรียมจาก FeCl<sub>4</sub>และ FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O และ ตกตะกอนร่วมในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) อนุภาคระดับนาโนของเหล็กออกไซด์เป็น อนุภาคที่แสดงสมบัติทางแม่เหล็กสามารถตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกได้อย่างรวดเร็ว ใน ปัจจุบันได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ มากมาย เช่น การควบคุม ปลดปล่อยยา (Control drug release) อุปกรณ์สำหรับตรวจวัด (Sensor) และใช้ในเทคนิกการแยก (Separation) เนื่องจากมีการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กจากภายนอกได้อย่างรวดเร็วจึงสามารถดูด แขกออกจากตัวกลางที่เป็นของเหลวหรือของแข็งได้อย่างว่ายดาย

### 2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก

้วิธีการที่ถกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนภาคนาโนแม่เหล็กนั้นมีหลายวิธีแต่วิธีที่ได้รับ ความนิยม และมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนคือ วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) การตกตะกอนร่วมทางเคมีเป็นเทคนิคที่ทำให้โมเลกลหรือไอออนที่ละลายอย่ใน สารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า Precipitant ใน ้ปริมาณที่เหมาะสมหรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือลดความดัน เพื่อลดขีดความสามารถในการ ้ละลายของระบบลง ทำให้ระบบมีการเกิดตะกอนขึ้น ในการตกตะกอนประกอบด้วยกลไกที่สำคัญ ้คือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) การเกิดนิวเคลียสเป็นขั้นตอนการเกิด นิวเกลียสของอนุภากที่เล็กที่สุดของตะกอนซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากสารละลายที่ ้อยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวค โคยเกิดจากจำนวนไอออนที่เล็กที่สุดรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภากที่เล็กที่สุด ที่มีลักษณะเป็นของแข็ง การเติบโตจับกันของไอออนต่างๆที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนที่ผิวของ ้อนุภาค ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจากนิวเคลียสมาเป็นคอลลอยย์ และเกิดรวมตัวกันเป็นอนุภาค ที่ใหญ่กว่าและแขกตัวออกมาจากสารละลายได้ และในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วย วิธีการตกตะกอนร่วมสามารถสังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนร่วมระหว่างเฟอร์รัสไอออน (Fe<sup>2+</sup>) และ เฟอร์ริกไอออน (Fe<sup>3+</sup>) ในสภาวะที่เป็นเบส โดยเริ่มจากการผสมสารละลายของโลหะเกลือ เช่น เฟอร์รัสคลอไรด์ (FeCl.) และเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl.) กับสารที่ช่วยให้ตกตะกอน (Precipitation agent) เช่น NH,OHหรือ NaOHภายใต้สภาวะที่ปราศจากออกซิเจน และมีการปั่น ้กวนอย่างสม่ำเสมอ จะ ได้ตะกอนสีดำของอนุภาตนา โนเหล็กออกไซด์(Fe,O,) จากนั้นแยกตะกอน ออกจากสารละลายโดยดุดแยกด้วยแม่เหล็ก (Akbarzadeh et al, 2012)



2 FeCl<sub>3</sub> + FeCl<sub>2</sub> + 8 NH<sub>3</sub> + 4 H<sub>2</sub>O → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 8 NH<sub>4</sub>Cl

ภาพที่ 2.4การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กโดยวิธีตกตะกอนร่วม(Akbarzadeh et al, 2012)

## บทที่ 3

## วิธีดำเนินงานวิจัย

### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า(Thermostatic water bath oscillator, Memmert,

Germany)

3.1.2 เครื่อง Transmission electron microscopy (TEM) รุ่น TECNAL 20

3.1.3 เครื่องFourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy บริษัท PERKINEIMER รุ่น System 2000

3.1.4 เครื่องUltrasonic cleaner รุ่น VGT-1730QT

3.1.5 เครื่องชั่ง(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) บริษัท Mettler Toledo, Switzerland

3.1.6 ตู้อบ บริษัท Memmertรุ่น UN 30

3.1.7 เครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง บริษัท Heal force รุ่น Neofuge 15

3.1.8 เครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อนIKA รุ่น C-MAG HS 7

3.1.9 ชุดกรองสุญญากาศ (vacuum filter set)

3.1.10 จานเพาะเชื้อ หรือ Plate แก้ว (Petri dish)

3.1.11 ขวดแก้วสำหรับบรรจุอาหารเลี้ยงเชื้อ ขนาด 200 mL

3.1.12 หลอดทดลอง (Test tube) ขนาด 15 mL

3.1.13 แท่งแก้วคน (stirring rod)

3.1.14 Pipette

#### 3.2 สารเคมี

- 3.2.1 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเจือในโตรเจน (Multiple-walled nitrogen doped carbon nanotube, N-MWCNT) (ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ, ภาควิชาฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยบูรพา)
- 3.2.2 กรดในตริก(65% Nitric acid, HNO<sub>3</sub>) บริษัท QReC New Zealand
- 3.2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์Sodium hydroxide(NaOH,MW. 40.00 g/mol, Laboratory Reagent Grade, LobaChemie)

- 3.2.4 เฟอร์ริกคลอไรค์เฮกซะไฮเครตIron(III)Chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,MW. 270.30 g/mol,AR Grade,LobaChemie)
- 3.2.5 เฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรตIron(II)Chloride tetrahydrate (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,MW. 198.81 g/mol,AR Grade,PANREAC QUIMICA S.A)
- 3.2.6 แก้สในโตรเจนNitrogen(g) (N $_2$ , 99.99%, Bangkok Industrial Gas CO,LTD)
- 3.2.7 เชื้อเอสเซอริเซียโคไล (Escherichia coli) หรืออี โคไล (E. coli) (ห้องปฏิบัติการจุล ชีววิทยา, ภาควิชาจุลชีววิทยา, มหาวิทยาลัยบูรพา)

### 3.3 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน (N-MWCNT) ด้วยกรด

#### (Pre-treatment)

- 3.3.1 ชั่งN-MWCNT หนัก 0.1000 g ลงในขวดสามคอ จากนั้นเติมHNO<sub>3</sub> 65% ปริมาตร
   70 mL โซนิเคตเป็นเวลา 10 นาที
- 3.3.2 นำสารละลายรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ใน oil bath เป็นเวลา 9 ชั่วโมง
- 3.3.3 ปล่อยสารละลายเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ล้างตะกอนสีดำให้เป็นกลางด้วยการ กรองสูญญากาศ
- 3.3.4 นำตะกอนสีดำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะ ได้ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน (N-MWCNT-COOH)

## 3.4 การปรับสภาพพื้นที่ผิวบนท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนด้วยเบส(Pre-treatment)

- 3.4.1 ชั่งN-MWCNT-COOH หนัก 0.1000 g ลงในขวคสามคอ จากนั้นเติมสารละลาย ใดเม็ทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF)ปริมาตร 30mL นำสารละลายผสมโซนิเคตเป็นเวลา 10 นาที
- 3.4.2 ชั่งโซเคียมในไตรต์(NaNO<sub>2</sub>) 0.29 g ผสมสารถะถายเอธิลลีนไคเอมีน 0.57 mL และเติม conc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.36 mL
- 3.4.3 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3.4.4 ถ้างตะกอนด้วยสารละลายใดเม็ทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF) และอบให้แห้ง ได้ N-MWCNT-NH<sub>2</sub>

## 3.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) บนพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอน เจือในโตรเจนที่ปรับสภาพผิวด้วยเบส

3.5.1 การเตรียมสารละลายเหล็กไอออน

ชั่งสารเฟอร์ริกคลอไรค์เฮกซะไฮเครต (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) หนัก 1.3515 g และสาร เฟอร์รัสคลอไรค์เตตระไฮเครต (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) หนัก 0.9940 g ในน้ำกลั่น ปราศจากไอออน 25 mL

- 3.5.2 ชั่ง N-MWCNT-NH<sub>2</sub>หนัก 0.1000 g ลงในสารละลายเหล็กไอออน 1 mL ด้วย อัตราส่วน 1:10
- 3.5.3 เติมสารละลายโซเดียมไฮครอกไซค์ (NaOH) 0.9 M คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้ บรรยากาศในโตรเจน
- 3.5.4 ทำการถ้างด้วยสารละลายเอทานอลจะได้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มี อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT)

## 3.6 การสร้างกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน (N-MWCNT-COOH/paper) และกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาค นาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper)

- 3.6.1 ชั่งกระคาษ 0.5 g ละลายในน้ำกลั่น 20 ml ด้วยการโซนิเคตเป็นเวลา 15 นาที
- 3.6.2 ชั่งท่อนาโนคาร์บอนเงือในโตรเงน 0.01 g ละลายในน้ำกลั่น 10 ml ด้วยการ โซนิเกชั่นเป็นเวลา 10 นาที
- 3.6.3 ผสมสารละลายของกระคาษและสารละลายของท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน ด้วยการกวนเป็นเวลา 1.30 ชั่งโมง
- 3.6.4 จากนั้นนำสารละลายผสมขึ้นรูปด้วยการกรอง โดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ
- 3.6.5 สุดท้ายนำกระดาษกรองที่ขึ้นรูปแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 100 °Cเป็นเวลา 30 นาที
- 3.6.6 การเตรียมกระดาษกรองจากท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของ เหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวสามารถทำตามขั้นตอนข้อที่3.6.1-3.6.5โดยทำการ เปลี่ยนแปลงตัวแปรในข้อที่ 3.6.2 จากท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนเป็นท่อนา โนการ์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว

### 3.7 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย ${\mathbf Cu}^{^{2+}}$ และ ${\mathbf Cr}^{^{2+}}$

- 3.7.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานของCu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup> ที่ความเข้มข้นอยู่ในช่วง
   0.1-1.6 mg/L
- 3.7.2 นำสารละลายที่เตรียมในขั้นตอนที่ 3.6.1 ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดการ ดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometer)
- 3.7.3 สร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกนx คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของ Cu<sup>2+</sup> และ Cr<sup>2+</sup> แกน y คือ ค่าการดูดกลืนแสง

### 3.8 การศึกษาการดูดซับสารละลาย $Cu^{^{2+}}$ และ $Cr^{^{2+}}$

- 3.8.1 เตรียมสารละลาย Cu  $^{2+}$ ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L ปริมาตร 25 ml
- 3.8.2 นำกระคาษกรองN-MWCNT-COOH/paper และ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper แช่ลง ในสารละลาย Cu<sup>2+</sup>ทำการเขย่าที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โคยใช้อ่างน้ำ ควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (Thermostatic water bath oscillator)
- 3.8.3 วิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การกำจัด โลหะหนัก (Removal %) ของกระคาษกรองแต่ละ ประเภท โดยใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometer)ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (1)

$$Removal \% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \qquad (1)$$

เมื่อ C<sub>0</sub>คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cu<sup>2+</sup>โดย C<sub>t</sub> คือ ความเข้มข้นของ สารละลาย Cu<sup>2+</sup>ที่เวลาใด ๆ

3.8.4 สำหรับการศึกษาการดูดซับCr<sup>2+</sup>สามารถทำตามขั้นตอนข้อที่ 3.8.1-3.8.3 โดยทำ การเปลี่ยนแปลงตัวแปรในข้อที่ 3.8.1 จากสารละลาย Cu<sup>2+</sup> เป็นสารละลาย Cr<sup>2+</sup>

### 3.9 การศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ

ศึกษาการกำจัดเชื้อเอสเชอริเชียโคไล (*Escherichia coli*) หรืออี โคไล (*E. coli*) ในน้ำโดย ใช้ท่อนาโนการ์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้ 3.9.1 การทคลองแบ่งออกเป็น3 ชุด ซึ่งมีความเข้มข้นของเชื้ออี โคไล แตกต่างกันคือ 3.02 ± 0.07, 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL

3.9.2 ในแต่ละชุดการทดลองประกอบด้วยของผสมระหว่างสารละลายของท่อนาโน การ์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวที่ความ เข้มข้น 4 mg/mL ปริมาตร 500 μL สารละลายของโซเดียมคลอไรด์ 0.85 % ที่ ปริมาตร 490 μL และสารละลายเชื้ออี โคไลที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน ปริมาตร 10 μL ผสมสารละลายทั้งหมดในขวดแก้วเล็ก (vial) ขนาด 10 mL และทำ การบ่มสารละลายผสมโดยใช้เครื่องผสมสารละลาย (Vortex mixer) ที่อัตราเร็ว 900 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถสรุปเงื่อนไขของสารละลายผสมในแต่ละ ชุดการทดลองดังตารางที่ 3.1

ความเข้มข้นของ <i>E</i> .	ปริมาตรของ	ปริมาตรของ	ปริมาตรของ	ปริมาตรรวม
coli	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWCNT	0.85% NaCl	E. coli	สุดท้าย
(log CFU/mL)	(µL)	(µL)	(µL)	(µL)
$3.02\pm0.07$	500	490	10	1000
$4.02\pm0.07$	500	490	10	1000
$5.02\pm0.07$	500	490	10	1000

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขของสารละลายผสมในแต่ละชุดการทดลอง

3.8.2 เมื่อครบเวลาการบ่มทำการแยกท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโน ของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวออกจากสารละลายผสมโดยใช้แม่เหล็กเหนี่ยวนำโดย นำแม่เหล็กเหนี่ยวนำวางด้านข้างขวดแก้วเล็กเป็นเวลา 5นาที ดังภาพที่ 3.1



**ภาพที่ 3.1** สารละลายผสมของFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT โซเดียมคลอไรค์และเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้น 5.02 ± 0.07 log CFU/ml (a) ก่อน และ (b) หลัง การแยก Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNTออกจากสารละลายผสม

> 3.8.3 หลังจากทำการแขกท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็ก ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวออกจากสารละลายผสมโดยใช้แม่เหล็กเหนี่ยวนำเสร็จ สมบูรณ์ทำการดูดสารละลายผสมใสที่เหลือในขวดแก้วเล็กปริมาตร 100 μL หยดลงบน จานอาหารที่มีอาหารเลี้ยงเชื้อซึ่งแข็งตัวแล้ว (Solidified agar medium) เชื้ออีโคไลจะถูก แผ่กระจายทั่วพื้นผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อด้วยแท่งแก้วที่ผ่านการฆ่าเชื้อ (Spreader) จากนั้นทำการบ่นที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบเฉพาะเชื้ออีโคไลที่ มีชีวิตอยู่

3.8.4 เมื่อกรบ24 ชั่วโมง ทำการนับจำนวนโคโลนี

# บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

## 4.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บน พื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT)

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Suwattanamala.Bandis . Tedsree.and Issro (2017) ที่ ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนการ์บอนที่มีองก์ประกอบของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNTs)ในสภาวะกรค เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาศึกษาเกี่ยวกับการดูคซับสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าปริมาณอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนมากเกินไป จึงทำให้ ้อนุภาคเหล็กจับเป็นก้อนกันเอง และยังพบอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่เกาะพื้นผิวของท่อนาโน ้ การ์บอนปริมาณมาก ทำให้ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ประยุกต์ใช้ในการดูคซับสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่อยู่เป็นอิสระจะไปรบกวนกระบวนการการดูคซับได้ ซึ่งทำให้ค่า การดูดซับที่ได้ไม่ได้มาจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบโดยตรง ในงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนา ์ โนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O4/N-MWCNT)เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปศึกษา การดูคซับไอออนของโลหะหนักในน้ำ โดยทำการสังเคราะห์ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNTในสภาวะเบส เพื่อ ้ปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซค์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือ ้ในโตรเจนให้ดีขึ้น เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูคซับไอออนโลหะเพิ่มขึ้นแต่เนื่องจากท่อนาโน ้ การ์บอนเงือในโตรเงน(N-MWCNT) มีต้นทุนในการผลิตสูงและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการ ้สังเคราะห์ค่อนข้างน้อย คณะผู้วิจัยจึงทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ บนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอน เพื่อพยายามหาเงื่อนไขที่เหมาะสมโดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนา ์ โนของเหล็กออกไซค์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนในสภาวะเบส 3 ชุดการทคลอง โดยการ เปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ  $\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$  ดังนี้คือ 10%, 25% และ 50% ตามลำดับ ผลการ ทคลองสามารถสรุปได้ดังภาพที่4.1 (a-c)พบว่า เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe $_{3}\mathrm{O}_{4}$ ใน กระบวนการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน ้เพิ่มขึ้นอนุภาคเหล็กจับเป็นก้อนมากขึ้นและยังพบอนุภาคนาเหล็กออกไซค์ที่ไม่เกาะพื้นผิวของท่อ ้นาโนการ์บอนมีปริมาณมากขึ้นอีกด้วย โดยพบว่าเงื่อนไขที่ใช้ 10% โดยน้ำหนักของ Fe $_3\mathrm{O}_4$ ใน กระบวนการสังเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (a) มีปริมาณอนภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่เกาะพื้นผิว

ท่อนาโนการ์บอนไม่มากและมีการกระจายตัวก่อนก้างดี จึงเป็นเงื่อนที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำไป สังเกราะห์เป็นตัวดูดซับเพื่อศึกษากระบวนการดูดไอออนของโลหะหนักต่อไป



**ภาพที่ 4.1** ภาพถ่ายจาก SEM ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซค์บนพื้นผิวของท่อ นาโนการ์บอนที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(a) 10%, (b) 25% และ (c) 50%

## 4.2 ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพ พื้นผิวด้วยกรด(N-MWCNT-COOH) และท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาค นาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว(Fe₃O₄/N-MWCNT)

จากการวิเคราะห์ลักษณะและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเจือ ในโตรเจนที่ผ่านการการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด(N-MWCNT-COOH)ด้วยภาพถ่ายจากTEM ดัง แสดงในภาพที่ 4.2 (a) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโครงสร้างภายในแบบปล้องไผ่ (Bamboolike structure) สาเหตุเนื่องจากอะตอมของในโตรเจนไปแทรกตัวภายในบริเวณท่อทำให้เกิดความ บกพร่องของผนังแกรไฟต์จำนวนมากและยังพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เฉลี่ยของท่อ39.88 ± 4.17nm ภาพที่ 4.2 (b) และ (c) แสดงภาพถ่ายจาก TEM ที่กำลังขยายต่ำและ สูงของท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) จากภาพพบว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนา โนคาร์บอนเจือในโตรเจนค่อนข้างเกาะเป็นกลุ่มก้อน และจากภาพที่ 3(d) แสดงการกระจายตัวแบบ เกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจ่ายตัวบนท่อนาโนคาร์บอนเงือ ในโตรเจน พบว่าโดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั่งแต่ 15nm ถึง 30nm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20.4 ± 2.1 nm



ภาพที่4.2 ภาพถ่ายจาก TEM ของ (a) N-MWCNT-COOH (b) และ (c) Fe<sub>3</sub>O₄/N-MWCNT ที่ กำลังขยายต่ำและสูงตามลำคับ (d) การกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านสูนย์กลางของ อนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจ่ายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วย กรด (N-MWCNT-COOH) และท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจาย ด้วอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) ด้วย FTIR สเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่าใน N-MWCNT-COOHเกิดหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ได้แก่ C-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 2917 และ 2859 cm<sup>-1</sup>นอกจากนี้ยังพบการเกิดหมู่ฟังก์ชันของ C=O (carbonyl group), C-C, C-OHและ C-Nที่ ตำแหน่งเลขกลื่นประมาณ 1740, 1458, 1374 และ 1219cm<sup>-1</sup>ตามลำดับ ในขณะที่ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNTพบสัญญาณการเกิดหมู่ฟังชันต่าง ๆ ขึ้นเช่นเดียวกับการเกิดหมู่ฟังก์ชันใน N-MWCNT-COOH แต่พบสัญญาณการเกิดหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นจากเดิมหลังจากมีอนุภาคนาโนของ เหล็กกระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนได้แก่หมู่ฟังก์ชันของC=C(aromatic group) ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1570 cm<sup>-1</sup>และยังพบหมู่ฟังก์ชันของ Fe-O-Fe ที่ตำแหน่งเลข คลื่นประมาณ 567 cm<sup>-1</sup>ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่ามีองก์ประกอบของอนุภาคนาโนของ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>กระจาย ตัวอยู่บนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจน



ภาพที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของ N-MWCNT-COOHและ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT

### 4.3 ผลการศึกษาการดูดซับสารละลาย $Cu^{^{2+}}$ และ $Cr^{^{2+}}$

การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>สำหรับการวิเคราะห์หาความ เข้มข้นที่เหลือของสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup> โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างก่าความเข้มข้น ของสารละลายทั้งสองชนิดในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.6 mg/L กับก่าการดูดกลืนแสงดังแสดงใน ภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>

จากการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L ของกระคาษ กรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน (N-MWCNT-COOH/paper) และกระคาษกรองจากท่อ นาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหลีกกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper) โดยการนำกระดาษกรองทั้งสองชนิดแช่ลงในสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>ทำการ เขย่าที่อุณหภูมิ 25 °Cเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (Thermostatic water bath oscillator) ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การดูดซับแสดงดังตารางใน ภาคผนวก ก-1 ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่า กระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper มีก่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>ประมาณ 41.6% และ 53.40 % ตามลำดับ และมีก่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับสารละลาย Cr<sup>2+</sup> ประมาณ 39.72% และ 48.9% ตามลำดับ จะเห็นว่ากระดาษกรองทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดูดซับไอออนของ ทองแดงมากกว่าไอออนของโครเมียม เนื่องจากประจุที่พื้นผิว (charge surface) ของไอออนของ ทองแดงมากว่าประจุที่พื้นผิวของไอออนของโครเมียม โดยความหนาแน่นของประจุ (the charge density ) อธิบายได้ดังสมการที่ 2

$$d_{c} = \frac{3Q}{4\pi r^{3}}$$
(2)

เมื่อ d<sub>c</sub> คือ กวามหนาแน่นประจุของแกดไอออน (cation) Q กือ ประจุของแกดไอออนในหน่วย ถูลอมป์(C) และ r กือ รัศมีของแกดไอออน โดยรัศมีของไอออนของ Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>มีก่าประมาณ 135 pm และ 140 pm ตามลำดับ เนื่องจากแกตไอออนทั้งสองชนิดมีประจุ +2 เท่ากัน ดังนั้นความ หนาแน่นประจุกำหนดได้จากขนาดของแกตไอออนและเนื่องจากสภาพการมีขั้ว (dipolar nature) ของน้ำ ก่อให้โมเลกุลของน้ำหันด้านขั้วลบมาจับกับขั้วบวกของแกตไอออน ส่งผลทำให้เกิดชั้นของ ประจุลบล้อมรอบแกตไอออนเมื่อมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบ ดังนั้นกวามหนาแน่นประจุของ Cu<sup>2+</sup> มากกว่า Cr<sup>2+</sup> ส่งผลทำให้มีการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>มากกว่าสารละลาย Cr<sup>2+</sup> ทั้งในกระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper (Moradi, Zare&Yari, 2011)นอกจากนี้ยังพบว่า กระดาษกรองFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper มีความสามารถในการดูดซับ ไอออนของโลหะได้ดีกว่ากระดาษกรองN-MWCNT-COOH/paperเป็นผลมาจากสังเคราะห์อนุภาก นาโนของเหลีกลงบนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอนเจือไนโตรเจน ทำให้จำนวนตำแหน่งในการดูด ซับไอออนของโลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กระดาษกรองของท่อนาโน การ์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กบนพื้นผิวเป็นองก์ประกอบมีความสามารถในการดูดซับไอออน ของโลหะได้เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นด์การดูดซับจึงเพิ่มขึ้น (Bakather et al., 2017)



ภาพที่4.5 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระคาษกรองN-MWCNT-COOH/paper และกระคาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper

้จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมงของกระดาษกรองแต่ละชนิดได้แก่ กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอน (MWCNT/paper) กระคาษกรองจากท่อนาโนการ์บอนที่ผ่านการปรับพื้นผิวด้วยกรด (MWCNT-COOH/paper) กระคาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บน พื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper) กระดาษกรองจากท่อนาโนการ์บอนเจือในโตรเจนที่ผ่านการปรับ สภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH/paper) และกระคาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือ ในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper) ดังแสดง ในภาพที่ 7 พบว่า เปอร์เซ็นต์การดูคซับของกระดาษแต่ละชนิดมีค่าประมาณ 37.67%, 41.00%, 47.20%, 41.60% และ 53.40% ตามลำคับ จะเห็นว่ากระคาษกรองMWCNT-COOH/paperมี เปอร์เซ็นต์การดูดซับมากกว่า กระดาษกรอง MWCNT/paper เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการ ้ปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด จะมีหม่พึงก์ชันของออกซิเจนเกิดขึ้น (-COOH) บนพื้นผิว ส่งผลทำให้ ้เกิดประจุลบบนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอน โดยอะตอมของออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันจะให้ ้อิเล็กตรอนกู่โคคเดี่ยวแก่ไอออนของโลหะ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออนขึ้น หรืออีกนัย หนึ่งคือ MWCNT-COOH มีศักย์ซิต้า(zeta potential) ที่มีค่าลบมากกว่าศักย์ซิต้าใน MWCNT เป็น ผลให้ประจุที่พื้นผิวของ MWCNT-COOH มีประจุเป็นลบมากกว่า คังนั้นการที่พื้นผิวของ MWCNT-COOH มีประจลบมากว่าจึงชอบที่จะคคซับไอออนของโลหะมากกว่า เป็นผลให้กระคาษ กรองMWCNT-COOH/paperมีเปอร์เซ็นต์การดูคซับมากกว่ากระคาษกรอง MWCNT/paper(Moradi, Zare&Yari, 2011)ยังพบอีกว่า กระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนของ Cu<sup>2+</sup>มากกว่าในกระดาษกรอง MWCNT-COOH/paper เนื่องจาก ้เมื่อมีการเจืออะตอมของในโตรเจนในโครงสร้างของท่อนาโนการ์บอน ทำให้ความหนาแน่นของ ้ประจุลบในท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การดูคซับแคตไอออนของโลหะเพิ่มขึ้นค้วย (Li et al., 2012) และยังพบว่ากระดาษกรองที่มีท่อนาโนการ์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่ บนพื้นผิวเป็นองค์ประกอบทั้งในกระดาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper และ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับสูงกว่ากระดาษกรองที่มีท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโน ้ การ์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดเป็นองก์ประกอบ เนื่องจากดังที่เคยกล่าวไปแล้วคือ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กลงบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน ทำให้จำนวนตำแหน่งใน การดูคซับไอออนของโลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กระดาษกรองของท่อนาโน ้ การ์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กบนพื้นผิวเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการดูคซับไอออน ้ของโลหะได้เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การดูคซับจึงเพิ่มขึ้น จึงสามารถสรุปประสิทธิภาพการดูคซับ ใอออนของ Cu<sup>2+</sup> ของกระคาษกรองแต่ละชนิดได้ดังนี้กือ Fe,O,/N-

MWCNT/paper>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper> N-MWCNT-COOH/paper > MWCNT-COOH/paper > MWCNT/paper





จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำของตัวดูดซับที่มีท่อนาโน การ์บอนเป็นองก์ประกอบระหว่างงานวิจัยก่อนหน้านี้และงานวิจัยนี้ พบว่า ตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มี ประสิทธิภาพในการดูดซับสารละลายในน้ำได้ดีกว่า เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้ท่อนาโนการ์บอนเงือ ในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) เป็น องก์ประกอบของตัวดูดซับ ดังเหตุผลที่กล่าวไปแล้วในข้างด้นคือ การเงืออะตอมของไนโตรเจนใน โกรงสร้างของท่อนาโนการ์บอน ทำให้กวามหนาแน่นของประจุลบในท่อนาโนการ์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การดูดซับแกตไอออนของโลหะเพิ่มขึ้นด้วย และอีกนัยหนึ่งคือ การสังเคราะห์อนุภาค นาโนของเหล็กลงบนพื้นผิวของท่อนาโนการ์บอน ทำให้จำนวนตำแหน่งในการดูดซับไอออนของ โลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีความสามารถดูดซับ ไอออนของโลหะได้ดีที่ความเข้มข้นของสารละลายของ Cu<sup>2+</sup> ต่ำถึง 1.5 mg/L ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูคซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup> ของตัวดูคซับที่มีท่อนาโน การ์บอนเป็นองก์ประกอบของงานวิจัยนี้และงานวิจัยก่อนหน้านี้

ตัวดูดซับ	ไอออห	เงื่อนไขของ	ความเข้มข้น	%	เอกสาร
	ของโลหะ	การทดลอง	เริ่มต้นของ	Removal	อ้างอิง
			สารละลาย		
SWCNTs-COOH	Cu <sup>2+</sup>	pH=7, 60 min	20 mg/L	~ 24	(Moradi,
					Zare,&Yari,
					2011)
Alginate/CNT/maghem	Cu <sup>2+</sup>	60 min	5 mg/L	~ 44	(Jeon, Yun,
ite composite (ACF)					Lee, & Kim,
					2010)
Oxidized MWCNTs	Cu <sup>2+</sup>	4 h, pH= 1.8-6	30 mg/L	100	(Li et al.,
					2003)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWNTs	Cu <sup>2+</sup>	24 h	40 mg/L	~63	(Cun-ku, Xin,
					Yan, Jing-yao,
					& Yun-fang,
					2009)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWNT/paper	Cu <sup>2+</sup>	60 min	1.5 mg/L	53.4	งานวิจัยนี้

### 4.4 ผลการศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ

จากการศึกษาการดูดซับเชื้อเอสเชอริเชียโคไล (Escherichia coli) หรืออีโคไล (E. coli) ในน้ำโดยใช้ท่อนาโนการ์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บน พื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) เป็นตัวดูดซับโดยการนำเชื้ออีโคไลที่ความเข้มเริ่มต้น 3.02 ± 0.07, 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL ปริมาตร 10 µL ผสมกับสารละลาย Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT ที่ความเข้มข้น 4 mg/mL ปริมาตร 500 µL ทำการบ่มสารละลายผสมโดยใช้เครื่องผสมสารละลาย (Vortex mixer) ที่อัตราเร็ว 900 rpm เป็นเวลา2 นาที และ60 นาที จากนั้นทำการดูดสารละลายผสม ไปหยดลงบนจานอาหารที่มีอาหารเลี้ยงเชื้อ เพื่อนับจำนวนโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิต ด้วย

้วิธีการ Dilution plate count ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำให้เชื้อในตัวอย่างเจือจางลงด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำเกลือ 0.85% ที่ฆ่าเชื้อแล้ว โคยปกติจะทำให้เชื้อเจือจางลงครั้งละ 10 เท่า เพื่อให้มีการเจริญของเชื้อใน อาหารเลี้ยงเชื้อระหว่าง 25 – 250 โค โลนี (Colony forming unit, CFU ) จากการทดลองพบว่า หลังจากเชื้ออีโคไลสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O4/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที ลักษณะของเชื้ออีโคไลที่ ้มีการเจริญของเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อมีโคโลนีของเชื้อสีขาว ขอบเรียบ มันวาวโคยจำนวนของเชื้อ ้อีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอย่กับเวลาที่เชื้อสัมผัสกับ Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNTดังภาพที่ 8 โดยจำนวน และเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.2 ้จากตารางสามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์อัตราการถคลงของเชื้อที่รอคชีวิต (Reduction rate %) ได้จาก สมการที่ 3และจากตารางที่ 4.2 ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตเพิ่มขึ้น ้เมื่อสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNTที่เวลามากขึ้นและจำนวนเชื้อเริ่มต้นน้อยลง เนื่องมาจากพื้นผิวที่ ้งรุงระงองFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT อาจทำให้เกิดการเจาะหรือแทงเยื่อหุ้มเซลล์งองเชื้ออีโคไล ส่งผลทำ ให้เซลล์ของเชื้อถูกทำลายและตายในที่สุด นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้อีกว่า อนุภาคนาโนของ เหล็กออกไซด์อาจส่งผลทำให้เกิดภาวะเครียดเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative stress) ก็คือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเคชันของลิพิคที่เป็นองค์ประกอบในเยื่อห้มเซลล์ของเชื้ออีโคไลได้เป็นสาร เพอร์ออกไซค์ ทำให้เยื่อหุ้มเซลล์เสียสภาพ และไม่สามารถทำหน้าที่ได้เหมือนปกติและตายในที่สค ้เหล่านี้อาจเป็นเหตุผลที่ทำให้จำนวนโคโลนีลดลงหลังจากเชื้ออีโคไลสัมผัสกับFe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/N-MWCNT (Sharma, McDonald, Kim, &. Garg, 2015 ;Gollavelli, Chang, & Ling, 2013)

Reduction rate 
$$\% = \frac{N_{Control} - N_{sample}}{N_{control}} \times 100$$
 (3)

เมื่อ N<sub>Control</sub>และ N<sub>Sample</sub>คือ จำนวนโคโลนีของเชื้อเริ่มต้นและรอคชีวิตหลังสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT ที่เวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 4.7 โคโลนีของเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจาก สัมผัสกับFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที โดย (a-c)  $3.02 \pm 0.07 \log CFU/mL$ , (d-f)  $4.02 \pm 0.07 \log CFU/mL$  และ (g-i)  $5.02 \pm 0.07 \log CFU/mL$
จำนวนเชื้ออื	จำนวนเชื้ออีโเ	คไลที่รอดชีวิต	เปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของ		
โคไล	(log CFU/mL)		เชื้ออีโคไล(%)		
เริ่มต้น	ระยะเวลาสัมผัส	ระยะเวลาสัมผัส ระยะเวลาสัมผัส		ระยะเวลาสัมผัส	
(log CFU/mL)	2 นาที	60 นาที	2 นาที	60 นาที	
$3.02\pm0.07$	$1.53 \pm 0.27$	ไม่มีเชื้อเจริญ	49.33	100	
$4.02\pm0.07$	$2.39\pm0.09$	$1.48\pm0.19$	40.54	63.18	
$5.02\pm0.07$	$3.12\pm0.04$	$2.13 \pm 0.26$	37.84	57.56	

**ตารางที่ 4.2** แสดงเชื้ออีโค ไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจากสัมผัส กับFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที

# บทท 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

# 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัขนี้ได้ทำการศึกษาการดูดซับโลหะหนัก (Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>) และเชื้อแบคทีเรีย ประเภท อีโคไลในน้ำโดยใช้วัสดุที่มีท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนเงือไนโดรเงนเป็น องค์ประกอบของตัวดูดซับโดยในส่วนแรก ทำการสังเคราะห์กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอน (MWCNT/paper)กระคาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับพื้นผิวด้วยกรด (MWCNT-COOH/paper)กระคาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บน พื้นผิว (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper)กระคาษกรองจากท่อนาโนการ์บอนเงือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับ สภาพพื้นผิวด้วยกรด(N-MWCNT-COOH/paper)และกระดาษกรองจากท่อนาโนการ์บอนเงือ ในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper)และนำ กระคาษกรองแต่ละชนิดมาทำการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>ซึ่งสามารถสรุปประสิทธิภาพ การดูดซับไอออนของ Cu<sup>2+</sup>ของกระดาษกรองแต่ละชนิดได้ดังนี้กือ

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/paper> N-MWCNT-COOH/paper > MWCNT-COOH/paper > MWCNT/paper และยังมีการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu<sup>2+</sup>และ Cr<sup>2+</sup>ที่ความ เข้มข้น 1.5 mg/L โดยใช้กระดาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paperพบว่า กระดาษกรอง Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT/paper มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของ Cu<sup>2+</sup>มากว่า Cr<sup>2+</sup>เนื่องจากความหนาแน่น ประจุของ Cu<sup>2+</sup>มากกว่าCr<sup>2+</sup>

ในส่วนที่สอง ทำการศึกษาการดูคซับเชื้ออีโคไลในน้ำ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือ ในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT) เป็นตัว ดูดซับโดยการนำเชื้ออีโคไลที่ความเข้มเริ่มต้นแตกต่างกันดังนี้คือ3.02 ± 0.07, 4.02 ± 0.07และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mLผสมกับตัวดูซับFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที หลังจากนั้นทำการ นับจำนวนโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิต พบว่าจำนวนของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอยู่ กับเวลาที่สัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT และยังพบว่า เปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไลที่ รอดชีวิตเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT ที่เวลามากขึ้นและจำนวนเชื้อเริ่มต้นน้อยลง เนื่องมาจากพื้นผิวที่ขรุงระของFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT อาจทำให้เกิดการเจาะหรือแทงเยื่อหุ้มเซลล์ของ เชื้ออีโคไล ส่งผลทำให้เซลล์ของเชื้อถูกทำลายและตายในที่สุด

# บทที่ 5

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการศึกษาการเจือโบรอนและในโตรเจนภายในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนัง หลายชั้น จำเป็นต้องมีการแทรกตัวของอะตอมในโตรเจนและโบรอนภายในโครงสร้างของท่อนา โนคาร์บอน ซึ่งจากการทดลองพบว่าการแทรกตัวหรือการยึดเกาะอะตอมของโบรอนและ ในโตรเจนเกิดขึ้นได้น้อย จำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมที่เจือและควบคุม องก์ประกอบของอะตอมที่เจือให้เหมาะสม สำหรับการใช้สารตั้งต้นในรูปของแข็งทำให้ก่อนข้าง ยากต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอน อาจจำเป็นต้องพิจารณาสารตั้งต้นชนิดอื่นในการสังเคราะห์ เช่น ในรูปของเหลวหรือสารละลายทดแทน

เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนที่เจืออะตอมโบรอนและในโตรเจนที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณ ก่อนข้างน้อย ทำให้การสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อนาโน การ์บอนที่เจือ ยิ่งได้ปริมาณน้อยลง ดังนั้นการศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ และ การกำจัดแบคทีเรีย โดยใช้วัสดุผสมดังกล่าวจึงก่อนข้างจำกัดในการทดลอง หากผู้วิจัยสังเคราะห์ ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือ และ วัสดุผสมดังกล่าว ได้ปริมาณมาก อาจทำการศึกษาเชิงเปรียบเทียบของ การดูดซับโลหะหนักได้หลายชนิด และ ศึกษาเชิงเปรียบเทียบ เมื่อใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกัน ได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่เจือกับ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ทำให้งานวิจัยมีความละเอียดขึ้นในอนาคต

### ผลผลิต

#### ผลงานตีพิมพ์

- อางก์สุภา เนียมแสง, ชัยศักดิ์ อิสโรและ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา.(2559). การสังเคราะห์และลักษณะ ของท่อนาโนคาร์บอน, ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน และในโตรเจนจากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง. ใน การประชุมวิชาการวิชาการและเสนอ ผลงานวิจัยระดับชาติ " ครั้งที่ 2 " (หน้า 52-61). กรุงเทพ ฯ: วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม. อางก์สุภา เนียมแสง, เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา และ ชัยศักดิ์ อิสโรและ.(2560). การเตรียมตัวตรวจวัด แก๊ส NO<sub>2</sub>โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและ ในโตรเจนสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง. วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 26(1), XXX-XXX.
- Bandis, N., Tedsree, K., Issro, C., & Suwattanamala, A. (2017). Synthesis, characterization and adsorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT magnetic nanocomposites. *Materials Today*: *Proceedings*, 4(2), 6567-6575.

#### รายงานสรุปการเงิน

# เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย(NRMS 13) 2558A10802394 สัญญาเลขที่ 29/2558 โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา

**ชื่อโครงการ**การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและ ในโตรเจนสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับ แก๊สและบำบัดน้ำ

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร. ชัยศักดิ์ อิสโร รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2557 ถึงวันที่ 20 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2560

ระยะเวลาดำเนินการ3 ปี 2 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2557

<u>รายรับ</u>

จำนวนเงินที่ได้รับ		
งวดที่ 1 (50%)	425,700 บาท	เมื่อวันที่ 28 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2557
งวดที่ 2 (40%)	340,560 บาท	เมื่อวันที่ 7 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2558
งวดที่ 3 (10%)	85,140 บาท	

รวม

<u>a 100 18</u>					
รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงินคงเหลือ/เกิน		
1. ค่าตอบแทน	180,000 บาท	180,000 บาท	-		
2. ค่าจ้าง	80,000 บาท	159,590.88 บาท	-79,590.88 บาท		
3. ค่าวัสดุ	241,000 บาท	402,280.05 บาท	-161,280.05 บาท		
4. ค่าใช้สอย	445,000 บาท	202,473 บาท	242,527 บาท		
5. ค่าครุภัณฑ์	-	-	-		
6. ค่าใช้จ่ายอื่น ๆ	-	-			
(โปรดระบุเป็นข้อย่อย)					
รวม	94,6000 บาท	944,343.93 บาท	1,656.07 บาท		

รายจ่าย

(.....)

ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

#### บรรณานุกรม

- Akbarzadeh, A., Mikaeili, H., Zarghami, N., Mohammad, R., Barkhordari, A., & Davaran, S. (2012). Preparation and in vitro evaluation of doxorubicin-loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles modified with biocompatible copolymers. International Journal of Nanomedicine, 7, 511-526.
- Bakather, O. Y., Fard, A. K., Ihsanullah, Khraisheh, M., Nasser, M. S., &Atieh, M. A. (2017). Enhanced adsorption of selenium ions from aqueous solution using iron oxide impregnated carbon nanotubes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1-12.
- Celik, E., Park, H., & Choi, H. (2011). Carbon nanotube blended polyethersulfonemembranes for fouling control in water treatment. *Water Research*, 45, 274-282.
- Choi, J. H., Jegal, J., &Kim, W. N. (2006).Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. Journal of Membrane.*Science*, 284, 406-415.
- Chou, W. L., Yu, D. G., &Yang, M. C. (2005). The preparation and characterization of silverloading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. *Polymers for Advanced Technologies*, 16,600–607.
- Cun-ku, D., Xin, L., Yan, Z., Jing-yao, Q., & Yun-fang, Y. (2009). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes and their sorption properties. *CHEM. RES. CHINESE* UNIVERSITIES, 25(6), 936-940.
- Gunawan, P., Guan, C., Song, X. H., Zhang, Q. Y., Leong, S. S. J., Tang, C. Y., Chen, Y., Chan Park, M. B., Chang, M. W., Wang, K. A., &Xu, R. (2011). Hollow fiber membrane decorated with Ag/MWNTs: Toward effective water disinfection and biofouling control. ACS Nano, 5, 10033-10040.
- Gollavelli, G., Chang, C. -C., & Ling, Y. –C. (2013). Facile synthesis of smart magnetic graphene for safe drinking water: Heavy metal removal and disinfection control. ACS Sustainable Chem. Eng., 1, 462-472.
- Jeon, S., Yun, J., Lee, Y. –S., & Kim, H. –I. (2010). Removal of Cu(II) ions by Alginate/Carbon Nanotube/Maghemite Composite Magnetic Beads. *Carbon Letters*, 11(2), 117-121.

- Lai, C. H., &Chen, C. Y. (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by ironcoated filter media. *Chemosphere*, 44, 1177–1184.
- Li, Y. –H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., & Wei, B. (2003). Competitive adsorption of Pb , Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. Carbon, 41, 2787–2792.
- Li, Y., Zhu, S., Liu, Q., Chen, Z., Gu, J., Zhu, C., Lu, T., Zhang, D., &Ma, J. (2013). N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI) removal.
- Liu, Y., Chen, X., Li, J., &Burda, C. (2005).Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogendoped TiO2 nanocatalysts. *Chemosphere*, 61, 11–18.
- Ijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56-58.
- Moradi, O., Zare, K., &Yari, M. (2011).Interaction of some heavy metal ions with single walled carbon nanotube.*Int.J.Nano.Dim 1(3)*, 203-220.
- Onyango, M. S., Kojima, Y., Matsuda, H., &Ochieng, A. (2003). Adsorption kinetics of arsenic removal from groundwater by iron-modified zeolite. *Journal of Chemical Engineering* of Japan, 36, 1516–1522.
- Phao, N., Nxumalo, E. N., Mamba, B. B., & Mhlanga, S. D. (2013). A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment. *Physics* and Chemistry of the Earth, 66, 148–156.
- Raidongia, K., Jagadeesan, D., Upadhyay-Kahaly, M., Waghmare, U. V., Pati, S. K., Eswaramoorthy, M., &Rao, C. N. R. (2008). Synthesis, structure and properties of homogeneous BC<sub>4</sub>N nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 83–90.
- Seo, Y., Hwang, J., Kim, J., Jeong, Y., Hwang, M. P., & Choi, J. (2014). Antibacterial activity and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles *International Journal of Nanomedicine*, 9, 4621–4629.
- Sharma, V. K., McDonald, T. J., Kim, H., &Garg, V. K. (2015). Magnetic graphene–carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 225, 229–240.

- Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H., &Xu, Z. (2004). Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions. *Chemistry of Materials*, 16, 1977–1983.
- Yap, Y.K. (2009). B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures, New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 208.
- Yavuz, C. T., J. T. Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H. J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., & Colvin, V. L. (2006).Low-field magnetic separation of monodisperseFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. *Science*, *314*, 964–967.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., &Zhang, L. (2002).Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders.*Chemistry of Materials*, 14, 3808–3816.

ภาคผนวก ก ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

Adsorbent	Metal	Initial conc. of	The conc. at	
	ions	metal solution	time t	
		(mg/L)	(mg/L)	
	2			
MWNT/paper	Cu <sup>2+</sup>	1.5	0.950	
MWNT-COOH/paper	Cu <sup>2+</sup>	1.5	0.885	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MWNT/paper	Cu <sup>2+</sup>	1.5	0.792	
N-MWNT-COOH/paper	Cu <sup>2+</sup>	1.5	0.876	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWNT/paper	Cu <sup>2+</sup>	1.5	0.699	
N-MWNT-COOH/paper	Cr <sup>2+</sup>	1.5	0.904	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-MWNT/paper	Cr <sup>2+</sup>	1.5	0.766	

ตารางที่ ก – 1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาการดูดซับสารละลาย  $Cu^{2+}$ และ  $Cr^{2+}$ ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ ก-2 จำนวนโกโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตในอาหารเลี้ยงเชื้อหลังสัมผัสกับ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาทีโดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

จำนวนเชื้อเริ่มต้น	ระยะเวลาสัมผัส 2 นาที		ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที			
(log CFU/mL)	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3
$3.02\pm0.07$	7	2	3	0	0	0
$4.02\pm0.07$	21	32	23	3	2	5
$5.02 \pm 0.07$	130	153	125	16	23	7

# ประวัติคณะผู้วิจัย

#### หัวหน้าโครงการ

- 1. ชื่อ นามสกุล (ภาษาไทย) นาย ชัยศักดิ์ อิสโร
  - ชื่อ นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr.Chaisak Issro
- 2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน : 5 9006 99006 67 1
- ดำแหน่งปัจจุบัน: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
- หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา 169 ถนนลงหาดบางแสน ต. แสนสุข อ. เมือง จ. ชลบุรี 20131, โทร 038-745900 ext 3140,โทรสาร 038-

343493, E-mail: ichaisak@yahoo.com

ประวัติการศึกษา

2002-2006	University of Vienna, Vienna, Austria				
	Der.rer.nat [Material Physics]				
1995-1998	Mahidol University, Bangkok, Thailand				
	M.Sc. [Chemical Physics]				
1990-1994	Prince of SongklaUniversity, Pattani, Thailand				
	B.Sc. [Education (Physics major)]				
_					

- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
  - ฟิสิกส์ วัสอุศาสตร์
- ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้า โครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

1. จลศาสตร์ของการเป็นระเบียบในโลหะผสม FePd (เสร็จสิ้นโครงการ)

 ก่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นชนิดปรับปรุงผสมกับไอโอโนเมอร์เพื่อประโยชน์ในการ ตรวจวัดแก๊ส (เสร็จสิ้นโครงการ)

 สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนการ์บอนแบบผนังหลายชั้นโดยการเติม ในโตรเจน (เสร็จสิ้นโครงการ)

# การเติมท่อนาโนการ์บอนด้วยโบรอนและ ในโตรเจนสำหรับประยุกต์เป็นตัว ตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ (เสร็จสิ้นโกรงการ)

## ้งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน(อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

- Tansakul. O, Srisook. N, Khoewmaingam. N, Tiwakulpipat. K, Issro. C. Fabrication and characterization of electrodeposited FePd alloys, proceeding of German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2007; 126-129.
- Muangrat. W, Gallnom. E, Atorngitjawat P, Wanthanchaisaeng B, Pfeiler. W,Issro. C., Effect of temperature on NH<sub>3</sub> absorption behavior of multi-walled carbon nanotube gas sensor, proceeding of Nano Thailand 2010.
- Muangrat. W, Issro. C., Effect of temperature on the synthesis of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition, proceeding of The 19<sup>th</sup> National Graduate Research Conference.
   (2010)
- Worawut Muangrat, Bhuwadol Wanthanchaisaeng and Chaisak Issro, Influence of Temperature on Synthesized Carbon Nanotubes for NH<sub>3</sub> Gas Detection. J. Science Ladkrabang. 2011, 20, 24-34.
- Chaisak Issro, Worawut Muangratand Pornpen Atorngitjawat, Modified Multiwalled Carbon Nanotube and Ionomer Composites for Gas Sensing Application, Burapha Science Journal, 2012, 17, 28-37.
- Worawut Muangrat, Eakgapon Gallnom, Chaisak Issro, Wolfgang Pfeiler and Veronique Pierron-Bohnes, Effect of structure and morphology of carbon nanotube on NO<sub>2</sub> gas sensing.Songklanakarin Journal of Science and Technology, 2012, 34, 695-699.
- เอกพล แก้วนวม, ชัยศักดิ์ อิสโร, ประพนธ์ เลิศลอยปัญญาชัย และ วรวุฒิ เมืองรัตน์,ผลของการอบ ความร้อนต่อการแพร่ของอะตอมและสมบัติแม่เหล็กในฟิล์มบางอันตรกิริยาคู่ควบแม่เหล็กแบบ แอนติเฟอร์โร FePd/Ru/CoFe. KKU Res. J. 18 (2013) 949-959.
- Thanattha chobsilp, Winada Wongwiriyapan, Chaisak Issro, Worawut Muangrat, Weerawat Chaiwat, Apiluck Elad-ua, Tawatchai Charinpanitkul and Komkrit Suttiponpanit, Study on effect of acid and heat treatments of multi-walled carbon nanotubes on benzene detection. Advanced materials research 1103(2015) 105-111.

- Thanattha chobsilp, Winada Wongwiriyapan, Chaisak Issro, Worawut Muangrat, Weerawat Chaiwat, Apiluck Elad-ua, Tawatchai Charinpanitkul and Komkrit Suttiponpanit, Ethyl cellulose-coated oxygen plasma-functionalized carbon nanotubes for benzene detection. Burapha university international conference 2015. 10-12 July 2015.
- -สราวุฒิ บุตรวัง, กิตติภณ ใจตรง, เสาวนีย์ บุญหนัก และ ชัยศักดิ์ อิสโร, สมบัติการปลคปล่อย อิเล็กตรอนของท่อนาโนการ์บอนบนปลายทั้งสเตน. "วิทยาศาสตร์วิจัย" ครั้งที่ 7, 30-31 มีนาคม 2558

้งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่าได้ทำการวิจัย -แก๊สเซ็นเซอร์ NO,และ CO โดยใช้วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์/ท่อนาโนการ์บอนชนิดเงือ ในโตรเจนและซิงค์ ออกไซด์/กราฟีน แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2560

#### ผู้ร่วมโครงการ

1.	ชื่อ - นามสกุ	ล (ภาษาไทย)	นาย เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา
	ชื่อ - นามสกุล	ล (ภาษาอังกฤษ)	Mr.Akapong Suwattanamala
2.	เลขหมายบัตร	เประจำตัวประชาชน :	3-1015-00774 63 8
3.	ตำแหน่งปัจจุร	บัน: อาจารย์ประจำภาศ	กวิชาเกมี กณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
4.	หน่วยงานแล	ะสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้	ไสะควก
ภา	าวิชาเคมี คณะ	วิทยาศาสตร์ มหาวิทย	าลัยบูรพา 169 ถนนลงหาคบางแสน
ต. เ	แสนสุข อ. เมื่อ	วง จ. ชลบุรี 20131, โท	ร 038-745900 ext 3053, โทรสาร 038-
	393494, E-m	ail: akapong@buu.ac.th	
5.	ประวัติการศึก	กษา	
	2002-2006	Universidade do Por	to, Porto, Portugal
	Doctoral	[Chemistry]	
	1995-1997	Chulalongkorn Univ	versity, Bangkok, Thailand
		M.Sc. [Chemistry]	
	1991-1994	Chulalongkorn Univ	versity, Bangkok, Thailand
		B.Sc. [Chemistry]	
6.	สาขาวิชาการเ	ที่มีความชำนาญพิเศษ (	แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

- เกมี เน้นเกมีเชิงคำนวณและเกมีฟิสิกัลและ เกมีศึกษา

 ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้า โครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

1. การค้นหาโมเลกุลาร์รีเซปเตอร์กัวร์นิดีนที่จดจำต่อแอนไอออน

 การศึกษาการเกิดสารเชิงช้อนของ โลหะสังกะสึกับอนุพันธ์ของ ใคเมทอกซี ไท-อาคาลิกอารีน งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน

- Onrassami, R., Suwattanamala, A., Kaewkrajang, A., & Prachuabmorn, A. (2017). Utilization of powdered activated carbon as adsorbent for dye removal from treated textile

wastewater. In *ConferenceProceedings of Asia-Pacific Conference on Engineering & Applied Sciences* (pp. 91-98). Bali: Indonesia.

-Budsabun,C.. Phonchaiya,S., &Suwattanamala, A. (2016). Fabrication a simple, low cost, home made battery to study electrochemistry. In *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference of Science Educators and Teachers 2016, Bridging the Gap, Moving to the Future* (pp. 641-648). KhonKaen : KhonKaen University.

Wonsamut, C., Atorngitjawat, P., Sakulsaknimit, W., & Suwattanamala, A. (2014). Theoretical study of the free toxic phosphonated flame retardants and their derivatives. In *Proceedings of MACRO International Conference 2014* (pp. 150-153). Chiang Mai: Chang Mai University.
Suwattanamala, A., and Ruangpornvisuti, V., "Isomeric Structures of Benzimidazole, Benzoxaxole, and Benzothiazole Derivative, their Electronic Properties and Transformations", *Structural Chemistry* 2009, 20, 619-631.

-บุศราภรณ์ จิตรวัฒนะ, เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา และ ชัยศักดิ์ อิสโร. (2559). การพัฒนาชุดทคลอง เรื่องพลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊สสำหรับนักเรียนระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย. ใน *การประชุม* วิชาการวิชาการและเสนอผลงานวิจัยระดับชาติ "วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 8 " (หน้า 163-168). พะเยา: มหาวิทยาลัยพะเยา.

-ฉัตรสุดา เดชศรี และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา. (2558). การศึกษาการดูดซับสี่ย้อมเมทิลออเรนง์บนท่อ นาโนการ์บอนแบบผนังหลายชั้น. ใน *การประชุมวิชาการวิชาการและเสนอผลงานวิจัยระดับชาติ "วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 7* " (หน้า CH-P-050 (1-6)). พิษณุโลก: มหาวิทยาลัยนเรศวร. -ฉัตรสุดา เดชศรี และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา. (2557). การศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับสีย้อมเมทิล ไวโอเลต และเมททิลีน บูลด้วยท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น. ใน *การประชุมวิชาการและ เสนอผลงานวิจัยระดับชาติ"วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6"* (หน้า CH93 –CH99). ชลบุรี: มหาวิทยาลัย บูรพา.

-Sangawitayakorn, C., Bandis, N., Poolsawat, N., & Suwattanamala, A. (2557). Adsorption of crystal violet onto activated carbon derived from fruit of *Wodyetia Bifurcate* A.K. Irvine. ใน การ ประชุมวิชาการและเสนอผลงานวิจัยระดับชาติ "วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6" (หน้า CH100–CH105). ชลบุรี: มหาวิทยาลัยบูรพา.

- อุทัย ทิพย์โพธิเมือง และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา. (2555). การศึกษาการดูดซับสีย้อมด้วยถ่านกัม มันต์ที่เตรียมจากผลปาล์มฟอกซ์เทลล์. ใน การประชุมวิชาการระดับชาติ " วิทยาศาสตร์วิจัยครั้งที่ 4 " วันที่ 12-13 มีนาคม 2555 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร (หน้า CH-219- CH-222). พิษณุโลก: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

-Poolsawat, N., Borirak, W., Klayanon, A., Tippomuang, U., & Suwattanamala, A. (2013). Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Prepared from Fruit of Wodyetia bifurcate A.K. Irvine. In *Proceedings Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON2013), January 23-25, 2013, Bangsean Beach* (pp. 197-200). Thailand.

งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่าได้ทำการวิจัย -แก๊สเซ็นเซอร์ NO2และ CO โดยใช้วัสดุไฮบริดของซิงก์ออกไซด์/ท่อนาโนการ์บอนชนิดเจือ ในโตรเจนและซิงก์ ออกไซด์/กราฟีน

แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2560

# **EVENCE WARDER WARDER OF CONTRACTING CONTRACTING CONTRACTING CONTRACTING CONTRACTING CONTRACTING CONTRACTING กร้างที่ 2**

The 2<sup>nd</sup> National Conference 2016 on Innovative Education for Sustainable Development

> "นวัตกรรมการศึกษา เพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน"

# ้วันที่ 11 พฤศจิกายน 2559

ณ หอประชุมใหญ่ ชั้น 4 อาคารเฉลิมพระเกียรติฯ วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม

www.siamtechu.net



# สารบัญผลงานนำเสนอของนักวิจัย

	Pages
การนำเสนอผลงานภาคบรรยาย Oral Presentation	
สาขาวิศวกรรมศาสตร์ (Engineering)	
เครื่องหมุนเหวี่ยงหนีศูนย์แบบหม้อเหวี่ยงมุมป้านสำหรับการแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซล	3
Obtuse Bowl Centrifuge for Separating the Glycerol from Raw Biodiesel	
การออกแบบบ่อบำบัดน้ำเสียในโรงงานผลิตอาหารสัตว์	12
A Design of Waste Water Treatment Pond in Animal Feed Plant	
การเพิ่มประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบเทียบสีรถยนต์	17
Optimizing the Prototypes Painting Machine of Motor Vehicles	
การศึกษาความพึงพอใจของการพัฒนาเว็บไซต์ โรงเรียนนวมินทราชินุทิศ สวนกุหลาบวิทยาลัย ปทุมธานี	24
The satisfaction of website development Nawaminthrachinuthit Suankularbwittavalai	24
Pathumthani School.	
การพยากรณ์ราคาข้าวโพดเลี้ยงสัตว์จากปัจจัยที่เป็นพืชแข่งขั้นและพืชทดแทนในประเทศไทย	31
Forecasting of Maize's Price by Competitive and Alternative Plants' Factors in Thailand	
การลดระยะเวลาให้บริการในแผนกผ้ป่วยนอก โรงพยาบาลพะเยา โดยใช้หลักการแผนภูมิสายธารแห่ง	
คุณค่าและการจำลองสถานการณ์	40
Reducing Service Time for Out Patient Department in Phayao Hospital by Value Stream	
Mapping Concept and Simulation	
สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (Science and Technology)	
การสังเคราะห์และลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอน เรือโนรรรม ปลโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอน แล้น	F 0
เงอเบวอนและเนเตวเงนงากสาวต่าดนขนตของแขง	52
Synthesis and Characterization of Civis, Civinis and BCIV-IVIS Itom Soug Precursor	



การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 2 นวัตกรรมการศึกษาเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน The 2<sup>nd</sup> National Conference 2016 on Innovative Education for Sustainable Development

# สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (Science and Technology)



# การสังเคราะห์และลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนจากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง Synthesis and Characterization of CNTs, CN-NTs and BCN-NTs from Solid Precursor

<u>อางค์สุภา เนียมแสง<sup>1,</sup>\*,</u> ชัยศักดิ์ อิสโร<sup>1</sup> และ เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ต.แสนสุข อ.เมือง ชลบุรี 20131 <sup>2</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ต.แสนสุข อ.เมือง ชลบุรี 20131 \*ผู้ติดต่อ: aomaum1a@gmail.com, 0845633584

## บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอน เจือโบรอนและในโตรเจน (BCN-NTs) สังเคราะห์โดยการผสมสารตั้งต้นที่ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ด้วยวิธีการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี ภายใต้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 ้องศาเซลเซียส กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ้ผ่าน (TEM) ถูกใช้ในการวิเคราะห์เพื่อศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาและความบกพร่องของท่อ จาก ภาพถ่าย TEM ทั้งอะตอมของโบรอนและในโตรเจนที่ถูกเจือลงในท่อนาโนคาร์บอนแสดงความบกพร่องที่ ้สูงของโครงสร้าง และการเจืออะตอมไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนแสดงโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ โดยเส้น ้ผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อแบบ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs อยู่ในช่วง 47.8±8.7, 145.9±11.5 และ 67.9±7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการตรวจสอบความบกพร่องในท่อนาโนคาร์บอนจากรามาน ้สเปกตรัมโดยใช้อัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ซึ่งผลแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> มีค่าเท่ากับ 1.03, 1.10 และ 1.57 สัมพันธ์กับ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนจาก เอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) สามารถยืนยันได้ว่า CN-NTs และ BCN-NTs มีอะตอม ในโตรเจนและ/หรืออะตอมโบรอนอยู่ จากผล XPS ของ CN-NTs แสดง 2 ชนิดความแตกต่างของ ้ในโตรเจนที่รวมอยู่ภายในโครงสร้างของท่อ คือ Quaternary nitrogen และ Graphitic-N-O ขณะที่ BCN-NTs มีปริมาณของโบรอนในปริมาณที่ต่ำ และมีรูปแบบการรวมตัวของไนโตรเจนภายในท่อได้หลาย ชนิด

*คำหลัก:* ท่อนาโนคาร์บอน, โบรอนคาร์บอนไนไตรด์, ไนโตรเจนเจือท่อนาโนคาร์บอน, โครงสร้างคล้าย ปล้องไผ่

#### Abstract

Carbon nanotubes (CNTs), nitrogen doped carbon nanotubes (CN-NTs) and boron and nitrogen doped carbon nanotubes (BCN-NTs) using a mixture of imidazole/ferrocene/boric acid as a precursor were synthesized by the chemical vapor deposition (CVD) at growth temperature of 900 °C. Scanning electron microscopy (SEM)



and transmission electron microscopy (TEM) were used to investigate the morphologies and defects of nanotubes. From TEM images, both of boron and nitrogen atoms doped into carbon nanotubes show high defects of structure and doped nitrogen atoms showed a bamboo-like structure. The average diameter of CNTs, CN-NTs and BCN-NTs is in the range of 47.8 $\pm$ 8.7, 145.9 $\pm$ 11.5 nm and 67.9 $\pm$ 7.5 nm respectively. Investigation of the defect in carbon nanotubes was determined from Raman spectrum by using the I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio. It presented that the I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio at 1.03, 1.10 and 1.57 are related to CNTs, CN-NTs and BCN-NTs respectively. The elemental analysis of the carbon nanotubes were performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for confirming that CN-NTs and BCN-NTs contained nitrogen and/or boron atoms. The CN-NTs from XPS results show two different types of nitrogen incorporation in the nanotubes structure as Quaternary nitrogen and Graphitic-N-O, while the BCN-NTs give the low boron content and having the many types of nitrogen incorporation in nanotubes.

*Keywords:* Carbon nanotubes, Boron carbon nitride, Nitrogen doped carbon nanotubes, Bamboo-like structure

#### 1. บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) ถูกค้นพบในปี 1991 โดยซูมิโอะ อิจิมา (Sumio IIjima) [1] และต่อมาได้ถูกพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากขึ้น เนื่องจากมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิว สูง และมีความแข็งแรงยืดหยุ่นสูง รวมทั้งมีสมบัติในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดี [2] จึงถูกนำมา ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell), แบตเตอรี่, ตัว เก็บประจุและเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สพิษชนิดต่าง ๆ เป็นต้น [3] ต่อมาได้มีการพัฒนาสมบัติของท่อนาโน คาร์บอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการเจืออะตอมของโบรอนหรือไนโตรเจนเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน ยกตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) เป็นต้น เนื่องจากการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูก ปรับเปลี่ยนสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงสภาพการ ละลายได้และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิว การเจืออะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจนทำให้มีความหนาแน่นของ ความบกพร่องภายในโครงสร้างท่อเพิ่มขึ้น และภายในท่อยังแสดงลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) [4]

ที่ผ่านมามีหลายวิธีถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ เช่น วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge), วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser Vaporization), วิธีคาร์โบเทอร์มอล (Carbothermal Synthesis Approach) และวิธีการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition method) [5] ในการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนสามารถสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นได้หลายชนิด เช่น อิมิดาโซล [6] เบนซิลลามีน [4] เอทิลีนไดเอมีน [7] และเมลามีน [8] เป็นแหล่งกำเนิดไนโตรเจน และ ใช้กรดบอริก [9] โซเดียมโบโรไฮไดรด์ [7] โบรอนไตรคลอไรด์ [10] และโบรอนออกไซด์ [11] เป็น แหล่งกำเนิดโบรอน ในระหว่างการสังเคราะห์ใช้ผงเฟอร์โรซีน [4,6,7] ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวคะตะลิสต์และ เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน



งานวิจัยนี้มีความสนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยวิธีการตกเคลือบ ด้วยไอระเหยทางเคมี (CVD) โดยใช้สารตั้งต้นที่ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ที่ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาลักษณะพื้นฐานทางโครงสร้างที่แตกต่างกันของท่อนาโนคาร์บอน ทั้ง 3 ชนิด และชนิดพันธะขององค์ประกอบธาตุที่เกิดขึ้นภายในท่อนาโนคาร์บอน เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน ด้านต่าง ๆ ต่อไป

# 2. วิธีการดำเนินการวิจัย การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) ถูกสังเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ด้วยวิธีการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (CVD method) ในขั้นตอนแรกนำแผ่นวัสดุรองรับที่ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดทองคำบน SiO<sub>2</sub>/Si นำไป ้วางบริเวณกึ่งกลางของท่อควอทซ์ของเตาให้ความร้อน โดยมีสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ประกอบด้วย ้อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ซึ่งมีลักษณะเป็นผงของแข็ง ในการสังเคราะห์ (1) ท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์โดยใช้ผงเฟอร์โรซีน 1.0 กรัม (2) ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนสังเคราะห์โดยใช้การผสมสาร ตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม และเฟอร์โรซีน 1.0 กรัม (3) ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน ้สังเคราะห์โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม เฟอร์โรซีน 1.0 กรัม และกรดบอริก 1.0 กรัม ในภาชนะควอทซ์ ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์ทั้ง 3 แก๊สอาร์กอนถูกปล่อยเข้าสู่ระบบที่อัตราการ ใหล 500 sccm และลดลงเหลือ 300 sccm และเมื่ออุณหภูมิถึง 900 องศาเซลเซียส เลื่อนเตาที่คลุม ้บริเวณที่วางวัสดุรองรับมายังบริเวณที่วางภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 30 ้นาที่ จากนั้นหยุดให้ความร้อนและปล่อยให้ระบบเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ในองค์ประกอบของระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD พิจารณาได้จากรูปที่ 1 ทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) วิเคราะห์ความสมบูรณ์และ ความบกพร่องของโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกโทรสโกปี ศึกษาชนิดพันธะและ ้องค์ประกอบธาตุด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ของ ตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด



รูปที่ 1 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (CVD system)



# 3. ผลและอภิปราย

# 3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของท่อนาโน คาร์บอนกรณีที่มีการเจืออะตอมชนิดอื่นและไม่มีการเจือ ดังแสดงในรูปที่ 2 ประกอบด้วย รูป (ก) CNTs (ข) CN-NTs และ (ค) BCN-NTs ตามลำดับ โดยในแต่ละรูปได้แทรกรูปที่มีกำลังขยายที่สูงขึ้นเพื่อแสดง รายละเอียดของโครงสร้างที่ชัดเจนยิ่งขึ้น ในรูป 2(ก) CNTs มีลักษณะเป็นท่อพันกัน มีความยาวค่อนข้าง ใกล้เคียงกันและรวมกันเป็นก้อน ในรูป 2(ข) แสดง CN-NTs ลักษณะท่อมีความยาวไม่สม่ำเสมอและท่อมี ขนาดใหญ่ และรูป 2(ค) BCN-NTs ท่อมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีลักษณะโค้งงอ รวมตัวเป็นกลุ่มมีความยาว ของท่อแตกต่างกัน



รูปที่ 2 ภาพ SEM ของ (ก) CNTs (ข) CN-NTs และ (ค) BCN-NTs

เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงในรูปที่ 3 (ก) CNTs (ข) CN-NTs และ (ค) BCN-NTs ตามลำดับ พบว่าในรูป 3(ก) CNTs มีลักษณะของท่อที่มีขนาด เล็กและโครงสร้างภายในท่อแสดงลักษณะผนังท่อที่หนา ลักษณะของผนังมีความไม่เรียบ เนื่องจากบาง บริเวณมีกลุ่มของอะมอร์ฟัสคาร์บอนเกาะอยู่ที่ผิวของท่อ ลักษณะภายในท่อกลวง มีแนวขวางเกิดขึ้น ค่อนข้างห่าง รูป 3(ข) CN-NTs แสดงลักษณะของความเป็นท่อที่มีขนาดใหญ่ ผนังท่อบาง และมีลักษณะ โครงสร้างภายในคล้ายปล้องไผ่ โดยมีจำนวนการแบ่งของท่อในแนวขวางเป็นจำนวนมาก สาเหตุเนื่องจาก การที่มีอะตอมของไนโตรเจนไปแทรกตัวภายในบริเวณท่อ ทำให้เกิดความบกพร่องของผนังกราไฟต์จำนวน มาก และรูป 3(ค) BCN-NTs ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจน ทำให้ท่อมี ขนาดใหญ่รองลงมาจาก CN-NTs ลักษณะของผนังท่อบางและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ เช่นเดียวกัน แต่มีความถี่ของการเกิดปล้องไผ่น้อยลง ลักษณะปล้องไผ่ค่อนข้างห่าง





รูปที่ 3 ภาพ TEM ของ (ก) CNTs (ข) CN-NTs และ (ค) BCN-NTs

จากภาพถ่าย TEM ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs พบว่าท่อมีขนาดที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs เท่ากับ 47.8±8.7, 145.9±11.5 และ 67.9±7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งผลจากกระบวนการเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจน ในท่อนาโนคาร์บอน ทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้นและผนังท่อบางลงอย่างเห็นได้ชัด ในท่อ CN-NTs และ BCN-NTs พบว่าโครงสร้างภายในท่อเปลี่ยนไปคือมีลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) ซึ่งองค์ประกอบภายในท่อมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน อันเป็นผลจาก การเจือด้วยอะตอมของธาตุโบรอนและไนโตรเจน

# 3.2 ผลการวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกโทรสโกปี

ผลจากการวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังแสดงใน รูปที่ 4 ซึ่งใน CNTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของชั้นกราฟืน ที่บริเวณตำแหน่ง 1578 cm<sup>-1</sup> และเกิดพีค D แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้าง ของชั้นกราฟืนภายในท่อนาโนคาร์บอน ที่บริเวณตำแหน่ง 1346 cm<sup>-1</sup> เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนของ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ได้เท่ากับ 1.03 ในขณะที่ CN-NTs พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1580 cm<sup>-1</sup> และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1350 cm<sup>-1</sup> มีค่าอัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> เท่ากับ 1.10 และในส่วนของ BCN-NTs พบว่า เกิดพีค G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1584 cm<sup>-1</sup> และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1347 cm<sup>-1</sup> มีค่า อัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> อยู่ที่ 1.57 จากผลการวิเคราะห์สังเกตเห็นได้ว่า BCN-NTs มีอัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> มากที่สุด ซึ่ง แสดงผลโครงสร้างของ BCN-NTs มีความบกพร่องภายในท่อมากกว่า CN-NTs และ CNTs สอดคล้องกับ ปริมาณของสารตั้งต้นที่มีปริมาณการเจือของอะตอม B และ N ในปริมาณที่สูง ทำให้ใน BCN-NTs มีการ แทรกตัวบริเวณท่อนาโนคาร์บอนได้มากกว่าท่อชนิดอื่น ซึ่งสัมพันธ์กับผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบ ของธาตุภายในท่อด้วยเทคนิค XPS ที่สามารถพบได้ว่าทั้งอะตอมของ C, B และ N เกิดอยู่ภายในท่อ มีการ ยึดเกาะด้วยพันธะแบบต่าง ๆ





รูปที่ 4 รามานสเปกตรัมของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs

# 3.3 ผลการวิเคราะห้องค์ประกอบธาตุของ CN-NTs และ BCN-NTs

ผลการวิเคราะห์ CN-NTs ด้วยเทคนิค XPS เพื่อหาองค์ประกอบของอะตอมภายในท่อ ดังแสดงในรูปที่ 5 จากผล XPS สเปกตรัมในรูป 5(ก) พบว่าท่อมีทั้งอะตอมของคาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจน มี สัญญาณสเปกตรัมของธาตุไนโตรเจนปรากฏชัดในโครงสร้างของ CN-NTs พบสเปกตรัมของ C 1s, O 1s และ N 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.4 eV, 532.4 eV และ 401.4 eV ตามลำดับ สำหรับรูปที่ 5( ข) แสดง XPS สเปกตรัม ของพันธะอะตอมของไนโตรเจนปรากฏโดยประกอบไปด้วย 2 พันธะหลัก ที่ ระดับพลังงาน 401.4 eV (Quaternary nitrogen) [12] และ 402.4 eV (Graphitic-N-O) [13]



รูปที่ 5 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs (ก) สเปกตรัมของ CN-NTs ที่ binding energy ในช่วง 0-1200 eV และ (ข) สเปกตรัมของ N 1s ของ CN-NTs

รูปที่ 6 (ก-ค) แสดงผลการวิเคราะห์ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS ในรูปที่ 6(ก) แสดงผลของสเปกตรัม อะตอมของธาตุต่าง ๆ ภายในท่อ ซึ่งพบว่ามีองค์ประกอบของอะตอม B, C, N และ O อยู่ภายในท่อ ปรากฏสเปกตรัมของ B 1s, C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 191.0 eV, 284.8 eV,



398.8 eV และ 531.8 eV ตามลำดับ แต่ในส่วนของพีค B 1s ปรากฏให้เห็นความเข้มที่ต่ำ เมื่อพิจารณา การเกิดพันธะของอะตอมแต่ละชนิดภายใน BCN-NTs ในรูป 6(ข) แสดงการแจกแจงพันธะของอะตอม ในโตรเจนที่ปรากฏในรูปของพันธะต่าง ๆ สามารถจำแนกได้ 5 แบบ ตามระดับพลังงานพันธะ โดยพบว่า การเกิดพันธะในรูปของ Pyridinic nitrogen, Amine และ Quaternary nitrogen เกิดขึ้นได้ในปริมาณ ความเข้มที่สูงกว่าพันธะอื่น ๆ กรณีพันธะของอะตอมโบรอนสังเกตได้จากสเปกตรัมในรูปที่ 6(ค) แสดงการ เกิดพันธะระหว่าง B กับ N แต่ไม่พบพันธะระหว่าง C กับ B เนื่องจากมีปริมาณอะตอมของโบรอนเจือได้ ปริมาณที่น้อยในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถสรุปองค์ประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ภายใน CN-NTs และ BCN-NTs ได้ตามตารางที่ 1



รูปที่ 6 XPS สเปกตรัมของ BCN-NTs (ก) สเปกตรัมของ BCN-NTs ที่ binding energy ในช่วง 0-1200

eV

(ข) สเปกตรัมของ N 1s และ (ค) สเปกตรัมของ B 1s ของ BCN-NTs

องค์ประกอบ	Atomic cor	centration	Binding energy		พันธะชนิดต่าง ๆ
ธาตุ	(%	6)	(eV)		[12-19]
	CN-NTs	BCN-NTs	CN-NTs	BCN-NTs	
В	-	-	-	191.0	B-N
С	96.93	92.46	-	284.0	C-C
			284.3	-	C-C (sp <sup>2</sup> )
			285.1	285.0	C-C (sp <sup>3</sup> )
			285.8	285.8	C-OH
			286.5	286.6	-C-O
			287.2	287.4	-C=O
			288.0	288.4	O=C-OH
Ν	2.07	3.05	-	398.5	Pyridinic nitrogen
			-	399.4	Amine
			-	400.5	Pyrrole nitrogen
			401.4	401.4	Quaternary nitrogen
			402.4	402.4	Graphitic-N-O
0	1.00	2.92	-	530.4	C=O
			531.4	531.9	C-OH
			532.6	-	С-О-С
			-	533.2	-C-O-
			534.2	534.0	СООН
			536.2	535.5	Chemisorbed oxygen

#### ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบและพันธะชนิดต่าง ๆ ของ CN-NTs และ BCN-NTs

#### 4. บทสรุป

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนเพื่อ เปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด ถูก สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD เพื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอน โดยพบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของท่อจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นั้น ท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด มีลักษณะเป็นท่อที่รวมกันเป็นก้อนกระจายบนแผ่นรองรับ ผล เนื่องจากโลหะคะตะลิสต์จากผงเฟอร์โรซีนมีการกระจายตัวเป็นกลุ่ม ๆ ทำให้กระบวนการเกิดท่อจึงเกิดได้ เฉพาะบริเวณดังกล่าว และเมื่อนำท่อทั้ง 3 ชนิดมาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างภายในท่อด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs มีขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อเท่ากับ 47.8±8.7, 145.9±11.5 และ 67.9±7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงได้ ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้ท่อมีขนาดใหญ่ขึ้นและผนังท่อ บางลงเมื่อเทียบกับ CNTs จากภาพถ่าย TEM ของ CN-NTs และ BCN-NTs แสดงให้เห็นโครงสร้างภายใน ท่อที่เปลี่ยนไปคือมีโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) มีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกัน



และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี สามารถวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่อง ของท่อได้จากค่าอัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ของ CNTs, CN-NTs และ BCN-NTs ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.03, 1.10 และ 1.57 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงว่าการเจืออะตอมของโบรอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอน ส่งผลทำให้ท่อแสดงความบกพร่องที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ CNTs และยืนยันการมีอยู่ของปริมาณธาตุโบรอน และไนโตรเจนใน CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) จากผลการ วิเคราะห์ CN-NTs มีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนได้ดีกว่า BCN-NTs เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เจือจะยึดเกาะที่บริเวณผิวของท่อ ไม่สามารถแทรกตัวอยู่ภายใต้ โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และจาก ทุนสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปีงบประมาณ 2557

## 6. เอกสารอ้างอิง

[1] Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, vol. 354, November 1991, pp. 56-58.

[2] Kaushik, B.K. and Majumder, M.K. (2015). *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects*, ISBN: 978-81-322-2046-6, Springer India, New Delhi.

[3] Elrouby, M. (2013). Electrochemical applications of carbon nanotube, *J. Nano. Adv. Mat.*, vol. 1, pp. 23-38.

[4] Adjizian, J.J., Leghrib, R., Koos, A.A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., Grobert, N., Llobet, E. and Ewels, C.P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection, *Carbon*, vol. 66, January 2014, pp. 662-673.

[5] Yap, Y.K. (2009). *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures* (6<sup>th</sup>ed.), ISBN: 978-1-4419-0085-2, Springer-Verlag New York, New York.

[6] Liu, J., Zhang, Y., Ionescu, M.I., Li, R. and Sun, X. (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, vol. 257(17), June 2011, pp. 7837–7844.

[7] Yang, Y., Zhang, Z.F., Kan, K., Ge, Y.L., Sun, Y.L. and Shi, K.Y. (2013). Preparation and characterization of BCN nanotubes and their sensitivity to  $NO_x$  at room temperature, *Advanced Materials Research*, vol. 616-618, December 2012, pp. 1778-1782.

[8] Wiltshire, J.G., Li, L.J., Herz, L.M. and Nicholas R.J. (2005). Chirality-dependent boron-mediated growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, vol. 72, November 2005, pp. 205431.

[9] Ishii, S., Watanabe, T., Ueda, S., Tsuda, S., Yamaguchi, T. and Takano Y. (2008). Resistivity reduction of boron-doped multi-walled carbon nanotubes synthesized from a methanol solution containing a boric acid, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, May 2008, pp. 202116.



[10] Aoki, H., Shima, H., Kimura, C. and Sugino, T. (2007). Characterization of boron carbon nitride film for humidity sensor, *Diamond & Related Materials*, vol. 16, April 2007, pp. 1300–1303.

[11] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Graff, A., Kalenczuk, R.J., Knupfer, M. and Fink, J. (2004). Synthesis and electronic properties of B-doped single wall carbon nanotubes, *Carbon*, vol. 42(5-6), January 2004, pp. 1123–1126.

[12] Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L. and Kwiatek, P.J. (1995). Quantification of nitrogen forms

in coals, *Energeia*, vol. 6, pp. 1-5.

[13] Artyushkova, K., Kiefer, B., Halevi, B., Knop-Gericke, A., Schloglc, R. and Atanassov, P. (2013). Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogencontaining graphene-like structures, *Chem. Commun.*, vol. 49, February 2013, pp. 2539-2541.

[14] Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Bitter, J.L. and Fairbrother, D.H. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces, *Anal Bioanal Chem*, vol. 396(3), February 2010, pp. 1003–1014.

[15] Bratt, A. and Barron, A.R. (2011). XPS of carbon nanomaterials. *OpenStax-CNX module: m34549*, pp. 1-16.

[16] Feng, X., Dementev, N., Feng, W., Vidic, R. and Borguet, E. (2006). Detection of low concentration oxygen containing functional groups on activated carbon fiber surfaces through fluorescent labeling, *Carbon*, vol. 44(7), June 2006, pp. 1203–1209.

[17] Pal, P.P., Larionova, T., Anoshkin, I.V., Jiang, H., Nisula, M., Goryunkov, A.A., Tolochko, O.V., Karppinen, M., Kauppinen, E.I. and Nasibulin, A.G. (2015). Dry functionalization and doping of single-walled carbon nanotubes by ozone, *J. Phys. Chem.*, vol. 119, November 2015, pp. 27821-27828.

[18] Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J. and Swiatkowski, A. (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, vol. 35(12), January 1997, pp. 1799-1810.

[19] Bepete, G., Voiry, D., Chhowalla, M., Chiguvare, Z. and Coville, N.J. (2013). Incorporation of small BN domains in graphene during CVD using methane, boric acid and nitrogen gas, *Nanoscale*, vol. 5, June 2013, pp. 6552–6557.



ମ୍ଧି ମହ ୦୯୭୫.୦୭/୭୭୭୨

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร อำเภอเมืองๆ จังหวัดพิษณุโลก ๖๕๐๐๐

๒๒ มิถุนายน ๒๕๖๐

เรื่อง ตอบรับการตีพิมพ์บทความ

เรียน คุณอางค์สุภา เนียมแสง

ตามที่ท่านได้ส่งผลงานนิพนธ์เรื่อง "การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> โดยใช้ท่อนาโน คาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง" เพื่อขอลงตีพิมพ์ในวารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร: วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (Naresuan University Journal: Science and Technology) นั้น

ผลงานนิพนธ์ของท่านได้ผ่านการพิจารณาโดยผู้ทรงคุณวุฒิเรียบร้อยแล้ว และได้รับ การพิจารณาให้ลงตีพิมพ์ในวารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร: วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ ๒๖ ฉบับที่ ๑ ประจำเดือนมกราคม – มีนาคม ๒๕๖๑ กลุ่มสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ทั้งนี้ ทางวารสารจะ ดำเนินการจัดทำวารสารอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อตอบสนองความต้องการของผู้นิพนธ์และเพื่อประโยชน์ในการ นำไปใช้ได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งท่านสามารถดาวน์โหลดบทความต้นฉบับของท่านได้ทาง www.journal.nu.ac.th

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

ขอแสดงความนับถือ

Am

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศักดิ์ชัย วิทยาอารีย์กุล) รองคณบดีฝ่ายวิจัยและวิเทศสัมพันธ์ ปฏิบัติราชการแทน คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร

งานวิจัยและวิเทศสัมพันธ์ โทร. ๐-๕๕๙๖-๘๘๔๐ โทรสาร ๐-๕๕๙๖-๘๘๔๔ E-mail: naresuanjournal@gmail.com



Available online at www.sciencedirect.com





Materials Today: Proceedings 4 (2017) 6567-6575

www.materialstoday.com/proceedings

#### STEMa2016

# Synthesis, characterization and adsorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /MWCNT magnetic nanocomposites

A. Suwattanamala<sup>a,\*</sup>, N. Bandis<sup>a</sup>, K. Tedsree<sup>a,b</sup>, C. Issro<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand <sup>b</sup> Nanocatalysis Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand <sup>c</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand

#### Abstract

In this work, a simple and efficient chemical method to prepare  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotube ( $Fe_3O_4/MWCNT$  nanocomposites) was presented.  $Fe_3O_4$  nanoparticles were prepared by chemical co-precipitation of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in alkaline solution. The average particle size diameter of the particles was approximately 12 nm. A mixture between the obtained colloidal solution of  $Fe_3O_4$  nanoparticles and the colloidal dispersion of acid functionalized MWCNT in water resulted in uniformly  $Fe_3O_4$  nanoparticles deposited on carbon nanotube. In basic solution,  $Fe_3O_4$  nanoparticles were stably attracted to carboxylate groups (MWCNT-COO-) on the surface. The presence of  $Fe_3O_4$  nanoparticles and their surface conjugation to MWCNT have been confirmed by XRD, TEM and FT-IR techniques. The effect of  $Fe_3O_4$  loading on the X-ray diffraction patterns were determined to investigate their chemical and phase composition. Magnetic evaluation of the synthesized magnet revealed a strong magnetic separation property. The sorption properties of  $Fe_3O_4/MWCNT$  composites for the removal of methylene blue from aqueous solution were investigated. The effect of contact time and initial concentration of MB on the adsorption were fully studied. The result kinetic data were well followed by the pseudo-second-order model.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

Keywords: Magnetic carbon nanotube; Adsorption of methylene blue

\* Corresponding author: Tel: +6638 103053 *E-mail address*: akapong@buu.ac.th

2214-7853© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved. Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

#### 1. Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted significant research interest owing to their exceptional mechanical, thermal, and electrical properties [1]. It is well known that surface modification of CNTs can significant improve their surface functionality and tenability of their properties, such as electrical and magnetic characteristics [2]. In recent years, magnetic CNT has received considerable attention in solving environmental problems especially removal organic and inorganic pollutants from large volumes of aqueous solutions within a short time [3, 4]. Researchers have been developed magnetic CNT by several techniques such as encapsulation of magnetic molecules inside the carbon nanotubes or grafting/decorating on the surface of CNTs [5].

Several methods have been explored to attach magnetic nanoparticles onto external surface of CNTs [6, 7]. In general, decoration of CNTs with superparamagnetic iron oxide nanoparticles such as magnetite ( $Fe_3O_4$ ) and maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has been performed through electrostatic interaction and wet chemistry. Pistone and coworkers [8] present a simple, efficient and reproducible route prepared magnetite supported on multi-walled carbon nanotube (MWCNT) by deposition-precipitation and wet-impregnation method by mechanical and ultrasonic stirring. Deposition-precipitation samples were prepared at 60°C by adding iron (III) and iron (II) precursor to in an aqueous dispersion of MWCNT following by adding ammonium solution. In the impregnation method, an aqueous solution containing a proper amount of iron (III) and iron (II) was first dispersed onto the MWCNT, then an aqueous solution of NaOH was added and the samples were dried at 323 K overnight. The surface of nanotubes was confirmed loading with iron oxides nanoclusters with a mean diameter of 10 nm. Sadegh and co-workers [9] also reported on synthesis and characterization of CNTs decorated by magnetic iron oxide nanoparticles by chemical coprecipitation, but the reaction was carried out in mix deionized water/ethanol media at room temperature for 96 h. The interaction between  $Fe_3O_4$  and COO- group sticked on CNT surface of functionalized MWCNT was proposed. Xiu-juan and co-workers reported on the synthesis of magnetic CNT by two-pot, two-step method, which the particle size of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were firstly controlled synthesis by chemical co-precipitation method. Secondary, the solid powder of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was redispersed and mixed with HNO<sub>3</sub>-oxidized MWCNTs in a solution (water/ethanol=1:1v/v) to carry out the decoration by electrostatic interaction [10].

Herein, we report the synthesis of magnetic MWCNT nanocomposites through the electrostatic attraction of  $Fe_3O_4$  nanoparticles in one-pot, two-step method in basic solution.  $Fe_3O_4$  / MWCNT nanocomposites were prepared through co-precipitation and electrostatic interaction with acid functionalized MWCNT and fully characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), energy dispersive X-ray (EDX), X-ray powder diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). In addition, the adsorption efficiency of the prepared  $Fe_3O_4$ /MWCNT inorganic material using methylene blue for modelling adsorption was studied.

#### 2. Experimental Procedure

#### 2.1. Acid-functionalization of MWCNTs

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were purchased from NanoLab, Inc, USA (Purity 95 %, outer 50 nm, length 1–5 microns, surface area 200-400 m<sup>2</sup>/g, produced by chemical vapor deposition (CVD). Acid functionalized MWCNT was prepared by HNO<sub>3</sub>-oxidization. First, 0.5 g of MWCNTs was dispersed into 75 mL of concentrated HNO<sub>3</sub>for 8 h at 110°C. Then suspension was separated by filtering, washed repeatedly with distilled water until the solution was neutral. Finally, the functionalized-MWCNT was dried in the oven at 100°C for 24 h.

#### 2.2. Preparation of $Fe_3O_4$ /MWCNT nanocomposites

Firstly, nanoscale  $Fe_3O_4$  nanoparticles were synthesized at room temperature by chemical co-precipitation. The reactions were carried out under nitrogen atmosphere. Typically, 0.01 g of  $FeCl_2.4H_2O$  and 0.03 g of  $FeCl_3.6H_2O$  were dissolved in 100 mL N<sub>2</sub>-purged distilled water. Then 50 mL of an aqueous solution of 1 M NaOH was slowly dropped into the mix solution under vigorous stirring. The mixture was continuously stirred for 1 h. The black

colloidal suspension of  $Fe_3O_4$  nanoparticles was obtained.  $Fe_3O_4$ /MWCNT composites were prepared from, 22.0 mL of the black colloidal of  $Fe_3O_4$  was slowly dropped in 0.0125 g of MWCNT dispersed in 50 mL of with N<sub>2</sub> purged distilled water under ultrasonication. The mixture was stirred for 2 day at room temperature. The particles were separated by a permanent magnet, allowing the particles to be washed with N<sub>2</sub>-purged distilled water. The washing procedure was repeated for 3 times and dried under N<sub>2</sub> atmosphere.

#### 2.3. Characterization

The synthesized  $Fe_3O_4$  and  $Fe_3O_4$ /MWCNT nanocomposites were characterized by transmission electron microscope (TEM, PhilipsTECNAI 20). A LEO 1450 VP scanning electron microscope operating equipped with an Oxford Instrument was used for SEM/EDX investigations. X-ray powder diffraction (XRD) analysis was conducted on a Bruker **D8** advance powder diffractometer. FT-IR spectra were recorded on a Nicolet Dx-10 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrophotometer. Magnetic property was analyzed using a vibrating sample magnetometer (VSM, VersaLab).

#### 2.4. Methylene blue adsorption

Adsorption experiments were conducted using 250-mL Erlenmeyer flask containing 0.075 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites and 150 mL samples of methylene blue (MB) dye solution with known concentration. The dye solutions were prepared by dissolving the powders in distilled water. The MB concentration was measured at  $\lambda_{max} = 665$  nm using a Spekol 1500 model UV-Vis spectrophotometer (Analytik Jena, Germany). The flask was shaken in a thermostatic water bath oscillator at temperature of 30 °C and aliquots of approximately 10 mL were withdrawn using pipets from the flask into vial at different time intervals during the reaction. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites as adsorbent were separated immediately under strong external magnetic field from treated solutions. The residual MB dye concentration in the solution was analyzed by UV-Vis spectrometry technique and the relative dye adsorption versus reaction time was determined. The amount of MB adsorbate per unit mass of adsorbent ( $q_t$  : mg g<sup>-1</sup>) and the removal efficiency of MB on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites ( $\eta$ ) at time t were calculated by the following Eqs. (1) and (2), respectively.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \tag{1}$$

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \ge 100$$
<sup>(2)</sup>

where  $C_0$  and  $C_t$  (mg L<sup>-1</sup>) are the initial MB concentration and the residual MB concentrations at any time t (min), respectively and m (g) is the mass of adsorbent used in one liter sample of MB solution.

#### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Structure, morphology and compositions

The particle size and the morphologies of the synthesized  $Fe_3O_4$  and its composite with MWCNTS were observed by TEM. TEM image in Fig. 1a showed pseudo-cube like morphology with an average diameter of  $12 \pm 3$ nm which iron oxide nanoparticles were uniformly dispersed without obvious aggregation. The image in Fig. 1b depicts an entangled network of acidified MWCNTs, which are attached to  $Fe_3O_4$  nanoparticles. It can be noticed that there are some distribution of  $Fe_3O_4$  particles along the MWCNT surface while some are still in small cluster of particles coated with small cluster of  $Fe_3O_4$  nanoparticles. The percentage of  $Fe_3O_4$  composition was determined by SEM–EDX analysis. The amount of  $Fe_3O_4$  loading from experimental analysis was found lower than thetheoretical calculation .This may the results from inhomogeneous dispersion.



Fig. 1. TEM images of (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanocomposites.



Fig. 2. (a) SEM images; (b) EDX spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanocomposites.

The results from electron microscopy clearly demonstrated that  $Fe_3O_4$  nanoparticles decorated on MWCNT were successfully prepared. A simple preparation method in one pot reactor with two-step process; co-precipitation and electrostatic interaction method was applied. Colloidal suspension of  $Fe_3O_4$  nanoparticles were firstly synthesized by co-precipitation in very dilute concentration of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  precursor ( $Fe^{2+} = 0.001$  M,  $Fe^{3+} = 0.002$  M) to avoid aggregation. The particle size of  $Fe_3O_4$  can be controlled before the decoration process and the suspension of  $Fe_3O_4$  was used in colloidal form without further separation out. By controlling pH of the colloidal mixture between  $Fe_3O_4$  and MWCNT at pH 8, well dispersion of  $Fe_3O_4$  particles on MWCNT was obtained under mechanically stirring. These results revealed that the magnetic MWCNTs decorated with  $Fe_3O_4$ nanoparticles have been successfully obtained during the preparation process.

#### 3.2. X-Ray Diffraction

X-Ray diffraction pattern of  $Fe_3O_4$ /MWCNT nanocomposite compared with pristine  $Fe_3O_4$ , and MWCNT are shown in Fig. 3. The hybrid composed of 2 phases of cubic  $Fe_3O_4$  and MWCNTs. The peaks at 2 theta of 24.72 and 42.54 are attributed to the graphite structure (002) and (100) planes of the MWCNTs. Diffraction peaks of  $30.17^\circ$ ,  $35.28^\circ$ ,  $43.22^\circ$ ,  $53.54^\circ$  and  $63.06^\circ$  are attributed to (220), (311), (400), (422) and (511) planes, respectively, correspond to the magnetite ( $Fe_3O_4$ ) phase. No significant peak position due to change in the crystal structure in decoration process.



Fig. 3. XRD pattern of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>nanoparticle, MWCNT, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanocomposite.

#### 3.3. FT-IR Analysis

The FT-IR spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites compared with pristine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and acid functionalized MWCNT (MWCNT-COOH) are shown in Fig. 4. In the spectrum of MWCNT-COOH, the strong absorption band at 1584 cm<sup>-1</sup> is graphite mode originating from the sp<sup>2</sup>-hybridized carbon which is a characteristic peak of carbon nanotube [11]. A broad absorption peak of OH stretching at 3423 cm<sup>-1</sup>, a shoulder peak of C=O stretching at 1625 cm<sup>-1</sup> and broad peak of C-O bond at 1018-1200 cm<sup>-1</sup> are indicated the presence of carboxylic and hydroxyl groups, which evidence successfully attachment of carboxyl group onto the surface of MWCNTs. Hydroxyl and carboxylic functional groups on the MWCNT surface are expected to provide active sites for further immobilization. For the vibrational spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT–COOH, a broadband in range 560-650 cm<sup>-1</sup> which showed the presence of Fe-O group can be observed. In addition, it can be noticed that the broad band at in range 1018-1200 cm<sup>-1</sup> and a peak at 1625 cm<sup>-1</sup> become weak. These indicate the interaction between Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MWCNT-O<sup>-</sup>, MWCNT-COO<sup>-</sup> groups on the surface of carbon nanotubes.



Fig. 4. FT-IR spectra of MWCNT-COOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanocomposites.

#### 3.4. Magnetic separation and properties

The magnetic behaviour of pristine  $Fe_3O_4$  and  $Fe_3O_4/MWCNT$  composites were investigated using M-H curves from VSM analysis at room temperature. Magnetization curve are shown in Fig. 5a. The image of colloidal suspension of  $Fe_3O_4/MWCNT$  nanocomposite in the absence and presence of an external magnetic field is shown in Fig. 5b.



Fig. 5. (a) Relation between the applied magnetic field and the magnetization of  $Fe_3O_4$  nanoparticles compared with  $Fe_3O_4$ /MWCNT; (b) colloidal suspension of  $Fe_3O_4$ /MWCNT in the absence and in the presence of external magnet.

The saturation magnetization ( $M_s$ ), remanent magnetization ( $M_r$ ) and corecivity ( $H_c$ ) of the synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartcles are  $M_s = 46.5$  emu/g,  $M_r = 0$  emu/g and  $H_c = 0$  Oe, respectively. The saturation magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT (40.1emu/g) was slightly lower than the pristine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Both nanomaterials exhibited no hysteresis loop as typically characteristic of superparamagnetic particles. Although addition of the nonmagnetic carbon nanotube leads to decrease of saturation magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the synthesized nanocomposites are still have high saturation magnetization enough for efficient separation process [12]. Base on the performed XRD, FT-IR and TEM analysis, it is demonstrated that we successfully prepared magnetic carbon nanotube by decoration of carbon nanotubes with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. High magnetization and high dispersion of the synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT imply the high adsorption capacity and removable ability of the synthesized magnet nanocomposites.

#### 3.5. Effect of contact time and initial MB concentration on adsorption efficiency

The initial adsorbate concentration plays an important role in the adsorption capacity of dye on adsorbent. The effect of contact time on the adsorption capacity  $(q_t)$  and the color removal efficiency  $(\eta)$  of MB onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites at different initial MB concentration were presented in Fig. 6. The adsorption process and the removal of dye at different initial concentrations were rapid at the initial stage and then gradually decreased with the progress of adsorption until the equilibrium was reached. This can be ascribed to the fact that a large number of vacant surface sites are available for the adsorption at the initial stage, and after a lapse of time, the remaining vacant surface sites are difficult to be occupied due to repulsive forces between MB adsorbed on the solid surface and the bulk phases [13]. The percentage removal of MB decreases but the adsorption capacity of MB increases with the increasing in initial MB concentration as shown in Fig. 6a and Fig. 6b, respectively, suggesting that the adsorption capacity of MB onto  $Fe_3O_4/MWCNT$  composites highly depends on initial concentration. The initial dye concentrations attribute an important driving force of concentration gradient to overcome the mass transfer resistance of the dye between the aqueous phases and the solid phases, so increasing of initial concentration ought to enhance the adsorption capacity [14]. In general, the total number of available adsorption sites is fixed for a given adsorbent dose. It is reasonable to emphasize that the larger ratio of active adsorption sites of the adsorbent is available at lower initial concentration. Therefore, the removal efficiency of dye is greater at lower initial concentration but smaller at higher initial concentration [14].



Fig. 6. Effect of contact time on a) the percent removal b) the adsorption capacity of MB onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites at different initial concentrations.

#### 3.6. Adsorption kinetic

In order to understand the characteristics of the adsorption process, the pseudo-first-order and pseudo-secondorder kinetic models were applied to fit experimental data obtained from experiments. The pseudo-first-order (Eq. (3)) and pseudo-second-order (Eq. (4)) kinetic models are expressed below in linear form:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$
(3)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$
where  $q_t$  and  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) represent the amounts of MB adsorbed at any time t (min) and at equilibrium, respectively.  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) and  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) are the pseudo-first-order rate constant and pseudo-second-order rate constant, respectively. The kinetic parameters and the correlation coefficients ( $R^2$ ) determined from the slopes and intercepts of linear regression are summarized in Table 1.

$\begin{array}{c} C_0 \\ (\text{mg } \text{L}^{-1}) \end{array}$	$q_{e, \exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$k_1 (\min^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$	$R^2$
10	19	0.0082	12.5	0.9878	0.0017	19.76	0.9966
30	57	0.0107	48.0	0.9689	0.0003	62.11	0.9948
50	74	0.0082	58.5	0.9938	0.0002	80.64	0.9943

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of MB onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites

Obviously, the experimental  $q_e$  values ( $q_{e,exp}$ ) are not close to the theoretical calculated one ( $q_{e,cal}$ ) obtained from the linear plots of the pseudo-first-order kinetic model. It indicates that the adsorption kinetics for MB did not follow in a good corresponding to the pseudo-first-order kinetic model. On the other hand, the linear plot of the pseudo-second-order kinetic model provides a good agreement between the experimental and the calculated  $q_e$ values. The corresponding correlation coefficient ( $R^2$ ) values for the pseudo-second-order kinetic model were greater than 0.99 for all MB initial concentrations, which were higher than for the pseudo-first-order kinetic model. It implies that the kinetic of MB adsorption fitted well with the pseudo-second-order kinetic model. Values of  $k_2$ decreased with the increasing of initial MB concentration. The result is proven that adsorption of MB onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites increased with the increasing of initial MB concentration resulting from an increasing the driving force of a concentration gradient. The results showed a good agreement with the previous study on carciogenic dye adsorption onto chitosan-modified-magnetic graphitized MWCNT [15]. The electrostatic attraction between positively cationic dye and negatively charged surface of MWCNT and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between MWCNTs and MB might attribute for the MB adsorption ability of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT composites.

#### 4. Conclusions

A very simple and effective approach for the decoration of MWCNTs by iron oxide nanoparticles was presented. The magnetic measurements of the obtained  $Fe_3O_4/MWCNT$  nanocomposites proved that had superparamagnetic characteristics. The major advantage of magnetic nanocomposites as adsorbent is that easily separated magnetically from the medium after adsorption in short time when compared with the MWCNTS. The electrostatic attraction between negatively charged  $Fe_3O_4/MWCNT$  adsorbent surface and the positively charged cationic dye plays an important role in the adsorption capacity. The combination of the effective adsorption properties of MWCNT and the magnetic properties of  $Fe_3O_4$  nanoparticles provide a power tool to deal with the environmental pollution. We believe that the simple synthetic route may pave a way for researching novel absorbents.

#### References

- [1] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Science 297 (2002) 787-792.
- [2] I.T. Kim, R. Tannenbaum, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [3] V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, Water Res. 45 (2011) 2207-2212.
- [4] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, C.-P. Yang, C.-G. Niu, Q.-Y. Niu, W.-J. Zhou, Y. Liang, J. Hazard. Matter. 164 (2009) 1517-1522.
- [5] A. Masotti, A. Caporali, Int. J. Mol Sci. 14 (2013) 24619-24642.
- [6] A. Masotti and A. Caporali, Int. J. Mol Sci. 14 (2013) 24619.
- [7] W. Zhang, X. Zuo, C. Wu, Sci. Adv Mater. 40 (2015) 165-176.
- [8] A. Pistone, D. Iannazzo, M. Fazio, F. Celegato, G. Barrera, P. Tiberto, A. Giordano, B. Azzerboni and S. Galvagno, Physica. B 435 (2014) 88-91.
- [9] H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Kazemi, Int. Nano Lett. 4 (2014) 129-135.
- [10] X.-j. Fan, X. Li, New Carbon Mater. 27 (2012) 111-116.
- [11] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, J.M. Xu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4463-4465.

- [12] S. Zeng, Y. Cao, W. Sang, T. Li, N. Gan, L. Zheng, Int. J. Mol. Sci. 13 (2012) 6382-6398.
- [13] K. Zare, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, B. Maazinejad, V. Ali, I. Tyagi, S. Agarwal and V.K. Gupta, Int. J. Mol. Liq. 212 (2015) 266-271.
- [14] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang ,J Hazard. Matter. Materials 198 (2011) 282-290.
- [15] H.Y. Zhu, Y.Q. Yu, R. Jiang, J. Yao, L. Liu, Y.W. Chen, L. Xiao, G.M. Zeng, Appl. Surf. Sci. 285 (2013) 865-873

1	การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO $_2$ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและ
2	ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง
3	อางค์สุภา เนียมแสง <sup>1</sup> , ชัยศักดิ์ อิสโร <sup>1*</sup> และเอกพงษ์ สุวัฒนมาลา <sup>2</sup>
4	
5	Preparation of NO <sub>2</sub> gas sensing by using CN-NTs and BCN-NTs synthesized
6	from solid precursor
7	Arngsupha Niamsang <sup>1</sup> , Chaisak Issro <sup>1*</sup> , and Ekapong Suwattanamala <sup>2</sup>
8	
9	<sup>1</sup> ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131
10	<sup>2</sup> ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131
11	<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131
12	<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131
13	*Corresponding author. E-mail: chaisak@buu.ac.th
14	บทคัดย่อ
15	ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-NTs) สำหรับประยุกต์ใช้
16	เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO <sub>2</sub> ) ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมีโดยการผสมสารตั้ง
17	ต้นที่ประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 900 °C จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์
18	อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าเกิดความบกพร่องขึ้นบริเวณโครงสร้าง
19	ท่อและภายในท่อแสดงโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CN-NTs และ BCN-NTs อยู่ในช่วง 145.9±11.5
20	นาโนเมตร และ 67.9±7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการตรวจสอบความบกพร่องในท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกตรัมโดยใช้
21	อัตราส่วน I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ซึ่งผลแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ของ CN-NTs และ BCN-NTs มีค่าเท่ากับ 1.10 และ 1.57 ตามลำดับ ผลการ
22	วิเคราะห์ธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนจากเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) สามารถยืนยันได้ว่า CN-NTs และ BCN-
23	NTs มีอะตอมไนโตรเจนและ/หรืออะตอมโบรอนอยู่ จากผล XPS ของ CN-NTs แสดง 2 ชนิดความแตกต่างของไนโตรเจนที่รวมอยู่
24	ภายในโครงสร้างของท่อคือ Quaternary nitrogen และ Graphitic-N-O ขณะที่ BCN-NTs มีปริมาณของโบรอนในปริมาณที่ต่ำและม
25	รูปแบบการรวมตัวของไนโตรเจนภายในท่อได้หลายชนิด ผลการตรวจวัดแก๊ส NO <sub>2</sub> พบว่า CN-NTs มีการตอบสนองที่รวดเร็วและมีการ
26	คืนตัวที่สมบูรณ์ เป็นไปได้ว่าความบกพร่องในโครงสร้างของท่อจากการเจืออะตอมไนโตรเจนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊ส
27	NO₂ ในอีกด้านหนึ่ง BCN-NTs มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ที่ช้าและมีการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากอะตอมโบรอนที่ถูกเจือมีการยึด

28	เกาะที่แข็งแรงกับโมเลกุลของแก๊ส NO <sub>2</sub> ดังนั้นการสังเคราะห์ BCN-NTs ยังคงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอม
29	โบรอนที่เจือและควบคุมองค์ประกอบของธาตุให้มีอัตราส่วนที่เหมาะสมของงานวิจัยในอนาคต
30	
31	<b>คำสำคัญ:</b> ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน โบรอนคาร์บอนไนไตรด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สเซ็นเซอร์
32	
33	Abstract
34	Nitrogen doped carbon nanotubes (CN-NTs) and boron and nitrogen doped carbon nanotubes (BCN-NTs) were
35	obtained for applied to nitrogen dioxide $(NO_2)$ gas sensing. The CN-NTs and BCN-NTs in this research were synthesized by the
36	chemical vapor deposition method at 900 °C using a mixture of imidazole/ferrocene/boric acid as a precursor. Our results
37	showed that defect in tube structure and the tubes exhibited Bamboo-like structure from transmission electron microscopy (TEM)
38	analysis. The average diameter of CN-NTs and BCN-NTs was in the range of $145.9\pm11.5$ nm and $67.9\pm7.5$ nm,
39	respectively. Investigation of the defect in carbon nanotubes was determined from Raman spectrum by using the $I_D/I_G$ ratio. It
40	presented that the $I_D/I_G$ ratio of CN-NTs and BCN-NTs were 1.10 and 1.57, respectively. The elemental analysis of the carbon
41	nanotubes were performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for confirming that CN-NTs and BCN-NTs contained
42	nitrogen and/or boron atoms. The CN-NTs from XPS results presented two different types of nitrogen incorporation in the
43	nanotubes structure as Quaternary nitrogen and Graphitic-N-O, while the BCN-NTs exhibited low boron content and having
44	many types of nitrogen incorporation in nanotubes. The $NO_2$ gas detection on CN-NTs showed faster response time and the
45	complete recovery. The defect structure of nanotubes from nitrogen atoms doped in carbon nanotubes may response for the
46	improved $NO_2$ adsorption on CN-NTs. On the other hand, BCN-NTs showed long response time to $NO_2$ and incomplete
47	recovery because boron atoms dopant has strong binding to NO2 molecules. Therefore, the synthesis of BCN-NTs is still needed
48	to study for increased quantity of boron atoms and controlled compositions of element in appropriate ratio in the future work.
49	
50	Keywords: Nitrogen doped carbon nanotubes, Boron carbon nitride, Nitrogen dioxide, Gas sensor
51	
52	บทน้ำ
53	เนื่องจากปัจจุบันโลกมีปัญหาด้านมลพิษทางอากาศ มีการปล่อยแก๊สชนิดต่าง ๆ ออกสู่สิ่งแวดล้อมเป็น
54	จำนวนมาก ทำให้แต่ละปีมีปริมาณการสะสมของแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นและมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต
55	บนโลก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สพิษใน
56	สิ่งแวดล้อม เพื่อช่วยป้องกันและหาวิธีลดปริมาณแก๊สพิษในบริเวณที่มีความเสี่ยงที่อาจเป็นอันตรายต่อมนุษย์และ
57	สิ่งมีชีวิต

2

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) ถูกค้นพบในปี 1991 โดยซูมิโอะ อิจิมา (Sumio Lijima) (Lijima, 58 1991) และต่อมาได้ถกพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากขึ้น เนื่องจากมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวสง 59 และมีความแข็งแรงยืดหย่นสง รวมทั้งมีสมบัติในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดี (Kaushik and Majumder, 2015) 60 จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell), แบตเตอรี่, ตัว 61 62 เก็บประจและเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สพิษชนิดต่าง ๆ เป็นต้น (Elrouby, 2013) ต่อมาได้มีการพัฒนาสมบัติของท่อนา โนคาร์บอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการเจืออะตอมของโบรอนหรือไนโตรเจนเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน 63 ้ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน (BCN-64 NTs) เป็นต้น เนื่องจากการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถกปรับเปลี่ยนสมบัติทั้งทาง 65 ้กายภาพและทางเคมีเกิดขึ้น โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงสภาพการละลายได้และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิวการเจืออะตอม 66 ้ของธาตโบรอนและไนโตรเจนทำให้มีความหนาแน่นของความบกพร่องภายในโครงสร้างของท่อเพิ่มขึ้น และภายในท่อ 67 ยังแสดงลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) (Adjizian et al., 2014) การเจืออะตอม 68 ้ไนโตรเจนทำให้เกิดความบกพร่องเพิ่มขึ้นในโครงสร้างท่อและมีส่วนช่วยในการยึดเกาะกับโมเลกลของแก๊สไนโตรเจน 69 ใดออกไซด์ (NO,) เรียกว่าการดูดซับทางเคมี (Bai and Zhou, 2007) โดยปฏิกิริยาระหว่างแก๊ส NO, กับท่อนาโน 70 ้คาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการยึดเกาะที่แข็งแรงกว่าท่อนาโนคาร์บอนเพียงเล็กน้อย ซึ่งจากผลการวิจัยก่อนหน้านี้ได้ 71 รายงานว่าท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีสมบัติในการตรวจวัดแก๊ส NO, ได้ดี จากการศึกษาท่อนาโนคาร์บอนแบบ 72 ้ผนังหลายชั้น 2 ชนิด คือ ท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน เพื่อนำมาตรวจวัดแก๊ส 73 NO, ที่ความเข้มข้น 50, 100, 200, 500 ppb และ 1 ppm พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีการตอบสนองที่น้อยต่อแก๊ส 74 NO, แต่ในทางตรงกันข้ามทั้งท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนแสดงการตอบสนองต่อ 75 แก๊ส NO, ได้สูง โดยความเข้มข้นของแก๊ส NO, ที่สามารถตรวจวัดได้คือตั้งแต่ 50 ppb ขึ้นไป พบว่าการตอบสนอง 76 ของตัวตรวจวัดมีค่าเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มความเข้มข้นของ NO, และเริ่มอิ่มตัวที่ความเข้มข้นสูง นอกจากนี้ยังพบว่าใน 77 ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมีการคืนตัวได้อย่างสมบูรณ์แต่มีการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์เกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนเจือ 78 โบรอน (Adjizian et al., 2014, p. 666) งานวิจัยต่อมาได้มีการศึกษาผลของหม่ฟังก์ชัน B-, N- และ O- ที่ถกเจือ 79 ในท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนถูกนำมาตรวจวัดแก๊ส NO 80 ที่ความเข้มข้น 100, 200, 500 และ 1000 ppb ภายใต้อุณหภูมิห้อง และพบว่าท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนมี 81 ้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สพิษที่เป็นอันตรายได้ดีเนื่องจากปรากฏความบกพร่องภายในโครงสร้าง เช่น ไพริดีน 82 ู้ ไนโตรเจน (pyridine-type) อยู่บริเวณพื้นผิวและมีการคืนตัวที่สมบูรณ์หลังการตรวจวัดแก๊ส แต่ในท่อนาโนคาร์บอน 83 เจือโบรอนมีการคืนตัวที่ต่ำเนื่องจากอะตอมโบรอนมีการยึดเกาะกับโมเลกุล NO, ที่แข็งแรงกว่า ทำให้ยากต่อการกำจัด 84

โมเลกุล NO, ออกไป (Leghrib et al., 2011) สำหรับในกรณีการเจือทั้งอะตอมโบรอนและไนโตรเจนพร้อมกันในท่อ 85 นาโนคาร์บอน (BCN-NTs) ได้มีการศึกษาโดยใช้การสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD ด้วยอัตราส่วนของ B, C และ N 86 เท่ากับ 1:4:1 เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ตรวจวัดแก๊ส NO ที่ความเข้มข้น 0.97-97 ppm พบว่า BCN-NTs มีการ 87 ตอบสนองที่ดีและรวดเร็ว ผลเกิดจากโครงสร้างท่อที่เป็นเอกลักษณ์และมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้นหลังจาก 88 เจือด้วยอะตอม B และ N ในท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งอะตอม B และ N มีผลทำให้เกิดโฮลหรืออิเล็กตรอนขึ้นในท่อนาโน 89 คาร์บอนทำให้ท่อมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อีกทั้งโมเลกุลแก๊ส NO, ยังสามารถจับกับอะตอม N ในผนัง BCN-NTs 90 ้ได้ สำหรับในส่วนของการเจือ B นั้นทำให้มีความสามารถในการยึดเกาะเชิงเคมีกับ NO ได้สูงขึ้น (Yanget al., 91 92 2013)

93 งานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาผลของการสังเคราะห์ CN-NTs และ BCN-NTs จากสารตั้งต้นที่เป็น
 94 ของแข็งแทนการใช้สารตั้งต้นในรูปของเหลวและแก๊สเพื่อนำมาทดสอบตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ
 95 ภายใต้อุณหภูมิห้อง เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงตัวตรวจวัดที่มีคุณภาพ โดยทำการศึกษาลักษณะ
 96 โครงสร้างและความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนหลังจากการเจือโบรอนและไนโตรเจนที่มีผลต่อการตรวจวัดปริมาณ
 97 แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิค SEM, TEM และ
 98 รามานสเปกโทรสโกปีรวมทั้งวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและชนิดพันธะภายใน CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิค
 99 XPS เพื่อใช้เป็นข้อมูลและพัฒนาวัสดุในการประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สต่อไป

- 100
- 101

# วิธีการศึกษาและวัสดุอุปกรณ์

### 102 1. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือโบรอนและไนโตรเจน

ในกระบวนการสังเคราะห์ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี 103 (CVD) ด้วยสารตั้งต้นชนิดของแข็งประกอบด้วย อิมิดาโซล เฟอร์โรซีน และกรดบอริก ในการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 104 2 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ CN-NTs (1) ใช้แผ่นรองรับที่ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดทองคำที่เคลือบบน 105 แผ่น SiO,/Si โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม และเฟอร์โรซีน 1.0 กรัม ส่วนที่ (2) BCN-NTs 106 สังเคราะห์โดยใช้การผสมสารตั้งต้นระหว่าง อิมิดาโซล 2.0 กรัม เฟอร์โรซีน 1.0 กรัม และกรดบอริก 1.0 กรัม ผสม 107 ในภาชนะควอทซ์ ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์ทั้ง 2 แก๊สอาร์กอนถูกปล่อยเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 500 sccm 108 และลดลงเหลือ 300 sccm เมื่ออณหภมิของระบบมีค่า 900 °C เคลื่อนเตาจากบริเวณที่วางวัสดรองรับมายังบริเวณที่ 109 ้วางภาชนะควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนและปล่อยให้ระบบ 110 เย็นลงสู่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน องค์ประกอบของระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วย 111

112 เทคนิค CVD แสดงดังในรูปที่ 1 นำตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

113 แบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ศึกษาความสมบูรณ์และความบกพร่อง

- 114 ของโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนด้วยรามานสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์ชนิดพันธะและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซ์
- 115 เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ของตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด



117 รูปที่ 1 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (CVD system)

118

116

## 119 2. การตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์

ตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจน 120 (BCN-NTs) ที่สังเคราะห์ได้ถกนำมาตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO,) ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 121 ppm ที่อณหภมิห้อง ภายใต้ระบบการทดสอบแก๊สแสดงดังรปที่ 2 โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้ ปรับบรรยากาศ 122 ภายในระบบการวัดโดยปล่อยแก๊สไนโตรเจน (N\_) พร้อมกับวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวตรวจวัด ทำการ 123 ทดสอบการตอบสนองของตัวตรวจวัดโดยปล่อยแก๊ส NO, เข้าสู่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สังเกต 124 การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดหลังจากนั้นหยุดการปล่อยแก๊ส NO, และปล่อยแก๊ส N, เข้า 125 ไปในระบบอีกครั้งเปิดระบบให้ความร้อนแก่ตัวตรวจวัดแก๊สที่อุณหภูมิ 100  $^{\circ}\mathrm{C}$  เพื่อกำจัดโมเลกุลของแก๊ส NO $_2$  โดย 126 สามารถพิจารณาหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ได้จากค่าการตอบสนอง (Response) 127 ตามสมการที่ 1 (Adjizian et al., 2014, p. 664) 128

Response (%) = 
$$\frac{\left|R_{NO_2} - R_{N_2}\right|}{R_{N_2}} \times 100$$
 (1)

- 129 โดยที่ R<sub>NO</sub>, คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจวัดขณะปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์
- 130 และ R<sub>N</sub>,คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของตัวตรวจวัดภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน



139 กลุ่มอะมอร์ฟัสคาร์บอน ท่อมีความยาวแตกต่างกัน



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



142

140

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

144 เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายด้วยกล้อง TEM ของ CN-NTs ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่าในรูป (a) CN-NTs ซึ่ง
 145 เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยอะตอมของไนโตรเจนแสดงท่อที่มีขนาดใหญ่ ผนังท่อบาง และมีลักษณะโครงสร้าง
 146 ภายในคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) ซึ่งองค์ประกอบภายในท่อมีลักษณะเหมือนกรวยซ้อนทับกันพบว่าท่อ

147 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 145.9±11.5 นาโนเมตร และ (b) BCN-NTs ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วย

148 อะตอมของโบรอนและในโตรเจน มีลักษณะของผนังท่อบางและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่เช่นเดียวกัน แต่มี

- 149 ความถี่ของการเกิดปล้องไผ่น้อยลง ลักษณะปล้องไผ่ค่อนข้างห่างโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ
- 150 67.9±7.5 นาโนเมตร



151

163

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

ผลจากการวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องของ CN-NTs และ BCN-NTs ด้วยเทคนิครามานส 153 เปกโทรสโกปี พบว่าเกิดพีค G แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของชั้นแกรฟีน ที่บริเวณตำแหน่ง 1580  ${
m cm}^{-1}$ และ 154 เกิดพีค D แบนด์ ซึ่งแสดงลักษณะความไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้างของชั้นแกรฟันภายใน CN-155 NTs ที่บริเวณตำแหน่ง 1350 cm $^{-1}$  หาค่าอัตราส่วน  $I_{\rm p}/I_{\rm c}$ ได้เท่ากับ 1.10 และในส่วนของ BCN-NTs พบว่าเกิดพีค 156 G แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1584  ${
m cm}^{-1}$  และเกิดพีค D แบนด์ ที่บริเวณตำแหน่ง 1347  ${
m cm}^{-1}$  มีค่าอัตราส่วน  ${
m I}_{
m D}/{
m I}_{
m c}$ 157 ้อยู่ที่ 1.57 จากผลการวิเคราะห์สังเกตเห็นได้ว่า BCN-NTs มีอัตราส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> มากที่สุด ซึ่งแสดงผลโครงสร้างของ 158 BCN-NTs มีความบกพร่องภายในท่อมากกว่า CN-NTs สอดคล้องกับปริมาณของสารตั้งต้นที่มีปริมาณการเจือของ 159 อะตอม B และ N ในปริมาณที่สูง ทำให้ใน BCN-NTs มีโครงสร้างการแทรกตัวของอะตอม B และ N บริเวณท่อนา 160 โนคาร์บอนได้หลายรปแบบ ซึ่งสัมพันธ์กับผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตภายในท่อด้วยเทคนิค XPS ที่ 161

162 สามารถพบได้ว่าทั้งอะตอมของ C, B และ N เกิดอยู่ภายในท่อ มีการยึดเกาะด้วยพันธะแบบต่าง ๆ



164 รูปที่ 6 XPS สเปกตรัมของ CN-NTs (a) สเปกตรัมของ CN-NTs ที่พลังงานยึดเหนี่ยวพันธะในช่วง 0-1200 eV

165 และ (b) สเปกตรัมของ N 1s ของ CN-NTs

166 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุจาก XPS สเปกตรัมในรูป 6(a) ของ CN-NTs พบสเปกตรัมของ C 1s,
167 N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 284.4 eV, 401.4 eV และ 532.4 eV ตามลำดับ สำหรับรูปที่ 6(b)
168 แสดง XPS สเปกตรัมของพันธะอะตอมของไนโตรเจนที่ปรากฏโดยประกอบไปด้วย 2 พันธะหลัก ที่ระดับพลังงาน
169 401.4 eV (Quaternary nitrogen) (Kelemen et al., 1995) และ 402.4 eV (Graphitic-N-O) (Artyushkova et
170 al., 2013)





172 รูปที่ 7 XPS สเปกตรัมของ BCN-NTs (a) สเปกตรัมของ BCN-NTs ที่พลังงานยึดเหนี่ยวพันธะในช่วง 0-1200 eV

173 (b) สเปกตรีมของ N 1s และ (c) สเปกตรีมของ B 1s ของ BCN-NTs

รปที่ 7 (a-c) แสดงผลการวิเคราะห์ BCN-NTs ด้วยเทคนิค XPS ในรปที่ 7(a) แสดงผลของสเปกตรัม 174 ้อะตอมของธาตต่าง ๆ ภายในท่อ ซึ่งพบว่ามีองค์ประกอบของอะตอม B, C, N และ O อย่ภายในท่อ ปรากฦ 175 สเปกตรัมของ B 1s, C 1s, N 1s และ O 1s เกิดพีคหลักที่บริเวณตำแหน่ง 191.0 eV, 284.8 eV, 398.8 eV และ 176 531.8 eV ตามลำดับ แต่ในส่วนของพีค B 1s ปรากภให้เห็นความเข้มที่ต่ำ เมื่อพิจารณาการเกิดพันธะของอะตอมแต่ 177 ละชนิดภายใน BCN-NTs ในรป 7(b) แสดงการแจกแจงพันธะของอะตอมไนโตรเจนที่ปรากฦในรปของพันธะต่าง ๆ 178 สามารถจำแนกได้ 5 แบบ ตามระดับพลังงานพันธะ โดยพบว่าการเกิดพันธะในรูปของ Pyridinic nitrogen, Amine 179 และ Quaternary nitrogen เกิดขึ้นได้ในปริมาณความเข้มที่สงกว่าพันธะอื่น ๆ กรณีพันธะของอะตอมโบรอนสังเกตได้ 180 จากสเปกตรัมในรปที่ 7(c) แสดงการเกิดพันธะระหว่าง B กับ N แต่ไม่พบพันธะระหว่าง C กับ B เนื่องจากมีปริมาณ 181 อะตอมของโบรอนเจือได้ปริมาณที่น้อยในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน 182

183

# 184 2. ผลการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>)

185 จากการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ของ CN-NTs และ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้
 186 อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับ



187 188

รูปที่ 8 ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO, ของ CN-NTs

189 แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ของ CN-NTs ที่ระดับความเข้มข้นของแก๊ส NO<sub>2</sub> ต่างกัน ดังรูปที่ 8
190 พบการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง มีความเสถียรหลังการ
191 คืนตัว สังเกตค่าความต้านทานไฟฟ้าหลังการคืนตัวแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงการกำจัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ยึดเกาะได้
192 เกือบหมด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สในการทดสอบ การตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> มีค่าเพิ่มขึ้น สังเกตได้จาก
193 การลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของแก๊ส NO<sub>2</sub> ต่ำ แต่มีเปอร์เซ็นต์การ
194 ตอบสนองต่ำเนื่องจากมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูง



195

196 รูปที่ 9 ผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO2 ของ BCN-NTs

197 จากรูปที่ 9 แสดงการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ของ BCN-NTs ที่ความเข้มข้นเดียวกับกรณีของ CN-NTs
 198 พบว่าการตอบสนองของ BCN-NTs มีความไม่เสถียรเมื่อทำการคืนตัว ภายใต้การให้ความร้อนในบรรยากาศของ
 199 ในโตรเจน แต่ค่าการตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส NO<sub>2</sub> และมีเปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่
 200 ใกล้เคียงกับ CN-NTs ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่มีปริมาณของอะตอมโบรอนแทรกตัวอยู่ภายในท่อในปริมาณที่ต่ำ และ
 201 ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนส่วนใหญ่ที่ยึดเกาะเป็นการยึดเกาะบริเวณผนังท่อทั้งในรูปโมเลกุลและเกิดพันธะกับ

202 ออกซิเจน ทำให้โมเลกุลของแก๊ส NO<sub>2</sub> มีโอกาสจับผนังท่อได้ค่อนข้างยาก ประกอบกับอะตอมของโบรอนเมื่อจับกับ
 203 แก๊ส NO<sub>2</sub> จะมีพันธะที่แข็งแรงกว่ากรณีจับกับอะตอมของไนโตรเจน ทำให้ยากต่อการคืนตัวของท่อ BCN-NTs
 204 สำหรับรายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองแสดงในตารางที่ 1 ของท่อ
 205 นาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด ภายใต้การทดสอบของแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 ppm

206

207 ตารางที่ 1 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ CN-NTs และ

208 BCN-NTs

NO <sub>2</sub> (ppm)	ตัวอย่าง	$\Delta \mathbf{R} \left(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{_{0}}\right) \left(\Omega\right)$	$(R-R_0/R_0)x100(\%)$	เวลาในการตอบสนอง(วินาที)
	CN-NTs	-0.3	-0.56	18
100	BCN-NTs	-0.12	-0.58	23
	CN-NTs	-0.35	-0.65	15
200	BCN-NTs	-0.16	-0.76	18
	CN-NTs	-0.45	-0.84	12
300	BCN-NTs	-0.22	-1.04	16

209

จากตารางที่ 1 แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ของท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด เมื่อพิจารณาการ 210 เปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าสงสดเมื่อเทียบกับ 211 BCN-NTs โดยใน CN-NTs มีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วที่สุด คือ 18, 15 และ 12 วินาที ที่ความเข้มข้นของ 212 แก๊ส NO2 100, 200 และ 300 ppm ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็วมากขึ้นเมื่อเพิ่มความ 213 เข้มข้นของแก๊ส NO, ทั้งนี้เนื่องจาก CN–NTs มีลักษณะของพันธะในการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนภายในท่อใน 214 ปริมาณที่สูงทำให้อะตอมไนโตรเจนช่วยในการยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของแก๊ส NO, ได้ดีกว่าท่อชนิดอื่น สำหรับ BCN-215 NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าต่ำ สาเหตุอาจเกิดจากปริมาณอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่ 216 แทรกตัวในท่อมีปริมาณที่น้อย ส่วนใหญ่อะตอมไนโตรเจนเกาะบริเวณผนังท่อ สังเกตจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค 217 XPS ทำให้การตอบสนองต่อแก๊ส NO2 มีปริมาณต่ำ รวมทั้งอะตอมโบรอนยังไม่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมของ 218 คาร์บอนภายในท่อ โดยจะจับในรูปพันธะ B-N ทำให้ประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส  $NO_2$  ลดลง ดังนั้นจึง 219 ้จำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมโบรอนที่เจือให้สามารถแทรกตัวภายในโครงสร้างของท่อนา 220 ้โนคาร์บอนให้มีปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งอาจส่งผลในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊ส NO<sub>2</sub> ได้ในปริมาณที่สูงขึ้น 221

222

223

### สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

้จากการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (CN-NTs) และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอน 224 และไนโตรเจน (BCN-NTs) ด้วยเทคนิค CVD เพื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO, ที่ความ 225 เข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิห้อง จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างสัณฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค 226 227 SEM พบว่าใน BCN-NTs แสดงโครงสร้างความบกพร่องที่สูง สังเกตได้จากท่อมีลักษณะโค้งงอและมีขนาดไม่ สม่ำเสมอ พบกลุ่มอะมอร์ฟัสคาร์บอนในปริมาณที่มากกว่า CN–NTs และเมื่อทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างภายใน 228 ท่อด้วยเทคนิค TEM พบว่าทั้ง CN-NTs และ BCN-NTs แสดงลักษณะโครงสร้างของท่อคล้ายปล้องไผ่ แต่ใน CN-229 NTs มีความถี่ของชั้นปล้องไผ่ที่สูงและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า BCN-NTs ซึ่งจากผลรามานสเปกตรัม 230 ้สามารถวิเคราะห์ความสมบูรณ์และความบกพร่องที่เกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนได้จากการหาค่าอัตราส่วน  ${f I}_{
m D}/{f I}_{
m G}$  พบว่า 231 ใน BCN–NTs แสดงค่าอัตราส่วน  ${
m I_D}/{
m I_G}$  ที่สูงมากกว่า CN–NTs สอดคล้องกับการเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนใน 232 ้ปริมาณที่สูงส่งผลทำให้ท่อแสดงความบกพร่องสูงขึ้น และสามารถยืนยันการมีอยู่ของปริมาณธาตุไนโตรเจนและ/หรือ 233 โบรอนใน CN-NTs และ BCN-NTs ได้ด้วยเทคนิค XPS พบว่าจากผลการวิเคราะห์ CN-NTs มีการแทรกตัวของ 234 ้อะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนได้ดีกว่า BCN-NTs เนื่องจากใน BCN-NTs โมเลกุลส่วน 235 ์ ใหญ่ที่เจือจะยึดเกาะที่บริเวณผิวของท่อ ไม่สามารถแทรกตัวอยู่ภายใต้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน อีกทั้งยังเจือ 236 ้โบรอนได้ในปริมาณที่ต่ำ หลังจากการนำท่อนาโนคาร์บอนทั้ง 2 ชนิด มาทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส 237 NO, พบว่า CN-NTs มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO, ได้รวดเร็วกว่า BCN-NTs สังเกตได้จากหลังกระบวนการตรวจวัด 238 แก๊ส CN-NTs มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้ามากกว่า BCN-NTs และมีการเปลี่ยนแปลงของความ 239 ้ต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส NO<sub>2</sub> และมีการคืนตัวที่สมบูรณ์หลังจากถูกให้ความร้อนเพื่อกำจัด 240 โมเลกุลแก๊ส NO, แต่ใน BCN-NTs มีการตอบสนองที่ช้าต่อแก๊ส NO, และเกิดการคืนตัวที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจาก 241 อะตอมของโบรอนที่ถูกเจือใน BCN-NTs มีการยึดเกาะที่แข็งแรงกับโมเลกุล NO, จึงทำให้ยากต่อการคืนตัวส่งผลทำ 242 ้ให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สในครั้งต่อไปลดลง จากผลการวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าความบกพร่องที่เกิดขึ้นใน 243 ้โครงสร้างท่อจากการเจือด้วยอะตอมไนโตรเจนมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส NO, ดังนั้น CN-NTs 244 จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> นอกจากนี้ หากสามารถควบคุม 245 ้องค์ประกอบของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนที่เจือในท่อนาโนคาร์บอนได้ในอัตราส่วนที่เหมาะสม อาจเป็นแนวทาง 246 ในการช่วยพัฒนาประสิทธิภาพของ BCN-NTs ต่อการตรวจวัดแก๊ส NO, ได้ดียิ่งขึ้น 247

248

249

250	กิตติกรรมประกาศ
251	งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และจากทุน
252	สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปังบประมาณ 2557
253	
254	เอกสารอ้างอิง
255	Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56-58.
256	Kaushik, B. K., & Majumder, M. K. (2015). Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects. New Delhi,
257	Springer India.
258	Elrouby, M. (2013). Electrochemical applications of carbon nanotube. J. Nano. Adv. Mat., 1, 23-38.
259	Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., Grobert, N., Llobet,
260	E. & Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen- doped multi-wall carbon nanotubes for gas
261	detection. Carbon, 66, 662-673.
262	Bai, L., & Zhou, Z. (2007). Computational study of B- or N- doped single-walled carbon nanotubes as $NH_3$
263	and NO <sub>2</sub> sensors. Carbon, 45, 2105.
264	Leghrib, R., Felten, A., Pireaux, J. J., & Llobet, E. (2011). Gas sensors based on doped-CNT/SnO <sub>2</sub>
265	composites for NO <sub>2</sub> detection at room temperature. Thin Solid Films, 520, 966-970.
266	Yang, Y., Zhang, Z. F., Kan, K., Ge, Y. L., Sun, Y. L. & Shi, K. Y. (2013). Preparation and
267	characterization of BCN nanotubes and their sensitivity to NO <sub>x</sub> at room temperature. Advanced
268	Materials Research, 616-618, 1778-1782.
269	Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L., & Kwiatek, P.J. (1995). Quantification of nitrogen forms in coals. Energeia,
270	6, 1-5.
271	Artyushkova, K., Kiefer, B., Halevi, B., Knop-Gericke, A., Schlogle, R., & Atanassov, P. (2013). Density
272	functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like
273	structures. Chem. Commun., 49, 2539-2541.