



การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊ส บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่มีการเติมโลหะ

Theoretical Study of Gas Adsorption on Metal Doped Single Wall Carbon Nanotube

ภาณุกรณ์ ทับทิมใส¹

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุระดับนาโนชนิดใหม่ที่มีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีเยี่ยม การมีพื้นที่ผิวมากของท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไปพัฒนาเพื่อใช้เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บพลังงานสะอาดหรือใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษ บทความนี้ได้รายงานการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอน โดยพบว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องดูดซับแก๊สได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ การเติมโลหะบนท่อนาโนคาร์บอนทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สของท่อเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังได้รายงานสมบัติเชิงโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะและทำการดูดซับแก๊ส

ABSTRACT

Carbon nanotubes are novel nanomaterials which have the excellent mechanical, thermal and electronic properties. High surface area of carbon nanotubes can be developed to be material for clean energy storage or toxic gas sensor. The theoretical study of gas adsorption on carbon nanotube is reviewed. The results reveal that gas can absorb on defected carbon nanotube stronger than that of pristine carbon nanotube. Metal doping on carbon nanotubes can improve the gas adsorption abilities of the tubes. Moreover, the structural and electronic properties of gas adsorption on pristine and metal doped carbon nanotubes are also reported.

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม จ.มหาสารคาม 44000

E-mail: tabtimsai.c@gmail.com

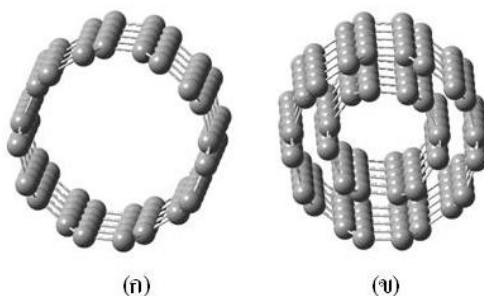
คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอน การดูดซับแก๊ส การศึกษาเชิงทฤษฎี

Keywords: Carbon nanotube, Gas adsorption, Theoretical study

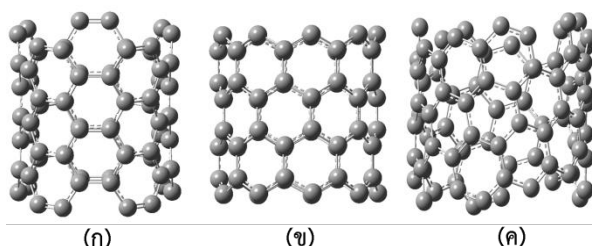
บทนำ

ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น คำว่า “นาโน” มาจากรากศัพท์ภาษากรีกว่า “Nanos” แปลว่าคนแคระ นาโนเป็นมาตรวัดทางวิทยาศาสตร์ที่เล็กมาก คือ 10^{-9} เมตร ดังนั้น นาโนเทคโนโลยีจึงหมายถึงเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการสร้าง การสังเคราะห์ การใช้สิ่งของ วัสดุภัณฑ์ หรือผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับสิ่งที่มีขนาดเล็กระดับนาโนหรือเทียบเท่ากับอนุภาคระดับนาโนของโมเลกุลหรืออะตอม อนุภาคระดับนาโนเกิดจากการนำอะตอมหรือโมเลกุลมาจัดเรียงตามตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำและถูกต้อง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างของวัสดุหรือสสารให้มีขนาดระดับนาโนได้ จากความสำคัญดังกล่าวทำให้วัสดุนาโนได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าวิจัยอย่างมาก โดยหนึ่งในวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจคือ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะคล้ายกับการนำเอาแผ่นโครงร่างตาข่ายของอะตอมคาร์บอนหรือเสมือนแผ่นกราฟีน (graphene sheet) ม้วนเชื่อมติดกันเป็นท่อรูปทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่ออยู่ในระดับนาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (single wall carbon

nanotube, SWCNT) และท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi wall carbon nanotube, MWCNT) แสดงดังรูปที่ 1ก (Iijima and Ichihashi, 1993) และ 1ข (Iijima, 1991) ตามลำดับ โดยท่อทั้งสองชนิดนี้สังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดยซูมิโอะ อิิจิมา ในกระบวนการสังเคราะห์สามารถควบคุมขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางวง ความยาวและชนิดของท่อนาโนคาร์บอนได้ ภายใต้การใช้อุณหภูมิ ความดันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้แบ่งตามรูปแบบโครงสร้างของการม้วนตัวได้เป็น 3 ชนิดคือ อาร์มแชร์ (armchair) ซิกแซก (zigzag) และไครัล (chiral) ดังแสดงในรูปที่ 2ก 2ข และ 2ค ตามลำดับ ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี สามารถเป็นตัวนำไฟฟ้า (conductor) หรือเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) มีพื้นที่ผิวที่สูงและมีความสามารถในการตรวจจับหรือเติมอะตอมหรือโมเลกุลอื่น ๆ ได้ด้วยเหตุนี้จึงมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับท่อนาโนคาร์บอนเพื่อใช้เป็นวัสดุชนิดใหม่สำหรับการกักเก็บ (storage) และการตรวจจับ (sensor) แก๊สหรือการเติมหมู่ฟังก์ชัน (functionalization) บนท่อนาโนคาร์บอนกันอย่างแพร่หลาย



รูปที่ 1 แบบจำลองโครงสร้าง (ก) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและ (ข) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น



รูปที่ 2 แบบจำลองโครงสร้าง (ก) อาร์มแชร์ (ข) ซิกแซก และ (ค) ไครัล

มีงานวิจัยทั้งจากการทดลองและการศึกษาเชิงทฤษฎีที่ศึกษาและรายงานผลเกี่ยวกับการใช้ท่อนาโนคาร์บอนตรวจจับแก๊สพิษ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Mota et al., 2007; Li et al., 2011) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Ueda et al., 2008; Helbling et al., 2008) เป็นต้น และการกักเก็บพลังงานสะอาด เช่น การกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน (Iyakutti et al., 2009; Ni et al., 2010) ในปัจจุบันมีงานวิจัยเชิงทฤษฎีจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลหรืออะตอม เพราะทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายก่อนทำการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการ โดยบทความจะกล่าวถึงงานวิจัยเกี่ยวกับการคำนวณโดยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) ในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ออปติคัลของโมเลกุล ประจุในโมเลกุล และการถ่ายโอนประจุบางส่วนระหว่างโมเลกุล พลังงานการยึดจับอะตอมหรือแก๊สและพลังงานการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งมีงานวิจัยหลายชิ้นที่อธิบายถึงกลไกหรือกระบวนการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ (pristine carbon nanotube) ท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องชนิดสโตนเวลล์ (stone-walse defected) (Stone and Wales, 1986) และท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ เช่น แพลทินัม แพลลาเดียม เหล็ก (Chen et al., 2011; Tabtimsai et al., 2013) เป็นต้น มีงานวิจัยจำนวนมากกล่าวไว้ว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง (defected carbon

nanotube) (Horner et al., 2007; Gayathri and Geetha, 2007) สามารถดูดซับแก๊สได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ ทั้งนี้เนื่องมาจากท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องมีความว่องไวมากกว่าและมีพื้นที่ผิวมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและการเติมโลหะบนท่อนาโนคาร์บอนสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สได้

การเติมโลหะแทรนสิชันบนท่อนาโนคาร์บอน

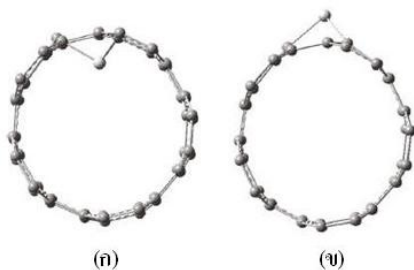
การเติมโลหะแทรนสิชัน (transition metal doping; TM doping) บนท่อนาโนคาร์บอนนิยมเกิด 3 แบบคือการเติมโลหะด้านในของท่อนาโนคาร์บอน (endohedral doping) การเติมโลหะบนผิวของท่อนาโนคาร์บอน (exohedral doping) และการแทนที่อะตอมคาร์บอนของท่อนาโนคาร์บอนด้วยอะตอมชนิดอื่น (substitutional doping) โดยในบทความนี้จะมุ่งเน้นไปที่การศึกษาการเติมอะตอมของโลหะแทรนสิชัน ตัวอย่างการศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเติมโลหะแทรนสิชันด้านใน (รูปที่ 3ก) และบนผิว (รูปที่ 3ข) ของท่อนาโนคาร์บอน เช่น มีรายงานการเติมสแกนเดียม ไททาเนียม วานาเดียม โครเมียม แมงกานีส ทองแดง สังกะสี (Chen et al., 2011) รูทีเดียม ออสเมียม โรเดียม เออร์เดียม (Tabtimsai et al., 2013) เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล แพลลาเดียม และแพลทินัม (Chen et al., 2011; Tabtimsai et al., 2013) พบว่าเมื่อเติมโลหะบนท่อนาโนคาร์บอนจะทำ

ให้สมบัติทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงดังนี้คือความยาวพันธะระหว่างคาร์บอน-โลหะแทรนสิชัน (C-TM) จะยาวกว่าคาร์บอน-คาร์บอน (C-C) ทำให้ตำแหน่งที่มีการเติมโลหะแทรนสิชันเกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายพีระมิด การยึดจับระหว่างโลหะแทรนสิชันและท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบคายพลังงานและเมื่อพิจารณาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะมีสมบัติใกล้เคียงกับโลหะมากขึ้นหรือมีสมบัติทางกรนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยสังเกตจากแถบพลังงาน (band gap) ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะจะแคบกว่าท่อที่ไม่มีการเติมโลหะ การแคบลงของแถบพลังงานทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนได้ดีกว่าท่อที่มีแถบพลังงานกว้าง (Chen et al., 2011; Tabtimsai, et al., 2013)

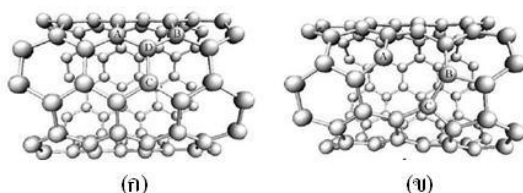
มีรายงานการศึกษาเชิงทฤษฎีของการแทนที่อะตอมคาร์บอนของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องชนิดสโตนเวลล์ ด้วยโลหะสแกนเดียม ไททาเนียม วานาเดียม โครเมียม แมงกานีส เหล็ก

โคบอลต์ นิกเกิล ทองแดงและสังกะสี (แสดงดังรูปที่ 4 ก และ 4ข) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องจะยึดจับโลหะได้ดีกว่าท่อแบบปกติและการเติมโลหะทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงคือทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเติมโลหะบนผิวด้านนอกและในท่อนาโนคาร์บอน (Zhuang et al., 2008)

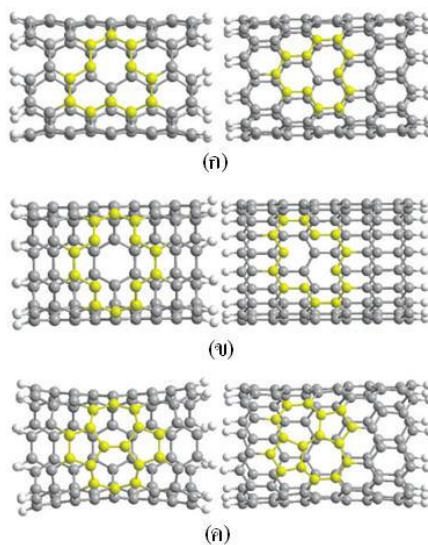
การศึกษาการแทนที่อะตอมคาร์บอนด้วยอะตอมนิกเกิลบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์ (armchair) และซิกแซก (zigzag) แบบปกติและแบบบกพร่อง 3 ชนิดคือ ชนิดซิงเกิ้ล วาแคนซี (single vacancies; รูปที่ 5ก) ชนิดดับเบิล วาแคนซี (double vacancies; รูปที่ 5ข) และชนิดสโตนเวลล์ (รูปที่ 5ค) พบว่าสมบัติทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลงคือความยาวพันธะระหว่างคาร์บอน-นิกเกิล (C-Ni) จะยาวกว่าคาร์บอน-คาร์บอนด้วยตัวเอง (Yang et al., 2006)



รูปที่ 3 โครงสร้างที่เสถียรของ (ก) การเติมโลหะแทรนสิชันด้านในและ (ข) บนผิวของท่อนาโนคาร์บอน (Chen et al., 2011)



รูปที่ 4 โครงสร้างที่เสถียรของการแทนที่อะตอมคาร์บอนด้วยโลหะแทรนสิชันบน (ก) ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ และ (ข) ท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง (Zhuang et al., 2008)



รูปที่ 5 โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องชนิดอาร์มแชร์ (ก) ชนิดซิงเกิลวอลล์ (ข) ชนิดดับเบิลวอลล์ และ (ค) ชนิดสโตนเวลล์ (Yang et al., 2006)

สมบัติทางพลังงานชี้ให้เห็นว่าอะตอมนิเกิลเกิดยึดจับกับท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ นอกจากนี้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ยังแสดงให้เห็นว่าแถบพลังงานของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมนิเกิลแคบกว่าท่อที่ไม่มีการเติม แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนมีความเป็นโลหะหรือมีสมบัติทางพานาไฟฟ้าที่ดีขึ้นและมีการถ่ายโอนประจุบางส่วน (partial charge transfer) จากอะตอมนิเกิลไปยังท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและท่อบกพร่องด้วย (Yang et al., 2006)

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของการเติมสแกนเดียม ไททานเนียม วานาเดียม โครเมียม แมงกานีส เหล็ก โคบอลต์และนิเกิลบนผิวด้านนอกของท่อนาโนคาร์บอน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะมีสมบัติเป็นทั้งแม่เหล็กและแสดงความเป็นแม่เหล็กขึ้นอยู่กัชนิดของโลหะและตำแหน่งที่เติม (Wang and Huang, 2008) การศึกษาเชิงทฤษฎีของการเติมยูโรเพียมบนผิวด้านนอก ด้านใน และแทนที่อะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอน พบว่า

การเติมยูโรเพียมบนผิวด้านนอกท่อนาโนคาร์บอนจะได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดและสอดคล้องกับค่าการถ่ายโอนประจุที่สูงกว่าตำแหน่งอื่นด้วย (Wang et al., 2008)

การดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอน

กระบวนการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนสามารถเกิดผ่าน 3 กระบวนการคือการดูดซับทางเคมี การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับแบบเจาะจง การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ โดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ส่งผลให้มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่ เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา ซึ่งพันธะระหว่างอะตอมมีความแข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง พลังงานของการดูดซับมีค่ามากและมีการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) ระบบที่เลือกกระบวนการดูดซับทางเคมีมักเป็นระบบที่ต้องการกักเก็บแบบถาวรเพื่อป้องกันการรั่วไหล เช่น การกัก

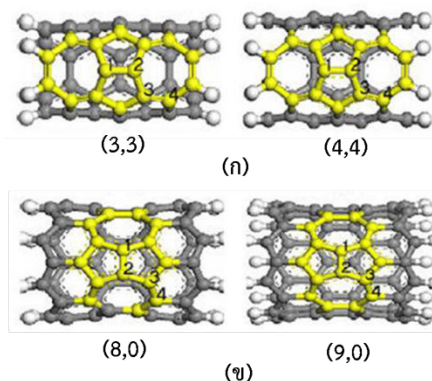
เก็บสารพิษ เป็นต้น การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) เกิดขึ้นเมื่อมีการดูดซับโดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน ๆ และเป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) หรือพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ซึ่งมีทิศทางและยังพบว่าไม่มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง พลังงานของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับจะทำได้ง่ายและการดูดซับอาจเกิดซ้อนกันแบบหลายชั้น (multilayer) ระบบที่ออกแบบสำหรับการดูดซับทางกายภาพมักจะเป็นการกักเก็บแบบชั่วคราว เช่น การกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen storage) เพื่อใช้เป็นพลังงานสะอาดในอนาคต เป็นต้น และการดูดซับแบบเจาะจง (specific adsorption) เกิดขึ้นเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่บนผิวแต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวถูกดูดซับเปลี่ยนโครงสร้างไป พฤติกรรมการดูดซับชนิดนี้ จะมีพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

มีรายงานการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดแตกต่างกันทั้งบริเวณผิวด้านนอกและด้านในของท่อนาโนคาร์บอนและออกแบบโครงสร้างของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน 2 แบบคือหั่นอะตอมออกซิเจนและ อะตอมคาร์บอนของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เข้าหาท่อ จากการศึกษาพบว่าเกิดกระบวนการดูดซับเชิงกายภาพ โดยการหั่นอะตอมออกซิเจนของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ไปยังท่อนาโนคาร์บอนจะสามารถดูดซับได้ดีกว่าการหั่นอะตอมคาร์บอนของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เข้าหา

ท่อนาโนคาร์บอนและยังพบว่าความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บริเวณผิวด้านนอกของท่อจะลดลงเมื่อท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากท่อที่มีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวมากจึงสามารถดูดซับแก๊สได้ดีกว่าท่อที่มีขนาดใหญ่ (Azizi et al., 2011)

การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์และซิกแซกทั้งแบบปกติและบกพร่อง (รูปที่ 6) ทั้งบริเวณผิวด้านนอกและด้านในท่อนาโนคาร์บอนพบว่าเกิดแบบคายพลังงานและการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบริเวณผิวด้านนอกท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดขึ้นได้ดีกว่าด้านในท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากบริเวณผิวด้านนอกท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวมากกว่าบริเวณผิวด้านใน สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์แสดงให้เห็นว่าแถบพลังงานของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องชนิดอาร์มแชร์กว้างกว่าชนิดซิกแซก แสดงว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์จะมีความเสถียรทางโครงสร้างมากกว่าท่อแบบซิกแซก (Wang et al., 2010)

การศึกษาการดูดซับแอมโมเนียบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดแตกต่างกันคือขนาด (5,5), (6,6), (5,0) และ (8,0) พบว่าความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับขนาดของท่อนาโนคาร์บอนอย่างชัดเจนคือความสามารถในการดูดซับแก๊สแอมโมเนียจะลดลงเมื่อท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดใหญ่ขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจากท่อที่มีขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวที่น้อยกว่าท่อที่มีขนาดเล็กและแก๊สแอมโมเนียจะดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (8,0) ได้ดีที่สุดและเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ (Shirvani et al., 2010)



รูปที่ 6 โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนชนิด (ก) อาร์มแชร์และ (ข) ซิกแซก มีขนาดของท่อที่แตกต่างกัน (Wang et al., 2010)

การศึกษาการแตกตัวเชิงเคมีของแอมโมเนียที่เกิดขึ้นบนผิวของท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องพบว่าเกิดการแตกตัวของแก๊สแอมโมเนียให้อนุมูลอิสระของไฮโดรเจนและหมู่เอมีนโดยเกิดผ่านทั้งกระบวนการดูดและคายพลังงานขึ้นอยู่กับทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์แสดงให้เห็นว่าแถบของพลังงานท่อนาโนคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการดูดซับแอมโมเนียบนผิวของท่อนาโนคาร์บอน (Turabekova et al., 2012) จากงานวิจัยที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่าเกิดกระบวนการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบเชิงกายภาพ การดูดซับแก๊สบนผิวด้านนอกท่อนาโนคาร์บอนดีกว่าด้านในท่อ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กจะดูดซับแก๊สได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่และการดูดซับแก๊สจะทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลง

การดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ

มีรายงานการศึกษาทั้งเชิงทฤษฎีและการทดลองเกี่ยวกับการเติมอะตอมของคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อใช้ตรวจจับไนโตรเจนไดออกไซด์

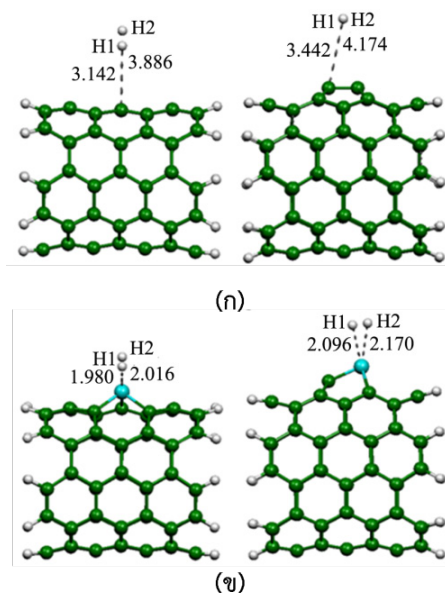
คาร์บอนมอนอกไซด์และเบนซีน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมของคาร์บอนไนโตรเจนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มีการเติมและความสามารถในการดูดซับเบนซีน บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีและไม่มีคาร์บอนเติมพบว่าไม่แตกต่างกัน (Zanolli et al., 2011)

มีการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพแต่ทว่าการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติจะเกิดขึ้นได้ยาก เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติมีความเสถียรทางโครงสร้างที่สูง จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายสาขาที่พัฒนาหรือปรับปรุงความสามารถในการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนด้วยการเติมอะตอมของธาตุชนิดอื่น เช่น โบรอน ไนโตรเจนและโลหะแทรนซิชันลงบนท่อนาโนคาร์บอน ตัวอย่างการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน เช่น การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและบกพร่องที่ไม่มีและมีการเติมอะตอมเหล็กบนท่อนาโนคาร์บอน (รูปที่ 7) พบว่าเกิดกระบวนการดูดซับแบบคายพลังงาน การเติมเหล็กจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอน

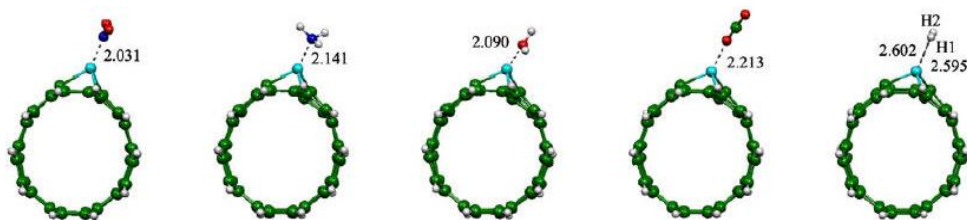
ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น เมื่อมีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบการถ่ายโอนประจุจากไฮโดรเจนไปยังท่อนาโนคาร์บอน โดยไฮโดรเจนจะถ่ายโอนประจุไปยังท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมเหล็กได้ดีกว่าท่อที่ไม่มีการเติมอะตอมเหล็ก (Tabtimsai et al., 2012)

การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียม และออสเมียม (รูปที่ 8) พบว่าการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียมและออสเมียมจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนดูดซับแก๊สทั้ง 5 ชนิดได้ดียิ่งขึ้น โดยการเติมอะตอมออสเมียมจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนดูดซับแก๊สได้ดีกว่าแพลลาเดียมและสังกะสี ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า

ท่อนาโนคาร์บอนดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนตามลำดับ เมื่อมีการดูดซับแก๊สจะทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุจากแก๊สแอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนไปยังท่อนาโนคาร์บอนและเกิดการถ่ายโอนประจุจากท่อนาโนคาร์บอนไปยังแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ โดยการถ่ายโอนประจุระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและแก๊สจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียมและออสเมียม (Tabtimsai et al., 2012) ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนไดออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโคบอลต์ โรเดียมและเอริเดียม (Tabtimsai et al., 2013)



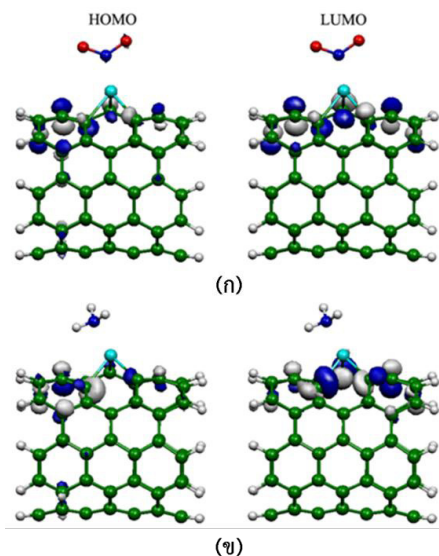
รูปที่ 7 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและบกพร่องที่ (ก) ไม่มี และ (ข) มีการเติมอะตอมเหล็ก ความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม (Å) (Tabtimsai et al., 2012)



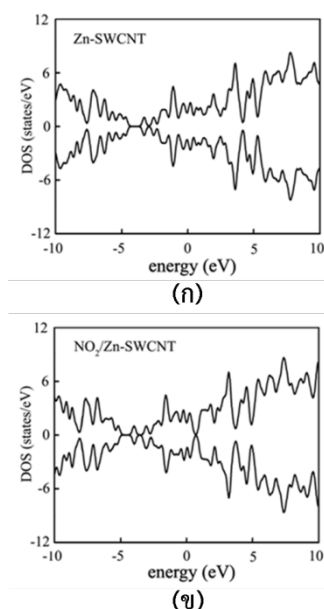
รูปที่ 8 โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมสังกะสี ความยาวพันธะหน่วยเป็น อังสตรอม (Å) (Tabtimsai et al., 2012)

นอกจากนี้ยังมีรายงานการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนอันเนื่องมาจากการดูดซับแก๊สโดยการศึกษาตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecular orbitals, HOMO) และ ตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมโลหะและทำการดูดซับแก๊สพบว่าตำแหน่งของออร์บิทัล HOMO และ LUMO จะพบอยู่รอบๆ บริเวณที่มีการดูดซับแก๊ส ตัวอย่างตำแหน่งของออร์บิทัล HOMO และ LUMO

ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมสังกะสีและทำการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนีย แสดงดังรูปที่ 9 การศึกษาความหนาแน่นสถานะ (density of states) ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมโลหะและทำการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนพบว่าเมื่อดูดซับแก๊สต่างชนิดกันแถบพลังงานแตกต่างกันเล็กน้อย ตัวอย่างความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมสังกะสีและทำการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 10 (Tabtimsai et al., 2012)



รูปที่ 9 ตำแหน่งของออร์บิทัล HOMO และ LUMO ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมสังกะสีและทำการดูดซับแก๊ส (ก) ไนโตรเจนไดออกไซด์และ (ข) แอมโมเนีย (Tabtimsai et al., 2012)



รูปที่ 10 ความหนาแน่นสถานะของ (ก) ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมสังกะสีและ (ข) ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมสังกะสีและดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Tabtimsai et al., 2012)

บทสรุป

จากบทความนี้แสดงให้เห็นว่า ท่อนาโนคาร์บอนสามารถดูดซับแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้ โดยพบว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องจะดูดซับแก๊สได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและความสามารถในการดูดซับแก๊สของท่อนาโนคาร์บอนสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติมโลหะลงบนท่อนาโนคาร์บอน การดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้สมบัติทางโครงสร้างเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยกระบวนการดูดซับแก๊สส่วนใหญ่จะเกิดแบบคายพลังงาน สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนคือแถบพลังงานของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะและ/หรือมีการดูดซับแก๊สจะแคบกว่าท่อที่ไม่มีการเติมโลหะและ/หรือดูดซับแก๊ส และส่วนใหญ่จะเกิดถ่ายโอนประจุจากแก๊สไปยังท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งในอนาคตหากมหาวิทยาลัยที่ทันสมัยที่สามารถควบคุมตำแหน่งของการเติมโลหะและการดูดซับแก๊สให้เป็นไปตามทฤษฎีและมี

ความแม่นยำได้ ท่อนาโนคาร์บอนก็จะกลายเป็นอีกหนึ่งวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการกักเก็บพลังงานสะอาดและพัฒนาไปเป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษได้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ดร.บรรจบ วันโน ที่ช่วยตรวจทานแก้ไขต้นฉบับบทความนี้

เอกสารอ้างอิง

- Azizi, K., Hashemianzadeh, S.M. and Bahramifar, S. (2011). Density functional theory study of carbon monoxide adsorption on the inside and outside of the armchair single-walled carbon nanotubes. *Current Applied Physics* 11: 776–782.
- Chen, Y.K., Liu, L.V., Tian, W.Q. and Wang, Y.A. (2011). Theoretical studies of transition-metal-doped single-walled carbon nanotubes.

- The Journal of Physical Chemistry C 115: 9306–9311.
- Gayathri, V. and Geetha, R. (2007). Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes. *Adsorption* 13: 53–59.
- Helbling, T., Pohle, R., Durrer, L., Stampfer, C., Romana, C., Jungen, A., Fleischer, M. and Hierold, C. (2008). Sensing NO₂ with individual suspended single-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B* 132: 491–497.
- Horner, D.A., Redfern, P.C., Sternberg, M., Zapol, P. and Curtiss, L.A. (2007). Increased reactivity of single wall carbon nanotubes at carbon ad-dimer defect sites. *Chemical Physics Letters* 450: 71–75
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354: 56–58.
- Iijima, S. and Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 363: 603–605.
- Iyakutti, K., Kawazoe, Y., Rajarajeswari M. and Surya, V.J. (2009). Aluminum hydride coated single-walled carbon nanotube as a hydrogen storage medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 370–375.
- Kunjie, L., Wenchuan, W. and Dapeng, C. (2011). Metal (Pd, Pt)-decorated carbon nanotubes for CO and NO sensing. *Sensors and Actuators B* 159: 171–177.
- Meiyan, N., Liangfeng, H., Lingju G. and Zhi, Z. (2010). *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 3546–3549.
- Mota, R., Fagan, S.B. and Fazzio, A. (2007). First principles study of titanium-coated carbon nanotubes as sensors for carbon monoxide molecules. *Surface Science* 601: 4102–4104.
- Shirvani, B.B., Beheshtian, J., Esrafil, M.D. and Hadipour, M.L. (2010). DFT study of NH₃ adsorption on the (5,0), (8,0), (5,5) and (6,6) single-walled carbon nanotubes. Calculated binding energies, NMR and NQR parameters. *Physica B* 405: 1455–1460.
- Stone, A.J. and Wales, D.J. (1986). Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some relate species. *Chemical Physics Letters* 128: 501–503.
- Tabtimsai, C., Keawwangchai, S., Wanno, B. and Ruangpornvisuti, V. (2012). Gas adsorption on the Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Modeling* 18: 351–358.
- Tabtimsai, C., Keawwangchai, S., Nunthaboot, N., Ruangpornvisuti, V. and Wanno, B. (2012). Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Modeling* 18: 3941–3949.
- Tabtimsai, C., Wanno, B. and Ruangpornvisuti, V. (2013). Theoretical investigation of CO₂ and NO₂ adsorption onto Co-, Rh- and Ir-doped (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* 138: 709–715.
- Tabtimsai, C., Ruangpornvisuti, V. and Wanno, B. (2013). Density functional theory investigation of the VIII B transition metal atoms deposited on (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional systems & nanostructures* 49: 61–67.
- Turabekova, M.A., Dinadayalane, T.C., Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (2012). Comprehensive study on the dissociative chemisorption of NH₃ on the sidewalls of Stone-Wales

- defective armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* 116: 6012–6021.
- Ueda, T., Katsuki, S., Takahashi, K., Narges, H.A., Ikegami, T. and Mitsugi, F. (2008). Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature. *Diamond & Related Materials* 17: 1586–1589.
- Wang, D., Zhao, C., Xin, G. and Hou, D. (2010). Density functional theory study of the hydrogen chemisorption of single-walled carbon nanotubes with carbon ad-dimer defect. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 962: 62–67.
- Wang, G. and Huang Y. (2008). A density functional study on transition-metal-coated single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* 112: 9128–9132.
- Wang, X.X., Li, X.Y. and Li, H.N. (2008). First principles study of Eu doped carbon nanotubes. *Physics Letters A* 372: 6677–6680.
- Yang, S.H., Shin, W.H., Lee, J.W., Kim, S.Y., Woo, S.I. and Kang, J.K. (2006). Interaction of a transition metal atom with intrinsic defects in single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 110: 13941–13946.
- Zanolli, Z., Leghrib, R., Felten, A., Pireaux, J.J. Llobet, E. and Charlier, J.C. (2011). Gas sensing with Au-decorated carbon nanotubes. *ACS Nano* 5: 4592–4599.
- Zhuang, H.L., Zheng, G.P. and Soh, A.K. (2008). Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. *Computational Materials Science* 43: 823–828.

