

สำนักวิทยบริการฯ มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

วิทยานิพนธ์ งานวิจัย

Ms 127916

การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับไนตริกออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์
และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว
ที่มีการเติมโลหะแพลทินัม



*นายปรีชา การไสว

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

พ.ศ. 2562

สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม



ใบอนุญาตวิทยานิพนธ์
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

เรื่อง : การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับไนตริกออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ และไซยาโนเจนคลอไรด์
บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

ผู้วิจัย : นายปรีชา การไสว

ได้รับอนุมัติเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีศึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานิตย์ อัญญาโพธิ์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล วรรณคำ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนตรชนก จันทร์สว่าง)

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บรรจบ วันโน)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.माणูกรณ์ ทับทิมใส)

กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ธนวัชร สมตัว)

กรรมการ

ชื่อเรื่อง : การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับไนตริกออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน

ผู้วิจัย : นายปรีชา การไสว

ปริญญา : วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมีศึกษา)
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตรกรรณ์ ทับทิมใส อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
อาจารย์ ดร.ธนวิทย์ สมด้วง อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ปีการศึกษา : ๒๕๖๒

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ BnLYP/LanL๒DZ ของทฤษฎี ผลการคำนวณพบว่า การเติมโลหะทรานซิชันทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สบนท่อนานโนคาร์บอนสูงขึ้น ท่อนานโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียมสามารถดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ได้ดีกว่าอิริเดียม แพลทินัมและทองคำ ตามลำดับ สำหรับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนานโนคาร์บอนพบว่าระบบที่มีการเติมโลหะแทนทาลัมสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ได้ดีกว่าทั้งสเตนรีเนียม วาเนเดียม โครเมียม แมงกานีส โมลิบดีนัม ไนโอเบียมและเทคนีเซียม ในขณะที่การดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานโนคาร์บอนพบว่าระบบที่มีการเติมโลหะแทนทาลัมสามารถดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ได้ดีกว่าทั้งสเตนรีเนียม วาเนเดียม ไนโอเบียม โมลิบดีนัม โครเมียม แมงกานีสและเทคนีเซียม การดูดซับแก๊สส่งผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนานโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมอย่างชัดเจนดังนั้นท่อนานโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชันจึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการตรวจจับและกักเก็บแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ได้

คำสำคัญ : การดูดซับ, ดีเอฟที, ไนตริกออกไซด์, ไฮโดรเจนไซยาไนด์, ไซยาโนเจนคลอไรด์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Title : Theoretical investigation of NO, HCN, and CNCl adsorptions on transition metal-doped single wall carbon nanotubes

Author : Mr. Preecha Kansawai

Degree : Master of Science (Chemical Education)
Rajabhat Maha Sarakham University

Advisors : Assistant Professor Dr. Chanukorn Tabtimsai Major Advisor
Dr. Thanawat Somtua Co-advisor

Year : ๒๐๑๙

ABSTRACT

The geometric, energetic, and electronic properties of NO, HCN, and CNCl gases adsorbed on pristine and transition metal (TM) -doped single wall carbon nanotubes (SWCNT) were investigated by using the density functional theory at the B₃LYP/LanL2DZ level of theory. The calculations show that the TM doping can be increase the adsorption ability of SWCNT to gas molecules. The Os-doped SWCNT displays higher adsorption ability to NO molecule than Ir-, Pt-, and Au-doped SWCNTs, respectively. For HCN adsorbed on SWCNT species, the Ta-doped SWCNT displays higher adsorption ability to HCN molecule than W-, Re-, V-, Cr-, Mn-, Mo-, Nb-, and Tc-doped SWCNTs. Whereas, the Ta-doped SWCNT displays higher adsorption ability to CNCl molecule than W-, Re-, V-, Nb-, Mo-, Cr-, Mn-, and Tc-doped SWCNTs. Gas adsorptions have significantly affected on electronic properties of bare SWCNT. Therefore, TM-doped SWCNTs can be used for NO, HCN, and CNCl gas detection and storage materials.

Keywords: Adsorption, DFT, NO, HCN, and CNCl

Major Advisor

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉาณุกรณ์ ทับทิมใส ประธานกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ธนวัชร สมต้ว กรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนตรชนก จันทร์สว่าง ประธาน กรรมการสอบและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บรรจบ วันโน กรรมการสอบ

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ผู้เป็นกำลังใจกำลังทรัพย์แก่ผู้วิจัยเสมอมา คุณค่าและ ประโยชน์อันเกิดจากงานวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบบูชาพระคุณบิดา มารดา ตลอดจนผู้มีพระคุณ ทุกท่านที่มีส่วนร่วมในการช่วยเหลือ และขออนอบน้อมบูชาท่านบูรพาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ ประสาทความรู้ด้วยความรักและเมตตา



นายปรีชา การไสว

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

สารบัญ

หัวเรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	ข
ABSTRACT	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ ๑ บทนำ	๑
๑.๑ ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	๑
๑.๒ วัตถุประสงค์การวิจัย	๓
๑.๓ ขอบเขตการวิจัย.....	๓
๑.๔ นิยามศัพท์เฉพาะ.....	๔
๑.๕ ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย	๕
บทที่ ๒ การทบทวนวรรณกรรม.....	๖
๒.๑ นาโนเทคโนโลยี(Nanotechnology).....	๖
๒.๒ โครงสร้างของคาร์บอน (Carbon structure).....	๘
๒.๓ ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube).....	๑๓
๒.๔ แก๊สพิษ (Toxic gas)	๒๐
๒.๕ กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)	๒๓
๒.๖ เคมีคำนวณ (Computational chemistry)	๒๔
๒.๗ พลังงาน HOMO, LUMO, ค่าผลต่างพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Cheical index)	๒๔
๒.๘ ความหนาแน่นสถานะ (Density of state)	๒๖
๒.๙ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related works).....	๒๗
บทที่ ๓ วิธีการดำเนินการวิจัย	๓๕
๓.๑ เครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ.....	๓๕
๓.๒ โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ	๓๕

สารบัญ (ต่อ)

หัวเรื่อง	หน้า
๓.๓ แบบจำลองโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษา	๓๖
๓.๔ ขั้นตอนในการคำนวณ	๓๘

บทที่ ๔ ผลการวิจัย	๔๒
๔.๑ สมบัติทางโครงสร้าง พลังงานการดูดซับ สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับ แก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติม โลหะแทรนซิชัน	๔๒
๔.๒ สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานการดูดซับ สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บน ท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน	๕๗
บทที่ ๕ สรุปผลและข้อเสนอแนะ	๗๓
๕.๑ สรุปผลการคำนวณ	๗๓
๕.๒ ข้อเสนอแนะ	๗๖
บรรณานุกรม	๗๗
ภาคผนวก	๘๔
ภาคผนวก ก การคำนวณพลังงาน	๘๕
ภาคผนวก ข การอ่านผลที่ได้จากการคำนวณสมบัติต่างๆ	๘๘
การเผยแพร่ผลงานวิจัย	๙๓
ประวัติผู้วิจัย	๑๐๖

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
๒.๑	สมบัติของท่อนาโนคาร์บอน	๑๘
๒.๒	ความแข็งแรงของท่อนาโนคาร์บอนเทียบกับวัสดุอื่น	๑๘
๔.๑	สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม และแบบที่มีการเติมโลหะแพลทินัม	๔๗
๔.๒	พลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม และแบบที่มีการเติมโลหะแพลทินัม	๔๙
๔.๓	พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ พลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่และ แถบพลังงานของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติม โลหะแพลทินัม	๕๑
๔.๔	ประจุ NBO ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ แพลทินัมที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์และการถ่ายโอนประจุ (PCT)	๕๒
๔.๕	ความยาวพันธะ มุมพันธะและระยะดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแพลทินัม	๕๙
๔.๖	ความยาวพันธะ มุมพันธะและระยะดูดซับของการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแพลทินัม	๖๐
๔.๗	พลังงานการดูดซับ (E_{ads}) ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์ บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแพลทินัม	๖๕
๔.๘	พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ แถบพลังงาน การเปลี่ยนแถบพลังงาน การถ่ายโอนประจุบางส่วนและประจุของโลหะของการดูดซับแก๊ส ไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มี การเติมโลหะแพลทินัม	๖๗

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า	
๒.๑	โครงสร้างแกรไฟต์	๙
๒.๒	โครงสร้างเพชร	๙
๒.๓	แบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟิน	๑๐
๒.๔	บัคกี้บอลหรือบัคมินิสเตอร์ฟูลเลอร์รีน	๑๒
๒.๕	ชนิดของท่อนาโนคาร์บอน	๑๔
๒.๖	ตาปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการ CVD	๑๕
๒.๗	กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน (ก) การเติบโตแบบฐานและ (ข) การเติบโตแบบปลาย....	๑๖
๒.๘	ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น	๑๖
๒.๙	ความหนาแน่นสถานะ	
๒๗		
๒.๑๐	โครงสร้างของท่อนาโนผนังชั้นเดียว (a) ในรูปแบบพื้นผิวชั้นเดียว และโครงสร้างแบบ (b) ไครัล (n, m) (c) อาร์มแชร์ (n, n) และ (d) ซิกแซ็ก (n, ๐)	๒๘
๒.๑๑	โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนลูมิเนียมไนไตรด์แบบที่มีการเติมคอปเปอร์และท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์แบบที่มีการเติมคอปเปอร์	๒๙
๒.๑๒	โครงสร้างของการดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว	๓๐
๒.๑๓	การเพิ่มประสิทธิภาพโครงสร้างของแกรไฟินที่ปกติและที่มีการเติมอะตอมของไฮโดรเจนและไนโตรเจน (a) แผ่นแกรไฟินแบบปกติ (b) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรไฟินแบบปกติ (c) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรไฟินแบบที่มีการเติมไฮโดรเจน (d) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรไฟินแบบที่มีการเติมไนโตรเจน	๓๑
๒.๑๔	โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมไนโตรเจน และฟอสฟอรัส	๓๒
๒.๑๕	พลังงานและโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมของอะซีนิกส์	๓๓
๒.๑๖	โครงสร้างการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์และสถานะความหนาแน่น	๓๔
๓.๑	แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบดั้งเดิม	๓๖
๓.๒	แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน	๓๗
๓.๓	แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน	๓๗
๓.๔	แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน	๓๘
๓.๕	แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบ	

	ที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน.....	๓๙
๓.๖	โปรแกรม Gauss view ๓.๐ที่ใช้ในการเตรียมโครงสร้าง	๔๐
๔.๑	โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการดูดซับแก๊ส ไนตริกออกไซด์ (a) ด้านข้างของ SWCNT, (b) ด้านหน้าของ SWCNT, (c) <u>NO</u> /SWCNT, (d) <u>NQ</u> /SWCNT, (e) – (h) การพล็อตการกระจายตัวของ ออร์บิทัลของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม ระยะดูดซับหน่วยเป็นอังสตรอม	๔๕
๔.๒	โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (a) <u>NO</u> /Os- SWCNT, (b) <u>NQ</u> /Os-SWCNT, (c) <u>NO</u> /Ir-SWCNT, (d) <u>NQ</u> /Ir-SWCNT, (e) <u>NO</u> /Pt-SWCNT, (f) <u>NQ</u> /Pt-SWCNT, (g) <u>NO</u> /Au-SWCNTและ(h) <u>NQ</u> / Au-SWCNT ระยะดูดซับหน่วยเป็นอังสตรอม	๔๖
๔.๓	การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัลHOMO และ LUMO ของการดูดซับ แก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) <u>NO</u> /Os-SWCNT, (b) <u>NQ</u> /Os-SWCNT, (c) <u>NO</u> /Ir-SWCNT, (d) <u>NQ</u> /Ir-SWCNT, (e) <u>NO</u> /Pt-SWCNT, (f) <u>NQ</u> /Pt-SWCNT, (g) <u>NO</u> /Au-SWCNT และ <u>NQ</u> /Au-SWCNT.....	๕๔
๔.๔	ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน แบบดั้งเดิม (a) <u>NO</u> /SWCNT และ (b) <u>NQ</u> /SWCNT เส้นสีดำ(ก่อนการดูดซับ) และเส้นสีแดง (หลังการดูดซับ).....	๕๕
๔.๕	ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบ ที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (a) <u>NO</u> /Os-SWCNT, (b) <u>NQ</u> /Os-SWCNT, (c) <u>NO</u> /Ir-SWCNT, (d) <u>NQ</u> /Ir-SWCNT, (e) <u>NO</u> /Pt-SWCNT, (f) <u>NQ</u> /Pt-SWCNT, (g) <u>NO</u> /Au-SWCNT และ <u>NQ</u> /Au-SWCNT เส้นสีดำ (ก่อนการดูดซับ) และเส้นสีแดง (หลังการดูดซับ).....	๕๖

ภาพที่		หน้า
๔.๖	โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ (a) และไซยาโนเจนคลอไรด์ (b) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม	๖๑
๔.๗	โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Ta-SWCNT, (h) HCN/W-SWCNT และ (i) HCN/Re-SWCNT ความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม	๖๒
๔.๘	โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) CNCL/V-SWCNT, (b)CNCL/Cr-SWCNT, (c) CNCL/Mn-SWCNT,	

	(d) CNCL/Nb-SWCNT, (e) CN CL/Mo-SWCNT, (f) CNCL/Tc-SWCNT, (g) CNCL/Ta-SWCNT, (h) CNCL/W-SWCNT และ (i) CNCL/Re-SWCNT ความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม	๖๓
๔.๙	การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และLUMO ของการดูดซับ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม.....	
๖๘		
๔.๑๐	การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊ส ไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอน(a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Nb-SWCNT, (h) HCN/Mo-SWCNT และ (i) HCN/Tc-SWCNT.....	
๖๙		
๔.๑๑	การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊ส ไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน(a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Nb-SWCNT, (h) HCN/Mo-SWCNT และ (i) HCN/Tc-SWCNT.....	๗๐
๔.๑๒	ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์ บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม.....	๗๑
ภาพที่	มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY	หน้า
๔.๑๓	ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอน ที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT , (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Ta-SWCNT, (h) HCN/W-SWCNT และ (f) HCN/Re-SWCNT	๗๑
๔.๑๔	ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน ที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (a) CNCL/V-SWCNT, (b) CNCL/Cr-SWCNT, (c) CNCL/Mn-SWCNT, (d) CNCL/Nb-SWCNT, (e) CNCL/Mo-SWCNT , (f) CNCL/Tc-SWCNT, (g) CNCL/Ta-SWCNT, (h) CNCL/W-SWCNT และ (f) CNCL/Re-SWCNT	๗๒

บทที่ ๑

บทนำ

๑.๑ ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหามลพิษทางอากาศเป็นหนึ่งในปัญหาสิ่งแวดล้อมที่หลีกเลี่ยงได้ยากและเป็นภัยต่อสุขภาพ โดยเฉพาะผู้ที่ต้องอาศัยอยู่ในเมืองใหญ่หรือใกล้เขตอุตสาหกรรม มนุษย์จึงควรเรียนรู้ถึงผลกระทบของมลพิษทางอากาศที่มีส่งผลต่อสุขภาพอย่างไรเพื่อหาวิธีป้องกันที่ถูกต้องและเหมาะสม เพื่อให้ปลอดภัยจากอันตรายที่มาพร้อมปัญหานี้ มลพิษทางอากาศส่วนหนึ่งเกิดจากการปนเปื้อนของสารเคมี สารประกอบทางกายภาพและสารทางชีววิทยาในสิ่งแวดล้อม จนก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของชั้นบรรยากาศ ส่วนใหญ่มักเกิดจากการเผาผลาญเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ ยานพาหนะ การทำอุตสาหกรรม หรือแม้แต่ไฟฟ้า โดยสารในมลพิษทางอากาศที่ส่งผลต่อสุขภาพของมนุษย์ ได้แก่ อนุภาคขนาดเล็กที่ถูกกำจัดไม่หมด หรือโมเลกุลของแก๊สพิษ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ไนตริกออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ ไซยาโนเจนคลอไรด์ เป็นต้น หากร่างกายได้รับแก๊สพิษในปริมาณมากและมีความเข้มข้นสูง จะส่งผลให้เกิดอันตรายชั่วคราวหรือถาวรต่อร่างกายได้ โดยแก๊สพิษอาจเข้าสู่ร่างกายได้จากการหายใจหรือซึมผ่านผิวหนัง เมื่อแก๊สพิษเข้าสู่ร่างกายแล้ว จะเข้าไปในกระแสเลือด กระจายไปตามเนื้อเยื่อต่างๆ อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นอันตรายต่อผู้ที่ได้สัมผัสอย่างมาก ดังนั้นควรหลีกเลี่ยงการอยู่ในบริเวณที่อาจเกิดการรั่วไหลของแก๊สพิษ หากแก๊สพิษเกิดการรั่วไหล ควรมีวิธีการป้องกันอันตรายที่อาจเกิดขึ้นจากแก๊สพิษ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้วัสดุดูดซับที่สามารถดูดซับแก๊สพิษไว้ได้และดูดซับได้ปริมาณมาก หรือการเฝ้าระวังการรั่วไหล โดยการติดตั้งวัสดุตรวจวัดแก๊สพิษที่มีความจำเพาะเจาะจงและมีความไวเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส มีงานวิจัยหลายชิ้นรายงานว่าวัสดุระดับนาโนสามารถพัฒนาเป็นตัวดูดซับและตรวจจับแก๊สพิษได้ (Abbasi, ๒๐๑๙; Neto, ๒๐๑๙; Velázquez-López, ๒๐๑๙; Kuang, ๒๐๑๙)

ปัจจุบันงานวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีได้รับความสนใจและมีสำคัญอย่างมากซึ่งสาเหตุสำคัญอาจจะเนื่องมาจากศักยภาพของวัสดุนาโน (Nanomaterials) ที่สามารถทำการปฏิวัติงานด้านวัสดุศาสตร์ ด้านวิทยาศาสตร์ให้เกิดขึ้นและนำมาใช้ประโยชน์ได้โดยผ่านโครงสร้างในระดับอะตอมซึ่งเป็นตัวควบคุมสมบัติทางด้านวิศวกรรมศาสตร์ สมบัติทางกายภาพและทางเคมี นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีด้านต่างๆ มากมาย เช่น นาโนเซนเซอร์ วัสดุกักเก็บพลังงาน วัสดุนำส่งยาระดับนาโน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับโมเลกุล

แก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับตรวจจับแก๊ส ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเสมือนว่าเกิดจากอะตอมของคาร์บอนเรียงกันเหมือนรังผึ้งแล้วม้วนตัวเข้าหากันกลายเป็นท่อที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโน มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น สมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์ (Armchair) คือสามารถเป็นสารกึ่งตัวนำหรือเซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductor) อีกทั้งยังแสดงสมบัติทางกายภาพที่ดีคือการมีขนาดท่อที่เล็กส่งผลให้เพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดจับหรือดูดซับโมเลกุลชนิดอื่นได้มากและง่าย ซึ่งสมบัติตรงนี้สามารถพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับและตรวจจับแก๊สได้ ท่อนาโนคาร์บอนจึงเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่สำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์ในอนาคต การศึกษาทั้งในเชิงทฤษฎีและการทดลองทำให้ทราบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการดูดซับโมเลกุลแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอน จากการศึกษาพฤติกรรมและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนหลังการตรวจจับโมเลกุลของแก๊สพบว่าก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ เช่น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการยึดเหนี่ยวด้วยแรงอย่างอ่อนชนิดแวนเดอร์วาล์ว (van der Waal) ระหว่างโมเลกุลของแก๊สและอะตอมบริเวณผิวของท่อนาโนคาร์บอน และทำให้มีการถ่ายเทประจุเกิดขึ้นในบริเวณดังกล่าว และสมบัติที่น่าสนใจอีกประเภทคือ ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติที่ไวต่อการตรวจจับแก๊สได้หลายชนิดในสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิต่ำ เช่น แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน แก๊สแอมโมเนีย แก๊สไนโตรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนและน้ำ (Soleymanabadi Hamed & Kakemam Jamal, ๒๐๑๓) การศึกษาวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนในด้านการดูดซับให้ดียิ่งขึ้นจึงได้รับความนิยมจากนักวิจัยเป็นอย่างมากเช่นกัน เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (Pristine single wall carbon nanotube) หาตัวดูดซับยาก วิธีการหนึ่งที่นักวิจัยศึกษาเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนคือการเติมโลหะบนท่อนาโนคาร์บอน อาทิเช่น การเติมสแกนเดียม (Sc) ไทเทเนียม (Ti) วาเนเดียม (V) และโครเมียม (Cr) (Buasaeng al. ๒๐๑๗) โดยการแทนที่อะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลางของท่อนาโนคาร์บอน จากการศึกษาพบว่าพฤติกรรมชอบแก๊สแอมโมเนีย ฟอสฟีนและอาร์ซีนของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทนที่ชั้นมีมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม มีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่ยึดจับโลหะต่างๆ ออกมาอย่างแพร่หลาย (Zhang, *et al.*, ๒๐๑๗; Arasteh, *et al.*, ๒๐๑๙; Fotooh, ๒๐๑๙) เพื่อที่จะพัฒนาคุณสมบัติด้านการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนให้กว้างขวางยิ่งขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาความสามารถในการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจน ไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบดั้งเดิมและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทนที่ชั้น ๑๓ ชนิด ประกอบด้วย วาเนเดียม (V) โครเมียม (Cr) แมงกานีส (Mn) ไนโอเบียม

(Nb) โมลิบดีนัม (Mo) เทคนีเชียม (Tc) แทนทาลัม (Ta) ทังสเตน (W) รีเนียม (Re) ออสเมียม (Os) อิริเดียม (Ir) แพลทินัม (Pt) และทองคำ (Au) โดยศึกษาในเทอมของพลังงานการดูดซับ สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เป็นการศึกษาด้านทฤษฎีด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัล ความหนาแน่น ซึ่งอาจจะนำไปสู่การพัฒนาท่อนาโนคาร์บอนเพื่อใช้เป็นวัสดุในการตรวจจับหรือ กักเก็บแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ได้

๑.๒ วัตถุประสงค์การวิจัย

๑.๒.๑ เพื่อศึกษาโครงสร้างที่เสถียร สมบัติทางโครงสร้าง พลังงานการดูดซับและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

๑.๓ ขอบเขตของการวิจัย

๑.๓.๑ ท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในการทำวิจัย คือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบอาร์มแชร์ผนังชั้นเดียวขนาด (๕,๕) ประกอบไปด้วยคาร์บอน ๙๐ อะตอม และไฮโดรเจน ๒๐ อะตอม

๑.๓.๒ โลหะแทรนซิชันประกอบด้วยวานาเดียม โครเมียม แมงกานีส ไนโอเบียม โมลิบดีนัม เทคนีเชียม แทนทาลัม ทังสเตน รีเนียม ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ

๑.๓.๓ แก๊สที่ใช้ในการศึกษาประกอบไปด้วยแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์

๑.๓.๔ ทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณ คือ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B๓LYP/LANL๒DZ ของทฤษฎีโดยคำนวณด้วยโปรแกรม Guassian ๐๙

๑.๓.๕ ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ในเทอมของมุมพันธะ (Bond angles) ความยาวพันธะ (Bond lengths) และระยะยึดจับ

๑.๓.๖ ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ในเทอมของระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (E_{HOMO}) ระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (E_{LUMO}) แลပ်พลังงาน (Energy gap) การถ่ายโอนประจุบางส่วน (Partial charge transfer) การพล็อตออร์บิทัลของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และความหนาแน่นสถานะ (Density of states) ของอิเล็กตรอน

๑.๓.๗ ศึกษาพลังงานการดูดซับ (Energy adsorption)

๑.๔ นิยามศัพท์เฉพาะ

เคมีเชิงคอมพิวเตอร์ (Computational chemistry) หมายถึง วิชาเคมีแขนงหนึ่งที่มีการนำเอาคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงมาใช้ในการศึกษาทางทฤษฎี ซึ่งเป็นการคำนวณโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของโมเลกุล โดยอาศัยหลักการที่ว่าสมบัติที่คำนวณได้นี้ขึ้นกับโครงสร้าง ๓ มิติของโมเลกุล หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าแบบจำลองเชิงโมเลกุล (Molecular modeling) ผลการคำนวณที่ได้จากการศึกษาทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์นี้ จะใช้ในการอธิบายผลการทดลองในห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นการอธิบายในระดับโมเลกุล

การศึกษาเชิงทฤษฎี (Theoretical investigation) หมายถึง การศึกษาสมบัติต่างๆ ของโมเลกุลโดยการคำนวณด้วยระบบปฏิบัติการคอมพิวเตอร์และโปรแกรมสำเร็จรูป โดยอาศัยทฤษฎีพื้นฐานทางเคมีของโมเลกุลและไม่มีการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการ

การเติมโลหะ (Metal doping) หมายถึง การแทนที่อะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

การดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) หมายถึง การดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

แถบพลังงาน (Energy gap) หมายถึง ผลต่างของค่าพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่

ความหนาแน่นสถานะ (Density of state) หมายถึง ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่ตำแหน่งอะตอมต่างๆ ที่จะนำไปสู่การหาแถบพลังงาน (Band gap) ของสารได้

โครงสร้างที่เสถียร (Optimized structure) หมายถึง โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีพลังงานต่ำที่สุด

เบซิส เซต (Basis set) หมายถึง ระดับทางทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

๑.๕ ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

๑.๕.๑ ได้โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

๑.๕.๒ ได้โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

๑.๕.๓ ทำให้ทราบความสามารถในการดูดซับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและท่อที่มีการเติมโลหะแพลทินัม

๑.๕.๔ เป็นแนวทางในการออกแบบท่อนาโนคาร์บอนสำหรับใช้เป็นวัสดุในการตรวจจับหรือกักเก็บแก๊สไนตริกออกไซด์แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

ในการวิจัยเรื่อง การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับไนตริกออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน ผู้วิจัยได้ดำเนินการศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

1. นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)
2. โครงสร้างของคาร์บอน (Carbon structure)
3. ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)
4. แก๊สพิษ (Toxic gas)
5. กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)
6. เคมีคำนวณ (Computational chemistry)
7. พลังงาน HOMO-LUMO แลพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Chemical index)
8. ความหนาแน่นสถานะ (Density of states)
9. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related works)

2.1 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)

นักวิทยาศาสตร์ที่ชื่อ โนริโอะ ทานิกูชิ (Norio Taniguchi) แห่งมหาวิทยาลัยวิทยาศาสตร์ กรุงโตเกียว (Tokyo Science University) ประเทศญี่ปุ่น ได้ให้นิยามของคำว่า “นาโนเทคโนโลยี” หมายถึง “เทคโนโลยีการผลิตที่มีความถูกต้องแม่นยำสูงเป็นพิเศษ และก้าวข้ามพรมแดนมิติของเทคโนโลยีที่มีอยู่ในปัจจุบัน อย่างเช่น ความแม่นยำที่สุดและถูกต้องที่สุดในระดับขนาด 1 นาโนเมตร” ศาสตราจารย์ชาร์ล มอริสัน และเอ็มมา มอริสัน (Charles & Emma Morrison) ผู้เชี่ยวชาญทางด้านเคมีแห่งมหาวิทยาลัยนอร์ทเวสเทิร์น (Northwestern University) ประเทศสหรัฐอเมริกา มาร์ก รัตเนอร์ (Mark A. Ratner) และแอฟแวม (A. Aviram) แห่งบริษัทไอบีเอ็ม ได้ร่วมกันเสนอแนวคิดว่าโมเลกุลเฉพาะแต่ละโมเลกุลสามารถแสดงพฤติกรรมเหมือนอุปกรณ์

อิเล็กทรอนิกส์พื้นฐานได้ ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นไปได้ที่คอมพิวเตอร์จะถูกสร้างขึ้นมากในทิศทางของวิธีการจากเล็กไปใหญ่ (Bottom - up) โดยการประกอบกันของโมเลกุลแต่ละตัวเข้าเป็นส่วนประกอบภายในวงจรได้ จากสมมติฐานนี้จึงนำไปสู่ทิศทางการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านนาโนเทคโนโลยี จากผลงานการนำเสนอแนวคิดนี้ ทำให้มาร์ก รัตเนอร์ ได้ชื่อว่าเป็นเสมือนบิดาทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ระดับโมเลกุล (Molecular-scale electronics)

ดังนั้นนาโนเทคโนโลยีจึงหมายถึงเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับสารที่มีขนาดเล็กในช่วง 1-100 นาโนเมตร อธิบายเกี่ยวกับกระบวนการจัดการ การสร้างหรือการวิเคราะห์ วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กมากๆ ในระดับนาโนเมตร รวมถึงการออกแบบหรือการประดิษฐ์เครื่องมือเพื่อใช้สร้างหรือวิเคราะห์วัสดุในระดับที่เล็กมากๆ เช่น การจัดอะตอมและโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีคุณสมบัติพิเศษขึ้นไม่ว่าทางด้านฟิสิกส์ เคมี หรือชีวภาพ และสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้ (ชาติไทย แก้วทอง, 2556.128)

ความก้าวหน้าทางนาโนเทคโนโลยีนำไปสู่การพัฒนาในหลายๆ ด้าน เช่น นาโนเทคโนโลยีชีวภาพ มีการนำไปใช้ในด้านการแพทย์และสาธารณสุขโดยประยุกต์ใช้กับวัสดุชีวโมเลกุลซึ่งถือว่ามีความสำคัญอย่างมากในการเข้ามาช่วยพัฒนาทั้งในด้านการตรวจวินิจฉัยโรคที่แม่นยำและการรักษาที่มีประสิทธิภาพตรงจุดมากยิ่งขึ้น เช่น การสร้างหุ่นยนต์นาโนจากโปรตีน ที่ใช้ติดตามความผิดปกติในระดับเซลล์ การสังเคราะห์ยาแบบใหม่ขนาดนาโนทำให้ใช้ปริมาณยาน้อยแต่ออกฤทธิ์ได้ตรงเป้าหมายมากขึ้น รวมถึงการสร้างระบบนำส่งยาด้วยแคปซูลระดับนาโนเพื่อให้เกิดการส่งยาไปยังเป้าหมายเฉพาะจุดในร่างกาย เช่น เซลล์มะเร็งซึ่งจะทำให้ยาออกฤทธิ์ได้ตรงจุดโดยไม่ก่อให้เกิดผลข้างเคียง ทำให้การรักษาที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น รวมถึงการประยุกต์ใช้ในดานนาโนอิเล็กทรอนิกส์ ปฏิเสธไม่ได้ว่าอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ต่างพุ่งเป้าไปที่การสร้างอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กแต่มีประสิทธิภาพในการทำงานได้อย่างครบครัน ดังนั้นนาโนเทคโนโลยีจึงเป็นหัวใจสำคัญที่จะช่วยให้ขนาดของคอมพิวเตอร์และอุปกรณ์ต่างๆ มีขนาดที่เล็กลงน้ำหนักเบาและมีสมรรถนะในการทำงานที่สูงขึ้น เช่น การใช้โครงสร้างนาโนในการผลิตหน่วยความจำที่จะทำให้เก็บข้อมูลได้มากขึ้น เป็นต้น

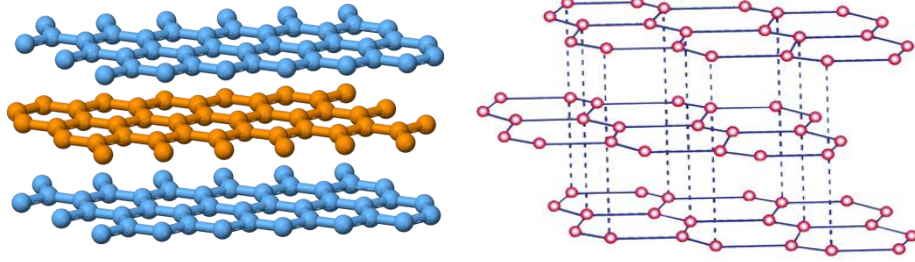
2.2 โครงสร้างของคาร์บอน (Carbon structure)

โครงสร้างของคาร์บอนมีอยู่หลายอัญรูป เช่น แกรไฟต์ (Graphite) เพชร (Diamond) แกรฟีน (Graphene) ฟูลเลอร์รีน (Fullerene) และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ซึ่งจะได้อธิบายถึงลักษณะของโครงสร้างของแต่ละอัญรูปดังนี้

2.2.1 แกรไฟต์ (Graphite)

แกรไฟต์ จัดเป็นอัญรูปของคาร์บอนที่เสถียรมากที่สุดที่อุณหภูมิห้อง กล่าวคือ อะตอมคาร์บอนสร้างพันธะต่อกันในแนวระนาบ และมีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อน โดยระยะห่างระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนในระนาบหกเหลี่ยมมีค่า 0.142 นาโนเมตร ในขณะที่อะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนภายในโมเลกุลของเบนซีนมีระยะห่าง 0.142 นาโนเมตร แต่ละชั้นของแกรไฟต์จะห่างกันเป็นระยะทาง 0.335 นาโนเมตร (Delhaes. 2001; นิธิมา เคารพพงศ์, 2556.) โครงสร้างของแกรไฟต์มีลักษณะเป็นผลึกโคเวเลนต์และเป็นอีกอัญรูปหนึ่งของคาร์บอน แต่มีโครงสร้างแตกต่างจากเพชร กล่าวคือ อะตอมของคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ และสร้างพันธะโคเวเลนต์ต่อกันเป็นวง วงละ 6 อะตอมต่อเนื่องกันอยู่ในภายในระนาบเดียวกัน พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในชั้นเดียวกันมีความยาว 140 พิโกเมตร จากข้อมูลโดยทั่วไปพบว่าพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมของคาร์บอน (C – C) มีความยาวพันธะ 134 พิโกเมตร และพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน (C = C) มีความยาว 134 พิโกเมตร แสดงว่าอะตอมของคาร์บอนในชั้นเดียวกันของแกรไฟต์ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะที่มีความยาวอยู่ระหว่างพันธะเดียวกับพันธะคู่ ส่วนอะตอมของคาร์บอนในแต่ละชั้นอยู่ห่างกัน 340 พิโกเมตร การจัดอะตอมเป็นโครงสร้างตาข่ายส่งผลให้อะตอมของคาร์บอนยึดกันไว้นาน ทำให้แกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงคาร์บอนอะตอมในโครงสร้างของแกรไฟต์มี 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอน แต่ละอะตอมจะสร้างพันธะกับคาร์บอน 3 อะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกันจึงมี 1 อิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่ไปทั่วภายในชั้น ด้วยเหตุนี้แกรไฟต์จึงนำไฟฟ้าได้ดีเฉพาะภายในชั้นเดียวกัน จากการที่คาร์บอนอะตอมในแต่ละชั้นของแกรไฟต์อยู่ห่างกัน 340 พิโกเมตร ซึ่งมีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอน แสดงว่าคาร์บอนอะตอมระหว่างชั้นไม่ได้สร้างพันธะโคเวเลนต์กันแต่ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่ไม่แข็งแรงเท่ากับพันธะโคเวเลนต์ในชั้นเดียวกัน แกรไฟต์จึงเลื่อนไถลไปตามชั้นได้ง่าย ทำให้มีสมบัติในการหล่อลื่นได้ดี จึงใช้แกรไฟต์ทำไส้ดินสอดำเป็นสารหล่อลื่น นอกจากนี้ยังใช้ทำสีผ้าหมึกสำหรับเครื่องพิมพ์ดีดและเครื่องพิมพ์สำหรับคอมพิวเตอร์

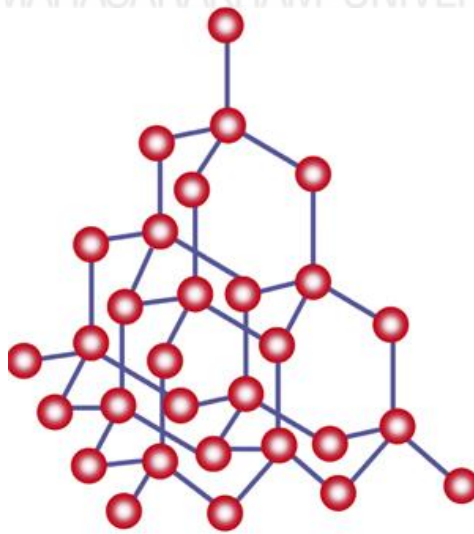
แบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์ แสดงดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างแกรไฟต์ (ที่มา: วิกีพีเดีย สารานุกรมเสรี; นิธิมา เคารพพงศ์, 2556.)

2.2.2 เพชร (Diamond)

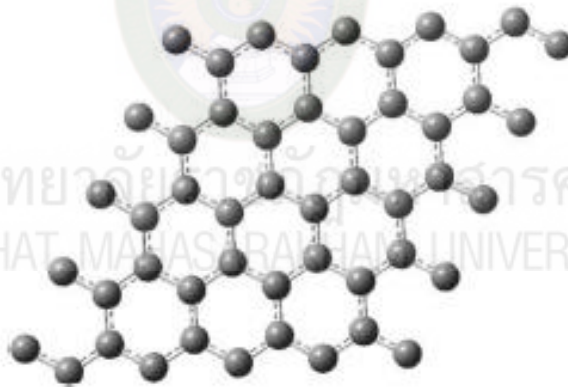
โครงสร้างของเพชร (แสดงดังภาพที่ 2.2) เกิดจากการคาร์บอนสร้างพันธะกันเอง 4 พันธะ ด้วยพันธะโคเวเลนต์จึงทำให้โครงสร้างของเพชรมีความแข็งแรงมาก และรูปทรงของเพชรเป็นแบบ Tetrahedral คุณสมบัติของเพชรคือมีความแวววาว ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติที่มีความแข็งแรงมาก เป็นฉนวนไฟฟ้า จากการเปรียบเทียบโครงสร้างเพชรกับแกรไฟต์พบว่าคุณสมบัติบางอย่างของแกรไฟต์และเพชรแตกต่างกันอย่างชัดเจน เช่น ค่าความแข็ง ความแวววาว ความทนทาน การนำไฟฟ้า รวมทั้งราคาก็แตกต่างกันเป็นอย่างมาก นอกเหนือจากโครงสร้างทั้ง 2 นี้แล้วยังพบโครงสร้างคาร์บอนอีก 2 แบบที่กำลังมีบทบาทสำคัญ โดยจะถูกนำมาเป็นส่วนหนึ่งของอุปกรณ์เครื่องใช้ในชีวิตประจำวัน โครงสร้างทั้งสองที่กล่าวมานี้คือ บัคมินิสเตอร์ฟูลเลอร์ีน ((Buckminster fullerene) หรือ บัคกี้บอล (Bucky ball) กับ ท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ (Boron nitride nanotube)



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างเพชร (Burchell, 1999)

2.2.3 แกรฟีน (Graphene)

แกรฟีนเป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอนที่มีลักษณะเคียงข้างกับเพชร แกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอนและฟูลเลอร์รีน โดยที่อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมรังผึ้งทั่วไป แกรฟีนมีลักษณะเป็นแผ่น มีความหนาของแผ่นเพียงอะตอมเดียวของแร่แกรไฟต์ที่เป็นชั้นๆ แกรฟีนที่มีคุณภาพสูง มีความแข็งแรงมาก น้ำหนักเบา (แกรฟีนขนาด 1 ตารางเมตร มีน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัม) เกือบโปร่งใสและเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี แกรฟีนมีความว่องไวในการเกิดอันตรกิริยากับวัสดุอื่นและกับแสง และการที่แกรฟีนมีโครงสร้างโดยธรรมชาติเป็นแบบสองมิติ ทำให้แกรฟีนมีคุณสมบัติเฉพาะที่ไม่เหมือนอัญรูปอื่นๆ ของคาร์บอน ในช่วงปี 2004 นักวิจัยหลายคนที่ศึกษาโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนและได้เข้าใจถึงองค์ประกอบทางโครงสร้างและคุณสมบัติของแกรฟีน ซึ่งลักษณะทางโครงสร้างได้รับศึกษาในหลายทศวรรษที่ผ่านมา ก่อนหน้านี้ เมื่อรวมเข้ากับคุณสมบัติพิเศษและความสะดวกที่น่าแปลกใจของการแยกออกทำให้เกิดการการวิจัยของแกรฟีนเป็นไปอย่างกว้างขวาง แบบจำลองโครงสร้างของแกรฟีน แสดงดังภาพที่ 2.3

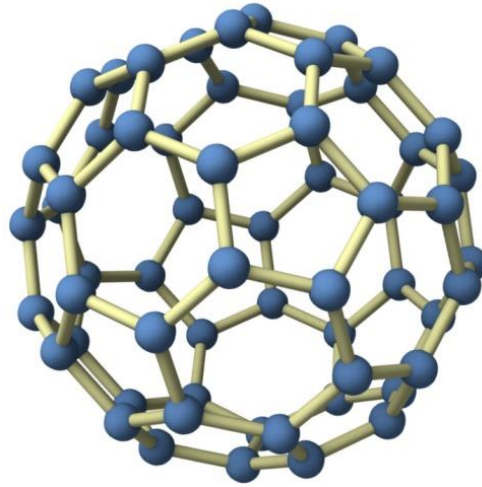


ภาพที่ 2.3 แบบจำลองโครงสร้างของแกรฟีน (ที่มา: Gong, 2011)

2.2.4 ฟูลเลอร์รีน (Fullerene)

บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์รีนหรือบัคกี้บอล (Bucky ball) เป็นโครงสร้างนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างเพียง 1 นาโนเมตรเท่านั้น บัคกี้บอลเป็นโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบขึ้นมาจากอะตอมของธาตุคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม (C_{60}) เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างลักษณะรูปทรงกลมคล้ายกับลูกฟุตบอล ซึ่งประกอบด้วยวงหกเหลี่ยมของคาร์บอน (Hexagons) จำนวน 20 วง และวงห้าเหลี่ยม (Pentagons) จำนวน 12 วง โดยบัคกี้บอลจัดเป็นสารในกลุ่มฟูลเลอร์รีน (Fullerenes) ซึ่งฟูลเลอร์รีนเป็นอัญรูป (Allotrope) แบบที่ 3 ของธาตุคาร์บอน

(อัญรูปแบบที่ 1 ได้แก่ แกรไฟต์หรือถ่าน และอัญรูปแบบที่ 2 ได้แก่ เพชร กลุ่มนักวิทยาศาสตร์ที่ค้นพบโครงสร้างนาโนของบักมินสเตอร์ฟูลเลอร์ ได้แก่ ฮาโรลด์โครโต (Harold Kroto) ริชาร์ดสมอลลีย์ (Richard Smalley) และโรเบิร์ตเคิร์ล (Robert Curl) โดยแต่ละคนสนใจและเริ่มต้นทำการศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์กลุ่มคาร์บอน (Carbon cluster) เพื่อพิจารณาการจัดเรียงตัวของสายคาร์บอน หลักฐานที่สำคัญที่ค้นพบนั้นเกิดจากการศึกษาเกี่ยวกับการดูดกลืนคลื่นแสงของฝุ่นระหว่างดาวเคราะห์ ซึ่งอยู่ใกล้กับดาวเคราะห์ดวงหนึ่งที่อยู่ห่างจากโลกประมาณ 1,000 ล้านปีแสง นักวิทยาศาสตร์กลุ่มนี้ทำการทดลองโดยการจำลองสภาพบรรยากาศของดาวดวงนั้นด้วยการใช้แสงเลเซอร์กำลังสูงยิงไปยังแผ่นแกรไฟต์ เพื่อให้เกิดความร้อนสูงและก่อให้เกิดสารประกอบคาร์บอนรูปต่างๆ กลายเป็นไอระเหยไปในสภาพบรรยากาศที่เป็นแก๊สฮีเลียม เมื่อทำให้สภาพบรรยากาศเย็นตัวลงทำให้พบกลุ่มของคาร์บอน และนำไปทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคแมสสเปคโตรเมทรี (Mass spectrometry) เพื่อจำแนกโมเลกุลตามขนาด ซึ่งทำให้ได้ผลการทดลองประหลาดใจอย่างมาก เมื่อพบว่าโมเลกุลของคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมเชื่อมต่อกันเป็นลักษณะรูปทรงกลมเหมือนกับลูกฟุตบอล ซึ่งโครงสร้างของคาร์บอน 60 อะตอมนี้เป็นโครงสร้างที่มีความสมบูรณ์และมีความเสถียรมากที่สุด จากผลงานการค้นพบนี้ทำให้นักวิทยาศาสตร์ทั้ง 3 คนนี้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี ในปี ค.ศ. 1996 และโครงสร้างของคาร์บอนที่มีลักษณะคล้ายกับลูกฟุตบอลนี้จึงถูกตั้งชื่อว่าบักมินสเตอร์ฟูลเลอร์ นั่นเอง (ชื่อของบักมินสเตอร์ฟูลเลอร์ถูกตั้งขึ้นมาจากชื่อของสถาปนิกผู้มีชื่อเสียงที่ชื่อว่า ริชาร์ดบักมินสเตอร์ฟูลเลอร์ (Richard Buckminster Fuller) เพื่อให้เป็นเกียรติแก่ผลงานการออกแบบโครงสร้างรูปโดมครึ่งทรงกลมขนาดใหญ่ ที่ประกอบไปด้วยรูปหกเหลี่ยมและรูปห้าเหลี่ยมคล้ายกับลูกฟุตบอลที่มีชื่อเสียงโด่งดังมากและเป็นโครงสร้างที่เหล่านักคณิตศาสตร์ให้ความสนใจเป็นอย่างยิ่งด้วยคุณสมบัติเชิงโครงสร้างที่พิเศษ แสดงดังภาพที่ 2.4



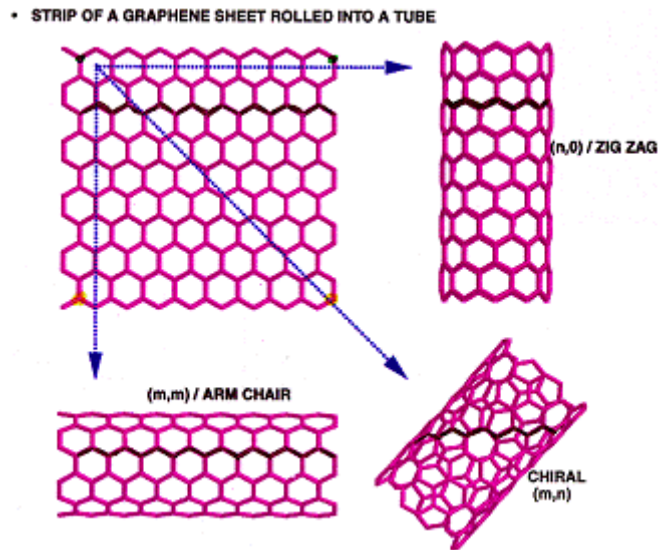
ภาพที่ 2.4 บัคกี้บอลหรือบัคมินิสเตอร์ฟูลเลอร์ีน (Burchell, 1999)

2.2.5 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) (หรือเรียกว่าท่อคาร์บอนนาโน) มีขนาดของโครงสร้างอยู่ในระดับนาโน เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มีขนาดเล็กมากและที่ได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกและมีการศึกษาวิจัยกันอย่างแพร่หลายมากขึ้นเรื่อยๆ ทั้งนี้เนื่องจากว่าท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มีลักษณะโครงสร้างพิเศษที่แตกต่างไปจากอีกรูปทั้ง 3 แบบของธาตุคาร์บอนคือแกรไฟต์ เพชร และบัคมินิสเตอร์ฟูลเลอร์ีน โดยท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นจากอะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงตัวกันเป็นแผ่นซึ่งมีความลื่นไหลสูง (เหมือนกับโครงสร้างของแกรไฟต์) อะตอมคาร์บอนเหล่านี้เชื่อมโยงกันเป็นตาข่ายที่มีรูรูปหกเหลี่ยม แต่มีลักษณะที่ม้วนตัวเข้าหากันเป็นท่อหรือเป็นหลอด จึงทำให้โครงสร้างนาโนนี้มีคุณสมบัติที่พิเศษหลายประการ โครงสร้างนาโนของท่อนาโนคาร์บอนถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1991 โดยศาสตราจารย์ชาวญี่ปุ่นชื่อ ซุมิโอะ ลิจิมะ (Sumio Iijima) ท่อนาโนคาร์บอนเป็นท่อขนาดเล็กมากอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยเป็นท่อที่สังเคราะห์ขึ้นมา มีเส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ในช่วงระหว่าง 0.4-4.0 นาโนเมตรเท่านั้น และสามารถสังเคราะห์ได้โครงสร้างที่มีความยาวได้ถึง 10 ไมโครเมตร และท่อนาโนคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้โดยแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ แบบมีผนังชั้นเดียวหรือผนังเดี่ยว (Single wall carbon nanotube: SWCNT) และแบบที่เป็นผนังหลายชั้น (Multi-wall carbon nanotube: MWCNT) (ซึ่งคล้ายกับการเอาท่อเล็กซ้อนกันในท่อใหญ่หลายๆ ชั้น) (Iijima, 1991; Iijima & Ichihashi, 1993)

2.3 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)

จากที่ได้กล่าวข้างต้นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่โครงสร้างที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนสร้างพันธะกันขึ้นและมีลักษณะเป็นท่อที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนยังเป็นวัสดุที่มีความน่าทึ่งคือมีสมบัติโดดเด่นหลายประการเช่นมีค่าการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนเป็นเลิศ เป็นได้ทั้งวัสดุตัวนำหรือกึ่งตัวนำ มีลักษณะเหมือนนำแผ่นแกรไฟีนม้วนให้มีรูปร่างเป็นท่อจะได้ท่อนาโนคาร์บอน โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงพันธะจากไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2 ของแผ่นแกรไฟีนเป็นพันธะที่อยู่ระหว่าง sp^2 และ sp^3 ที่มีการโค้งงอหรือม้วนงอที่ตั้งเกิดในท่อนาโนคาร์บอนซึ่งทำให้เกิดความเครียดของพันธะ (Bond strain) มากขึ้นเพราะต้องมีการเหนี่ยวรั้งเพื่อให้มีการโค้งงอปริมาณของความเครียดพันธะขึ้นกับขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของการม้วนถ้าท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเล็กมากจะมีความเป็น sp^3 มากกว่ามีความเครียดพันธะมากกว่า แต่ถ้าเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้นพันธะจะผ่อนคลายมากขึ้นมีความเครียดพันธะลดลงและมีความใกล้เคียงกับแผ่นแกรไฟีนมากยิ่งขึ้นไปด้วยซึ่งจะมีความเป็น sp^2 มาก (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2558) ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุระดับนาโนที่มีความยาวโดดเด่น มีโครงสร้างแบบหนึ่งมิติ (1D nanomaterial) อะตอมในโครงสร้างอยู่ที่ผิวทั้งหมดทำให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูง เนื่องจากอะตอมที่ผิวสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมรอบตัวได้ทุกอะตอม มีการจัดเรียงตัวหลายแบบขึ้นกับทิศทางของลักษณะโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน กล่าวอย่างง่าย ๆ คือถ้าเสมือนการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟีนม้วนปิดเป็นท่อทรงกระบอก แผ่นแกรไฟีนจะสามารถเกิดการม้วนตัวตามแนวแกนได้ 3 แบบ คือ ตามแนวแกนสมมาตร ถ้าเป็นแกนแนวตั้งจะเห็นโครงสร้างท่อแบบอาร์มแชร์ (Armchair) แกนแนวนอนจะได้ท่อแบบซิกแซก (Zigzag) และถ้าม้วนต่างจากนี้จะได้ท่อแบบไครอล (Chiral) แสดงดังภาพที่ 2.5



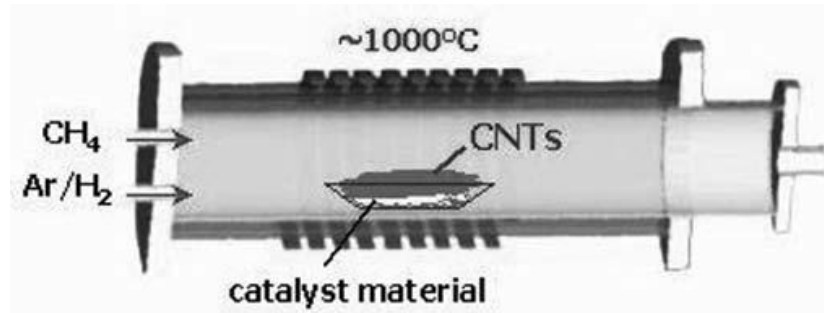
ภาพที่ 2.5 ชนิดของท่อนาโนคาร์บอน

ที่มา: <http://digital.lib.kmutt.ac.th/magazine/issue4/covers/cover1.html>

2.3.1 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

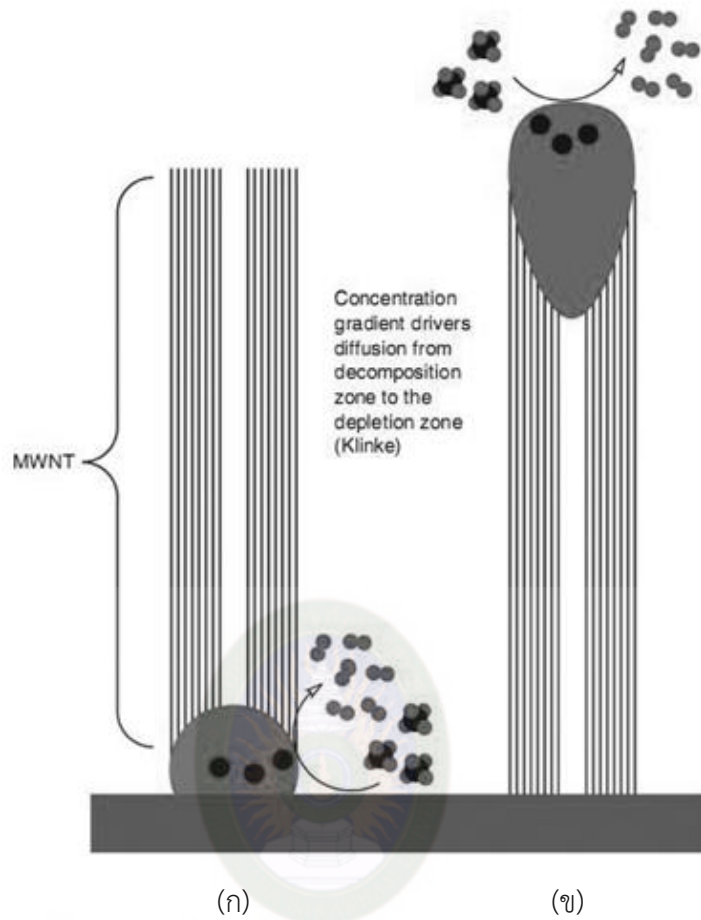
ท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ได้หลายวิธีได้แก่วิธีการตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) การยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) และอาร์กไฟฟ้า (Electric arc) วิธีที่นิยมคือ CVD การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้จะผ่านแก๊สที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเช่น มีเทน อะเซทิลีน เอทิลีน แอลกอฮอล์ คาร์บอนมอนอกไซด์ โพรพิลีน เฮกเซนหรือเบนซีน เป็นต้น เข้าไปในระบบที่มีบรรยากาศแบบรีดิวซ์และอุณหภูมิสูง การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยทั่วไปมักได้ท่อนาโนคาร์บอนหลากหลายรูปแบบผสมรวมกัน เช่น ท่อคาร์บอนนาโนแบบชั้นเดียว ท่อคาร์บอนนาโนแบบสองชั้น (Double walls nanotubes: DWNTs) หรือแบบหลายชั้น ซึ่งเป็นนาโนท่อคาร์บอนที่เกิดได้ง่ายและมักปนมากับการสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนแบบชั้นเดียวหรือแบบสองชั้นการสังเคราะห์ให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนแบบชั้นเดียวจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนมากใช้เหล็ก เนื่องจากเป็นโลหะราคาถูกหรืออาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดอื่นโดยนำมากระจายบนวัสดุรองรับที่มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณโลหะที่มีราคาแพงและลดการเกาะรวมตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนซึ่งทำให้ประสิทธิภาพลดลง เตาปฏิกรณ์เคมีในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD มีหลายแบบ ในที่นี้จะยกตัวอย่างเตาปฏิกรณ์ดังภาพที่ 2.6 ซึ่งภายในเตาจะมีถาดสำหรับวางตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งความร้อนสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศมีการผ่านแก๊ส

มีเทนที่ใช้เป็นแหล่งให้คาร์บอนและให้ไฮโดรเจนผ่านในระบบเพื่อป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชัน และทำการรีดิวซ์เพื่อให้เกิดท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 2.6 เตาปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการ CVD
ที่มา: <http://digital.lib.kmutt.ac.th/magazine/issue4/covers/cover1.html>

กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนมีการเสนอ 2 กลไกคือการเติบโตแบบฐาน (Base growth) เป็นการสร้างท่อนาโนคาร์บอนที่นำสารตั้งต้นที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นคาร์บอนอะตอมและตกกระทบบที่ตำแหน่งฐานรองรับอะลูมินาซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยากับอะลูมินาเป็นพันธะเคมีหรือหรือการดูดซับแบบเคมี (Chemisorptions) ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงส่วนอีกกลไกหนึ่งคือการเติบโตแบบปลาย (Tip growth) ซึ่งเป็นกระบวนการสร้างท่อนาโนคาร์บอนโดยนำสารตั้งต้นที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นคาร์บอนอะตอมบนผิวตัวเร่งที่มีแรงยึดเหนี่ยวพื้นผิวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับฐานรองรับน้อยมากทำให้คาร์บอนอะตอมที่ตกกระทบบเพิ่มขึ้นเรื่อยๆก็ยกตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปตามการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนมักเกิดมากเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่บนซิลิกาแสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน (ก) การเติบโตแบบฐานและ (ข) การเติบโตแบบปลาย
ที่มา: <http://digital.lib.kmutt.ac.th/magazine/issue4/covers/cover1.html>

2.3.2 สมบัติของท่อนาโนคาร์บอนกับการประยุกต์ใช้

ท่อนาโนคาร์บอนจะมีทั้งที่เป็นชั้นเดียวและหลายชั้นแสดงดังภาพที่ 2.8 ในกรณีที่มีหลายชั้นแรงระหว่างชั้นของท่อนาโนคาร์บอนจะยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุนาโนที่อิเล็กตรอนถูกกักบริเวณให้เคลื่อนที่ได้ในทิศทางตามความยาวของท่อนาโนคาร์บอนในทิศทางเดียวและระยะอิสระเฉลี่ย (Mean free path) ของอิเล็กตรอนมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของท่อนาโนทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่มีความต้านทานไม่มีการชนกันของอิเล็กตรอนหรือที่เรียกว่าการนำไฟฟ้าแบบบอลลิสติก (Ballistic conduction) จึงนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์เพื่อลดความต้านทานหรือความร้อนที่เกิดจากความต้านทานในวงจรได้ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำจะนำมาสร้างเป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัด

แก๊ส เช่น แอลกอฮอล์หรือแอลพีจี เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนในส่วนที่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำจะสามารถเปลี่ยนแปลงความต้านทานหรือการนำไฟฟ้าได้เมื่อมีแรงภายนอกมากระตุ้น



ภาพที่ 2.8 ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น
ที่มา: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit3-8.html>

ตารางที่ 2.1

สมบัติของท่อคาร์บอน

สมบัติโดยทั่วไป	
ชื่อตามระบบ IUPAC	Carbon nanotube
CAS number	308068-56-6
สูตรโมเลกุล	C
น้ำหนักโมเลกุล	12.011 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	2.267 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	3550°C ที่ ความดัน 10 atm (ในสภาพอากาศปรกติ คาร์บอนจะไม่หลอมเว้นแต่ได้รับความร้อน)
จุดเดือด	4027°C
ลักษณะทั่วไป	สีดำ (ในรูปของแกรไฟต์) ไส (ในรูปของเพชร) ท่อคาร์บอนผนังเดี่ยวจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นาโนเมตร ท่อคาร์บอนผนังหลายชั้นจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-100 นาโนเมตร

ตารางที่ 2.2

ความแข็งแรงของท่อคาร์บอนเทียบกับวัสดุอื่น

วัสดุ	ค่าโมดูลัสของยัง (GPa)	ค่าความต้านทานแรงดึง (GPa)	ค่าความหนาแน่น (GPa)
SWNTs	1054	150	1.33
MWNTs	1200	150	2.6
Steel	208	0.4	7.8
Epoxy	3.5	0.005	1.25
Wood	16	0.008	0.6

ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ของท่อคาร์บอนจะมีค่าสูงมาก ในทิศทางตามความยาวเนื่องจากท่อคาร์บอนเป็นวัสดุนาโนแบบ 1 มิติ ที่มีความยาวด้านหนึ่งยืดยาวออกไปประกอบกับท่อคาร์บอนเกิดจากการสร้างด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความ

แข็งแรงที่สุดตารางที่ 2.2 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติทางกลของท่อนาโนคาร์บอนกับวัสดุชนิดอื่น ด้วยสมบัติพิเศษของท่อนาโนคาร์บอนจึงมีการนำมาใช้งานในด้านความแข็งแรง อาทิสร้างความแข็งแรงให้กับไม้เทนนิส ไม้เบสบอล จักรยาน นอกจากนี้ความแข็งแรงที่โดดเด่นกว่าโลหะและวัสดุอื่นๆ แล้วท่อนาโนคาร์บอนยังมีน้ำหนักเบาเนื่องจากมีน้ำหนักอะตอมเพียง 12.011 กรัมต่อโมล

2.3.3 ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอนกับการประยุกต์ใช้

การเสริมความแข็งแรงให้กับวัสดุ โดยท่อนาโนคาร์บอนนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายในลักษณะสารผสมที่ให้ความแข็งแรงแก่วัสดุต่างๆ เช่น เซรามิก โพลีเมอร์ เป็นต้น ท่อนาโนคาร์บอนจึงปรากฏในผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น เครื่องบิน ยานยนต์ อุปกรณ์กีฬา เป็นต้น รวมทั้งสารเรซินอีพอกซีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในวัสดุต่างๆ ท่อนาโนคาร์บอนใช้งานกันมากในอุตสาหกรรมต่อไปนี้อุตสาหกรรมสิ่งทอ ท่อนาโนคาร์บอนได้นำมาใช้กันมากสำหรับสิ่งทอในการทหาร เช่น เสื้อเกราะกันกระสุนในปัจจุบันการพัฒนาท่อนาโนคาร์บอนให้อยู่ในลักษณะเส้นใยเคลือบหรือกระจายในเส้นใยพอลิเมอร์อยู่ระหว่างการวิจัยและพัฒนาซึ่งจะทำให้ราคาของท่อนาโนคาร์บอนถูกลงและสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอได้แพร่หลายมากยิ่งขึ้น

อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ จากลักษณะของการนำความร้อนที่ดี และการมีสมบัติรับแรง ทางกลที่ดี ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนนำมาใช้งานกันมากในเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ เช่น คอมพิวเตอร์ อุปกรณ์ฉายภาพหรือจอภาพแบบแบน (Flat panel displays) หรือใน light emitting diodes (LED) เป็นต้น รวมถึงการใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์หลายชนิดที่อยู่ระหว่างการวิจัย เช่น อุปกรณ์เก็บไฮโดรเจน เซลล์แสงอาทิตย์ เซนเซอร์ รวมถึงเครื่องฉายภาพหรือจอภาพแบบแบนที่ยืดหยุ่นได้ เป็นต้น จากความสามารถในการเก็บประจุได้ดีของท่อนาโนคาร์บอนในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอนได้ถูกนำมาใช้มากอย่างแพร่หลายในแบตเตอรี่ของโทรศัพท์มือถือ และคอมพิวเตอร์แบบโน้ตบุ๊ก

อุตสาหกรรมการผลิตเครื่องมือตรวจวัดหรือเซนเซอร์ การใช้งานท่อนาโนคาร์บอนในการตรวจวัดด้วยเซนเซอร์ เป็นการใช้งานที่อยู่ระหว่างการวิจัยและพัฒนา ซึ่งมีแนวโน้มสูงที่จะแพร่หลายเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมอันใกล้นี้ โดยท่อนาโนคาร์บอนได้นำมาใช้กันมากในการเป็นเซนเซอร์ สำหรับตรวจวัดทางด้านเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สเซนเซอร์ โดยอาศัยลักษณะสมบัติเฉพาะในการนำไฟฟ้า การนำความร้อน และลักษณะสมบัติทางกล ตลอดจนลักษณะสมบัติทาง thermoelectric ซึ่งไวต่อการทำปฏิกิริยากับแก๊สที่เข้ามาสัมผัสกับผนังท่อนาโนคาร์บอน ทำให้สามารถตรวจวัดแก๊สต่างๆ เช่น ฮีเลียม ไนโตรเจน ไฮโดรเจน เป็นต้น ตลอดจนแก๊สอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds, VOC) ได้อีกด้วย

นอกจากนี้ท่อานาโนคาร์บอนยังได้นำไปใช้ในการตรวจวัดทางชีวภาพ ซึ่งรวมไปถึงการนำไปใช้งานในเครื่องมือทางการแพทย์และระบบการนำส่งยา (Drug delivery) ในการตรวจวัดทางชีวภาพนั้น เอนไซม์จะถูกตรึงในท่อานาโนคาร์บอนและนำมาใช้ในการตรวจวัดทางชีวภาพได้ โดยท่อานาโนคาร์บอนที่นำมาใช้ในการตรวจวัดทางชีวภาพมีทั้งแบบท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว และผนังหลายชั้น

อุตสาหกรรมผลิตเครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมี การใช้งานของท่อานาโนคาร์บอนได้นำมาขยายผลจากการตรวจวัดด้วยเซนเซอร์ไปสู่การนำไปใช้ในเครื่อง Voltammetry โดยท่อานาโนคาร์บอนที่นำมาใช้ในงานนี้มีทั้งในรูปแบบของท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว และผนังหลายชั้น

นอกจากนี้ท่อานาโนคาร์บอนยังถูกนำไปใช้ในการสกัดสารเคมีในกระบวนการ Solid-phase extraction โดยใช้คุณสมบัติการดูดซับที่ดีของท่อานาโนคาร์บอนโดยนิยมใช้ท่อานาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นในการเป็นวัสดุดูดซับทางเคมีและรวมไปถึงการใช้งานในการตรวจวัดสารเคมีแบบ Chromatography เช่น ใ้การใช้งานในส่วนของการตรวจวัดในลักษณะของ Electrochemical ของเครื่อง High performance liquid chromatography (HPLC) เป็นต้น (Dresselhaus, *et al.*, 2001)

2.4 แก๊สพิษ (Toxic gas)

ปัจจุบันมลภาวะทางอากาศที่เกิดขึ้นในสิ่งแวดล้อมทั้งในรูปของฝุ่นละอองและแก๊ส ส่วนใหญ่เกิดจากการปล่อยของเสียจากยานยนต์ออกสู่สิ่งแวดล้อม สาเหตุเนื่องมาจากการใช้คมนาคมทั้งในส่วนของการเดินทางและการขนส่งเป็นจำนวนมาก ก่อให้เกิดผลเสียต่างๆ ตามมา ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ เช่น ปัญหาทางด้านสุขภาพอนามัย ดังนั้นการติดตามและเฝ้าระวังมลภาวะทางอากาศจึงมีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง โดยแก๊สส่วนใหญ่ที่พบตามท้องถนนทั่วไป ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สพิษที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายได้ มีฤทธิ์เป็นกรดหากสัมผัสทางการหายใจ มีผลทำให้ระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อระบบทางเดินหายใจ รวมทั้งระคายเคืองต่อตาและคอ ฯลฯ เพื่อเป็นการระวังและป้องกันอันตรายที่อาจจะเกิดขึ้น จึงจำเป็นต้องมีอุปกรณ์ที่สามารถใช้ตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในสถานที่ต่างๆ เพื่อให้ทราบปริมาณของแก๊สดังกล่าวการศึกษาและพัฒนาวัสดุที่นำมาใช้ผลิตเป็นแก๊สเซนเซอร์ (Gas sensor) จึงมีความจำเป็นในยุคปัจจุบันเป็นอย่างยิ่ง แก๊สเซนเซอร์ที่ดีควรมีขนาดเล็ก มีความไวและการตอบสนองที่สูง สามารถเชื่อถือได้ และที่สำคัญควรมีราคาไม่แพง จากผลการวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการพัฒนาวัสดุจำพวกโลหะออกไซด์นำมาใช้ในระบบเฝ้าระวังมลพิษทางอากาศอย่างไรก็ตาม วัสดุจำพวกนี้

สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเฉพาะช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้น จึงถือเป็นอุปสรรคในการนำมาใช้งานในสภาพแวดล้อมที่อยู่ในระดับอุณหภูมิห้อง

2.4.1 แก๊สจากกระบวนการเผาไหม้เครื่องยนต์

ทุกวันนี้ทุกคนคงหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับแก๊สที่ชื่อว่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่พียง และมนุษย์อาจเป็นตัวการในปล่อยแก๊สชนิดนี้ออกสู่สิ่งแวดล้อมหากคุณใช้รถยนต์ในการเดินทาง เนื่องจากแก๊สชนิดนี้ไม่ได้มีแหล่งกำเนิดเฉพาะเพียงแต่ในอุตสาหกรรมแต่ยังเป็นแก๊สที่ได้จากกระบวนการสันดาปที่ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบคาร์บอนที่อยู่ในเครื่องยนต์ของรถยนต์ รถจักรยานยนต์ หรือรถอื่นๆ ที่ใช้เครื่องยนต์เป็นตัวขับเคลื่อน รวมถึงการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงต่างๆ เช่น น้ำมันเบนซิน น้ำมัน และไม้ เป็นต้น ด้วยอัตราส่วนผสมที่แตกต่างในแต่ละตัวของไนโตรเจน จึงส่งผลต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกัน และแก๊สในกลุ่มนี้สามารถเคลื่อนที่ไปจากแหล่งกำเนิดได้เป็นระยะทางไกลกว่าร้อยกิโลเมตร เมื่อไนโตรเจนออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารระเหยอินทรีย์ (Volatile organic compound) และมีพลังงานจากแสงอาทิตย์ช่วยเร่งปฏิกิริยา จะทำให้เกิดแก๊สโอโซนในระดับภาคพื้นดิน (Smog) เมื่อมนุษย์สูดดมแก๊สนี้เข้าไปเป็นเวลานาน เนื้อปอดจะถูกทำลาย ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของปอดลดลงโดยเฉพาะผู้ที่อยู่ในกลุ่มเสี่ยง เช่น เด็ก ผู้สูงอายุ ผู้ป่วยโรคปอดหรือระบบทางเดินหายใจ แม้พื้นที่ไกลจากจุดกำเนิดแก๊สก็ได้รับผลกระทบได้เนื่องจากแก๊สสามารถเคลื่อนที่ไปสู่ที่ต่างๆ ได้ด้วยการพัดพาของกระแสลมฝนกรด เมื่อไนโตรเจนออกไซด์ หรือ แก๊สในกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับสารตัวอื่นที่อยู่ในชั้นบรรยากาศของโลก หากแก๊สเหล่านี้โดนฝนหรือไอน้ำแล้วตกลงสู่พื้นดิน รูปแบบ ฝน หมอก หิมะ หรืออนุภาคอื่น ๆ ที่ไม่มีองค์ประกอบของน้ำ หากวัตถุใดสัมผัสจะทำให้เกิดภาวะการกัดกร่อน หากตกลงในแหล่งน้ำจะทำให้เกิดภาวะความเป็นกรด ส่งผลต่อสภาพแวดล้อมเหล่านั้นทำให้ไม่เหมาะสำหรับการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ กรดไนตริกเกิดจากแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับสารประกอบตัวอื่นๆ เช่น แอมโมเนีย หรือ ไอน้ำ ทำให้เกิดฝุ่นละอองที่มีอนุภาคเล็ก หากสูดดมเข้าไปจะส่งผลต่อระบบทางเดินหายใจ ทำลายปอด ส่วนผู้ที่มิภาวะโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจอยู่แล้วจะส่งผลกระทบต่อรุนแรงขึ้น หรือกลุ่มผู้ป่วยโรคหัวใจในเรื้อรัง หากอยู่ในแหล่งน้ำมากเกินไปจะทำให้พืชน้ำเจริญเติบโตมากเกินไปทำลายระบบนิเวศในแหล่งน้ำภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) เกิดจากแก๊สไนตรัสออกไซด์ ทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นสารประกอบทางเคมีเป็นพิษอื่นๆ เช่น ไนเตรทเรดิคัล ไนโตรเรนส์ ไนโตรซาไมด์ ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิตบดบังทัศนวิสัยการมองเห็น ไนเตรท และ ไนโตรเจนไดออกไซด์ บดบังหรือขัดขวางการเดินทางของแสงอาทิตย์ ส่งผลให้ทัศนวิสัยการมองเห็นสั้นลง

2.4.2 แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์

ไฮโดรเจนไซยาไนด์ สูตรโมเลกุล HCN พบในรูปของแก๊สไม่มีสี มีกลิ่นฉุน จุดเดือด 26 °C จุดหลอมเหลว 11°C จัดเป็นแก๊สพิษ โดยแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์จะเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันที่รุนแรงเมื่อสัมผัสกับอุณหภูมิที่สูงกว่า 50°C และเกิดการออกซิไดส์อย่างรุนแรงเมื่อสัมผัสกับสารที่เป็นกรดหรือเบส ในกรณีที่เกิดเพลิงไหม้จากแก๊สนี้ สิ่งแรกที่ควรปฏิบัติ ให้รีบไปปิดแหล่งรั่วไหลของแก๊สโดยให้สวมอุปกรณ์ช่วยหายใจชนิดมีถังอากาศในตัว (SCBA) พร้อมหน้ากากเต็มหน้าและชุดป้องกันสารเคมี และใช้น้ำฉีดเป็นฝอยเพื่อหล่อเย็นภาชนะบรรจุแก๊สอยู่เสมอห้ามใช้สารดับเพลิงเพราะอาจเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงได้ นอกจากนี้ยังพบว่า ไฮโดรเจนไซยาไนด์จัดเป็นแก๊สพิษที่ตรวจพบในควันบุหรี่ ซึ่งจะเข้าไปทำลายเยื่อบุผิวหลอดลมส่วนปลายและถุงลมทำให้เกิดโรคหลอดลมอักเสบ ถุงลมโป่งพอง

2.4.3 แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์

ไซยาโนเจนคลอไรด์ (Cyanogen chloride) เป็นของเหลวใสไม่มีสี หรือแก๊ส ที่มีกลิ่นฉุน จุดเดือดเท่ากับ 13.8°C และจุดหลอมเหลวเท่ากับ 6°C ไม่ติดไฟ สามารถละลายได้ดีในน้ำ แอลกอฮอล์ อีเทอร์ และสารตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ อุตสาหกรรมที่ใช้ ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ และแก๊สพิษในทางการทหาร อนุพันธ์เบนซีนหลายๆ ชนิดถูกใช้เป็นสารเตือนให้รู้ ในแก๊สรมฆ่าแมลง (Fumigant gas) ใช้ในการทำให้โลหะสะอาดการทำแร่ให้บริสุทธิ์การสังเคราะห์ยาง การสัมผัสในการทำงาน อาจเกิดขึ้นโดยการหายใจ และการสัมผัสทางผิวหนังในสถานที่ทำงาน ที่มีการผลิต หรือการใช้สาร Cyanogen chloride จับกับธาตุเหล็กในไมโตคอนเดรีย ยับยั้งการทำงานของไซโตโครมออกซิเดส ทำให้การหายใจในระดับเซลล์เสียไป เซลล์จะตายจากการขาดออกซิเจน ส่วนหนึ่งจะถูกขับทางลมหายใจในรูปที่ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลง เอ็นไซม์ Rhodanase ในร่างกายจะเปลี่ยน Cyanide เป็น Thiocyanate และถูกขับออกทางปัสสาวะ ไอของ Cyanogen chloride ทำให้เกิดระคายเคืองตา และทางเดินหายใจ ผลต่อทางเดินหายใจ รวมถึงน้ำท่วมปอด ซึ่งอาจเกิดตามมาล่าช้าในภายหลัง และผลโดยรวมต่อร่างกาย ทำให้อ่อนแรง ปวดหัว สับสน คลื่นไส้ หรืออาเจียน ในรายที่ไม่รุนแรง ความดันโลหิตยังคงอยู่ในระดับปกติ อย่างไรก็ตามซีพจรจะเพิ่มขึ้นอัตราการหายใจจะหลากหลายตามความเข้มข้นของการสัมผัส เช่น ในรายที่สัมผัสเล็กน้อยจะหายใจเร็วขึ้น หรือช้าลงหายใจทางปากในรายที่สัมผัสอย่างมาก (กลุ่มพิษวิทยาและชีวเคมี, 2542)

2.5 กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับ (Adsorption process) เกิดจากการสะสมตัวของสารหรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) หากพิจารณาการดูดซับจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ จะแบ่งกระบวนการดูดซับเป็น 2 ชนิดคือ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

2.5.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจายและแรงไฟฟ้าสถิตย์ การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อยคือต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล สามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้นหรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านั้น โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2.5.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่าง (วิทยารื่องพรวิสุทธิ, 2558)

2.6 เคมีคำนวณ

เคมีคำนวณ (Computational chemistry) (Lewars, 2003) หมายถึง การคำนวณสมบัติต่างๆ ทางเคมีและกายภาพของอะตอมและโมเลกุล ได้แก่ การคำนวณตามสูตร การคำนวณตามสมการเคมี เป็นต้น นอกจากนี้เคมีคำนวณยังหมายถึง การคำนวณโครงสร้างโมเลกุล พลังงานโมเลกุล พลังงานการเกิดปฏิกิริยา โดยในการคำนวณต้องใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์และคอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือในการคำนวณ ในการคำนวณหาโครงสร้าง และ สมบัติของโมเลกุลใดๆ สามารถหาได้จากการแก้สมการทางคณิตศาสตร์ วิธีดังกล่าวเรียกว่า การสร้างแบบจำลองโมเลกุล (Molecular modeling) วิธีสร้างแบบจำลองโมเลกุล จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการหาโครงสร้างของสาร ซึ่งวิธีที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองโมเลกุลแบ่งออกเป็น

- กลศาสตร์โมเลกุล (Molecular mechanics)
- กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics)
- Semi-empirical
- Ab initio
- Density functional

วิธีเอมพิริคัลไม่ได้สนใจแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ดังนั้นการนำวิธีนี้มาใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางเคมีอื่นๆ นอกเหนือจากโครงสร้างจึงอาจมีข้อได้ ในขณะที่ยังคำนวณสามารถใช้วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมได้ในทุกกรณี แต่เนื่องจากการคำนวณทางควอนตัมมีความซับซ้อนและอาจเป็นไปได้สำหรับบางโมเลกุล จึงจำเป็นต้องประมาณผลการคำนวณวิธีแอบอิงิซิโอะและฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูงแต่ก็ต้องใช้เวลาในการคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในขณะที่วิธีเอมพิริคัลให้ความแม่นยำน้อยกว่าเพราะมีการประมาณมากกว่าแต่ก็ใช้เวลาคำนวณสั้นกว่ามาก จึงสามารถใช้คำนวณโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ได้ แต่ก็ไม่ถึงกับขนาดของ โมเลกุล (Macromolecule) ซึ่งถ้าจะศึกษาโมเลกุลระดับนั้นก็ต้องใช้วิธีเอมพิริคัลเท่านั้น

2.7 พลังงาน HOMO, LUMO, แลပ်พลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์

ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest occupied molecular orbital, E_{HOMO}) ระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, E_{LUMO}) ผลต่างของพลังงานหรือแลပ်พลังงาน (E_{gap}) ค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Chemical index) ได้แก่ ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness, η) ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (Electronic chemical potential, μ) และค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนคาทีวิตี (Mulliken

electronegativity, χ) ค่าต่าง ๆ เหล่านี้สามารถคำนวณหาได้จากพลังงาน E_{LUMO} และพลังงาน E_{HOMO} ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยวิชาเคมีควอนตัม

2.7.1 ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness value) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยผลต่างของพลังงาน LUMO และ HOMO (E_{gap}) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.1)$$

จากนั้นนำค่า E_{gap} มาแทนค่าในสมการ

$$\eta = (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (2.2)$$

2.7.2 ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล

ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (Electronic componential value) คำนวณได้โดยนำพลังงาน LUMO และ พลังงาน HOMO มาแทนในสมการ

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (2.3)$$

2.7.3 ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาทิวิตี

ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาทิวิตี (Milliken electronegativity) คำนวณได้จากสมการ

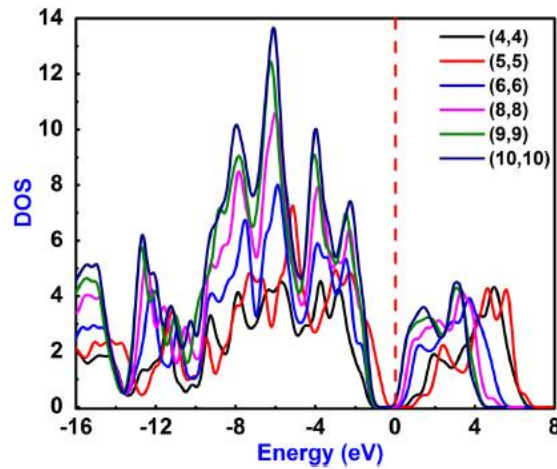
$$\chi = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (2.4)$$

ค่าเคมีคอลอินเดกซ์ทั้ง 3 ชนิด คำนวณจากสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความเสถียรทางโครงสร้างของโมเลกุลได้

2.8 ความหนาแน่นสถานะ

ความหนาแน่นสถานะ (Density of state, DOS) อธิบายถึงจำนวนความหนาแน่นของ สถานะนั้นคือเนื้อที่ที่พื้นผิวประมาณสถานะที่เปลี่ยนไปต่อพลังงานหารด้วยหนึ่งสถานะ (เนื้อที่ในหนึ่งสถานะ) มันก็คือจำนวนสถานะนั่นเอง สำหรับระดับพลังงาน Fermi level หาได้จากพล็อตพื้นผิวนี้ใน Reciprocal space สามมิติจะได้เป็นพื้นผิวขึ้นมา เรียกว่า Fermi surface สำหรับการนำไฟฟ้านั้น ยกตัวอย่างเช่นหาก อิเล็กตรอนเติมสถานะบน Fermi surface เต็มแถบพลังงานพอดี อิเล็กตรอนก็ไม่มีสถานะเหลือพอจะนำไฟฟ้าได้ อันนี้เป็นหลักการของฉนวน ส่วนโลหะอัลคาไลน์ อิเล็กตรอนเติม Fermi surface ไม่เต็มถึงแถบพลังงานคือเติมไม่ถึง BZ (Brillian zone) นั่นเป็นสาเหตุที่มันเหลือสถานะไว้นำไฟฟ้าได้

นอกจากนี้หลักการนำไฟฟ้าของโลหะแทรนซิชัน และพวกโลหะหมู่สอง พบว่า Fermi sphere ให้หลักการการนำไฟฟ้าของธาตุแทรนซิชันหลายๆ ตัวรวมถึงพวก Semimetal ไว้ว่า Fermi surface จะคอดลง (Neck) และ Fermi surface ก็ไม่สามารถมีพื้นที่อยู่แต่ภายใน 1st brillian zone อยู่แล้ว มันจึงขยายไปถึง 2nd BZ (บางสารประกอบ มันขยายถึง 3rd BZ) ณ จุดที่พื้นผิว Fermiแตะกับ BZ มันก็บอกถึงแถบพลังงาน (Band gap) อยู่แล้ว ฉะนั้น การที่มันขยายไปถึง 2nd BZ บ่งบอกถึง ว่า อิเล็กตรอนบางส่วนได้ขยายไปอยู่ใน อีกแถบพลังงานนั้น หมายถึงแถบพลังงานของบางออร์บิทัลเกิดการซ้อนทับ (Overlap) ฉะนั้น หากแถบพลังงานแคบพอจะได้สมบัติที่ใกล้เคียงกับโลหะ แต่หากแถบพลังงานกว้างมากซ้อนทับของมันจะน้อยและมันจะนำไฟฟ้าไม่ได้ ความซับซ้อนของแถบพลังงาน (Band energy) ของวัสดุนั้นๆ มีส่วนสำคัญในการคำนวณและวิจัย ซึ่งส่วนใหญ่งานวิจัยเหล่านี้ จะนำไปสู่ความเข้าใจทางการนำไฟฟ้าของวัสดุนั้นๆมากขึ้น เพื่อที่จะเอาชนะขีดจำกัดในการออกแบบทางวิศวกรรมต่างๆ (เช่น ฟังก์ชันใหม่ๆ การลดขนาด การเพิ่มประสิทธิภาพ) และการออกแบบทางวิศวกรรมเหล่านี้ จะนำไปสู่ผลกำไรมหาศาลของผู้ผลิต นั่นเป็นเหตุผลว่าทำไมจึงมีการทุ่มงบประมาณเพื่องานวิจัยจากหลายบริษัทในตลาด ตัวอย่างความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดที่แตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 2.9

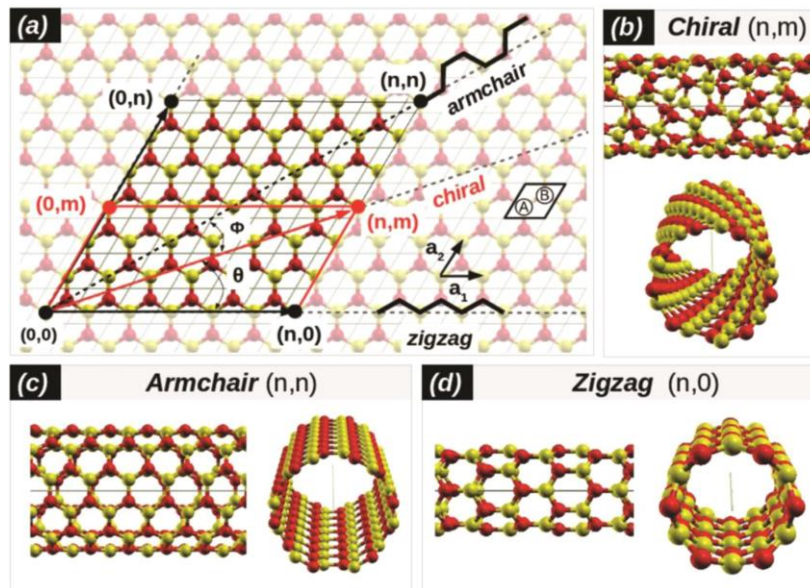


ภาพที่ 2.9 ความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนขนาด (5,5) – (10,10)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(Related works)

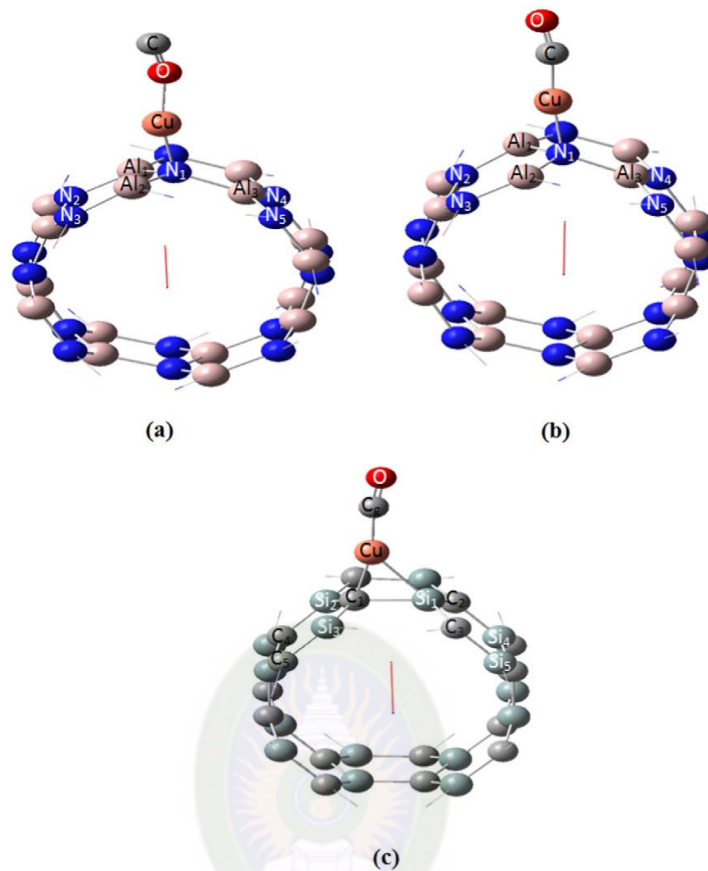
การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลที่ระดับ B3LYP โดยใช้โปรแกรมเกาส์เซียนเพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางพลังงานท่อนาโนซิงค์ออกไซด์ผนังชั้นเดียวและท่อนาโนคาร์บอน สำหรับท่อนาโนซิงค์ออกไซด์ผนังชั้นเดียวพบว่ามีค่าแถบพลังงาน พลังงานความเครียดและพลังงานการเกิดอยู่ที่ 4.5, 0.0 และ 0.40 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ สำหรับท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวพบว่าพลังงานความเครียดมีค่าเป็นบวกเสมอ ในขณะที่พลังงานการเกิดมีค่าเป็นลบ ทั้งท่อนาโนคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบอาร์มแชร์และซิกแซก คุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวขึ้นอยู่กับความยาวของท่อ โดยท่อชนิดอาร์มแชร์แสดงสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี และท่อนาโนคาร์บอนแบบซิกแซกและไครล์แสดงความเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับเวกเตอร์ k และ m ของท่อ โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวที่มีการม้วนตัวของโครงสร้างแบบไครล์ อาร์มแชร์และซิกแซก แสดงดังภาพที่ 2.10

(Marana, 2016)



ภาพที่ 2.10 โครงสร้างของท่อนาโนผนังชั้นเดียว (a) ในรูปแบบพื้นผิวชั้นเดียว และโครงสร้างแบบ (b) ไครัล (n, m) (c) อาร์มแชร์ (n, n) และ (d) ซิกแซ็ก $(n, 0)$ (Marana, 2016)

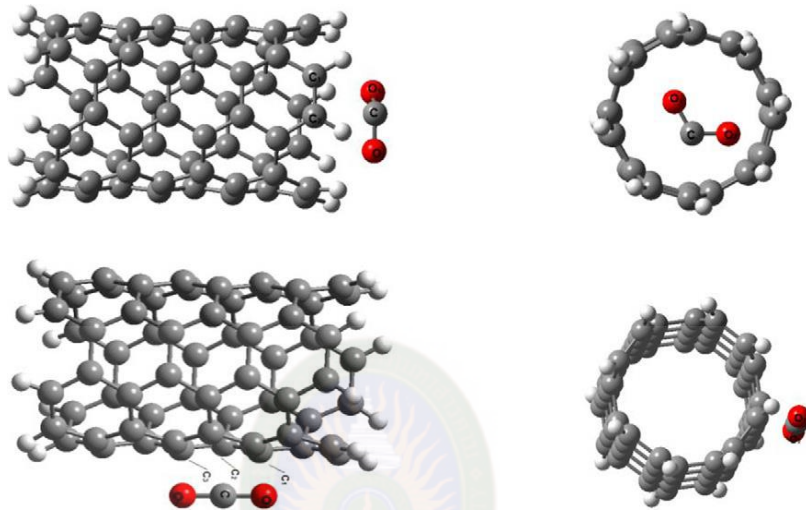
มีรายงานการศึกษาการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวด้านนอกของท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์แบบดั้งเดิมและท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์แบบดั้งเดิมโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น พบว่าโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถดูดซับทางกายภาพบนท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์และท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์แบบดั้งเดิม นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ลงบนท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์และท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีการเติมคอปเปอร์ พบว่ามีค่าพลังงานการดูดซับอยู่ที่ -167.93 และ -193.34 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนท่อทั้งสองชนิดเป็นกระบวนการดูดซับทางเคมี นอกจากนี้ผลการวิจัยพบว่าท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เติมคอปเปอร์สามารถดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์ที่เติมคอปเปอร์ การดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีอิทธิพลต่อค่าการนำไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์และอลูมิเนียมไนไตรด์ที่เติมคอปเปอร์ได้ ดังนั้นท่อนาโนทั้งสองชนิดจะทำหน้าที่เป็นสัญญาณเซนเซอร์ในการตรวจจับแก๊สได้ โครงสร้างการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวด้านนอกของท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์และท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีการเติมคอปเปอร์แสดงดังภาพที่ 2.11 (MahdaviFar, 2015)



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนออกไซด์บนท่อนาโนอลูมิเนียมไนไตรด์แบบที่มีการเติมคอปเปอร์และท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์แบบคอปเปอร์ (MahdaviFar, 2015)

ได้มีการศึกษาความสามารถในการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับความกว้างตัวของโครงสร้างและความสมมาตรของโครงสร้างหลังการดูดซับโมเลกุลของแก๊สชนิดต่างๆ โดยการศึกษาด้วยวิธีนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ (NMR) และ nuclear quadrupole resonance (NQR) รวมทั้งพารามิเตอร์ isotropic และ anisotropic chemical shielding ของการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบดั้งเดิม โดยการศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ศึกษาความยาวพันธะ มุมพันธะ เส้นผ่านศูนย์กลาง ไดโพลโมเมนต์ แอมพลิจูด พลังงานไฮโมและลูโม กราฟพลังงานและอิเล็กตรอนิกส์เคมีคอลโพเทนเชียล (μ) ของโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาดำแหน่งที่มีความไวที่สุดและคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับการประยุกต์ใช้ในการเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส จากการคำนวณชี้ให้เห็นว่าเกิดการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นสถานะตรงตำแหน่ง Fermi level และมีการถ่ายโอนประจุระหว่างแก๊สและท่อ คุณสมบัติการดูดซับและผลที่ได้จากวิธี NMR และ NQR ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบซิก

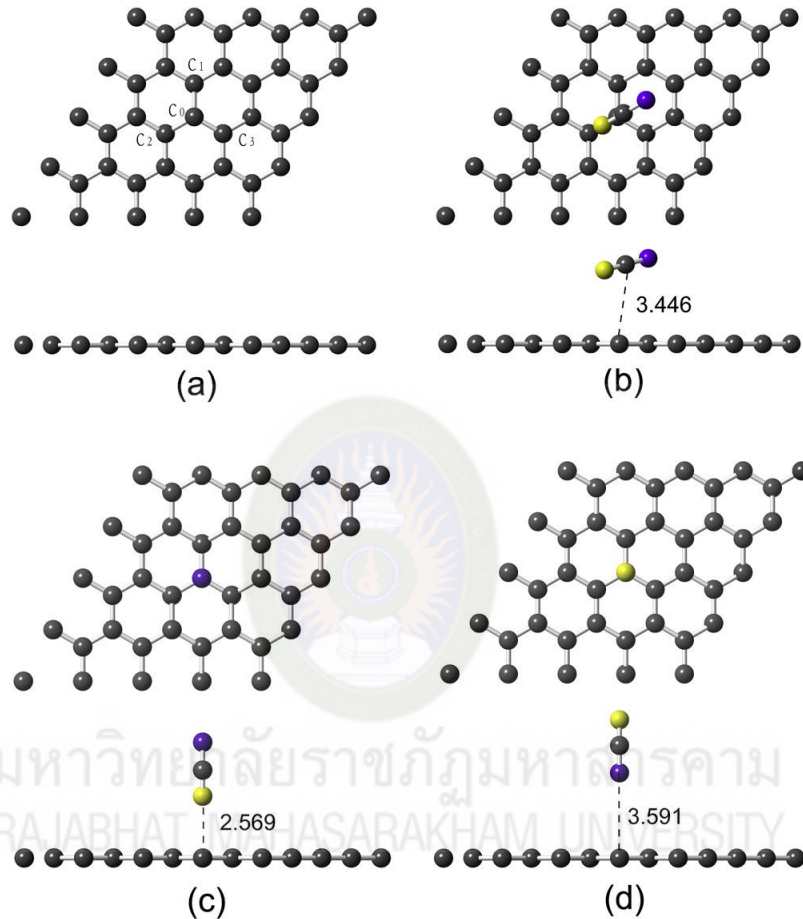
แซกขนาด (5, 0) และอาร์มแชร์ขนาด (4, 4) พบว่ามีความยาวของท่อเท่ากับ 7.1 และ 8.6 อังสตรอม ตามลำดับ ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าวจึงเหมาะสมที่จะพัฒนาเป็นเซนเซอร์ในการตรวจจับแก๊ส โครงสร้างของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตรงตำแหน่งต่างๆ ของท่อนาโนคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 2.12 (Molla & Behbahani, 2016)



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างของการดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Molla & Behbahani, 2016)

มีรายงานการศึกษาผลงานการดูดซับ โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ โครงผลึกของการสั้นสะเทือและคุณสมบัติแม่เหล็กของแผ่นแกรฟีนที่มีการเติมโครเมียม แมงกานีสและเหล็กและมีการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์ โดยการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ได้ศึกษาการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ได้รายงานการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์โดยชี้อะตอมของไนโตรเจนเข้าหาแผ่นที่มีการเติมโครเมียม แมงกานีสและเหล็ก พบว่าพลังงานของการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรฟีนที่มีการเติมเหล็ก แมงกานีสและโครเมียม เท่ากับ -1.36, -0.60 และ -0.86 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แผ่นแกรฟีนที่มีการเติมโครเมียมจะเปลี่ยนพฤติกรรมจากกึ่งโลหะเป็นกึ่งตัวนำหลังจากการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์ บ่งชี้ว่ามีการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ สถานะความหนาแน่น (DOS) แสดงให้เห็นว่าการเติมเหล็ก แมงกานีส และโครเมียมส่งผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นแกรฟีน การศึกษาโหมดความถี่ของการสั่นแสดงให้เห็นว่าการเติมเหล็กและแมงกานีสจะไม่เสถียร ในขณะที่การเติมโครเมียมบนแผ่นแกรฟีนมีความเสถียร สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์แสดงให้เห็นว่าแผ่นแกรฟีนมีความไวต่อการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์ แสดงให้เห็นว่าการเติมโครเมียมบนแผ่นแกรฟีนเป็นมี

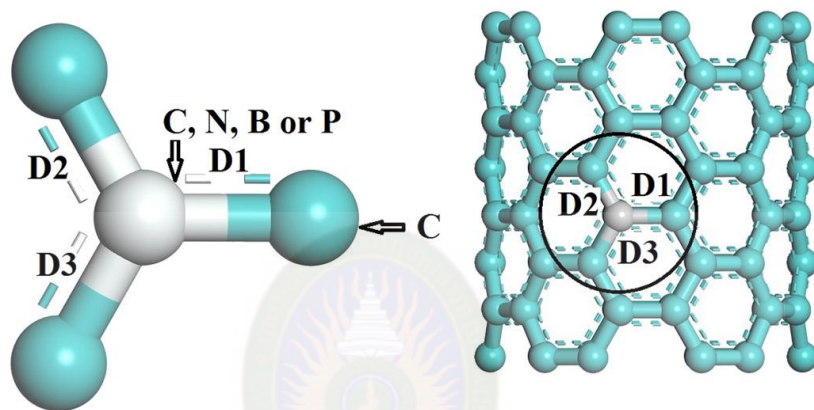
แนวโน้มนั้นเป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจสอบไฮโดรเจนไซยาไนด์ การศึกษาครั้งนี้เป็นพื้นฐานที่มีประโยชน์สำหรับความเข้าใจของความหลากหลายของคุณสมบัติทางกายภาพของแผ่นแกรฟีน การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรฟีน แสดงดังภาพที่ 2.13 (Shi, 2015)



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างที่เสถียรของ (a) แผ่นแกรฟีนแบบดั้งเดิม (b) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรฟีนแบบดั้งเดิมโดยใช้อะตอมของคาร์บอนเข้าหาแผ่น (c) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรฟีนโดยใช้อะตอมไฮโดรเจนเข้าหาแผ่น (d) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นแกรฟีนแบบดั้งเดิมโดยใช้อะตอมของไนโตรเจนเข้าหาแผ่น (Shi, 2015)

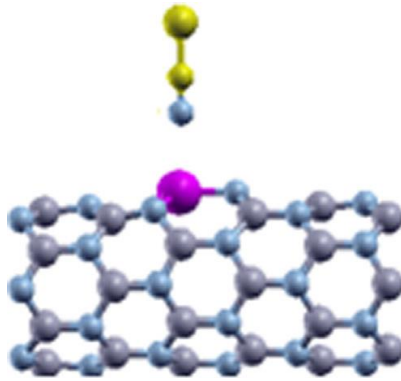
ได้มีการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของการศึกษาพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความจุกระเชิงควอนตัมของท่อนาโนคาร์บอนแบบอาร์มแชร์ (CNTs) ที่มีการเติมไนโตรเจน โบรอนและฟอสฟอรัสเติม พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมไนโตรเจนและโบรอนเกิดการเลื่อนของตำแหน่ง Fermi level ไปยังแถบตัวนำและแถบ

วาเลนซ์ ตามลำดับ ในขณะที่ในกรณีท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมฟอสฟอรัสเกิดเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่กว้างมากกว่าคาร์บอน และไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระดับพลังงาน Fermi level ผลการศึกษาพบจากการเพิ่มประสิทธิภาพความจุสมมาตรในการเติมโบรอนและไนโตรเจนบนท่อนานาโนคาร์บอนและการเพิ่มประสิทธิภาพความจุสมมาตรในการเติมโบรอนและไนโตรเจน จำนวนมากที่สุดของความจุควอนตัมของไนโตรเจนบนท่อนานาโนคาร์บอนจะประสบความสำเร็จในช่วงความเข้มข้นของ 0.1-0.15 แสดงดังภาพที่ 2.14 (Mousavi-Khoshdel, 2016)



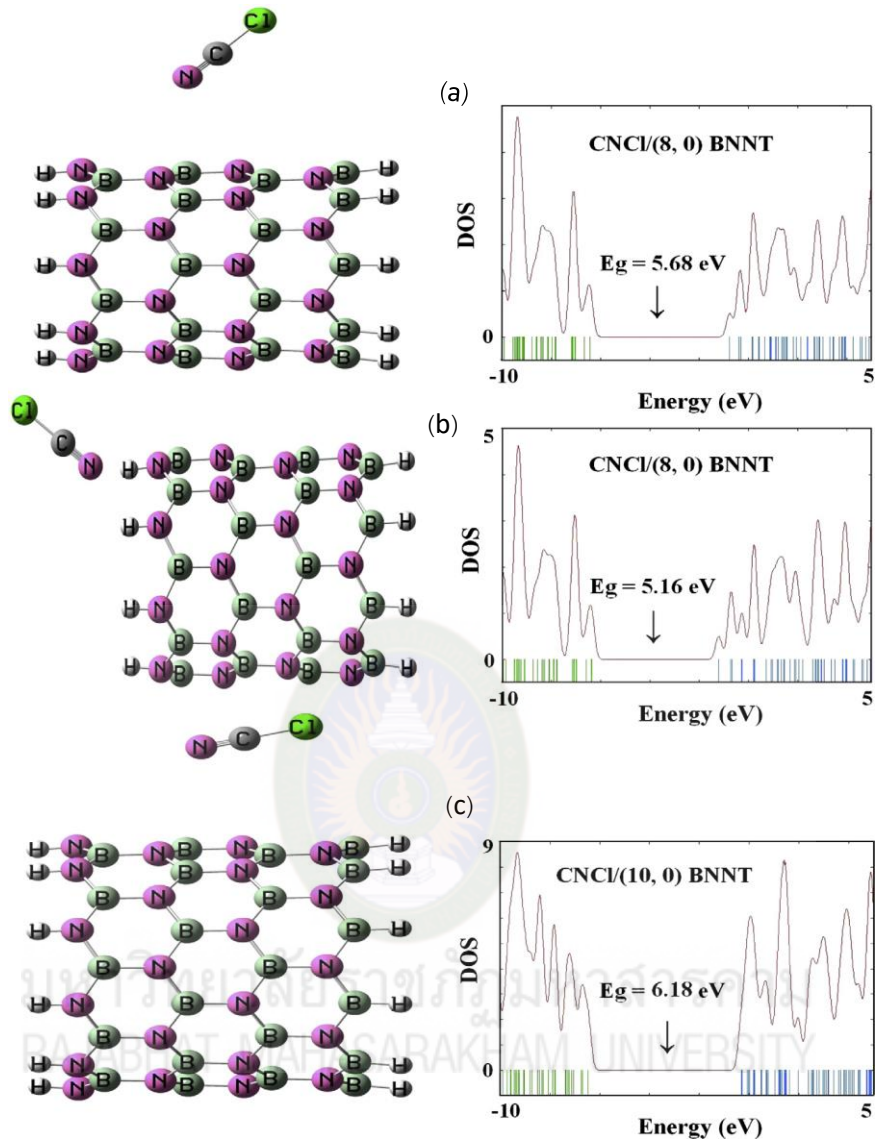
ภาพที่ 2.14 โครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมเจือปน (Mousavi-Khoshdel, 2016)

ปี ค.ศ. 2018 Movlarooy และ Fadradi (2018) ได้รายงานการศึกษาการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์ (CNCl) บนท่อนานาโนโบรอนไนไตรด์แบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมอะลูมิเนียมและแกลเลียมด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ก่อนและหลังดูดซับแก๊ส คำนวณพลังงานการดูดซับ ระยะการดูดซับและการถ่ายโอนประจุ พบว่าท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะลูมิเนียมและแกลเลียมตรงตำแหน่งไนโตรเจนจะเกิดการดูดซับได้ดีกว่าการเติมตรงตำแหน่งโบรอน การดูดซับในแนวตั้งฉากกับแกนท่อดีกว่าขนานกับแกนท่อ โดยระยะดูดซับจะอยู่ในช่วง 2.0-2.5 อังสตรอม การศึกษาแถบพลังงาน การถ่ายโอนประจุและพลังงานการดูดซับชี้ให้เห็นว่าเป็นกระบวนการดูดซับเป็นแบบทางกายภาพ โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะตอมอะลูมิเนียมแสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับไฮยาโนเจนคลอไรด์ที่ท่อนานาโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะตอมอะลูมิเนียม (Movlaroooy & Fadradi, *et al.*, 2018)

การศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) ของการดูดซับไฮยาโนเจนคลอไรด์ (CNCl) ที่ท่อนานาโบรอนไนไตรด์แบบดั้งเดิมขนาด (8, 0) และ (10, 0) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ โดยการศึกษาที่ทฤษฎี B3LYP 6-31G* ของทฤษฎี เมื่อเทียบกับท่อนานาคาร์บอน (8,0) ท่อนานาโบรอนไนไตรด์สามารถดูดซับไฮยาโนเจนคลอไรด์ได้และมีค่าพลังงานการดูดซับประมาณ -0.22 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดการเปลี่ยนแปลงแถบพลังงาน-9.31% ผลการอภิปรายแสดงให้เห็นว่าความยาวและเส้นผ่าศูนย์กลางไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับอย่างมีนัยสำคัญ ในทางตรงกันข้ามท่อนานาคาร์บอนไนไตรด์ที่มีการเติมแกลเลียม พบว่าท่อนานาโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะลูมิเนียมมีการเปลี่ยนแปลงแถบพลังงานประมาณ 21.44% และค่าพลังงานการดูดซับของ -1.01 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นท่อนานาโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะลูมิเนียมสามารถทำเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจจับไฮยาโนเจนคลอไรด์ได้ การดูดซับไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานาโบรอนไนไตรด์แสดงดังภาพที่ 2.16 (Soltani, 2014)



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์และความหนาแน่นสถานะ (Soltani, 2014)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยเรื่องการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะทรานซิชันได้ดำเนินการตามลำดับ ดังนี้

1. เครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ
2. โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ
3. แบบจำลองโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษา
4. ขั้นตอนในการคำนวณ

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ

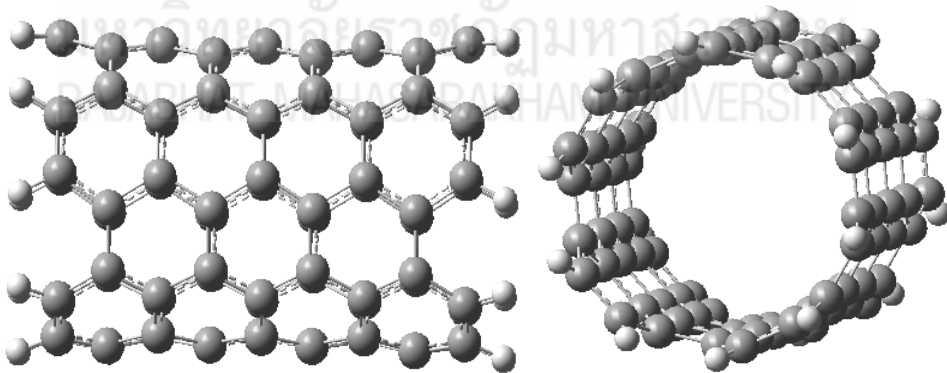
การค้นหาโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับโมเลกุลแก๊สไนตริกออกไซด์หรือไนโตรเจนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์โดยการศึกษาโครงสร้างที่เสถียร สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ใช้คอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลระบบ Window XP และ Server ระบบ Linux

3.2 โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ

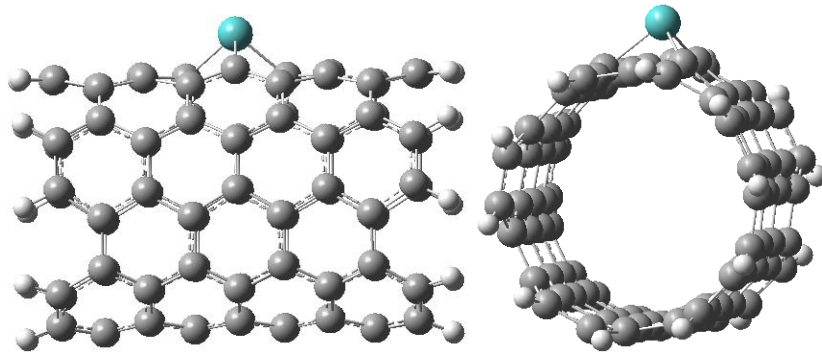
เตรียมโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับโมเลกุลแก๊สไนตริกออกไซด์หรือไนโตรเจนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ โดยโปรแกรม Gauss View 3.0 เมื่อเตรียมโครงสร้างเสร็จ ป้อนทฤษฎีเพื่อคำนวณโครงสร้างด้วยโปรแกรม Gaussian 09 (Frisch, et al., 2009) ซึ่งเปลี่ยนระบบ Unit ให้เป็น DOS ด้วยโปรแกรม Ultra Edit 32 เพื่อส่งเข้าคำนวณโดยระบบปฏิบัติการ โดยส่งผ่านโปรแกรม Secure shell (SSH) หลังจากคำนวณเสร็จนำข้อมูลที่ได้มาจับโครงสร้างและคำนวณ HOMO-LUMO ด้วยโปรแกรม Molekel 4.3 (Flükiger, et al., 2000) และวิเคราะห์ความหนาแน่นสถานะด้วยโปรแกรม GaussSum (O'Boyle, 2008)

3.3 แบบจำลองโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษา

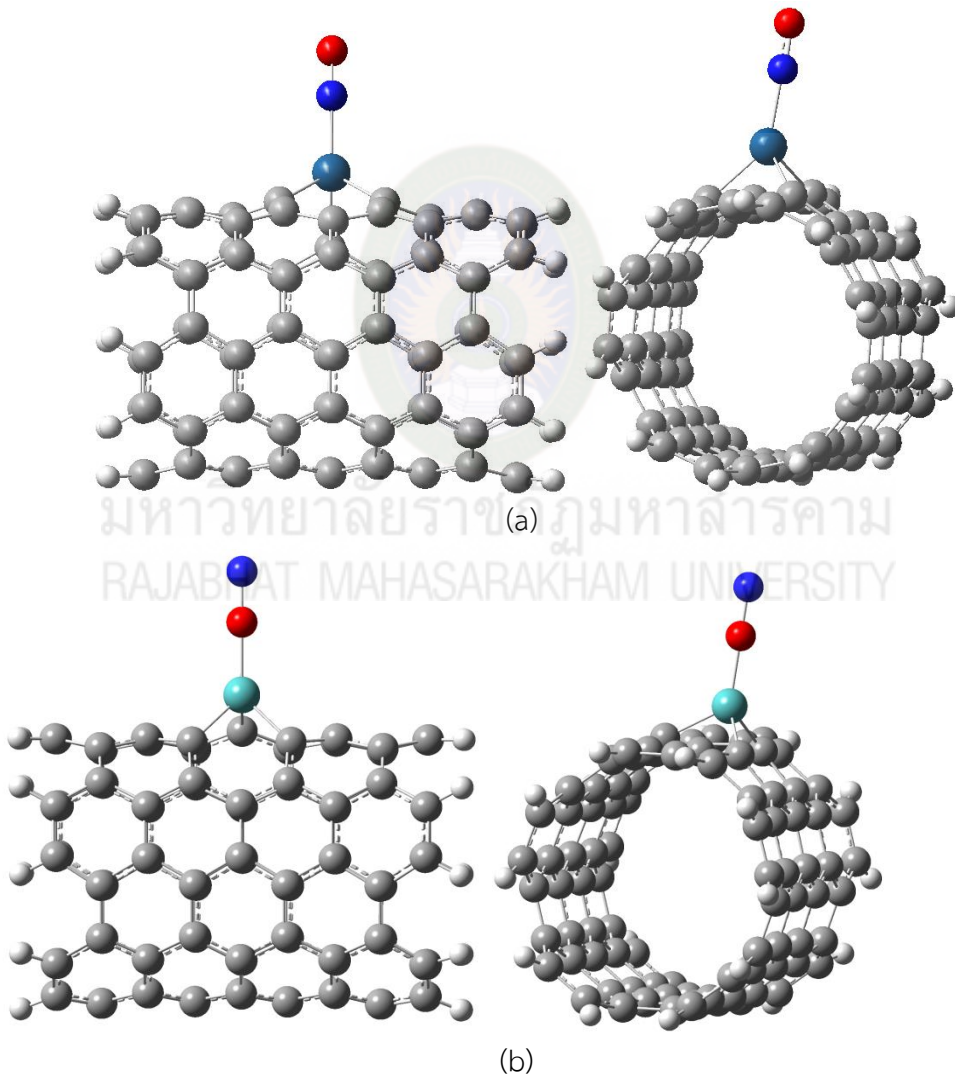
แบบจำลองทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (SWCNT) ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 90 อะตอมและไฮโดรเจนทั้งหมด 20 อะตอม แสดงดังภาพที่ 3.1 แบบจำลองทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (TM-SWCNT) แสดงดังภาพที่ 3.2 แบบจำลองทางโครงสร้างของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันโดยอะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจนเข้าหาท่อ แสดงดังภาพที่ 3.3 (ก) และ (ข) ตามลำดับ โดยอะตอมสีน้ำเงินคือไนโตรเจนและสีแดงคือออกซิเจน ซึ่งผู้วิจัยออกแบบโครงสร้างของการดูดซับทั้งหมด 10 ระบบคือ การดูดซับไนตริกออกไซด์โดยอะตอมของไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (NO/SWCNT) การดูดซับไนตริกออกไซด์โดยอะตอมของไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมออสเมียม (NO/Os-SWCNT) อิริเดียม (NO/Ir-SWCNT) แพลทินัม (NO/Pt-SWCNT) ทองคำ (NO/Au-SWCNT) การดูดซับไนตริกออกไซด์โดยอะตอมของออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (NO/SWCNT), การดูดซับไนตริกออกไซด์โดยอะตอมของออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมออสเมียม (NO/Os-SWCNT) อิริเดียม (NO/Ir-SWCNT) แพลทินัม (NO/Pt-SWCNT) และทองคำ NO/Au-SWCNT



ภาพที่ 3.1 แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)

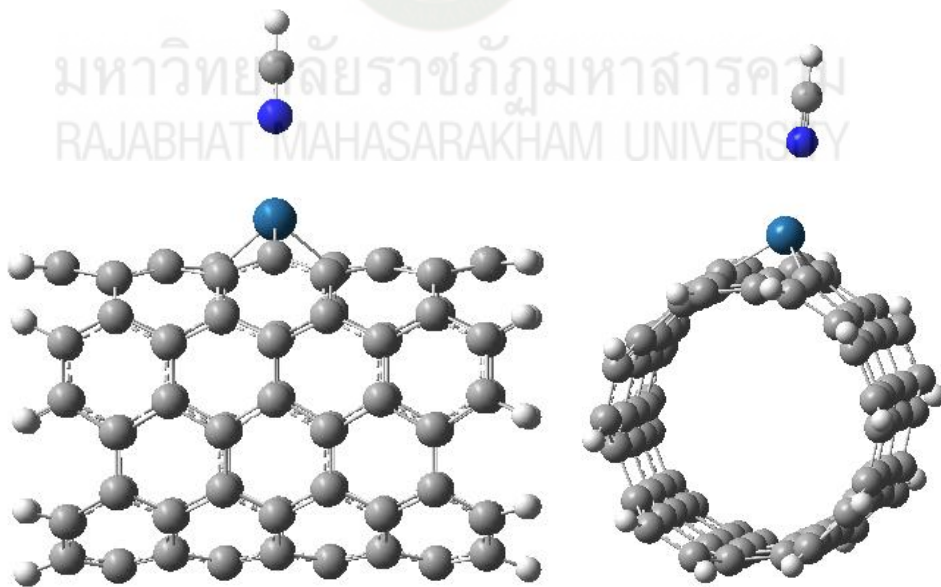


ภาพที่ 3.2 แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)

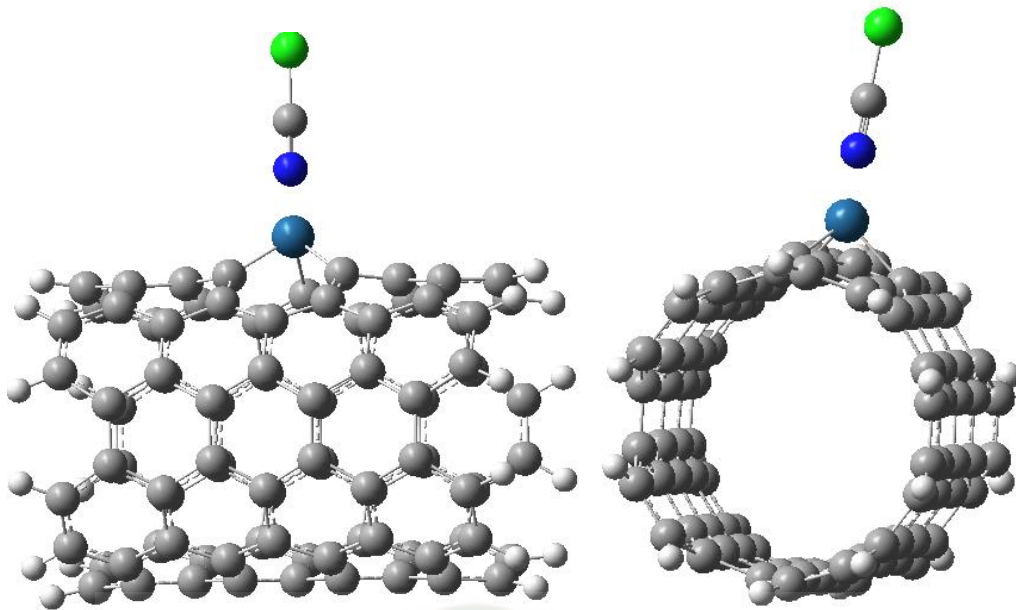


ภาพที่ 3.3 แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)

แบบจำลองทางโครงสร้างของการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันโดยซึ่อะตอมของไนโตรเจนเข้าหาท่อ แสดงดังภาพที่ 3.4 และแบบจำลองทางโครงสร้างของการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันโดยซึ่อะตอมของไนโตรเจนเข้าหาท่อ แสดงดังภาพที่ 3.5 โดยอะตอมสีน้ำเงินคือไนโตรเจน อะตอมสีเขียวคือคลอรีน อะตอมสีเทาคือคาร์บอนและอะตอมสีขาวคือไฮโดรเจน โดยผู้วิจัยได้ออกแบบโครงสร้างของการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์ทั้งหมด 20 ระบบ คือการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (HCN/SWCNT) การดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมวาเนเดียม (HCN/V-SWCNT) ไนโอเบียม (HCN/Nb-SWCNT) แทนทาลัม (HCN/Ta-SWCNT) โครเมียม (HCN/Cr-SWCNT) โมลิบดีนัม (HCN/Mo-SWCNT) ทังสแตน (HCN/W-SWCNT) แมงกานีส (HCN/Mn-SWCNT) เทคนีเซียม (HCN/Tc-SWCNT) และรีเนียม (HCN/Re-SWCNT) การดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (CNCl/SWCNT) การดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมวาเนเดียม (CNCl/V-SWCNT) ไนโอเบียม (CNCl/Nb-SWCNT) แทนทาลัม (CNCl/Ta-SWCNT) โครเมียม (CNCl/Cr-SWCNT) โมลิบดีนัม (CNCl/Mo-SWCNT) ทังสแตน (CNCl/W-SWCNT) แมงกานีส (CNCl/Mn-SWCNT) เทคนีเซียม (CNCl/Tc-SWCNT) และรีเนียม (CNCl/Re-SWCNT)



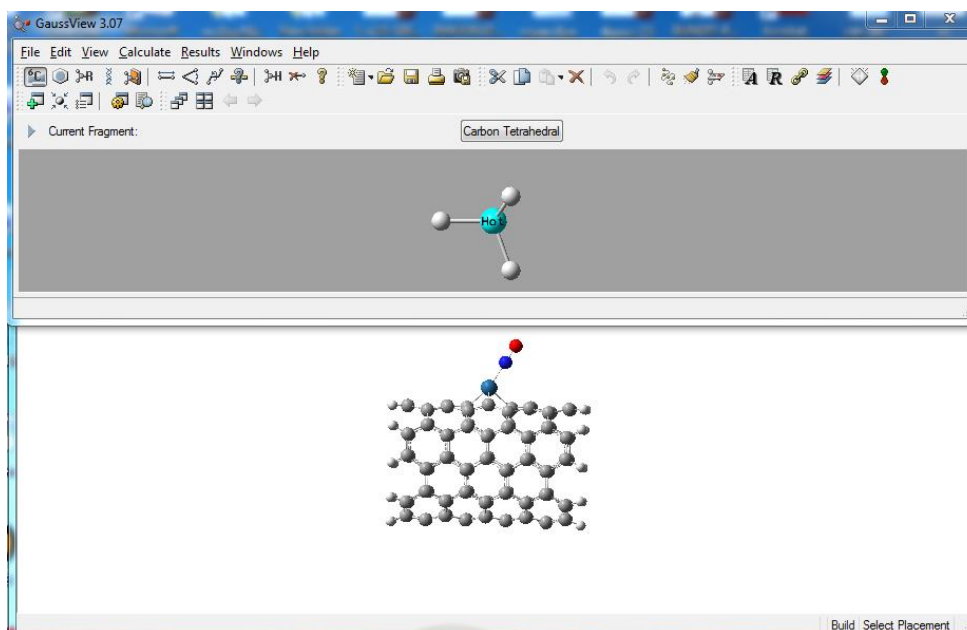
ภาพที่ 3.4 แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)



ภาพที่ 3.5 แบบจำลองโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)

3.4 ขั้นตอนในการคำนวณ

3.4.1 ใช้โปรแกรม Gauss View 3.0 ในการสร้างโครงสร้างโมเลกุลเบื้องต้นของสารประกอบที่ต้องการศึกษา พร้อมทั้งกำหนดวิธีในการคำนวณ ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) โดยคลิกเลือกที่เมนู Calculation ---> Gaussian---> Job type เลือก Optimization ---> Method เลือกทฤษฎี DFT วิธี B3LYP ที่ระดับ Basis set LanL2DZ (Becke, 1988; Becke, 1993; Lee, 1988, Hay, 1985; Wadt, 1985) ใส่ Link 0 และ Keywords ตามวิธีการคำนวณที่ต้องการ ดังภาพที่ 3.6 หลังจากตั้งค่าการคำนวณเสร็จไปที่เมนู Submit และ Saveไฟล์



ภาพที่ 3.6 โปรแกรม Gauss view 3.0 ที่ใช้ในการเตรียมโครงสร้าง (ที่มา: ภาพโดยโปรแกรม Gauss View 3.0)

3.4.2 เข้าสู่โปรแกรม UltraEdit 32 เพื่อเปลี่ยนข้อมูลจาก DOS ไปเป็น UNIX เพื่อที่จะนำไปคำนวณในโปรแกรม Gaussian 09

3.4.3 นำไฟล์ที่เตรียมได้ มาเข้าโปรแกรม SSH เพื่อทำการถ่ายโอนไฟล์ไปสู่ระบบ เพื่อคำนวณค่าพลังงานของโครงสร้าง

3.4.4 นำผลที่ได้จากการคำนวณมาแสดงในโปรแกรม Ultra Edit 32 เพื่อตรวจสอบว่ามีความผิดพลาดเกิดขึ้นหรือไม่

3.4.5 ค่าพลังงานการดูดซับ (E_{ads}) ที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีการทางทฤษฎี

3.4.6 ค่าคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic property) ได้แก่ พลังงาน HOMO พลังงาน LUMO และ แถบพลังงาน (E_{gap})

3.4.7 ใช้โปรแกรม GaussSum ในการคำนวณหา Density of state (DOS)

3.4.8 ค่าอนุประจุ NBO ด้วยโปรแกรม NBO 5.0 ที่ติดตั้งอยู่ในโปรแกรม GAUSSIAN 09 เพื่อวิเคราะห์การถ่ายโอนประจุบางส่วน (Partial charge transfer, PCT) ซึ่งค่า PCT หาได้จากการนำประจุรวมของแก๊สก่อนการคำนวณ NBO ลบด้วยประจุรวมของแก๊สหลังการคำนวณ

3.4.9 สร้างภาพกราฟิกต่างๆ และการกระจายตัวของอิเล็กตรอน (Electron distribution) จากข้อมูลที่ได้โดยใช้โปรแกรม MOLEKEL 4.3

3.4.8 คำนวณการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานการดูดซับ (E_{ads}) ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนดั่งสมการ

$$E_{ads} = E_{gas/SWCNT} - E_{SWCNT} - E_{gas} \quad (3.1)$$

เมื่อ E_{ads} = พลังงานการดูดซับ
 $E_{gas/SWCNT}$ = พลังงานทั้งหมดของแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน
 E_{SWCNT} = พลังงานทั้งหมดของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน
 E_{gas} = พลังงานทั้งหมดของแก๊ส



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
 RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความสามารถในการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถนำไปเป็นวัสดุสำหรับตรวจจับหรือกักแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ได้ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory : DFT) ที่ระดับB3LYP/LanL2DZ ของทฤษฎี ซึ่งได้ผลการศึกษางานวิจัยปรากฏดังนี้

4.1 สมบัติทางโครงสร้าง พลังงานการดูดซับและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

4.1.1 สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

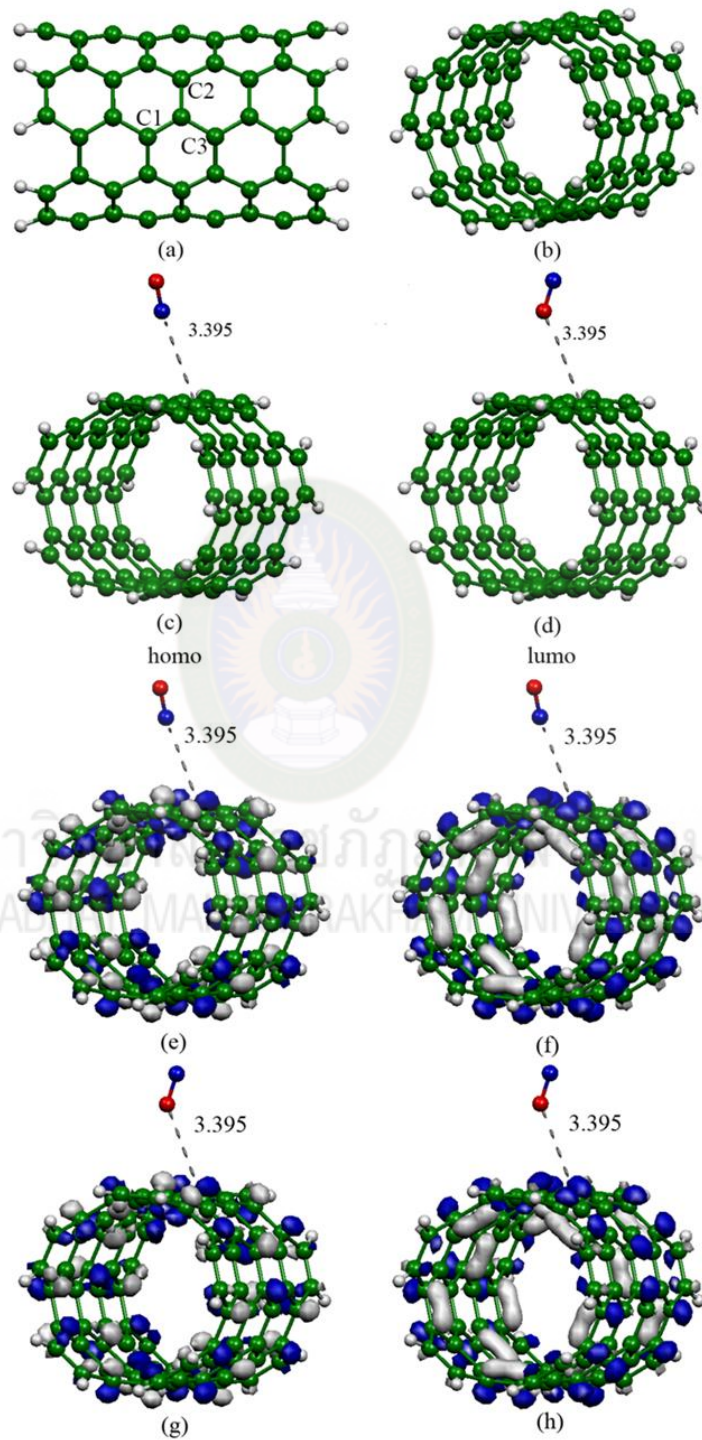
ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 90 อะตอมและไฮโดรเจนทั้งหมด 20 อะตอม และท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 89 อะตอมและไฮโดรเจนทั้งหมด 20 อะตอม และโลหะแทรนซิชัน 1 อะตอม โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 4.1 และโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ตำแหน่งคาร์บอนแสดงดังภาพที่ 4.1 อธิบายได้ว่าเมื่อเปรียบเทียบมุมพันธะและความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมพบวก่อนและหลังดูดซับโครงสร้างต่างจากเดิมเล็กน้อย สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน การเติมออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำทำให้ความยาวพันธะยาวขึ้นและมุมพันธะแคบลงเนื่องจากขนาดอะตอมของออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ ใหญ่กว่าอะตอมคาร์บอนทำให้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะนูนขึ้นคล้ายโครงสร้างพีระมิด จึงทำให้ตำแหน่งที่มีการเติมโลหะมีพื้นผิวที่สูงขึ้นและเป็นบริเวณที่ไม่เสถียร มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Active site) ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ตรงบริเวณที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

โครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติม ออสเมียม อิรีเดียม แพลทินัมและทองคำแสดงดังภาพที่ 4.2 สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมอะตอมของออสเมียม อิรีเดียม แพลทินัม และทองคำ แสดงดังตารางที่ 4.1 จากตารางสามารถอธิบายได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมมีความยาวพันธะตรงตำแหน่ง C1-C2, C2-C3 และ C3-C1 เท่ากับ 1.425, 1.455 และ 1.425 อังสตรอมตามลำดับ มุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมตรงตำแหน่ง C1-C-C2, C2-C-C3 และ C3-C-C1 มีค่าเท่ากับ 118.3, 118.3 และ 119.5 องศา ตามลำดับในขณะที่ความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหั่นด้านไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนระหว่างออสเมียมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1-Os, C2-Os, C3-Os เท่ากับ 1.966, 2.021 และ 1.968 อังสตรอมมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของออสเมียม ตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1-Os-C2, C2-Os-C3 และ C3-Os-C1 มีค่าเท่ากับ 86.6, 87.9 และ 89.3 องศา ตามลำดับ ความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหั่นด้านไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนระหว่างอิรีเดียมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1-Ir, C2-Ir, C3-Ir เท่ากับ 1.934, 2.038 และ 1.967 Å มุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของอิรีเดียมตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1-Ir-C2, C2-Ir-C3 และ C3-Ir-C1 มีค่าเท่ากับ 85.2, 87.3 และ 87.3 องศา ตามลำดับ ความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหั่นไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนระหว่างอะตอมของแพลทินัมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1-Pt, C2-Pt, C3-Pt เท่ากับ 1.983, 2.051 และ 1.987 อังสตรอมมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของแพลทินัมตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1-Pt-C2, C2-Pt-C3 และ C3-Pt-C1 มีค่าเท่ากับ 86.1, 85.9 และ 87.7 องศา ตามลำดับ และความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหั่นไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนระหว่างทองคำกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1-Au, C2-Au, C3-Au เท่ากับ 2.065, 2.028 และ 2.124 อังสตรอมมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของทองคำตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1-Au-C2, C2-Au-C3 และ C3-Au-C1 มีค่าเท่ากับ 82.0, 82.0 และ 85.5 องศา ตามลำดับ

เมื่อศึกษาโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนโดยการหั่นอะตอมออกซิเจนเข้าหาโลหะแทรนซิชันได้ผลดังนี้ ความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหั่นด้านออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนระหว่างออสเมียมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1-Os, C2-Os และ C3-Os เท่ากับ 1.914, 2.000 และ 1.914 อังสตรอมตามลำดับ มุมพันธะของ

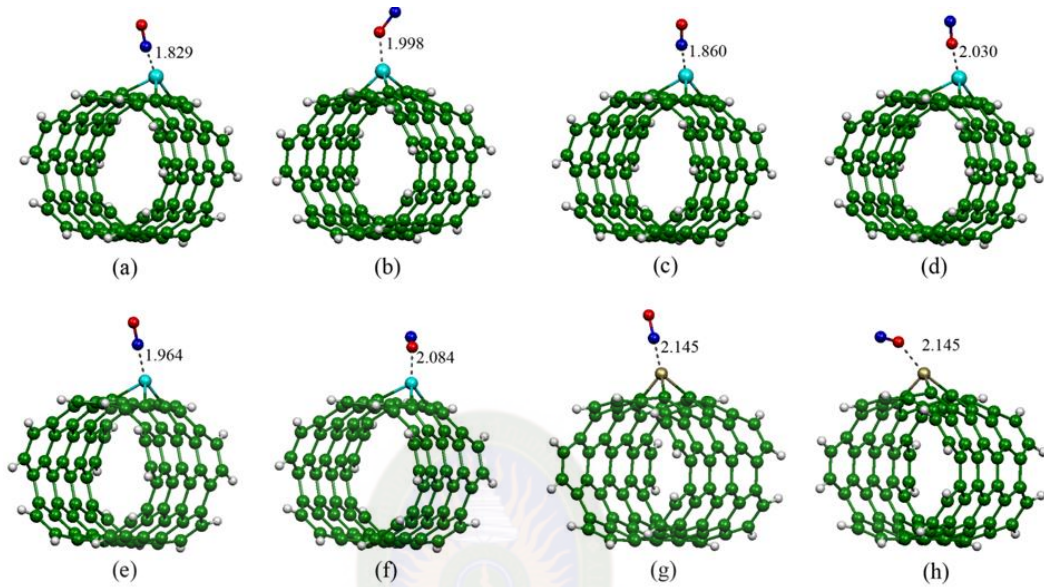
ท่อนานาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของออสเมียม ตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1–Os–C2, C2–Os–C3 และ C3–Os–C1 มีค่าเท่ากับ 87.5, 87.5 และ 91.0 องศา ตามลำดับ ความยาวพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหันด้านออกซิเจนเข้าหาท่อนานาโนคาร์บอนระหว่างอิริเดียมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1–Ir, C2–Ir, C3–Ir เท่ากับ 1.918, 2.014 และ 1.946 องศา มุมพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของอิริเดียมตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1–Ir–C2, C2–Ir–C3 และ C3–Ir–C1 มีค่าเท่ากับ 87.4, 87.5 และ 91.0 องศา ตามลำดับ และความยาวพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหันด้านออกซิเจนเข้าหาท่อนานาโนคาร์บอนระหว่างอะตอมของแพลทินัมกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1–Pt, C2–Pt, C3–Pt เท่ากับ 1.982, 1.980 และ 2.020 องศา มุมพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของแพลทินัมตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1–Pt–C2, C2–Pt–C3 และ C3–Pt–C1 มีค่าเท่ากับ 86.7, 88.4 และ 89.0 องศา ตามลำดับ และความยาวพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยการหันด้านออกซิเจนเข้าหาท่อนานาโนคาร์บอนระหว่างทองคำกับอะตอมคาร์บอนตรงตำแหน่ง C1–Au, C2–Au, C3–Au เท่ากับ 2.065, 2.028 และ 2.124 องศา มุมพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของทองคำตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1–Au–C2, C2–Au–C3 และ C3–Au–C1 มีค่าเท่ากับ 92.4, 85.5 และ 90.0 องศา ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบมุมพันธะและความยาวพันธะของท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้แก่ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ ก่อนและหลังดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์พบว่าความยาวพันธะและมุมพันธะตรงตำแหน่งที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์มีความยาวพันธะที่ยาวขึ้นและมุมพันธะแคบลงอย่างชัดเจน จากการศึกษาระยะยึดจับที่ใกล้ที่สุดระหว่างแก๊สไนตริกออกไซด์กับท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้แก่ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ พบว่าสำหรับระบบ $\underline{\text{NO}}/\text{SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Os-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Ir-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Pt-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Au-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Os-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Ir-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Pt-SWCNT}$ และ $\underline{\text{NO}}/\text{Au-SWCNT}$ มีค่าเท่ากับ 3.395, 1.829, 1.860, 1.964, 2.145, 3.395, 1.998, 2.030, 2.084 และ 2.145 องศา ตามลำดับ แสดงว่าเกิดการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ทางกายภาพ การศึกษาความยาวพันธะระหว่างอะตอมไนโตรเจน – ออกซิเจน (N – O) ที่ดูดซับบนท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันพบว่าสำหรับระบบ $\underline{\text{NO}}/\text{SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Os-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Ir-SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Pt-SWCNT}$ และ $\underline{\text{NO}}/\text{Au-SWCNT}$ มีค่าเท่ากับ 1.198, 1.224, 1.220, 1.234 และ 1.237 ตามลำดับและระบบ $\underline{\text{NO}}/\text{SWCNT}$, $\underline{\text{NO}}/\text{Os-SWCNT}$

SWCNT, NO/Ir-SWCNT, NO/Pt-SWCNT และ NO/Au-SWCNT มีค่าเท่ากับ 1.198, 1.331, 1.237, 1.300 และ 1.237 อังสตรอมตามลำดับ



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ (a) ด้านข้างของ SWCNT, (b) ด้านหน้าของ SWCNT, (c) NO/SWCNT, (d)

NO/SWCNT, (e) – (h) การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัลของการดูดซับไนตริกออกไซด์บน
ท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม ระยะดูดซับหน่วยเป็นอังสตรอม



ภาพที่ 4.2 โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (a) NO/Os-SWCNT, (b) NO/Os-SWCNT, (c) NO/Ir-SWCNT, (d) NO/Ir-SWCNT, (e) NO/Pt-SWCNT, (f) NO/Pt-SWCNT, (g) NO/Au-SWCNT และ (h) NO/Au-SWCNT ระยะดูดซับหน่วยเป็นอังสตรอม

ตารางที่ 4.1

สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ที่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

ระบบ	พันธะ	ความยาวพันธะ	พันธะ	มุม	AD	ระยะ
						N-O
NO/SWCNT	C1-C	1.425	C1-C-C2	118.3	3.395	1.198
	C2-C	1.455	C2-C-C3	118.3		
	C3-C	1.425	C3-C-C1	119.5		
NO/Os-SWCNT	Os-C1	1.966	C1-Os-C2	86.6	1.829	1.224
	Os-C2	2.021	C2-Os-C3	87.9		
	Os-C3	1.968	C3-Os-C1	89.3		
NO/Ir-SWCNT	Ir-C1	1.934	C1-Ir-C2	85.2	1.860	1.220
	Ir-C2	2.038	C2-Ir-C3	87.3		
	Ir-C3	1.967	C3-Ir-C1	87.3		
NO/Pt-SWCNT	Pt-C1	1.983	C1-Pt-C2	86.1	1.964	1.234
	Pt-C2	2.051	C2-Pt-C3	85.9		
	Pt-C3	1.987	C3-Pt-C1	87.7		
NO/Au-SWCNT	Au-C1	2.065	C1-Au-C2	82.0	1.873	1.237
	Au-C2	2.028	C2-Au-C3	82.0		
	Au-C3	2.124	C3-Au-C1	85.5		
NO/SWCNT	C1-C2	1.425	C1-C-C2	118.3	3.395	1.198
	C2-C3	1.455	C2-C-C3	118.3		
	C3-C1	1.425	C3-C-C1	119.5		
NO/Os-SWCNT	Os-C1	1.914	C1-Os-C2	87.5	1.998	1.331
	Os-C2	2.000	C2-Os-C3	87.5		
	Os-C3	1.914	C3-Os-C1	91.0		
NO/Ir-SWCNT	Ir-C1	1.918	C1-Ir-C2	87.4	2.030	1.237
	Ir-C2	2.014	C2-Ir-C3	87.5		
	Ir-C3	1.946	C3-Ir-C1	91.0		
NO/Pt-SWCNT	Pt-C1	1.982	C1-Pt-C2	86.7	2.084	1.300
	Pt-C2	1.980	C2-Pt-C3	88.4		
	Pt-C3	2.020	C3-Pt-C1	89.0		
NO/Au-SWCNT	Au-C1	2.065	C1-Au-C2	92.4	2.145	1.237
	Au-C2	2.028	C2-Au-C3	85.5		
	Au-C3	2.124	C3-Au-C1	90.0		

4.1.2 พลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้แก่ ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ

พลังงานการดูดซับ (E_{ads}) ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้แก่ ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ แสดงในตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมโดยซึ่อะตอมไนโตรเจนเข้าหาท่อเป็นแบบคายความร้อนมีค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -1.275 กิโลแคลอรี/โมล พลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ โดยซึ่อะตอมไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเท่ากับ -57.618 , -36.779 , -35.828 และ -33.982 กิโลแคลอรี/โมล ตามลำดับ การดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมโดยการซึ่อะตอมออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอน มีค่าเท่ากับ -0.120 กิโลแคลอรี/โมล พลังงานการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ โดยซึ่อะตอมออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอน มีค่าเท่ากับ -32.516 , -2.272 , -21.123 และ -33.982 กิโลแคลอรี/โมล สามารถสรุปได้ว่าการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของออสเมียมสามารถดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ได้ดีกว่าการเติมอิริเดียม แพลทินัมและทองคำ นอกจากนี้ยังพบว่า การซึ่อะตอมของไนโตรเจนของแก๊สไนตริกออกไซด์เข้าหาท่อดูดซับได้ดีกว่าการซึ่อะตอมของออกซิเจน ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมอะตอมของออสเมียมโดยการหันด้านไนโตรเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอนจึงเหมาะสมที่จะนำมาพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับการดูดซับหรือกักเก็บแก๊สไนตริกออกไซด์

ตารางที่ 4.2

พลังงานของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน

ระบบ	E_{ads} (กิโลแคลอรี/โมล)
NO/SWCNT	-1.28
NO/Os-SWCNT	-57.62
NO/Ir-SWCNT	-36.78
NO/Pt-SWCNT	-35.83
NO/Au-SWCNT	-33.98
NQ/SWCNT	-0.12
NQ/Os-SWCNT	-32.52
NQ/Ir-SWCNT	-2.27
NQ/Pt-SWCNT	-21.12
NQ/Au-SWCNT	2.22

4.1.3 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

ได้ทำการศึกษาพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest occupied molecular orbital, E_{HOMO}) และพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, E_{LUMO}) แลพลังงาน (E_{gap}) และการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่มีและไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะทรานซิชันระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และแถบพลังงานของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน แสดงดังตารางที่ 4.3 การดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมโดยชื่อย่อของไนโตรเจนเข้าหาที่มีค่า E_{HOMO} และ E_{LUMO} เท่ากับ -4.381 และ -3.483 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับและมีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 0.898 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับโครงสร้างที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ โดยชื่อย่อไนโตรเจนเข้าหา พบว่ามีค่า E_{HOMO} เท่ากับ -4.381, -4.463, -4.490 และ -4.408 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีค่า E_{LUMO} เท่ากับ -3.319, -3.401, -3.456 และ -3.429 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แถบพลังงานของการดูดซับแก๊สไน

ตริกออกไซด์โดยชื้ออะตอมไนโตรเจนเข้าหาท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ เท่ากับ 1.061, 1.115, 1.034 และ 1.252 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ การดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมโดยชื้ออะตอมของออกซิเจนเข้าหาท่อนมีค่า E_{HOMO} และ E_{LUMO} เท่ากับ -4.381 และ -3.483 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับและมีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 0.898 อิเล็กตรอนโวลต์ โครงสร้างของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ โดยชื้ออะตอมออกซิเจนเข้าหาท่อนพบว่า มีค่า E_{HOMO} เท่ากับ -4.544, -4.463, -4.463 และ -4.408 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีค่า E_{LUMO} เท่ากับ -3.782, -3.402, -3.538 และ -3.429 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แถบพลังงานของโครงสร้างที่มีดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยชื้ออะตอมออกซิเจนเข้าหาท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ เท่ากับ 0.762, 1.061, 0.9252 และ 0.980 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ ดังนั้นการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ ทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของท่อนานาโนคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากมีค่าแถบพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม แสดงให้เห็นว่าการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์มีผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนานาโนคาร์บอนอย่างชัดเจน

พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่พลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่และแถบพลังงานของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

ระบบ	$E_{\text{HOMO}}(\text{au})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{au})$	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$
<u>NO</u> /SWCNT	-0.161	-0.128	-4.381	-3.483	0.898
<u>NO</u> /Os-SWCNT	-0.161	-0.122	-4.381	-3.319	1.061
<u>NO</u> /Ir-SWCNT	-0.176	-0.126	-4.463	-3.401	1.115
<u>NO</u> /Pt-SWCNT	-0.165	-0.127	-4.489	-3.456	1.034
<u>NO</u> /Au-SWCNT	-0.176	-0.130	-4.408	-3.429	1.252
<u>NQ</u> /SWCNT	-0.161	-0.128	-4.381	-3.483	0.898
<u>NQ</u> /Os-SWCNT	-0.167	-0.139	-4.544	-3.783	0.762
<u>NQ</u> /Ir-SWCNT	-0.164	-0.125	-4.463	-3.402	1.061
<u>NQ</u> /Pt-SWCNT	-0.164	-0.130	-4.463	-3.538	0.925
<u>NQ</u> /Au-SWCNT	-0.162	-0.126	-4.408	-3.429	0.980

4.1.4 ประจุและการถ่ายโอนประจุบางส่วน

การศึกษาประจุของอะตอมของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันและการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ และการถ่ายโอนประจุ (partial charge transfer, PCT) ระหว่างแก๊สไนตริกออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม และท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันแสดงในตารางที่ 4.4 จากข้อมูลของการคำนวณ natural bond orbital charge (NBO) พบว่าประจุของการศึกษาการถ่ายโอนประจุระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและแก๊สไนตริกออกไซด์ พบว่าระบบ NO/SWCNT, NO/Os-SWCNT, NO/Ir-SWCNT, NO/Pt-SWCNT, NO/Au-SWCNT, NQ/SWCNT, NQ/Os-SWCNT, NQ/Ir-SWCNT, NQ/Pt-SWCNT และ NQ/Au-SWCNT มีค่าเท่ากับ 0.002, -0.133, -0.127, -0.265, -0.231, 0.002, -0.456, -0.212, -0.449 และ -0.231 อิเล็กตรอน แสดงให้เห็นว่าระบบที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมเกิดการถ่ายโอนประจุจากแก๊สไปยังท่อและการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเกิดการถ่ายโอนประจุจากท่อนาโนคาร์บอนไปยังแก๊สไนตริกออกไซด์

ตารางที่ 4.4

การถ่ายโอนประจุ (PCT) ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันที่มีการการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์และการถ่ายโอนประจุ (PCT)

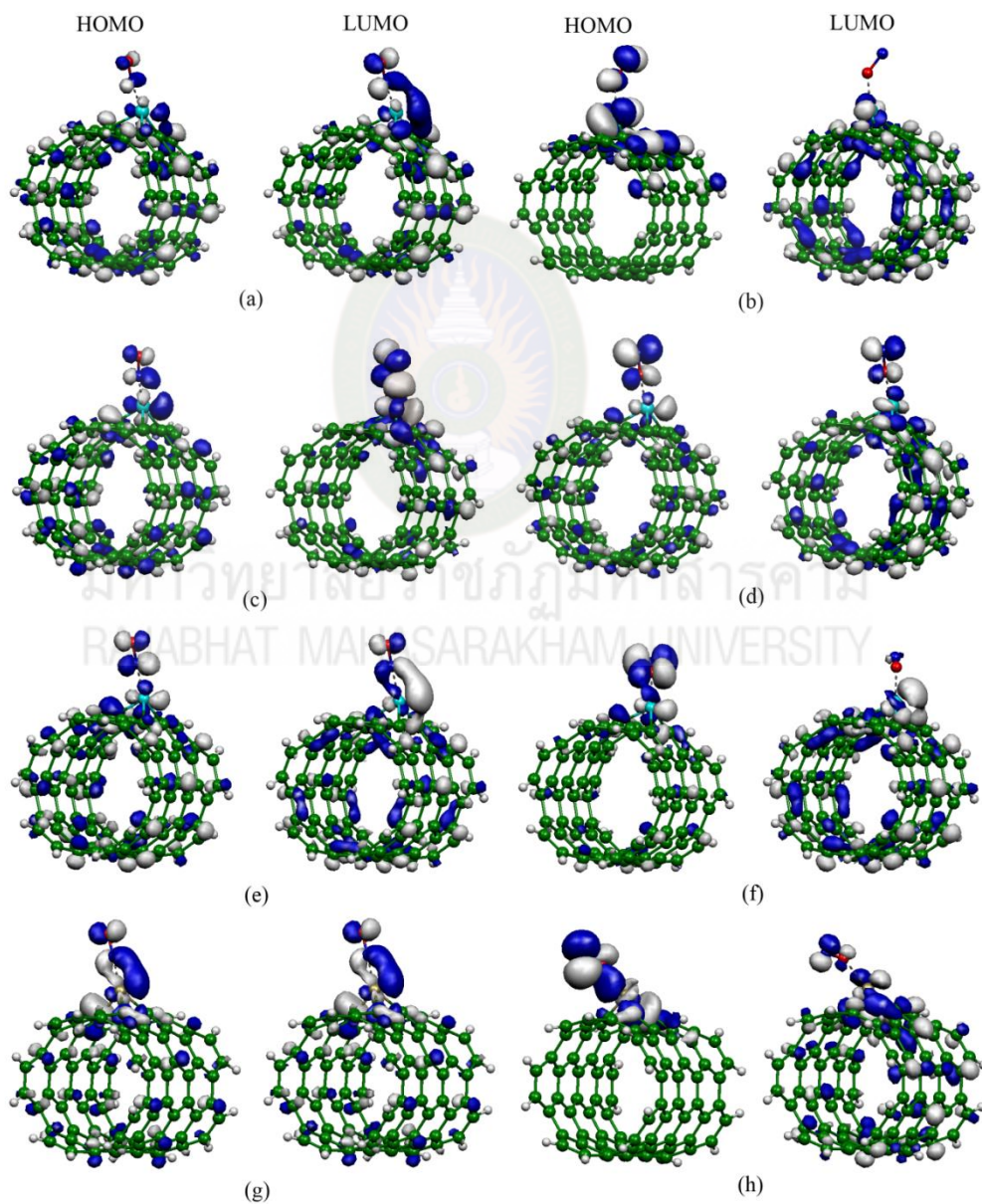
ระบบ	PCT (อิเล็กตรอน)
<u>NO</u> /SWCNT	0.002
<u>NO</u> /Os-SWCNT	-0.133
<u>NO</u> /Ir-SWCNT	-0.127
<u>NO</u> /Pt-SWCNT	-0.265
<u>NO</u> /Au-SWCNT	-0.231
<u>NQ</u> /SWCNT	0.002
<u>NQ</u> / Os-SWCNT	-0.456
<u>NQ</u> /Ir-SWCNT	-0.212
<u>NQ</u> /Pt-SWCNT	-0.449
<u>NQ</u> /Au-SWCNT	-0.231

4.1.5 การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของการพล็อตตำแหน่งสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecular orbital, HOMO) และตำแหน่งต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมที่มีการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์จะแสดงดังภาพที่ 4.1 จากภาพสามารถอธิบายได้ว่าการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่จะกระจายอยู่รอบๆ ท่อ ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมจึงไม่เหมาะที่จะใช้สำหรับดูดซับแก๊สเนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมไม่มีตำแหน่งที่มีความว่องไวที่ชัดเจน

การพล็อตตำแหน่งสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และตำแหน่งต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้แก่ ออสเมียม อิริเดียม แพลทินัม และทองคำ จะแสดงดังภาพที่ 4.4 จากภาพสามารถอธิบายได้ว่าการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียม อิริเดียม แพลทินัมและทองคำ พบว่า

ออร์บิทัลจะมีอิเล็กตรอนกระจายตัวตรงบริเวณที่อนุโนคาร์บอนและกระจายตัวตรงตำแหน่งที่มีการเติมโลหะอย่างชัดเจน ดังนั้นบริเวณดังกล่าวจึงเหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีความเสถียรต่ำและมีความว่องไวต่อโมเลกุลสูง นอกจากนี้ยังพบว่าบางระบบพบการกระจายตัวของอิเล็กตรอนรอบแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วย

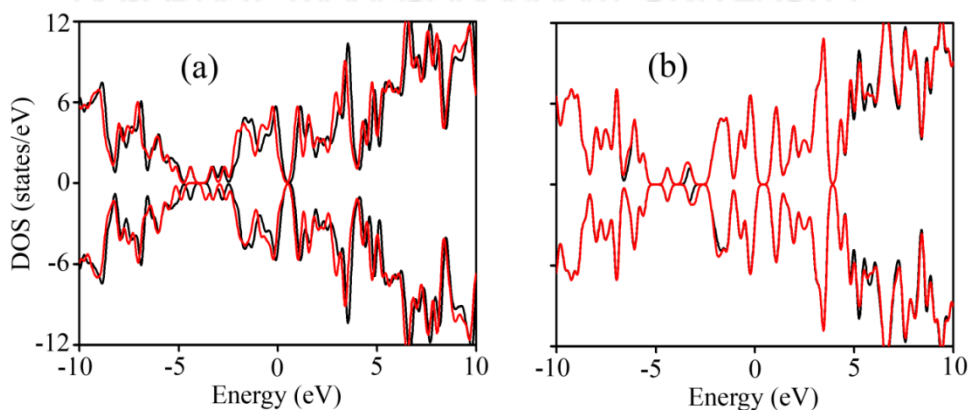


ภาพที่ 4.3 การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และ

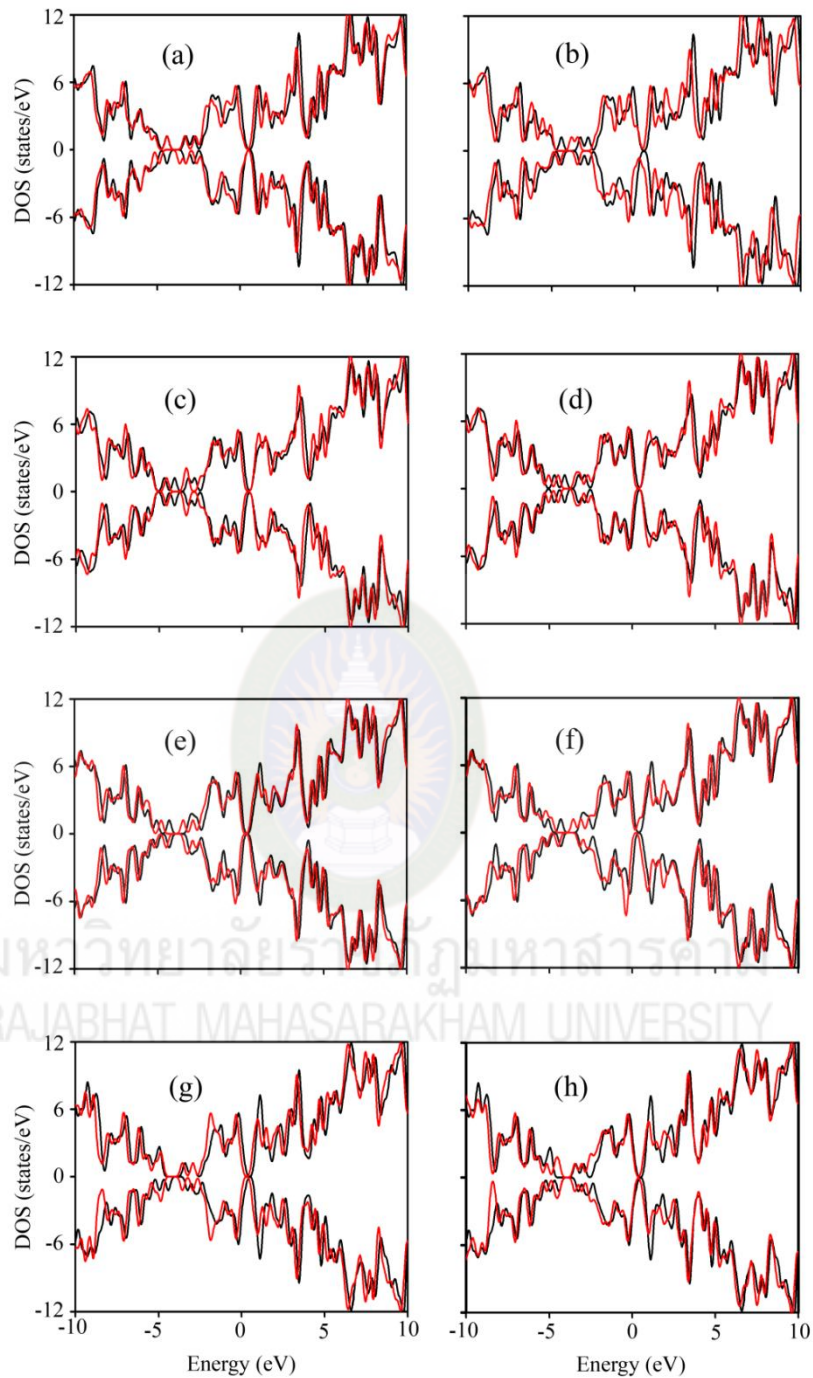
การกระจายตัวของออบิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) NO/Os-SWCNT , (b) NO/Os-SWCNT , (c) NO/Ir-SWCNT , (d) NO/Ir-SWCNT , (e) NO/Pt-SWCNT , (f) NO/Pt-SWCNT , (g) NO/Au-SWCNT และ (h) NO/Au-SWCNT

4.1.6 ความหนาแน่นสถานะ

ได้ทำการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของความหนาแน่นสถานะ (Density of state, DOS) ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน อธิบายได้ว่าการดูดซับไนตริกออกไซด์มีผลเล็กน้อยต่อความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม เนื่องจากความหนาแน่นสถานะก่อนและหลังการดูดซับไนตริกออกไซด์แตกต่างกันน้อยมาก ดังภาพที่ 4.4 และความหนาแน่นสถานะของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชันแตกต่างจากก่อนดูดซับอย่างชัดเจนคือเกิดการเลื่อนตำแหน่งตรงบริเวณแถบพลัง ดังนั้นการดูดซับไนตริกออกไซด์จึงมีผลต่อความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน นอกจากนี้ยังพบว่าการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์โดยขี้อะตอมของไนโตรเจนเข้าหาท่อส่งผลต่อการเลื่อนตำแหน่งของสถานะความหนาแน่นที่ชัดเจนกว่าการดูดซับโดยขี้อะตอมของออกซิเจนเข้าหาท่อ ดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.4 ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (a) NO/SWCNT และ (b) NO_2/SWCNT เส้นสีดำ (ก่อนดูดซับไนตริกออกไซด์) และเส้นสีแดง (หลังดูดซับไนตริกออกไซด์)



ภาพที่ 4.5 ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน (a) NO/Os-SWCNT , (b) NO/Os-SWCNT , (c) NO/Ir-SWCNT , (d) NO/Ir-SWCNT , (e) NO/Pt-SWCNT , (f) NO/Pt-SWCNT , (g) NO/Au-SWCNT และ NO/Au-SWCNT เส้นสีดำ (ก่อนดูดซับไนตริกออกไซด์) และเส้นสีแดง (หลังดูดซับไนตริกออกไซด์)

4.2 สมบัติทางโครงสร้าง พลังงานการดูดซับและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

4.2.1 สมบัติทางโครงสร้างการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน

ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์กับท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน แสดงดังภาพที่ 4.6 ตามลำดับ ความยาวพันธะ มุมพันธะและระยะดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน แสดงดังตารางที่ 4.7 จากภาพและตาราง พบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม (HCN/SWCNT) มีความยาวพันธะตรงตำแหน่ง C-C1, C-C2 และ C-C3 มีค่าเท่ากับ 1.426, 1.453 และ 1.426 อังสตรอม และมุมพันธะตรงตำแหน่ง C1-C-C2, C2-C-C3 และ C3-C-C1 มีค่าเท่ากับ 118.3, 118.3 และ 119.5 องศา การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน พบว่าความยาวพันธะตรงตำแหน่ง TM-C1, TM-C2 และ TM-C3 มีค่าอยู่ระหว่าง 1.837-2.004, 1.945-2.118 และ 1.837-2.004 อังสตรอม และมุมพันธะตรงตำแหน่ง C1-TM-C2, C2-TM-C3 และ C3-TM-C1 มีค่าอยู่ระหว่าง 87.0-92.0, 87.0-92.0 และ 83.8-92.3 องศา การดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน พบว่าความยาวพันธะตรงตำแหน่ง TM-C1, TM-C2 และ TM-C3 มีค่าอยู่ระหว่าง 1.837-2.029, 1.935-2.114 และ 1.837-2.059 อังสตรอม และมุมพันธะตรงตำแหน่ง C1-TM-C2, C2-TM-C3 และ C3-TM-C1 มีค่าอยู่ระหว่าง 87.0-91.9, 87.0-93.7 และ 83.8-92.3 องศาเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างก่อนและหลังการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน พบว่าความยาวพันธะและมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ในขณะที่ความยาวพันธะและมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างอย่างชัดเจนคือความยาวพันธะตรงตำแหน่งดูดซับมีค่ามากขึ้นหรือยาวขึ้นและมุมพันธะมีค่าน้อยลงหรือแคบลง เนื่องจากแก๊สทั้งสองชนิดเกิดอันตรกิริยาที่แรงกับท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันนั่นเอง จากการศึกษาระยะดูดซับที่ใกล้ที่สุดระหว่างแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์และท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมมีค่าเท่ากับ 3.378

และ 3.1413อังสตรอม ตามลำดับ ระยะดูดซับระหว่างแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแพลทินัม พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง1.966-2.256อังสตรอม ในขณะที่ระยะดูดซับระหว่างแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแพลทินัม พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง1.921-2.138 อังสตรอม ซึ่งพบว่าระยะดูดซับแก๊สทั้งสองบนท่อนานาโนคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงกัน



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

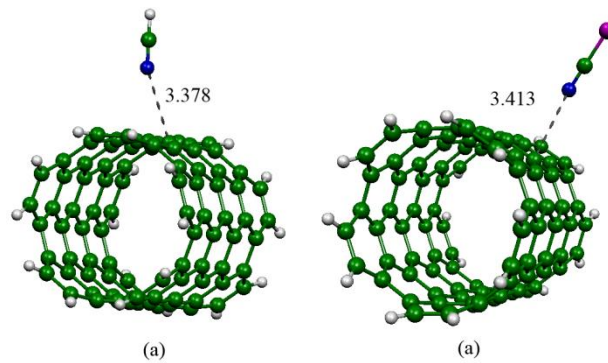
ความยาวพันธะ มุมพันธะและระยะคู่คี่ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน

ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ (อังสตรอม)	มุมพันธะ	มุมพันธะ (องศา)	ระยะคู่คี่ (อังสตรอม)
HCN/SWCNT	C-C1	1.426	C1-C-C2	118.3	3.378
	C-C2	1.453	C2-C-C3	118.3	
	C-C3	1.426	C3-C-C1	119.5	
HCN/V-SWCNT	V-C1	1.936	C1-V-C2	89.9	2.065
	V-C2	1.988	C2-V-C3	89.9	
	V-C3	1.936	C3-V-C1	90.0	
HCN/Nb-SWCNT	Nb-C1	2.004	C1-Nb-C2	87.3	2.256
	Nb-C2	2.118	C2-Nb-C3	87.3	
	Nb-C3	2.004	C3-Nb-C1	83.8	
HCN/Ta-SWCNT	Ta-C1	1.985	C1-Ta-C2	88.8	2.147
	Ta-C2	2.103	C2-Ta-C3	88.8	
	Ta-C3	1.985	C3-Ta-C1	86.1	
HCN/Cr-SWCNT	Cr-C1	1.837	C1-Cr-C2	92.0	1.966
	Cr-C2	1.945	C2-Cr-C3	92.0	
	Cr-C3	1.837	C3-Cr-C1	90.7	
HCN/Mo-SWCNT	Mo-C1	1.945	C1-Mo-C2	89.7	2.145
	Mo-C2	2.056	C2-Mo-C3	89.7	
	Mo-C3	1.945	C3-Mo-C1	86.3	
HCN/W-SWCNT	W-C1	1.934	C1-W-C2	91.0	2.073
	W-C2	2.053	C2-W-C3	91.0	
	W-C3	1.934	C3-W-C1	88.5	
HCN/Mn-SWCNT	Mn-C1	1.847	C1-Mn-C2	90.5	1.975
	Mn-C2	1.935	C2-Mn-C3	90.5	
	Mn-C3	1.847	C3-Mn-C1	92.3	
HCN/Tc-SWCNT	Tc-C1	1.924	C1-Tc-C2	87.0	2.133
	Tc-C2	2.052	C2-Tc-C3	87.0	
	Tc-C3	1.923	C3-Tc-C1	90.1	
HCN/Re-SWCNT	Re-C1	1.918	C1-Re-C2	88.0	2.062
	Re-C2	2.045	C2-Re-C3	88.0	
	Re-C3	1.918	C3-Re-C1	91.6	

ตารางที่ 4.6

ความยาวพันธะ มุมพันธะและระยะดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

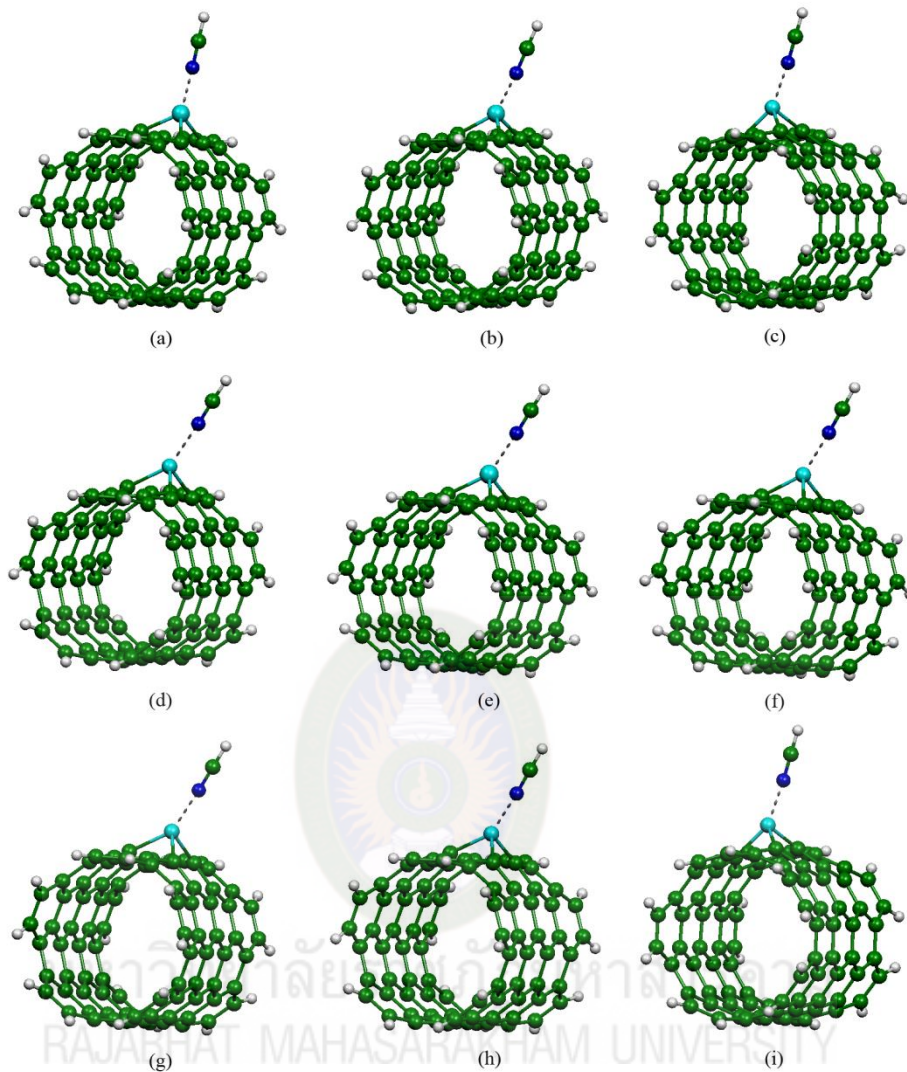
ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ (อังสตรอม)	มุมพันธะ	มุมพันธะ (องศา)	ระยะดูดซับ (อังสตรอม)
CNCL/SWCNT	C-C1	1.426	C1-C-C2	118.3	3.413
	C-C2	1.453	C2-C-C3	118.3	
	C-C3	1.426	C3-C-C1	119.5	
CNCL/V-SWCNT	V-C1	1.936	C1-V-C2	89.8	2.071
	V-C2	1.988	C2-V-C3	89.8	
	V-C3	1.936	C3-V-C1	90.0	
CNCL/Nb-SWCNT	Nb-C1	2.029	C1-Nb-C2	90.8	1.978
	Nb-C2	2.114	C2-Nb-C3	85.4	
	Nb-C3	2.059	C3-Nb-C1	82.1	
CNCL/Ta-SWCNT	Ta-C1	1.986	C1-Ta-C2	89.1	2.070
	Ta-C2	2.086	C2-Ta-C3	89.1	
	Ta-C3	1.988	C3-Ta-C1	85.6	
CNCL/Cr-SWCNT	Cr-C1	1.837	C1-Cr-C2	91.9	1.972
	Cr-C2	1.944	C2-Cr-C3	91.9	
	Cr-C3	1.837	C3-Cr-C1	90.7	
CNCL/Mo-SWCNT	Mo-C1	1.992	C1-Mo-C2	87.8	1.982
	Mo-C2	2.048	C2-Mo-C3	92.2	
	Mo-C3	1.936	C3-Mo-C1	87.1	
CNCL/W-SWCNT	W-C1	1.984	C1-W-C2	88.8	1.933
	W-C2	2.041	C2-W-C3	93.7	
	W-C3	1.931	C3-W-C1	87.7	
CNCL/Mn-SWCNT	Mn-C1	1.847	C1-Mn-C2	90.5	1.981
	Mn-C2	1.935	C2-Mn-C3	90.5	
	Mn-C3	1.847	C3-Mn-C1	92.3	
CNCL/Tc-SWCNT	Tc-C1	1.923	C1-Tc-C2	87.0	2.138
	Tc-C2	2.052	C2-Tc-C3	87.0	
	Tc-C3	1.923	C3-Tc-C1	90.2	
CNCL/Re-SWCNT	Re-C1	1.925	C1-Re-C2	87.4	1.921
	Re-C2	2.031	C2-Re-C3	87.4	
	Re-C3	1.925	C3-Re-C1	92.6	



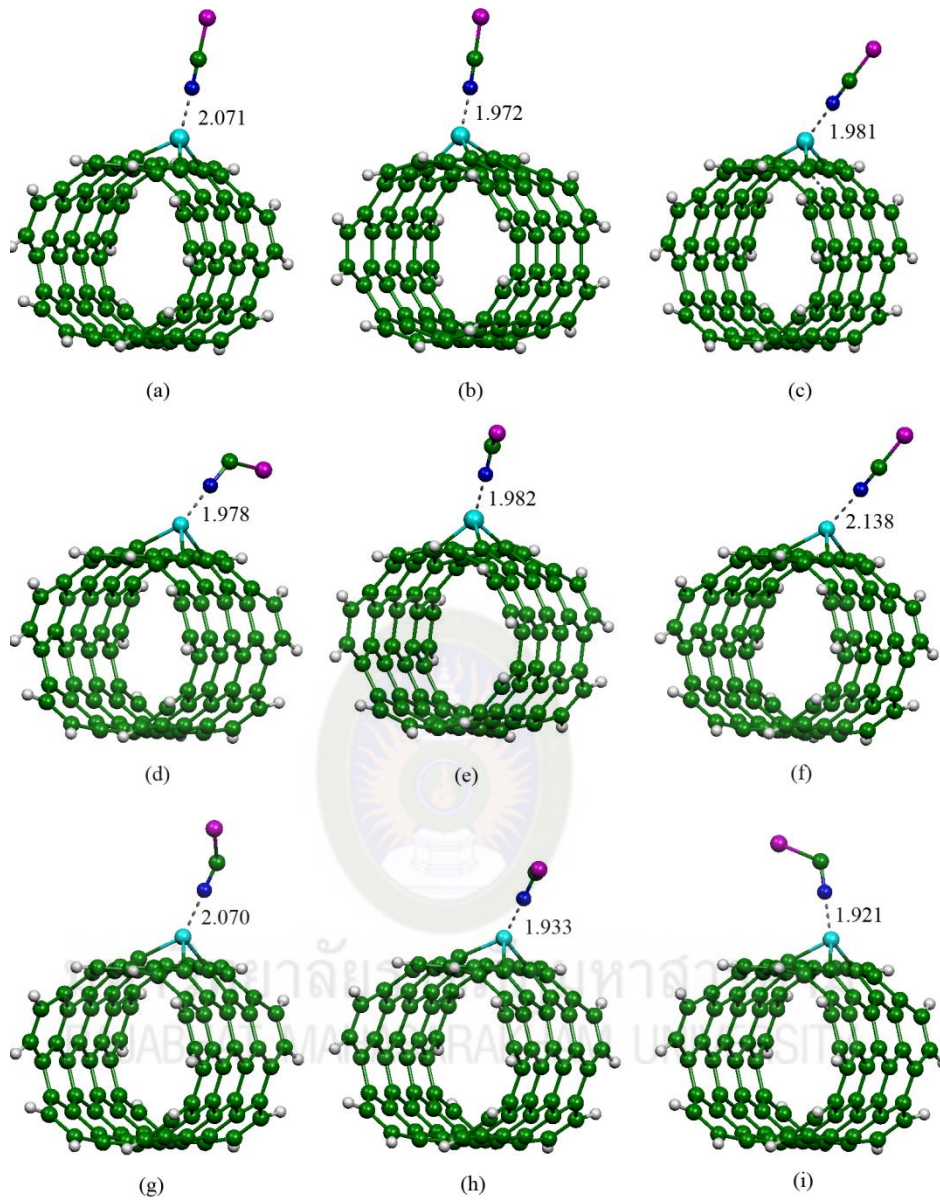
ภาพที่ 4.6 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ (a) และไซยาโนเจนคลอไรด์ (b) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบตั้งเดิมความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



ภาพที่ 4.7 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Ta-SWCNT, (h) HCN/W-SWCNT และ (i) HCN/Re-SWCNT ความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) CNCL/V-SWCNT, (b) CNCL/Cr-SWCNT, (c) CNCL/Mn-SWCNT, (d) CNCL/Nb-SWCNT, (e) CNCL/Mo-SWCNT, (f) CNCL/Tc-SWCNT, (g) CNCL/Ta-SWCNT, (h) CNCL/W-SWCNT และ (i) CNCL/Re-SWCNT ความยาวพันธะหน่วยเป็นอังสตรอม

4.2.2 พลังงานดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานาโนคาร์บอน

พลังงานดูดซับของการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานาโนคาร์บอน แสดงดังตารางที่ 4.7พบว่าพลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมมีค่าเท่ากับ-0.50 และ-0.47 กิโลแคลอรีต่อโมลพลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมวาเนเดียม โครเมียม แมงกานีส ไนโอเบียม โมลิบดีนัม เทคนีเซียม แทนทาลัม ทังสเทนและรีเนียม มีค่าเท่ากับ -35.45, -33.48, -31.32, -28.08,-30.28, -27.81, -44.56, -40.48 และ -35.70 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ และพลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมวาเนเดียม โครเมียม แมงกานีส ไนโอเบียม โมลิบดีนัม เทคนีเซียม แทนทาลัม ทังสเทนและรีเนียม มีค่าเท่ากับ -33.01, -30.70, -28.80, -33.01,-31.39, -25.03, -59.44, -49.49 และ -37.36 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันสามารถดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดได้ดีกว่าท่อนานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมอย่างเห็นได้ชัด โดยท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทนทาลัมจะสามารถดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดได้ดีที่สุด

ตารางที่ 4.7

พลังงานการดูดซับ (E_{ads}) ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน

ระบบ	E_{ads} (กิโลแคลอรีต่อโมล)
HCN/SWCNT	-0.50
HCN/V-SWCNT	-35.45
HCN/Cr-SWCNT	-33.48
HCN/Mn-SWCNT	-31.32
HCN/Nb-SWCNT	-28.08
HCN/Mo-SWCNT	-30.28
HCN/Tc-SWCNT	-27.81
HCN/Ta-SWCNT	-44.56
HCN/W-SWCNT	-40.48
HCN/Re-SWCNT	-35.70
CNCL/SWCNT	-0.47
CNCL/V-SWCNT	-33.01
CNCL/Cr-SWCNT	-30.70
CNCL/Mn-SWCNT	-28.80
CNCL/Nb-SWCNT	-33.01
CNCL/Mo-SWCNT	-31.39
CNCL/Tc-SWCNT	-25.03
CCNL/Ta-SWCNT	-59.44
CNCL/W-SWCNT	-49.49
CNCL/Re-SWCNT	-37.36

4.2.3 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน

พลังงานของออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และพลังงานของออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่แถบพลังงานและการถ่ายโอนประจุบางส่วนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน แสดงดังตารางที่ 4.8 จากการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของ E_{HOMO} และ E_{LUMO} พบว่า E_{HOMO} และ E_{LUMO} ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมที่มีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์มีค่าเท่ากับ -4.272 และ -3.157 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 1.116 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ E_{HOMO} และ E_{LUMO} ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมที่มีการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์มีค่าเท่ากับ -4.299 และ -3.184 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ พบว่าแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 1.116 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมจึงไม่เหมาะที่จะพัฒนาเป็นตัวตรวจจับแก๊สทั้งสองชนิด ในขณะที่การดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดทำให้ $E_{\text{HOMO}}, E_{\text{LUMO}}$ และแถบพลังงานของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชันเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยพบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงแถบพลังงานอยู่ในช่วง 0.028-0.462 อิเล็กตรอนโวลต์ ยกเว้นการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโมลิบดีนัมและแทนทาลัม พบว่าแถบพลังงานไม่มีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชันมีความเหมาะสมที่จะพัฒนาเป็นตัวตรวจจับแก๊สทั้งสองชนิด การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของการถ่ายโอนประจุบางส่วนแสดงในตารางที่ 4.12 พบว่ามีการถ่ายโอนประจุบางส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์และท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมเพียง 0.001 และ 0.002 อิเล็กตรอน ในขณะที่การถ่ายโอนประจุบางส่วนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์และท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชันพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 0.017-0.563 อิเล็กตรอน ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างแก๊สและท่ออย่างชัดเจน

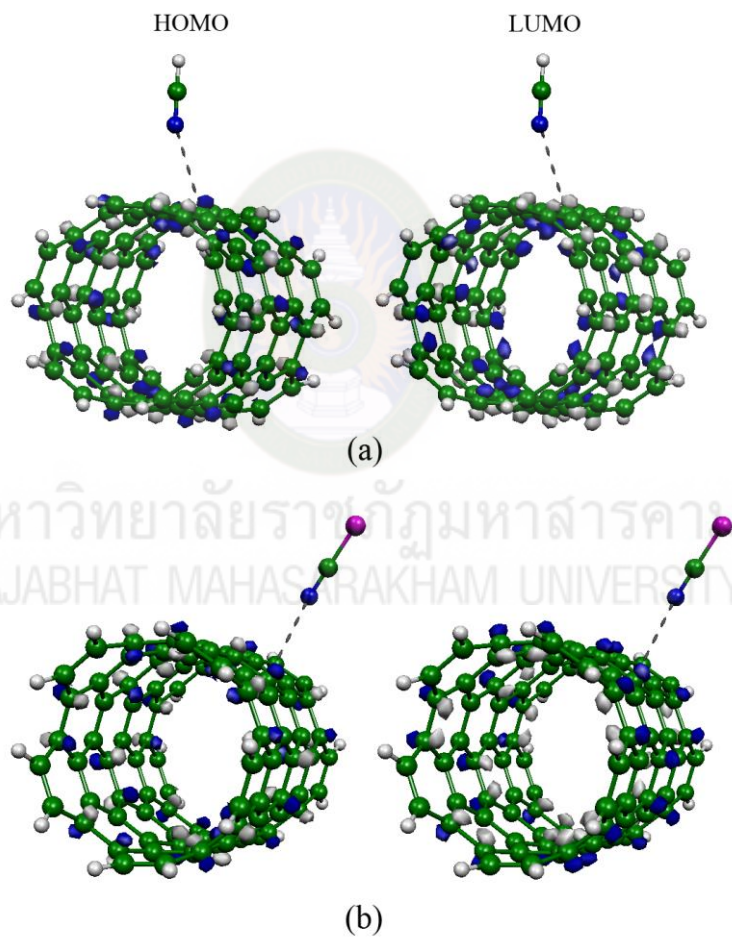
ตารางที่ 4.8

พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ แถบพลังงาน การเปลี่ยนแถบพลังงาน การถ่ายโอนประจุบางส่วนและประจุของโลหะของการดูดซับแก๊ส ไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

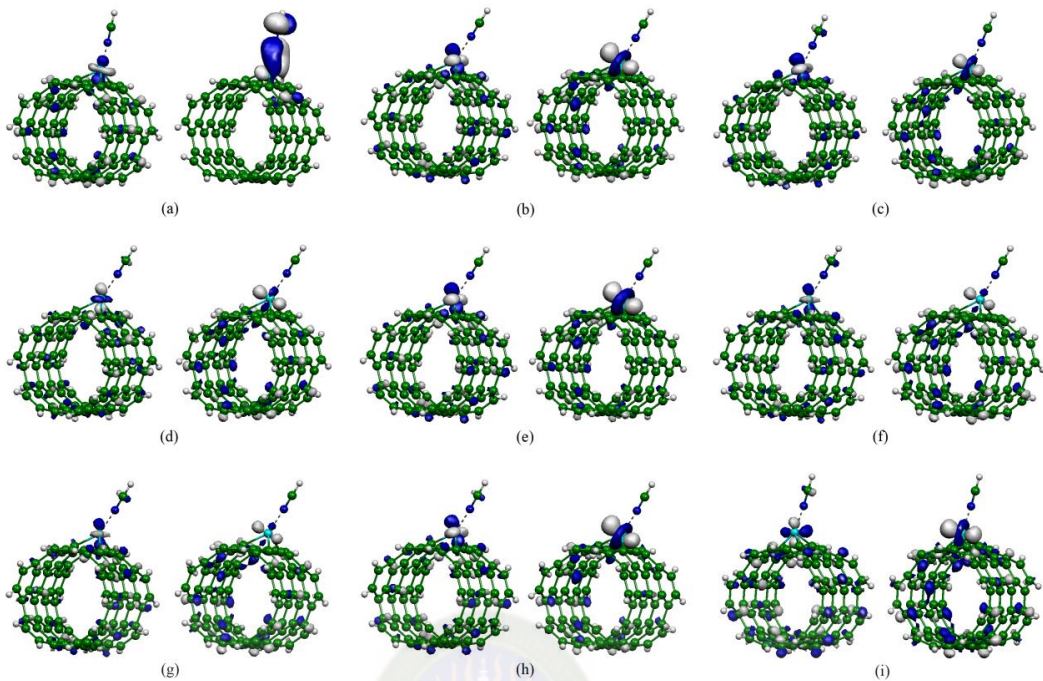
ระบบ	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	PCT (e)	ประจุ TM (e)
HCN/SWCNT	-4.272	-3.157	1.116	0.000	0.001	-
HCN/V-SWCNT	-3.946	-3.102	0.844	0.190	0.183	0.576
HCN/Cr-SWCNT	-4.218	-3.048	1.170	-0.028	0.157	0.230
HCN/Mn-SWCNT	-4.109	-2.912	1.197	-0.272	0.138	0.337
HCN/Nb-SWCNT	-4.055	-2.993	1.061	0.054	0.078	0.989
HCN/Mo-SWCNT	-4.191	-3.184	1.007	-0.082	0.085	0.563
HCN/Tc-SWCNT	-4.218	-3.048	1.170	-0.082	0.107	0.366
HCN/Ta-SWCNT	-4.082	-2.993	1.088	-0.218	0.000	1.260
HCN/W-SWCNT	-4.218	-3.157	1.061	-0.109	0.017	0.853
HCN/Re-SWCNT	-4.218	-3.075	1.143	-0.055	0.086	0.529
CNCl/SWCNT	-4.299	-3.184	1.116	0.000	0.002	-
CNCl/V-SWCNT	-3.946	-3.102	0.844	0.190	0.176	0.586
CNCl/Cr-SWCNT	-4.218	-3.048	1.170	-0.028	0.158	0.229
CNCl/Mn-SWCNT	-4.109	-3.021	1.088	-0.163	0.140	0.339
CNCl/Nb-SWCNT	-4.599	-3.810	0.789	0.327	-0.278	1.196
CNCl/Mo-SWCNT	-4.572	-3.646	0.925	0.000	-0.403	0.681
CNCl/Tc-SWCNT	-4.218	-3.048	1.170	-0.082	0.108	0.365
CNCl/Ta-SWCNT	-4.490	-3.619	0.871	0.000	-0.517	1.503
CNCl/W-SWCNT	-4.653	-3.674	0.980	-0.028	-0.563	1.036
CNCl/Re-SWCNT	-4.517	-3.891	0.626	0.462	-0.464	0.613

การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัล HOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 4.9 จากรูปอธิบายได้ว่า อิเล็กตรอนจะกระจายตัวอยู่รอบๆ ท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนเพียงอย่างเดียวและสร้างพันธะแบบโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่อยู่รอบๆ อะตอมคาร์บอนทุกอะตอม ไม่มีการเคลื่อนของอิเล็กตรอน

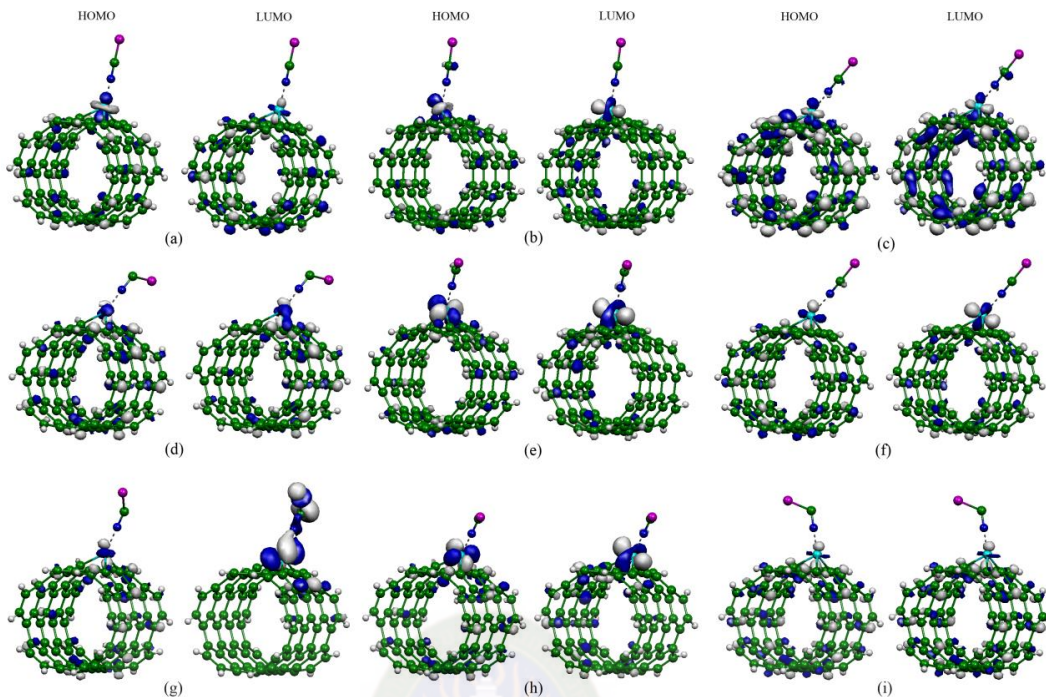
ระหว่างแก๊สและท่อ การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแพทรนซิซันแสดงดังภาพที่ 4.10และจากภาพอธิบายได้ว่าอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่รอบๆ ตำแหน่งที่มีการเติมโลหะแพทรนซิซันและแก๊ส เนื่องจากตำแหน่งที่มีการเติมโลหะแพทรนซิซันมีความเสถียรทางโครงสร้างต่ำ จึงเกิดการเคลื่อนของอิเล็กตรอนตรงบริเวณนั้น ส่วนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตรงบริเวณแก๊สเนื่องจากเกิดการถ่ายโอนประจุระหว่างแก๊สและท่อนาโนคาร์บอนนั่นเอง ซึ่งแสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างแก๊สและท่อ



ภาพที่ 4.9 การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และออร์บิทัลLUMO ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม

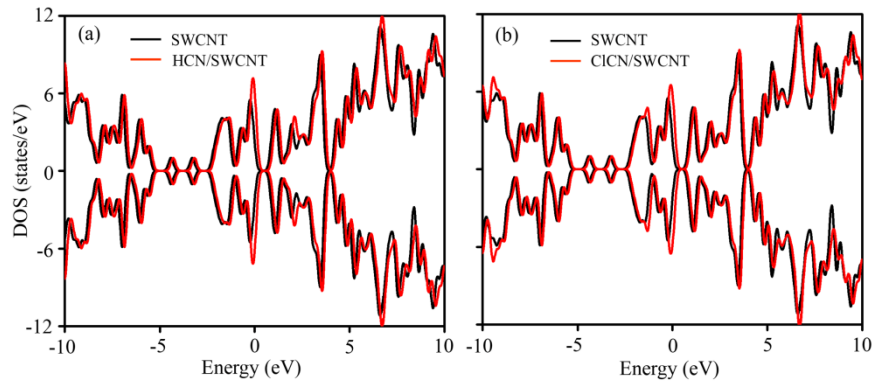


ภาพที่ 4.10 การพล็อตการกระจายตัวออร์บิทัลHOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอน(a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Nb-SWCNT, (h) HCN/Mo-SWCNT และ (i) HCN/Tc-SWCNT

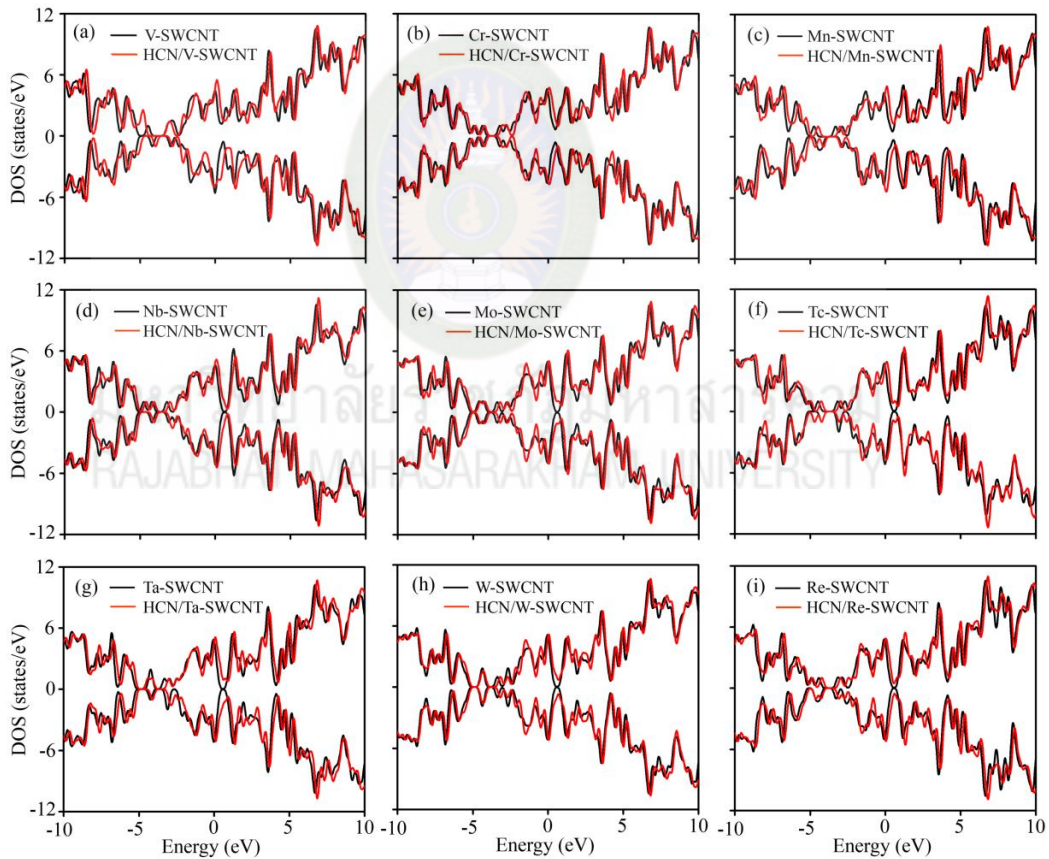


ภาพที่ 4.11 การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัล HOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอน (a) CNCL/V-SWCNT, (b) CNCL/Cr-SWCNT, (c) CNCL/Mn-SWCNT, (d) CNCL/Nb-SWCNT, (e) CNCL/Mo-SWCNT, (f) CNCL/Tc-SWCNT, (g) CNCL/Nb-SWCNT, (h) CNCL/Mo-SWCNT และ (i) CNCL/Tc-SWCNT

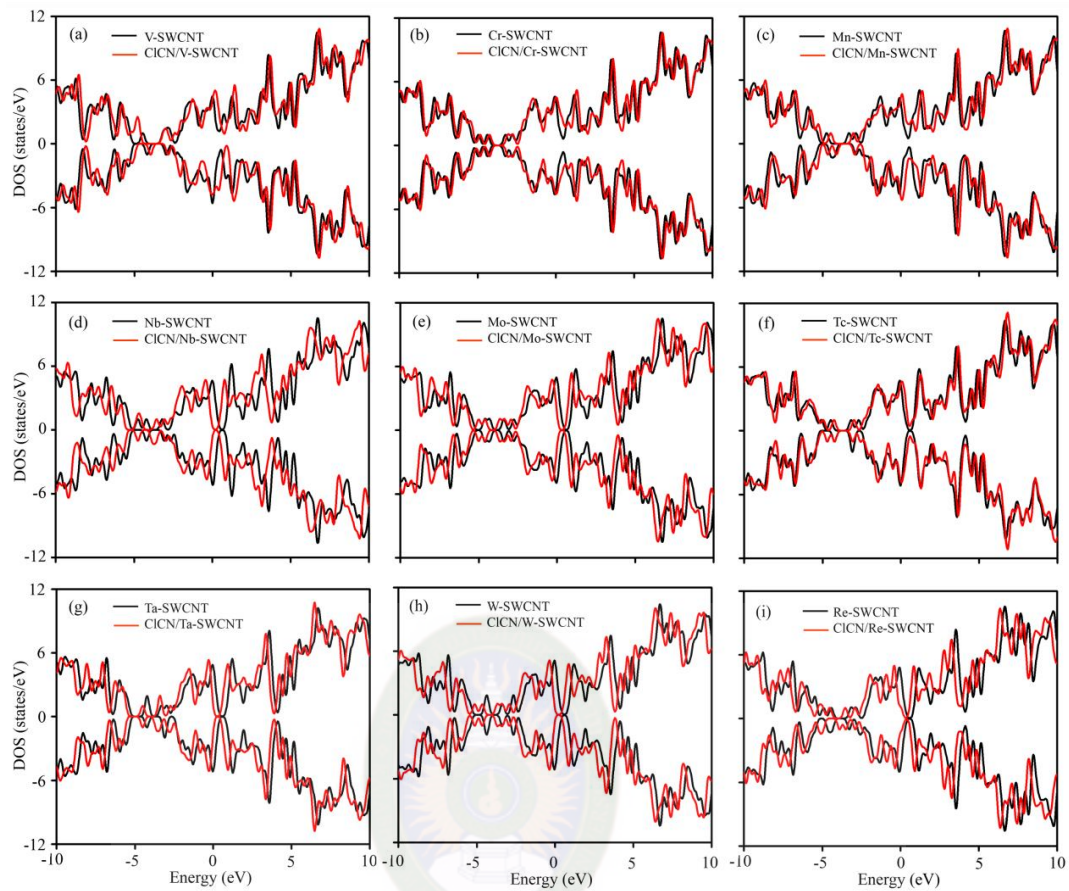
ในการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างก่อนและหลังดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไฮยาไนด์และไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน ดังภาพที่ 4.12 จากภาพ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดทำให้ความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่การดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดบนท่อนาโนคาร์บอนแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันพบว่าความหนาแน่นสถานะจะเลื่อนจากตำแหน่งเดิมอย่างชัดเจนทุกช่วงพลังงาน ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไฮยาไนด์และไฮยาโนเจนคลอไรด์มีผลต่อความหนาแน่นสถานะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาการเปลี่ยนแปลงแถบพลังงาน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันสามารถพัฒนาเป็นตัวตรวจจับแก๊สได้



ภาพที่ 4.12 ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 4.13 ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน (a) HCN/V-SWCNT, (b) HCN/Cr-SWCNT, (c) HCN/Mn-SWCNT, (d) HCN/Nb-SWCNT, (e) HCN/Mo-SWCNT, (f) HCN/Tc-SWCNT, (g) HCN/Ta-SWCNT, (h) HCN/W-SWCNT และ (i) HCN/Re-SWCNT



ภาพที่ 4.14 ความหนาแน่นสถานะของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน (a) CNCL/V-SWCNT, (b) CNCL/Cr-SWCNT, (c) CNCL/Mn-SWCNT, (d) CNCL/Nb-SWCNT, (e) CNCL/Mo-SWCNT, (f) CNCL/Tc-SWCNT, (g) CNCL/Ta-SWCNT, (h) CNCL/W-SWCNT และ (i) CNCL/Re-SWCNT

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ผลการศึกษาเป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่ได้ตั้งไว้ โดยผู้วิจัยจะได้สรุปสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันโดยการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/LanL2DZ ของทฤษฎี ดังนี้

5.1 สมบัติทางโครงสร้าง พลังงานการดูดซับและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

จากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่เสถียร สมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน เมื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิม พบว่าความยาวพันธะและมุมพันธะของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมโดยความยาวพันธะเพิ่มขึ้นและมุมพันธะแคบลง ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอะตอมของโลหะแทรนซิชันที่เติมลงบนท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคาร์บอนจึงไม่เหมาะสมกับขนาดของตำแหน่งเดิมที่มีอยู่จึงทำให้อะตอมของโลหะแทรนซิชันยกตัวขึ้นจากผิวของท่อนาโนคาร์บอนทำให้ความยาวพันธะเพิ่มขึ้นและมุมพันธะแคบลงเกิดลักษณะคล้ายพีระมิดตรงตำแหน่งที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน ซึ่งการเกิดโครงสร้างโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนที่เติมโลหะแทรนซิชันมีความเหมาะสมที่จะใช้ในการดูดซับแก๊สเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบพลังงานการดูดซับของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันทั้งการซึ่อะตอมไนโตรเจนและออกซิเจนเข้าหาท่อนาโนคาร์บอน พบว่าแก๊สไนตริกออกไซด์เกิดการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันได้กว่าท่อแบบดั้งเดิม โดยท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติม

โลหะผสมมีค่าพลังงานการดูดซับสูงสุดทั้งในระบบที่ซื้อตอมไนโตรเจนและออกซิเจนเข้าหาท่อคาร์บอน อีกทั้งยังพบว่าระบบที่ซื้อตอมไนโตรเจนของแก๊สไนตริกออกไซด์เข้าหาท่อเกิดอันตรกิริยาที่แรงกว่าการซื้อตอมออกซิเจนเข้าหาท่อ เมื่อเปรียบเทียบแถบพลังงานก่อนและหลังการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันทั้งการซื้อตอมไนโตรเจนและออกซิเจนเข้าหาท่อคาร์บอน พบว่าแถบพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยทั้งสองระบบ การศึกษาการถ่ายโอนประจุพบว่าการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อคาร์บอนแบบดั้งเดิม เกิดการถ่ายโอนประจุเล็กน้อยจากแก๊สไปยังท่อ และการดูดซับไนตริกออกไซด์บนท่อคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน เกิดการจากท่อไปยังแก๊ส การพล็อตการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และการกระจายตัวของออร์บิทัลที่มีพลังต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์บนท่อคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน พบว่าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตรงบริเวณที่มีการดูดซับแก๊สอย่างชัดเจน และการพล็อตความหนาแน่นสถานะให้ผลที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงแถบพลังงานคือความหนาแน่นสถานะของท่อคาร์บอนก่อนและหลังการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน การศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างสมบัติทางพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สามารถสรุปได้ว่าการเติมโลหะแทรนซิชันบนท่อคาร์บอนช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สไนตริกออกไซด์ให้ดีขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างชัดเจน ดังนั้นท่อคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันอาจจะสามารถนำไปเป็นวัสดุในการตรวจจับหรือกักเก็บแก๊สไนตริกออกไซด์ได้

5.2 สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน

ในการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สบนท่อคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเพื่อเปรียบเทียบแก๊ส 2 ชนิด ได้แก่แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์ โลหะที่เติมบนท่อคาร์บอน ได้แก่ วาเนเดียม โครเมียม แมงกานีส ไนโอเบียม โมลิบดีนัม เทคนีเชียม แทนทาลัม ทังสแตนและรีเนียม โดยผลการศึกษาสมบัติทาง

โครงสร้าง พลังงานการดูดซับและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ พบว่าในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์บนท่อานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการดูดซับเรียงจากมากไปน้อย ดังนี้ $\text{HCN/Ta-SWCNT} > \text{HCN/W-SWCNT} > \text{HCN/Re-SWCNT} \approx \text{HCN/V-SWCNT} > \text{HCN/Cr-SWCNT} > \text{HCN/Mn-SWCNT} > \text{HCN/Mo-SWCNT} > \text{HCN/Nb-SWCNT} \approx \text{HCN/Tc-SWCNT} \gg \text{HCN/SWCNT}$ พบว่าท่อานาโนคาร์บอนที่เติมโลหะแทรนซิชันสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์ได้ดีกว่าท่อานาโนคาร์บอนดั้งเดิม โดยท่อานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทนทาลัมสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์ได้ดีที่สุด ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเรียงจากมากไปน้อย ดังนี้ $\text{CNCL/Ta-SWCNT} > \text{CNCL/W-SWCNT} > \text{CNCL/Re-SWCNT} > \text{CNCL/V-SWCNT} = \text{CNCL/Nb-SWCNT} > \text{CNCL/Mo-SWCNT} > \text{CNCL/Cr-SWCNT} > \text{CNCL/Mn-SWCNT} > \text{CNCL/Tc-SWCNT} \gg \text{CNCL/SWCNT}$ อธิบายได้ว่าท่อานาโนคาร์บอนที่เติมโลหะแทรนซิชันสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์ได้ดีกว่าท่อานาโนคาร์บอนปกติโดยท่อานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทนทาลัมสามารถดูดซับแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่มีการดูดซับแก๊สทั้งสองได้ดีที่สุดจะพบว่าการดูดซับไฮยาโนเจนคลอไรด์จะดีกว่าแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์ ดังนั้น ความสามารถในการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดขึ้นจึงอยู่กับชนิดของโลหะแทรนซิชันที่เติมบนท่อานาโนคาร์บอน สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในทอมแถบพลังงานพบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไชยาไนด์และแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์บนท่อานาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเพียงเล็กน้อยการพล็อตตำแหน่งออร์บิทัลสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่กับตำแหน่งออร์บิทัลต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ พบว่าอิเล็กตรอนจะกระจายในตำแหน่งที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันและรอบๆ ท่อานาโนคาร์บอน ในการศึกษาความหนาแน่นสถานะพบว่าความหนาแน่นสถานะของระบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันบนท่อานาโนคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลงจากปกติแสดงว่าโลหะแทรนซิชันที่เติมลงไปมีผลต่อความหนาแน่นสถานะของท่อานาโนคาร์บอนจากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างของท่อานาโนคาร์บอนและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ดังนั้นท่อานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันอาจจะสามารถนำไปเป็นวัสดุในการตรวจจับหรือกักเก็บแก๊สไฮยาโนเจนคลอไรด์ได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรนำท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันไปศึกษาการดูดซับแก๊สชนิดอื่นหรือสารชนิดอื่น เพื่อเปรียบเทียบกับการดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์

2. ควรศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ แก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์และแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์บนวัสดุนาโนคาร์บอนชนิดอื่น เพื่อเปรียบเทียบกับท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



บรรณานุกรม

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

บรรณานุกรม

กลุ่มพืชวิทยาและชีวเคมี สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์สาธารณสุข. (2542). *แก๊สพิษ*. (ออนไลน์).

สืบค้นจาก : <http://nih.dmsc.moph.go.th> [1 พฤษภาคม 2562]

โครงการพัฒนาฐานข้อมูลความปลอดภัยของวัสดุนาโนสถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการ
ด้านวิจัยและนวัตกรรมเพื่อสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร.

ลักษณะสมบัติเฉพาะของนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว. จาก ฐานข้อมูลความปลอดภัยวัสดุนาโน.
(ออนไลน์)

<http://http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/index.php>

[1 กรกฎาคม 2562]

ชาติไทย แก้วทอง. (2556). *เคมีซูพราโมเลกุล*. มหาวิทยาลัยมหาสารคาม: มหาสารคาม.

นิธิตา เคารพพงศ์. (2556). *วัสดุไฮบริดและนาโนคอมพอสิต*. U-Khonkaen. (พิมพ์ครั้งที่ 1).

ขอนแก่น:

วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. มุลนิธิวิกิมีเดีย. (ออนไลน์) สืบค้นจาก <https://th.wikipedia.org/wiki/แกรไฟต์> [29 มิถุนายน 2562].

วิทยา เรื่องพริ้วสุทธิ. (2558). *เคมีวัสดุ เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง*. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย.

วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย และ พรชษมณต์ ริจิวณิช. ลักษณะและโครงสร้าง. คณะทรัพยากรชีวภาพ
และเทคโนโลยี และสถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระ
จอมเกล้าธนบุรี. (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://digital.lib.kmutt.ac.th>

[http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=32&chap=8&](http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=32&chap=8&page=t32-8-infodetail04.html)

[page=t32-8-infodetail04.html](http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=32&chap=8&page=t32-8-infodetail04.html) [15 มิถุนายน 2562].

สถาบันนวัตกรรมการเรียน. *มหัศจรรย์นาโนเทคโนโลยี*. (ออนไลน์). สืบค้นจาก

<https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/> [15 มิถุนายน 2562].

สุพัตรา มหายศ. วัสดุนาโน. *สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชนฯ* (ออนไลน์). สืบค้นจาก

[http://saranukromthai.or.th/sub/book/book.php?book=32&chap=8&page=t32-8-](http://saranukromthai.or.th/sub/book/book.php?book=32&chap=8&page=t32-8-infodetail04.html)
[infodetail04.html](http://saranukromthai.or.th/sub/book/book.php?book=32&chap=8&page=t32-8-infodetail04.html) [17 มิถุนายน 2562]

อภิชาติ ด้านวิทยากุล. *ท่อนาโนคาร์บอนวัสดุแห่งอนาคต*.

สืบค้นจาก <http://aphichartd@yahoo.com> [16 มิถุนายน 2562].

- Abbasi A, Abdelrasoul A & Sardroodi JJ (2019). Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS₂ nanosheets investigated by DFT calculations. *Adsorption* 25:1001–1017.
- Arasteh J & Naseh M. (2019). DFT study of arsine (AsH₃) gas adsorption on pristine, Stone-Wales-defected, and Fe-doped single-walled carbon nanotubes. *Structural Chemistry* 30:97-105
- Ashrafi F. (2016). Adsorption of N₂, O₂, CO, and CO₂ on open ends and surface of single wall carbon nano-tubes: A computational nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance study. *Journal of Molecular Liquids* 222:717-732.
- Becke AD (1988). Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physics Review A* 38:3098–3100.
- Becke AD (1993). Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* 98:5648–5652.
- Bezi JM (2015). Adsorption of CO and NO molecules on SiC nanotubes and nanocages: DFT study. *Surface Science* 635:128-142.
- Burchell TD (1999). *Carbon materials for advanced technologies*, Elsevier Science Ltd. Kidlington.
- Delhaes P (2001). Graphite and precursors. CRC Press. ISBN 978-90-5699-228-6.
- Dresselhaus MS, Dresselhaus G & Avouris Ph (2001). Carbon Nanotubes. *Topics Applied Physics* 80:391–425.
- Flükiger P, Lüthi HP & Portmann S (2000). *MOLEKEL 4.3*, Swiss center for scientific computing. Manno, Switzerland.
- Fotooh F &, Baghemiyani TA (2019). Theoretical study of interaction between methanol and metal encapsulated single walled carbon nanotubes, *Journal of Inorganic and Organometallic. Polymers and Materials* 29:465-476.

- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Lyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin A, Cammi R, Pomell C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich A, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz J, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PM, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C & Pople JA (2009). *GAUSSIAN 09*, Revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford CT.
- Gong JR (2011). *Graphene-synthesis characterization, properties and applications*. Sergey Panychev, Croatia.
- Hamed S & Jamal K (2013). A DFT study of H₂ adsorption on functionalized carbon nanotubes. *Physica E* 54:115-117.
- Hay PJ, Wadt WR (1985). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics* 82:270–283.
- Hay PJ, Wadt WR (1985). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics* 82:299–310.
- Iijima S (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56–58.
- Iijima S & Ichihashi T (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 363:603–605.

- Kuang A, Ran Y, Peng B, Kuang M & Wang G (2019). Adsorption and decomposition of metal decorated phosphorene toward H₂S, HCN and NH₃ molecules. *Applied Surface Science* 473:242-250.
- Lee C, Yang W, Parr RG (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. *Physics Review B* 37:785–789.
- Lewars EG (2003). *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. 1st Edition, Kluwer Academy Publishers, New York.
- Liu Z, Li M, Wang F & Wang QD. (2016). Novel As-doped, As and N-codoped carbon nanotubes as highly active and durable electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline medium. *Journal of Power Sources* 306:535-540.
- Marana NL, Albuquerque AR, Porta FAL, Longo E & Sambrano JR (2016). Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry* 237:36-47.
- Mousavi-Khoshdel SM, Jahanbakhsh-bonab &, Targholi E (2016). Structural, electronic properties, and quantum capacitance of B, N and P-doped armchair carbon nanotubes. *Physics Letters A* 380:3378-3383.
- Movlarooy T & Fadradi MA. (2018). Adsorption of cyanogen chloride on the surface of boron nitride nanotubes for CNCl sensing. *Chemical Physics Letters* 700:7–14.
- O'boyle NM, Tenderholt AL & Langner KM (2008). A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry* 29:839–845.
- Oliveira Neto DPH, Rodrigues João PCC, Sousa Leonardo DE, Gargano R & Cunha Wiliam DF (2019). CO₂ adsorption in nitrogen-doped single-layered graphene

- quantum dots: a spectroscopic investigation. *Journal of Molecular Modeling* 25:66.
- Prayut B, Rakrai W, Tabtimsai C & Wannoo B (2017). DFT investigation of NH₃, PH₃, and AsH₃ adsorptions on Sc-, Ti-, V-, and Cr-doped single-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science* 400:506-514.
- Shi LB, Wang YP & Dong HK (2015). First-principle study of structural, electronic, vibrational and magnetic properties of HCN adsorbed graphene doped with Cr, Mn and Fe. *Applied Surface Science* 329:330-336.
- Soltani A, Baei MT, Ghasemic AS, Lemeski ET & Amirabadi KH (2014). Adsorption of cyanogen chloride over Al- and Ga-doped BN nanotubes. *Superlattices and Microstructures* 75:564-575.
- Velázquez-López LF, Pacheco-Ortín SM, Mejía-Olvera R & Agacino-Valdés E (2019). DFT study of CO adsorption on nitrogen/boron doped-graphene for sensor applications. *Journal of Molecular Modeling* 25:91.
- Wadt WR, Hay PJ (1985). *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *Journal of Chemical Physics* 82:284–298.
- Yanan T (2015). Adsorption behavior of Co anchored on graphene sheets toward NO, SO₂, NH₃, CO and HCN molecules. *Applied Surface Science* 342:191-199.
- Yuan H, Tian C & Chen H (2019). Adsorption and decomposition of metal decorated phosphorene toward H₂S, HCN and NH₃ molecules. *Applied Surface Science* 473:242-250.
- Zabiollah M, Nasibeh A & Ehsan S (2015). Carbon monoxide monitoring using pristine and Cu-functionalized aluminum nitride and silicon carbide nanotubes; DFT study. *Journal of Molecular Liquids* 204:147-155.

- Zhang X, Cui H, Dong X, Chen D & Tang J (2017). Adsorption performance of Rh decorated SWCNT upon SF₆ decomposed components based on DFT method, *Applied Surface Science* 420:825-832.
- Zhou Q, Yang X, Fua Z, Wang C, Yuan L, Zhang H & Tang Y (2015). DFT study of oxygen adsorption on vacancy and Stone–Wales defected single-walled carbon nanotubes with Cr-doped. *Physica E* 65:77-83.



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



ภาคผนวก ก

การคำนวณพลังงาน

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

ระบบ	SWCNT-NO	SWCNT	NO	ΔE_{ads} (amu.)	ΔE_{ads} (kcal/mol)
CNT_NO	-3571.0216	-3441.1569	-129.863	-0.00203	-1.27531
CNT_Au_NO	-3668.2342	-3538.3173	-129.863	-0.05415	-33.9821
CNT_Ir_NO	-3637.623	-3507.7017	-129.863	-0.05861	-36.7792
CNT_Os_NO	-3623.9877	-3494.0332	-129.863	-0.09182	-57.6186
CNT_Pt_NO	-3652.0342	-3522.1145	-129.863	-0.0571	-35.8284
CNT_ON	-3571.0198	-3441.1569	-129.863	-0.00019	-0.12083
CNT_Au_ON	-3668.2342	-3538.3173	-129.863	-0.05415	-33.9821
CNT_Ir_ON	-3637.568	-3507.7017	-129.863	-0.00362	-2.27289
CNT_Os_ON	-3623.9477	-3494.0332	-129.863	-0.05182	-32.5165
CNT_Pt_ON	-3652.0108	-3522.1145	-129.863	-0.03366	-21.1235

ตารางที่ ก-1 การคำนวณพลังงานการดูดซับของไนตริกออกไซด์

ตารางที่ ก-2 การคำนวณพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซไนด์

ระบบ	SWCNT-HCN	SWCNT	HCN	ΔE_{ads} (amu.)	ΔE_{ads} (kcal/mol)
CNT_HCN	-3534.559125	-3441.156949	-93.40137458	-0.0008	-0.50282
CNT_Cr_HCN	-3582.662121	-3489.207392	-93.40137458	-0.05335	-33.4802
CNT_Mn_HCN	-3600.306958	-3506.855673	-93.40137458	-0.04991	-31.3187
CNT_Mo_HCN	-3563.911783	-3470.462157	-93.40137458	-0.04825	-30.2786
CNT_Nb_HCN	-3552.713356	-3459.267232	-93.40137458	-0.04475	-28.0808
CNT_Re_HCN	-3575.507868	-3482.049606	-93.40137458	-0.05689	-35.6974
CNT-Ta_HCN	-3554.222628	-3460.760773	-93.40137458	-0.06048	-37.9523
CNT_Tc_HCN	-3576.482992	-3483.037301	-93.40137458	-0.04432	-27.8089
CNT_V_HCN	-3567.734705	-3474.276835	-93.40137458	-0.0565	-35.4518
CNT_W_HCN	-3564.206688	-3470.740801	-93.40137458	-0.06451	-40.482

ตารางที่ ก-3 การคำนวณพลังงานการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์

ระบบ	CNT_CLCN	SWCNT	CLCN	ΔE_{ads} (amu.)	ΔE_{ads} (kcal/mol)
CNT_CLCN	-3548.879302	-3441.156949	-107.7216002	-0.00075	-0.47233
CNT_Cr_CLCN	-3596.977914	-3489.207392	-107.7216002	-0.04892	-30.6984
CNT_Mn_CLCN	-3614.623165	-3506.855673	-107.7216002	-0.04589	-28.7974
CNT_Mo_CLCN	-3578.233784	-3470.462157	-107.7216002	-0.05003	-31.3925
CNT_Nb_CLCN	-3567.041431	-3459.267232	-107.7216002	-0.0526	-33.006
CNT_Re_CLCN	-3589.830743	-3482.049606	-107.7216002	-0.05954	-37.3596
CNT-Ta_CLCN	-3568.566508	-3460.760773	-107.7216002	-0.08413	-52.7954
CNT_Tc_CLCN	-3590.798793	-3483.037301	-107.7216002	-0.03989	-25.0324
CNT_V_CLCN	-3582.051033	-3474.276835	-107.7216002	-0.0526	-33.0055
CNT_W_CLCN	-3578.541271	-3470.740801	-107.7216002	-0.07887	-49.4916

ตารางที่ ก-4 การคำนวณพลังงานการดูดซับแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์

ระบบ	HOMO	LUMO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{gap} (eV)
ระบบ	-0.161	-0.128	-4.381132	-3.483136	0.897996
CNT_NO	-0.162	-0.126	-4.408344	-3.428712	0.979632
CNT_Au_NO	-0.164	-0.125	-4.462768	-3.4015	1.061268
CNT_Ir_NO	-0.161	-0.122	-4.381132	-3.319864	1.061268
CNT_Os_NO	-0.165	-0.127	-4.48998	-3.455924	1.034056
CNT_Pt_NO	-0.161	-0.128	-4.381132	-3.483136	0.897996
CNT_ON	-0.162	-0.126	-4.408344	-3.428712	0.979632
CNT_Au_ON	-0.164	-0.125	-4.462768	-3.4015	1.061268
CNT_Ir_ON	-0.167	-0.139	-4.544404	-3.782468	0.761936
CNT_Os_ON	-0.164	-0.13	-4.462768	-3.53756	0.925208

CNT_Pt_ON -0.164 -0.13 -4.462768 -3.53756 0.925208


ตารางที่ ก-5 การคำนวณแถบพลังของแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และแก๊สไซยาโนเจนคลอไรด์

ระบบ	HOMO (au)	LUMO (au)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Egap (eV)
CNT_HCN	-0.157	-0.116	-4.272284	-3.156592	1.115692
CNT_Cr_HCN	-0.155	-0.112	-4.21786	-3.047744	1.170116
CNT_Mn_HCN	-0.151	-0.11	-4.109012	-2.99332	1.115692
CNT_Mo_HCN	-0.154	-0.117	-4.190648	-3.183804	1.006844
CNT_Nb_HCN	-0.149	-0.11	-4.054588	-2.99332	1.061268
CNT_Re_HCN	-0.155	-0.113	-4.21786	-3.074956	1.142904
CNT-Ta_HCN	-0.15	-0.11	-4.0818	-2.99332	1.08848
CNT_Tc_HCN	-0.155	-0.112	-4.21786	-3.047744	1.170116
CNT_V_HCN	-0.145	-0.114	-3.94574	-3.102168	0.843572
CNT_W_HCN	-0.155	-0.116	-4.21786	-3.156592	1.061268
CNT_ClCN	-0.158	-0.117	-4.299496	-3.183804	1.115692
CNT_Cr_ClCN	-0.155	-0.112	-4.21786	-3.047744	1.170116
CNT_Mn_ClCN	-0.151	-0.111	-4.109012	-3.020532	1.08848
CNT_Mo_ClCN	-0.168	-0.134	-4.571616	-3.646408	0.925208
CNT_Nb_ClCN	-0.169	-0.14	-4.598828	-3.80968	0.789148
CNT_Re_ClCN	-0.166	-0.143	-4.517192	-3.891316	0.625876
CNT-Ta_ClCN	-0.165	-0.133	-4.48998	-3.619196	0.870784
CNT_Tc_ClCN	-0.155	-0.112	-4.21786	-3.047744	1.170116
CNT_V_ClCN	-0.145	-0.114	-3.94574	-3.102168	0.843572
CNT_W_ClCN	-0.171	-0.135	-4.653252	-3.67362	0.979632

การเผยแพร่ผลงาน

หนังสือตอบรับ

No. 0647.01/037



Roi Et Rajabhat University
Selaphum District,
Roi Et Province 45120,
Thailand
Tel: +6643 556 231
Fax: +6643 556 231

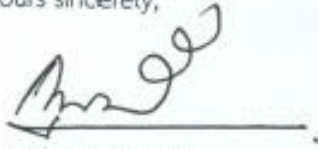
June 24, 2019

Dear Preecha Kansawai et al,
Subject: Paper acceptance letter

On behalf of Roi Et Rajabhat University, we are pleased to inform you that your paper entitled "NO Adsorption on Pristine and Transition Metal Doped Single Wall Carbon Nanotubes: A DFT Study" was reviewed by reviewer and got positive opinion. This paper is accepted for poster presentation at "The 3rd Roi Et Rajabhat University National and International Conference on Education and Technology Research 2019 (RERU ICET III): Innovative Local Development" on July 12th, 2019. The conference will take place in the Crown Prince Maha Vajiralongkorn 60 Convention Hall, Roi Et Rajabhat University.

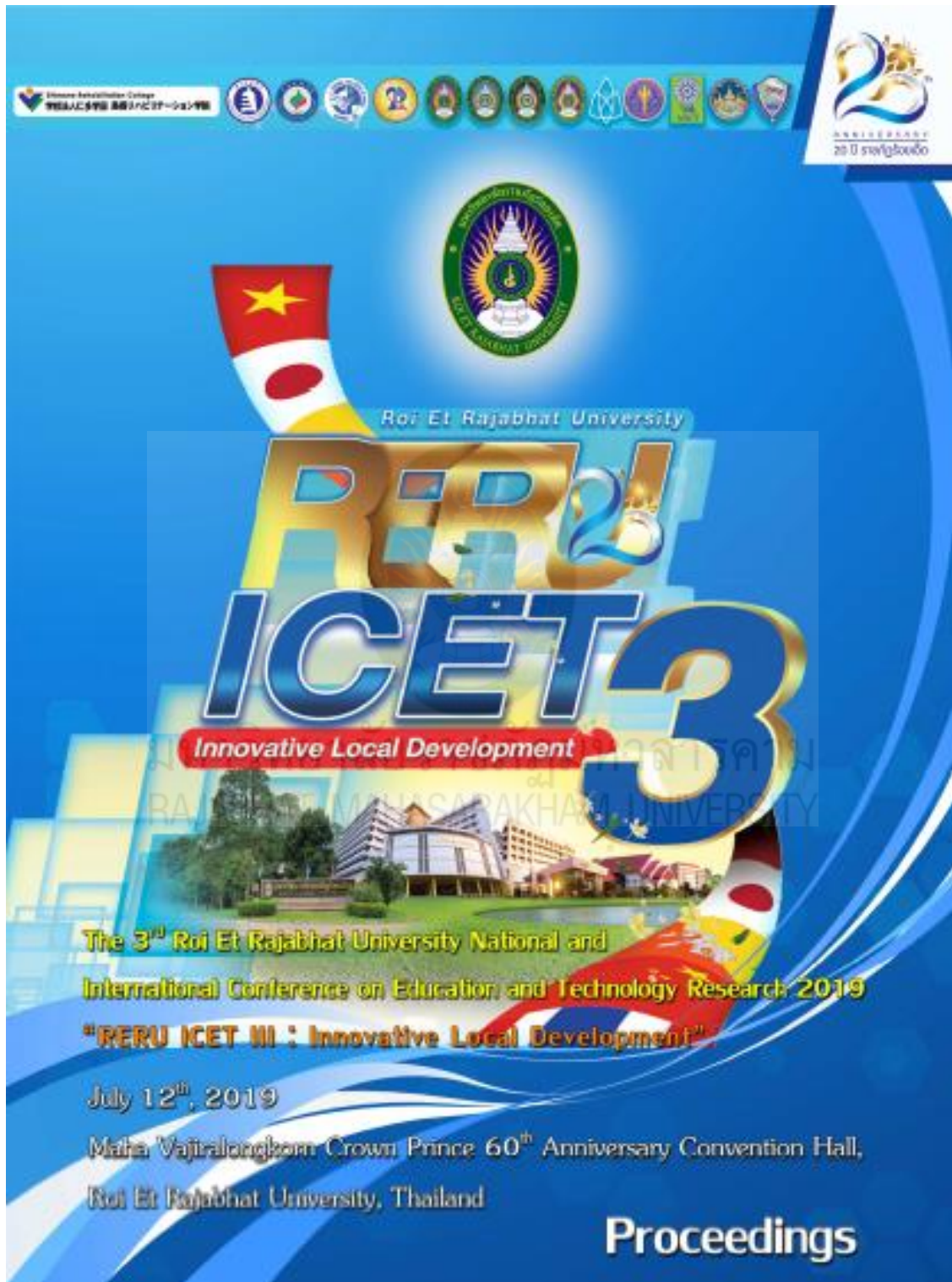
Thank you for your participation in the RERU ICET III: Innovative Local Development. We are sincerely looking forward to welcoming you soon.

Yours sincerely,



Garoon Pongsart, Ph.D.
Vice President for Research and International Relations
Acting President of Roi Et Rajabhat University

หน้าปกรายงานการประชุม





NO Adsorption on Pristine and Transition Metal Doped Single Wall Carbon Nanotubes: A DFT Study

Preecha Kansawai*

Tanawat Somtua**

Banchob Wann***

Chanukorn Tabtimsai****

ABSTRACT

Single wall carbon nanotube (SWCNT) has exceptional adsorption and detection properties due to large surface area and excellent in electronic property. The SWCNT has been used in applications related to gas adsorption and sensor. The performance of NO molecule adsorption and detection via modified SWCNT adsorbent was investigated using density functional theory. Here, transition metals (TMs) including Os, Ir, Pt, and Au were doped onto SWCNT surface to increase the adsorption and detection efficiency. The NO molecule was used to study the adsorption capability of TM-doped SWCNTs. The results reveal that the NO adsorption strengths to the SWCNT surface are improved by TM doping. Upon adsorption of NO molecule on TM-doped SWCNTs, significant charges are transferred from the TM-doped SWCNTs to the NO molecule. Our study suggests that the TM-doped SWCNTs-based sensor has a high potential for NO detection due to the significant conductance changes. This fact made TM-doped SWCNTs have the high adsorption and detection to NO molecules.

Keywords: NO gas, Carbon nanotube, DFT

Introduction

The use of nanomaterials in nanotechnology applications requires an understanding of their electronic and structural properties. Gas molecular adsorption in nanostructures is an important issue for both fundamental research and technical application. The adsorption of gas molecules on nanotubes has the considerable potential for applications in toxic gas management or sensor. The need for miniaturized sensors with high sensitivity and selectivity has motivated the scientists to search for new gas sensing systems based on novel nanomaterials. The single wall carbon nanotube (SWCNT) is one of the most widely explored nanostructures for the scientific community. The SWCNT was first synthesized by Iijima (Iijima & Ichihashi, 1993). Owing to high surface area, excellent structural and electronic properties and chemical functionalization by doping, SWCNTs are promising materials for gas adsorption and sensor (Bertoni, Calmels & Micron, 2006; Nizam, et al., 2011; Dresselhaus, Dresselhaus & Avouris, 2001; Ababtram & Léonard, 2006).

*Computational Chemistry Center for Nanotechnology (CCCN) and Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University, Maha Sarakham.

** Lecturer, Rajabhat Maha Sarakham University.

*** Assistant Professor, Supramolecular Chemistry Research Unit (SCRU), Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University, Maha Sarakham

**** Assistant Professor, Rajabhat Maha Sarakham University.





Many of gases NH_3 , PH_3 , AsH_3 , NO , SO_2 , CO , and HCN display low adsorption and sensibility to pristine SWCNT (Tang, 2015; Xie, Huo, & Zhang, 2012:). Theoretical studies have demonstrated that the gas adsorption abilities of pristine SWCNT are improved by the TM doping (Buasaeng, et al., 2017; Tang, 2015; Gautam & Jayatiss, 2015). In terms of NO molecule, NO is harmful gas molecule impact on humanhealth and environment (Shelef, 1995). The adsorption of NO molecules on Pt-doped graphene nanosheet (Rad & Abedini, 2016: 1041–1046), V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co- and Ni-doped boron nitride nanotubes (Xie, Huo, & Zhang, 2012) were studied and reported. The results showed that pristine graphene nanosheet or boron nitride nanotubes present a low sensitivity to NO molecule, whereas TM doping can improve the adsorption interaction.

Purpose of study

This research is aim to investigate the adsorption of NO molecule on TM-doped SWCNTs. We compare the ability of each TM doping on SWCNT to adsorb NO molecule based on the density functional theory (DFT) calculation. This work is expected to provide insight into the fundamentals of NO adsorption on TM-doped carbon-based adsorbent and sensing materials.

Research Methodology

An *Ab initio* calculation was performed using Gaussian 09 program package (Frisch, 2009) to calculate structures, energies and electronic properties of the complexes in gas phase. Computations were performed using the DFT with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP) and the Los Alamos LanL2DZ split-valence basis set (Becke, 1988; Becke, 1993; Lee, Yang & Parr, 1988; Hay & Wadt, 1985; Wadt & Hay, 1985). The modeled structures of Os, Ir, Pt, or Au atom doping on (5,5) armchair SWCNT saturated by hydrogen atoms and their adsorptions with NO molecule were selected for adsorption behavior investigation. Then hydrogenated pristine SWCNT has 90 carbon and 20 hydrogen atoms. For the TM atoms doping onto SWCNT, one carbon atom at the center of the SWCNT was replaced with the TM atom. The adsorbed NO gas was set by placing over the TM atom in two configurations (O or N atom of NO molecule pointing to TM atom). In the case of the electronic properties, the highest occupied molecular orbital energies (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energies (E_{LUMO}), the energy gaps (E_g) referred to the energy difference between HOMO and LUMO orbitals were computed and analyzed. The partial charge transfers (PCTs) during gas adsorptions were defined as a change in gas charges during the adsorption process using the natural bond orbital (NBO) charge analysis. The electronic density of states (DOSs) of all systems were investigated and plotted by the GaussSum 2.1.4 program. The molecular graphics of all related structures were generated using the MOLEKEL 4.3 program.

The adsorption energies (E_{ads}) of NO molecule on the SWCNTs were determined through the following equation:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{NO/SWCNT}} - E_{\text{SWCNT}} - E_{\text{NO}}$$

where $E_{\text{NO/SWCNT}}$ was the total energies of NO adsorption on pristine or TM-doped SWCNT, E_{SWCNT} was the total energies of pristine or TM-doped SWCNT and E_{NO} was the total energies of the isolated NO molecule.



Results and Discussion

For NO molecule adsorption on pristine, Os-, Ir-, Pt-, and Au-doped SWCNTs, we choose the doping site as the adsorption site. There are two initial configurations for NO molecule to be considered: one is the N atom directed towards the SWCNTs, and the other one is the O atom directed towards the SWCNTs. After optimization, the most stable configurations for NO adsorption on pristine SWCNT are presented in Figure 1. As illustrated in Table 1, it can be seen that NO is located at 3.222 and 3.395 Å above the pristine SWCNT by N and O atoms pointing to tubes, respectively. The N-O bonds of NO molecule adsorption on pristine SWCNT are 1.198 and 1.224 Å for N and O atoms pointing to tubes, respectively. The optimization structures of NO molecule adsorptions on Os-, Ir-, Pt-, and Au-doped SWCNTs are shown in Figure 2 and the geometrical structures are listed in Table 2. The results show that the distances between NO molecule and Os, Ir, Pt, and Au atom doping on SWCNT are in the range of 1.829–2.145 Å. Whereas, the N-O bonds of NO molecule adsorptions on TM-doped SWCNTs are ranking from 1.220–1.331 Å, a little longer than that of the isolated NO molecule (1.15 Å) (Hu, 2014), suggesting that adsorption process weakens the original N-O bond of NO molecule.

The calculated adsorption energies of NO adsorption on SWCNTs are listed in Table 2. The adsorption energies of NO adsorption on pristine SWCNT are equal to -1.28 and -0.12 kcal/mol for N and O atom of NO molecule pointing to tubes, respectively. It can be concluded here that NO has a poor physical adsorption on pristine SWCNT, signifying that pristine SWCNT has a poor capability to NO molecule adsorption. As illustrated in Table 2, the adsorption energies of NO molecule on TM-doped SWCNTs are exothermic reaction, except for NO molecule adsorption on Au-SWCNT by O point to tube. The adsorption energies of NO molecule on TM-doped SWCNTs are in decreasing order: $\underline{\text{N}}\text{O}/\text{Os-SWCNT}$ (-57.62 kcal/mol) > $\underline{\text{N}}\text{O}/\text{Ir-SWCNT}$ (-36.78 kcal/mol) \approx $\underline{\text{N}}\text{O}/\text{Pt-SWCNT}$ (-35.83 kcal/mol) > $\underline{\text{N}}\text{O}/\text{Au-SWCNT}$ (-33.98 kcal/mol) > $\underline{\text{O}}\text{N}/\text{Os-SWCNT}$ (-32.252 kcal/mol) > $\underline{\text{O}}\text{N}/\text{Pt-SWCNT}$ (-21.912 kcal/mol) >> $\underline{\text{O}}\text{N}/\text{Ir-SWCNT}$ (-2.27 kcal/mol). Compared with the adsorption energy of NO molecule on pristine SWCNT, the higher values of adsorption energies indicate that the interactions between TM-SWCNT and NO molecule are stronger. Moreover, the NO adsorptions on SWCNTs by N atom of NO molecule pointing to tubes show stronger interaction than O atom.



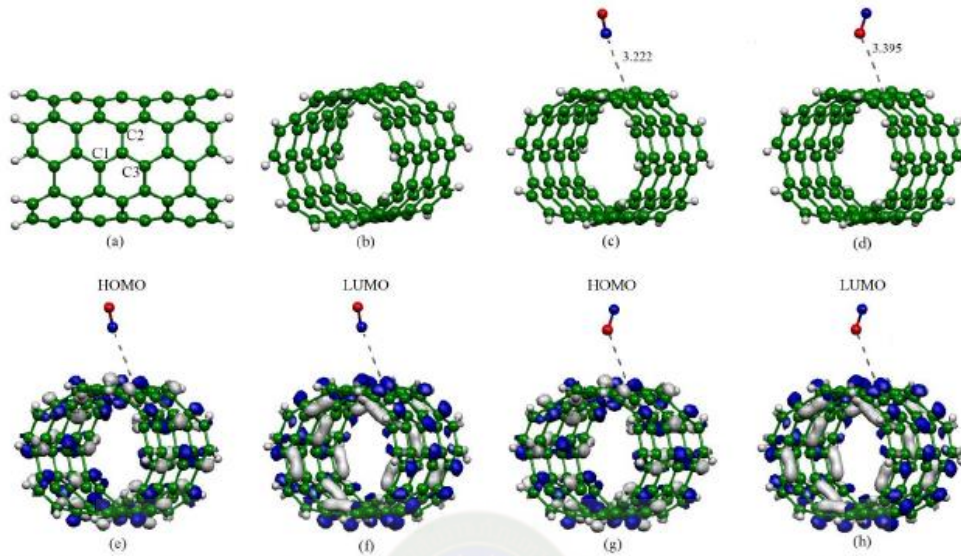


Figure 1. B3LYP/LanL2DZ optimized structures of (a) and (b) are side and top views of pristine SWCNT, respectively, (c) and (d) are $\underline{\text{NO}}$ /SWCNT and $\underline{\text{NO}_2}$ /SWCNT, respectively, and (e) – (h) are plots of HOMO and LUMO density distributions of NO adsorption on pristine SWCNT. Bond distances are in Å.

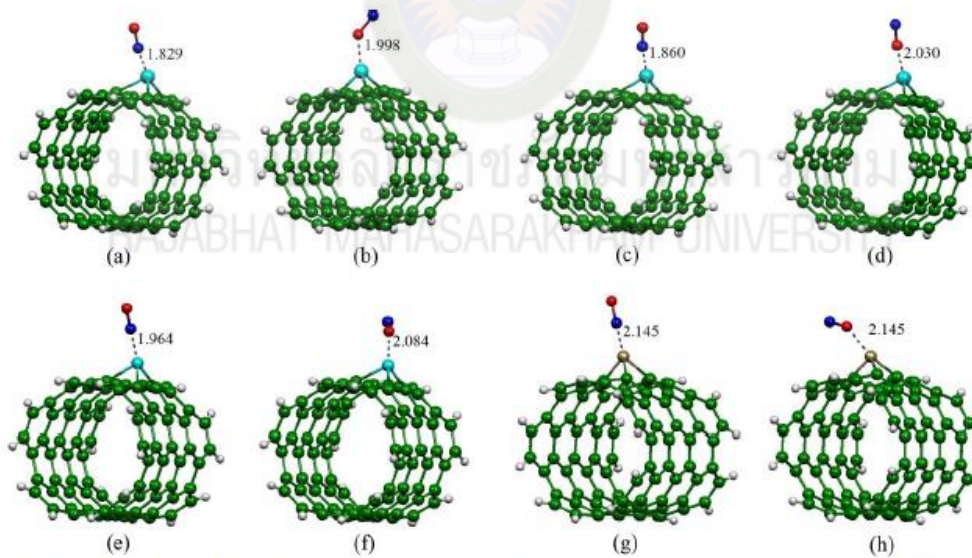


Figure 2. B3LYP/LanL2DZ optimized structures of NO adsorption on pristine and TM-doped SWCNTs, (a) $\underline{\text{NO}}$ /Os-SWCNT, (b) $\underline{\text{NO}_2}$ /Os-SWCNT, (c) $\underline{\text{NO}}$ /Ir-SWCNT, (d) $\underline{\text{NO}_2}$ /Ir-SWCNT, (e) $\underline{\text{NO}}$ /Pt-SWCNT, (f) $\underline{\text{NO}_2}$ /Pt-SWCNT, (g) $\underline{\text{NO}}$ /Au-SWCNT, and (h) $\underline{\text{NO}_2}$ /Au-SWCNT. Bond distances are in Å.





Table 1 Selected geometrical parameters, adsorption and N–O distances of NO molecule adsorption on pristine and TM-doped SWCNTs

Systems	Bonds	Bond lengths (Å)	Bonds	Angles (°)	Adsorption distances (Å)	N–O distances (Å)
NO/SWCNT	C1–C	1.425	C1–C–C2	118.3	3.222	1.198
	C2–C	1.455	C2–C–C3	118.3		
	C3–C	1.425	C3–C–C1	119.5		
NO/Os–SWCNT	Os–C1	1.966	C1–Os–C2	86.6	1.829	1.224
	Os–C2	2.021	C2–Os–C3	87.9		
	Os–C3	1.968	C3–Os–C1	89.3		
NO/Ir–SWCNT	Ir–C1	1.934	C1–Ir–C2	85.2	1.860	1.220
	Ir–C2	2.038	C2–Ir–C3	87.3		
	Ir–C3	1.967	C3–Ir–C1	87.3		
NO/Pt–SWCNT	Pt–C1	1.983	C1–Pt–C2	86.1	1.964	1.234
	Pt–C2	2.051	C2–Pt–C3	85.9		
	Pt–C3	1.987	C3–Pt–C1	87.7		
NO/Au–SWCNT	Au–C1	2.065	C1–Au–C2	82.0	1.873	1.237
	Au–C2	2.028	C2–Au–C3	82.0		
	Au–C3	2.124	C3–Au–C1	85.5		
NO/SWCNT	C1–C2	1.425	C1–C–C2	118.3	3.395	1.198
	C2–C3	1.455	C2–C–C3	118.3		
	C3–C1	1.425	C3–C–C1	119.5		
NO/Os–SWCNT	Os–C1	1.914	C1–Os–C2	87.5	1.998	1.331
	Os–C2	2.000	C2–Os–C3	87.5		
	Os–C3	1.914	C3–Os–C1	91.0		
NO/Ir–SWCNT	Ir–C1	1.918	C1–Ir–C2	87.4	2.030	1.237
	Ir–C2	2.014	C2–Ir–C3	87.5		
	Ir–C3	1.946	C2–Ir–C1	91.0		
NO/Pt–SWCNT	Pt–C1	1.982	C1–Pt–C2	86.7	2.084	1.300
	Pt–C1	1.980	C2–Pt–C3	88.4		
	Pt–C1	2.020	C3–Pt–C1	89.0		
NO/Au–SWCNT	Au–C1	2.065	C1–Au–C2	92.4	2.145	1.237
	Au–C1	2.028	C2–Au–C3	85.5		
	Au–C1	2.124	C3–Au–C1	90.0		

To investigate the possible modification of the electronic structures of the SWCNTs by the adsorbed NO molecule, the E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , PCT, and density of state (DOS) were analyzed. The HOMO and LUMO plots of the NO adsorption on SWCNT systems are shown in Figure 3. The E_g of pristine SWCNT is 0.816 eV. Comparing the NO/TM-doped SWCNT structures with that of corresponding TM-doped SWCNT systems, the band gaps have further changed due to the adsorbed NO molecule. This indicates that the TM-doped SWCNTs may be a promising candidate for application in the NO sensors. Figure 3 exhibits the HOMO and





LUMO distributions of defined NO adsorptions on TM-doped SWCNTs, from which one can find that both orbitals are mainly located on NO molecule and TM atoms instead of the backbone of SWCNT, revealing a chemical interaction between NO molecule and TM atom. This indicates the strong hybridization between the d orbital of TM atom and p orbital of NO molecule. Then we make a natural bond orbital analysis to examine the partial charge transfer between NO and SWCNTs upon adsorption. As shown in Table 2, the charge transfer from NO molecule to pristine SWCNTs is only 0.002 e , whereas, the charge transfer from TM-doped SWCNTs to NO molecule are in the range 0.127–0.456 e . So small charge transfers between NO molecule and pristine SWCNT undergoes weak physisorption on pristine SWCNT due to van der Waals interaction. The large charge transfers between NO molecule and TM-doped SWCNTs, indicating that the interactions are strong. A similar result was reported in a previous study (Zhou, et al., 2018), which showed that graphene can also be used as a disposable sensor due to the stable physisorption of NO on graphenes.

Table 2 E_{ads} , E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , and PCT of NO adsorption on pristine and TM-doped SWCNTs

Systems	E_{ads} (kcal/mol)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	PCT (e)
NO/SWCNT	-1.28	-4.381	-3.483	0.898	0.002
NO/Os-SWCNT	-57.62	-4.381	-3.320	1.061	-0.133
NO/Ir-SWCNT	-36.78	-4.463	-3.402	1.061	-0.127
NO/Pt-SWCNT	-35.83	-4.490	-3.456	1.034	-0.265
NO/Au-SWCNT	-33.98	-4.408	-3.429	0.979	-0.231
NO/SWCNT	-0.12	-4.381	-3.483	0.898	0.002
NO/Os-SWCNT	-32.52	-4.544	-3.782	0.762	-0.456
NO/Ir-SWCNT	-2.27	-4.463	-3.402	1.061	-0.212
NO/Pt-SWCNT	-21.12	-4.463	-3.538	0.925	-0.449
NO/Au-SWCNT	2.27	-4.408	-3.429	0.979	-0.231



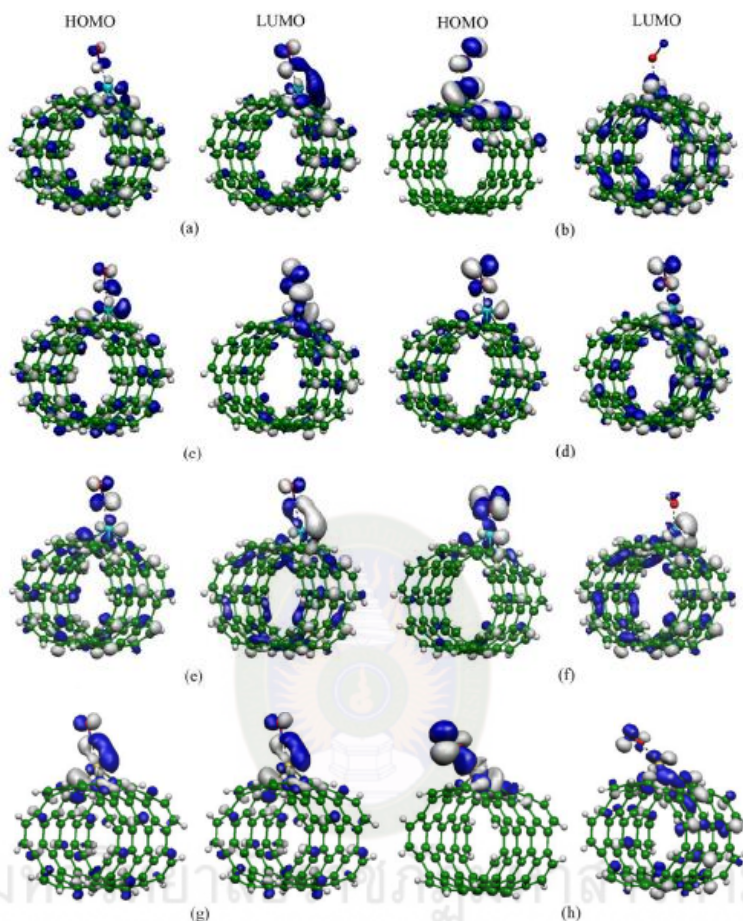


Figure 3. Plots of the HOMO and LUMO density distributions of NO adsorption on TM-doped SWCNTs, (a) $\underline{\text{NO}}/\text{Os}$ -SWCNT, (b) $\underline{\text{NO}}/\text{Os}$ -SWCNT, (c) $\underline{\text{NO}}/\text{Ir}$ -SWCNT, (d) $\underline{\text{NO}}/\text{Ir}$ -SWCNT, (e) $\underline{\text{NO}}/\text{Pt}$ -SWCNT, (f) $\underline{\text{NO}}/\text{Pt}$ -SWCNT, (g) $\underline{\text{NO}}/\text{Au}$ -SWCNT, and (h) $\underline{\text{NO}}/\text{Au}$ -SWCNT

To gain deep insight into the interaction of NO molecule with pristine and TM-doped SWCNTs, the DOS are investigated (see Figure 4). From Figures 4(a) and 4(b), it can be seen that the DOS of pristine SWCNT system (red line) is slightly changed in comparison with that of NO adsorption on pristine SWCNT (black line). Considering the DOS analysis results in Figures 4(c) – 4(j), which show the large shift for the DOSs of TM-SWCNTs due to NO adsorption. The adsorption of NO makes significant influence on the DOSs of the TM-SWCNT, which corresponds to their high adsorption energies. These results demonstrate that the electronic properties of the TM-SWCNT systems can be significantly changed after NO adsorption, which makes these systems desirable candidates as NO sensors.



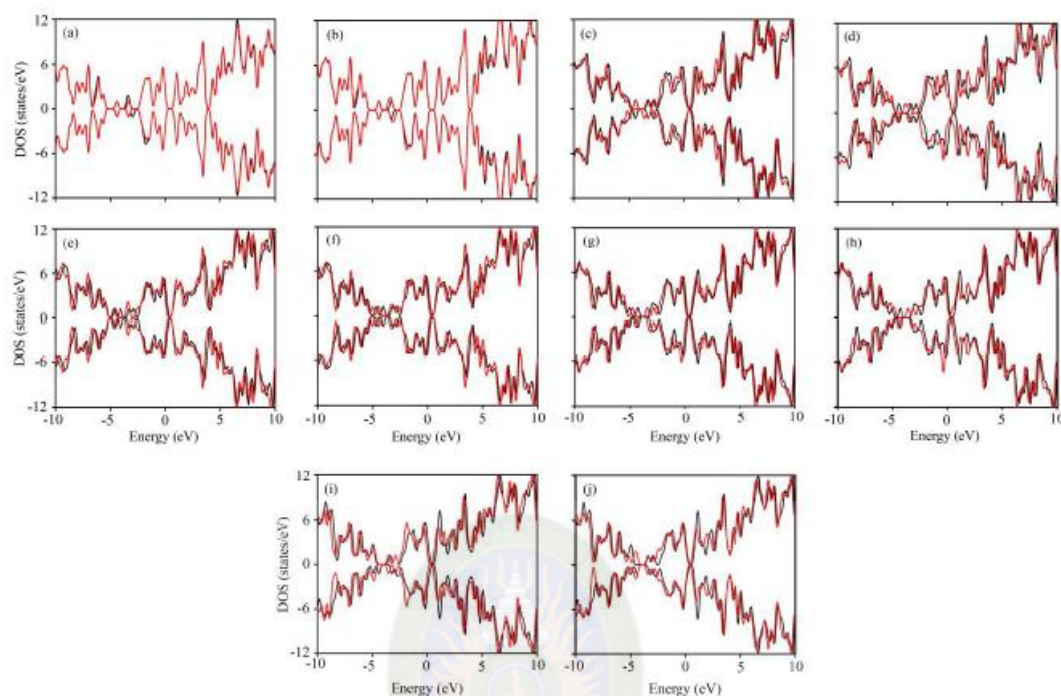


Figure 4. Density of states of NO adsorption on pristine and TM-doped SWCNTs, (a) NO/SWCNT (b) NO/SWCNT, (c) NO/Os-SWCNT, (d) NO/Os-SWCNT, (e) NO/Ir-SWCNT, (f) NO/Ir-SWCNT, (g) NO/Pt-SWCNT, (h) NO/Pt-SWCNT, (i) NO/Au-SWCNT, and (j) NO/Au-SWCNT

Conclusions

Single wall carbon nanotube has exceptional adsorption and detection properties due to large surface area and excellent in electronic property. The performance of NO gas adsorption and detection via modified SWCNT adsorbent was investigated using density functional theory. Here, transition metals including Os, Ir, Pt, and Au atoms were doping onto SWCNT surfaces to increase the adsorption and detection efficiencies. The NO gas was used to study the adsorption capability of TM-doped SWCNTs. The results reveal that weak interaction between NO molecule and pristine SWCNT. After doping the SWCNT with TM atoms, the adsorption abilities of NO are significantly improved indicating that the active site is transferred from carbon atom of SWCNT to the supported TM atom of TM-doped SWCNTs. The sensitivity of TM-doped SWCNT towards detecting NO molecule was confirmed by the change of electronic property. Due to the interaction between NO and TM-doped SWCNTs, this work has presented the significance of doping Pt atom on SWCNT to act as a potential adsorbent or gas sensing materials.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Computational Chemistry Center for Nanotechnology (CCCN), Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, and Research and Development Institute, Rajabhat Maha Sarakham University for the facilities provided and partial financial support.





References

- Ababtram, M.P., & Léonard, F. (2006). Physical of carbon nanotube electronic devices. *Reports on Progress in Physics*, 69, 507–561.
- Becke, A.D. (1988). Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physics Review A*, 38, 3098–3100.
- Becke, A.D. (1993). Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Bertoni, G. & Calmels, L. (2006). First–principles calculation of the electronic structure and energy loss near edge spectra of chiral carbon nanotubes. *Micron*, 37, 486–491.
- Buasaeng, P., Rakrai, W., Wannoo, B. & Tabtimsai, C. (2017). DFT investigation of NH₃, PH₃, and AsH₃ adsorptions on Sc–, Ti–, V–, and Cr–doped single–walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 400, 506–514.
- Dresselhaus, S., Dresselhaus, G. & Avouris, P. (2001). *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Berlin, Springer,
- Frisch, (2009). *GAUSSIAN 09, Revision A.02*, Wallingford CT, Gaussian Inc,
- Gautam, M. & Jayatissa, A.H. (2012). Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles. *Solid–State Electronics*, 78, 159–165.
- Hay, P.J. & Wadt, W.R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 270–283.
- Hu, W., Xia, N., Wu, X.J., Li, Z.Y. & Yang, J.L. (2014). Silicene as a highly sensitive molecule sensor for NH₃, NO and NO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 6957–6962.
- Iijima, S. & Ichihashi, T. (1993). Single–shell carbon nanotubes of 1–nm diameter. *Nature*, 363, 603–605.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R.G. (1998). Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. *Physics Review B*, 37, 785–789.
- Nizam, R., Mahdi, S., Rizvi, A. & Azam, A. (2011). Calculating electronic structure of different carbon nanotubes and it's affect on band gap. *International Journal of Science and Technology*, 1, 153–162.
- Rad, A.S. & Abedini, E. (2016). Chemisorption of NO on Pt–decorated graphene and graphene oxides: Insights from density functional calculations. *Applied Surface Science*, 360, 1041–1046.
- Shelef, M. (1995). Selective catalytic reduction of NO_x with N–free reductants. *Chemical Reviews*, 95, 209–225.
- Tang, (2015). Adsorption behavior of Co anchored on graphene sheets toward NO, SO₂, NH₃, CO and HCN molecules. *Applied Surface Science*, 342, 191–199.
- Wadt, W.R. & Hay, P.J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 284–298.
- Xie, Y., Huo, Y.P. & Zhang, J.M. (2012). First–principles study of CO and NO adsorption on transition metals doped (8,0) boron nitride nanotube. *Applied Surface Science*, 258, 6391–6397.
- Zhou, et al. (2018). Adsorption sensitivity of defected graphene towards NO molecule: a DFT study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 1755–1763.



ภาพประกอบการนำเสนอผลงาน





มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY