

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

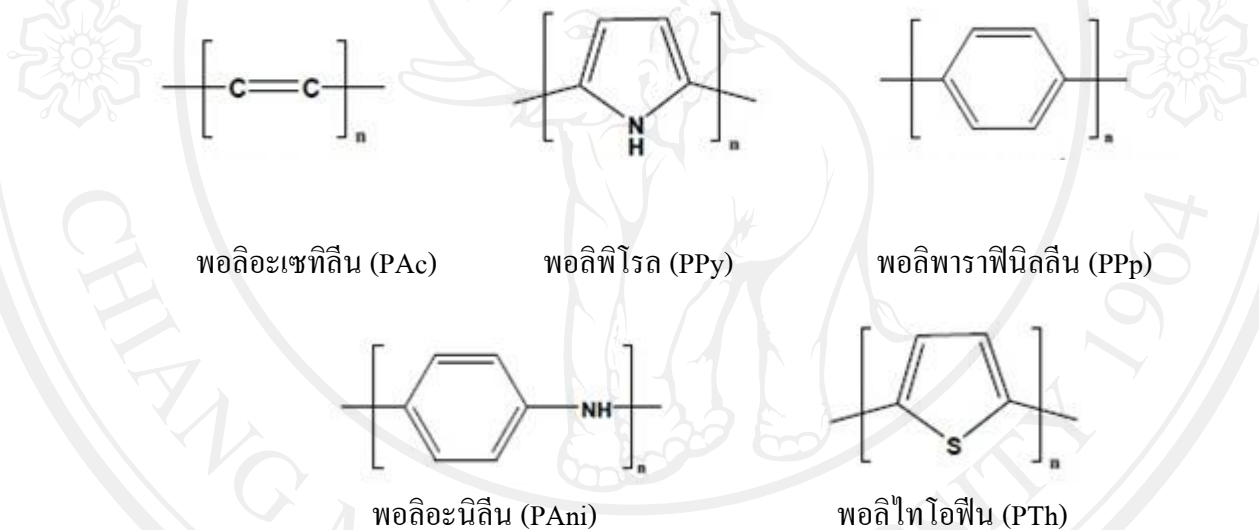
บทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลที่ได้อาจการค้นคว้าเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับหลักการของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า วิธีการสังเคราะห์ สมบัติของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ท่อนาโนคาร์บอน เทคนิคการหาลักษณะเฉพาะและการนำไปประยุกต์ใช้งานของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด ดังต่อไปนี้

2.1 ที่มาและความสำคัญ

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นนาโนเทคโนโลยีที่มีความสำคัญมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่สามารถสังเคราะห์และขึ้นรูปได้ง่าย สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน สามารถดัดแปลงให้มีลักษณะเฉพาะตามต้องการ เมื่อรวมกับคุณสมบัติการนำไฟฟ้าจึงทำให้การสร้างสรรคเทคโนโลยีใหม่ๆ มีความน่าสนใจขึ้นมาก พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน อาทิเช่น ด้านการแพทย์ ด้านเทคโนโลยี ด้านอุตสาหกรรม ด้านสิ่งแวดล้อม และด้านการทหาร เป็นต้น ด้านที่มีความสำคัญและได้รับความนิยมมากคือด้านการแพทย์ พอลิเมอร์นำไฟฟ้านิยมนำมาดัดแปลงเป็นเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดสารชีวภาพต่างๆ ในร่างกายเพื่อหาความผิดปกติที่อาจก่อให้เกิดโรคและวัดความรุนแรงของโรค ทำให้การตรวจวัดอาการของโรคเป็นเรื่องสะดวกและรวดเร็ว ทำให้การรักษาได้อย่างทันท่วงที การใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามักทำเป็นเซนเซอร์ ซึ่งสามารถแปลงสัญญาณไฟฟ้าได้โดยตรง กล่าวคือเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ส่วนของสารชีวภาพ (bioreceptor) สัญญาณทางชีวภาพจะส่งผ่านพอลิเมอร์นำไฟฟ้ากลายเป็นสัญญาณไฟฟ้าและแสดงผลได้ทันที

การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถทำได้หลายวิธีซึ่งขึ้นกับลักษณะการใช้งานของพอลิเมอร์นั้นๆ การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเพื่อทำเป็นไบโอเซนเซอร์นิยมทำเป็นลักษณะฟิล์มบาง เพื่อให้มีพื้นที่ผิวมากและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ทั้งนี้ยังได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาผสมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้มีค่านำไฟฟ้าดียิ่งขึ้นด้วย ซึ่งทำในลักษณะสารละลายผสมในรูปของคอมโพสิต โดยใช้เทคนิคโซลลิกโวลเทมเมตรีในการประดิษฐ์แผ่นฟิล์ม

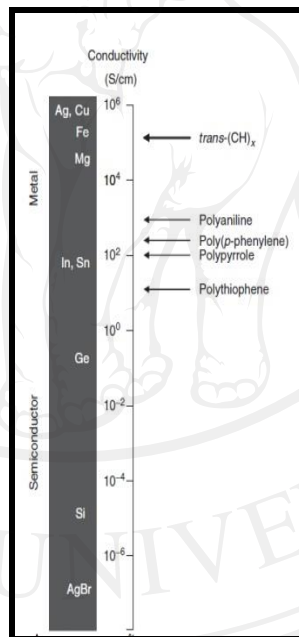
ความสามารถในการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์ และการโด๊ป (doping process) การโด๊ป ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือรีดอกซ์ (oxidation-reduction or redox reaction) ทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ซึ่งจากเดิมเป็นฉนวนเปลี่ยนเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดี เสมือนเป็นโลหะ แต่อย่างไรก็ตาม สภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถผันกลับได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่รู้จักกันดี ได้แก่ พอลิอะเซทีลีน (Polyacetylene, PAc) พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy) พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PAni) พอลิพาราฟินิลีน (Poly(p-phenylene), PpP) และพอลิไทโอฟิน (Polythiophene, PTh) เป็นต้น [23-27] สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิเมอร์ดังกล่าวแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิอะเซทีลีน (PAc) พอลิไพโรล (PPy) พอลิอะนิลีน (PAni) พอลิพาราฟินิลีน (PpP) และพอลิไทโอฟิน (PTh) [9-10]

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า มีสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 10^{-20} ถึง 10^{20} S/cm ซึ่งเป็นสารจำพวกกึ่งตัวนำ (semiconductor) คือมีการนำไฟฟ้ามากกว่าฉนวน (insulator) และนำไฟฟ้าน้อยกว่าโลหะซึ่งเป็นพวกตัวนำ (conductor) โดยคุณสมบัติการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์ และชนิดของสารเจือ (dopant)

การโด๊ป [11,24,48,51] คือการทำให้พอลิเมอร์ซึ่งเดิมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือกึ่งตัวนำที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง 10^{-10} ถึง 10^{-5} S/cm เปลี่ยนเป็นวัสดุเหมือนโลหะ [21-22] ที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง 1 ถึง 10^4 S/cm โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยาการเติมโปรตอนหรือการเติมสารเคมีลงในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์เพื่อให้เกิดไฟฟ้าตามที่ต้องการ เช่น พอลิอะเซทีลีนจะมีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่ากับทองแดงได้คือ $> 10^5$ S/cm เมื่อโด๊ปด้วยไอโอดีน (I_2) หรืออะซีนิกไทรฟลูออไรด์ (AsF_3) นอกจากนี้ระดับหรือองศาการโด๊ป (degree of doping) ซึ่งเป็นค่าที่สัมพันธ์กับค่าการนำไฟฟ้ายังสามารถควบคุมได้อีกด้วย ทำให้สภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์สามารถผันกลับได้ กล่าวคือการโด๊ปหรือดีโด๊ป (dedoping) สามารถเกิดได้ไม่จำกัดจึงทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติที่เรียกว่า Switching property นอกจากนี้การโด๊ปและดีโด๊ปยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติอื่นได้ด้วย เช่น สีและปริมาตร ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นวัสดุอว่องไว (active material) ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะบางตัวและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางตัวแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะบางตัวและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการ โด๊ป [10]

2.2.2 การประยุกต์ใช้

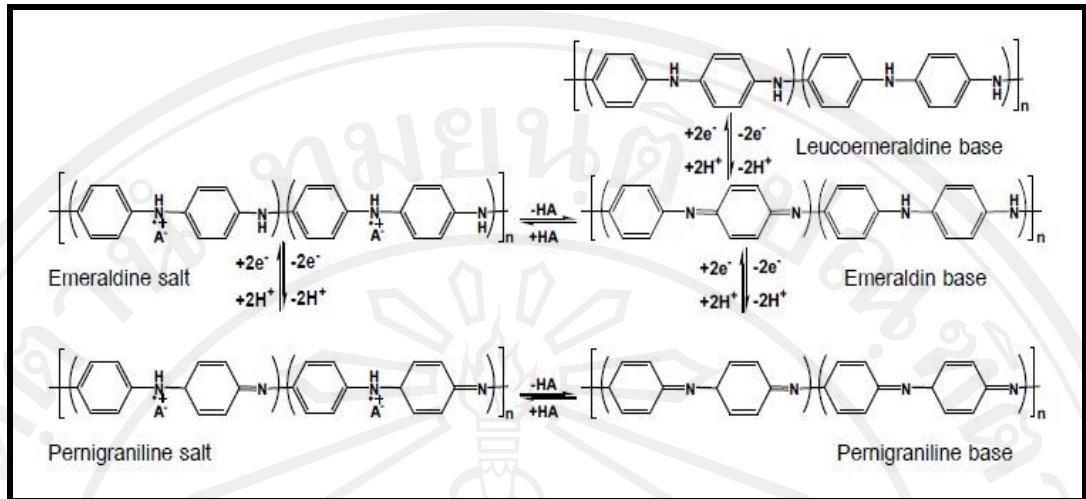
พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็ว ด้วยคุณสมบัติทางไฟฟ้าและกายภาพที่ดีเป็นวัสดุที่ขึ้นรูปง่าย ดัดแปลงง่าย และราคาถูก จึงมีการใช้งานในหลายด้าน ตัวอย่างแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าด้านต่าง ๆ [8,12-13]

การใช้งานในด้านต่าง ๆ	รายละเอียด
การแพทย์	<ul style="list-style-type: none"> - การนำพาสู่เป้าหมาย - อวัยวะเทียม
อิเล็กทรอนิกส์	<ul style="list-style-type: none"> - จอแสดงผลยืดหยุ่น - อุปกรณ์แปลงแสง
เคมี	<ul style="list-style-type: none"> - การตรวจวัดสารเคมี - การแยกสารอินทรีย์ไอเมอร์ - การแยกธาตุ - การวิเคราะห์สาร
สิ่งแวดล้อม	<ul style="list-style-type: none"> - การตรวจวัดมลพิษ
พลังงาน	<ul style="list-style-type: none"> - แบตเตอรี่ - เซลล์เชื้อเพลิง
อุตสาหกรรม	<ul style="list-style-type: none"> - การป้องกันการกัดกร่อน - การป้องกันรังสีรบกวน - การป้องกันไฟฟ้าสถิต

2.2.3 พอลิอะนิลีน

ในบรรดาพอลิเมอร์นำไฟฟ้านี้ พอลิอะนิลีนมีคุณสมบัติเฉพาะที่พิเศษกว่าตัวอื่นๆ กล่าวคือ มีความหลากหลายของโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนไปตามค่า pH ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.4 แต่อย่างไรก็ตาม เกลือเอมเมอร์ลดีน (Emeraldine salt, ES) เป็นโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนเพียงแบบเดียวเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ดี นอกจากนั้นแล้วพอลิอะนิลีนยังมีความหลากหลายของสี (เหลือง-เขียว-น้ำเงิน-ม่วง) ซึ่งเกิดจากกระบวนการการเปลี่ยนกลับไปมาของสีภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป ซึ่งเรียกว่า สมบัติอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic property)



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ [10]

เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก ทำให้พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยม และมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมาก แต่ข้อจำกัดของการนำพอลิอะนิลีนไปใช้งาน ซึ่งเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่ คือความสามารถในการละลายที่แตกต่างในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป และการหลอมเหลวที่ทำได้ยาก เนื่องมาจากระบบแบบไพคอนจูเกต (π -conjugated) ที่มีแรงยึดเหนี่ยวไพ-ไพ (π - π interactions) ระหว่างโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิอะนิลีนที่แข็งแรงมาก ทำให้การนำไปขึ้นรูปยาก ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน นักวิทยาศาสตร์ได้พยายามพัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ โดยการเติมหมู่แทนที่ (Substituents) ต่างๆ บนสายโซ่หลักของพอลิอะนิลีน ตัวอย่างของหมู่แทนที่ที่นิยม ได้แก่ อัลคิล (Alkyl, -R) เอริล (Aryl, -Ar) อัลคอกซี (Alkoxy, -OR) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH) อะมิโน (Amino, -NH₂) หรือ ฮาโลเจน (Halogens, -X) เป็นต้น กระบวนการนี้สามารถช่วยทำให้พอลิอะนิลีนละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากผลของสเตอริก (steric effect) การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลให้พอลิอะนิลีนมีค่าการนำไฟฟ้าและมวลโมเลกุลที่ต่ำ

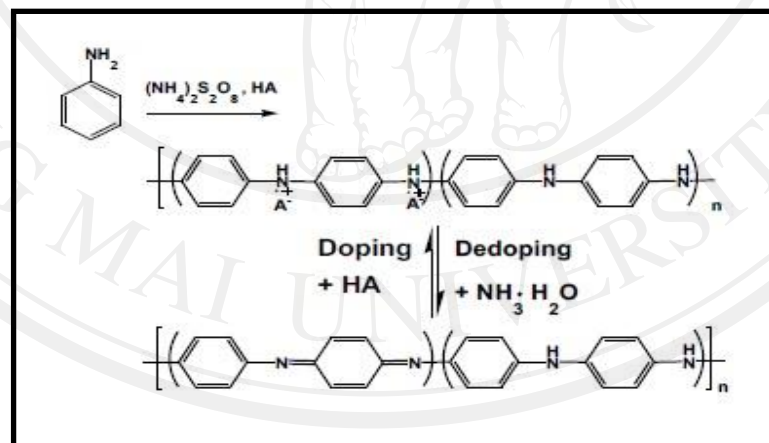
2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

การสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นการรวมมอนอเมอร์ ซึ่งเป็น โมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยเชื่อมเข้าด้วยกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ในระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอร์หมู่ทางเคมีบางตัวจะหลุดออก

จากหน่วยย่อย และได้พอลิเมอร์ที่เกิดจากหน่วยย่อยซ้ำๆ กัน โดยทั่วไปการสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งรวมพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีวิธีการสังเคราะห์ที่สำคัญๆ ได้แก่

2.3.1 การสังเคราะห์ทางเคมี [2, 10,22-24,26-27]

การสังเคราะห์ทางเคมีเป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวก ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ ซึ่งได้รับความนิยมอย่างมากในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงการค้า โดยทั่วไปการสังเคราะห์ทางเคมีสามารถทำได้โดยใช้สารเคมีที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิเดนต์ (oxidant) ที่แรง เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate) เฟอร์ริกไอออน (Ferric ion) เปอร์แมงกานेटไอออน (Permanganate ion) หรือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) [16] เป็นต้น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวออกซิเดนต์ที่ได้รับความนิยมและถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและ อนุพันธ์มากที่สุด โดยทั่วไปพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในกรด (HA) เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ดังแสดงในภาพที่ 2.5 เพราะฉะนั้นในกระบวนการ สังเคราะห์ไอออนลบ HSO_4^- หรือ SO_4^{2-} จะทำหน้าที่เป็นตัวได้ไปให้กับสายโซ่หลักของ พอลิเมอร์ อุนหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีอยู่ในช่วง $1-5\text{ }^{\circ}C$ ซึ่ง ทำให้ได้พอลิอะนิ- ลินและอนุพันธ์ที่มีมวล โมเลกุลอยู่ในช่วง $30,000 - 60,000\text{ g mol}^{-1}$



ภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางเคมี [2-10]

2.3.2 การสังเคราะห์โดยใช้แสง [30-31]

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้แสงเป็นอีกหนึ่งวิธีการที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ การสังเคราะห์โดยใช้แสงมีข้อดี คือ เป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาพการทดลองเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่า อีกทั้งยังมีต้นทุนในกระบวนการสังเคราะห์ต่ำ การสังเคราะห์โดยใช้แสงเป็นอีกหนึ่งวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำได้โดยการฉายแสงลงบนแผ่นฟิล์มที่มี $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ และ เมทิลไวโอโลเจน (methylviologen, MV^{2+}) เมื่อ $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ ดูดกลืนแสงที่ 452 nm จะทำให้เกิด $*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ หลังจากนั้นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก $*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ ไปยัง MV^{2+} จะได้ $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงพอจะทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ นอกจากการใช้ $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ แล้ว ยังมีการนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ รูทีเนียมตัวอื่นๆ เช่น $[Ru(phen)_3]^{2+}$ มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์

2.3.3 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง [32-33]

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน และอนุพันธ์โดยใช้เอนไซม์ เช่น ฮอร์สเรดิชเปอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase, HRP) สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแทนการใช้ตัวออกซิเดนต์ต่างๆ ถึงแม้วิธีการนี้จะมีประโยชน์ คือ เป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาพการทดลองไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์โดยใช้แสง แต่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มักจะมีมวลโมเลกุลต่ำ และยังมีกิ่งก้านสาขาเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งจึงไม่เป็นที่นิยมในกลุ่มนักวิทยาศาสตร์

2.3.4 การสังเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี [29, 39]

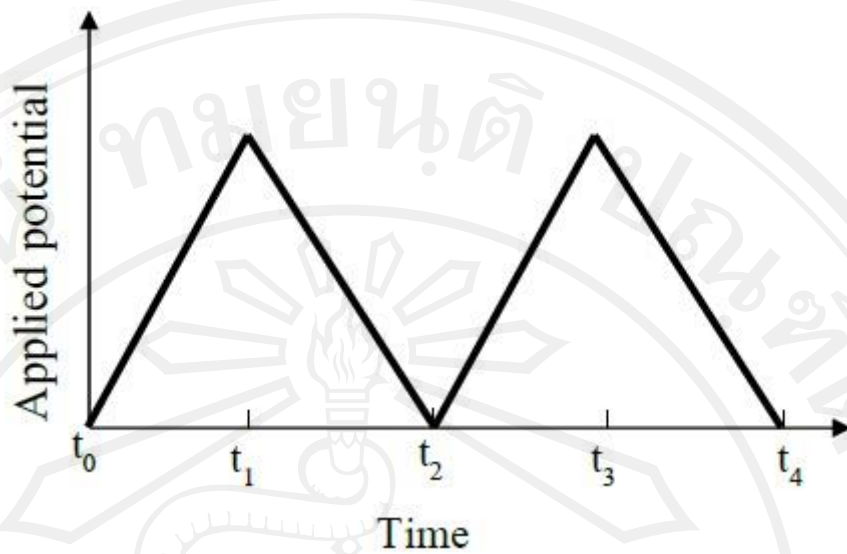
การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีเป็นวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า ข้อดีของวิธีการทางไฟฟ้าเคมี คือ กระบวนการสังเคราะห์ทำได้ง่าย รวดเร็ว สามารถสังเคราะห์ทั้งสถานะที่มีน้ำ และไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จึงได้รับความนิยมอย่างมากในงานด้านเคมีวิเคราะห์ แต่ข้อเสียของวิธีการทางไฟฟ้าเคมี คือ ต้องการ เครื่องมือทางไฟฟ้าเคมี ต้องการขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ต้องเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ เช่น ขั้วกลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon, GC) ขั้วโลหะทอง (Gold, Au) ,แพลตินัม (Platinum, Pt) หรือ ขั้วอินเดียมโด๊ป ทินออกไซด์ (Indium-doped tin oxide, ITO) ที่เคลือบบนกระจก รวมทั้งขนาด และรูปร่างของขั้วไฟฟ้าต้องเหมาะสมกับเครื่องมือด้วย โดยทั่วไปมอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในสารละลายกรด (HA) ซึ่งเกิดจาก

หมู่อะมิโน ($-NH_2$) ของอะนิน และอนุพันธ์ทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม ($-NH_3^+A^-$) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 0.9 – 1.1 V (vs. Ag/AgCl) มอนอเมอร์อะนินและอนุพันธ์จะถูกออกซิไดซ์ และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันในที่สุด เนื่องจากการสังเคราะห์ในสารละลายกรด พอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในสภาพที่ถูกโคป และอยู่ในรูปเกลือแอมเมอร์คัลซึ่งนำไฟฟ้าได้ พร้อมทั้งจะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆ เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในงานด้านเซนเซอร์ (Sensors) เป็นต้น

2.3.4.1 ไชคลิกโวลแทมเมตรี

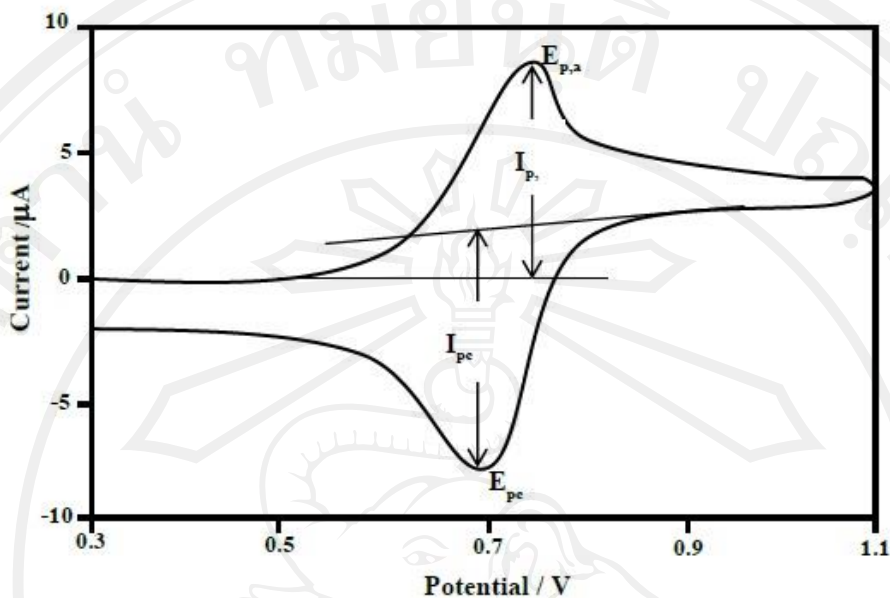
ไชคลิกโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่เกี่ยวข้องกับการใช้ศักย์ไฟฟ้าเคมีที่ควบคุมได้จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน มีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนที่ขั้ว WE ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้ว WE กระแสที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก ซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

ไชคลิกโวลแทมเมตรีมีการใช้ศักย์ไฟฟ้าเป็นไซเคิลที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมไปยังขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่หนึ่งแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานจะถูกควบคุมเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมอิลอิมตัว (saturated calomel electrode:SCE) หรือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride) เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลา (แกนนอน) และศักย์ไฟฟ้า (แกนตั้ง) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ เมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เรียกศักย์ไฟฟ้านี้ว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ ศักย์ไฟฟ้าจะเริ่มลดลงด้วยอัตราการสแกนเท่าเดิม เรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งไซเคิลดังภาพที่ 2.6 ไซเคิลที่สองก็จะเริ่มเหมือนกับศักย์ไฟฟ้าที่หนึ่งทุกประการ



ภาพที่ 2.6 แบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี [14]

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพลอตกราฟระหว่างกระแส(แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า(แกนนอน) จะได้ดังภาพที่ 2.7 เมื่อพิจารณาพีคด้านบนจากจุดยอดของพีค ลากเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพีคทางด้านพีคแอโนดิก (anodic peak potential) หรือ E_{pa} ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกันพีคด้านล่างเป็นกระแสแคโทดิก หรือ E_{pc} (cathodic peak potential) ส่วนความสูงของพีคทางด้านบนคือกระแสของพีคแอโนดิก (anodic peak current, i_{pa}) และความสูงของพีคด้านล่างเป็นกระแสของพีคแคโทดิก (cathodic peak current, i_{pc}) ซึ่งกระแสของพีคจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพีคก็เป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัวเหมือนกับเทคนิคอื่น ๆ



ภาพที่ 2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม [14]

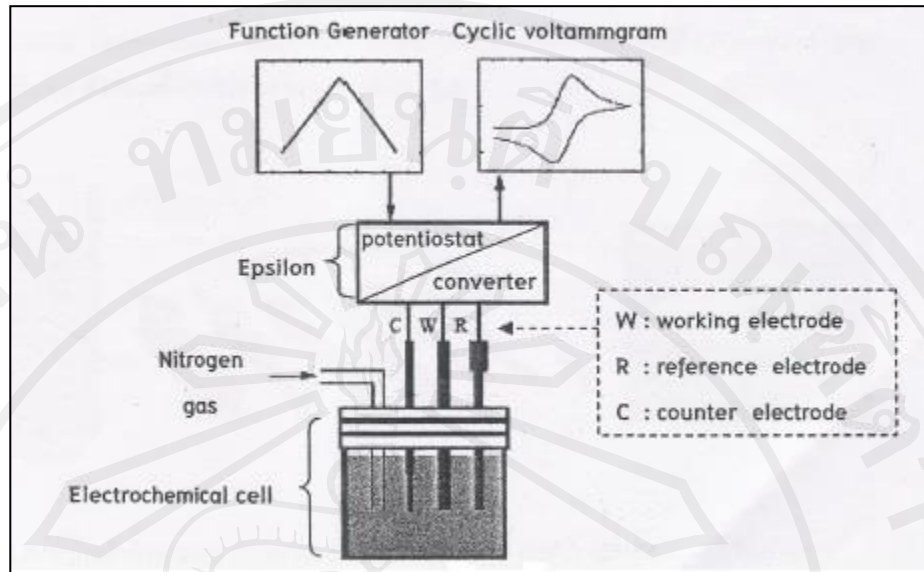
พารามิเตอร์ที่สำคัญในไชคลิกโวลแทมโมแกรมคือ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (E_{pc} , E_{pa}) และกระแสสูงสุด (i_{pc} , i_{pa}) ของสัญญาณแบบแคโทดิกและแอนอดิก หากปฏิกิริยาที่สารออกซิเดนต์รับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มีอัตราเร็วเท่ากับสารรีดิวซ์ให้อิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่า เป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับได้ (electrochemically reversible) พบว่าระยะห่างระหว่างพีค (peak separation) จะมีค่าเท่ากับ ΔE_p ดังสมการ (1)

$$\Delta E_p = [E_{pa} - E_{pc}] = 2.303 RT/nF \dots\dots\dots (1)$$

ในปฏิกิริยาแบบสามารถย้อนกลับได้ ถ้าทำการศึกษาที่ 25 °C ด้วยจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ n พบว่า E_p จะมีค่าเท่ากับ 0.0592/nV หรือประมาณ 60 mV ต่อหนึ่งอิเล็กตรอน สำหรับในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (irreversibility) ซึ่งมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ค่อนข้างช้าจะพบว่ามีค่า $\Delta E_p > 0.0592/nV$ หรือโดยประมาณเท่ากับ 70 mV ต่อหนึ่งหน่วยอิเล็กตรอน

2.3.4.2 ส่วนประกอบของเครื่องมือในเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมตรี

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือในเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมตรีประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ๆ คือ epsilon และ เซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cell) ดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ส่วนประกอบของระบบไซคลิกโวลแทมเมตรี

ที่มา : http://www.als-japan.com/we_what_is_cv.html (28/02/2557)

1. เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) และเครื่องวัดกระแสไฟฟ้า (Current-voltage converter) ในส่วนของ epsilon ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้เท่ากับรูปแบบศักย์ไฟฟ้าที่ให้ตลอดเวลา และเครื่องวัดกระแสไฟฟ้า (Current-voltage converter) ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนสัญญาณที่ได้ในรูปของศักย์ไฟฟ้า แสดงผลออกมาเป็นกระแสไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า
2. เซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cell)

เป็นอุปกรณ์ที่นำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตัวอย่าง โดยให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสาร ซึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

ก. ขั้วไฟฟ้า (electrode)

- ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode: WE)

ขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อย ๆ ทำให้

สามารถเกิดสภาวะโพลาไรเซชัน (Polarisation) ตลอด คือ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าจะทำให้ขั้วไฟฟ้ามีศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกโดยไม่เกิดกระแสไหลผ่านขั้ว ขั้วไฟฟ้าส่วน

ใหญ่จะมีสมบัติเป็นขั้วโพลารไรซ์ในบางช่วงศักย์ไฟฟ้าเท่านั้น ขั้วไฟฟ้าทำงานที่นิยมใช้คือ Dropping Mercury Electrode (DME) แผ่นแก้วเคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ (ITO-coated glass substrate) และ glassy carbon เป็นต้น



(ก)

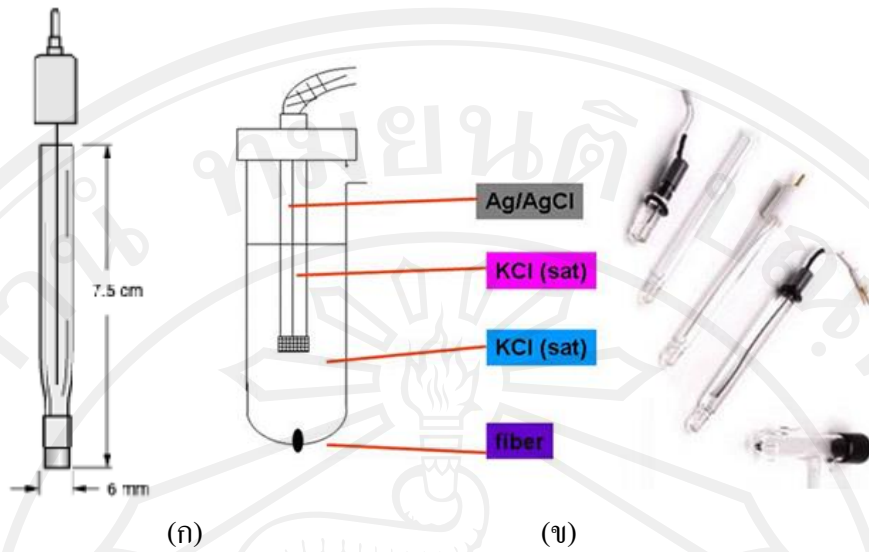


(ข)

ภาพที่ 2.9 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (ก) Dropping Mercury Electrode (DME) ,
(ข) ITO coated-glass substrate [5, 14]

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่มีแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกว่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าแน่นอนย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน



ภาพที่ 2.10 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (ก) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์ไอออน (Ag/Ag^+)
 (ข) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) [5,14]

- ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE)

มีคุณลักษณะที่เฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงานที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่แล้วส่งต่อพลังงานที่รับได้เข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ สลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม กลาสลิคาร์บอน และกราไฟต์กลาสลิคาร์บอน และผงคาร์บอน



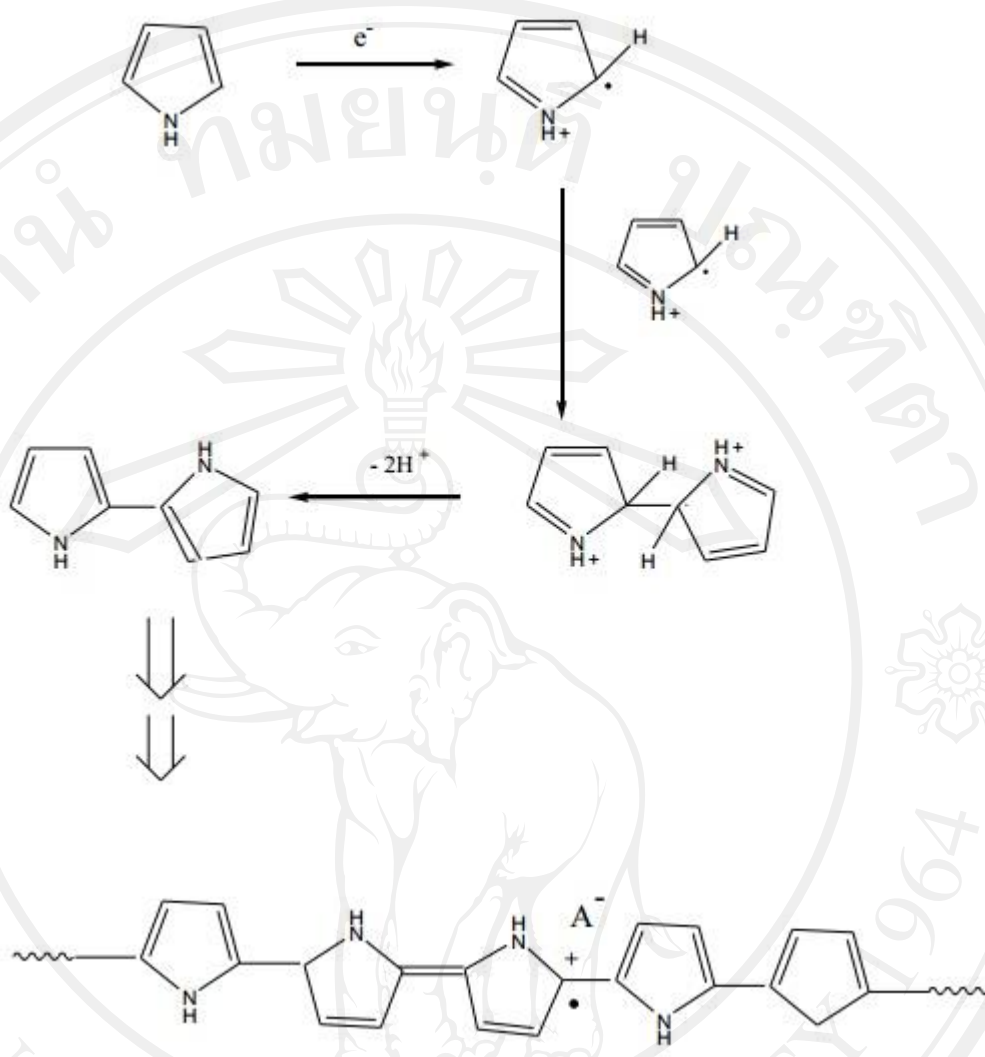
ภาพที่ 2.11 ขั้วไฟฟ้าช่วยสลวดแพลทินัม [5,14]

ข. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นสารละลายตัวกลางในระบบไฟฟ้าเคมี ทำหน้าที่ช่วยลดความต้านทานภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ลดผลของกระแส migration (แรงที่เกิดจากประจุต่างกันวิ่งเข้าหากัน) ช่วยควบคุมระดับ ionic strength และควบคุมระดับ pH ของสารละลาย โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ H^+

2.3.4.3 กลไกในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี

ในการดำเนินปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์กลไกการเกิดปฏิกิริยามี 3 ขั้นตอน
ขั้นตอนที่ 1 : เริ่มจากการผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังสารละลายมอนอเมอร์ (ที่มีสารอิเล็กโทรไลต์และตัวทำละลายรวมอยู่ด้วย) เพื่อให้มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยมากจะใช้วิธีการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยมอนอเมอร์จะสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดเป็นประจุบวกและอนุมูลอิสระ (radical cation หรือ polaron) ถ้าพิจารณาในกรณีของไพโรลซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงแหวน heterocyclic แบบ 5 เหลี่ยม จะพบว่าจะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง ortho (หรือ 2 และ 5) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด (ภาพที่ 2.12)
ขั้นตอนที่ 2 : จากนั้น radical cation จะเกิดปฏิกิริยารวมตัวกัน (coupling) เกิดเป็น dimer cation ซึ่งหลังจากนั้น dimer cation จะเกิดการสูญเสียโปรตอนได้เป็น ไดเมอร์ (ซึ่งในขั้นตอนนี้จะสามารถสังเกตพบว่าค่า pH ของสารละลายจะมีค่าลดลงเรื่อยๆ)
ขั้นตอนที่ 3 : จากนั้น ไดเมอร์ที่เกิดขึ้นก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อโดยจะถูกออกซิไดซ์ได้เป็น dimer radical cation และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องต่อไปจนกระทั่งได้เป็น โอลิโกเมอร์และพอลิเมอร์ในที่สุด



ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของไพโรล
 ที่มา : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/Chapter%2011.pdf> (28/02/2557)

2.4 การประยุกต์ใช้งานพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ [34-42]

ด้วยข้อดีหลายประการ อาทิ มีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย มีกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก ทำให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจ และมีการนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และ

เทคโนโลยีเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปทำเช่นเซออร์ และการผลิตถ่านชาร์จลิเทียม (Lithium-ion rechargeable batteries) ดังต่อไปนี้

2.4.1 เซนเซอร์

การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดปริมาณสารต่างๆ มีความสำคัญมากในงานทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้น เซนเซอร์จึงเป็นอุปกรณ์ที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการที่ทำหน้าที่แปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมีเป็นสัญญาณไฟฟ้าที่สามารถตรวจวัด และบันทึกได้ เซนเซอร์ที่ใช้ฟิล์มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า โดยเฉพาะพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีการนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่หลากหลาย ตั้งแต่การควบคุมคุณภาพทางสิ่งแวดล้อมไปจนกระทั่งการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เซนเซอร์ที่ใช้ฟิล์มของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ ได้ถูกนำมาใช้เป็นทั้งตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางเคมี (chemical sensors) เช่น ตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย (Ammonia, NH_3) ตรวจวัดปริมาณวิตามินซี หรือกรดแอสคอบิก (Ascorbic acid) และตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางชีวภาพ (biosensors) เช่น กลูโคส (Glucose) เป็นต้น จุดเด่นของเซนเซอร์ชนิดนี้คือ สามารถใช้งานได้หลากหลายที่อุณหภูมิต่างๆ ตัวเซนเซอร์มีความไวสูงในการตอบสนองสามารถตรวจวัดโมเลกุลที่มีความเข้มข้นระดับต่ำๆ และมีความเสถียรในระหว่างที่ใช้งาน

2.4.2 ถ่านชาร์จลิเทียม

เนื่องจากลิเทียมเป็นโลหะที่เบาที่สุด และให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง ทำให้ถ่านลิเทียมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในโทรศัพท์มือถือ หรือ เครื่องบินเล็กบังคับวิทยุ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม ถ่านลิเทียมแบบธรรมดาที่มีข้อจำกัด คือ เสียหายง่ายและไม่สามารถชาร์จซ้ำได้อีก เพื่อให้ถ่านทำงานได้อย่างปลอดภัย มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และนำมาชาร์จซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาถ่านลิเทียมให้มีคุณภาพดีขึ้น จากงานวิจัยหลาย ๆ ชิ้น พบว่า ถ่านชาร์จลิเทียมพอลิอะนิลีนมีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านลิเทียมแบบธรรมดา นอกจากนั้นแล้ว ถ่านชาร์จลิเทียมพอลิเมอร์นี้ยังง่ายต่อการผลิต มีความแข็งแรง ปลอดภัย และบาง ทำให้สามารถผลิตถ่านชาร์จลิเทียมพอลิเมอร์ให้มีรูปทรงต่าง ๆ ตามความต้องการใช้งาน

2.5 ท่อนาโนคาร์บอน

2.5.1 การค้นพบท่อนาโนคาร์บอน [7, 43-45]

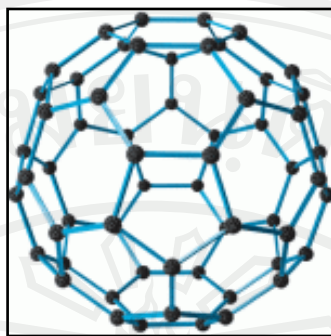
Oberlin และคณะ (ค.ศ.1976) ได้ทำการเตรียมเส้นใยคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 นาโนเมตร โดยวิธีการทำให้กลายเป็นไอ (Chemical vapor deposition:CVD) แต่เส้นใยคาร์บอนเหล่านี้ยังไม่ถูกยอมรับและยังไม่มีการศึกษากันอย่างเป็นระบบ

Abrahamson และคณะ (ค.ศ.1979) ได้แสดงผลงานการศึกษาท่อนาโนคาร์บอนโดยเส้นใยคาร์บอนที่ได้เตรียมโดยวิธีการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยเลเซอร์ในบรรยากาศของไนโตรเจน ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำ

Kroto และคณะ(ค.ศ.1985) ได้ทำการสังเคราะห์อัลโทรป (Allotrope)ของคาร์บอนชนิดใหม่นอกเหนือไปจากเพชรและแกรไฟท์ โดยพัฒนาเทคนิคการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยเลเซอร์ในบรรยากาศของฮีเลียม ทำให้คลัสเตอร์ (Cluster)ของคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมหรือ C_{60} (หรือ Buckminsterfullerene) ซึ่งมีลักษณะคล้ายลูกฟุตบอล โดยมีอะตอมคาร์บอนเรียงรายที่ผิว จับตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมด้านเท่า ห้าเหลี่ยมด้านเท่า และมีภายในกลวง ดังแสดงในภาพที่ 2.13

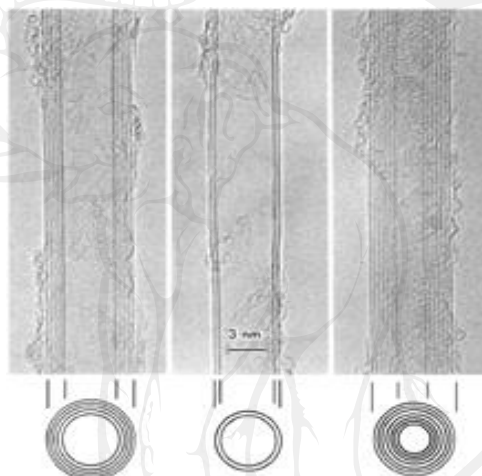
Kratschmer และคณะ (ค.ศ.1990) ได้เสนอวิธีการเตรียม C_{60} โดยใช้วิธีการทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge)ไปที่แท่งแกรไฟท์ในบรรยากาศของก๊าซฮีเลียมแทนการใช้เลเซอร์ ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้แท่งแกรไฟต์เป็นไอได้ง่าย พบว่าได้ C_{60} ในปริมาณมากกว่าวิธี Kroto และSmalley

Iijima และคณะ (ค.ศ.1991) ได้ทำการสังเคราะห์ฟูลเลอร์ีนด้วยทำให้แท่งแกรไฟต์กลายเป็นไอด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้า แล้วพบว่าที่ขั้วแคโทดมีเขม่าเกิดขึ้น จึงได้นำเขม่าไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง ปรากฏว่าได้พบโครงสร้างของไฟเบอร์ที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวงและสมบูรณ์แบบที่สุดเท่าที่เคยพบมา โดยลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมได้นั้นเป็นแบบผนังหลายชั้น (Multiwall carbon nanotubes) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3-10 นาโนเมตร และมีผนังท่อซ้อนกัน 2-5 ชั้น ส่วนท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว (Singlewall carbon nanotube) จะเกิดขึ้นในส่วนของก๊าซขณะที่ทำการสังเคราะห์ โดยท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่สังเคราะห์ได้ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.75-0.92 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของC60 หรือ Buckminsterfullerene

ที่มา : [http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/\(28/02/2557\)](http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/(28/02/2557))



(ก)

(ข)

(ค)

ภาพที่ 2.14 ภาพของคาร์บอนนาโนทิวส์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ค้นพบโดย Iijima โดยคาร์บอนนาโนทิวส์ที่ได้เป็นเป็นผนังหลายชั้น (ก) ผนัง 5 ชั้น (ข) ผนัง 2 ชั้น และ (ค) ผนัง 7 ชั้น

ที่มา: <http://nanocarb.meijo-u.ac.jp/jst/english/Iijima/sumioE.html> (28/02/2557)

2.5.2 โครงสร้างของท่อคาร์บอน

ท่อคาร์บอนโดยทั่วไปแล้วประกอบด้วยแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนเป็นรูปทรงกระบอก มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (10^{-9} เมตร เท่ากับ 1 นาโนเมตร) แบ่งเป็น 2 ประเภท

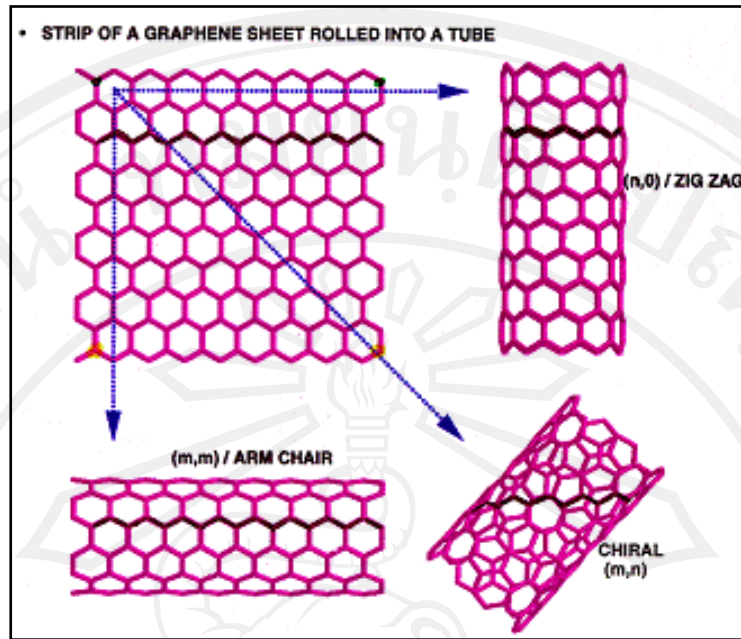
คือ ท่อนาโนคาร์บอนชนิดที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs) และท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (MWNTs) ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนทั้งสองประเภทจะมีข้อได้เปรียบ และข้อเสียเปรียบแตกต่างกัน สำหรับการประยุกต์ใช้งาน

พันธะในท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นแบบ sp^2 ท่อนาโนคาร์บอนจึงเปรียบเสมือนผลึกแกรไฟต์เล็ก ๆ รูปทรงกระบอก สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่มีโครงสร้างของผนังแบบหลายชั้น พบว่าระยะระหว่างชั้นมี 0.34-0.36 นาโนเมตร โดยประมาณ ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างแกรไฟต์

ท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมไว้ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกที่มีปลายท่อปิด ปลายที่ปิดนี้เกิดจากการที่คาร์บอนสร้างพันธะกันเป็นวง 5 เหลี่ยม และวง 6 เหลี่ยมผสมกัน คล้ายกับคาร์บอนที่สร้างพันธะใน C_{60} แต่จะสังเกตได้ว่าปลายปิดนี้เป็นทรงกลม C_{60} เพียงครึ่งลูก

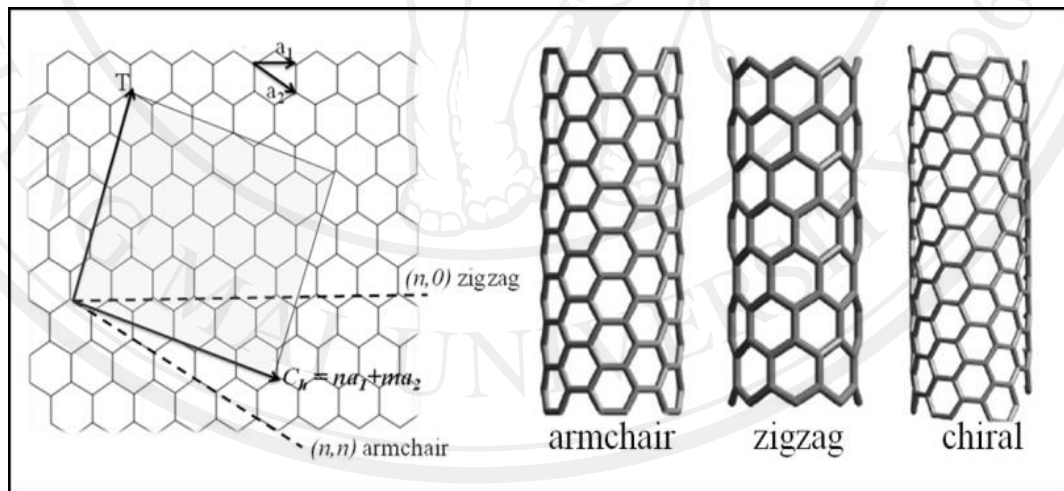
SWNTs มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลางที่เกิดจากการม้วนเข้าด้วยกันของแผ่นแกรไฟต์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ดังภาพที่ 2.15 และ 2.16 แสดงการม้วนตัวไปตามแนวสมมาตรซึ่งได้แก่ การม้วนตัวตามแนวแกน a_1 หรือ ตามแนวแกน a_2 จะได้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบ zigzag หรือ armchair ตามลำดับ ถ้าแผ่นแกรไฟต์ม้วนตัวไปในทิศทางอื่นที่ไม่ใช่ตามแนวแกนสมมาตร เช่น การม้วนตัวไปตามแนว C_h จะได้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบ chiral โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนแบบ zigzag และ armchair จะมีขนาดคงที่ แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนแบบ chiral มีได้หลายขนาด ขึ้นอยู่กับทิศทางการม้วนของแผ่นแกรไฟต์

สำหรับ MWNTs นั้นจะมีความยาวเท่ากับ SWNTs แต่จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากกว่า โดยสามารถจะมีขนาดใหญ่ได้ถึง 100 นาโนเมตร และมีคุณสมบัติเฉพาะตัวคล้ายแกรไฟต์ แต่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้มากกว่า เนื่องจากมีผนังหลายชั้น



ภาพที่ 2.15 ลักษณะของแผ่นแกรไฟต์และทิศทางการม้วนของแผ่นแกรไฟต์เพื่อทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างต่าง ๆ

ที่มา : [http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/\(28/02/2557\)](http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/(28/02/2557))



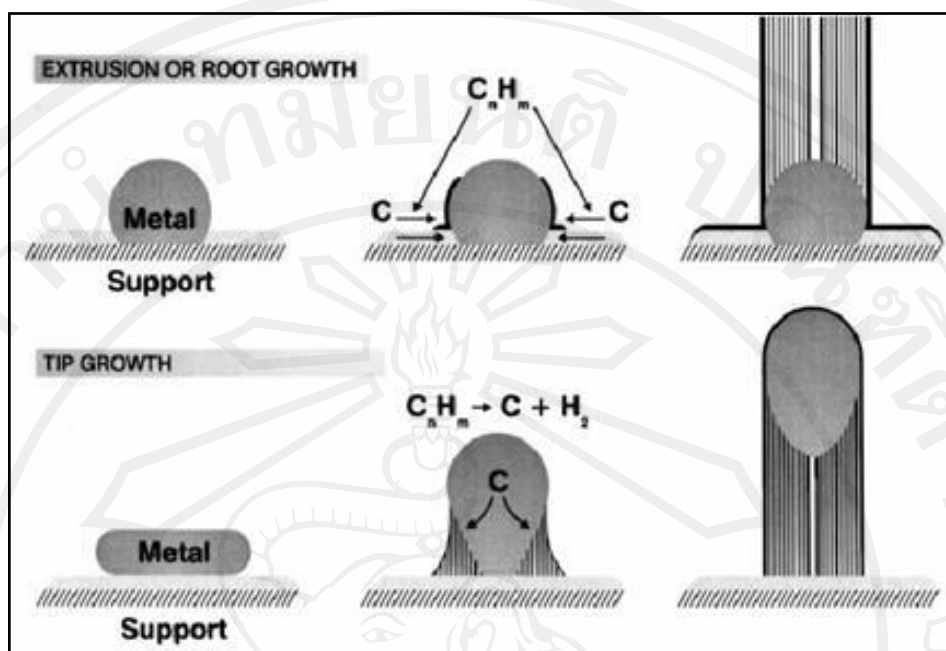
ภาพที่ 2.16 ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบต่าง ๆ

ที่มา : [http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/\(28/02/2557\)](http://mardisantoso88.wordpress.com/category/cnt-carbon-nano-tube/(28/02/2557))

2.5.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถจำแนกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ตามกรรมวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้ 1. การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism) 2. การปล่อยกระแสไฟฟ้า (Arc discharge) ไปที่ขั้วแกรไฟต์ 3. วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ . การใช้เทคนิค Chemical Vapor Deposition (CVD) การใช้เทคนิค CVD บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นบนแม่แบบ โดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น ตัวอย่างกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนทั้งสามวิธีดังกล่าว มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism) กลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนเริ่มจากการเติมอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ จากนั้นจะเกิดการสะสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนผิวหน้าของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยารวมกับอุณหภูมิที่สูงขณะทำการสังเคราะห์ ทำให้คาร์บอนและไฮโดรเจนแยกออกจากกัน โดยไฮโดรเจนจะแพร่กระจายไปทุกทิศทางบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาติดแน่นกับตัวรองรับ การแพร่ของไฮโดรเจนจะไม่สามารถดันอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาให้หลุดออกจากตัวรองรับได้ ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนที่เติบโตขึ้นจะมีอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ (ก) แต่ถ้าเกิดการสะสมของไฮโดรเจนกลายเป็นของแข็งที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดันให้อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกจากผิวของตัวรองรับ และถูกยกตัวขึ้นอยู่ที่ปลายของท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ (ข)



ภาพที่ 2.17 ภาพแสดงกลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Growth mechanism) (ก) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของท่อนาโนคาร์บอน(Extrusion or root growth) และ(ข) อนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายของท่อนาโนคาร์บอน(Tip growth)

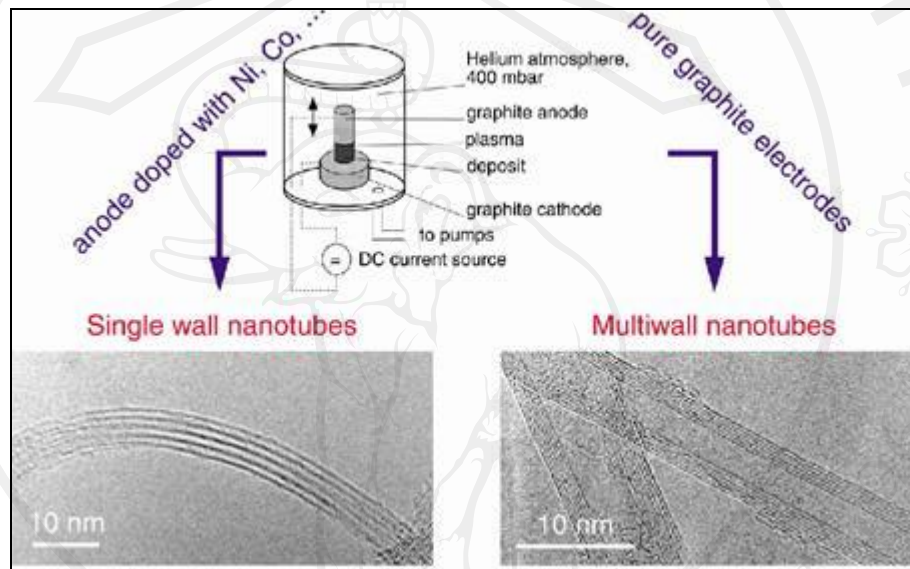
ที่มา : <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html> (28/02/2557)

2. การปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge)

การปล่อยกระแสไฟฟ้าที่ขั้วแกรไฟต์ เป็นวิธีแรกที่ใช้ในการเตรียม C_{60} ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดที่ใช้ในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนแต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนของเขม่าที่เกิดขึ้นในระหว่างการเตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแสดงดังภาพที่ 2.18

วิธีการเตรียมคือ ปล่อยไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 50-100 แอมแปร์ ใช้ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 โวลต์ และควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 2,000-3,000 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้เกิดไอพลาสมาร้อนระหว่างขั้วคาร์บอนทั้ง 2 ขั้ว อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโดยทั่วไปจะมีลักษณะดังภาพที่ (โดยขั้วคาร์บอนนี้จะวางให้ห่างกันประมาณ 1 มิลลิเมตร และการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนนั้นจะกระทำผ่านบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ควบคุมความดันอยู่ที่ 50-70 มิลลิบาร์) จากนั้นจะเกิดการควบแน่นที่ขั้วคาโทด เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นขึ้นที่ขั้วคาโทด สำหรับการเตรียมท่อนาโน

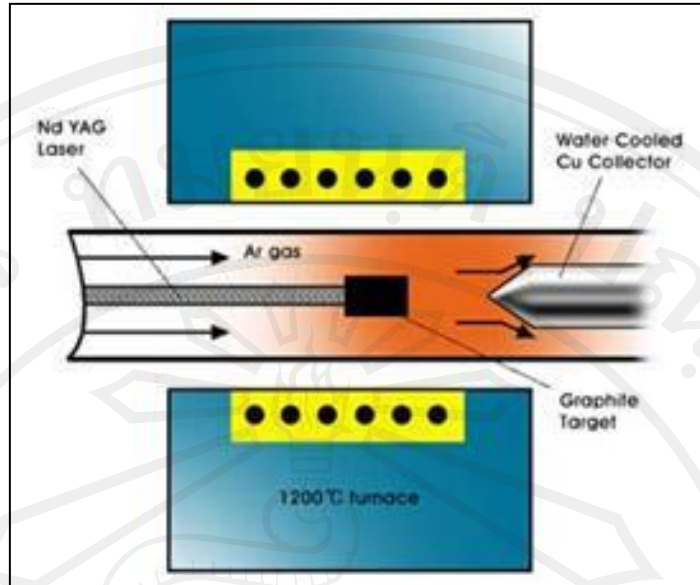
คาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย เช่น เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยที่ทั้งปริมาณและคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่างด้วยกัน เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาความดันของก๊าซเฉื่อย ชนิดของก๊าซเฉื่อย เป็นต้น ซึ่งปกติแล้วท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.2-1.4 นาโนเมตร เนื่องจากความดันของก๊าซเฉื่อย และชนิดของก๊าซเฉื่อยจะมีผลต่อการแพร่ของโมเลกุลคาร์บอน ดังนั้นความดันและชนิดของก๊าซเฉื่อยจึงมีผลต่อจำนวนชั้นของแกรไฟต์ของท่อนาโนคาร์บอนนั่นเอง



ภาพที่ 2.18 ภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้า
ที่มา : <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html> (28/02/2557)

3. การเตรียมท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser ablation technique)

เทคนิคนี้อาศัยแสงเลเซอร์ (Pulsed-laser vaporization) ทำให้เป็คาร์บอนผสมโลหะกลายเป็นไอในเตาเผาอุณหภูมิ 1,100-1,200 องศาเซลเซียส และใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปไล่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ออกจากเตาเผาไปหล่อเย็นที่ตัวเก็บกัก (Collector) ทองแดงด้านนอกเตาเผา เทคนิคนี้ใช้โคบอลต์และนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังชั้นเดียว (SWNTs) ดังแสดงในภาพที่ 2.19 และมีความเป็นระเบียบมากกว่าวิธีแรก คือวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วแกรไฟต์ (Arc discharge) แต่ข้อเสียคือต้นทุนการผลิตสูง



ภาพที่ 2.19 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีการระเหย ด้วยเลเซอร์
ที่มา : <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html> (28/02/2557)

4. การใช้เทคนิค CVD บนแม่แบบโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น จากการศึกษาทั้งสองเทคนิคข้างต้นมีปัญหาในเรื่องของการสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณมาก และได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีระเบียบนั้นทำได้ยาก เทคนิค Chemical vapor deposition (CVD) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีต้นทุนต่ำ โดยอาศัยการก่อรูปของท่อนาโนคาร์บอนบนวัสดุรองรับ (substrate) เมื่อทำปฏิกิริยาของก๊าซผสมพวกไฮโดรคาร์บอนและไนโตรเจนในเตาปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส สำหรับการผลิตท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น และ 900-1,200 องศาเซลเซียส สำหรับท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว วิธีนี้สามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับแม่แบบที่ใช้

2.5.4 คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

1. คุณสมบัติทางกล (Mechanical property)

เป็นที่ทราบกันดีว่าพันธะในท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นแบบ sp^2 คาร์บอนหนึ่งอะตอมเชื่อมพันธะกับคาร์บอนอีกสามอะตอมในระนาบเดียวกัน และอีกหนึ่งพันธะที่เหลือจะยึดกับระนาบถัดไป พันธะในระนาบเดียวกันของแกรไฟต์มีความแข็งแรงมาก แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนักและเลื่อนไหลได้ ด้วยลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าว รวมถึง

พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ยาวเพียง 0.14 นาโนเมตร จึงทำให้คาร์บอนแข็งแรงกว่าแกรไฟต์ ค่าความยืดหยุ่น (Young's modulus of elasticity) ของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าประมาณ 1,500-5,000 จิกะปาสคาล ซึ่งมากกว่าเหล็กถึง 5 เท่า และค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) มีค่าอยู่ในช่วง 50 จิกะปาสคาล มากกว่าเหล็กกล้าถึง 50 เท่า

2. คุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical property)

ท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถด้านการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง และสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบโลหะและสารกึ่งตัวนำ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทิศทางของแนวการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมบนผนังของท่อนาโนคาร์บอน สมบัติเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอนอีกอย่างหนึ่งคือ สามารถปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อนาโนคาร์บอนในสภาวะสุญญากาศได้ เมื่อวางอยู่ในสนามไฟฟ้าที่ใช้ค่าศักย์ต่ำ ๆ ประมาณ 1-3 โวลต์

2.5.5 การประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอน

เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ จึงมีผู้ที่สนใจนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Chien และ Jeng (ค.ศ. 2006) ได้นำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับ โดยได้ทำการเติม โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟต์ (sodium hydrogensulfite) และ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (calcium hydroxide) ลงไป พบว่าขนาดของอนุภาคโลหะทั้งสองที่เติมลงไป มีความสม่ำเสมอมาก และมีการกระจายตัวที่ดี Li และ Hsing (ค.ศ. 2006) ได้ทำการเติมโลหะแพลทินัม (Pt) เข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน โดยทำการออกซิไดซ์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรดไนตริกและกรดผสมระหว่างกรดไนตริกกับซัลฟิวริก ซึ่ง ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันจำนวนมากที่ผิวของท่อนาโนคาร์บอนทำให้สามารถจับกับแพลทินัมได้ดียิ่งขึ้น

2. ทรานซิสเตอร์ (transistor) ทรานซิสเตอร์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ PN จำนวน 2 ตำแหน่ง จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ทรานซิสเตอร์รอยต่อไบโพลาร์ (Bipolar junction Transistor, BJT) โครงสร้างของทรานซิสเตอร์ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิด ประกบกัน 3 ชั้นวางสลับกันระหว่าง สาร P (P-type) และ สาร N (N-type) จากนั้นต่อขาออกมาใช้งาน ลักษณะการซ้อนกันนี้ ถูกนำมาแบ่ง เป็นชนิดของทรานซิสเตอร์

3. เซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซ (gas sensor) Kong และคณะ (ค.ศ. 2000) ได้ทำการศึกษาโดยนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวมาตรวจจับก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO₂) ซึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น และพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีความไวในการตรวจจับก๊าซได้ดีกว่าสารที่ใช้เป็นตัวตรวจ จับชนิดอื่นที่อุณหภูมิห้อง Wang และคณะ (ค.ศ. 2007)

ได้ศึกษาการดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว พบว่าท่อนาโนคาร์บอนไม่สามารถดูดซับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ ดังนั้นจึงทำการเติมโลหะอะลูมิเนียม (Al) ลงไปในท่อนาโนคาร์บอนซึ่งจะช่วยให้ดูดซับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ดีขึ้น

4. ตัวเก็บพลังงาน (energy storage) เป็นที่ทราบกันดีว่าท่อนาโนคาร์บอนสามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ 2 วิธีคือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) การดูดซับทางกายภาพของไฮโดรเจนเกิดขึ้นภายในท่อนาโนคาร์บอนโดยท่อนาโนคาร์บอนจะกักโมเลกุลของไฮโดรเจนไว้ภายในท่อหรือบริเวณช่องว่างระหว่างท่อ ส่วนการดูดซับทางเคมีจะแตกต่างจากการดูดซับทางกายภาพคือ จะมีการดูดซับไฮโดรเจนในรูปของไฮโดรเจนอะตอม ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวจะมีสมบัติในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวมีพื้นที่ผิวมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น และการผลิตท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวในปัจจุบันสามารถควบคุมขนาดได้

ค่าความจุในการเก็บไฮโดรเจนสามารถวิเคราะห์ได้จากค่าเฉลี่ยของไฟฟ้าเคมีของเซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ซึ่งวัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในระหว่างกระบวนการอัดไฟ น้ำในอิเล็กโทรไลต์จะแตกตัวและอะตอมของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับที่ขั้วนาโนคาร์บอน และเมื่อกระบวนการเปลี่ยนเป็นจ่ายไฟ อะตอมของไฮโดรเจนที่ขั้วนาโนคาร์บอนจะมารวมตัวกับไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กลายเป็นน้ำอีกครั้ง

2.6 คอมโพสิต [53-55]

คอมโพสิต (composite) คือวัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างแตกต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน ซึ่งวัสดุที่ได้จะมีสมบัติของวัสดุเริ่มต้นรวมกัน โดยทั่วไปแล้วคอมโพสิตจะประกอบด้วยวัสดุตัวหนึ่งทำหน้าที่เป็นเนื้อหลักหรือเมทริกซ์ (matrix) และวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่กระจายตัวอยู่ (dispersed phase) ในเมทริกซ์นั้น หรืออาจเรียกว่าเป็นเฟสเสริมแรง (reinforced phase) ยกตัวอย่างคอมโพสิตที่พบในธรรมชาติ เช่น ไม้ ซึ่งเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่างลิกนิน (lignin) กับเส้นใยเซลลูโลส (cellulose fiber) หรือกระดูก ซึ่งเป็นคอมโพสิตระหว่างแร่อะพาไทต์ (apatite) กับโปรตีนคอลลาเจน (collagen) เป็นต้น ในส่วนของคอมโพสิตสังเคราะห์นั้น จะถูกเตรียมขึ้นมาเพื่อให้มีสมบัติที่ดีเหมาะกับการใช้งานเฉพาะทาง โดยสมบัติของคอมโพสิต

ที่ได้จะขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุเริ่มต้น อัตราส่วนของวัสดุเริ่มต้นแต่ละชนิด และลักษณะของเฟสที่กระจายตัวอยู่ แสดงถึงลักษณะต่างๆของเฟสที่กระจายตัวอยู่ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของคอมโพสิต จะเห็นได้ว่าถึงแม้จะเป็นคอมโพสิตที่เกิดจากเมทริกซ์และเฟสที่กระจายตัวอยู่ชนิดเดียวกัน แต่ถ้ามีความเข้มข้น (ปริมาณ) ขนาด รูปร่าง ลักษณะการกระจาย หรือการจัดเรียงตัวของเฟสที่กระจายตัวอยู่แตกต่างกันแล้ว สุดท้ายคอมโพสิตที่ได้ก็จะมีสมบัติที่ไม่เหมือนกัน

Polymer-matrix composites (PMCs) คือคอมโพสิตที่มีพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์ ส่วนวัสดุเสริมแรงเป็นได้หลากหลาย ทั้งแก้ว คาร์บอน และอะรามิด คอมโพสิตประเภทนี้มีการใช้งานแพร่หลาย เนื่องจากมีราคาถูก และขึ้นรูปง่ายที่อุณหภูมิห้อง พอลิเมอร์ที่นิยมใช้เป็นเมทริกซ์มากที่สุดคือพอลิเอสเตอร์และไวนิลเอสเตอร์ แต่นอกจากสองประเภทนี้แล้ว ยังมีพอลิเมอร์ประเภทอื่นๆอีก ยกตัวอย่างเช่น อีพอกซี ซึ่งมีราคาสูงกว่าพอลิเอสเตอร์หรือไวนิลเอสเตอร์ แต่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าและสามารถทนต่อความชื้นได้ดีกว่า หรือพอลิอิมิดเรซิน (polyimide resin) ซึ่งสามารถทนความร้อนได้ดีกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป จึงถูกนำไปใช้ที่อุณหภูมิสูง (ถึง 230°C) หรือพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (polyether etherketone, PEEK) พอลิฟีนิลีนซัลไฟด์ (polyphenylene sulphide, PPS) พอลิอีเทอร์อิมิด (polyetherimide, PEI) ซึ่งมีศักยภาพที่จะประยุกต์ใช้เป็นยานอวกาศในอนาคต

ตัวอย่างของ PMCs ที่มีการใช้งาน มากคือ Glass fiber-reinforced polymer (GFRP) composite โดยเส้นใยแก้วที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3-20 ไมโครเมตร วัสดุที่ได้มีความแข็งแรงสูง นอกจากนี้ ยังเฉื่อย (inert) ทำให้สามารถใช้งานในสภาวะกัดกร่อนได้ ข้อจำกัดของวัสดุนี้คือ มีค่า rigidity ไม่สูง และใช้งานได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ใช้พอลิเมอร์ที่สามารถทนอุณหภูมิได้สูง เช่น พอลิอิมิดเรซิน (polyimide resin) เป็นเมทริกซ์ จะสามารถใช้งานได้ถึง 300 องศาเซลเซียส การประยุกต์ใช้งาน PMCs เช่นตัวถังรถยนต์และเรือดำน้ำ พื้นในโรงงานอุตสาหกรรม storage container เป็นต้น

2.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

2.7.1 เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี [14]

โมเลกุลที่ดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (การทรานซิชัน) ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม พลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นหรือความถี่ของคลื่นแสงนั้น

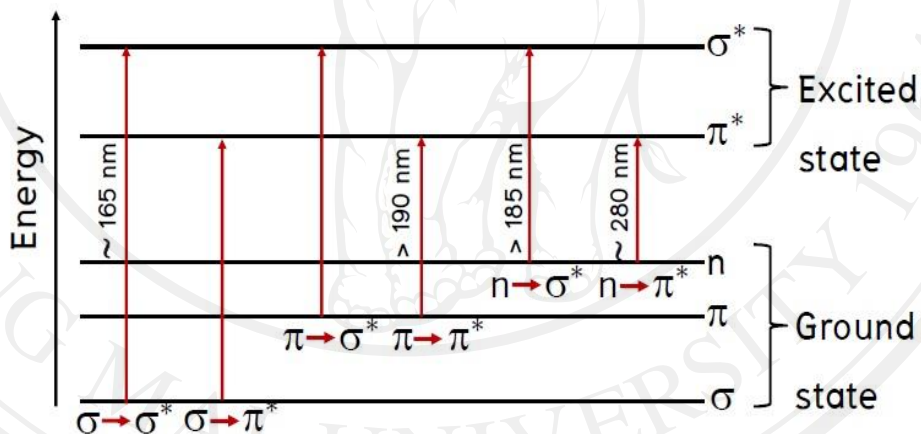
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง UV-vis มีช่วงความยาวคลื่นคือ

1. รังสี Ultraviolet มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 200– 400 nm
2. รังสี Visible มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 400– 800 nm

หลักการดูดกลืนรังสี UV ของสารอินทรีย์ เมื่อสารดูดกลืน UV เข้าไปจะทำให้ อิเล็กตรอน ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงกว่าเดิม อิเล็กตรอนเหล่านี้เป็นอิเล็กตรอนวงนอกสุดที่หลุดได้ง่าย แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่

1. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะซิกมา (σ)
2. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะไพ (π)
3. อิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (n)

เมื่ออิเล็กตรอนวงนอกได้รับพลังงานจากรังสี UV จะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจาก ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุด และมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecular orbital หรือ HOMO) ไปสู่ออร์บิทัลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO) ดังแสดงในภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน [14]

ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลหรือความเข้มข้นของสารที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการ (1) และ (2)

$$A = \log I_0/I = \epsilon bc \quad (1)$$

$$T = I/I_0 \quad (2)$$

เมื่อ A = ค่าการดูดกลืนแสง

T = ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance)

ϵ = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $\text{dm}^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

c = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย $\text{g}^{-1} \text{ dm}^3$ หรือ mol L^{-1} หรือ molar

b = ความหนาของตัวกลาง (cm)

ตัวอย่างการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกสุดของสารอินทรีย์บางชนิด แสดงดังตารางที่ 2.2

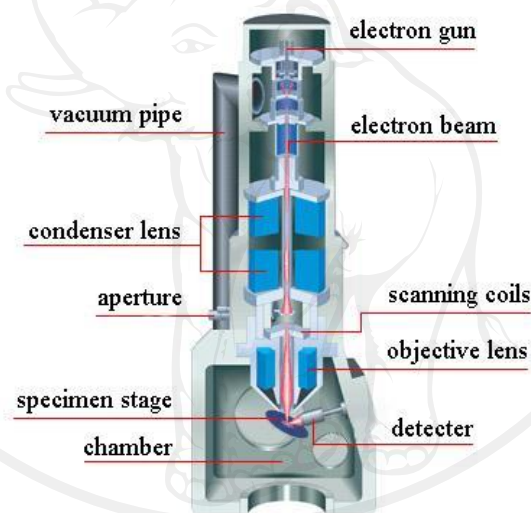
ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดอิเล็กตรอนวงนอกสุดของสารอินทรีย์เปลี่ยนระดับพลังงาน [14]

สารประกอบ	การทรานซิชัน
-C=C-	$\pi \rightarrow \pi^*$
-C=C-C=C-	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	$n \rightarrow \pi^*$
C=N	$n \rightarrow \pi^*$
C=S	$n \rightarrow \pi^*$
CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$
สารประกอบแอลเคน	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

2.7.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [17]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสง ที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะ

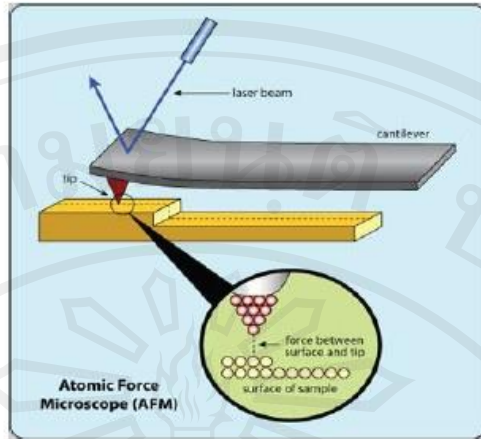
มาตรฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบ
 แสงธรรมดามีค่าต่ำ ใช้ควัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000
 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจ สอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่
 จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมี
 ความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์
 อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และ
 สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้น กับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้ง
 ทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของ
 รังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometry ,EDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์
 อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ดังแสดงในภาพที่ 2.21



ที่มา : <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm> (20/03/2557)

2.7.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม [17]

เทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการดูสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่างๆ ได้
 โดยมีหลักการพื้นฐาน คือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (probe Tip) เคลื่อนที่สแกน (scanning) ไป
 ทั่วบริเวณต่างๆ ของผิววัสดุ โดยการควบคุมของตัว Piezoelectric Scanner ซึ่งสภาพผิวของวัสดุที่
 แตกต่างกันไป จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัด (probe tip) แตกต่างกันไป (ตัวคานที่มี
 เข็มเกาะติดอยู่จะมีการ โค้งงอ (bending) เกิดขึ้น ซึ่งสามารถถูกตรวจวัดได้โดย photodetector จึงทำ
 ให้ได้ภาพที่ออกมาสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณ ดังแสดงในภาพที่ 2.22



ภาพที่ 2.22 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM [17]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2005 Wang และคณะได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของโคพอลิเมอร์ระหว่างอะนิลีนกับอนุพันธ์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล กระบวนการประดิษฐ์แบบนี้เรียกว่าเป็นกระบวนการแบบการโต้ป เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนและทำการสร้างโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบการแทนที่และไม่แทนที่ของหมู่คาร์บอกซิล ในพอลิอะนิลีน โดยได้ทำการศึกษาผ่านขั้วไฟฟ้าทองคำซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน กระบวนการศึกษาการแทนที่และไม่แทนที่นี้เรียกว่า ผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัด โนมิตีและผลจากตัวขัดขวางปฏิกิริยาแบบอัด โนมิตี ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2007 Zhu และคณะได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของ พอลิอะนิลีนผสมกับท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น โดยได้ประดิษฐ์เป็นฟิล์มบางซึ่งมีโลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำในสารละลายกรดฟอร์มิคเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน การประดิษฐ์ฟิล์มบางนั้น ทำโดยอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เมื่อได้ฟิล์มบางตามที่ต้องการแล้วจึงนำไปทดสอบเพื่อหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และ เทคนิควิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ผลการทดสอบพบว่าฟิล์มบางที่ได้นั้นมีคุณสมบัติในการเป็นสารตัวนำไฟฟ้าที่ดี และจากผลของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของพอลิอะนิลีนผสมกับท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น ทำให้ทราบว่าฟิล์มบางดังกล่าวมีประสิทธิภาพใน

การนำไฟฟ้าได้ดีกว่าฟิล์มบางที่ได้จากการประดิษฐ์จากพอลิอะนิลีนบริสุทธิ์ ซึ่งในอนาคตจะได้มีการหาสัดส่วนที่ดีที่สุดของการนำท่อนาโนคาร์บอนมาผสมกับพอลิเมอร์ต่อไป

ในปี ค.ศ. 2009 Zhang และคณะ ได้ทำการศึกษาการประดิษฐ์ฟิล์มบางของพอลิอะนิลีนผสมกับท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าเพื่อนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยได้ใช้การผสมท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นตามสัดส่วนที่แตกต่างกันดังนี้คือใช้ท่อนาโนคาร์บอนปริมาณร้อยละ 0, 0.2, 0.4, และ 0.8 โดยมวลตามลำดับ (น้ำหนักของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นคิดเทียบกับมอนอเมอร์พอลิอะนิลีน) ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M เพื่อให้ได้ฟิล์มบางหลาย ๆ แบบ โดยทำการประดิษฐ์ด้วยเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรี โดยมีอินเดียมทินออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน แผ่นแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและมีซิลเวอร์/ซิลเวอร์ไอออน (Ag/Ag^+) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยกำหนดอัตราสแกนที่ 100 mV/s ทำการสแกนทั้งหมดจำนวน 100 รอบ ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้คือ -0.2 V ถึง -1.2 V ฟิล์มที่ได้ถูกนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งเมื่อนำมาทดสอบการเก็บประจุพบว่า พอลิอะนิลีนที่ผสมกับท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นร้อยละ 0.8 โดยมวล มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้ดีที่สุด

ในปี ค.ศ. 2010 Sriwichai และคณะ ได้ศึกษาการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของระบบเซอร์เฟซพลาสมอน เรโซแนนซ์อิมมูโนเซนเซอร์ (Surface Plasmon Resonance Immunosensor) ในการตรวจวัดแอนติบอดีชนิดอิมมูโนโกลบูลิน จี (human immunoglobulin G, IgG) โดยใช้พอลิ(3-อะมิโนเบนโซอิกแอซิด) ซึ่งสามารถเตรียมจาก 3-อะมิโนเบนโซอิกแอซิด (3-aminobenzoic acid, ABA) โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้าบนขั้วทองที่เคลือบบนกระจกเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน สมบัติทางจลนศาสตร์ระหว่างการสังเคราะห์ติดตามได้จากการทำอิเล็กโตรเคมีควบคู่กับ เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance, SPR) พบว่าแผ่นฟิล์มที่ได้สามารถแสดงสมบัติทางด้านการนำไฟฟ้าในสารละลายบัฟเฟอร์ (Phosphate-buffered saline, PBS) ที่มี pH เป็นกลาง ฟิล์มพอลิเมอร์ที่ได้มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลอยู่ที่พื้นผิวซึ่งสามารถกระตุ้นให้เกิดพันธะกับ Anti-human IgG ทำให้สามารถจับกับ Human IgG ได้ โดยได้มีการศึกษาการจับกันของ Anti-human และ human IgG ด้วยการนำ Human IgG ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าต่าง ๆ กัน โดยใช้ Freundlich model จากนั้นทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มอิมมูโนเซนเซอร์ที่ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

ในปี ค.ศ. 2011 Liu และคณะ ได้ทำการศึกษาการประดิษฐ์เครื่องตรวจวัดปริมาณของ เมลามีนในนมตัวอย่าง ด้วยการทำให้โมเลกุลของเมลามีนนั้นเข้าจับกับพอลิเมอร์ที่ได้จากมอนอเมอร์คือ พารา-อะมิโนเบนโซอิก (para-aminobenzoic acid) ในกรดซัลฟิวริก โดยได้ทำการประดิษฐ์ฟิล์มจากสารละลายพารา-อะมิโนเบนโซอิกนี้ด้วยวิธีไซคลิก โวลแทมเมตรี อัตราการสแกนที่ใช้คือ

50 mV/s ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้คือ -0.8 V ถึง 1.0 V โดยทำการสแกนทั้งหมด 15 รอบ และใช้แก๊สไนโตรเจนทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายออกไปก่อน เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิล์มที่ประดิษฐ์ได้นั้นจะมีสองแบบคือแบบที่มีเมลามีนและแบบที่ไม่มีเมลามีนเกาะบนขั้วแกสซีคาร์บอน (Glassy Carbon Electrode, GCE) และนำไปดัดแปลงเพื่อที่จะนำไปทำเป็นตัวตรวจจับต่อไป โดยฟิล์มที่ประดิษฐ์ได้นี้จะถูกนำไปทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential-Pulse Voltammetry, DPV) เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของพีคกระแส (current peak) ของเฮกซะไซยาโนเฟอเรต (hexacyanoferrate) และทำการศึกษาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องในการควบคุมปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ที่นำมาประดิษฐ์ฟิล์มในจุดที่น่าสนใจและควรนำมาปรับปรุงแก้ไข ปฏิกิริยาที่เกิดเป็นฟิรดอกซ์ (redox peak) นั้นจะเป็นเส้นตรง ความเข้มข้นที่ใช้ทดสอบนั้นอยู่ในช่วง 4.0 μM ถึง 0.45 mM และตัวตรวจวัดที่ประดิษฐ์ได้นี้ สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์นมตัวอย่างได้เป็นอย่างดี